



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Présentée et soutenue par :
Koenraad Theuwissen

le vendredi 27 septembre 2013

Titre :

Etude de l'influence des impuretés et des éléments à l'état de traces sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

CIRIMAT-ENSIACET

Directeur(s) de Thèse :

Lydia Laffont

Jacques Lacaze

Jury :

VERON Muriel, Professeur, INP Grenoble - Rapporteur

RAPPAZ Michel, Professeur EPFL Lausanne - Rapporteur

DALOZ Dominique, Professeur, INP Lorraine - Examineur

MONTHIOUX Marc, Directeur de recherche, CEMES - Examineur

MAGNUSSON ÅBERG Lena, Docteur-Ingénieur, Elkem AS - Examineur

LESOULT Gérard, Professeur émérite, INP Lorraine - Invité

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Mécanique, Microstructure, Oxydation et Corrosion du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Marc Monthieux, Directeur de Recherche au CEMES, d'avoir présidé le jury de ma thèse. Je remercie également Madame Muriel Véron, Professeur à l'INP Grenoble et Monsieur Michel Rappaz, professeur à l'EPFL d'avoir rapporté mes travaux. Les échanges enrichissants que nous avons eus avant ma soutenance sur différents sujets ont été très enrichissants.

Merci à Madame Lena Magnusson-Åberg, Docteur-Ingénieur à Elkem, et Monsieur Dominique Daloz, Professeur à l'INP Lorraine d'avoir accepté de faire partie de mon jury et de s'être intéressés à mon travail au cours de ces trois ans.

Je souhaite adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Gérard Lesoult, Professeur Emérite à l'Ecole des Mines de Nancy, de m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail. J'ai beaucoup apprécié ses questions pertinentes et ses critiques constructives.

Je remercie également Julien Zollinger pour la préparation des préallages et pour son accueil chaleureux lors de mes venues à Nancy.

Merci à Nathalie Vallé, pour les (nombreuses) analyses SIMS. Merci pour ton implication dans nos travaux, à plusieurs reprises au cours de ces trois ans.

Je souhaite remercier Jon Sertucha et Susana Mendez de la société Azterlan pour avoir fourni des matériaux d'étude et réalisé les analyses chimiques de nos échantillons.

La microscopie électronique en transmission constitue une grande partie de ce travail et ceci n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de Marie-Christine Lafont que je remercie de m'avoir formé à l'utilisation des microscopes. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir appris diverses techniques de préparation de lames minces et de ce fait de m'avoir encouragé à utiliser mon imagination pour trouver des solutions alternatives lorsque les méthodes « classiques » ne fonctionnaient pas.

Un grand merci à Jean-Claude Salabura, Gilles Humbert et Ronan Mainguy pour leur aide lors de la conception et le montage du dispositif expérimental utilisé au cours de ces travaux.

Je tiens à remercier Christophe Tenailleau, Benoît Malard, Luc Salvo et Pierre Lhuissier de m'avoir initié aux techniques de tomographie aux rayons X. Nos essais n'ont, certes, par été concluants, mais les résultats sont prometteurs. Merci d'y avoir cru.

Merci à Claudie Josse pour les nombreux essais d'EBSD qu'elle a accepté de faire et pour son aide à l'interprétation des cartographies d'orientation cristallographique.

Je ne peux oublier de remercier Jeanne-Marie Alcaraz (la femme la plus gentille au monde) pour son aide et son efficacité dans les tâches administratives, ses conseils et sa bonne humeur.

Je n'aurai pas pu mener à bien mes recherches sans les conseils avisés de mes directeurs de thèse, Madame Lydia Laffont et Monsieur Jacques Lacaze. Je leur suis infiniment reconnaissant pour la qualité de leur encadrement et leur expertise dans différentes spécialités qui ont permis à ce travail d'aboutir. Je les remercie sincèrement d'avoir partagé leurs connaissances avec moi et de m'avoir accordé une grande liberté dans la manière d'aborder mon sujet de recherche. Merci à Lydia pour la confiance et le soutien qu'elle m'a témoignés, même dans les moments les plus difficiles. Je remercie Jacques de m'avoir appris à aborder, des questionnements difficiles en trouvant un espace suffisamment grand pour visualiser et combiner correctement tous les éléments de réponse.

Je remercie Roxana et Deni pour les nombreuses discussions sur nos thématiques de recherche, pour leurs conseils précieux et surtout pour leur amitié. Je remercie très sincèrement mes collègues de bureau : Magaly, Sylvain, Wolfgang, Sébastien et Sheyla, à qui je dois une ambiance de travail conviviale et solidaire (gracias amigos !). Je ne peux oublier l'ensemble des doctorants du laboratoire, avec qui j'ai noué de belles amitiés :

Christophe le ch'titan, Martin le baron, Adrien le toujours agité, Vincent et son esprit rassembleur, Aneesha et son énergie débordante, Guillaume et son franc parler, Damien et sa bonne humeur, Martin qui est toujours partant, Jonathan l'homme fort du labo, Florian le futur président, Bertrand notre grand frère, Maxime qui sait tout expliquer, Jean qui sait tout faire, Mathilde et ses longs cheveux, Pauline et sa gentillesse, Aurélien et son drôle de pessimisme-auto-dérisoire, Patricia ma super voisine, Pierre le génie, Manu notre petite fraîcheur bretonne, Sylvaine son sens de l'esthétique et sa joie de vivre... Merci à tous pour les moments partagés, au laboratoire comme en dehors.

Merci à mes amis qui m'ont toujours épaulé, de près comme de loin. Vous avez tous participé à la concrétisation de ce projet.

Finalement, je souhaite remercier ma famille. Ma sœur et mes parents m'ont soutenu tout au long de mon parcours et ils savent à quel point je me suis donné pour ce projet. Je ne saurais comment vous remercier !

J'entends et j'oublie,
Je vois et je me souviens,
Je fais et je comprends.
Confucius

Sommaire

Introduction	3
1. Revue bibliographique.....	5
I. Les Fontes	7
II. Le graphite.....	10
III. Le graphite dans les fontes	12
IV. Croissance du graphite.....	20
V. Objectifs	26
2. Matériaux et méthodes expérimentales.....	27
I. Matériaux d'étude	29
II. Dispositif expérimental.....	32
III. Expériences de fusion et de solidification.....	33
IV. Caractérisation microstructurale des matériaux.....	34
V. Conclusions	42
3. Caractérisation microstructurale du graphite dans des fontes industrielles.....	43
I. Graphite sphéroïdal.....	45
Centre du sphéroïde.....	53
Développement des secteurs et formation du sphéroïde	54
Inclusions dans le graphite	57
II. Graphite Lamellaire.....	60
III. Graphite Dégénéré.....	64
IV. Conclusions.....	73
4. Etude cristallographique du graphite sphéroïdal par cartographie d'orientation automatisée	75

I. La technique ACOM.....	77
II. Etude cristallographique d'un sphéroïde de graphite	79
III. Conclusions	92
5. Elaboration et caractérisation d'alliages purs Fe-C avec éléments d'addition	93
I. Alliages Fe-C	95
II. Alliages Fe-C-Sb	100
III. Alliages Fe-C-Ce.....	106
IV. Elaboration d'alliages sous vide	107
V. Conclusions	125
6. Etude de la distribution des éléments dans les fontes par spectrométrie de masse des ions secondaires	127
I. Fontes usuelles avec éléments d'addition	129
II. Analyse des alliages de synthèse	142
III. Conclusions	151
7. Discussion sur les mécanismes de croissance du graphite	153
I. Croissance du graphite lamellaire	155
II. Influence des éléments d'addition sur la croissance du graphite.....	158
Conclusion et perspectives.....	167
Annexe A : Calcul des orientations cristallographiques.....	179
Annexe B : Oxydes de Cérium	181
Annexe C : Difficultés de préparation des lames MET	187
Annexe D : Etude des microstructures par tomographie à rayons X	193

Introduction

Les fontes sont des alliages ferreux utilisés par l'Homme depuis l'Antiquité. Pendant longtemps, seuls deux types de fontes étaient connus, différenciés par l'aspect de leurs surfaces de rupture : fontes blanches ou grises. Le développement de méthodes de caractérisation des matériaux a permis de comprendre que les propriétés mécaniques des fontes étaient liées à leur microstructure.

Malgré leur très bonne dureté et résistance à l'usure, les fontes blanches sont relativement peu utilisées. Les fontes graphitiques possèdent une très grande variété de propriétés mécaniques, et se comportent comme des composites car leurs propriétés dépendent de la forme et la distribution des précipités de graphite présents dans la matrice riche en fer. Pendant longtemps, seul le graphite lamellaire était connu et l'effet d'entaille à la pointe des lamelles limitait les applications des fontes. La découverte, dans les années 1950, du traitement de sphéroïdisation a permis d'élargir la gamme de propriétés mécaniques des fontes et d'utiliser ces matériaux pour des applications très variées. De nos jours, en raison d'un faible coût et de propriétés mécaniques comparables à celles de certains aciers, les fontes sont présentes dans tous les domaines de l'industrie et notamment dans l'automobile, la tuyauterie et la construction mécanique.

Cette nouvelle forme de graphite, obtenue le plus souvent par l'ajout de magnésium ou de cérium lors de l'élaboration des fontes, a donné de l'élan à de nombreuses recherches pour comprendre sa formation. Il est ainsi bien établi que la forme des précipités de graphite dans les fontes dépend de la composition du mélange liquide et de ses conditions de refroidissement, et une grande variété de morphologies différentes ont été décrites. Certaines ont trouvé des applications industrielles (graphite compact ou vermiculaire) alors que d'autres se sont avérées néfastes pour les propriétés mécaniques des fontes, comme le graphite morcelé ou chunky qui se forme au cœur de pièces de grande section. Lorsque ceci se produit, les pièces ne sont pas conformes et sont rebutées. Par conséquent, il est important de comprendre les mécanismes de croissance du graphite afin d'éviter les conditions d'apparition de formes de graphite non désirées lors de la production de fontes.

Le présent travail tente de contribuer à la compréhension de l'effet des éléments d'addition sur les mécanismes de croissance grâce à la caractérisation microstructurale, à

différentes échelles, de plusieurs formes de graphite issues de fontes industrielles ou d'alliages élaborés au cours de cette étude.

Ce mémoire de thèse est organisé en sept chapitres. Le premier chapitre présente des notions générales sur les fontes, leurs microstructures, et sur le graphite en tant que matériau. Une revue bibliographique concernant les conditions de formation de différentes morphologies de graphite dans les fontes, l'influence des éléments d'addition et les modèles de croissance proposés fait un bilan peut-être non exhaustif des connaissances sur ces points.

Le deuxième chapitre présente les matériaux d'étude et leurs conditions d'élaboration, le dispositif utilisé pour les expériences de croissance du graphite et les principales techniques de caractérisation employées.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation de différentes formes de graphite issues de fontes industrielles. Une attention particulière est accordée à la microscopie électronique en transmission en raison des informations que cette technique apporte sur les caractéristiques chimiques et structurales du graphite. Des différences et similitudes entre les différentes formes étudiées de graphite ont été mises en évidence.

Le quatrième chapitre fait une synthèse de la structure cristallographique du graphite sphéroïdal grâce à des cartographies d'orientation obtenues au microscope électronique en transmission en utilisant la technique ACOM.

Le cinquième chapitre s'intéresse aux formes du graphite dans des alliages Fe-C purs, contenant de l'antimoine et du cérium préparés sous différentes conditions. La caractérisation microstructurale de ces alliages a permis de révéler des morphologies particulières, d'étudier leurs structures et de les relier aux conditions d'élaboration.

Le sixième chapitre présente une analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires de la distribution des éléments dans des échantillons de fontes industrielles et de synthèse. Les résultats présentés sont associés aux effets des éléments étudiés sur la morphologie du graphite.

Le dernier chapitre se base sur les résultats obtenus pour discuter des mécanismes possibles de modification morphologique du graphite par les éléments d'addition et, en les associant aux connaissances existantes, un modèle de croissance est proposé.

Finalement, une conclusion générale rappelle les principaux résultats et présente les perspectives ouvertes par cette étude.

1. Revue bibliographique

Le but de ce chapitre est de présenter un bilan des connaissances sur les fontes en relation avec les problématiques abordées au cours de cette étude. Dans un premier temps, nous ferons une présentation générale des fontes et du graphite, puis l'attention sera portée sur les fontes graphitiques et leurs différentes microstructures. Enfin, différentes théories concernant la croissance du graphite dans les fontes seront présentées.

I. Les Fontes

Sur la base du diagramme Fe-C, les fontes peuvent être définies comme des alliages Fe-C contenant plus de 2,1% en pourcentage massique de carbone. Le diagramme de phases fer-carbone (Figure 1) montre que ces alliages subissent une réaction eutectique lors de leur solidification qui peut avoir lieu selon un système stable (fer-graphite) ou métastable (fer-cémentite).

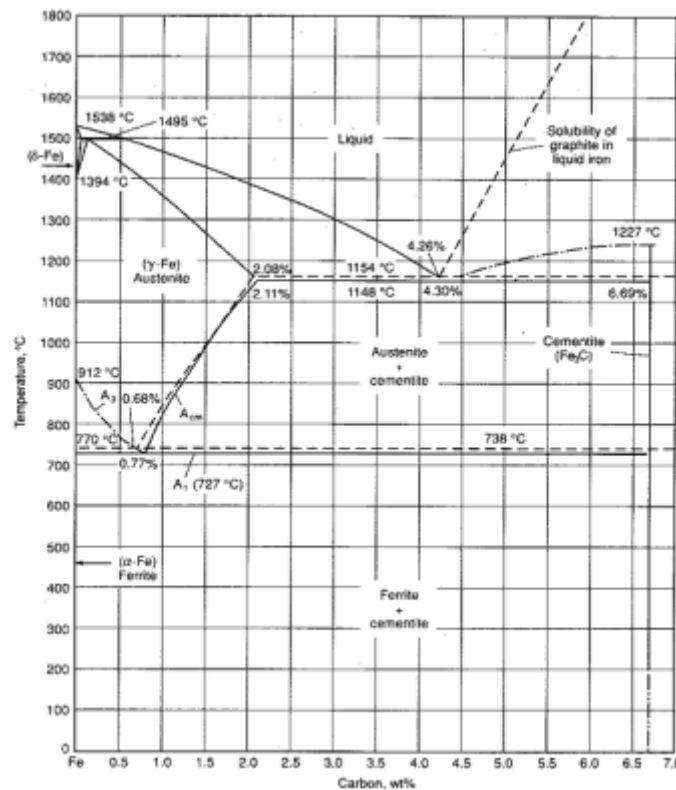


Figure 1 : Diagramme Fe-C. Le système stable fer-graphite est en pointillés, le système métastable fer-cémentite est en traits pleins [1]

Du fait de la très faible différence entre les températures de ces deux eutectiques, la solidification d'un alliage Fe-C peut aisément se dérouler dans le système métastable. Dans ce

cas, il y a formation d'austénite et de carbure de fer Fe_3C (cémentite). Le matériau ainsi formé est appelé fonte blanche car la cémentite donne à son faciès de rupture un aspect blanc brillant.

La microstructure d'une fonte blanche est celle d'un eutectique lamellaire régulier comme le montre la Figure 2 dans laquelle des zones sombres (perlite) et claires (cémentite) sont alternées. Les fontes blanches sont très dures et très résistantes à l'usure en raison de la quantité importante de cémentite qu'elles contiennent. Cependant, la présence de cémentite les rend également fragiles et difficilement usinables.



Figure 2 : microstructure d'une fonte blanche eutectique. La cémentite apparaît en blanc et la perlite apparaît en sombre.

Bien que le procédé soit de nos jours marginal, les fontes blanches peuvent être soumises à un traitement de « graphitisation » par un maintien à une température supérieure à celle de l'eutectoïde. La cémentite se décompose et forme des agglomérats de graphite de formes irrégulières. Les matériaux ainsi formés sont appelés fontes malléables, elles ont une ductilité et une ténacité plus importantes que les fontes blanches et sont utilisées pour faire des pièces de petites sections, qui requièrent une bonne usinabilité et une bonne résistance à l'usure telles que les carters de ponts arrière, les fourchettes de joints de cardans ou les raccords de plomberie.

Lors de la solidification selon le système stable, le carbone précipite sous forme de graphite. Pour favoriser la solidification dans le système stable, on rajoute entre 1,5 et 3,5% de silicium, qui augmente légèrement la température de l'eutectique stable et décroît significativement celle de l'eutectique métastable. La différence de température peut atteindre

50°C environ à 3% de silicium. Ainsi, on élargit la gamme de températures de formation du graphite, favorisée par un traitement d'inoculation, qui sera décrit par la suite.

Les propriétés des fontes graphitiques dépendent d'une part de la morphologie des précipités de graphite et d'autre part de la structure de la matrice. On distingue, pour l'essentiel, les fontes grises à graphite lamellaire et les fontes à graphite sphéroïdal (G.S.). La structure de la matrice est déterminée par la réaction eutectoïde, qui elle aussi peut se dérouler selon le système stable (austénite → ferrite + graphite) ou métastable (austénite → ferrite + cémentite). Le Tableau 1 présente les propriétés mécaniques de certaines fontes (limite d'élasticité, résistance à la traction, allongement à la rupture et dureté Brinell). Ces matériaux présentent une large gamme de propriétés mécaniques et un faible coût. C'est pourquoi elles sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les freins à disque, les blocs moteurs, les canalisations ou les bâtis de machines outils.

Type de fonte	Classe ASTM	Etat	Matrice	Re _{0,2} (MPa)	R _m (traction) (MPa)	R _m (compression) (MPa)	A (%)	Dureté (HB)
Blanche		Brut de fonderie	P	-	250 à 500	-	0	400 à 600
Grise	20	Brut de fonderie	F et P	-	150	570	0	155
	30		F et P	-	215	750	0	210
	40		P	-	290	965	0	235
	60		P	-	430	1290	0	300
Malléable	35018	Recuit	F	240	365	-	18	150
	45008	Recuit	F et M	310	450	-	8	180
	M7002	Trempe et Revenu	M	480	620	-	2	250
GS	60-40-18	Recuit	F	280	385	-	18	170
	80-55-06	Brut de fonderie	P et F	420	560	-	6	200
	120-90-02	Trempe et revenu	M	630	840	-	2	270

Tableau 1 : Propriétés mécaniques de quelques fontes [2]; P : perlite, F : ferrite, M : martensite (Re : limite d'élasticité, Re_{0,2} : limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique, R_m : résistance à la traction, A : allongement à la rupture, Dureté HB : dureté Brinell) [2]

Il est important de comprendre les mécanismes de croissance du graphite afin de mieux contrôler les microstructures obtenues. Nous allons donc décrire la structure du graphite en tant que matériau et les morphologies qu'il peut adopter dans les fontes.

II. Le graphite

Le graphite est la forme de carbone la plus répandue à l'état naturel, il a une structure en feuillets, constituée de couches polyaromatiques planes appelées graphènes qui peuvent être agencées pour donner deux variétés structurales différentes :

- Le graphite hexagonal (empilement ABAB...) : le plan B est translaté par rapport au plan A de la longueur d'une double liaison carbone-carbone (égale à 1,42 Å) suivant la direction de la liaison. Les paramètres de maille sont :

$$a=b=2,461 \text{ \AA} \text{ et } c=6,708 \text{ \AA} [3].$$

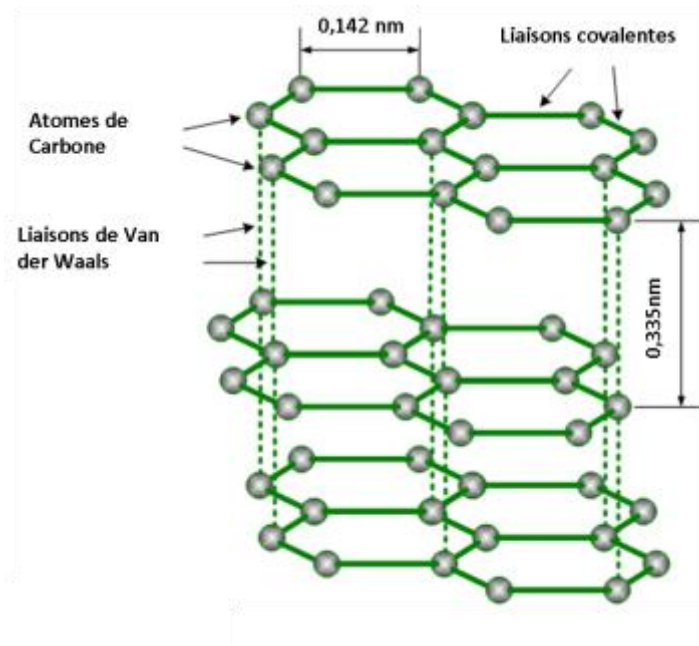


Figure 3 : Structure du graphite hexagonal

- Le graphite rhomboédrique (empilement ABCA...) est présent au sein de la structure hexagonale sous forme de défauts d'empilements. Comme pour le graphite hexagonal, le plan B est translaté par rapport à A et le plan C subit la même translation mais par rapport à B. Les paramètres de maille a et b sont identiques à ceux du graphite hexagonal, et seul diffère le paramètre c ($c=10,1 \text{ \AA}$), qui correspond à trois fois la distance intergraphènes.

La cohésion des atomes de carbone dans le graphite est assurée par des liaisons covalentes d'hybridation sp^2 dans les plans de graphène et par des liaisons de Van der Waals entre ceux-ci. Cette anisotropie de structure est à l'origine d'une anisotropie des propriétés

physiques. Par exemple, la conductivité électrique du graphite est très bonne dans les plans basaux, mais relativement faible entre ceux-ci ; il en est de même pour le module de Young et la résistivité électrique comme le montre le Tableau 2.

	Selon le plan (ab)	Selon le plan (c)
Résistivité électrique ($\Omega.cm$)	40.10^{-6}	0,04
Conductivité électrique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2.10^{-3}	8
Module de Young (GPa)	1000	50

Tableau 2 : Anisotropie de certaines propriétés physiques du graphite [4]

Le graphite est rarement parfait et présente souvent des défauts de structure dits turbostratiques : les plans de graphène subissent des translations aléatoires et des rotations perpendiculaires et autour de l'axe *c*. La distance moyenne entre les feuillets de graphène peut alors varier jusqu'à 3,44 Å [5]. L'ordre cristallin tridimensionnel du graphite n'est donc pas conservé dans le carbone turbostratique et, si le désordre est accru ou la nature des liaisons change, on peut obtenir du carbone amorphe ne possédant pas d'ordre cristallographique à courte et longue distance.

Certains carbones turbostratiques sont dits graphitables, c'est-à-dire qu'ils peuvent évoluer en fonction de l'environnement pour se transformer en des structures de plus en plus ordonnées et tendre vers la structure du graphite. La première étape est carbonisation au cours de laquelle a lieu la création d'empilements primitifs appelés unités structurales de base (USB) [6] qui sont constituées de plusieurs couches de graphène sans défauts. Ces USB sont isolées les unes des autres car elles se trouvent dans un milieu moins bien cristallisé et contenant des défauts. Au cours d'un traitement thermique, elles évolueront progressivement jusqu'à la graphitisation pour construire le graphite (Figure 4).

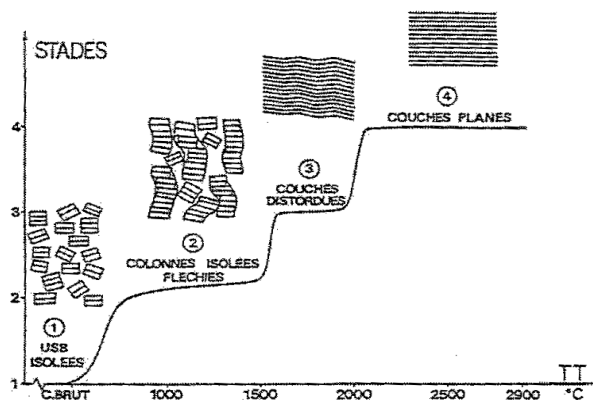


Figure 4 : Evolution structurale progressive des carbones graphitables en fonction de la température [7]

III. Le graphite dans les fontes

III.1. Graphite Lamellaire (G.L.)

Sur une section métallographique, le graphite apparaît sous forme de lamelles plus ou moins épaisses qui présentent des branchements fréquents et forment un réseau tridimensionnel. Dans les fontes hypereutectiques des lamelles de graphite primaires se forment par croissance libre dans le liquide puis sont entourées par un halo d'austénite (Figure 5a). Dans le cas des fontes hypoeutectiques, la formation d'austénite précède la croissance des lamelles de graphite eutectiques. Une structure constituée de dendrites d'austénite et de graphite fin dit de surfusion est observée suite à la réaction eutectique. La Figure 5b montre un réseau de lamelles de graphite eutectique après une attaque profonde.

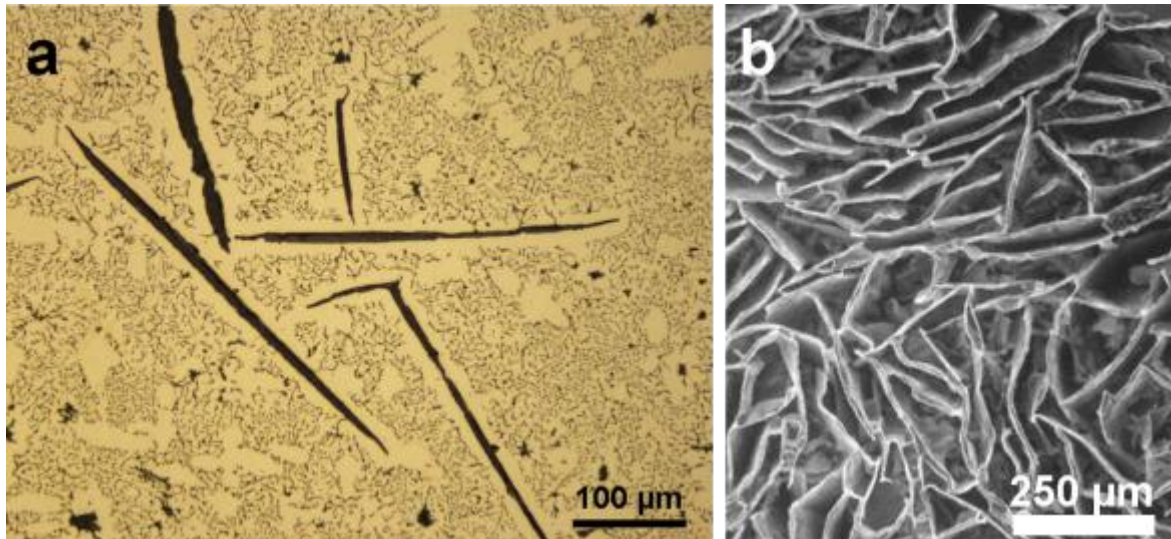


Figure 5 : Précipités de graphite lamellaire et eutectique fin (a) et attaque profonde montrant le réseau interconnecté de lamelles [1] (b)

La finesse de l'eutectique dépend des conditions de solidification et de la composition du liquide [8, 9]. Il existe différentes tailles, formes et distributions des lamelles de graphite et celles-ci sont classées selon la norme ASTM-A-247 (Figure 6).

Les extrémités des lamelles sont des zones de concentration de contraintes où peuvent s'initier des fissures lors de sollicitations en traction alors que les efforts en compression sont mieux tolérés. Les fontes à graphite lamellaire sont utilisées en raison de leur très bonne usinabilité et de leur bonne capacité d'absorption des vibrations dans des applications telles que les bâtis de machines outils ou les disques de freins.

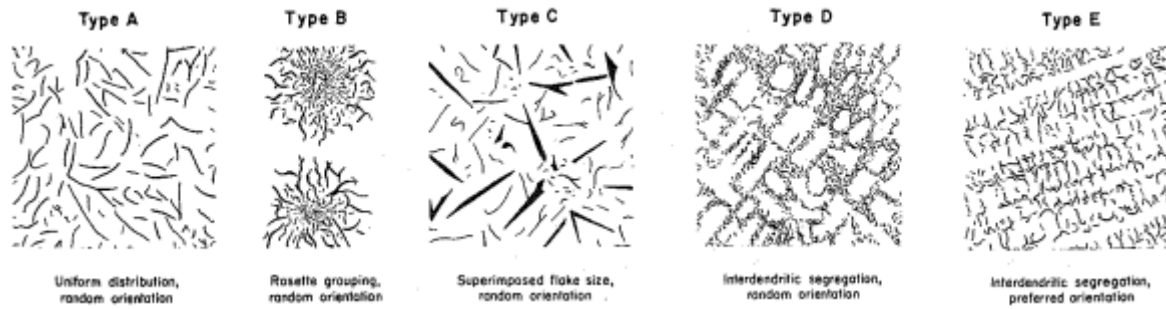


Figure 6 : Classification du graphite lamellaire en fonction de sa taille et sa distribution selon la norme ASTM-A-247 [1]

III.2. Graphite Sphéroïdal (G.S.)

Dans les années 1950 [10], il a été découvert que l'ajout d'une faible quantité de magnésium, de cérium et même d'autres éléments, dans une fonte liquide avant sa coulée menait à la production de graphite sous forme de précipités sphériques.

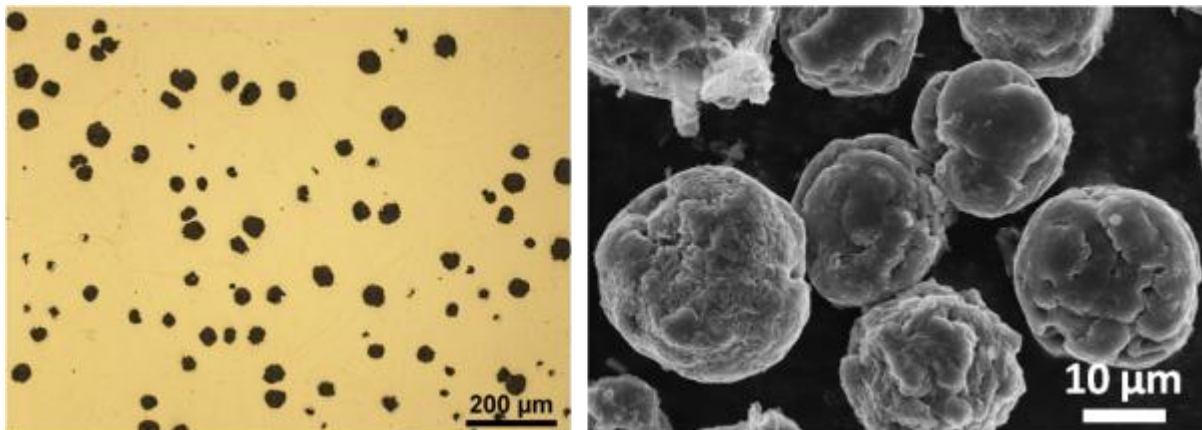


Figure 7 : Fonte G.S. observée au microscope optique (a) et au MEB après dissolution de la matrice (b)

Les sphéroïdes sont en général isolés, ils croissent individuellement dans le liquide et s'entourent ensuite d'une couche d'austénite. La croissance se poursuit alors par diffusion du carbone à travers cette couche. Les surfaces externes des sphéroïdes ne sont pas lisses, elles présentent parfois des irrégularités qui peuvent être observées sur des sections métallographiques ou à l'aide de la microscopie électronique à balayage [11, 12] (Figure 7). La ductilité et la ténacité des fontes à graphite sphéroïdal sont supérieures à celles des fontes à graphite lamellaire puisqu'il n'y a plus l'effet d'entaille en pointe de lamelle. Il est ainsi possible d'obtenir des fontes à graphite sphéroïdal avec des propriétés mécaniques très diverses en jouant sur la nature de la matrice (ferritique, ferrito-perlitique, perlitique...). Grâce à leurs propriétés mécaniques comparables à celles de l'acier et de leur faible coût, ce

type de fontes est très utilisé industriellement pour de nombreuses applications. Même si leur élaboration est industriellement maîtrisée, le contrôle de certains paramètres (composition, temps et température avant la coulée...) est essentiel afin d'éviter des non-conformités dans la production.

Les formes de croissance du graphite dépendent des éléments présents dans la fonte liquide, qu'ils aient été ajoutés intentionnellement pour l'inoculation ou la sphéroïdisation ou qu'ils proviennent de la matière première. Nombre d'éléments actifs sont même à l'état de traces. Nous allons décrire ces différents traitements ainsi que les phénomènes qu'ils induisent lors de la solidification des fontes.

III.2.1. Sphéroïdisation

Le graphite sphéroïdal est obtenu par un traitement de sphéroïdisation qui a lieu avant la coulée. Lors de cette étape, des éléments sphéroïdisants tels que le Mg, le Ce ou des terres rares, sont ajoutés en faible quantité dans le bain liquide (entre 0,03% et 0,05% pour le Mg). En général, des alliages de ferrosilicium contenant du magnésium sont utilisés pour cela. Le rôle de ces éléments a d'abord été attribué à la modification de la tension de surface du liquide [13], mais il a été montré que le caractère sphéroïdisant de ces éléments était dû à leur capacité à réagir avec l'oxygène et le soufre présents dans le bain liquide. En effet, des études ont montré qu'il était possible d'obtenir du graphite sphéroïdal dans des alliages Fe-C-Si ultrapurs élaborés sous vide [14, 15], autrement dit que l'ajout d'éléments sphéroïdisants n'est pas nécessaire à l'obtention de graphite sphéroïdal dans ces conditions.

III.2.2. Inoculation

L'inoculation est un traitement qui consiste à ajouter, après le traitement de sphéroïdisation et juste avant la coulée, un alliage Fe-Si dopé avec différents éléments. Le pouvoir germinateur du Si est quasi nul [16]. La théorie communément admise pour expliquer l'inoculation des fontes est celle de Skaland et Grøng [16] qui se sont appuyés sur de précédents travaux pour élaborer la théorie de la germination hétérogène du graphite. Les particules se formant dans la fonte liquide et qui servent de sites de germination pour le graphite seraient des sulfures (de Ca ou Mg par exemple) entourés d'oxydes ou de silicates.

Ils ont aussi suggéré l'importance d'éléments traces (Al, Zr, Ba, Sr, Ti) sur le pouvoir de germination des inoculants. Cette théorie est en accord avec les observations réalisées au SIMS par Jacobs et coll. [17] sur des particules à structure « duplex » constituées de sulfures de calcium et magnésium et d'oxydes de (Mg, Al, Si, Ti) observés dans des fontes à graphite sphéroïdal. Lalich et Hitchings [18] et Francis [19] sont aussi arrivés à des conclusions similaires, fournissant ainsi des faits expérimentaux à la base de la théorie de Skaland et Grøng. Il est aujourd'hui admis que, quelle que soit la forme finale des précipités de graphite, lamellaire ou sphéroïdal, les particules sur lesquelles ils germent sont identiques [20].

Ces deux traitements subissent un phénomène d'évanouissement, correspondant à la baisse de leur efficacité, qui a des conséquences sur la microstructure finale des pièces de fonderie. En pratique, si la coulée a lieu longtemps après le traitement d'inoculation, la quantité de cellules eutectiques ou de sphéroïdes de graphite diminue et la formation de carbures peut être favorisée. L'évanouissement de l'inoculant est attribué à la dissolution [21] et/ou à la coalescence [16] des particules servant de sites de germination au graphite. La vitesse d'évanouissement d'un inoculant dépend de nombreuses conditions mais en particulier de sa composition et de la température du bain au moment de l'inoculation.

L'évanouissement du traitement de sphéroïdisation a lieu par perte des éléments sphéroïdisants. Par exemple, le magnésium peut se volatiliser, s'oxyder ou réagir avec d'autres éléments. La quantité effective de magnésium participant à la sphéroïdisation diminue au cours du temps et la forme sphéroïdale du graphite dégénère progressivement [22]. Pour de longues durées de maintien après l'ajout de magnésium, le graphite obtenu est lamellaire. Certains auteurs ont montré une continuité dans l'évolution de la forme du graphite en fonction du temps de maintien [23, 24].

En plus des éléments provenant des différents traitements des fontes, d'autres éléments sont retrouvés dans le matériau qui proviennent généralement du métal de base dont la pureté n'est pas toujours contrôlée. Des revues plus ou moins exhaustives sur les effets des différents éléments sur les structures de solidification des fontes et sur les morphologies de graphite obtenues ont été réalisées [25, 26].

Il a été suggéré que les éléments qui agissent sur la croissance du graphite pourraient être incorporés dans la maille du graphite [22]. Certains auteurs ont donc étudié la chimie du graphite grâce à différentes techniques d'analyse chimique. Par exemple, Francis [19] a étudié la composition des particules extraites de précipités de graphite et a montré que de l'oxygène, du magnésium et du cérium peuvent être retrouvés dans le graphite. Des techniques plus

locales telles que la spectroscopie Auger ont été utilisées pour montrer qu'il y a une ségrégation de soufre et d'oxygène à l'interface graphite-matrice [27, 28]. La spectrométrie de masse des ions secondaires a été utilisée par Franklin et Stark [29, 30] qui ont montré que l'oxygène est distribué de façon uniforme dans les lamelles de graphite, que le soufre s'accumulait de façon périodique dans la profondeur des lamelles et que le cérium pouvait être retrouvé au sein du graphite sphéroïdal. L'effet de ces éléments est essentiellement de favoriser la formation de graphite sphéroïdal (Mg, Ce) ou de l'inhiber (O, S) selon des mécanismes encore incertains. La maîtrise de la composition du mélange liquide est cruciale car en s'écartant des conditions de compositions optimales, le graphite sphéroïdal perd sa forme souhaitée et « dégénère ».

III.3. Graphite dégénéré

Pour certaines compositions du liquide ou pour certaines conditions de solidification, du graphite qui n'est ni sphéroïdal ni lamellaire peut être obtenu. Il est qualifié alors, au sens large, de graphite dégénéré. Dans une certaine mesure, la formation de ces structures peut être contrôlée; c'est le cas bien connu du graphite vermiculaire qui se présente sous forme de particules épaisses avec des extrémités arrondies (Figure 8). Les précipités de graphite qui apparaissent isolés sur des sections métallographiques sont en réalité interconnectés au sein des cellules eutectiques. Les fontes à graphite vermiculaire ont des propriétés mécaniques supérieures à celles des fontes à graphite lamellaire, notamment en termes de résistance et de ductilité, car l'épaisseur des précipités de graphite ainsi que leurs extrémités arrondies réduisent les concentrations de contraintes à l'interface graphite-matrice. Par ailleurs, la forme vermiculaire du graphite permet d'avoir une meilleure conductivité thermique et une meilleure capacité d'amortissement que celles des fontes GS. Ces matériaux ont ainsi trouvé des applications industrielles (blocs moteurs) et sont produits intentionnellement par différentes méthodes.

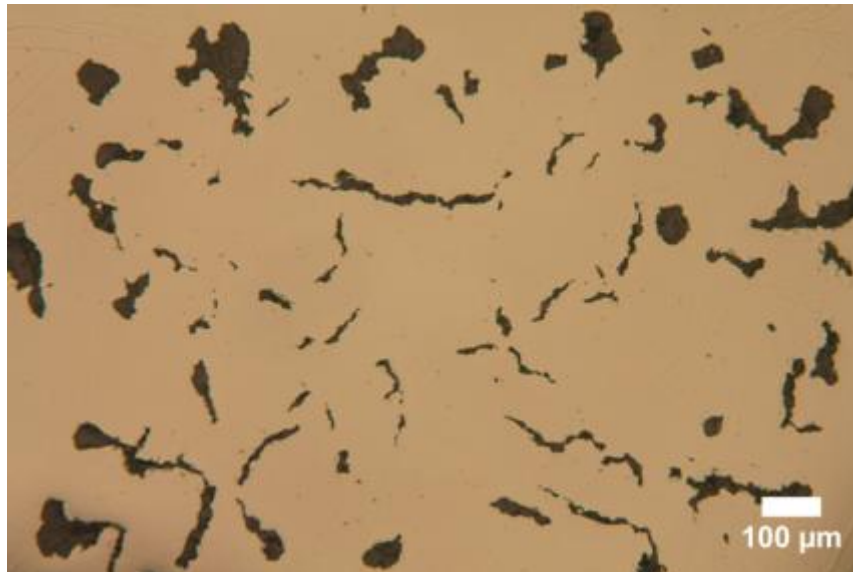


Figure 8 : Microstructure d'une fonte à graphite vermiculaire

Les fontes à graphite vermiculaire peuvent être produites de façon similaire à celle des fontes à graphite sphéroïdal mais avec une quantité moindre d'éléments sphéroïdisants. Alors que dans la production de fontes à graphite sphéroïdal, 0,05% de magnésium est ajouté pour la sphéroïdisation, seulement 0,01% à 0,02% de magnésium est utilisé pour l'obtention de graphite vermiculaire. Un autre moyen d'obtenir ce type de graphite est d'utiliser un traitement combiné d'éléments sphéroïdisants et anti-sphéroïdisants (Ti, Al...). Il est d'ailleurs courant de retrouver des lamelles et/ou sphéroïdes de graphite dans des fontes à graphite vermiculaire [23] comme le montre la Figure 9.

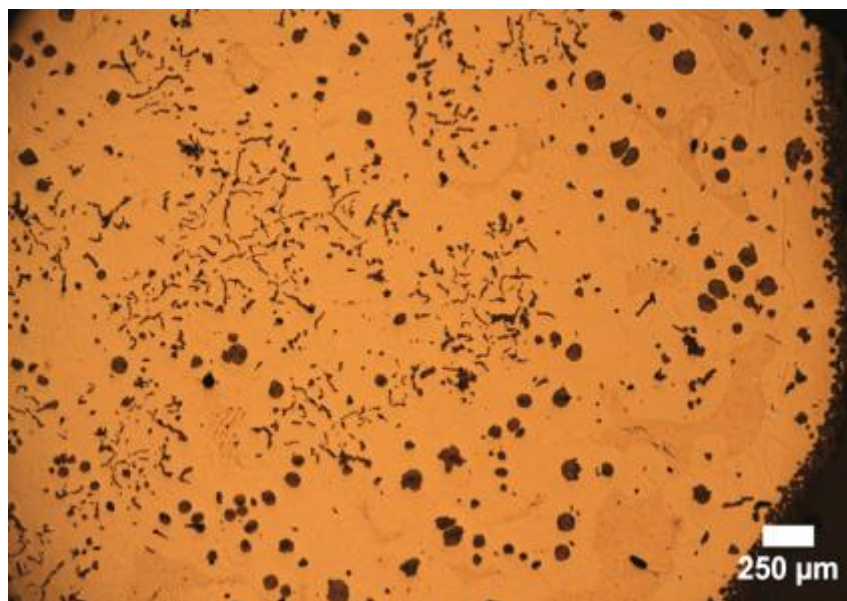


Figure 9 : Microstructure d'une fonte contenant du graphite sphéroïdal et du graphite vermiculaire

Ces faits expérimentaux montrent qu'il existe certainement des similitudes entre ces différentes formes de graphite probablement dues à des mécanismes de croissance communs. La production des fontes à graphite vermiculaire repose sur un contrôle précis de la composition du mélange. Dans le cas où cette dernière n'est pas correctement maîtrisée, des formes dégénérées de graphite, non désirées, peuvent apparaître. Il existe de nombreuses morphologies de graphite intermédiaire, néfastes pour les propriétés mécaniques des fontes, telles le graphite explosé et le graphite morcelé ou chunky, obtenues lors de la production de fontes à graphite sphéroïdal.

Le graphite chunky apparaît le plus souvent dans des pièces de grandes sections ayant été solidifiées lentement. Ce type de graphite se présente sous forme de colonies de petites particules arrondies, plus petites que les sphéroïdes. Ces particules constituent en réalité un réseau de fibres interconnectées au sein des cellules eutectiques qui peut être révélé par attaque profonde [31] de la matrice (Figure 10). Le graphite chunky peut parfois montrer des ressemblances structurales avec le graphite sphéroïdal telle que des secteurs de croissance avec une structure radiale [32].

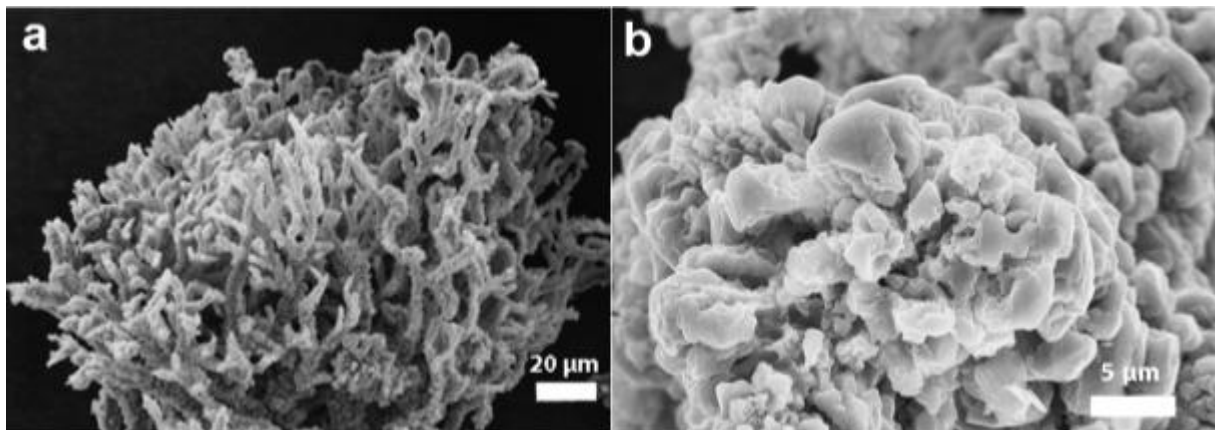


Figure 10 : Images MEB de graphite chunky après dissolution de la matrice : fibres interconnectées (a) et secteurs de croissance (b)

La présence de ce type de graphite dans les fontes à graphite sphéroïdal résulte en une diminution de leurs propriétés mécaniques. La résistance à la traction, la ductilité, l'allongement à rupture et la ténacité diminuent de façon conséquente. Par exemple, Gagné et Labrecque [33] ont reporté que l'allongement à rupture de pièces contenant une grande quantité de graphite chunky était 5 à 7 fois inférieur à celui la fonte GS souhaitée, et que le matériau présentait une diminution de 25% de la résistance à la traction. Plusieurs facteurs ont été identifiés comme favorisant la formation de graphite chunky [34] : temps de solidification

longs, matières premières de faible pureté et présence de terres rares dans les alliages de sphéroïdisation [35]. L'influence du Ce sur la formation du graphite chunky a été détaillée par plusieurs auteurs [36, 37]. Il a été constaté que l'ajout dans le bain de certains éléments tels que le plomb, l'arsenic, le bismuth et l'antimoine permet d'éviter la formation de graphite chunky. L'antimoine est le plus couramment utilisé et certains auteurs ont montré que ce dernier « neutralisait » l'excès de terres rares favorable à la formation de graphite chunky [25, 34, 38, 39]. Les mécanismes de formation du graphite chunky restent cependant encore mal compris et aucun modèle n'explique sa formation et sa croissance.

Une autre forme de graphite dégénéré est le graphite explosé. Cette forme apparaît dans des fontes hypereutectiques contenant un excès d'éléments sphéroïdisants (surtraitement) et est associée au phénomène de flottation du graphite [25]. Le graphite est moins dense que le fer liquide et donc, lorsqu'il précipite en phase primaire, il remonte à la surface des pièces. Dans ces cas-là, l'accumulation de précipités de graphite à la surface résulte en une diminution des propriétés mécaniques des fontes à graphite sphéroïdal. Les sphéroïdes de graphite présentent des pénétrations de matrice, séparant le sphéroïde en différents secteurs. Sur les sections d'analyse métallographique, ceux-ci apparaissent comme des morceaux séparés d'un sphéroïde qui aurait éclaté (Figure 11), d'où la dénomination de graphite explosé. De très nombreuses variétés de graphite explosé peuvent être observées en fonction des conditions d'élaboration. Sun et Loper [40] les ont regroupées en trois catégories ayant une quantité croissante d'inclusions de matrice : fleur, étoile et flocon de neige. D'après leurs travaux, les variétés les moins compactes que sont « étoile » et « flocon de neige » apparaissent en plus grande quantité dans les fontes traitées aux terres rares que dans celles traitées au Mg. Ils en ont conclu que les terres rares ont une plus grande influence que le Mg sur la formation du graphite explosé.

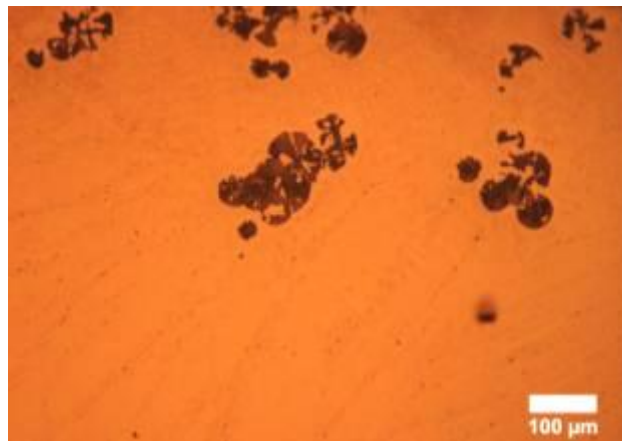


Figure 11 : Microstructure d'une fonte contenant des précipités de graphite explosé

Nous avons vu dans ce chapitre que la croissance du graphite dans les fontes peut adopter deux morphologies dites « extrêmes », mais aussi toute une variété de formes intermédiaires. Une continuité dans la transition d'une forme à l'autre du graphite a été proposée par certains auteurs [24] en relation avec différents processus ayant lieu lors de l'élaboration des fontes (évanouissement de l'inoculation et la sphéroïdisation, évolution de la composition chimique, microségrégations...). Différents modèles de croissance du graphite ont été proposés et en particulier des modèles pour la croissance du graphite sphéroïdal. Ces modèles, ainsi que les faits expérimentaux sur lesquels ils sont basés, seront présentés pour permettre une meilleure interprétation des résultats de nos travaux.

IV. Croissance du graphite

Le graphite dans les fontes est souvent considéré comme une phase facettée délimitée par des plans prismatiques ($10\bar{1}0$) et des plans basaux (0001). Les phases facettées sont délimitées par des plans de faible indice dont la croissance se fait à partir de marches dues à des défauts ou par la germination de nouveaux plans. Oldfield [41] a présenté les trois types de défauts les plus courants dans les cristaux de graphite : rotations, courbure des plans basaux et dislocations vis. Ainsi, plusieurs mécanismes de croissance à partir de marches issues de dislocations ou de rotations de « parties de cristaux » ont été proposés pour décrire la croissance selon la direction a ou la direction c du graphite.

Il a été suggéré que le graphite se forme naturellement de façon lamellaire car l'énergie de liaison des atomes de carbone est supérieure sur les plans basaux que sur les plans prismatiques, favorisant ainsi la croissance suivant la direction a [42]. Minkoff et Lux [43] ont proposé que la croissance du graphite selon les plans prismatiques serait favorisée par des rotations de parties de cristaux autour de l'axe c qui fournissent des marches de croissance. Sans rotation, la croissance a lieu par germination sur les plans ($10\bar{1}0$) (Figure 12). La théorie du réseau coïncident utilisée par Minkoff et Myron [44] suggère que les rotations de 13° , 22° et 28° autour de l'axe c engendrent un minimum de désordre dans la structure du graphite et devraient donc être les plus fréquemment observées. Ceci a pu être vérifié expérimentalement par Double et Hellawell [45]. Leur étude par diffraction des rayons X de lamelles de graphite extraites d'alliages purs Ni-C a montré que celles-ci étaient constituées d'un empilement de cristallites sans défauts, d'une épaisseur de plusieurs dizaines de

nanomètres. Ces cristallites étaient désorientées les uns par rapport aux autres avec des rotations de 13° , 22° et 28° autour de l'axe c . Par ailleurs, ces auteurs ont aussi observé de nombreuses macles à la surface des lamelles de graphite. Ces observations ont été ensuite confirmées par Itofuji et coll. [46] qui ont montré par diffraction électronique la présence de macles et de rotations autour de l'axe c du graphite lamellaire. De façon similaire, Purdy et Audier [47] ont mis en évidence à l'aide de la diffraction électronique la présence de rotations (12° et 17°) autour de l'axe c dans le graphite lamellaire.

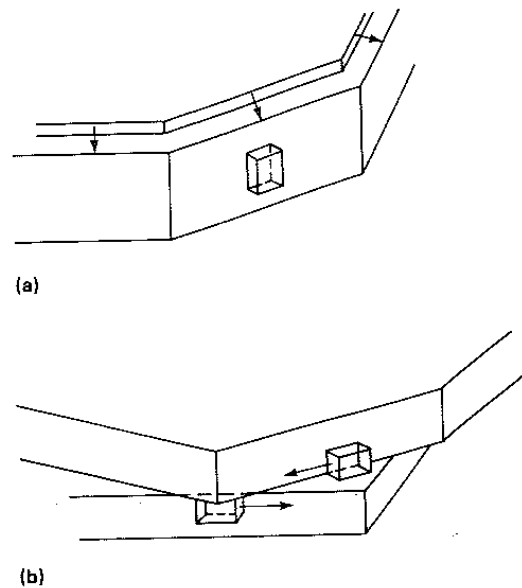


Figure 12 : Mécanismes de croissance du graphite dans la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (a) germination sur les faces $(10\bar{1}0)$ (b) germination aux marches laissées par des rotations [43]

Dans le cas du graphite sphéroïdal, la croissance semble avoir lieu selon la direction c . Certains auteurs ont proposé des mécanismes de croissance du graphite sphéroïdal suivant l'axe c basés sur des dislocations vis. Hillert et Lindblom [48] ont proposé que les atomes de magnésium ou cérium issus du traitement de sphéroïdisation favorisent la formation de dislocations vis en s'adsorbant sur le graphite. La croissance ultérieure se poursuivrait par l'addition d'atomes de carbone sur les marches créées par ces dislocations. Des observations de croissance en spirale dans des cristaux de graphite d'origine naturelle [49] et synthétique [50] ont prouvé qu'un tel mécanisme était possible pour ce matériau. Les cristaux de graphite synthétique ont été élaborés à partir de solutions de fer avec une faible sursaturation en carbone et peu de sites de germination. Ces auteurs [50] ont signalé que dans ces conditions, la présence de spirales n'a été observée que rarement et ont conclu que ce mode de croissance ne jouait qu'un rôle mineur dans la croissance globale des précipités.

Suite à des observations de fibres de graphite ayant crû à partir de la phase vapeur, Double et Hellowell [51] ont montré que les angles aux sommets de celles-ci correspondaient à des angles de superposition presque parfaite des plans basaux successifs. Ils ont élaboré un modèle de croissance du graphite sphéroïdal selon des hélices autour de dislocations vis (Figure 13a). Miao et coll. [52] ont caractérisé du graphite sphéroïdal par microscopie électronique en transmission et ont proposé qu'un sphéroïde de graphite est constitué de zones « en éventail ». Au sein de celles-ci, des plaquettes de graphite de plusieurs dizaines de nanomètres sont superposées avec leur axe c globalement parallèle au rayon du sphéroïde. Les auteurs ont mis en évidence la présence des faibles désorientations entre les plaquettes et des couches intercalaires d'oxyde de cérium dans le graphite. Selon ces auteurs, une agglomération de plaquettes ne peut pas former une véritable hélice-conique telle que décrite par de Double et Hellowell et ont proposé une révision de ce modèle (Figure 13b) [53]. Depuis, les observations par microscopie électronique en transmission couplées à de la diffraction électronique ont été utilisées pour étudier la croissance du graphite dans les fontes. La structure dite en éventail a ensuite été acceptée par d'autres auteurs [54, 55] qui ont insisté sur l'importance des défauts radiaux séparant les différentes zones et les ont associé à la formation d'inclusions de matrice dans le graphite par la dissolution et la précipitation de ce dernier au cours des traitements thermiques.

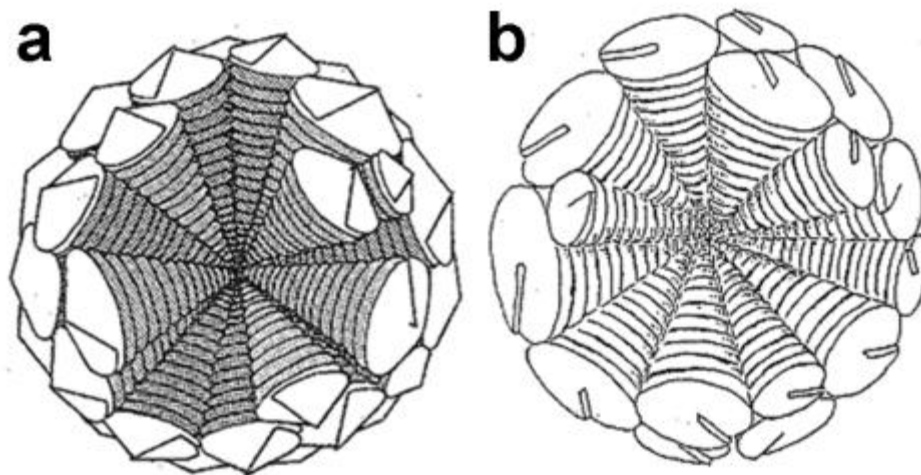


Figure 13 : Modèles de croissance hélicoïdale du graphite sphéroïdal selon Double et Hellowell (a) et Miao et coll. (b)

L'idée d'une croissance en spirale avait aussi été développée par Minkoff qui a tenu compte de l'influence des éléments d'addition. En effet, il a observé des modifications morphologiques dans des cristaux de graphite issus d'alliages Ni-C purs par l'addition de

lanthane [56]. Les quantités de La ajoutées n'étaient pas suffisantes pour former du graphite sphéroïdal, mais les cristaux de graphite présentaient des branchements et des dépressions en surface. Lors de l'examen du graphite au microscope électronique à balayage des trous ont été observés. Les auteurs les ont attribués à un blocage de la croissance par adsorption locale de lanthane. Dans ces expériences, la surface des trous augmente avec la quantité de La ajoutée. D'après les auteurs, la croissance parallèlement aux plans basaux du graphite se fait par ajout d'atomes autour de dislocations vis mais les sites d'adsorption peuvent être occupés par du lanthane. Le rôle de ces atomes serait donc de bloquer la croissance du graphite, produisant ainsi des précipités ayant des surfaces irrégulières et formant, à terme, du graphite sphéroïdal. De façon similaire, Minkoff et Lux ont travaillé sur des alliages Ni-C contenant du bore [57]. Une croissance de graphite sous forme de rubans a été mise en évidence qui était de plus en plus marquée à mesure que la teneur en bore augmentait. D'après les auteurs, le bore, qui a une faible solubilité dans le carbone, crée une couche à la surface qui empêche le mouvement des marches bloquant ainsi la croissance.

Certains auteurs ont considéré que la croissance selon l'axe c dans le graphite sphéroïdal n'était qu'apparente et que celle-ci se faisait essentiellement selon la direction a . Sadocha et Gruzleski [58] ont proposé un modèle de croissance circonférentielle du graphite. Ils ont proposé que des branchements successifs, fréquents dans le graphite, pouvaient produire des cristaux incurvés. Le graphite pourrait ainsi croître de façon continue autour d'un germe.

D'autres auteurs ont insisté sur le rôle du maillage et du branchement sur la croissance sphéroïdale. Pour Faivre et coll. [59], la croissance sphéroïdale ne serait pas due à la présence d'impuretés mais plutôt à de multiples branchements dans les cristaux. Ils ont travaillé sur la solidification de sélénium ultrapur [59] qui est lui aussi hexagonal. Dans leurs études, différentes formes de croissance apparaissent en fonction des conditions de solidification. Leurs travaux ont donc abouti à un modèle de croissance sphéroïdale résultant de branchements successifs de lamelles initialement orientées radialement (Figure 14).

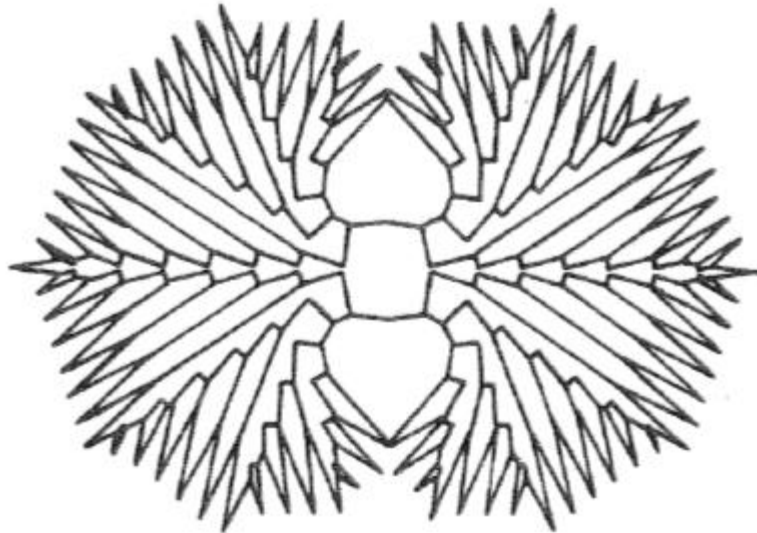


Figure 14 : Modèle de croissance sphérulitique par maillage multiple selon Faivre [59]

Leurs travaux ont montré qu'un tel mécanisme de croissance est possible dans des systèmes de haute pureté et pourrait être étendu à la croissance du graphite sphéroïdal dans les fontes. Cependant, le rôle des impuretés y est minimisé alors qu'il est avéré que dans d'autres systèmes celles-ci peuvent avoir un rôle clé. On peut citer par exemple la sphéroïdisation des cristaux de Si dans des alliages Al-Si par l'addition de strontium ou de sodium [60] [61]. D'autre part, dans les sphéroïdes de graphite présents dans les fontes, l'axe c semble toujours être orienté radialement. Le modèle proposé par Faivre et ses collaborateurs impliquerait qu'au moins dans une partie du cœur du sphéroïde, l'axe a soit parallèle au rayon du précipité ce qui n'a jamais été observé expérimentalement pour le graphite.

Plus récemment, Double et Hellawell ont proposé que la croissance du graphite dans les fontes se fait à partir de monocouches (graphènes) [62]. En fonction des éléments présents dans le liquide (surtout l'oxygène et le soufre) le graphite peut évoluer pour former des lamelles ou des sphéroïdes selon le schéma présenté en Figure 15. D'après cette figure, suite à la germination d'un feuillet de graphène, la formation de graphite lamellaire se fait par croissance rapide selon la direction a en même temps qu'une croissance lente selon la direction c . L'enroulement de feuillets de graphène fournit des marches à partir desquelles peut se former du graphite sphéroïdal (Figure 16) ou du graphite lamellaire. En raison de la structure cristallographique du graphite, celui-ci peut être plié ou enroulé de façons différentes [63] et ceci pourrait expliquer la diversité de morphologies possibles des précipités de graphite dans les fontes.

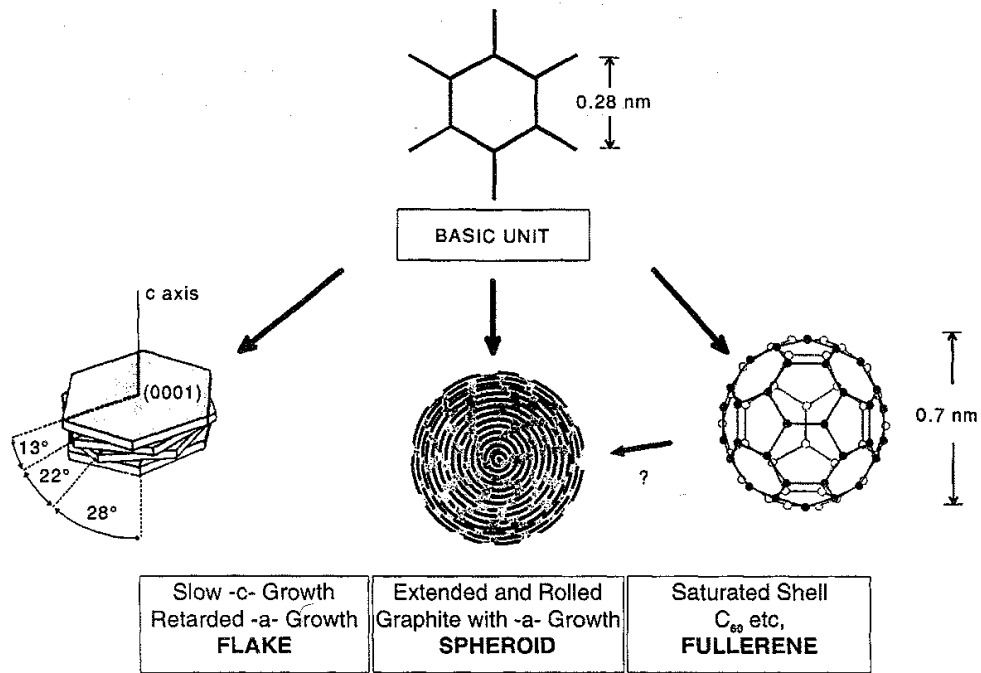


Figure 15 : Schéma du développement du graphite à partir de graphène d'après Double et Hellawell [62]

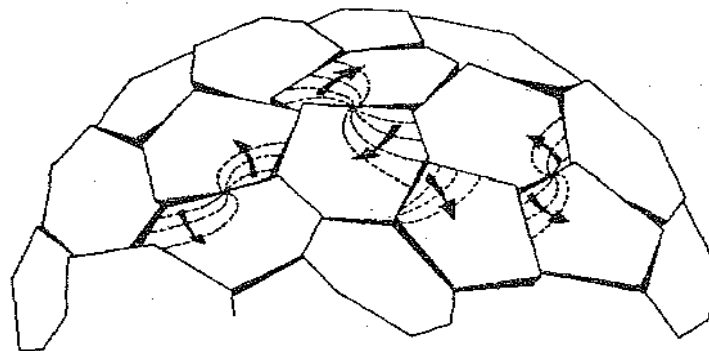


Figure 16 : Schéma de formation du graphite sphéroïdal par extension à partir de marches [62]

Des idées issues de ces différents modèles ont été utilisées pour expliquer les mécanismes de croissance du graphite vermiculaire. Ainsi, d'après Peiyue [64], les éléments qui modifient la croissance du graphite favorisent la formation de macles et de changements de direction dans le graphite. Si la quantité d'éléments est insuffisante pour la sphéroïdisation, le changement de direction du graphite est alterné et provoque ainsi la formation de graphite vermiculaire. Ceci est en accord avec les observations de Holmgren et coll. [65] qui ont évalué les orientations cristallographiques de précipités de graphite vermiculaire par la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

V. Objectifs

Les recherches sur la croissance du graphite dans les fontes ont été abordées d'un point de vue de la solidification et de la croissance cristalline. De nombreux modèles de croissance ont été proposés mais les mécanismes élémentaires et le rôle des éléments d'addition restent encore mal compris.

L'oxygène a souvent été considéré, avec le soufre, comme l'un des principaux éléments favorisant la croissance de graphite lamellaire. Le cérium a un effet sphéroïdisant sur le graphite qui a souvent été attribué à son affinité pour l'oxygène. L'antimoine est considéré comme un élément délétère pour la croissance du graphite sphéroïdal, mais est utilisé en fonderie pour corriger des excès d'éléments sphéroïdisants. Pour ces raisons, il a semblé intéressant d'étudier l'influence de ces trois éléments en particulier sur la croissance du graphite, ainsi que leur interaction.

Nos travaux présenteront une caractérisation multi-échelles de diverses formes de graphite obtenues sous différentes conditions, mettant en évidence leurs différences et leurs points communs dans le but de contribuer à la compréhension des mécanismes de croissance du graphite et de l'influence des éléments d'addition sur celle-ci.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre décrit les matériaux étudiés, leur élaboration, les expériences effectuées et les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les échantillons.

I. Matériaux d'étude

I.1. Fontes industrielles

Les alliages industriels étudiés ont été fournis par le centre de recherche en métallurgie Azterlan sous forme d'éprouvettes de traction cylindriques de 10 mm de diamètre. Le matériau de base est une fonte à graphite sphéroïdal (G.S.) à matrice ferritique, référencée 10F2 à partir de laquelle quatre alliages contenant respectivement des additions de Cu, Ti, Sn et Sb ont été réalisés. Les alliages ont été préparés par lots de 50 kg dans un four à induction (250 Hz, 100 kW). Les additions ont été faites sous forme de pré-alliages FeMn, FeTi, ou d'éléments purs (Cu, Sn et Sb). Après la fusion, les teneurs en C et Si ont été vérifiées et ajustées lorsqu'il était nécessaire. Le traitement de sphéroïdisation a été réalisé par le procédé « sandwich » en plaçant 1,3% massique d'alliage FeSiMg (42-44% Si, 5-6% Mg, 0,9-1,0% Ca, 0,4-0,5% Al, 0,9-1,1% de terres rares) au fond de la poche de coulée dans laquelle le métal est versé, à une température comprise entre 1470°C et 1490°C. Les alliages ont ensuite été coulés dans des moules en sable. L'inoculation a été effectuée par ajout dans le moule de 0,15% d'un inoculant commercial (68% Si, 0,89% Al, 1,65% Ca, 0,45% Bi, 0,38% Ba, 0,37% terres rares). La composition finale des alliages est présentée dans le Tableau 3.

Alliage	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Ti	Al	N	Ni	autres
10F2	3,64	2,05	0,11	0,033	0,015	0,037	0,04	---	---	0,0050	0,03	0,003 Bi
8P1-Cu	3,73	2,42	0,45	0,035	0,015	0,033	0,95	---	0,010	0,0041	0,02	0,005 Sn
8P3-Sn	3,49	2,60	0,40	0,035	0,015	0,033	0,86	---	0,006	0,0047	0,02	0,024 Sn
9P3-Sb	3,52	2,24	0,82	0,038	0,012	0,035	1,08	0,022	0,011	0,0038	0,04	0,005 Sb
12P3-Ti	3,65	1,98	0,37	0,026	0,013	0,039	0,85	0,36	<0,010	0,0033	0,07	---

Tableau 3 : Composition des alliages (en % massique), les éléments étudiés apparaissent en gras

Dans certains cas, des éléments non indiqués sur le Tableau 3 ont été retrouvés dans les alliages : 0,0059% B dans l'alliage de référence ; 0,03% Cr dans les alliages 8P1 et 8P3; 0,005% Zr au maximum dans l'alliage 9P3 et 0,01% Mo dans les quatre fontes contenant des additions.

Ces alliages ont subi des traitements de fusion et de croissance de graphite primaire afin d'étudier la distribution des éléments d'addition par spectrométrie de masse des ions secondaires. L'évolution morphologique du graphite en fonction des éléments d'addition a aussi été étudiée.

I.2. Alliages de synthèse

Des alliages de synthèse Fe-Sb et Fe-Ce ont été utilisés pour étudier l'influence de l'antimoine et du cérium sur la croissance du graphite. Les alliages Fe-Sb ont été préparés à partir de granules de Fe Alfa Aesar, pur à 99,97%, et de Sb métallique fourni par Azterlan pur à 99,9%.

Les expériences d'alliages sans antimoine ont été réalisées avec du fer pur à 99,99% issu d'une tige de 8 mm de diamètre de Goodfellow. Des sections d'environ 1 g ont été découpées pour chaque expérience.

Du Ce pur fourni par Elkem a été ajouté à du fer pur dans le creuset sans fusion préalable pour les expériences portant sur cet élément.

Les alliages Fe-Sb ont été préparés en utilisant la technique de fusion par induction sous gaz inerte. Ces fusions ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour à Nancy avec le montage présenté en Figure 17. Cette technique permet d'éviter la pollution de l'alliage car le passage du courant dans une bobine permet de fondre par induction le matériau en lévitation dans un champ magnétique. Ce champ provoque une forte convection du liquide qui assure, en théorie, l'homogénéisation de la température et de la composition. Après fusion, lorsque l'utilisateur coupe le courant, le métal liquide tombe dans un creuset refroidi et se solidifie.

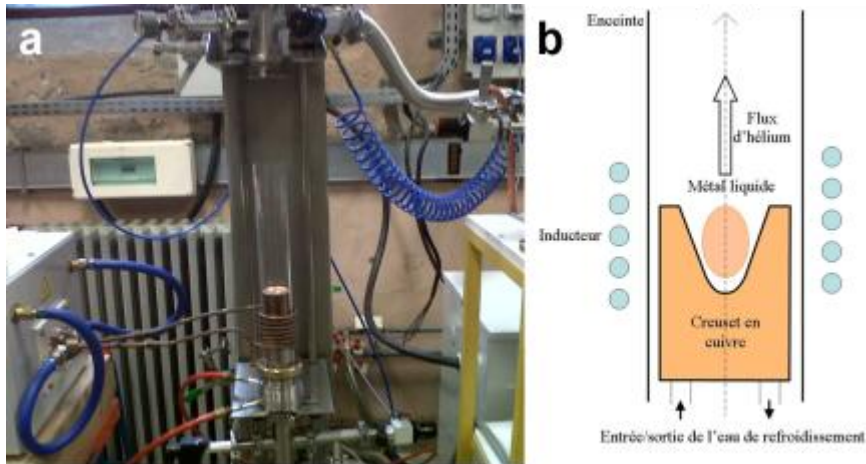


Figure 17 : Appareil de fusion par induction en creuset froid (a) et schéma de principe (b)

Les matériaux ont été pesés avec une microbalance (précision de 10^{-4} g) pour obtenir les compositions souhaitées. Les compositions massiques visées étaient respectivement de 0,1% et 0,5% Sb. Afin de vérifier la composition exacte et l'homogénéité de concentration de chaque échantillon, leurs parties supérieure et inférieure ont été découpées (Figure 18) et analysées par spectrométrie par torche plasma (ICP) à Azterlan.

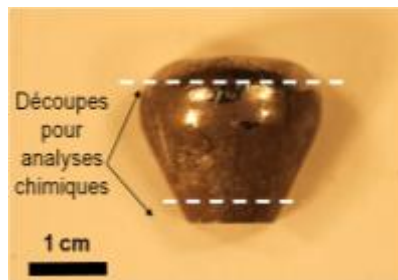


Figure 18 : Alliage Fe-Sb préparé par induction en creuset froid et coupes pour analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques ont montré que l'échantillon contenant théoriquement 0,1% de Sb n'en contenait que 0,08% en haut et 0,01% en bas. La composition visée n'a pas été atteinte et la teneur en Sb n'est pas homogène dans tout l'échantillon. Une meilleure homogénéité, tout au moins relative, a été obtenue avec le second alliage, la partie supérieure contenant 0,50% et la partie inférieure 0,47% de Sb. Par conséquent, ce second alliage a été utilisé pour la majorité des expériences. Tous ces échantillons ont subi un traitement de fusion et de solidification dans un creuset en graphite avec le dispositif expérimental décrit-ci-dessous.

II. Dispositif expérimental

Le système utilisé a été développé au CIRIMAT grâce au travail de Jean-Claude Salabura, Gilles Humbert et Ronan Mainguy. Il est constitué d'un four à résistances Kanthal traversé par un demi-tube en alumine. Une tige creuse en alumine pilotée par de l'air comprimé permet l'introduction dans le four d'un creuset placé sur un porte creuset en brique réfractaire. Un thermocouple S passe à l'intérieur de la tige, traverse le porte creuset et mesure la température du bas du creuset. Lors de l'introduction de la tige dans le four, la pièce qui maintient la tige est plaquée contre un joint élastomère et fait l'étanchéité de la chambre. Une pompe à palettes rotative (Oerlikon Leybold Vacuum Trivac D 2,5 E) permet de faire des essais sous vide moyen (jusqu'à environ 10^{-3} mbar). Il est également possible de faire circuler un gaz inerte dans la chambre (Argon). Une jauge reliée à un afficheur permet de visualiser la pression dans l'enceinte au cours de l'expérience. Le refroidissement de l'échantillon peut se faire à l'intérieur du four, en sortant l'échantillon du four ou encore par trempe à l'air comprimé. Ce mode de refroidissement est assuré par une pièce circulaire percée qui permet un soufflage d'air comprimé tout autour du creuset une fois que celui-ci est sorti du four.

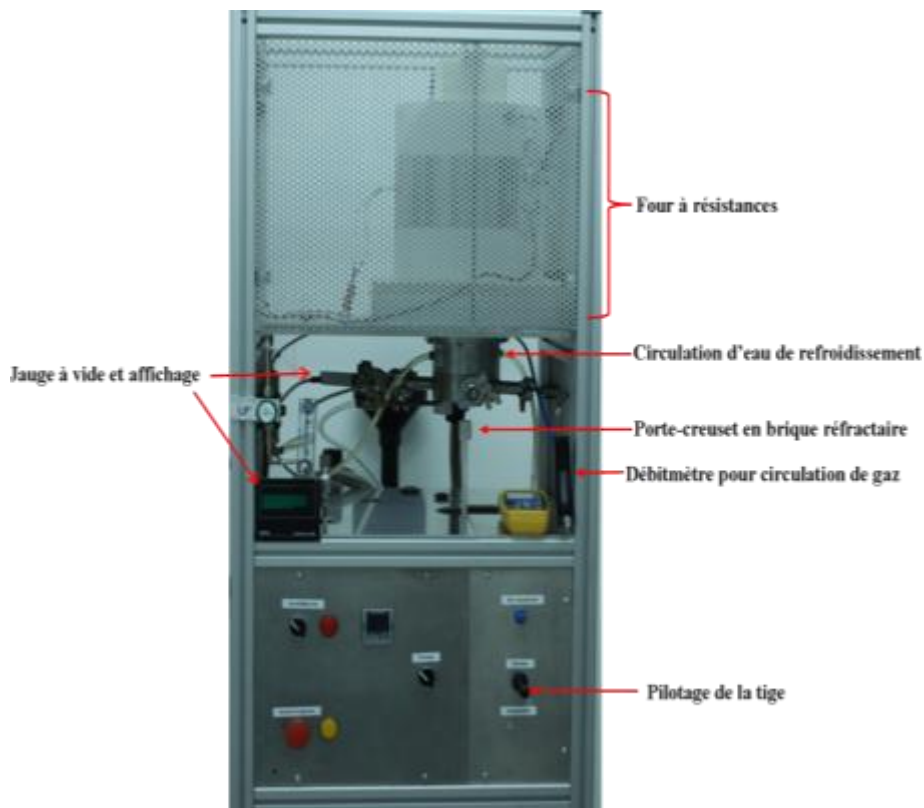


Figure 19 : Four de fusion et de trempe

III. Expériences de fusion et de solidification

Des échantillons d'environ 1 g de fer pur ou d'alliage Fe-Sb ont été placés dans des creusets de graphite (référence : ALPHA AR6247, pour analyse chimique d'oxygène et azote, fournis par Azterlan) comme le montre la Figure 20. Pour les alliages contenant du cérium, des petits morceaux de cet élément ont été placés au fond du creuset, en dessous des échantillons massifs de fer à fondre. Un bouchon en graphite de pureté nucléaire a été placé sur les échantillons avant de faire les expériences dans le but de limiter la surface d'échange entre le métal et l'environnement. Lors d'essais préliminaires, les creusets avaient été scellés avec un adhésif céramique à base de magnésie (Cotronics Resbond 919 High Resistance Ceramic Adhesive) censé être inerte et résistant à très haute température. Après l'analyse chimique, il a été montré que cet adhésif libère du phosphore. Sachant que cet élément peut perturber nos expériences (notamment par formation de CeP), l'utilisation de cet adhésif a été abandonnée.

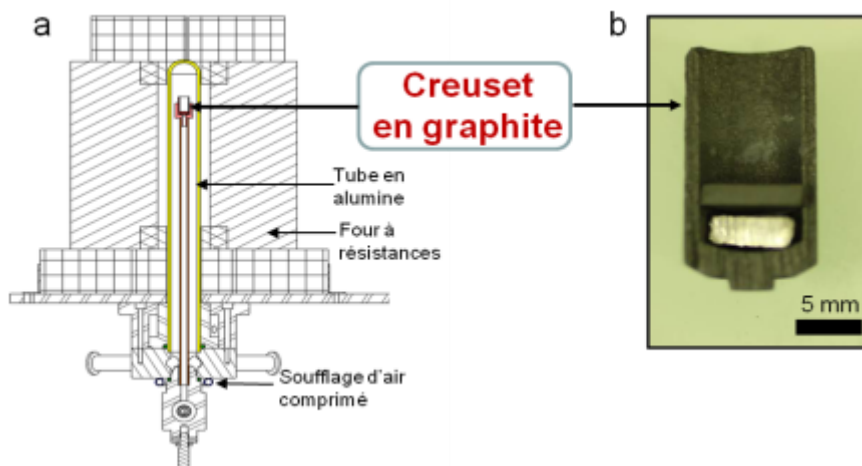


Figure 20 : Schéma du dispositif expérimental (a) et vue en coupe d'un creuset en graphite contenant un échantillon (b)

Des expériences de fusion et de croissance du graphite ont ensuite été réalisées. Les expériences les plus courantes ont consisté à porter les creusets à $T_1=1350^\circ\text{C}$. L'ensemble est maintenu à cette température pendant $t_1=10$ minutes pour assurer une sursaturation en carbone du métal. Il est ensuite refroidi à environ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T_2=1180^\circ\text{C}$ puis maintenu à cette température pendant $t_2=30$ minutes. Cette température étant légèrement supérieure à celle de l'eutectique Fe-C, des précipités de graphite peuvent germer et croître dans le liquide sursaturé en carbone au cours du refroidissement et du maintien à T_2 . La dernière étape

consiste à refroidir les échantillons par trempe à l'air comprimé. L'évolution de la température de l'échantillon au cours d'un essai est représentée en Figure 21.

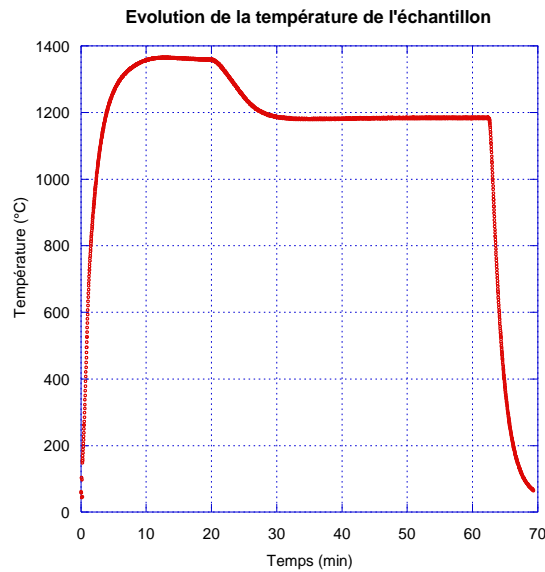


Figure 21 : courbe représentant la température de l'échantillon au cours d'une expérience

Les paramètres de ce cycle ont été occasionnellement modifiés afin de visualiser leur influence sur les microstructures obtenues. En pratique, des expériences ont été faites avec $T_2=1200^{\circ}\text{C}$, 1154°C et 1148°C , et $t_2=0,7$ min 30 s, 15 min ou 1h. Finalement, la vitesse de refroidissement en fin de traitement a été modifiée en sortant l'échantillon du four mais sans trempe à l'air comprimé (environ $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et en laissant l'échantillon refroidir au four (environ $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Des expériences ont été effectuées sous air et sous vide moyen (10^{-3} mbar).

IV. Caractérisation microstructurale des matériaux

La microstructure des précipités de graphite a été étudiée par différentes techniques de microscopie et d'analyse élémentaire.

IV.1. Microscopie optique

La préparation métallographique des échantillons de fonte commence par la découpe d'une section de l'échantillon à l'aide d'une microtrancheuse Struers (Accutom-50 ou Secotom-50). Les sections étudiées sont ensuite enrobées à chaud dans une résine

thermodurcissable grâce à une presse (Metapress) afin de faciliter leur préparation ultérieure. Le polissage mécanique des échantillons a été fait sur une polisseuse Buehler Metaserv avec des papiers abrasifs de carbure de silicium de granulométrie décroissante (et grade croissant) : 320, 600, 1000, 1200, 2400, 4000. On évite les rayures et la dégradation du graphite en polissant selon deux directions perpendiculaires pour chaque papier. L'étape de finition se fait sur une polisseuse Tegrapol 21 de Struers en utilisant une suspension d'alumine (granulométrie : 0,05 μm) sur un disque feutré. Les échantillons sont ensuite nettoyés dans un bécher contenant de l'éthanol et placés dans un bain à ultrasons pendant environ 1 minute pour éliminer des particules qui auraient pu rester accrochées. Les échantillons sont enfin rincés à l'éthanol puis séchés avant les observations au microscope optique.

Afin de distinguer les différentes phases présentes dans les échantillons, des attaques chimiques ont parfois été effectuées dont la plus courante est l'attaque au Nital. Il s'agit d'un mélange d'acide nitrique (entre 2 et 5% volumique) et d'éthanol qui permet de révéler les phases contenant diverses quantités de carbone. L'échantillon poli est trempé pendant 5 secondes dans la solution de Nital puis pendant 10 secondes dans de l'eau avant d'être séché et observé.

Différents microscopes optiques ont été utilisés : un microscope Olympus PMG3 et un microscope Nikon. Ces appareils ont 5 objectifs permettant de grossir entre 5 et 100 fois les zones observées. Ils sont équipés d'un polariseur, d'un analyseur et de systèmes permettant l'observation en champ sombre, en transmission et en contraste interférentiel de Nomarski. Les microscopes sont reliés à des ordinateurs pour la visualisation et l'acquisition d'images numériques.

Les images numériques issues d'observations au microscope optique ont été analysées avec le logiciel ImageJ pour la mesure des dimensions caractéristiques des précipités et de leur distribution. Pour déterminer les dimensions moyennes des précipités, une moyenne des valeurs obtenues sur quatre images prises au même grossissement a été faite.

IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'observer à une échelle plus fine la microstructure de nos alliages, un microscope électronique à balayage LEO 435 VP a été utilisé. Cet appareil est équipé de 3 détecteurs différents :

- Détecteur à électrons secondaires permettant de visualiser la topographie de l'échantillon
- Détecteur à électrons rétrodiffusés pour visualiser les contrastes chimiques
- Spectromètre à dispersion en énergie des rayons X (diodes Si-Li) pour analyser les éléments chimiques présents dans la zone étudiée.

La plupart des échantillons observés ont subi la même préparation que celle utilisée au microscope optique. Afin de mettre en évidence la structure tridimensionnelle du graphite, quelques échantillons ont subi une attaque profonde à l'eau régale. Pour cela, ils ont été placés dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique ($\text{HNO}_3/\text{HCl} = 1/3$) pendant 15 minutes à température ambiante, nettoyés dans une solution d'acide fluorhydrique dilué dans de l'éthanol (5% HF) puis rincés dans un bécher d'éthanol placé dans un bac à ultrasons.

Dans certains cas, le graphite a été extrait de la matrice par dissolution de celle-ci en plaçant l'échantillon de fonte dans de l'acide chlorhydrique (concentré à 37%) à 50°C selon la procédure décrite par Purdy et Audier [47]. La durée de l'attaque dépend du volume de l'échantillon à dissoudre. Au cours de la dissolution de la matrice, une couche de graphite reste accrochée sur la surface de l'échantillon qui est raclée régulièrement. Le graphite, sous forme de poudre, décante au fond du bécher. À la fin de la dissolution, la solution restante est diluée, filtrée et séchée pour récupérer le graphite qui est ensuite déposé sur du papier adhésif conducteur pour les observations au MEB.

IV.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission associée à la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X a permis d'obtenir des informations structurales et chimiques. Différents modes ont été utilisés : l'imagerie classique (champ clair), la diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) et l'imagerie haute résolution ou en franges de réseau spécifique aux matériaux carbonés.

IV.3.1. Préparation des échantillons

Plusieurs techniques de préparation des lames ont été employées lors de cette étude. La technique la plus utilisée est celle de l'amincissement mécanique de l'échantillon suivie par une abrasion ionique. Pour commencer, une lame d'environ 0,5 mm d'épaisseur est prélevée à partir d'un échantillon massif. Cette lame est polie avec des papiers de carbure de silicium jusqu'au grade 4000 sur chaque face afin d'atteindre une épaisseur d'environ 100 μm . Des disques de 3 mm de diamètre (taille adaptée au porte-échantillon du MET) sont poinçonnés à partir de la lame amincie. Les disques sont ensuite collés sur un support métallique et subissent une étape de cuvetage. L'appareil utilisé est une cuvetteuse South Bay Technology 515 et le liquide abrasif est une suspension diamantée Escil (3 μm). La durée du cuvetage dépend de l'épaisseur initiale du disque sachant que l'objectif est d'atteindre une épaisseur en fond de cuvette comprise entre 20 et 30 μm . Cette valeur est déterminée en mesurant le diamètre de la cuvette. Le disque cuveté est ensuite placé dans un appareil d'amincissement ionique (Precision ion polishing system ou PIPS 691 de Gatan). Des faisceaux d'ions argon produits par deux canons indépendants avec des angles d'incidence pouvant varier entre $+10^\circ$ et -10° abrasent le fond de la cuvette jusqu'à trouser l'échantillon. Les bords du trou sont généralement suffisamment fins pour être transparents aux électrons et être observés au MET. Lors des étapes préalables de préparation des échantillons (découpe, poinçonnage et autres...), il est important que les précipités à étudier soient situés aux bords du trou.

L'ultramicrotomie a été utilisée pour préparer des lames MET contenant du graphite extrait de fontes. Différentes formes de graphite ont été extraites de fontes selon le protocole décrit précédemment. Les poudres récupérées ont été envoyées à Mme Danièle Laub, responsable de la préparation des échantillons MET au Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique (CIME) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Elle a enrobé ces poudres dans une résine époxy qui durcit à 60°C en plusieurs heures. L'échantillon est ensuite placé dans un ultramicrotome effectuant des coupes à l'aide d'une lame diamantée. Les coupes, d'épaisseur comprise entre 50 et 100 nm, sont récupérées à l'aide de grilles de cuivre à membrane de carbone à trous pour être observées au MET. Les échantillons sont suffisamment fins pour être transparents aux électrons, mais la structure des précipités de graphite peut être détériorée par le passage du couteau diamanté.

Des lames MET ont aussi été préparées en utilisant un faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam ou FIB) qui permet de choisir la zone d'étude. Elles ont été préparées par différents fournisseurs : JEOL, ZEISS et FEI. En pratique, une colonne FIB est montée sur un MEB classique permettant ainsi l'observation de l'échantillon au cours de la préparation. La technique « in-situ lift out » a été utilisée. La première étape consiste à déposer une bande de platine sur la surface de l'échantillon pour repérer la zone d'intérêt et la protéger de l'abrasion ultérieure réalisée avec des ions gallium. Le courant utilisé pour cette étape est de 100 pA pendant 10 minutes. Ensuite de la matière est enlevée par attaque ionique « grossière », en creusant verticalement de part et d'autre de la zone recouverte par le platine (courant de 60 nA, 15 minutes par face) suivie d'une attaque moyenne (3 nA pendant 10 minutes sur chaque face). Lorsque l'on a suffisamment creusé, l'échantillon est tourné par rapport au faisceau d'ions et les bords de la lame sont coupés en utilisant une abrasion à 1 nA pendant 15 minutes sur chaque face. Un système appelé nanomanipulateur est approché de la lame qui est fixée sur ce système pour être extraite. La lame subit ensuite une dernière étape d'amincissement (3 nA pendant 10 minutes sur chaque face) puis est fixée sur un support à l'aide d'un dépôt de platine. Cette dernière a en général une épaisseur homogène qui permet une observation de la totalité de la lame au MET. Cependant, cette méthode nécessite une personne expérimentée à l'utilisation de la technique FIB pour la préparation de différents types de matériaux afin d'éviter que l'épaisseur de la lame ne soit trop importante ou qu'elle ne soit contaminée par un dépôt de gallium.

IV.3.2. Descriptif général de la technique

Le pouvoir de résolution des microscopes¹ est limité entre autres par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les électrons ont une longueur d'onde beaucoup plus faible que celle des photons (utilisés en microscopie optique). L'utilisation de microscopes électroniques permet d'accéder à de très faibles résolutions ponctuelles (de l'ordre de 1 Å). Le principe de base de la microscopie électronique en transmission est d'éclairer un échantillon avec un faisceau d'électrons et de créer une image par le biais de la lentille objectif. De façon schématique, un microscope électronique en transmission est constitué d'un système d'illumination (canon à électrons) et d'un système de lentilles : les lentilles condenseur, une lentille objectif, qui forme la première image, et des lentilles de grandissement.

¹ Pouvoir de résolution : la plus petite distance entre deux points d'un objet dont les images peuvent être séparées

Le faisceau d'électrons est produit par un canon. Les canons les plus fréquemment utilisés sont des canons à émission thermoïonique à filaments de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Ces filaments sont chauffés à haute température (entre 1600°C et 2400°C) sous vide, et émettent des électrons. Ces derniers sont accélérés par une tension d'accélération. A ces températures, les électrons se déplacent très rapidement dans le matériau et une partie d'entre eux est éjectée à partir de la pointe du filament. D'autres canons utilisent le principe d'émission par effet de champ (Field Emission Gun ou FEG). Les électrons sont extraits de la source ponctuelle acérée par effet tunnel.

Les électrons produits par le canon sont centrés sur l'axe optique par un système de bobines défectrices et focalisés sur l'échantillon par un système de lentilles condenseurs. La lentille objectif dans laquelle l'échantillon est introduit reconstitue une image intermédiaire ($\times 100$ environ) en combinant les faisceaux diffractés et transmis par l'échantillon. C'est la première lentille de grandissement qui détermine la qualité du microscope. Les autres lentilles (intermédiaires et de projection) agrandissent cette image intermédiaire et la projettent sur l'écran d'observation. Le courant dans ces lentilles est réglable et en particulier, en modifiant le courant de la lentille intermédiaire (ou de diffraction) on peut observer l'image de l'objet ou son diagramme de diffraction.

Un diaphragme situé après les lentilles condenseur permet de modifier l'ouverture angulaire du faisceau. Le diaphragme de contraste, placé dans le plan focal de l'objectif, limite le nombre de faisceau diffractés qui participent à l'image. Le diaphragme de sélection d'aire qui est situé dans le plan focal image de la lentille intermédiaire (ou de diffraction) permet de choisir la zone de l'objet dont on veut obtenir le diagramme de diffraction.

L'imagerie en mode franges de réseau, qui permet de résoudre les plans atomiques, a été utilisé pour effectuer des observations à fort grandissement. Pour cela, le diaphragme objectif est placé dans le plan focal de la lentille objectif, qui contient la diffraction, permettant ainsi de sélectionner les faisceaux diffractés par la famille de plans réticulaires que l'on veut observer ainsi que le faisceau transmis. Les faisceaux transmis et diffractés interfèrent pour donner une image de franges périodiques dont l'orientation et la période reproduisent celles des plans observés. La visualisation des plans (0001) du graphite par ce mode d'imagerie permet de mettre en évidence l'orientation du graphite, d'éventuelles distorsions ou encore des défauts structuraux.

IV.3.3. Conditions particulières d'observation

Les observations effectuées à l'aide de la microscopie électronique en transmission des matériaux étudiés dans nos travaux demandent des précautions particulières. En effet, d'une part les matériaux carbonés peuvent subir des dégâts d'irradiation par le faisceau d'électrons et d'autre part, les échantillons de fonte sont magnétiques².

La nanostructure des matériaux carbonés est sensible à l'irradiation par des particules énergétiques telles que les électrons du MET, accélérés jusqu'à quelques centaines de kilovolts. Ainsi, le faisceau électronique peut induire des dégâts au niveau de la structure du graphite qui peuvent être observées par imagerie en franges de réseau. En étant conscients de ces phénomènes, certaines précautions ont été prises pour les limiter. Pour les observations en haute résolution, nous avons utilisé un diaphragme condenseur de diamètre faible permettant de réduire la taille de la zone éclairée pour limiter l'endommagement de l'échantillon.

Lorsqu'un échantillon est placé dans le microscope, il se retrouve au sein du champ magnétique de la lentille objectif. Celui-ci interagit avec le champ magnétique de l'échantillon qui peut dévier le faisceau d'électrons le traversant, ce qui ajoute une aberration sur les images et qui se déplacent lors de la mise au point. Ainsi, avant d'introduire l'échantillon dans le microscope, il faut vérifier que l'on est à faible grandissement (c'est-à-dire Low Mag), c'est-à-dire que le champ magnétique de la lentille objectif, dans lequel est introduit l'échantillon est faible. Une façon de contourner ce problème est de réduire la masse magnétique de l'échantillon. Pour cela, nous avons essayé de préparer les lames les plus fines possibles lorsqu'elles étaient préparées par amincissement mécanique et abrasion ionique. Au cours de nos travaux, l'étude est basée sur le graphite et non sur la matrice riche en fer. Ainsi, d'autres techniques de préparation, permettant d'avoir essentiellement du graphite dans les lames minces, telles que le FIB ou l'ultramicrotomie ont été utilisées dans la mesure du possible et en particulier pour faire de l'imagerie en haute résolution.

² La ferrite est ferromagnétique à basse température.

IV.3.4. Microscopes utilisés

Plusieurs microscopes électroniques en transmission du service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier ont été utilisés :

Le JEOL-JEM 1400 a une tension d'accélération de 120 kV et est équipé d'un canon à émission thermoïonique (filament LaB₆). Ce microscope est facilement accessible et permet de réaliser des images en mode conventionnel à des grossissements modérés ainsi que de la diffraction électronique. La tension d'accélération plus faible permet d'étudier en détail les matériaux carbonés avec une moindre dégradation de leur structure par le faisceau d'électrons. Ce microscope est équipé d'un porte-objet à 5 échantillons et est souvent utilisé pour observer plusieurs échantillons afin de choisir les meilleurs pour des observations ultérieures en haute résolution (au JEOL-2100).

Le JEOL-JEM 2010 a une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'un canon à émission thermoïonique en hexaborure de lanthane (LaB₆). Cet appareil a été utilisé pour faire de l'imagerie conventionnelle en champ clair, de la diffraction électronique et des analyses EDX ponctuelles. Les images prises avec cet appareil sont récupérées à l'aide de films photographiques.

Le JEOL-JEM 2100F a une tension d'accélération de 200 kV et est équipé d'un canon à effet de champ. L'avantage par rapport aux canons à émission thermoïonique est qu'il fournit une brillance plus importante et une taille de source virtuelle plus faible. Cet appareil a permis de faire de l'imagerie en mode haute résolution pour effectuer de l'imagerie en franges de réseau et des analyses EDX avec une taille de sonde réduite par rapport au JEM-2010. En utilisant le JEOL 2100F, des informations concernant la cristallinité et la composition chimique locale des précipités de graphite ont pu être obtenues.

La technique de cartographie d'orientation cristallographique automatisée (ACOM) a été utilisée sur un microscope JEOL JEM-3010 au laboratoire de Sciences et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP, Grenoble). Ce microscope, qui travaille à 300 kV, est équipé d'un système de pilotage du faisceau, d'acquisition et d'indexation automatique des clichés de diffraction.

IV.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) a été utilisée pour analyser la distribution des éléments à la surface des échantillons. Les analyses ont été réalisées au département Science et Analyse des Matériaux du Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann à Belvaux (Luxembourg). Le principe de ces analyses est de bombarder la surface des échantillons à étudier avec un faisceau d'ions. Les éléments en surface sont ionisés et les ions sont accélérés vers un spectromètre de masse qui permet de les identifier en fonction de leur masse (rapport masse/charge). L'appareil utilisé est une version modifiée de l'IMS-6f de CAMECA dans lequel une source d'ions Ga^+ (LMIG) Orsay Physics a été installée.

V. Conclusions

Les différentes techniques qui viennent d'être présentées nous ont permis, au cours de nos travaux, de caractériser les différentes formes de graphite issues de fontes industrielles ou synthétiques à différentes échelles :

- L'échelle mésoscopique est celle qui permet de différencier les morphologies du graphite (par exemple au microscope optique)
- L'échelle microscopique permet de voir certaines caractéristiques structurales du graphite (par exemple en microscopie électronique à balayage ou en transmission à faible grandissement).
- L'échelle nanoscopique permet la visualisation de caractéristiques structurales à l'échelle du nanomètre en utilisant l'imagerie en franges de réseau au microscope électronique en transmission.

Ces termes seront employés dans les chapitres suivants pour se référer aux différentes échelles de caractérisation du graphite.

3. Caractérisation microstructurale du graphite dans des fontes industrielles

Dans ce chapitre seront présentés les résultats des caractérisations microstructurales de différentes formes de graphite trouvées dans des fontes industrielles. Ceci permettra d'identifier les spécificités de chacune de ces formes de croissance et de comprendre quelles conditions d'élaboration les provoquent (éléments d'addition, vitesses de refroidissement). Les observations effectuées au microscope électronique en transmission seront particulièrement utilisées puisque cette technique permet non seulement de visualiser ces précipités à une échelle très fine mais aussi d'avoir des informations sur leur cristallographie et leur composition chimique grâce à la diffraction électronique et à la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX).

I. Graphite sphéroïdal

Une fonte à graphite sphéroïdal (fonte 10F2 présentée au chapitre 2) a été utilisée pour étudier la structure du graphite à l'état brut de coulée. Il s'agit d'une fonte ferritique sphéroïdisée par un traitement au magnésium dont la composition est la suivante :

Alliage	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Sn	Sb	Ti	F/P
10F2	3.64	2.05	0.11	0.033	0.015	0.037	0.04	---	---	---	100/0

Tableau 4 : Composition de la fonte à graphite sphéroïdal étudiée

Une analyse avec le logiciel ImageJ de 4 images obtenues au microscope optique a permis de déterminer que les précipités de graphite sphéroïdal de cet alliage ont un diamètre moyen de 19 μm et une densité surfacique de 400 mm^{-2} . Les sphéroïdes présentent une bonne nodularité et aucune forme de graphite dégénéré n'a été observée dans cet échantillon. L'observation au microscope optique en lumière polarisée permet de mettre en évidence une certaine structure interne dans le graphite. Ainsi, comme le montre la Figure 22 le sphéroïde semble être divisé en plusieurs domaines relativement vastes s'élargissant du centre à la périphérie, et qui s'éclairent ou s'éteignent en fonction de la direction de polarisation de la lumière.

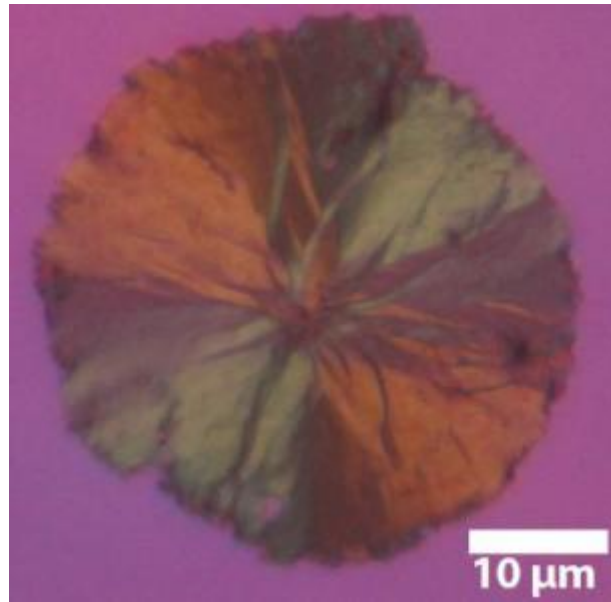


Figure 22 : Micrographie d'un sphéroïde de graphite observé au microscope optique en lumière polarisée

Ceci s'explique par le fait que le graphite a une structure cristallographique anisotrope et présente une biréfringence : l'indice de réfraction dépend de la direction de polarisation de la lumière. Une différence de l'intensité réfléchie entre deux zones traduit une différence d'orientation dans le cristal. L'observation de la Figure 22 indique donc qu'un sphéroïde de graphite est constitué de plusieurs domaines d'orientation, appelés secteurs, et on peut noter que des domaines diamétralement opposés sont éclairés de façon identique. L'observation de précipités de graphite en lumière polarisée donne ainsi de premières indications sur leur structure interne [66].

La structure tridimensionnelle du graphite sphéroïdal issu de cette fonte a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Pour cela, la matrice riche en fer a été dissoute par des acides selon les procédures décrites dans le chapitre 2. Le graphite sphéroïdal récupéré sous forme de poudre a été déposé sur du papier adhésif conducteur pour l'observation au microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats montrent que la surface des sphéroïdes est irrégulière (Figure 23) présentant des excroissances sous forme de feuillets recouvrant en partie la surface du sphéroïde. Les mêmes caractéristiques ont été observées en utilisant différents acides, en sorte que l'on peut supposer qu'elles ne sont pas dues à la procédure d'extraction mais qu'il s'agit bien de caractéristiques propres aux précipités de graphite.

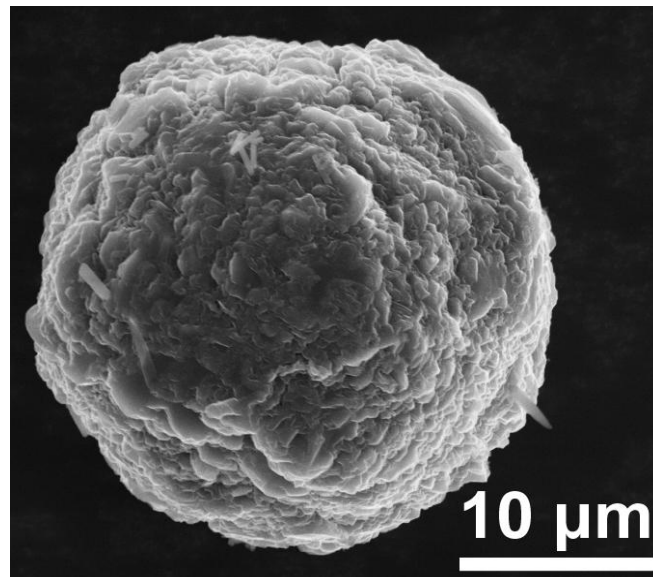


Figure 23 : Image MEB d'un sphéroïde de graphite extrait d'une fonte par dissolution de la matrice

I.1. Lames préparées au PIPS

Afin d'étudier la microstructure de ces précipités, des lames minces ont été préparées à partir d'échantillons massifs de fonte pour des observations en microscopie électronique en transmission. Les échantillons de départ ont été polis puis amincis par abrasion ionique au PIPS comme explicité dans la procédure décrite dans le chapitre 2. La Figure 24 est un montage d'images prises au JEOL 2010 (200 kV) qui montre la section d'un sphéroïde de graphite d'environ 9 µm de rayon.

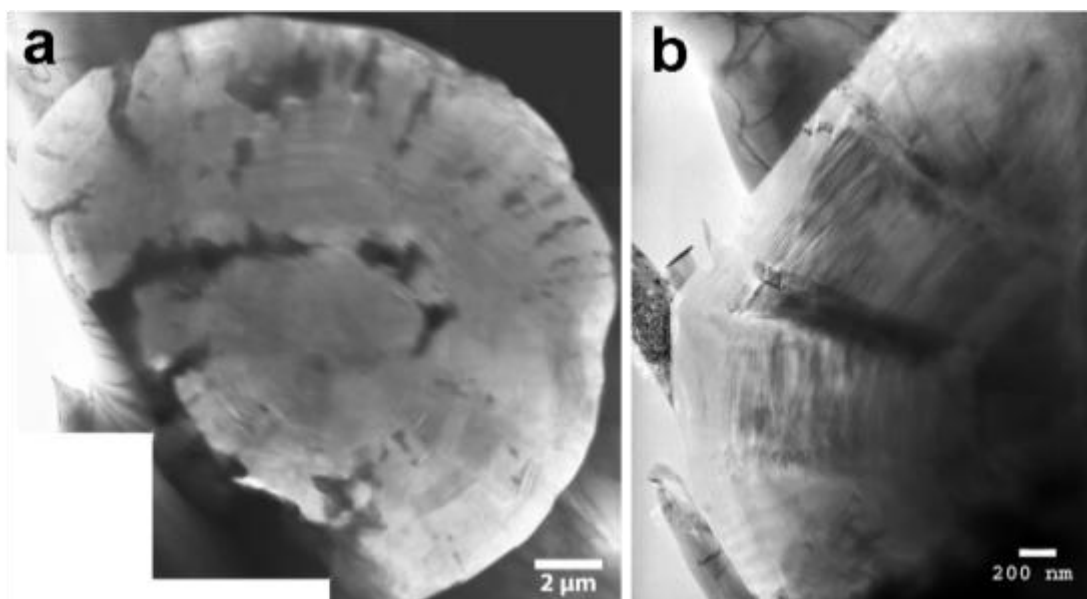


Figure 24 : Montage d'images MET en champ clair montrant un sphéroïde de graphite (a) et observation de secteurs à sa périphérie (b)

La partie claire à gauche de l'image est le trou fait au PIPS (voir chapitre 2) et la partie sombre à droite de l'image est la matrice riche en fer. Le sphéroïde de graphite présente des zones de contraste sombre qui se sont révélées par analyse EDX être riches en fer et silicium et correspondent à des inclusions et à des pénétrations de la matrice. Le sphéroïde présente une structure en secteurs, dont les limites peuvent être repérées par les changements d'orientation des lignes de contraste. Cette délimitation est plus facilement visible dans les zones relativement fines, proches du trou, comme l'extrémité supérieure gauche de la Figure 24a dont un agrandissement est présenté en Figure 24b.

Les secteurs apparaissent comme des zones où le graphite est empilé avec l'axe c globalement parallèle au rayon du sphéroïde. Le passage d'un secteur à un autre peut être repéré par le changement d'orientation de l'axe c du graphite ainsi qu'illustré par la Figure 25. L'image de la Figure 25a montre une interface entre deux secteurs et le cercle blanc représente la taille du diaphragme de sélection d'aire de 250 nm de diamètre. Le diaphragme a été positionné à l'interface entre les deux secteurs afin de récupérer le signal diffracté des deux zones. Le cliché de diffraction (Figure 25b) montre ainsi deux directions $[0001]$, correspondant aux orientations des axes c des deux secteurs. L'angle entre ces deux directions peut être mesuré directement sur le cliché de diffraction et a dans ce cas une valeur de 31° .

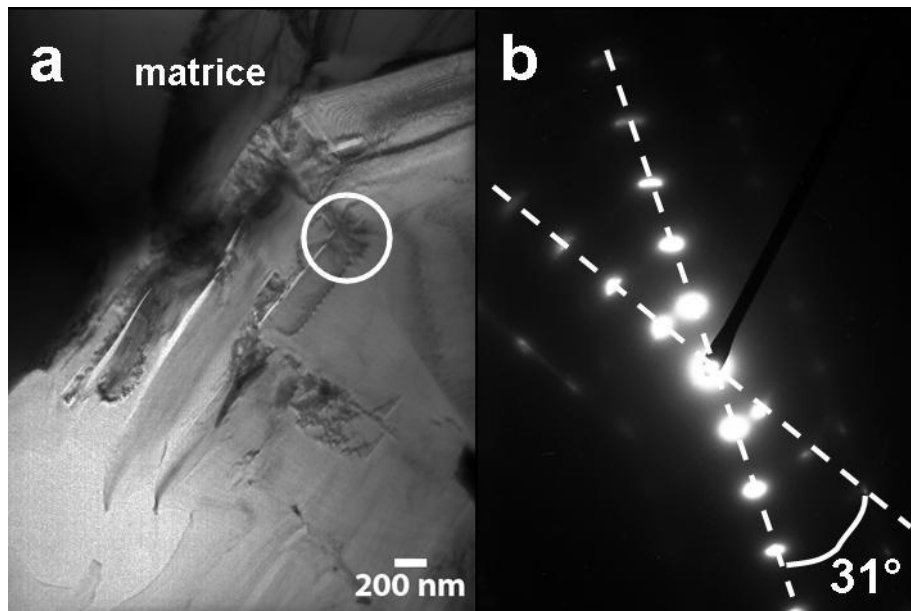


Figure 25 : Image en champ clair de l'interface entre deux secteurs dans un sphéroïde de graphite et cliché de diffraction correspondant

Les angles entre les directions $[0001]$ de différents secteurs ont été mesurés (16 mesures). La majorité des valeurs sont comprises entre 10° et 15° , 20 et 22° et 29 et 30° , mais des valeurs plus élevées allant jusqu'à 53° ont été observées de façon ponctuelle.

D'autre part, plusieurs clichés de diffraction ont été pris en suivant la direction radiale au sein d'un même secteur afin de visualiser l'évolution de la direction [0001]. La Figure 26 montre une zone où de telles mesures ont pu être réalisées sur une distance d'environ $2\ \mu\text{m}$ le long d'un rayon du sphéroïde. Les diffractions électroniques ont été prises en décalant successivement un diaphragme de sélection d'aire de $250\ \text{nm}$ de diamètre. En comparant un à un les clichés de diffraction successifs il a été montré que les axes c sont désorientés les uns par rapport aux autres (zones 1-2 et 3-4 de la Figure 26). Ceci a été observé régulièrement et les angles de désorientation mesurés étaient compris entre 6° et 12° avec un maximum à 10° . Ceci est en accord avec des observations trouvées dans la littérature [52, 67]. Cependant, certaines zones ne présentent aucune désorientation relative telle que celle indiquée par la flèche sur la Figure 26.

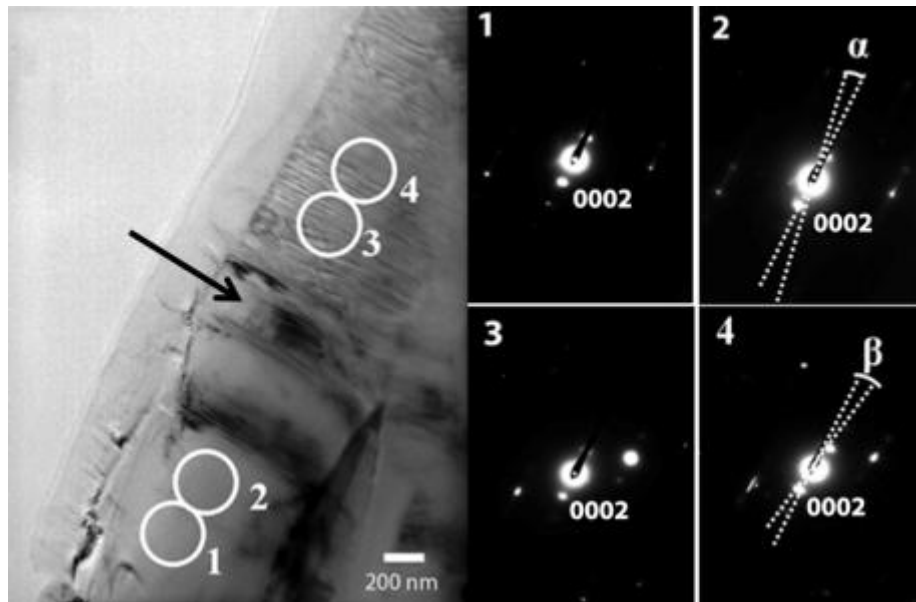


Figure 26 : Micrographie en champ clair d'un secteur dans un sphéroïde de graphite et clichés de diffraction montrant des zones désorientées

Ces observations permettent de décrire un secteur comme un empilement de plaquettes graphitiques dont les axes c sont orientés parallèlement au rayon du sphéroïde. Ces plaquettes sont constituées d'empilements de plans de graphène et peuvent être considérées comme des briques élémentaires de croissance. Par la suite, elles seront appelées blocs de croissance (BC) pour rappeler la terminologie définie pour d'autres matériaux carbonés [6]. Les angles observés au sein d'un secteur tels les angles α et β en Figure 26, sont des rotations autour de l'axe c et correspondent aux défauts d'empilement entre ces BC.

En raison du caractère aléatoire de la préparation, les observations ont souvent été limitées à la périphérie des sphéroïdes. Cependant, dans un des échantillons, une zone proche du centre du sphéroïde a pu être étudiée. Comme le montre la Figure 27a, il s'agit d'un sphéroïde de graphite partiellement déchiré par la préparation.

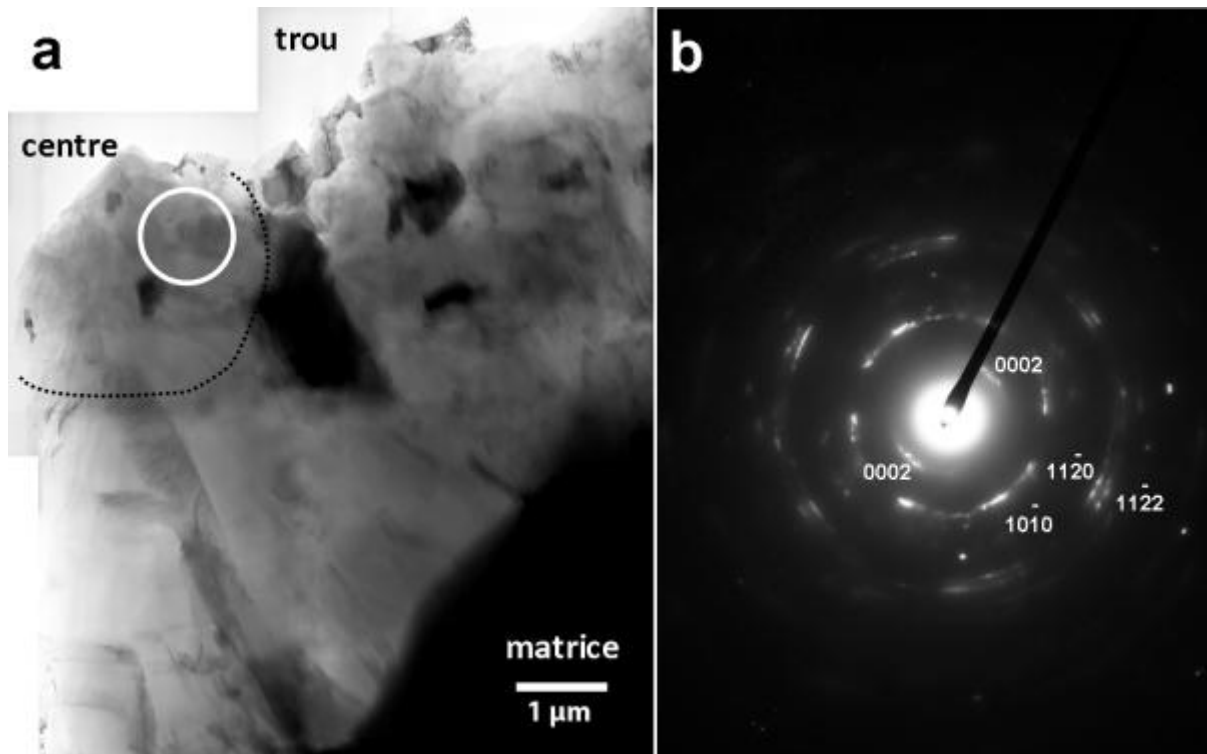


Figure 27 : Image en champ clair d'un sphéroïde de graphite partiellement déchiré par le PIPS proche de son centre (a) et diffraction électronique prise dans la zone centrale (b)

La partie supérieure de la figure correspond au trou fait par abrasion ionique. La zone proche du centre du sphéroïde a été repérée grâce à des pointillés. Des clichés de diffraction pris en sélectionnant des aires avec un diaphragme de 250 nm de diamètre ont montré plusieurs orientations du graphite dans la zone centrale. Afin de mieux illustrer ceci, le cliché de la Figure 27b a été pris dans cette même zone, avec un diaphragme de sélection d'aire de 1 µm de diamètre. Le cliché tend vers celui d'un polycristal dans lequel les spots discrets de chaque orientation s'ajoutent pour faire apparaître des anneaux. Ceci suggère que les zones proches du centre du sphéroïde ont une structure polycristalline, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de briques de croissance de plus faible dimension.

Cette structure polycristalline a aussi été observée à l'extrême périphérie de certains sphéroïdes. La Figure 28 montre un sphéroïde de graphite avec une structure interne en secteurs telle que nous l'avons décrite précédemment, présentant une couronne dont la

structure semble moins bien définie. Les clichés de diffraction pris dans cette zone sont différents de ceux pris au cœur des secteurs puisque plusieurs orientations de l'axe c sont identifiées. Il peut donc en être conclu que les BC de cette zone sont de plus faible dimension. Cette différence structurale peut être liée aux modes de cristallisation qui mettent en jeu des phénomènes différents, le cœur du sphéroïde se formant lors de l'étape de solidification alors que la périphérie du sphéroïde a probablement été formée à l'état solide par la décomposition de la matrice.

Ces observations ont mis en évidence des caractéristiques intéressantes du graphite sphéroïdal. Afin d'approfondir la compréhension de la structure de ces précipités, il a semblé intéressant d'utiliser un microscope plus performant et de s'affranchir du magnétisme de nos échantillons. En effet, le magnétisme du fer de la matrice perturbe les réglages du microscope (bobines électromagnétiques) empêchant ainsi l'obtention d'images de bonne qualité à des grossissements importants. Pour éviter ces difficultés, un microscope avec canon à émission de champ (JEOL 2100) a été utilisé et des échantillons sans matrice ont été préparés par différentes techniques (voir chapitre 2).

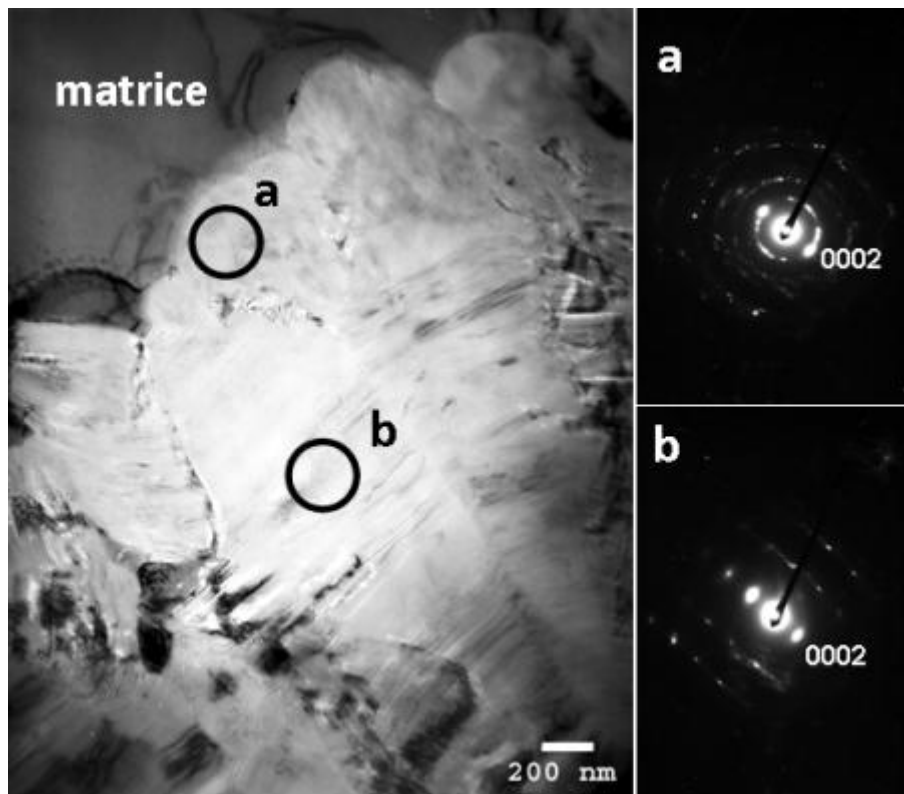


Figure 28 : Micrographie d'un sphéroïde de graphite et diffractions électroniques prises en périphérie (a) et dans un secteur (b)

I.2. Lames préparées par FIB

Des lames minces ont été préparées à l'aide du FIB en utilisant la technique de « lift-out ». Une des lames s'est avérée propice à une étude approfondie, elle correspond à une section diamétrale d'un sphéroïde de graphite prélevée dans un échantillon de la fonte 10F2. La Figure 29a montre le sphéroïde repéré sur la section métallographique et la Figure 29b montre l'endroit du prélèvement lors de la préparation. Une fois que la lame a été amincie, celle-ci a été soudée avec du platine sur un porte-échantillon en molybdène (Figure 29c).

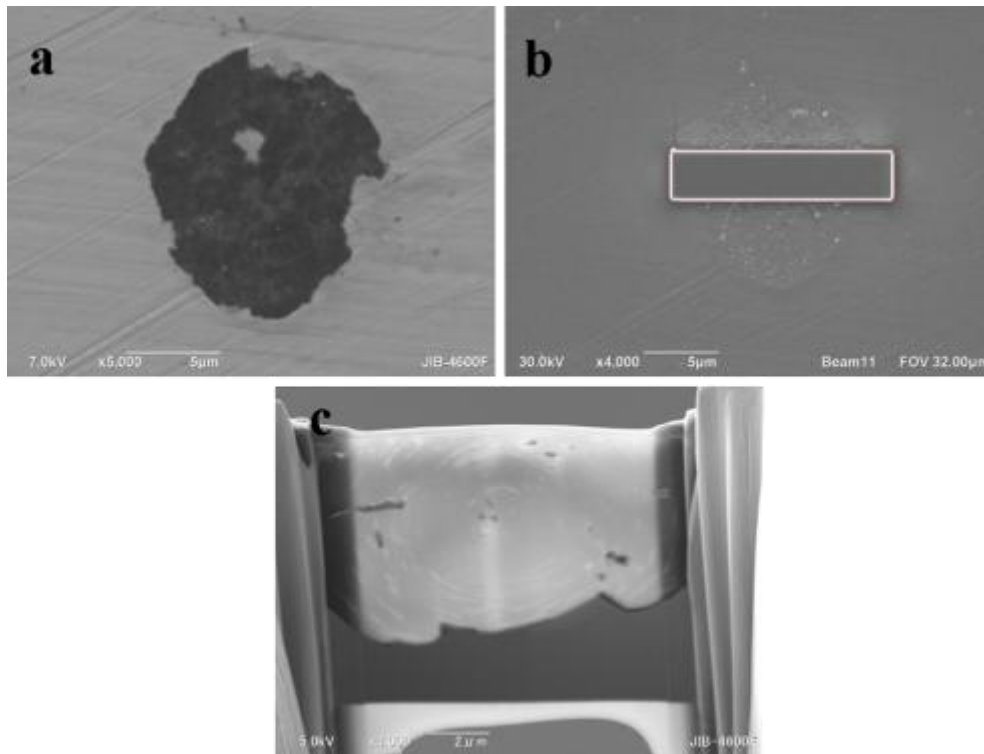


Figure 29 : Images MEB prises lors de la préparation de la lame FIB : section du sphéroïde (a), zone de prélèvement (b), lame soudée au porte échantillon (c)

Le montage d'images obtenues par microscopie électronique en transmission (Figure 30) présente une vue d'ensemble de la lame, c'est-à-dire de la section du nodule (dimension : $10\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$).

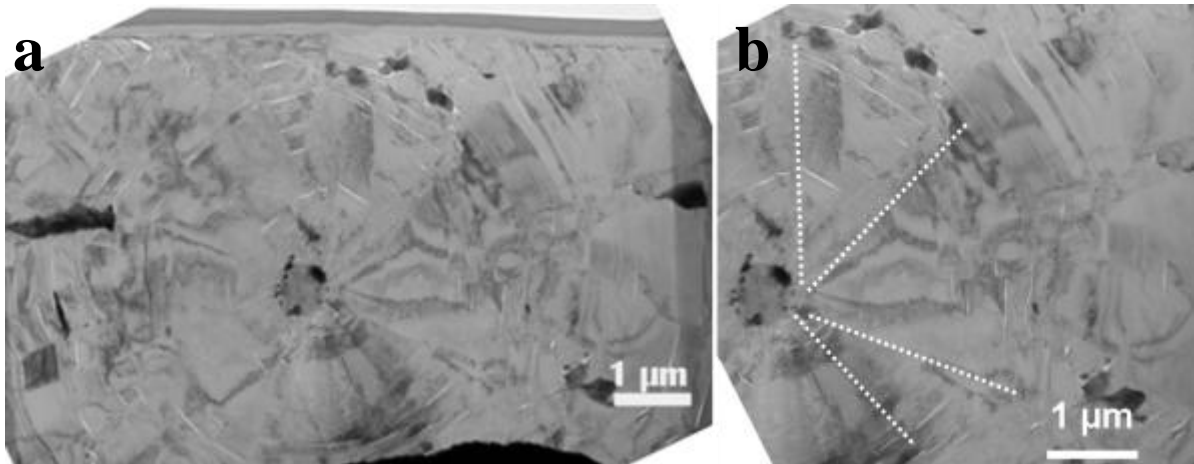


Figure 30 : Montage d'images MET en champ clair d'une section FIB d'un sphéroïde de graphite (a) et visualisation des secteurs (b)

Les caractéristiques observées sur les échantillons préparés au PIPS sont retrouvées dans cet échantillon. Ainsi, le centre de la lame présente une zone de contraste sombre à partir de laquelle rayonnent des secteurs de graphite, au sein desquels sont présentes des inclusions. Les paragraphes suivants décrivent de façon détaillée les différentes zones de cet échantillon.

Centre du sphéroïde

Au centre de cette lame, une zone d'environ 1 μm de diamètre ayant un contraste sombre est observée. Cette zone correspond probablement au centre du sphéroïde. Son contraste n'est pas homogène ce qui suggère que la composition n'est pas homogène dans toute la zone. Des particules de 100 à 300 nm sont visibles autour de cette zone centrale et apparaissent en noir. Des analyses EDX (Figure 31) montrent qu'elles contiennent du magnésium, du fer, du silicium, du calcium, de l'oxygène, du lanthane et du bismuth. On peut remarquer que la partie centrale du germe ne contient que très peu de fer (0,23 et 0,17% atomique d'après les analyses 7 et 8 de la Figure 31) et celui-ci se retrouve en périphérie du germe, souvent associé au silicium. La présence de magnésium, lanthane et bismuth (analyses 4 et 6) suggère qu'il s'agit ici de résidus de particules d'inoculant partiellement dissoutes.

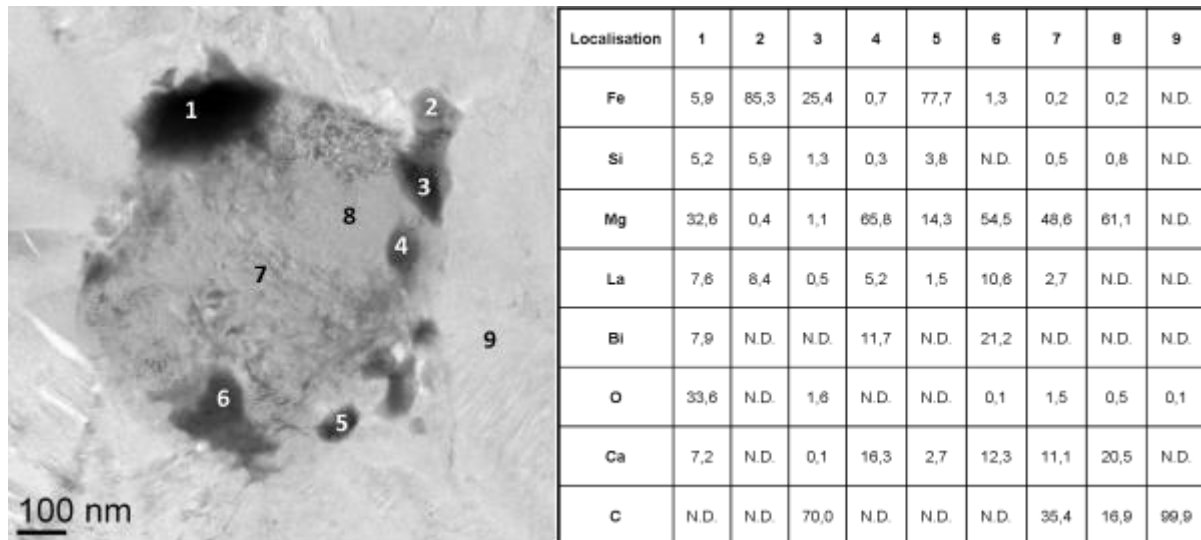


Figure 31 : Analyses EDX réalisées à différents endroits du germe (en % atomique, N.D. : non détecté)

Les éléments autres que le fer et le silicium sont issus des différents traitements effectués lors de l'élaboration de la fonte (inoculation, sphéroïdisation) et on peut considérer que cette zone correspond à un germe de graphite. Les spectres EDX ont également montré la présence d'autres éléments qui n'ont pas été pris en compte lors de la quantification : le Cu qui provient du porte-objet du microscope, le Ga de la préparation par FIB et le Mo du porte-échantillon sur lequel a été soudée la lame. Ce dernier empêche d'ailleurs la détection du soufre en EDX car les raies L du molybdène se superposent aux raies K du soufre. Afin de détecter cet élément, la lame aurait dû être fixée sur un autre type de support.

Développement des secteurs et formation du sphéroïde

En se basant sur l'hypothèse que la zone centrale est bien le germe du sphéroïde de graphite, on peut imaginer une séquence de formation du graphite sphéroïdal. Ainsi, on observe sur la Figure 32 des zones d'orientations différentes s'élargissant avec la distance au germe correspondant à des secteurs de largeurs différentes. Deux secteurs adjacents sont ainsi bien visibles dans la partie supérieure droite de l'image qui ont une largeur d'environ 200 nm à la base (zone en contact avec le germe). Sur la zone matérialisée par un cercle sur la Figure 32, les changements d'orientation sont plus fréquents ce qui résulte en des secteurs de plus faibles dimensions. La diffraction électronique de cette zone montre les orientations de l'axe c des différents secteurs.

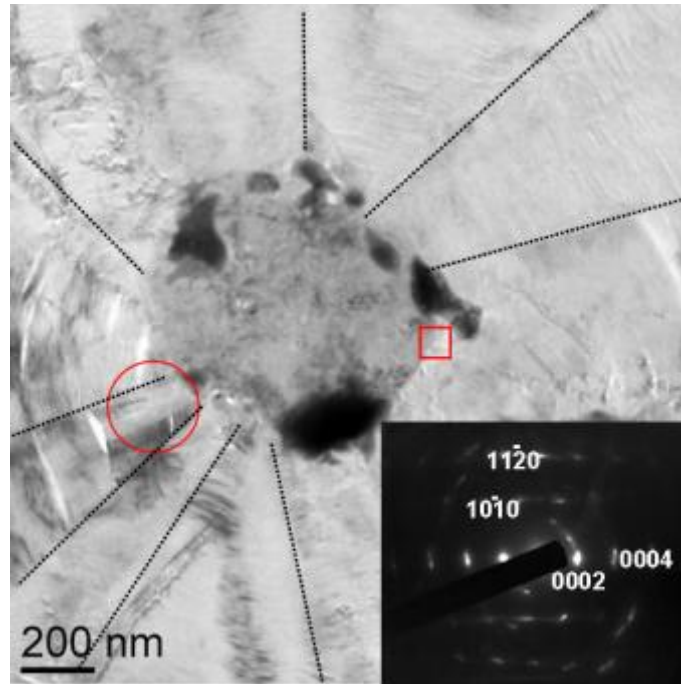


Figure 32 : Image MET en champ clair de secteurs autour du germe et diffraction montrant les orientations c de plusieurs secteurs

La Figure 33 a été prise sur le carré rouge de la Figure 32 et montre que les plans (0001) du graphite sont incurvés à proximité du germe dans la partie inférieure droite de l'image.

La germination n'a probablement pas eu lieu sur toute la surface de la particule ce qui pourrait expliquer la différence de taille des secteurs. La croissance autour du germe forme des zones de graphite bien empilé qui subissent régulièrement des changements d'orientation par la courbure des plans (0001). Lorsque la croissance se poursuit, des secteurs se développent sous forme de cônes en s'élargissant au fur et à mesure que le rayon du sphéroïde augmente, formant ainsi la structure en éventail du graphite sphéroïdal. Les secteurs adjacents n'ont pas la même orientation et, en particulier, leurs axes c ne suivent pas les mêmes directions. Par conséquent, les interfaces entre secteurs doivent présenter des caractéristiques particulières pour concilier deux orientations différentes. Ainsi, une image en haute résolution prise à l'interface entre deux secteurs présente une zone de courbure des plans (Figure 34) qui accommodent les désorientations entre ces secteurs.

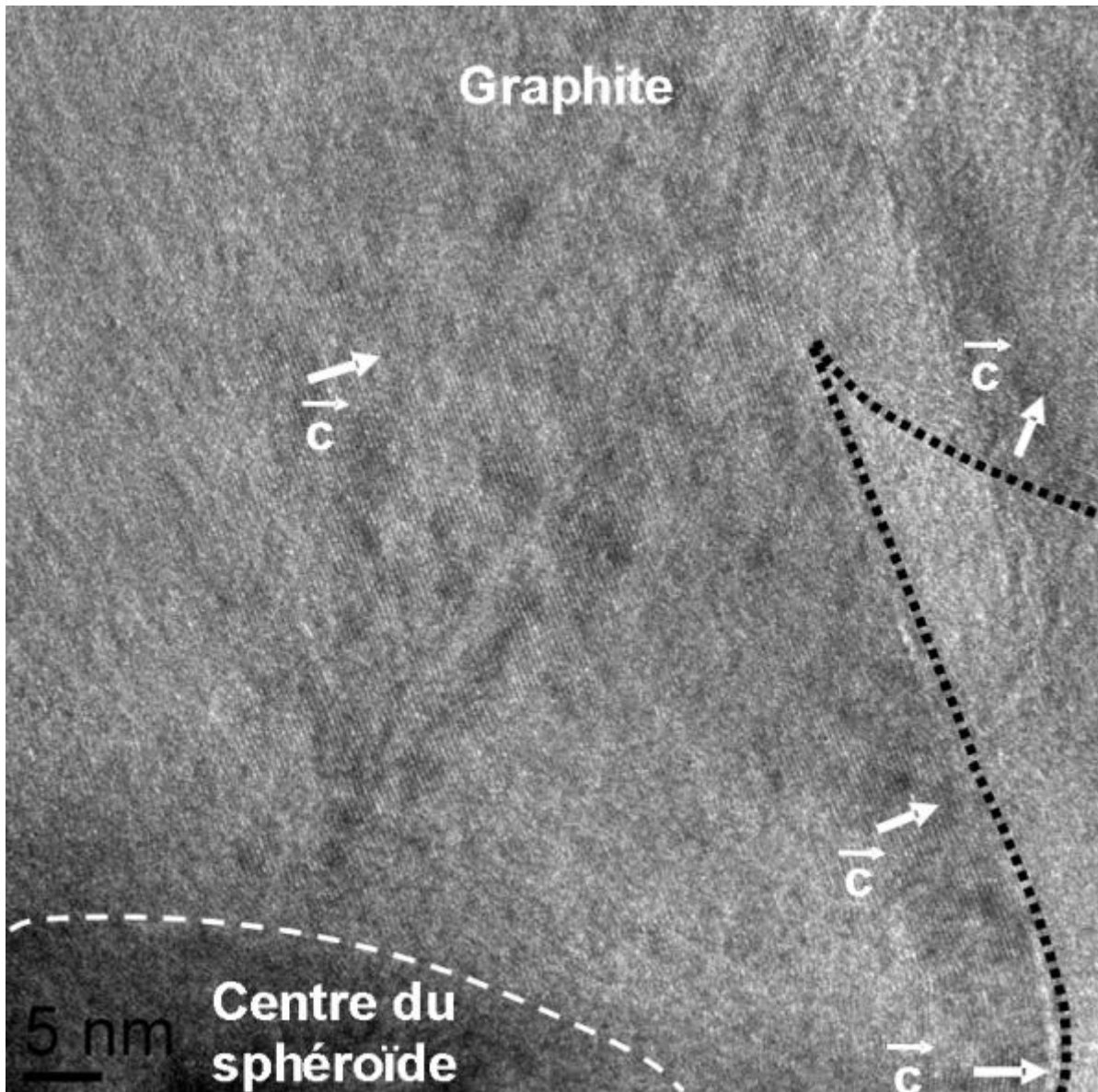


Figure 33 : Image en franges de réseau montrant l'orientation des plans (001) à proximité du germe

En suivant les graphènes, on repère des ondulations sur des zones allant de 4 à 12 nm de largeur qui mènent d'une orientation à une autre grâce à des désorientations successives de 23° et 28° dans la zone indiquée sur la Figure 34. Ces ondulations, que l'on pourrait considérer comme une succession de micromacles, se produisent sur une certaine largeur qui définit l'interface entre les deux secteurs. Ces phénomènes, liés au caractère flexible du graphite, ont été observés dans d'autres de type matériaux carbonés [63] et révèlent la capacité du graphite à s'adapter à différentes conditions de croissance. Il apparaît que plus la désorientation relative entre deux secteurs est grande, plus la largeur de la zone d'accommodation est importante.

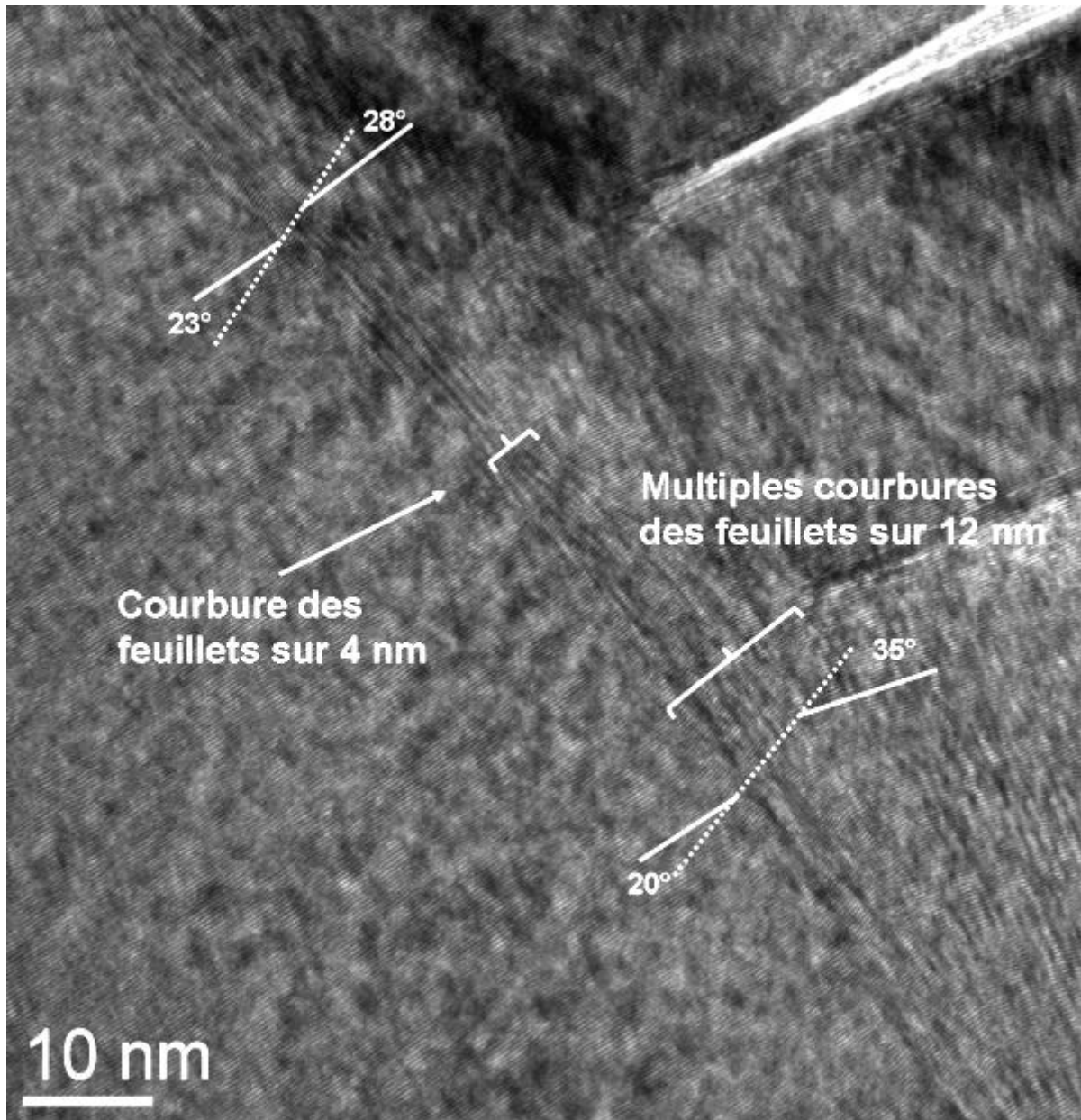


Figure 34 : Interface entre deux secteurs d'un sphéroïde de graphite : image en franges de réseau montrant une zone d'ondulation des plans

Inclusions dans le graphite

Certaines zones de contraste sombre sont observées sur la Figure 30. L'analyse EDX a montré qu'elles sont toutes de composition équivalente, contenant essentiellement du fer (95% atomique) et du silicium (5% atomique). Il s'agit d'inclusions de matrice qui se retrouvent à l'interface entre les secteurs.

Ce type d'inclusions est souvent observé sur des sections métallographiques de fontes à graphite sphéroïdal. La microscopie électronique en transmission en haute résolution a été utilisée pour étudier les interfaces entre le graphite et ces inclusions. Au total, 7 inclusions ont été observées sur deux lames FIB et leur taille est de quelques centaines de nanomètres. Cette dimension donne un ordre de grandeur même si rien ne prouve que ces particules aient été coupées selon leur plus grande dimension. Les observations en haute résolution montrent que le développement du graphite s'adapte à la présence d'inclusions. Les plans (0001) du graphite « contournent » ces dernières (Figure 35).

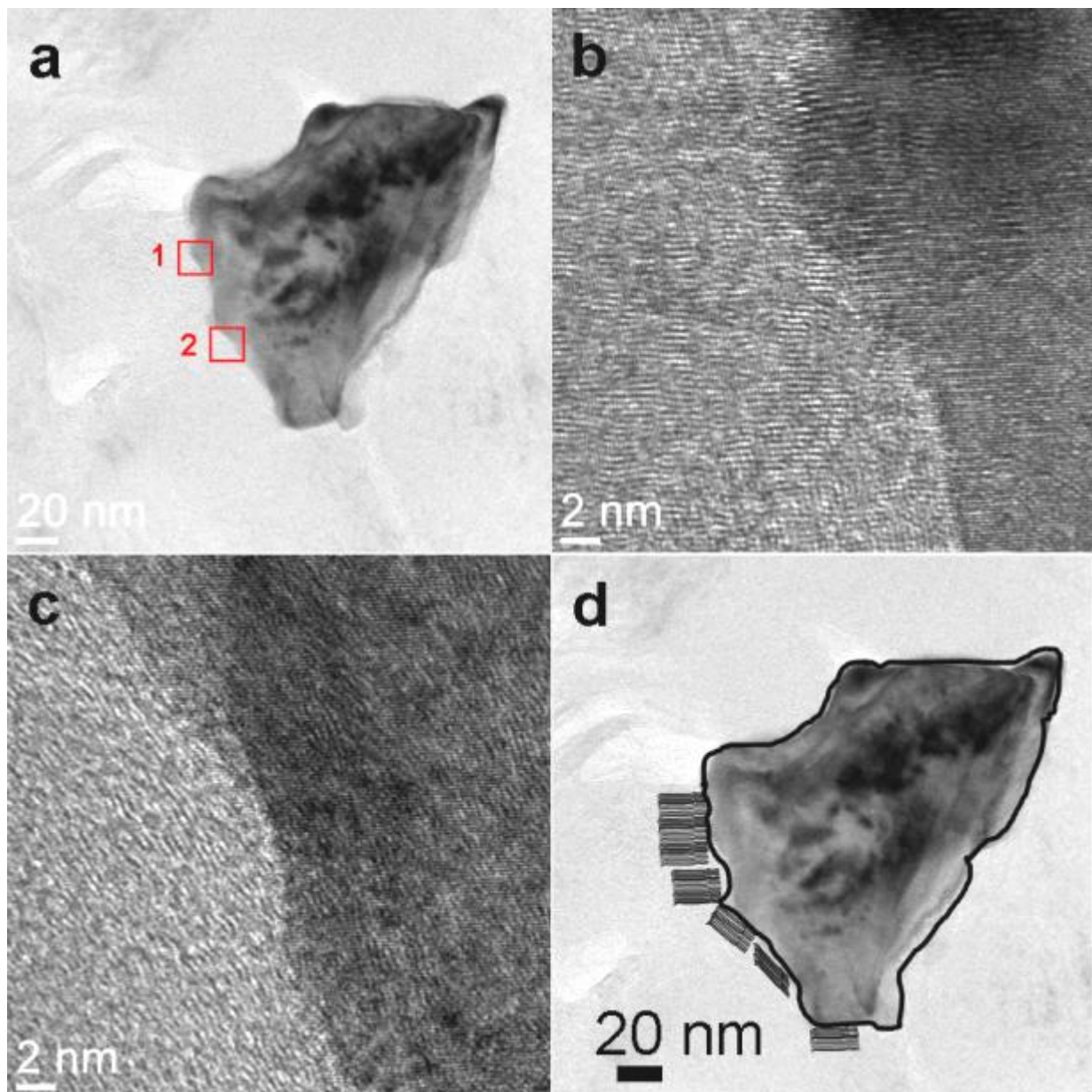


Figure 35 : Image MET en champ clair d'une inclusion de matrice dans du graphite (a), images en franges de réseau des zones 1 (b) et 2 (c) et schéma d'orientation des plans (0001) autour de l'inclusion (d)

La présence de ces inclusions semble perturber localement la croissance des secteurs de graphite. L'inclusion près de la zone perturbée encadrée en rouge sur la Figure 36a se situe à l'interface entre deux secteurs ayant crû à partir du centre.

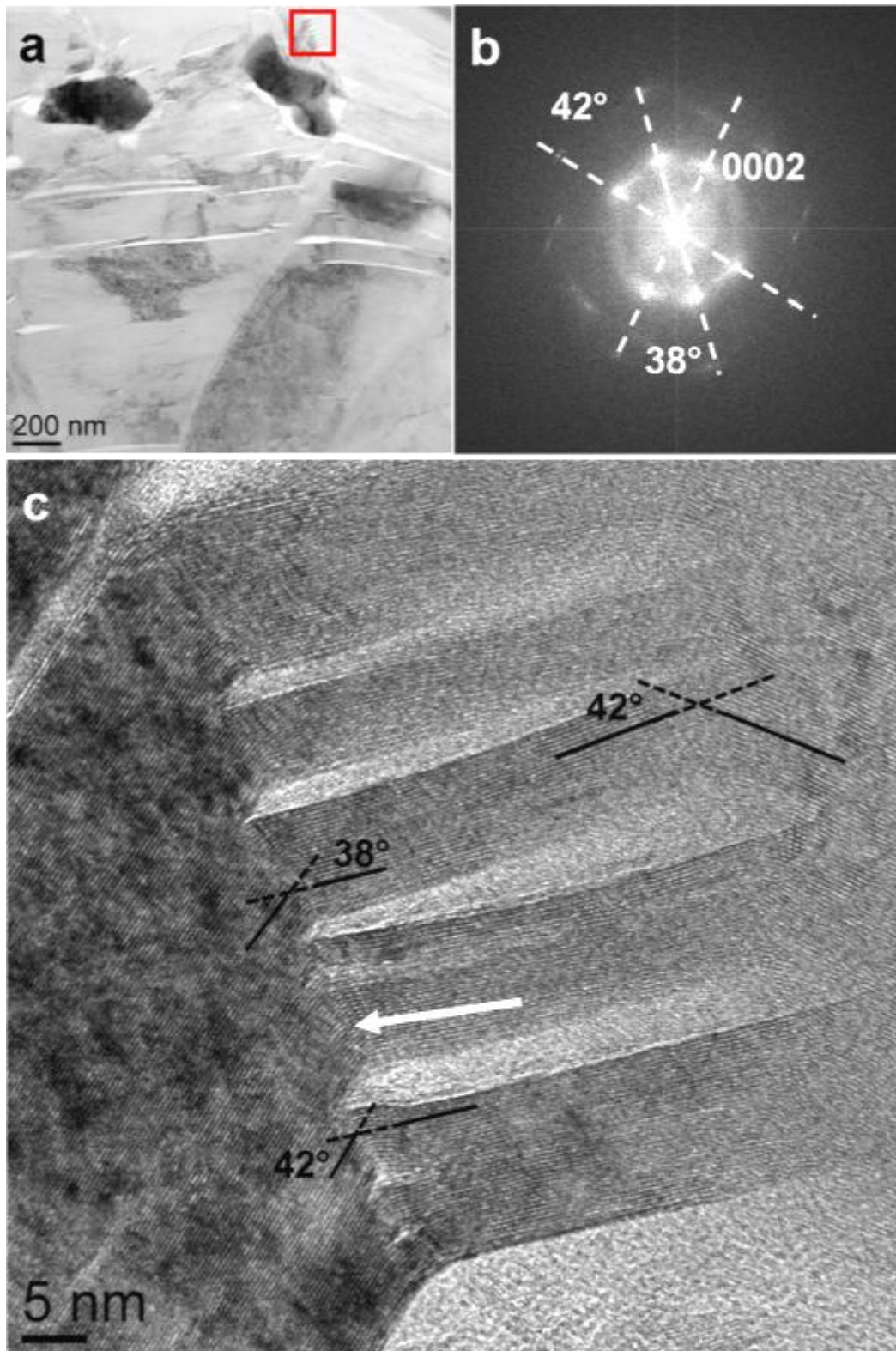


Figure 36 : Image de deux inclusions dans un sphéroïde de graphite (a), transformée de Fourier (b) de l'image haute résolution montrant des changements d'orientation des BC (c)

En effet, les plans de graphène subissent des changements d'orientation dans les zones au voisinage de cette inclusion. L'image en haute résolution (Figure 36c) montre trois zones qui présentent des désorientations successives. Les angles entre les axes c de ces différentes zones peuvent être mesurés sur la transformée de Fourier de la Figure 36b. Dans ce cas-ci, la zone la plus proche de l'inclusion subit une désorientation de 38° et se développe (suivant cinq BC) sur 20 nm avant de subir une désorientation de 42° . Il est intéressant de noter que le changement d'orientation se produit sur une zone de transition de 3 à 5 nm de large dans laquelle les feuillets de graphène se courbent pour faire le lien entre les zones désorientées. Plusieurs BC de largeur allant de 10 à 20 nm subissent ces désorientations. Elles sont séparées par des zones moins bien orientées où l'on ne peut pas visualiser de façon nette les plans (0001) ce qui suggère que ces inclusions perturbent le développement des secteurs et favorisent la formation de défauts dans le graphite.

L'origine de ces inclusions reste incertaine. Elles peuvent être des restes de matrice solidifiées lors d'une tentative avortée de formation de l'enveloppe d'austénite correspondant à un amorçage de la réaction eutectique. Cette hypothèse semble néanmoins peu probable car si tel était le cas, de nombreuses particules de matrice devraient être observées sur les sections, à une même distance du centre du sphéroïde. Une autre possibilité est que du liquide soit resté emprisonné aux interfaces entre deux secteurs dont l'accrolement ne s'est pas bien réalisé pendant un certain temps.

II. Graphite Lamellaire

Des fontes à graphite lamellaire ont été produites à partir de fontes à graphite sphéroïdal en leur faisant subir le traitement de refusion décrit dans le chapitre 2. Au cours de celui-ci, le magnésium ayant servi à la sphéroïdisation est volatilisé donnant ainsi lieu à la formation de graphite lamellaire au cours de la solidification. La Figure 37 est une micrographie optique de lamelles observées en lumière polarisée. Contrairement à ce qui a été vu pour le graphite sphéroïdal, une orientation donnée du polariseur résulte en un éclairage de toute la lamelle. Ceci implique que globalement, le graphite est orienté de la même façon dans toute la lamelle alors qu'un sphéroïde présente plusieurs domaines d'orientation.



Figure 37 : Micrographie optique en lumière polarisée de graphite lamellaire

Des lames minces ont été préparées à partir de ces échantillons en utilisant la méthode de polissage, cuvetage et PIPS. En raison de la faible densité spatiale des lamelles dans ces échantillons, il a été plus difficile de retrouver des zones d'étude intéressantes en bord de trou que dans le cas des fontes à graphite sphéroïdal. Les échantillons préparés avec succès ont donné accès à certaines zones minces dans les lamelles de graphite. Cependant les lamelles de graphite ont une dimension conséquente et n'ont pas pu être étudiées dans toute leur longueur. Ceci est illustré en Figure 38 où seule la partie de la lamelle proche du trou a pu être étudiée.



Figure 38 : Image MET en champ clair d'une lamelle de graphite dans un échantillon aminci au PIPS

La matrice, en contraste sombre, entoure la lamelle de graphite. A proximité du trou, le graphite est suffisamment fin pour être transparent aux électrons, mais au fur et à mesure que l'on s'en éloigne, celui-ci devient épais et l'image plus sombre et floue. Dans de très rares cas, des lamelles de graphite ont été amincies correctement sur toute la largeur (Figure 39), ce qui a permis de constater que l'empilement des BC n'est pas régulier. Des clichés de diffraction électronique ont ainsi été pris (avec un diaphragme de sélection d'aire de 250 nm de diamètre) à différents endroits de la lamelle tout au long de sa largeur (environ 3 μm). Ces clichés montrent que les BC étudiés n'ont pas la même orientation. Les angles mesurés entre les axes c des différentes zones sont de 21° et 35° par rapport au premier cliché. Les autres zones de la lamelle ont généralement des orientations plus homogènes avec les axes c du graphite orientés perpendiculairement à la direction longue de la lamelle.



Figure 39 : Images MET en champ clair d'une lamelle de graphite à différents grossissements et clichés de diffraction électronique correspondants

Il est intéressant de noter que ces désorientations locales n'engendrent pas un changement dans la direction globale de croissance de la lamelle. On peut considérer que les lamelles de graphite sont constituées de blocs de croissance désorientés les uns par rapport aux autres mais empilés au sein d'un même ensemble.

Suite à ces observations, il a semblé intéressant d'étudier la structure du graphite lamellaire au niveau d'un branchement. Le phénomène de branchement est observé très couramment sur des sections métallographiques de fontes à graphite lamellaire. Plusieurs lames minces ont été préparées par polissage et amincissement ionique afin d'obtenir une zone de branchement suffisamment mince pour des observations au MET. La Figure 40 présente un cas où ceci a pu être réalisé.

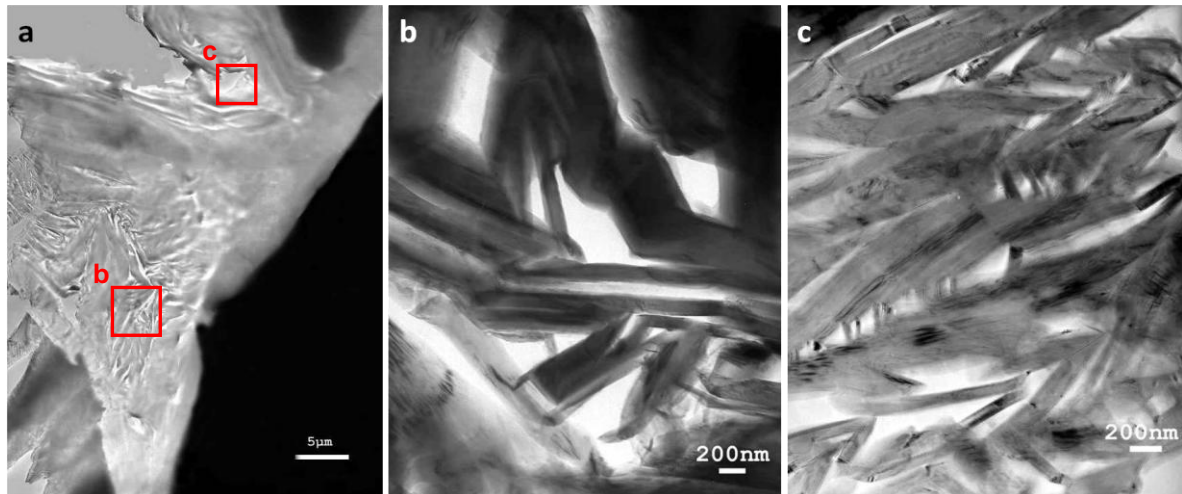


Figure 40 : Images MET en champ clair de branchements dans une lamelle de graphite

Ce montage d'images est centré sur l'intersection de plusieurs lamelles. Du graphite distordu est observé ainsi qu'une structure de croissance irrégulière. Des images à plus fort grandissement ont été prises dans ces zones et révèlent des plaquettes de graphite régulièrement branchées (Figure 40b et c). Les changements de direction sont fréquents et les plaquettes sont interconnectées. On en conclut que la zone d'interconnexion des lamelles est une zone de croissance perturbée où le graphite subit de nombreux changements de direction et adopte des orientations différentes.

Les observations effectuées au MET de graphite sphéroïdal et de graphite lamellaire ont mis en évidence certains points communs entre ces deux formes de graphite telles que les BC dont les dimensions varient selon les conditions d'élaboration. Il a semblé important d'étudier d'autres formes de graphite qui sont souvent considérées comme intermédiaires entre les morphologies lamellaire et sphéroïdale.

III. Graphite Dégénéré

III.1. Graphite chunky

Le graphite chunky est une forme de graphite dégénéré obtenue parfois dans la production de pièces épaisses en fonte à graphite sphéroïdal. Sa structure à l'échelle mésoscopique a été décrite précédemment (voir chapitre 1) et nous l'avons caractérisé par MET. De la poudre de graphite chunky extraite d'une fonte par une attaque acide a été solubilisée dans de l'éthanol et quelques gouttes de cette solution ont ensuite été déposées sur une grille en cuivre pour les observations au MET. Les micrographies montrent que ce type de graphite se présente sous forme d'agglomérats de pétales de graphite superposés. On peut supposer que ces empilements correspondent à des parties de fibres de graphite chunky telles qu'on peut les observer au microscope électronique à balayage (chapitre 1). Ces observations montrent qu'il s'agit effectivement de fibres constituées de différents pétales.

La partie centrale de la Figure 41a correspond à la zone centrale de l'agglomérat, c'est-à-dire la partie la plus épaisse. Aux bords, le graphite a un contraste plus clair car il y a moins de pétales superposés à ces endroits-là. Des clichés de diffraction électronique montrent que le graphite dans ces agglomérats est orienté avec l'axe c parallèle au faisceau d'électrons, correspondant à l'axe de zone $[0001]$. Cependant, même si l'orientation de l'axe c est la même, les différents pétales de l'agglomérat ont subi des rotations les uns par rapport aux autres autour de cet axe commun. Les angles de rotation peuvent être mesurés sur les clichés de diffraction comme présenté sur la Figure 41b. Des rotations de 13° , 16° et 23° autour de l'axe c ont été mesurées rappelant les mesures de Double et Hellawell dans des cristaux de graphite d'alliages Ni-C [45]. Dans le cas d'agglomérats plus épais (Figure 41c), la superposition de nombreux pétales produit un cliché de diffraction électronique qui tend vers celui d'une poudre polycristalline (Figure 41d).

Pour obtenir des images de graphite selon l'axe de la fibre ou de pétales isolés, des échantillons ont été préparés grâce à la technique d'ultramicrotomie. Une poudre de graphite chunky a été utilisée. Malgré l'endommagement de l'échantillon engendré par le passage du couteau diamanté (sur de grandes zones), certaines parties de l'échantillon sont restées exploitables.

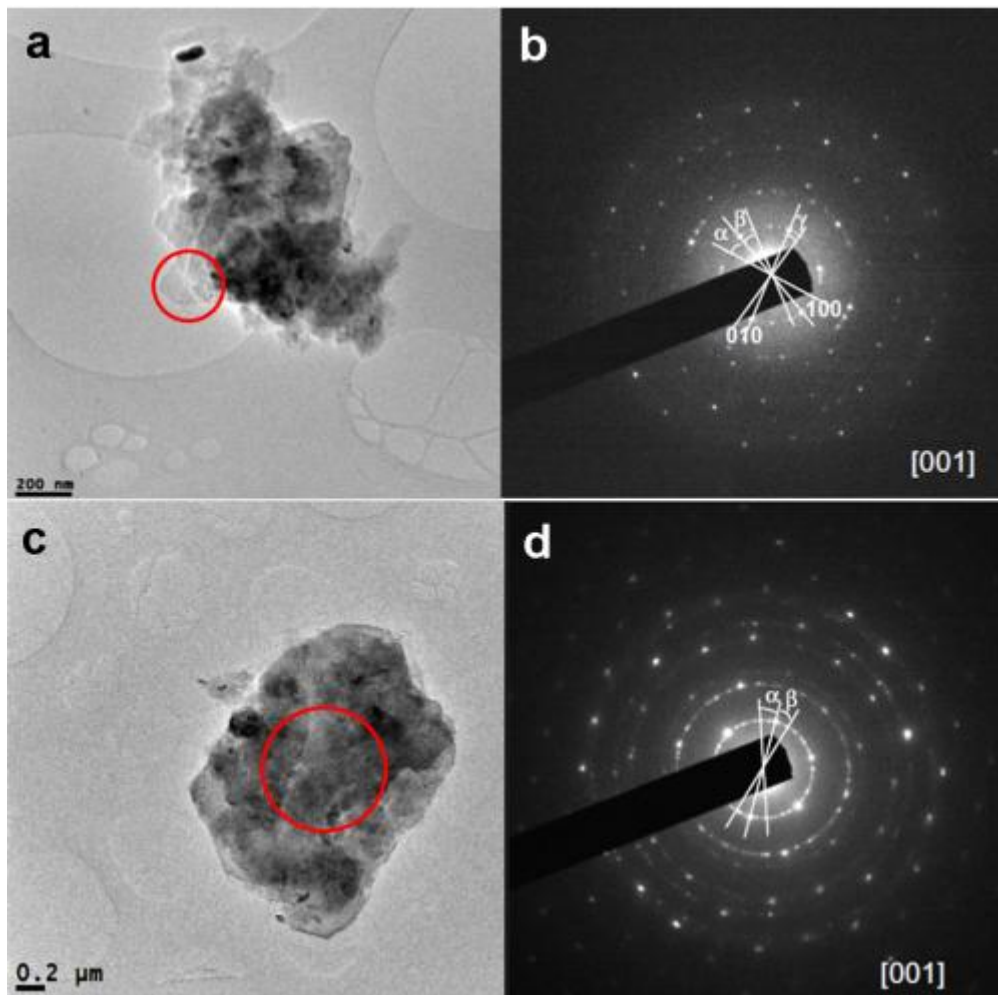


Figure 41 : Image MET en champ clair de pétales de graphite chunky (a,c) et clichés de diffraction correspondants (b,d)

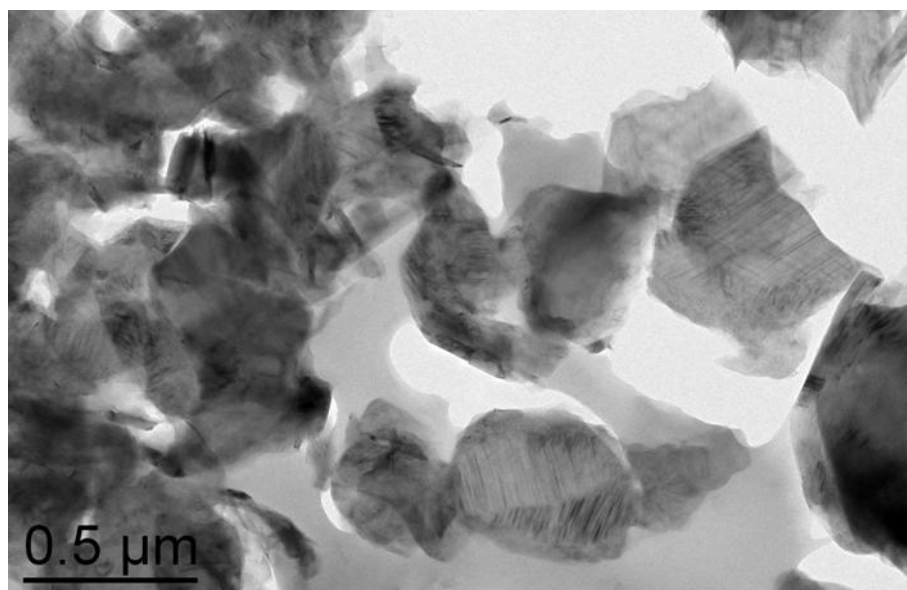


Figure 42 : Image MET de graphite chunky préparée par ultramicrotomie

Sur la partie gauche de la Figure 42, il semble y avoir beaucoup de superpositions et aucune structure particulière n'en ressort. Sur la partie droite, deux pétales apparaissent en contraste légèrement plus clair et présentent des Moirés dus à la désorientation relative des pétales superposés.

Autour de ces agglomérats, certaines zones apparaissent en contraste clair, comme la partie supérieure de la Figure 43a. Le cliché de diffraction électronique de la Figure 43b montre que les pétales superposés dans cette zone n'ont pas de rotation autour de l'axe c .

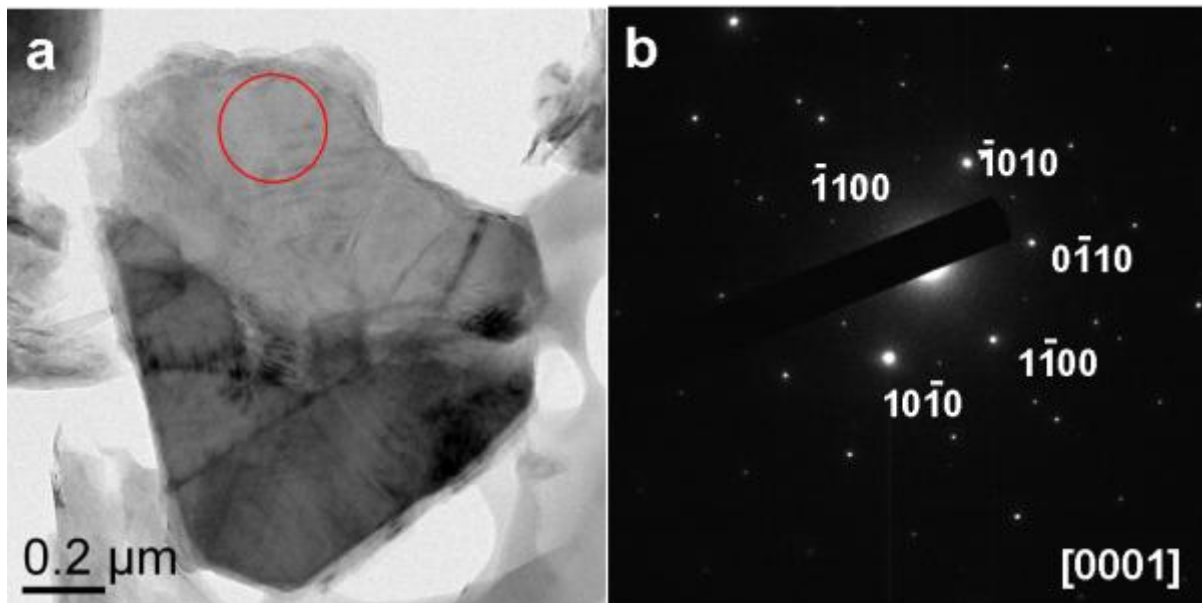


Figure 43 : Image MET en champ clair d'une superposition de pétales de graphite chunky (a) et diffraction électronique correspondante (b)

Des plaquettes de contraste sombre ont aussi été observées et correspondent aux pétales vus sous d'autres angles, comme lorsque le faisceau électronique est perpendiculaire à l'axe principal de la fibre. Les images en haute résolution confirment qu'il s'agit d'empilements réguliers de plans de graphène. La Figure 44a montre le cas de deux zones adjacentes où le contraste du graphite est différent. Une image en franges de réseau (Figure 44b) montre clairement deux orientations différentes. La partie droite, où les plans (0001) peuvent être observés, apparaît en plus sombre en raison d'un meilleur empilement des graphènes, contenant peu de défauts et distorsions.

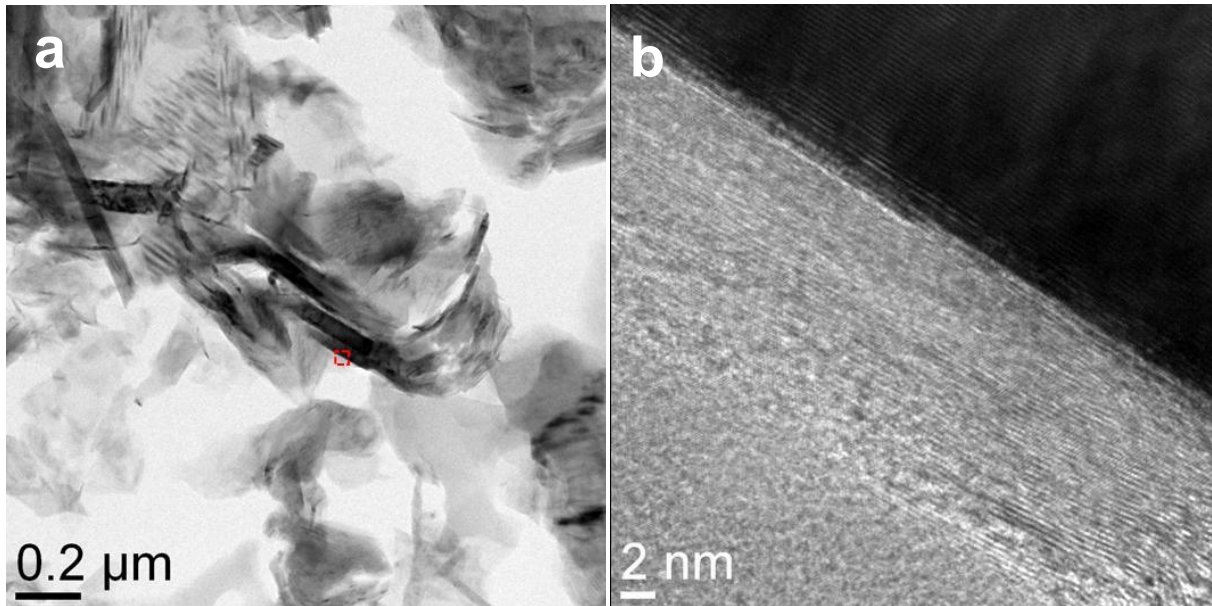


Figure 44 : Image en champ clair de graphite chunky montrant des pétales sombres (a) et vue en haute résolution du bord d'un pétale (b)

Des images ont été prises dans une zone où une plaquette de graphite change de direction. De façon analogue à ce qui a été observé pour d'autres formes de graphite, les plans (0001) semblent s'incurver pour accommoder le changement de direction.

Dans la zone imagée en Figure 45 cette accommodation se fait sur une zone conique d'environ 30 nm à la base. Une estimation des angles entre les plans des BC et la zone d'accommodation peut être faite. Des valeurs de 23° et 30° sont retrouvées qui se rapprochent des valeurs de coïncidence des mailles hexagonales prédites par Minkoff et Myron [44].

Les plans de graphite se courbent pour accommoder des changements de direction des BC. La Figure 46 présente un BC d'un échantillon de graphite chunky, qui mesure environ 27 nm de largeur et contient de nombreuses courbures de plans.

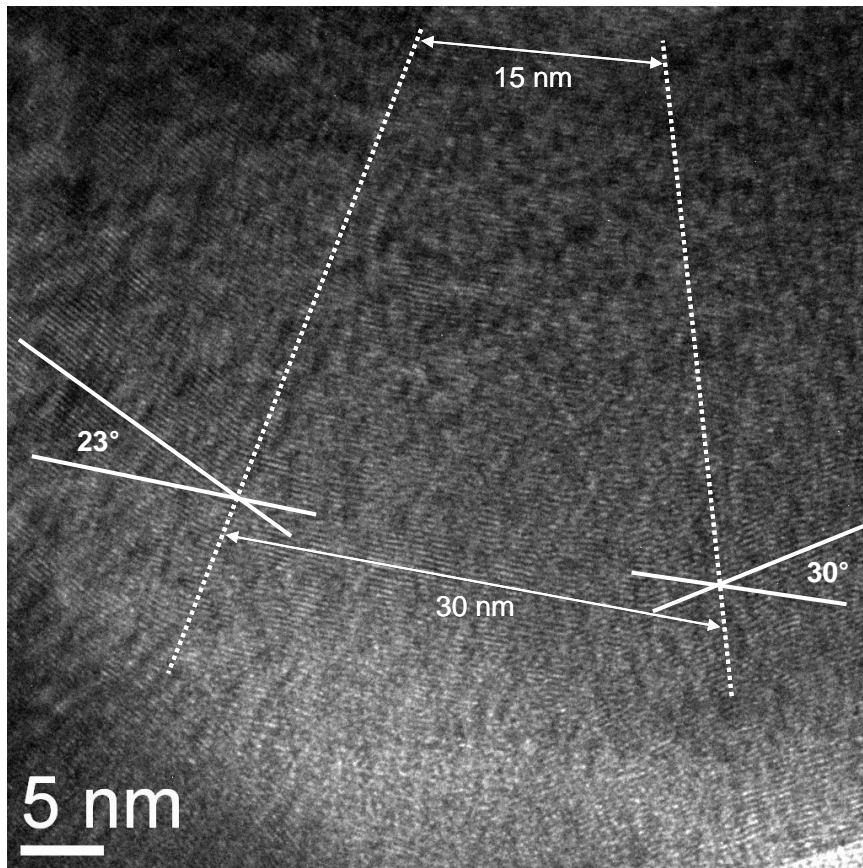


Figure 45 : Image MET en mode franges de réseau montrant la courbure des graphènes lors d'un changement de direction d'un BC

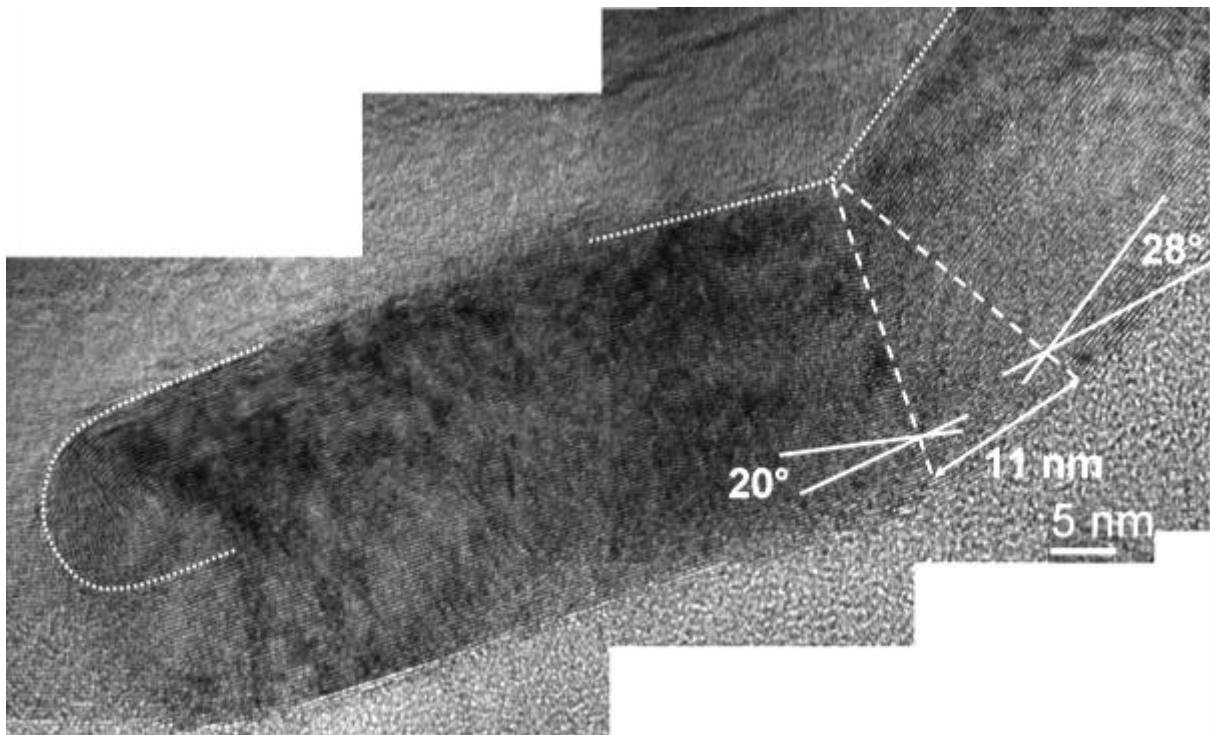


Figure 46 : Montage d'images MET en haute résolution montrant la flexibilité des graphènes

La partie supérieure droite de la Figure 46 montre un changement de direction d'environ 45° entre deux BC qui est accommodé par une zone conique d'environ 11 nm à sa base dans laquelle les plans de graphène sont distordus et forment des angles de 20° et 28° avec ceux des zones adjacentes. La partie gauche de l'image montre une courbure progressive de 180° où les plans semblent s'enrouler. De telles observations ont été rarement reportées dans les fontes et montrent la flexibilité que peut avoir le graphite dans les fontes.

III.2. Graphite vermiculaire

Une fonte industrielle présentant différentes formes de graphite dégénéré a été préparée par amincissement mécanique et abrasion ionique au PIPS. La microstructure de celle-ci montre qu'il s'agit d'une fonte à graphite sphéroïdal contenant aussi du graphite chunky et du graphite vermiculaire et des formes pouvant être assimilées à du graphite explosé.

La Figure 47a est un montage d'images montrant un précipité de graphite vermiculaire. Sa forme et sa largeur d'environ $8 \mu\text{m}$ sont comparables à celles des précipités de graphite vermiculaire observés au microscope optique.

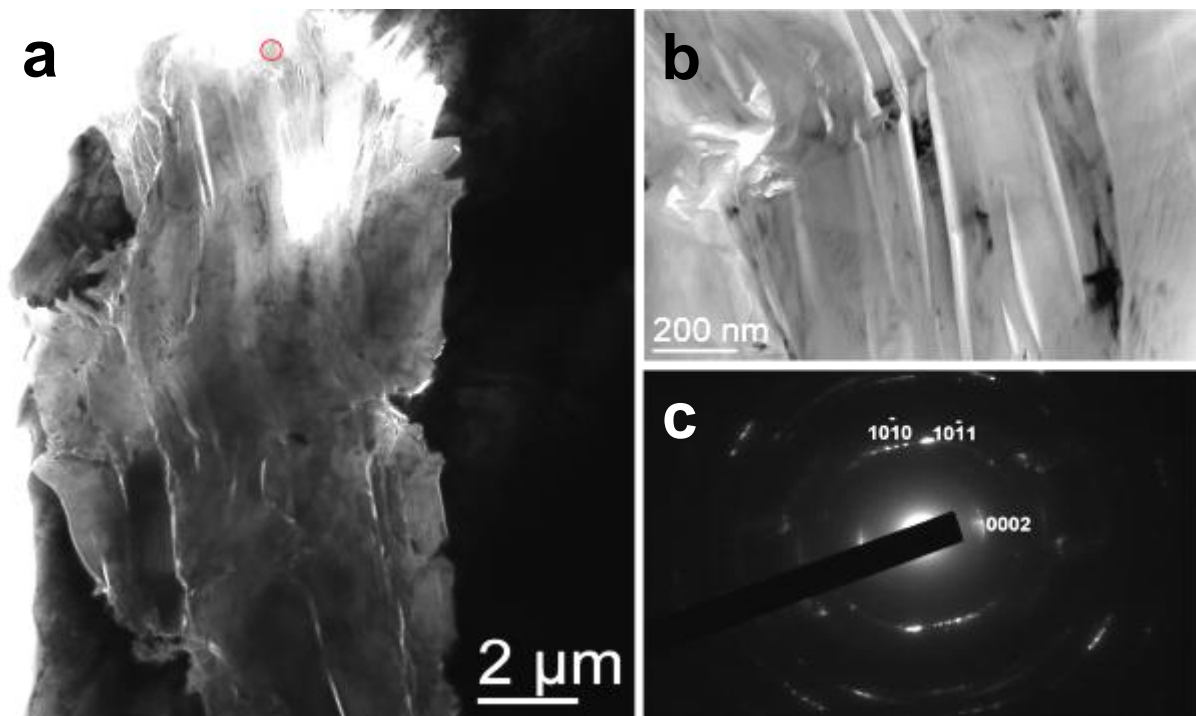


Figure 47 : Images MET montrant un précipité de graphite vermiculaire (a), sa structure interne (b) et cliché de diffraction électronique de la zone schématisée par un cercle sur la Figure 47a (c)

Les bords extérieurs de ce précipité ne sont pas droits et réguliers comme dans le cas du graphite lamellaire. Dans ce cas-ci, on peut voir que les contours sont irréguliers et que la structure interne est perturbée. On observe fréquemment des changements de direction des BC témoignant d'un certain désordre lors de la croissance. Il est intéressant de noter que ces changements de direction de croissance semblent se produire sans provoquer de branchement. Au sein d'une même zone, les BC sont légèrement désorientées (Figure 47b) et ceci peut être visualisé sur le cliché de diffraction de la Figure 47c où des spots correspondant à plusieurs plans (0001) sont désorientés d'au maximum 3° les uns par rapport aux autres. D'autres types de précipités de graphite sont visibles sur la Figure 48a. Ceux-ci sont de faible dimension et « interrompus » par des inclusions de matrice (Figure 48b). Une telle finesse dans la structure suggère une croissance couplée entre le graphite et la matrice. De plus, certaines parties de ces précipités évoquent la structure des fibres de graphite chunky par leur forme fibreuse avec des branchements réguliers (Figure 48c).

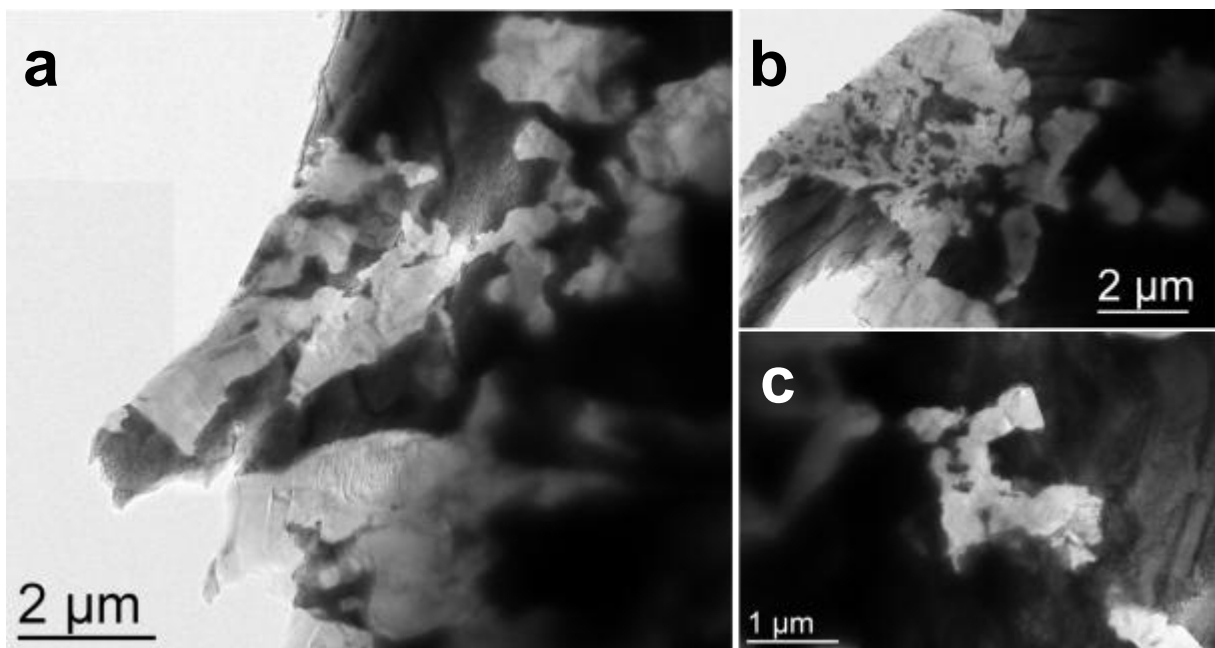


Figure 48 : Images MET en champ clair de précipités de graphite dégénéré

D'autres précipités présentent des formes tendant vers celles du graphite sphéroïdal. Ils ont une structure en secteurs, mais ceux-ci sont séparés par des pénétrations de matrice de taille non négligeable ou présentent des excroissances. Ils peuvent être apparentés à du graphite explosé (Figure 49).

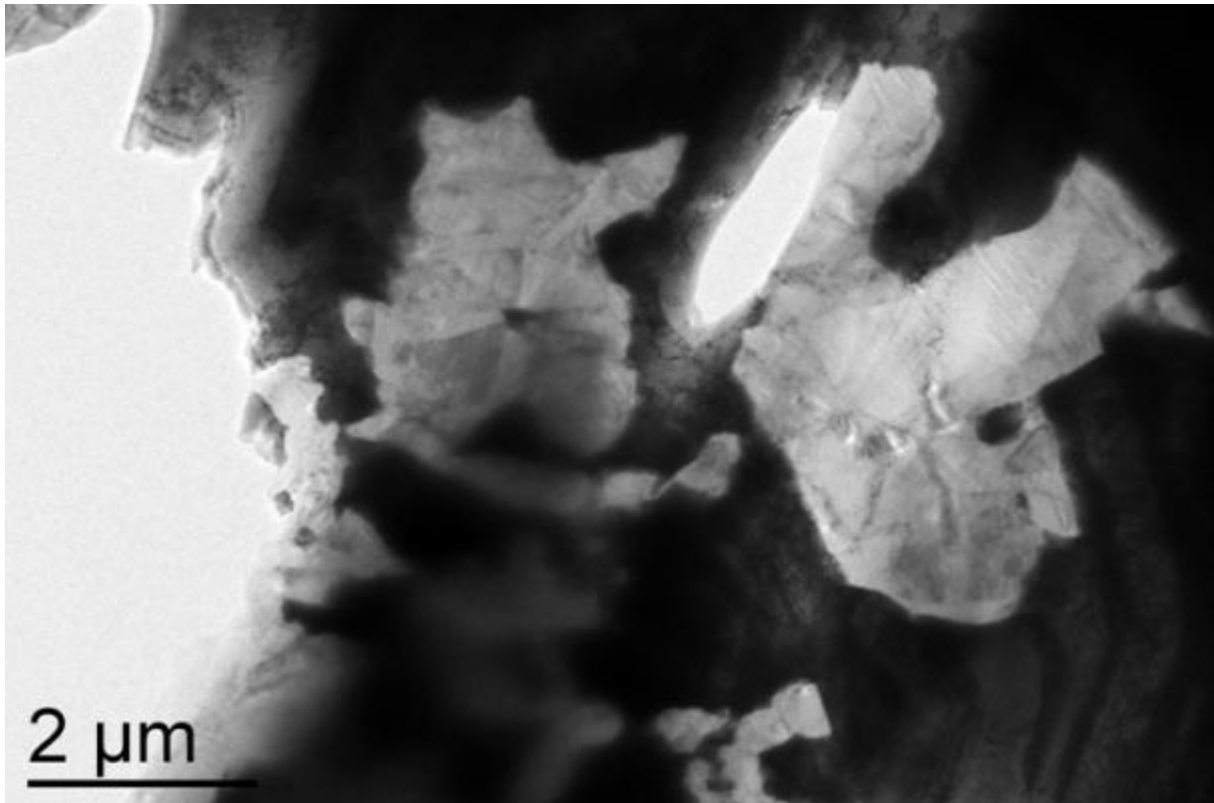


Figure 49 : Formes dégénérées de graphite pouvant être apparentées à du graphite explosé

La Figure 50 est un montage d'images présentant une zone contenant du graphite ayant une structure en secteurs (rappelant la forme sphéroïdale), séparés par des intrusions de matrice.

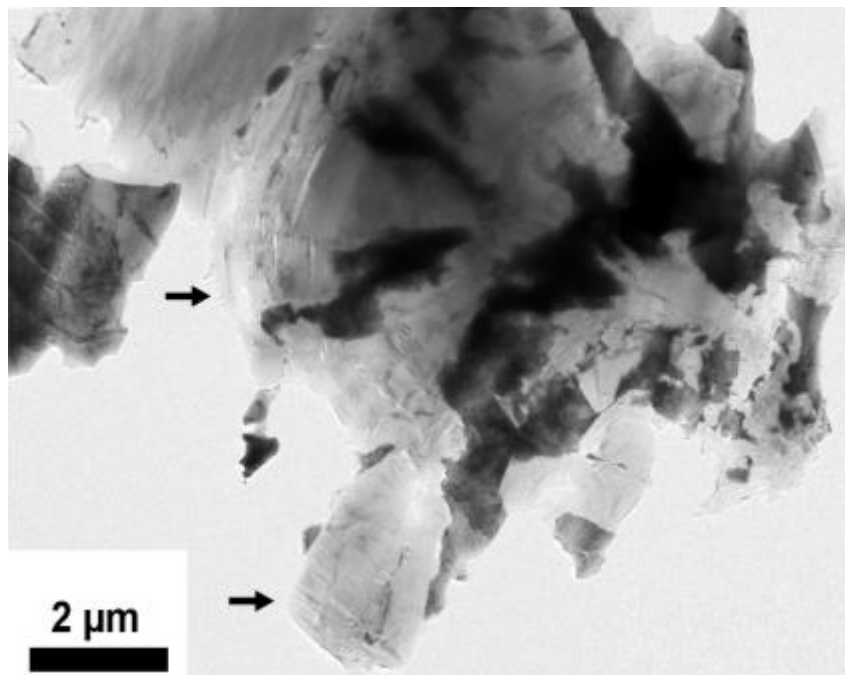


Figure 50 : Montage d'images montrant du graphite ayant connu une sphéroïdisation incomplète

Le graphite semble avoir connu une sphéroïdisation incomplète qui peut être interprétée comme une croissance sphéroïdale dégénérée. En effet, certaines zones ont une structure similaire à celle du graphite sphéroïdal.

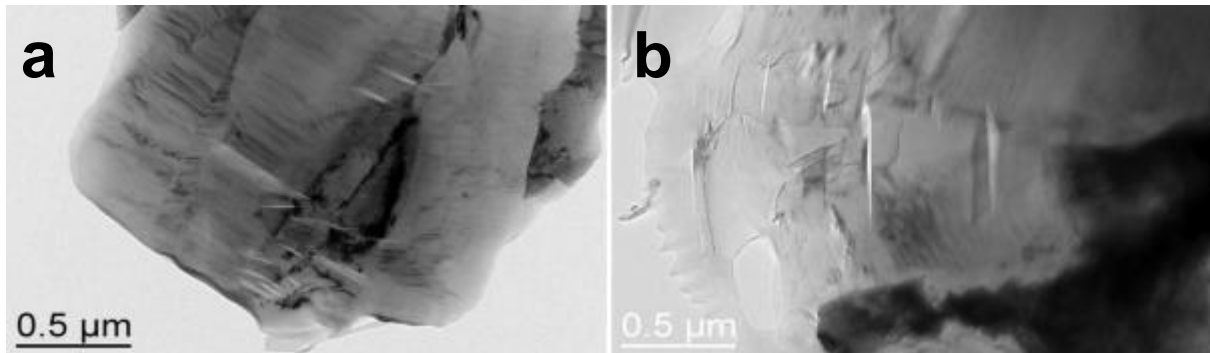


Figure 51 : Zones indiquées par des flèches sur la Figure 50 présentant des secteurs de croissance

Les zones présentées en Figure 51 correspondent à des secteurs de croissance qui sont délimités de part et d'autre par de la matrice. D'une façon générale, cela semble être le cas dans toute cette zone : la croissance en secteurs du graphite est régulièrement interrompue par des inclusions de matrice résultant en une structure irrégulière telle que le graphite explosé. La dégénérescence de cette forme de graphite semble être liée à la discontinuité de croissance des secteurs coniques qui formeraient un sphéroïde sous d'autres conditions. Il est intéressant de noter que des secteurs semblent se développer latéralement à partir d'un tronc commun de façon similaire à des branchements, comme le montrent les zones indiquées par des flèches sur la Figure 52.

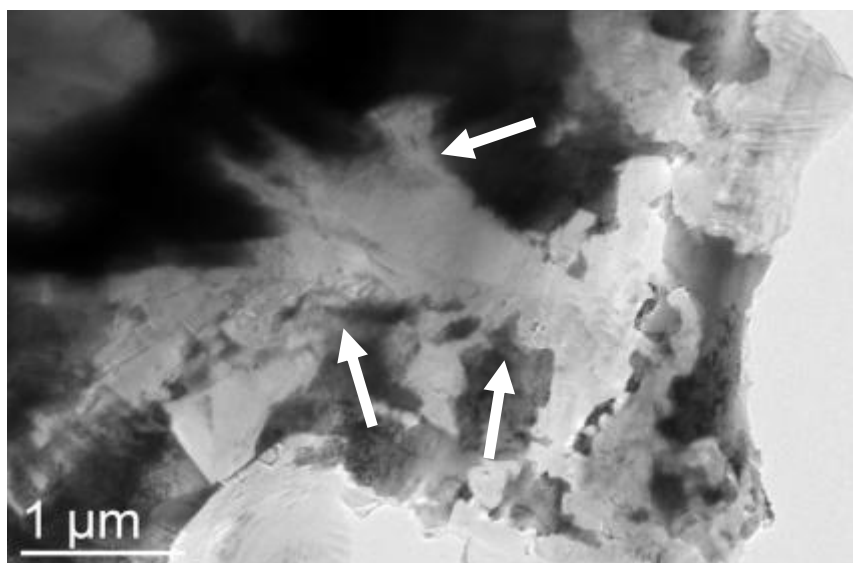


Figure 52 : Secteurs de croissance se développant latéralement à partir d'un secteur principal

IV. Conclusions

A travers les observations présentées dans ce chapitre, il a été montré que des précipités de graphite de formes différentes à l'échelle mésoscopique présentent des caractéristiques communes à l'échelle micro et nanoscopique. Les blocs de croissance constitutifs du graphite sont des éléments sans défauts cristallographiques, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ces BC ont été observés dans toutes les formes de graphite étudiées, leur empilement le long de l'axe c se fait avec des rotations plus ou moins importantes autour de cet axe, souvent proches des rotations probables référencées dans la littérature. Dans la direction des plans de base, les BC s'étendent sur des longueurs très variables qui n'ont pas pu être déterminées avec certitude lors de cette étude.

Des zones de courbures des plans graphitiques ont pu être observées à plusieurs reprises dans différents échantillons et ceci semble être une des caractéristiques de la croissance du graphite, quelle que soit la morphologie finale des précipités. Cette flexibilité permet au graphite de s'adapter à différentes conditions de croissance. Les courbures observées aux interfaces entre secteurs dans le graphite sphéroïdal permettent leur accolement malgré des orientations différentes. Plus généralement, la grande variété de formes de graphite existantes pourrait s'expliquer par la capacité du graphite à créer ce type de défauts. Par ailleurs, des inclusions de matrice ont été observées dans le graphite issu de fontes ayant subi un traitement de sphéroïdisation, réussi ou non. La formation d'inclusions ou intrusions contribue à l'apparition de graphite explosé.

**4. Etude cristallographique du
graphite sphéroïdal par
cartographie d'orientation
automatisée**

L'observation des différentes formes de graphite par microscopie électronique en transmission a montré que les précipités de graphite dans les fontes ont une structure cristallographique complexe. Les clichés de diffraction électronique ont permis, entre autres, de mettre en évidence des désorientations possibles du graphite. Cependant, ces mesures sont ponctuelles et ne permettent pas de déterminer les orientations cristallographiques de tout un échantillon.

Des techniques permettant d'obtenir des cartographies d'orientation ont donc été utilisées. La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Backscattered Diffraction : EBSD) n'a pas donné de résultats satisfaisants et ne semble pas adaptée à l'étude du graphite car le carbone a un faible numéro atomique et par conséquent un faible rendement de rétrodiffusion. De plus, il est courant d'observer une vaporisation du graphite sous le faisceau d'électrons et un évanouissement des lignes de Kikuchi rendant impossible l'acquisition des données.

Un système de cartographie d'orientation cristallographique automatisé (Automated Crystal Orientation Mapping : ACOM) a été développé récemment au SiMAP à Grenoble en collaboration avec la société NanoMegas. Cette technique permet de tracer, à partir des clichés de diffraction obtenus au microscope électronique en transmission, une cartographie d'orientation des lames minces. Cette technique a été utilisée dans le cadre de cette étude pour avoir une vision globale des orientations cristallographiques dans les précipités de graphite. Dans un premier temps, des précisions sur cette technique seront données puis les résultats obtenus pour un sphéroïde de graphite d'une fonte industrielle seront présentés.

I. La technique ACOM

La technique ACOM est basée sur le principe de la détermination de l'orientation d'un cristal grâce à des clichés de diffraction électronique. Le logiciel contient une composante « DiffGen » qui permet de créer des modèles (templates) : à partir de la symétrie et des paramètres de maille d'un cristal, le logiciel calcule au préalable tous les clichés de diffraction possibles pour ce cristal. En connaissant les phases présentes dans un échantillon, il est possible de calculer des templates pour chacune d'entre elles. Les clichés de diffraction de l'échantillon seront comparés aux clichés calculés pour déterminer l'orientation locale du cristal.

En pratique, une autre composante du logiciel appelée « TEMdpa » (diffraction pattern acquisition) contrôle l'acquisition des clichés de diffraction dans le microscope électronique en transmission. Un boîtier électronique pilote le déplacement du faisceau selon les commandes entrées dans le logiciel. En sortie, une caméra rapide placée devant l'écran du microscope permet d'acquérir les images des clichés de diffraction. Ainsi, une zone d'analyse peut être facilement sélectionnée, et les paramètres de balayage tels que le pas ou la durée d'exposition peuvent être choisis. Cette composante du logiciel permet aussi de visualiser, au fur et à mesure de l'acquisition, une image en champ clair virtuelle de la zone étudiée obtenue à partir de l'intensité du faisceau transmis lors du balayage.

Les données sont ensuite traitées par la troisième composante du logiciel appelée « MapViewer ». L'indexation se fait en comparant les clichés à tous ceux qui pourraient être obtenus pour le matériau en question, précédemment calculés et stockés dans la base de données. Un indice de corrélation évalue le degré de correspondance entre le cliché obtenu et ceux de la base de données, il est défini par la relation suivante :

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j; y_j) T_i(x_j; y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(x_j; y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(x_j; y_j)}}$$

dans laquelle P correspond à l'intensité mesurée et $T_i(x; y)$ est celle de chaque modèle. Le logiciel choisit la meilleure solution, c'est à dire celle qui donne l'indice de corrélation le plus élevé. En utilisant cet indice, la fiabilité des mesures peut être déterminée. L'indice de corrélation le plus élevé (Q_1) est comparé au deuxième le plus élevé (Q_2) pour déterminer la fiabilité (R) de la mesure exprimée par $R = 100(1 - Q_2/Q_1)$

Lorsqu'on est en présence de plusieurs phases, le logiciel compare les clichés de diffraction obtenus aux templates de toutes les phases et détermine celle qui lui correspond le mieux et en déduit ainsi la phase. La fiabilité de cette identification de phase peut être évaluée en comparant les meilleurs indices de corrélation de chaque phase de la façon suivante : $P_R = 100(1 - I_2/I_1)$ où I_1 est l'indice de corrélation le plus élevé de la phase 1 et I_2 l'indice de corrélation le plus élevé de la phase 2.

Les résultats sont traités avec la composante « MapViewer » qui permet de visualiser des cartographies d'orientation des zones étudiées, les phases en présence, ainsi que leurs

indices de corrélation, leur fiabilité et les clichés de diffraction correspondant à chaque point. Ces différents paramètres peuvent aussi être regroupés dans des vues combinées. Il est enfin possible de tracer une ligne (droite) sur l'image de l'échantillon et de visualiser les désorientations le long de cette ligne : les désorientations entre points successifs et les désorientations entre un point et le premier point du segment tracé. Ces désorientations correspondent à un paramètre global défini à partir de la matrice de désorientation entre deux cristaux, elle-même définie à partir de la matrice de rotation de chacun des cristaux. Ce principe est le même que celui utilisé en EBSD et est décrit en annexe A.

Les coordonnées des points et les angles d'Euler correspondants peuvent être visualisés sous forme de cartographies sur lesquelles des couleurs indiquent les orientations cristallographiques. En général, au moins deux cartographies sont présentées pour chaque zone d'étude. En effet, une seule cartographie ne permet pas d'avoir toute l'information concernant l'orientation des cristaux car des zones qui apparaissent avec la même couleur sur une cartographie peuvent présenter des rotations autour de la direction de projection. Le logiciel « MapViewer » permet une visualisation suivant plusieurs directions (rotation virtuelle) qui sont les axes X, Y et Z qui servent de repère pour la lame, l'axe Z étant parallèle au faisceau du microscope. Le principe de cette visualisation est décrit dans l'annexe A.

II. Etude cristallographique d'un sphéroïde de graphite

La technique ACOM a été utilisée pour étudier une section diamétrale d'un sphéroïde de graphite, il s'agit de la lame FIB préparée par JEOL déjà présentée dans le chapitre précédent. La totalité de la lame était transparente aux électrons lorsqu'elle a été observée à 200 kV sur un microscope JEOL JEM-2100F. Ainsi, le choix de cette lame a permis de cartographier une vaste zone, ce qui aurait été difficile avec des lames préparées autrement.

Cette lame a été étudiée au laboratoire SIMaP à Grenoble grâce à un MET JEOL 3010. Deux acquisitions ont été effectuées. La première a concerné toute la lame en réalisant des diffractions électroniques, selon une grille carrée tous les 33 nm, qui ont été faites avec une longueur de caméra de 28,5 cm. La deuxième acquisition a été faite avec un pas plus petit (tous les 16,5 nm) et sur une zone réduite correspondant à la partie centrale de la lame.

La Figure 53a présente un montage d'images MET en champ clair de toute la lame FIB. Les résultats du chapitre précédent ont montré que cette lame contient essentiellement du

graphite et quelques inclusions de matrice riches en fer. De plus, les analyses EDX du centre de la lame ont montré que celui-ci contient des terres rares, du magnésium, du bismuth, du fer, du silicium et de l'oxygène mais sa structure cristallographique n'a pas pu être déterminée. En tenant compte de ces éléments, les clichés de diffraction obtenus ont été comparés à ceux de la base de données pour le graphite et le fer alpha cubique centré.

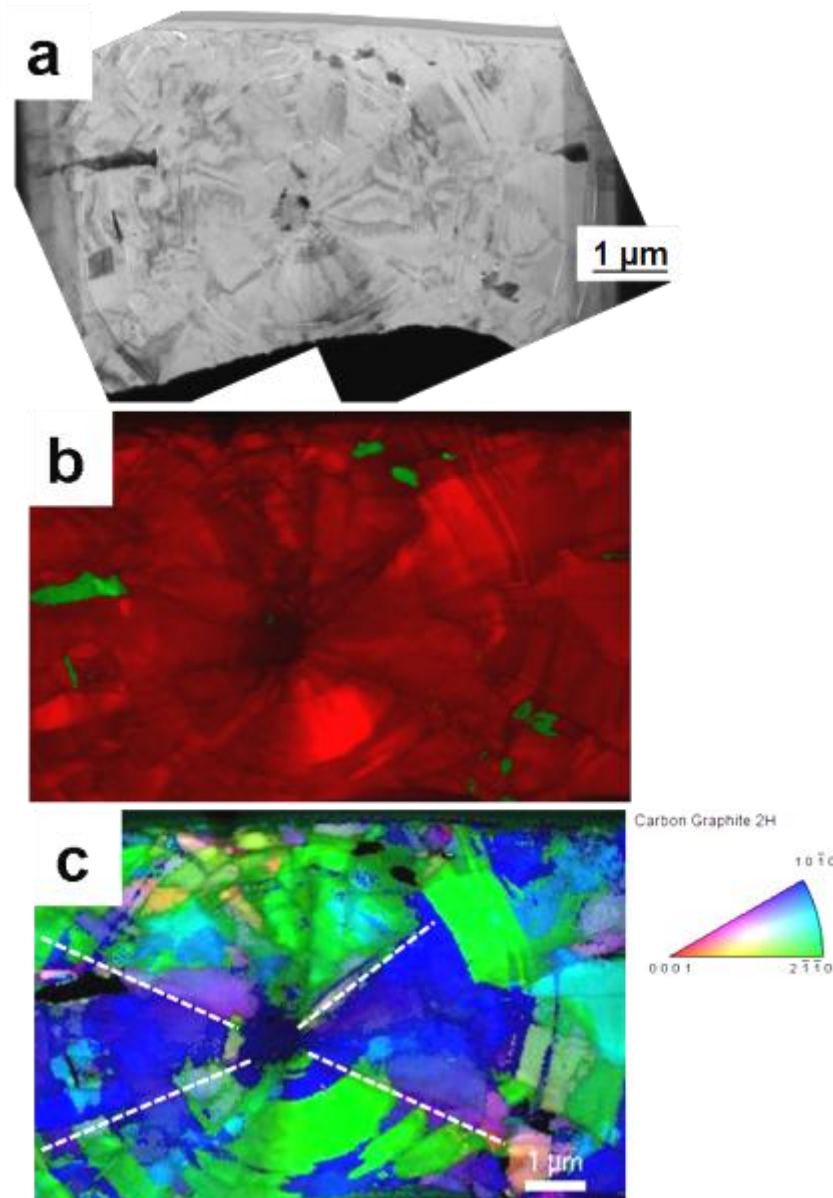


Figure 53 : Montage d'images MET de la lame étudiée (a), identification des phases combinées à l'indice de corrélation (b) et cartographie d'orientation selon Z combinée à l'indice de corrélation et à l'identification des phases (c)

La Figure 53c est une cartographie d'orientation de toute la lame combinée à l'indice de corrélation. Certaines parties du graphite sont grisées et correspondent à des zones où l'indice de corrélation est faible. Au centre de cette cartographie, on observe 4 secteurs

formant une croix, les secteurs opposés étant orientés de manière similaire deux à deux comme déjà observé en microscopie optique. Ces secteurs semblent croître à partir de la zone centrale (cercle d'environ 500 nm de diamètre) qui apparaît en contraste légèrement plus sombre sur la Figure 53a et cette zone est très grisée sur la cartographie, révélant un faible indice de corrélation. Ceci s'explique par le fait que les clichés pris dans cette zone ont été comparés à ceux des bases de données du fer et du graphite alors qu'il ne s'agit d'aucune de ces deux phases, comme il a été montré précédemment par les analyses EDX.

Des inclusions de matrice apparaissent surtout en périphérie, à environ 3-4 μm du centre de la lame, et sont identifiées en noir sur la Figure 53c. Le graphite présente plusieurs domaines d'orientations différentes autour de ces inclusions puis retrouve l'orientation globale des secteurs.

II.1. Orientation du graphite dans les secteurs

L'intérêt a été dans un premier temps porté sur la zone de rayon 4 μm autour du centre du nodule. Les projections selon X, Y et Z de la zone sont présentées en Figure 54. Le code couleurs à droite de la Figure 54 montre quelles directions cristallographiques sont normales au plan de l'image, dans le cas du graphite (hexagonal, 4 indices) et du fer (cubique, 3 indices).

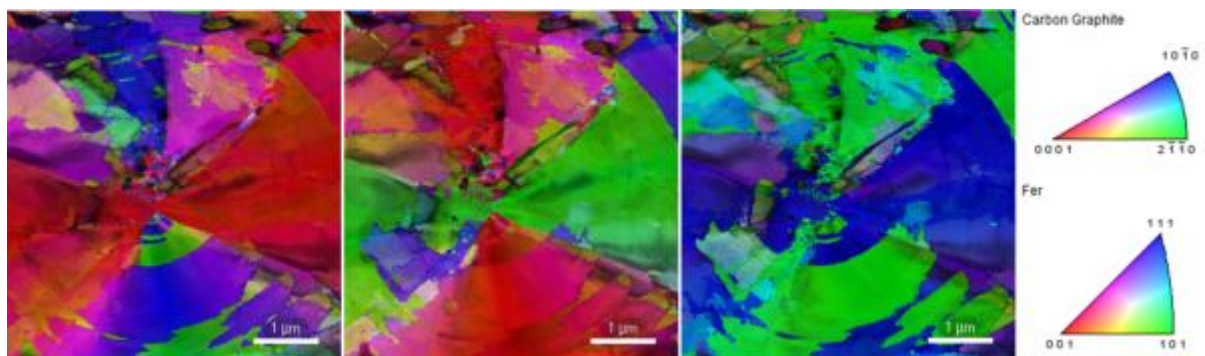


Figure 54 : Cartographies d'orientation de la zone centrale de la lame combinées à l'indice de corrélation; projections selon X, Y et Z

Ces cartographies mettent en évidence les secteurs observés sur l'image globale de la lame. Ils ont la forme conique attendue et certains d'entre eux sont colorés uniformément révélant une certaine homogénéité d'orientation. Des changements de couleur sont parfois visibles et semblent délimiter ces secteurs.

La Figure 55 reprend une cartographie des orientations projetée selon X et montre les désorientations mesurées le long de segments perpendiculaires aux directions radiales des secteurs qui présentent diverses orientations. La désorientation entre les points successifs ainsi que la désorientation entre un point et le premier point de la ligne ont été tracées sur les graphiques. On constate qu'au sein d'un secteur peuvent exister plusieurs domaines d'orientation homogène mais différente de celles des domaines adjacents. Par exemple, au tout début de la ligne 1, on voit que les zones interceptées sont désorientées l'une par rapport à l'autre de $14,7^\circ$ puis de $20,9^\circ$. Ces désorientations sont réparties sur une distance 35 nm environ et peuvent être interprétées comme une zone de transition pour le passage d'un domaine à un autre. Puis la ligne 1 traverse trois domaines successifs sans presque de désorientations, sur des longueurs de 200, 300 et 800 nm respectivement, qui correspondent aux paliers sur le graphique. Ces domaines sont désorientés de 5 et 10° l'un par rapport au suivant, valeurs moyennes plus faibles que certaines des désorientations observées à la transition d'un domaine à l'autre, qui peuvent être supérieures à 20° . Ceci pourrait correspondre aux observations d'interfaces entre secteurs en MET haute résolution présentées dans le chapitre précédent, qui montrent de multiples changements d'orientation du graphite pour accommoder les orientations de secteurs adjacents.

La ligne 2 traverse deux interfaces : la première sépare deux zones désorientées de $37,2^\circ$ et la deuxième sépare deux zones désorientées de $26,9^\circ$. Entre ces deux interfaces se trouve un domaine ne présentant que des désorientations inférieures à 10° . La ligne 3 traverse une interface entre deux secteurs (bleu et rose sur l'image). Le graphique correspondant montre, autour de 200 nm, une désorientation de 47° entre ces deux secteurs. L'orientation est homogène dans le secteur rose, les désorientations entre points successifs y sont inférieures à 10° sur une distance de 600 nm. Une désorientation de 18° apparaît autour de 800 nm sur cette ligne et correspond à un changement d'orientation à proximité d'une autre interface entre secteurs.

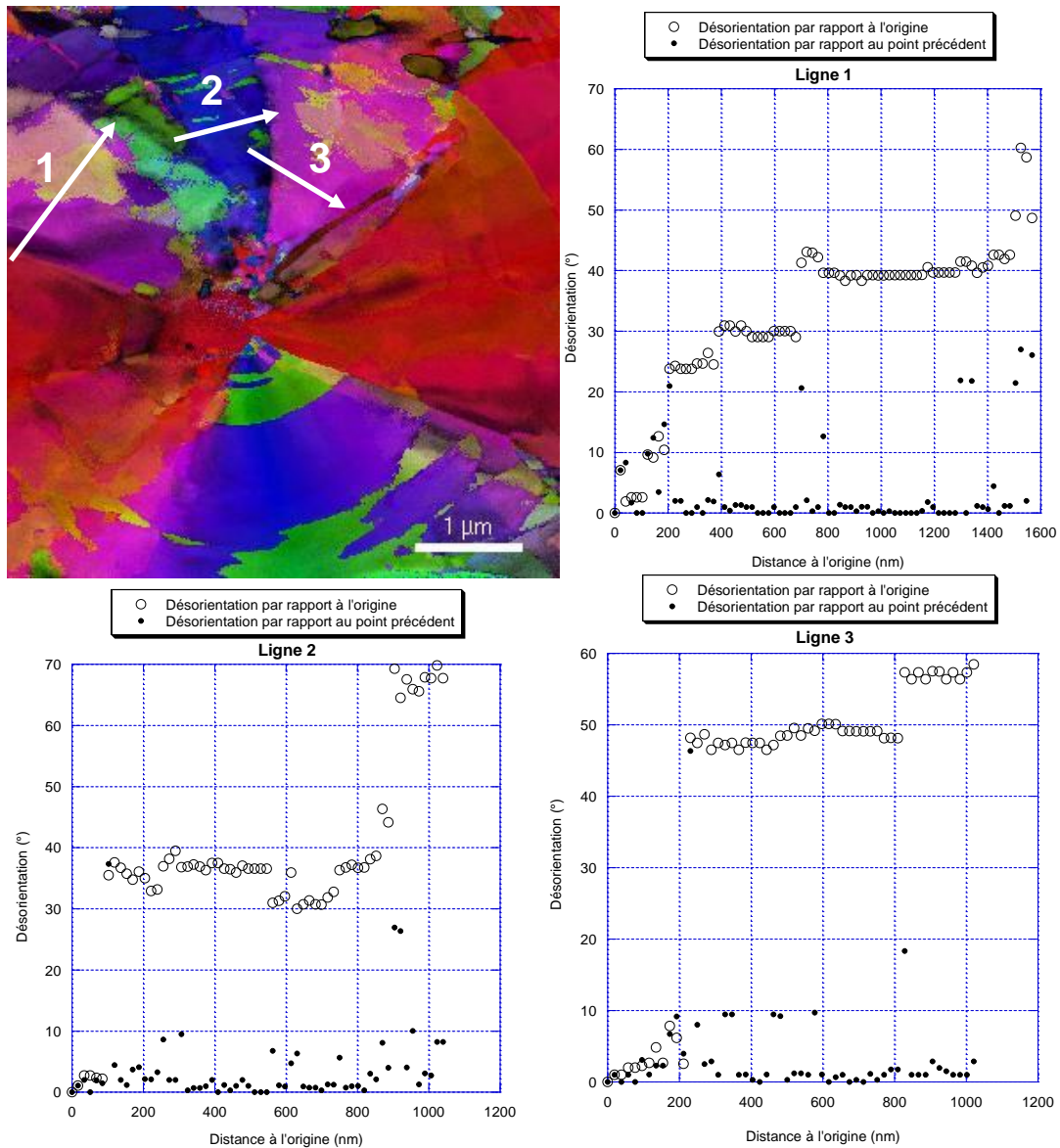


Figure 55 : Désorientations à travers des secteurs "irréguliers"(projection selon X)

Les désorientations selon des directions perpendiculaires à la direction radiale ont aussi été étudiées dans les secteurs présentant des couleurs homogènes (Figure 56). En changeant d'axe de visualisation de Z à Y, on voit un changement progressif de la couleur suggérant une évolution continue de la désorientation. Des lignes ont été tracées à travers ces zones comme le montre la Figure 56. La désorientation entre points successifs ainsi que la désorientation entre un point et le premier point de la ligne ont été tracées sur les graphiques de la Figure 56. Les désorientations entre points successifs sont relativement faibles (inférieures ou égales à 7°), mais celles-ci se cumulent de sorte que la désorientation par rapport au premier point de la ligne augmente progressivement. Ces faibles désorientations

dans des zones relativement homogènes pourraient être dues à la rotation progressive des BC afin de suivre la rotation de la direction radiale.

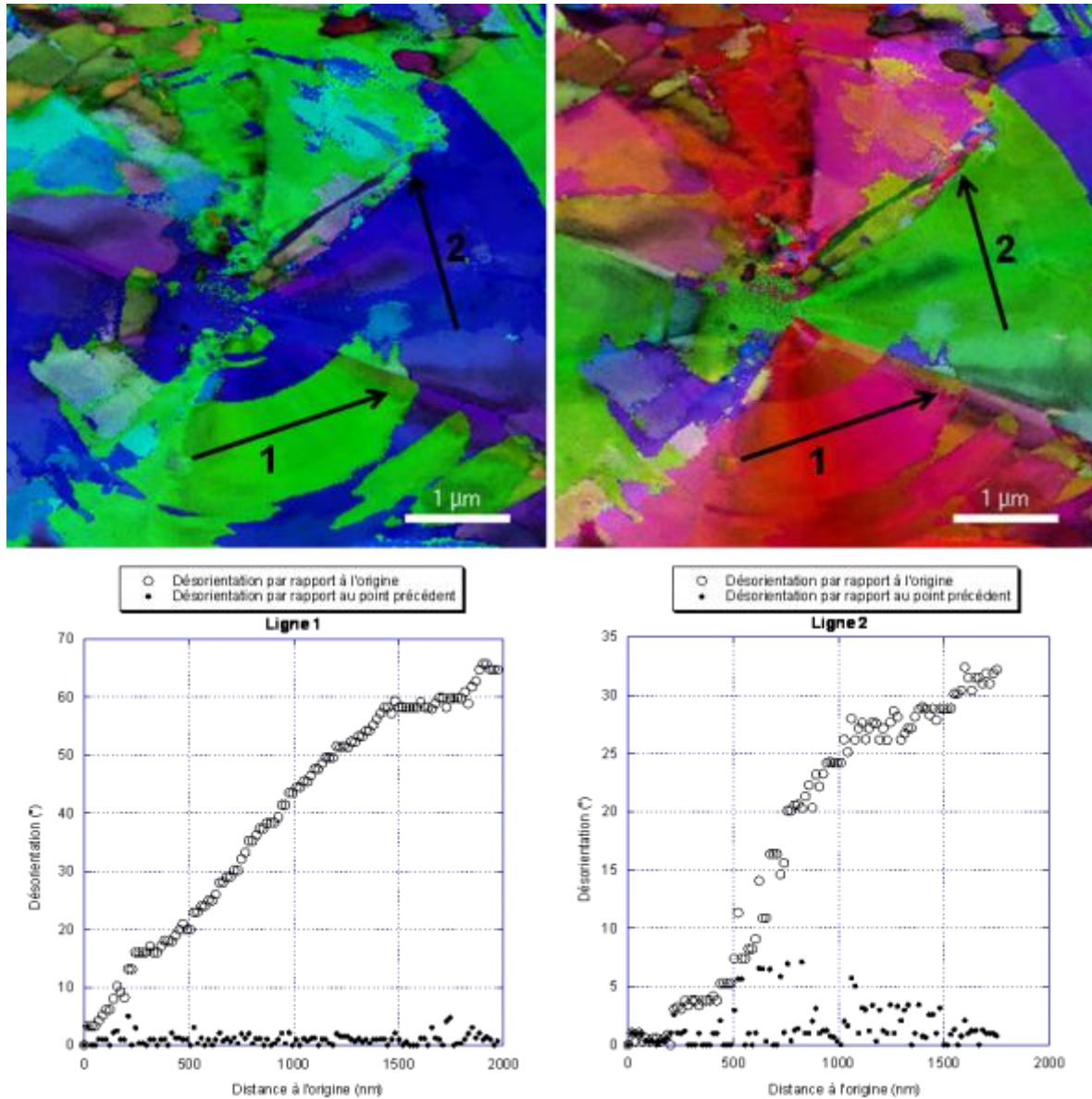


Figure 56 : Projections selon Z et Y de la zone centrale et mesure des désorientations à travers des secteurs "réguliers"

La Figure 57 présente l'évolution des désorientations durant le développement d'un secteur du centre vers la périphérie du sphéroïde. Une ligne représentée en rouge sur la Figure 57a a été tracée radialement au centre du secteur étudié, puis des segments perpendiculaires (en blanc) ont été définis à partir de différents points le long de cette ligne afin de mesurer les désorientations de part et d'autre de la ligne centrale. Le graphique (Figure 57b) qui rassemble les différentes valeurs mesurées montre que, de part et d'autre de la ligne centrale, les désorientations cumulées augmentent de façon continue. Il est important de rappeler que les

désorientations sont données en valeurs absolues. Ainsi, la désorientation relative entre deux points est-elle toujours positive mais peut correspondre à une diminution de la désorientation par rapport au point d'origine. Or dans ce secteur, la désorientation ne fait qu'augmenter. On remarque que, plus on s'éloigne du centre du sphéroïde, plus l'augmentation de la désorientation est faible. La dissymétrie observée est probablement due au fait que le segment rouge n'a pas été tracé exactement au centre du secteur.

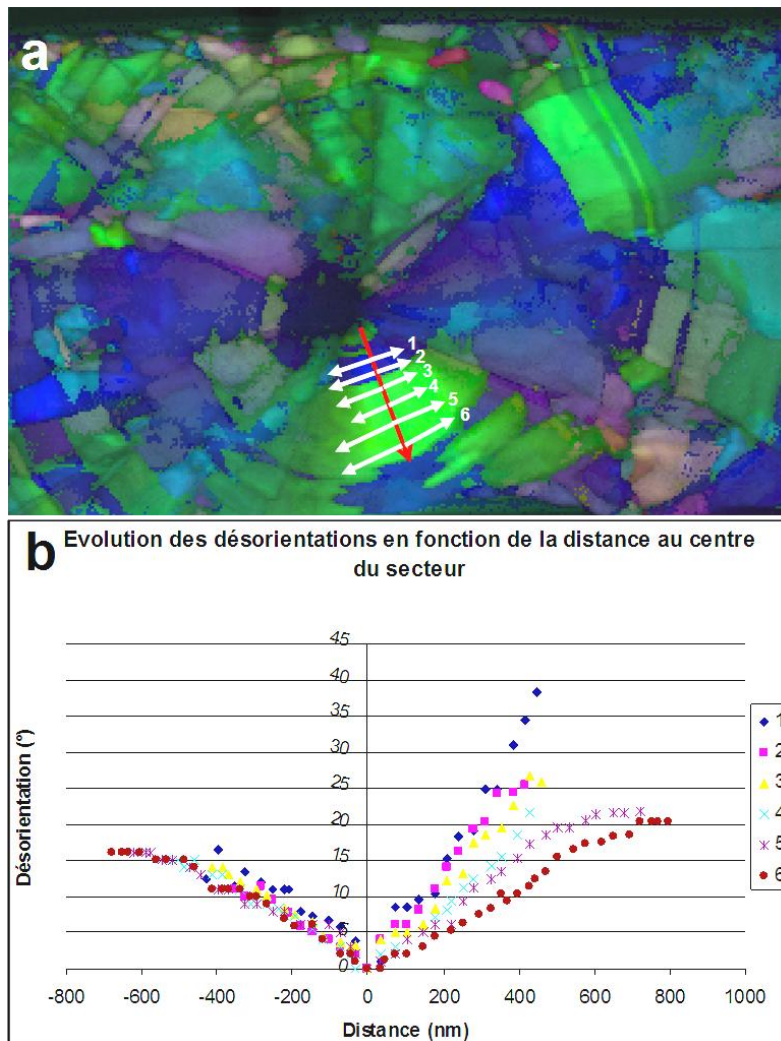


Figure 57 : Cartographie de la lame projetée selon Z (a) et évolution des désorientations en fonction de la distance au centre du secteur (b)

Enfin, des mesures de désorientations ont été faites le long de directions radiales du sphéroïde. Les graphes de la Figure 58 présentent les désorientations le long des segments 1 à 3 (tracés sur la figure). Un cache a été placé sur la zone correspondant au germe non carboné. Ainsi, l'origine de ces droites est décalée par rapport au centre du germe.

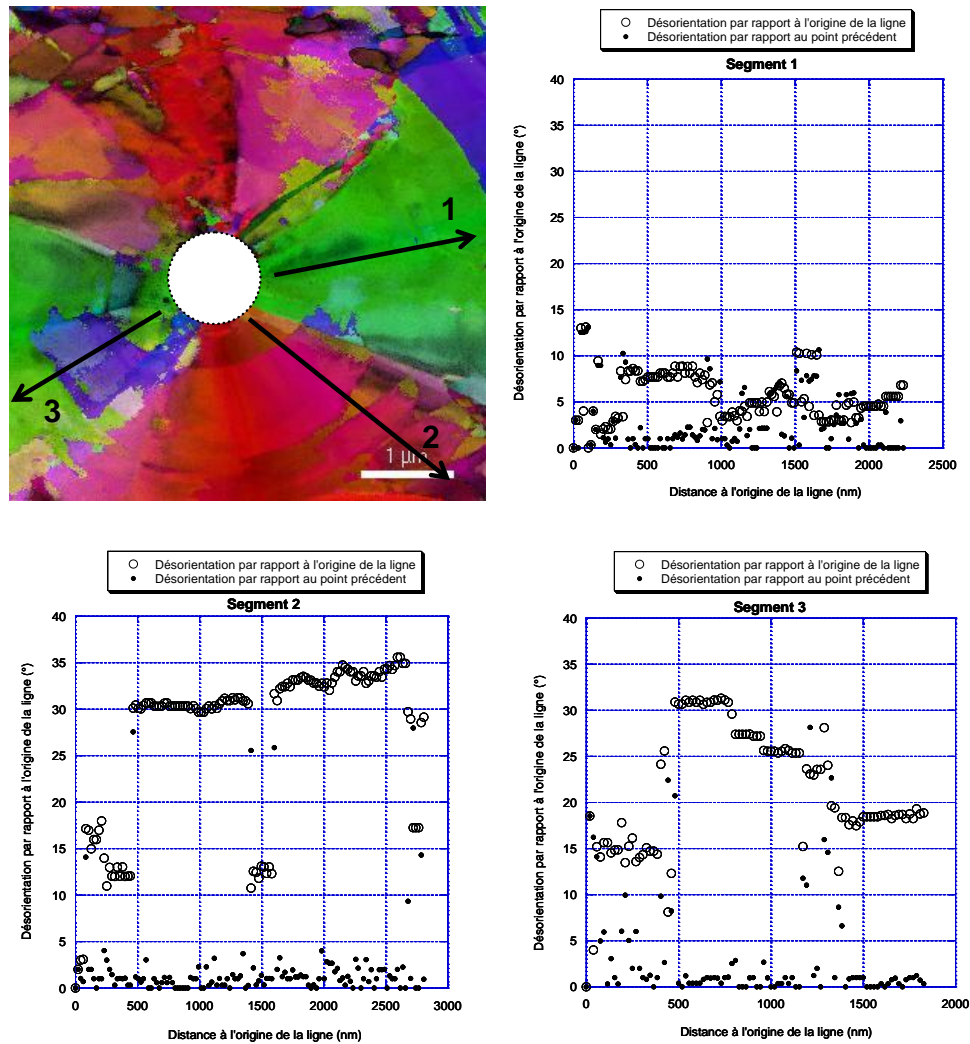


Figure 58 : Mesure des désorientations dans les secteurs suivant la direction radiale

Le segment 1 a été tracé sur un secteur présentant une couleur relativement homogène, ce qui laisse présager que dans ce domaine les désorientations observées sont faibles. Le tracé le confirme puisque les désorientations mesurées dépassent rarement les 10° sur toute la longueur du segment. La désorientation moyenne entre deux points successifs sur ce segment est de $2,75^\circ$.

Le segment 2 a été tracé dans un secteur présentant des zones d'orientations différentes apparemment alternées d'après leurs couleurs. Une première zone d'environ 500 nm présente seulement des faibles désorientations. On observe ensuite une désorientation de $27,5^\circ$ qui marque le début d'une zone à très faibles désorientations, inférieures à 5° , sur environ 1 μm). Une désorientation de $25,8^\circ$ marque le retour à une zone d'orientation similaire à celle de la première zone qui ne s'étend que sur 200 nm, elle-même suivie d'une zone d'orientation proche de la précédente sur environ 1 μm . Cette alternance entre deux

orientations peut être interprétée comme la compétition de croissance de deux secteurs qui se chevauchent ou s'interpénètrent durant leur croissance.

Ce phénomène peut aussi être observé dans le secteur où a été tracé le segment 3 même si l'alternance y est moins visible. Cependant les désorientations de $22,4^\circ$ et $20,7^\circ$ visualisées autour de 500 nm à partir de l'origine correspondent au passage à une zone d'orientation différente (en bleu sur la cartographie). Au-delà d'une zone de très faibles désorientations (inférieures à 5° sur 600 nm), des désorientations de $28,2^\circ$ et $22,6^\circ$ marquent le passage à une autre zone, d'orientation similaire à celle du graphite proche du centre.

II.2. Etude des interfaces entre les secteurs

Les frontières entre secteurs ont été étudiées en mesurant la désorientation entre des secteurs adjacents séparés par une interface nette, et des mesures ponctuelles de désorientations aux interfaces ont été réalisées. Les angles de désorientations obtenus sont variables, même le long d'une interface donnée. Pour illustrer cela, la Figure 59 montre une interface entre deux secteurs, schématisée par une flèche blanche, le long de laquelle la désorientation a été mesurée. Le graphique montre que la valeur de la désorientation entre ces deux secteurs varie en fonction de la position le long de l'interface, ce qui peut être associé au fait que l'orientation du graphite n'est pas homogène au sein d'un secteur conique. Un changement d'orientation dans l'un des secteurs (ou dans les deux) entraîne une modification de leur désorientation relative. Par ailleurs, le fait que la désorientation par rapport au point d'origine croît linéairement avec la distance à ce point suggère un effet géométrique, par exemple lié au rayon de courbure croissant

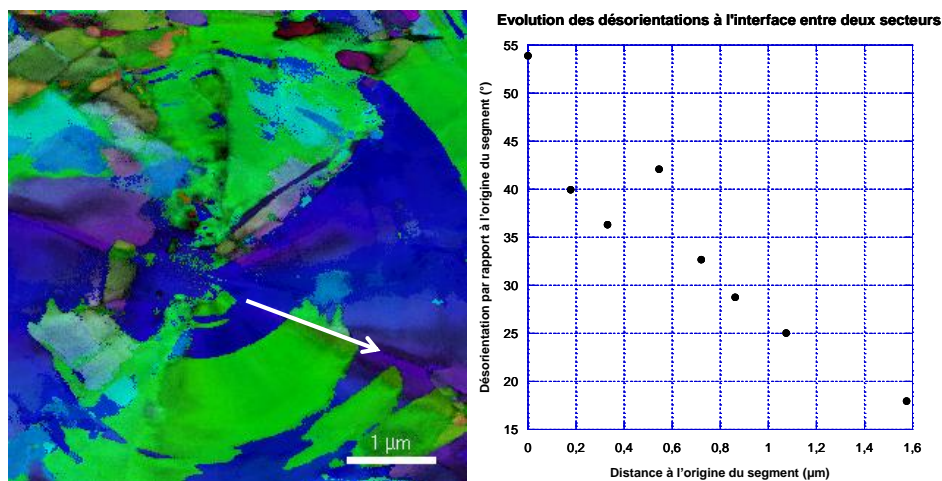


Figure 59 : Evolution de la désorientation entre deux secteurs le long d'une interface

Afin d'avoir une vision globale des interfaces et des désorientations sur l'échantillon, le logiciel EBSD OIMTM (Orientation Imaging Microscopy) a été utilisé pour traiter les données. En pratique, les valeurs de désorientation peuvent être définies et sont matérialisées sur la représentation. Ainsi, si deux points présentent une désorientation relative correspondant à la valeur sélectionnée, une frontière colorée apparaît. Dans un premier temps, les désorientations dites « faibles », ayant des valeurs comprises entre 1° et 5°, ont été imagées. De telles désorientations sont présentes sur tout l'échantillon et certaines d'entre elles pourraient correspondre à des erreurs d'indexation, ce qui requiert un prétraitement pour éliminer les pixels isolés. Ceci justifie que les valeurs de désorientation inférieures à 5° n'aient pas été prises en compte pour distinguer des secteurs dans les discussions précédentes.

La Figure 60 montre des frontières définies selon différents angles de désorientation : les frontières qui séparent des zones désorientées d'angles compris entre 10° et 21° sont représentées en vert, les lignes bleues correspondent aux frontières entre zones dont la désorientation relative est comprise entre 22° et 29°, et les lignes jaunes marquent les désorientations de plus de 30°. On peut voir que les frontières entre secteurs identifiées sur les images en champ clair par des changements de contraste correspondent bien à des changements d'orientation du graphite, puisqu'elles sont confondues avec les lignes colorées de la Figure 60a. Le centre du sphéroïde, dont les indexations ne sont pas correctes, montre de très nombreuses désorientations. Les autres frontières correspondent aux délimitations entre les domaines d'orientation. Dans la partie supérieure de la Figure 60a, on note que deux secteurs contiennent une zone avec de nombreuses désorientations comprises entre 22° et 29° (en bleu sur l'image). Ceci est mieux visualisé sur les cartographies d'orientation présentées précédemment (Figure 54) où des zones de couleurs différentes sont visibles dans cette partie des images.

Pour avoir une idée plus précise des désorientations mesurées, celles-ci ont été regroupées dans des catégories plus restreintes : désorientations comprises entre 5° et 10°, 11° et 13°, 20° et 23°, 27° et 29° et supérieures à 30° (Figure 60b). Ces valeurs ont été choisies afin d'encadrer les valeurs probables de rotation du graphite autour de l'axe *c* qui ont été référencées dans la littérature (13°, 21,8° et 28°; [44, 52, 68]). Ainsi, on voit apparaître au sein des secteurs des zones de « faibles » désorientations (en rouge) comprises entre 5° et 10°. Les désorientations montrées en bleu sur la Figure 60a sont comprises entre 22° et 29° comme le montre la Figure 60b. Enfin, on voit que les désorientations entre secteurs sont souvent de plus de 30°.

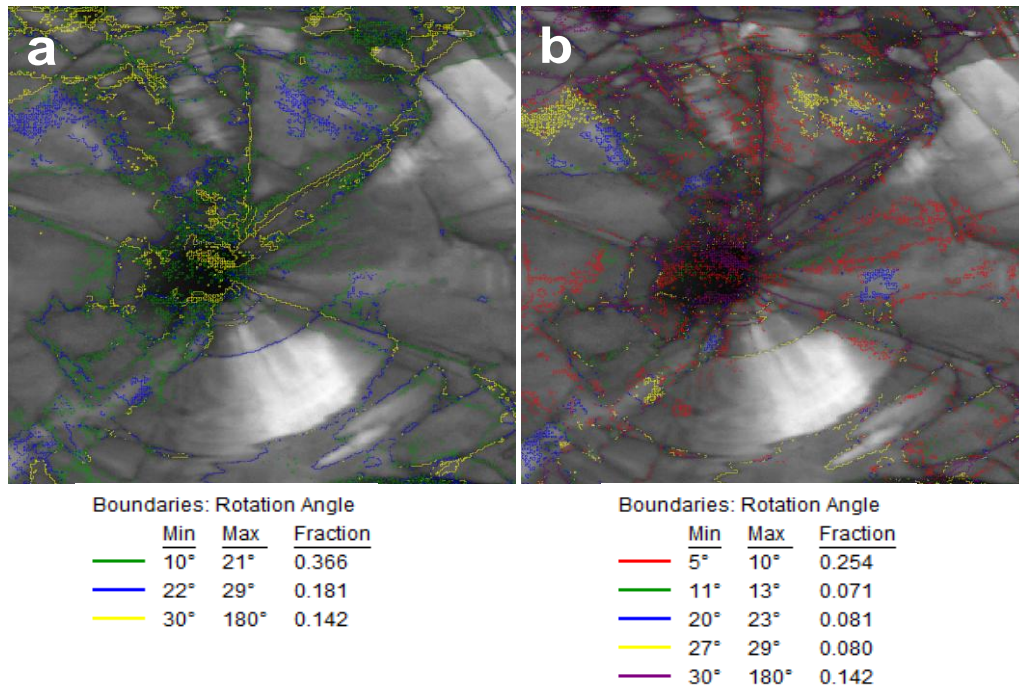


Figure 60 : Visualisation des interfaces selon les valeurs de désorientation dans la zone centrale de la lame

Des particules de matrice sont retrouvées à environ 3 μm du centre du sphéroïde de graphite, en haut à droite de la Figure 60. Le graphite situé entre ces deux inclusions présente de très nombreuses désorientations de valeurs comprises entre 10° et 21°. Les cartographies d'orientation prises autour d'une telle zone et présentées en Figure 61 montrent qu'autour de ces inclusions la croissance du graphite ne présente pas la régularité observée ailleurs sur l'échantillon et que les domaines de même orientation ont des dimensions faibles.

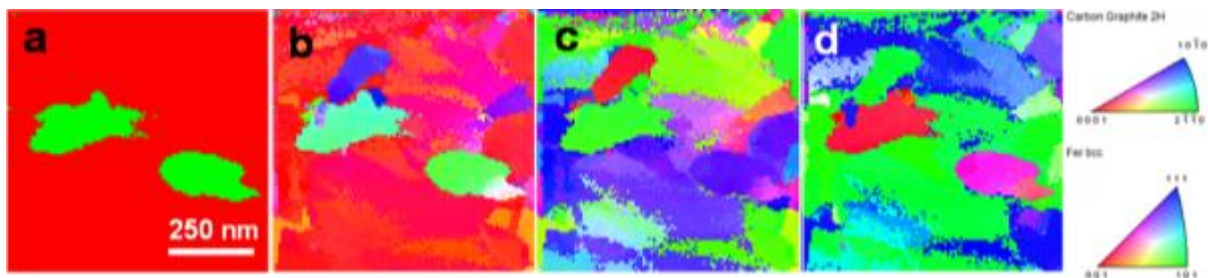


Figure 61 : Identification des inclusions de matrice (en vert) dans le graphite (en rouge) (a) et cartographies d'orientation suivant X, Y et Z (b-d)

Les inclusions, semblent favoriser la formation de défauts dans le graphite ce qui confirme les observations réalisées en haute résolution (voir chapitre 3).

Ce mode de visualisation des zones désorientées a été appliqué à la vue de l'ensemble de la lame (Figure 62). D'autres inclusions riches en fer non visibles sur la Figure 60 sont

aussi entourées de zones où le graphite présente de nombreuses désorientations. Pour faciliter leur visualisation la Figure 62b, qui identifie le graphite en rouge et les inclusions riches en fer en vert, rappelle leur localisation sur la lame.

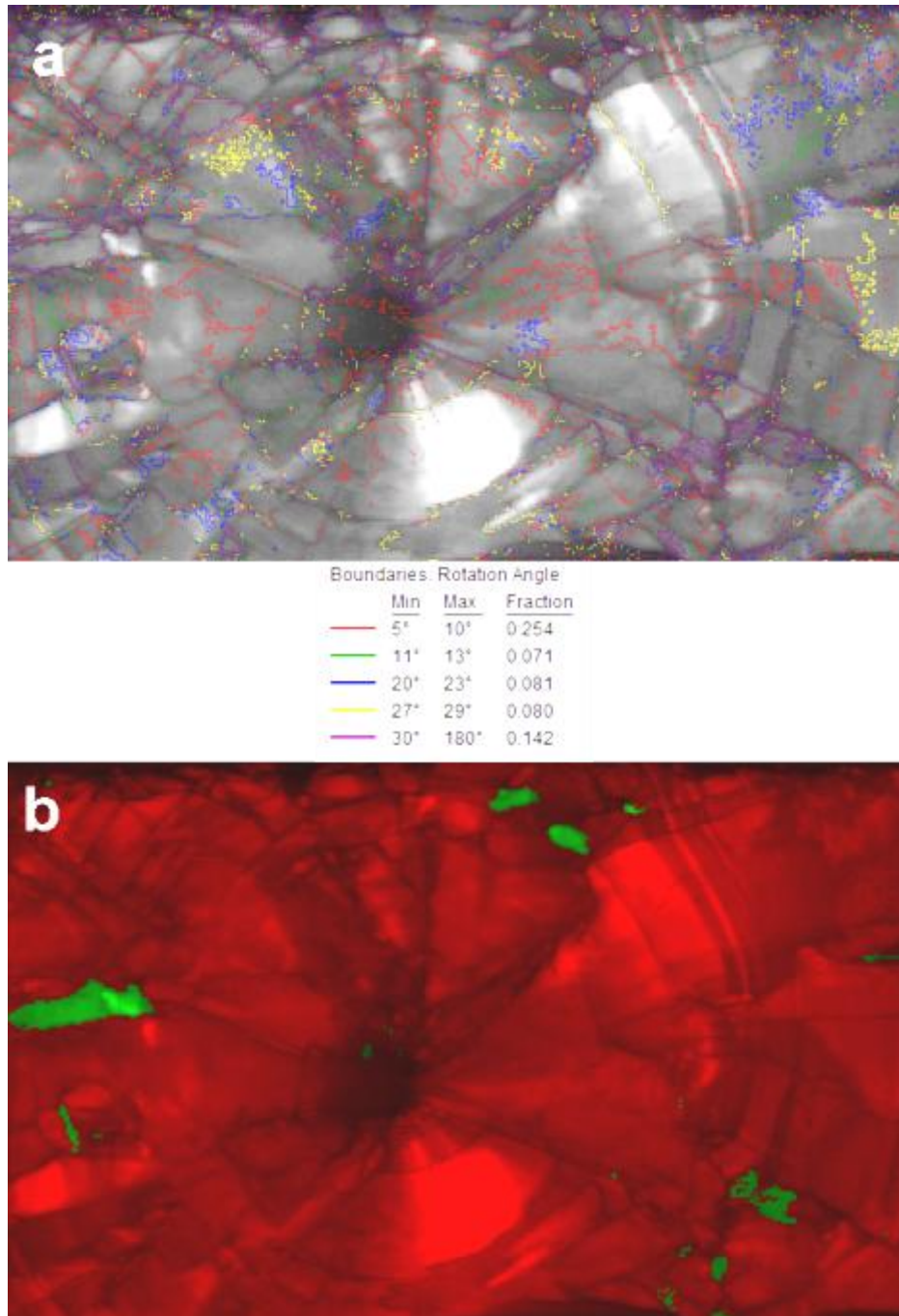


Figure 62 : Visualisation des interfaces selon les valeurs de désorientation sur l'ensemble de la lame (a) et identification des phases graphite (rouge) et fer (vert) (b)

La Figure 63 montre que les désorientations les plus nombreuses mesurées dans le graphite sont celles de faibles angles (comprises entre 1° et 10°). La distribution des désorientations est différente dans le cas du fer qui présente un maximum pour les angles

avoisinant les 35° qui représentent environ 36% des désorientations mesurées dans cette phase. Les faibles désorientations (inférieures à 5°) n'ont pas une proportion aussi importante dans cette phase que dans le graphite. Ceci suggère d'une part que l'indexation du graphite a présenté plus de difficultés que celle des inclusions, et d'autre part, en ne considérant pas les erreurs d'indexation, que de faibles désorientations sont plus courantes dans le graphite que dans les inclusions, probablement dues à sa structure sphérique.

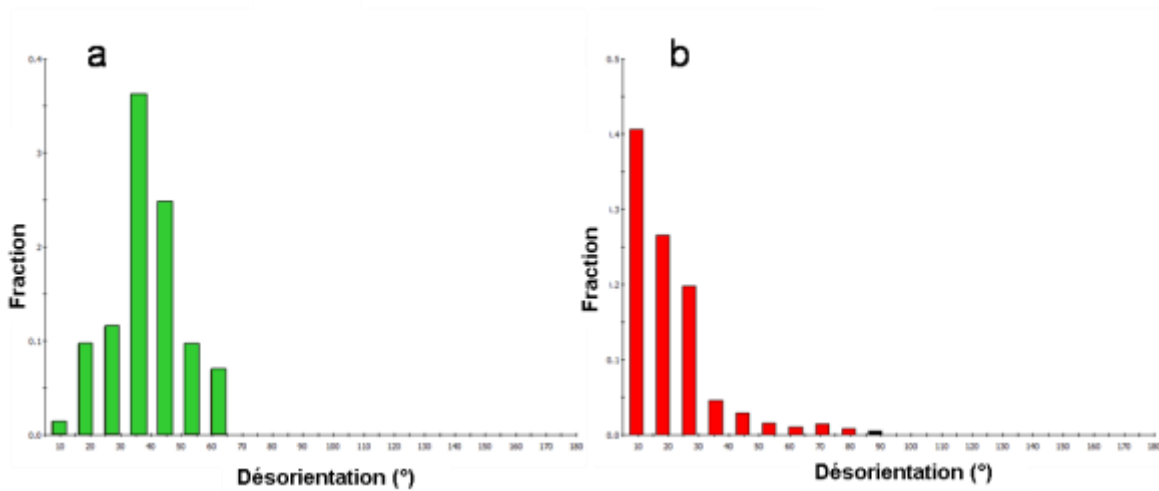


Figure 63 : Histogrammes représentant la distribution des désorientations dans le fer (a) et le graphite (b)

Cette analyse montre qu'un sphéroïde de graphite est essentiellement constitué de zones désorientées une à une de moins de 30°. Certaines de ces désorientations ne provoquent pas un changement de contraste au MET peuvent être imagées grâce aux données ACOM facilitant ainsi l'identification des zones d'orientations différentes.

III. Conclusions

L'étude détaillée de la structure cristallographique du graphite sphéroïdal a été possible grâce à la technique de cartographie d'orientation cristallographique automatisée (ACOM). Les résultats de cette étude confirment qu'un sphéroïde de graphite présente une structure en secteurs qui correspondent à des domaines où l'orientation cristallographique du graphite est relativement homogène.

Les interfaces entre secteurs, qui peuvent être repérées sur les images en champ clair, apparaissent comme des zones où le graphite présente des désorientations souvent importantes. Dans certains cas, des désorientations existent au sein d'un même secteur conique. Les zones dites « désorientées » dans un secteur peuvent être irrégulières et être dues à la façon dont est prélevée la section à partir du sphéroïde. Cependant, dans d'autres cas, ces désorientations peuvent être régulières et suivent une certaine courbure. Dans ce cas, la direction de l'axe c du graphite suit celle du rayon du sphéroïde, mais des rotations autour de cet axe résultent en un changement d'orientation. Ces désorientations rappellent celles observées en haute résolution lorsque l'on observe deux zones qui présentent un contraste différent malgré une orientation identique de l'axe c . L'alternance de zones d'orientations différentes au sein d'un même secteur prouve que plusieurs orientations, en compétition, contribuent au développement des secteurs.

Des inclusions de matrice présentes dans le sphéroïde semblent perturber la croissance en secteurs, comme le montrent les nombreuses désorientations visibles autour de ces particules.

5. Elaboration et caractérisation d'alliages purs Fe-C avec éléments d'addition

La caractérisation des différentes formes de graphite présentes dans des fontes industrielles a prouvé que les différences morphologiques à l'échelle mésoscopique sont la résultante d'événements ayant lieu au niveau micro et nanoscopique lors de la croissance du graphite. L'expérience en fonderie a cependant montré que l'évolution morphologique du graphite est reliée essentiellement à la chimie du mélange (présence d'éléments d'addition ou impuretés) et aux conditions de solidification. Il a semblé intéressant de travailler sur des alliages Fe-C purs contenant des additions délibérées de certains éléments. L'élaboration et la caractérisation de ces alliages seront présentées dans ce chapitre qui a été limité à l'étude de l'influence du cérium, de l'antimoine et de l'oxygène sur la croissance du graphite.

I. Alliages Fe-C

Des échantillons d'alliages de fer et de carbone ont été réalisés en utilisant la démarche présentée dans le chapitre 2. Du fer pur placé dans un creuset de graphite a été fondu sous air dans un four à résistances chauffé à 1350°C. Après un maintien de 10 minutes, au cours duquel le liquide est enrichi en carbone à hauteur de 4,84% massique³[69], le four est refroidi et maintenu en palier de 30 minutes à une température de 1180°C qui est supérieure à celle de l'eutectique stable ($T_{\text{eutectique}}=1154^{\circ}\text{C}$). Durant le refroidissement et le maintien, la solution est sursaturée en carbone, puisqu'à 1180°C, la teneur en carbone à l'équilibre est de 4,41% massique. Ainsi une formation de précipités primaires de graphite a lieu dans le mélange. La Figure 64 est un montage d'images en microscopie optique permettant de visualiser la microstructure d'un des échantillons, refroidi par trempe à l'air comprimé après maintien à 1180°C.

³ Cette valeur est estimée à partir de l'expression du liquidus d'un alliage binaire Fe-C proposée dans [69].

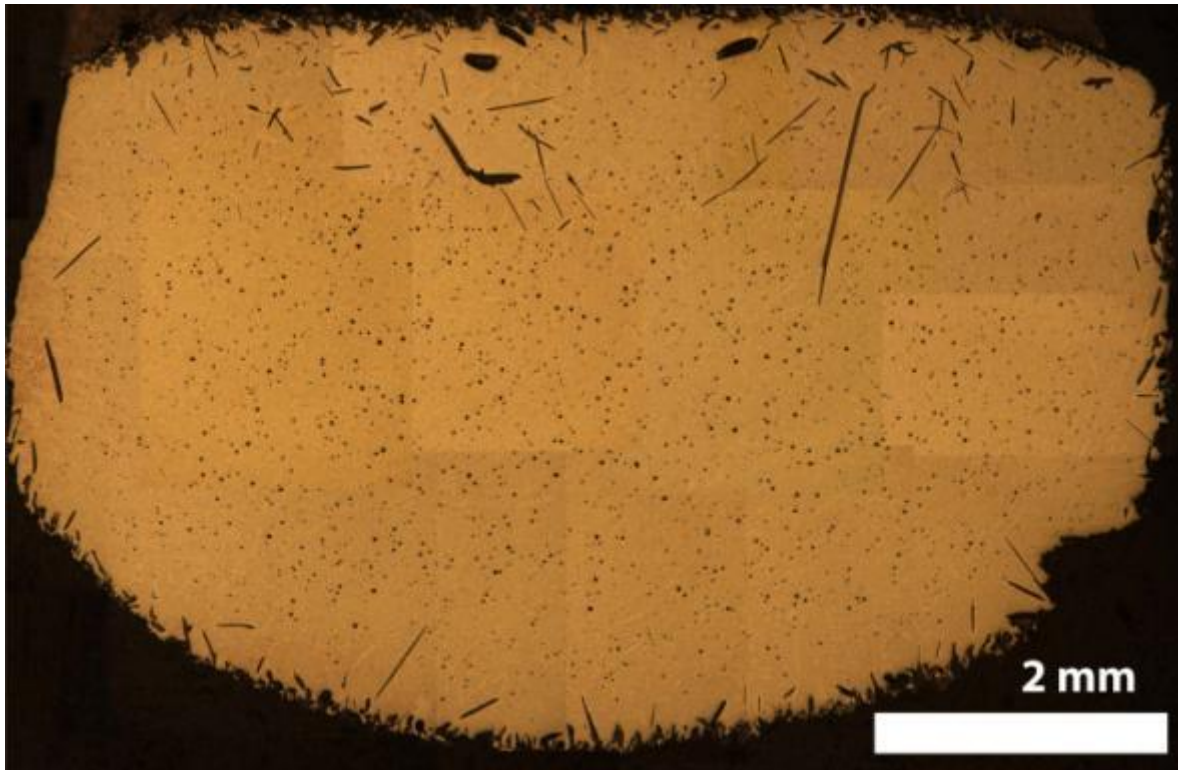


Figure 64 : Montage d'images montrant la microstructure d'un alliage Fe-C (1350°C-10min, 1180°C-30 min, trempé)

Le graphite adopte dans ce cas la forme de lamelles ayant cru dans le liquide sursaturé en carbone. Dans le reste de l'échantillon, le carbone se retrouve sous forme de graphite interdendritique (dit de surfusion) formant, avec les dendrites d'austénite, une structure eutectique. Par ailleurs, ce graphite fin peut former des agglomérats irréguliers qui ont parfois des formes sphériques, mais ne doivent pas être confondus avec du graphite sphéroïdal. Ceci prouve que le fer a fondu et le liquide a bien été enrichi en carbone. La finesse de l'eutectique dépend de la vitesse de refroidissement, qui a aussi une influence sur la nature de la matrice et ce point sera discuté par la suite. Ces critères (taille et distribution dans l'échantillon) sont suffisants pour différencier le graphite primaire du graphite de surfusion. Les objectifs principaux que sont la sursaturation en carbone du liquide et la précipitation de graphite primaire ont été atteints. Une attention particulière sera portée au graphite primaire, formée par croissance libre dans le liquide.

La Figure 64 montre aussi que la plupart des précipités primaires de graphite se retrouvent dans la partie supérieure de l'échantillon ainsi que sur les bords de l'échantillon. On imagine que les lamelles ont germé sur les bords de l'échantillon, en contact avec le creuset en carbone, puis s'en seraient détachées et auraient remonté à la partie supérieure par

flottation du fait de la différence de densité entre le graphite et le fer et, éventuellement, des courants de convection dans le liquide.

La micrographie de la Figure 65 montre à plus fort grandissement des lamelles de l'échantillon présenté en Figure 64. On remarque que les interfaces entre le graphite et la matrice sont lisses. Dans certains cas une délimitation divisant la lamelle en deux moitiés dans sa longueur peut être observée. Cette délimitation semble séparer la lamelle en deux parties de longueurs différentes, ce qui suggère que ces parties correspondent à des stades de croissance différents.

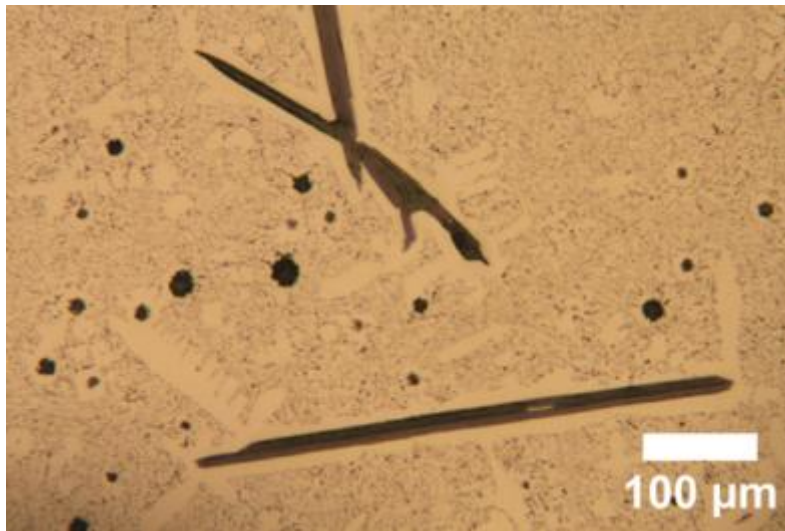


Figure 65 : Micrographie montrant des lamelles de graphite dans l'échantillon présenté sur la Figure 64

Il est important de noter que dans certains cas, des particules claires sont présentes au niveau de cette interface. La question se pose quant à une possible relation de cause à effet entre la présence de ces inclusions et l'apparition de ces délimitations. En suivant les contours des lamelles on remarque que leur épaisseur n'est pas constante et que des « marches » sont observées. Tout autour des lamelles de graphite primaire, une zone en contraste clair est présente, séparant le graphite primaire de la zone contenant le graphite de surfusion. Il s'agit d'une zone appauvrie en carbone car celui-ci a diffusé pour former le graphite primaire. Ce phénomène est souvent observé dans les fontes graphitiques et n'est absent que lorsque le liquide est trempé suffisamment rapidement pour se solidifier en fonte blanche. Les lamelles dans cet échantillon ont une épaisseur régulière mais sont souvent branchées. L'apparition de ces branchements peut être discutée en termes de changement de direction des flux de chaleur ou de matière ou encore par l'apparition de défauts de croissance dans le graphite. Il a semblé intéressant de caractériser ces précipités par la microscopie électronique en transmission.

Comme il a été mentionné précédemment, la principale difficulté de la préparation de lames minces par polissage et amincissement ionique à l'aide du PIPS à partir de tels échantillons est de retrouver des zones d'intérêt au bord du trou. En effet, le trou effectué par le PIPS est au centre d'une lame circulaire issue de l'échantillon massif. Or la distribution des précipités de graphite n'est pas homogène dans les échantillons massifs de départ. On peut augmenter la probabilité d'avoir des zones d'intérêt en s'assurant, dans la mesure du possible, que la zone où la densité de précipités est la plus élevée soit au bord des lames. La Figure 66 est une micrographie optique d'une lame contenant assez de graphite primaire en bord de trou, se prêtant ainsi à l'observation au MET.

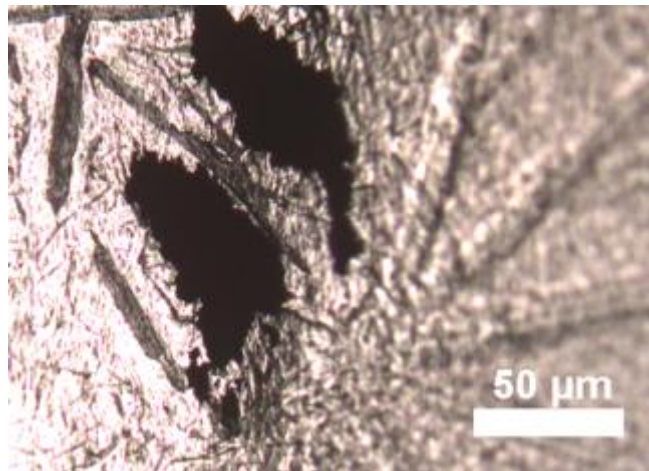


Figure 66 : Micrographie optique montrant des lamelles de graphite au bord du trou d'une lame mince issue d'un alliage Fe-C

La Figure 67 est un montage d'images montrant une lamelle de graphite d'épaisseur 2 µm environ.

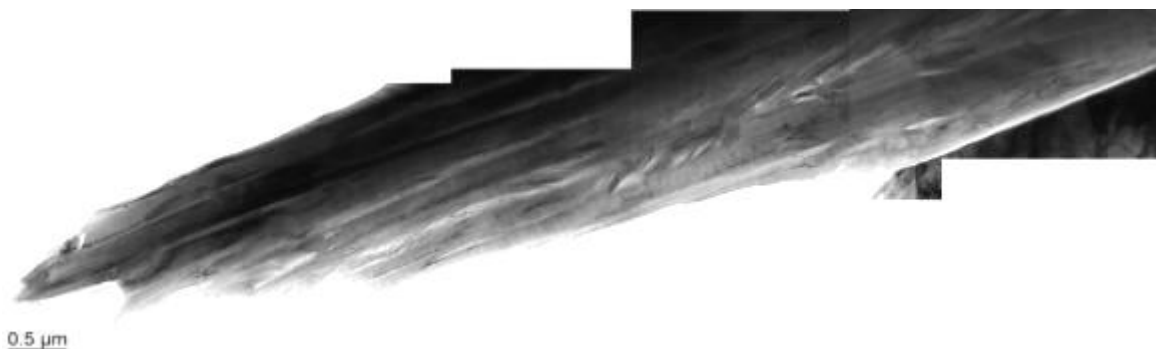


Figure 67 : Montages d'images MET en champ clair montrant la structure d'une lamelle de graphite issue d'un alliage Fe-C

Cette figure montre une autre difficulté de la préparation : la partie supérieure présente un contraste plus sombre que la partie inférieure, ce qui est dû au fait que l'amincissement ne se fait pas de façon homogène sur toute la largeur de la lamelle. La partie supérieure est plus épaisse et moins adaptée à l'étude. On peut cependant remarquer que la structure est assez régulière dans cette zone alors que la partie inférieure montre des zones « en épis » où le graphite ne semble pas avoir crû selon la direction principale de la lamelle. Ces zones pourraient correspondre à des zones de déstabilisation de la croissance conduisant à des branchements du graphite au sein de la lamelle, le tout dans le cadre de la croissance selon une direction principale, celle de l'axe long de la lamelle. Cette caractéristique a été observée dans la plupart des lamelles observées. La Figure 68a montre ces changements de direction. La diffraction électronique associée, prise sur la zone indiquée sur la Figure 68b (diaphragme de sélection d'aire de 250 nm de diamètre) montre qu'il y a des plans (0001) orientés suivant plusieurs directions. L'orientation longue des plaquettes visibles sur l'image ne suit pas la direction globale de la lamelle. Ce phénomène est encore plus net sur les zones de branchement ainsi que l'illustre la Figure 68c. Celle-ci est prise dans une zone où une lamelle (partie supérieure droite) subit un branchement (vers la partie gauche de l'image). Ce branchement présente des irrégularités et des distorsions et révèle des zones « en épis » visibles dans la Figure 68d. Ces « épis » sont constitués d'BC d'environ 30 nm de largeur qui se tordent ou se branchent pour ajuster le changement de direction comme il a été observé (chapitre 3).

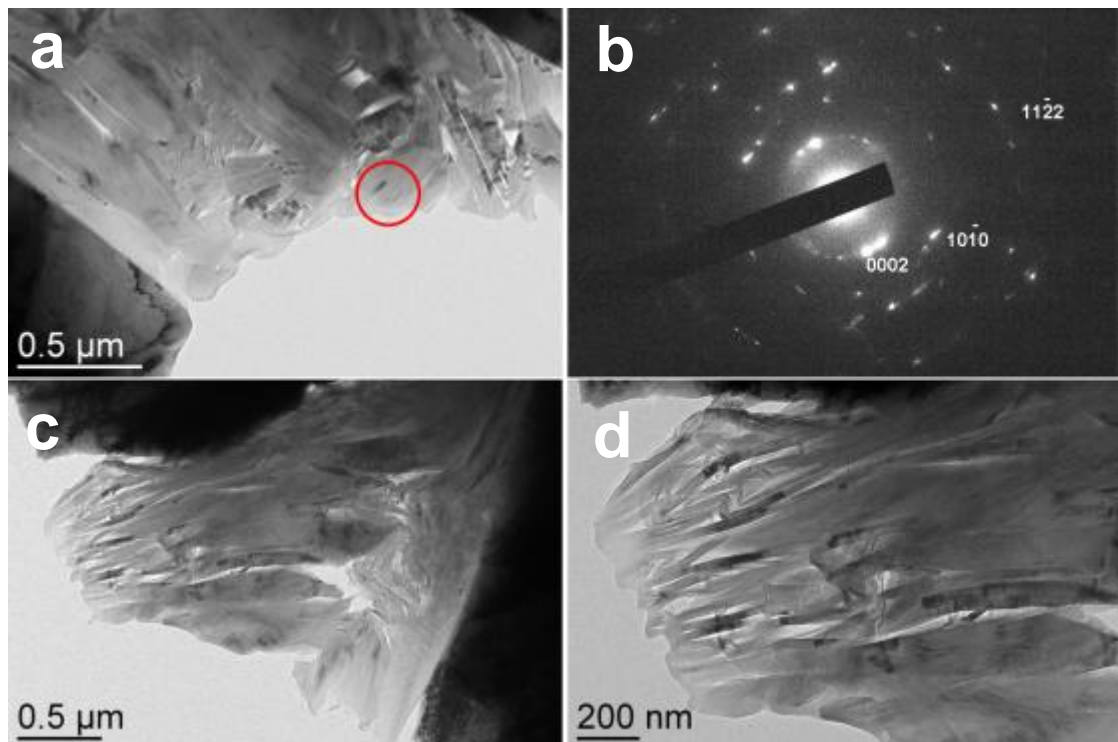


Figure 68 : Images MET montrant des BC d'orientations différentes au sein de lamelles de graphite

Au vu de ces observations, nous pouvons affirmer que les caractéristiques de croissance du graphite dans les alliages purs Fe-C sont similaires à celles observées dans le graphite lamellaire dans les fontes industrielles. Ces alliages serviront de référence à notre étude concernant l'influence des éléments sur la croissance du graphite dans les fontes.

II. Alliages Fe-C-Sb

L'antimoine est connu pour être un élément anti-sphéroïdisant dans les fontes [37]. A faibles teneurs, l'ajout d'antimoine dans les fontes permet de contrebalancer les effets d'éléments sphéroïdisants ajoutés en excès [37, 70, 71] alors même que l'apparition de graphite dégénéré est aussi attribuée à un excès d'antimoine. Il a semblé intéressant d'étudier l'influence directe de cet élément sur la croissance du graphite, grâce à des expériences sur des alliages purs. Pour ces études, de l'antimoine a été ajouté à du fer pur à hauteur de 0,5% massique en préparant des alliages par induction magnétique selon la procédure décrite dans le chapitre 2.

Les sections métallographiques des échantillons ainsi préparés montrent une microstructure similaire à celle qui a été observée pour les alliages Fe-C : des précipités de graphite lamellaire sont retrouvés dans la partie supérieure de l'échantillon alors que dans les

autres zones, du graphite de surfusion et des petits agglomérats graphitiques sont observés entre les dendrites d'austénite. Cependant, des différences sont observées au niveau des lamelles de graphite primaires : celles-ci présentent un aspect globalement ondulé et incurvé comme le montre la Figure 69.

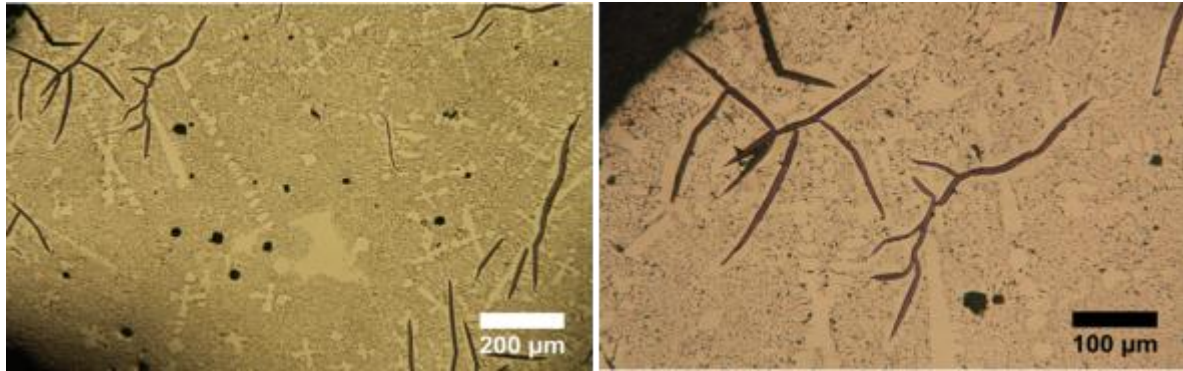


Figure 69 : Micrographies montrant des lamelles de graphite incurvées dans un échantillon Fe-C-Sb chauffé sous air à 1350°C pendant 10 min, maintenu à 1180°C pendant 30 min et trempé à l'air comprimé

Ces lamelles sont parfois branchées et possèdent une ondulation apparente. L'aspect globalement incurvé est caractéristique du graphite obtenu dans les alliages contenant de l'antimoine comme le montre la Figure 70. Celles-ci ont un rayon de courbure plus important donnant ainsi un aspect plus lisse aux lamelles. Il est intéressant de noter que dans cet échantillon, la matrice ne présente pas de graphite de surfusion mais est constituée d'un eutectique fer-cémentite très fin.

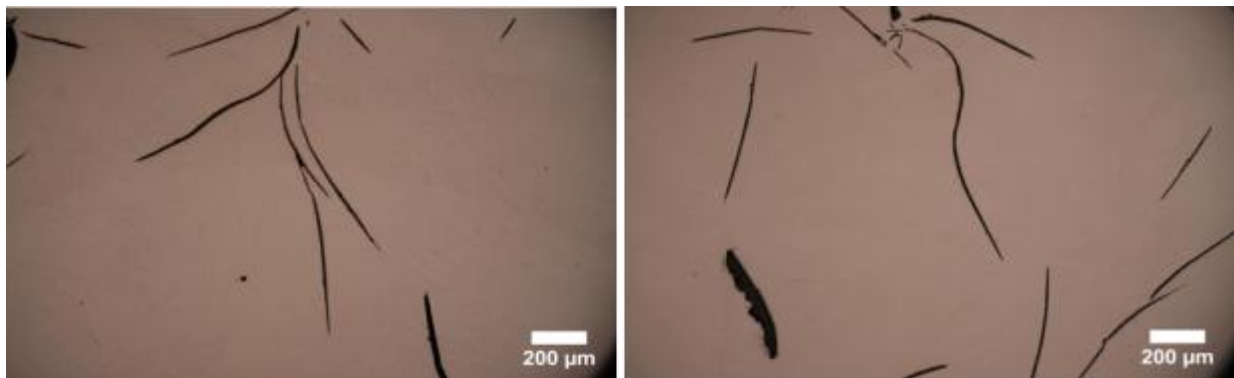


Figure 70 : micrographies de lamelles de graphite incurvées obtenues dans un alliage Fe-C-Sb chauffé sous air à 1350°C pendant 10 min, maintenu à 1180°C pendant 30 min et trempé à l'air comprimé

Afin de comprendre la formation de ces précipités, leur structure interne a été étudiée par microscopie électronique en transmission. Des lames minces ont été préparées à partir de ces échantillons par polissage et amincissement au PIPS mais peu de lamelles primaires exploitables ont été trouvées dans chaque échantillon. Au contraire, le graphite de surfusion,

lorsqu'il est présent dans les échantillons est retrouvé plus fréquemment sur les lames minces car celui-ci a une taille plus faible et est réparti uniformément dans tout le matériau.

La Figure 71 est un montage d'images présentant une lamelle de graphite amincie en bord de trou. Sur la partie gauche de l'image, la matrice peut être visualisée en contraste sombre, de part et d'autre de la lamelle d'environ 600 nm de largeur. La lamelle subit plusieurs changements de direction, plus ou moins alternés. Ceux-ci sont observés sur la partie droite de l'image grâce aux lignes de contraste du graphite, malgré le fait que la surface supérieure de la lamelle ait été partiellement déchirée par le faisceau d'ions du PIPS. Des traits noirs en pointillés ont été tracés sur l'image pour marquer les changements de direction.



Figure 71 : Clichés MET de lamelle de graphite dans un alliage Fe-C-Sb présentant de nombreux changements d'orientation (issu de l'échantillon présenté en Figure 70)

Ainsi, la courbure de cette lamelle peut être interprétée comme la succession de changements légers mais réguliers des directions globales de croissance. La fréquence des changements de direction n'est pas identique dans tous les échantillons.

Ce phénomène a été observé sur d'autres lamelles mais n'est pas systématique. En effet, d'autres précipités de graphite semblent avoir une structure régulière et leur interface avec la matrice est relativement droite. Sur la Figure 72a, une des lamelles issues d'un branchement présente une structure régulière et les plans (0001) semblent orientés parallèlement à la direction de la lamelle. La Figure 72b montre une lamelle de graphite primaire d'environ 6 µm de largeur dans laquelle la structure interne du graphite semble régulière et les BC apparaissent relativement bien empilés avec la présence de quelques

défauts. Ceci est également illustré dans la Figure 73 où une lame MET préparée par FIB montre une section droite d'une lamelle issue d'un alliage Fe-C-0,5%Sb. Trois clichés de diffraction, pris avec un diaphragme de sélection d'aire de 500 nm de diamètre montrent une orientation identique de l'axe c dans ces trois zones, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction longue de la lamelle. Cependant, le cliché de diffraction électronique pris avec un diaphragme de sélection d'aire de 2 μm de diamètre présente des spots intenses dus aux plans (0001), révélant la même orientation majoritaire de l'axe c , mais également, plusieurs autres spots dus à des désorientations locales présentes dans la lamelle. Ceci est observé clairement sur les images en franges de réseau présentées en Figure 74 qui montrent d'une part que les plans (0001) sont parallèles à la direction longue de la lamelle et d'autre part qu'il subissent des courbures dans certaines zones contenant des irrégularités.

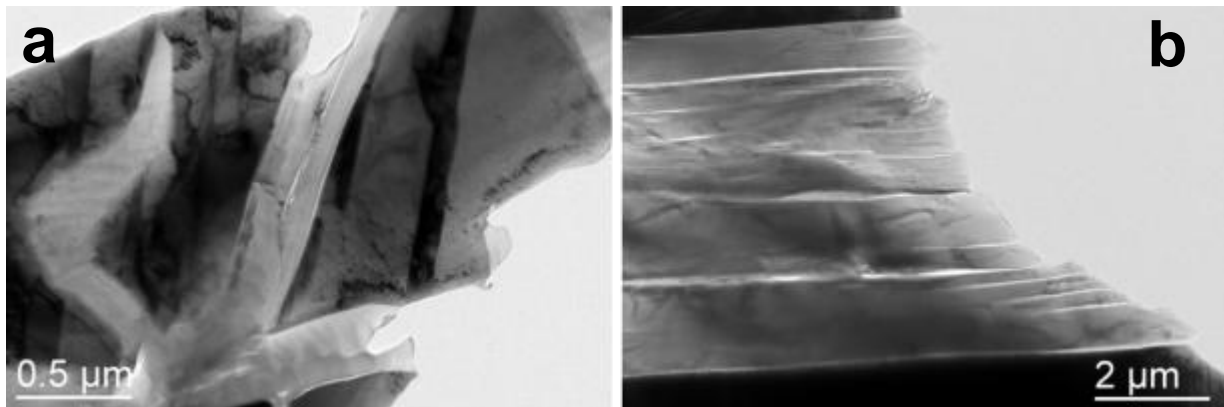


Figure 72 : Clichés MET de lamelles de graphite présentant peu de changements d'orientation (échantillon présenté en Figure 70)

Le graphite obtenu dans les expériences faites sur des alliages purs contenant de l'antimoine est comparable au graphite issu des alliages binaires Fe-C car la structure lamellaire est conservée. Cependant, les courbures observées au microscope optique correspondent bien à des changements réguliers de direction de croissance du graphite. L'antimoine pourrait promouvoir des défauts tels que le maclage induit par des impuretés, proposé par le passé pour d'autres alliages [61]. Des travaux récents [72] montrent que la présence d'atomes d'antimoine dans la maille du graphite a tendance à diminuer l'énergie de maclage et ainsi à faciliter la formation de macles.

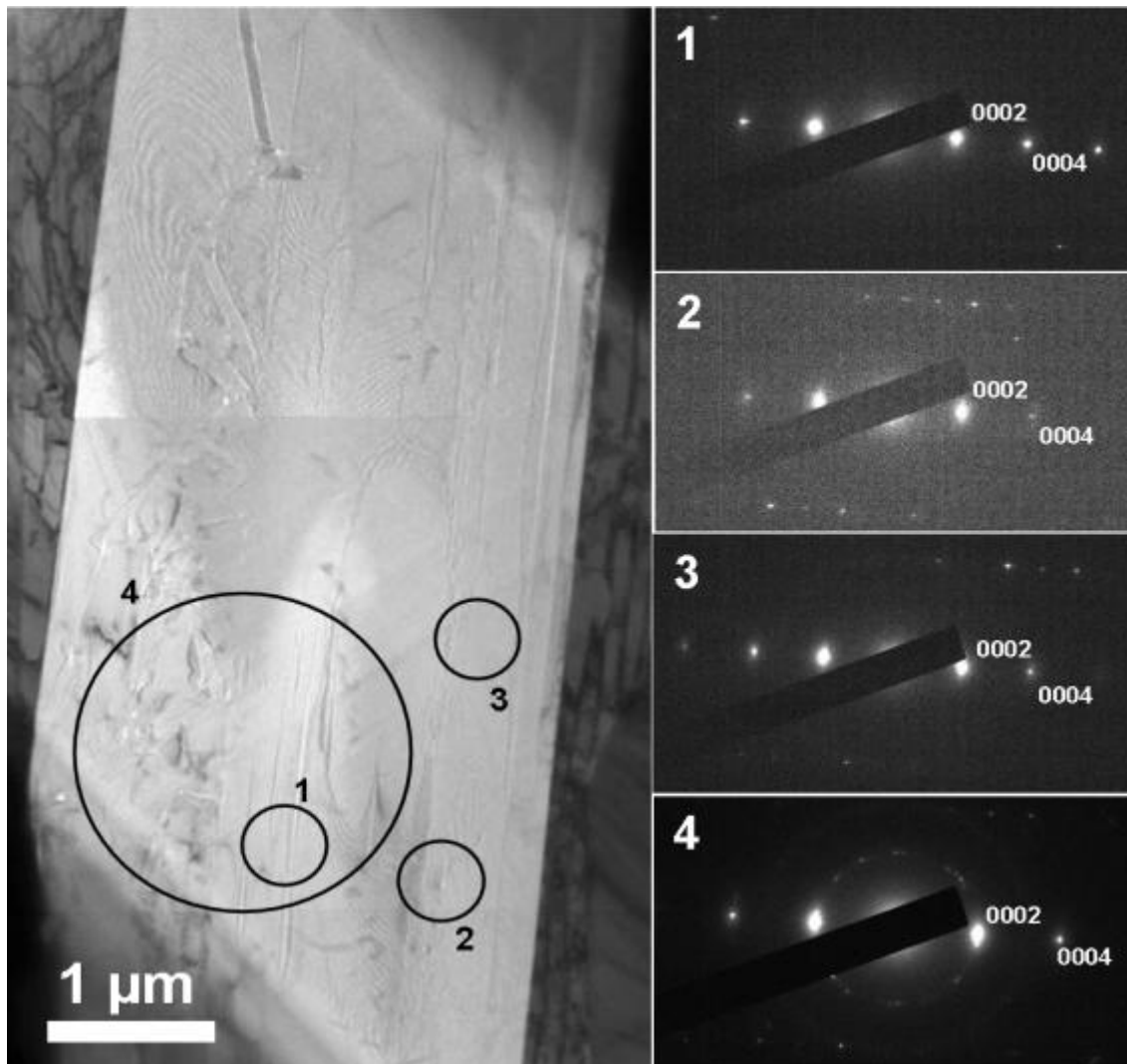


Figure 73 : Cliché MET de lamelle de graphite associé aux diagrammes de diffraction électronique (échantillon présenté en figure 70)

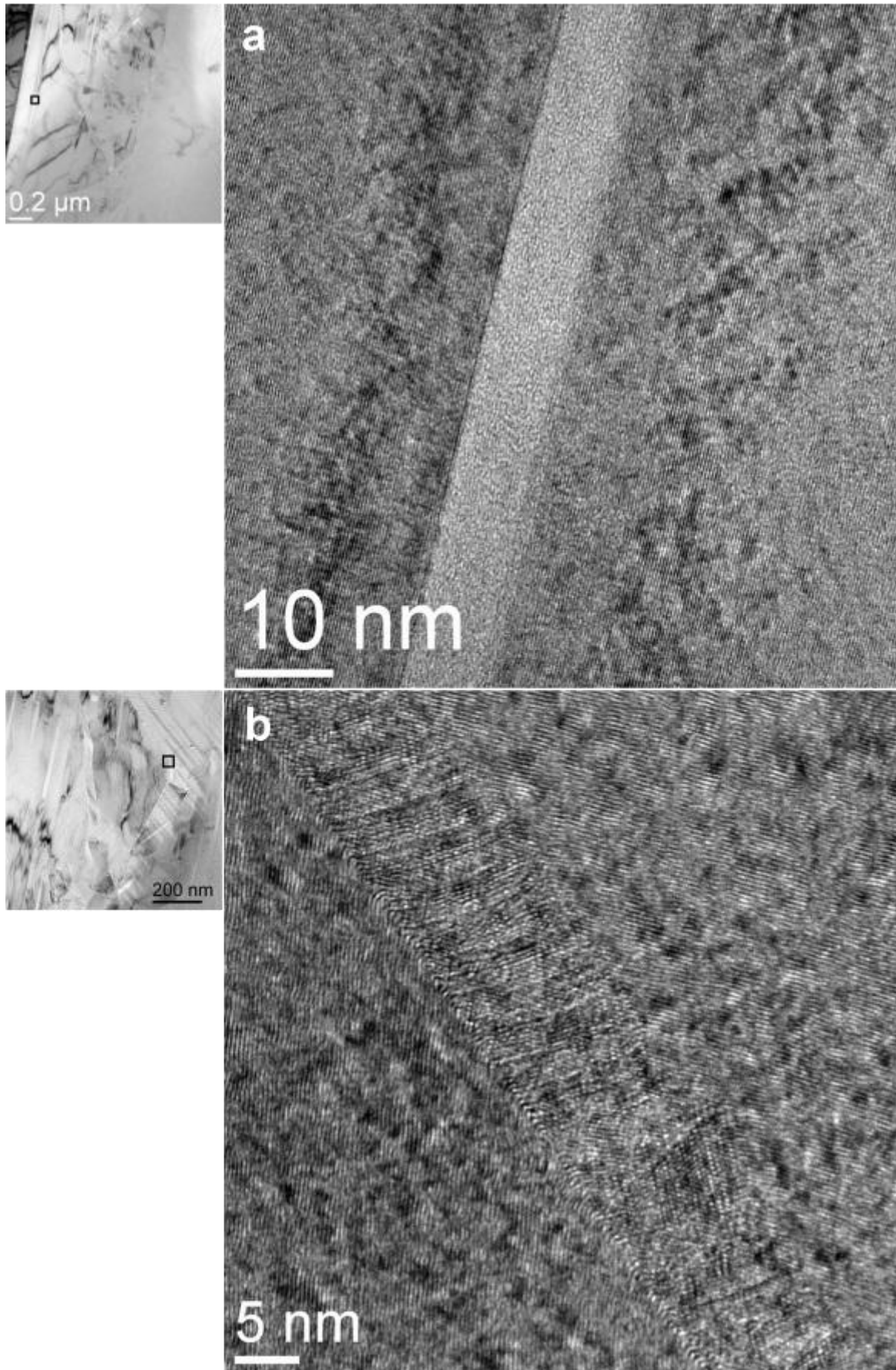


Figure 74 : Images en franges de réseau de la lamelle présentée en Figure 73 : plans (0001) parallèles à la direction longue de la lamelle (a) et zone de changements d'orientation au cœur de la lamelle (b)

III. Alliages Fe-C-Ce

Le Ce est un élément dit sphéroïdisant et la littérature suggère que son action sur le graphite est similaire à celle du Mg. Cependant, lorsque le Ce et/ou le Mg sont ajoutés en excès par rapport aux quantités couramment utilisées (0,02 à 0,05% massique) des formes de graphite dégénéré apparaissent. L'étude s'est portée sur l'étude d'alliages Fe-C contenant des additions de 2% massique de Ce et les alliages ont été préparés selon la procédure décrite dans le chapitre 2.

Les expériences de croissance de graphite primaire ont été effectuées sur ces alliages en utilisant les mêmes conditions que pour les alliages Fe-C et Fe-C-Sb. Le phénomène de flottation du graphite évoqué précédemment s'est aussi produit dans ces échantillons, avec des précipités de graphite primaire de taille conséquente dans la partie supérieure des échantillons. Ces précipités se présentent sous forme de plaquettes plus courtes et épaisses que celles observées dans le cas des alliages Fe-C et Fe-C-Sb comme le montre la Figure 75.

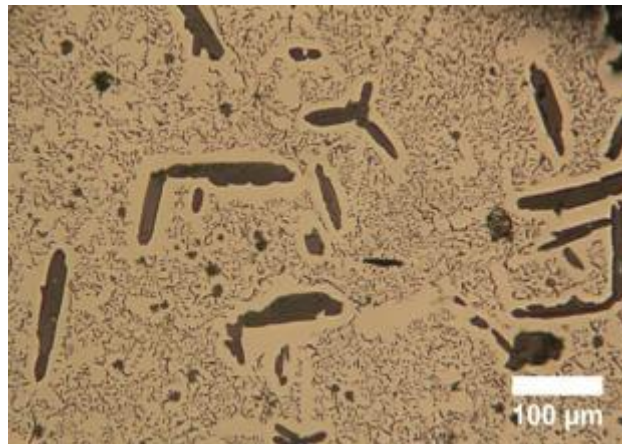


Figure 75 : Microstructure d'un alliage Fe-C-2%Ce élaboré sous air, chauffé à 1350°C pendant 10 min, maintenu à 1180°C pendant 30 min et trempé à l'air comprimé

Dans un premier temps, on peut supposer que l'ajout de cérium limite la croissance dans la direction longue des lamelles de graphite favorisant ainsi leur épaississement. Une microstructure similaire a été mise en évidence par Ruth dans des alliages purs [73] et ceci a été attribué à l'absence d'oxygène et de soufre dans le mélange. La modification de la structure du graphite par le Ce (et le Mg) a souvent été attribuée à leur capacité à piéger l'oxygène et le soufre sous forme d'oxysulfures. L'oxygène et le soufre seraient capables de s'adsorber sur le graphite et d'empêcher sa croissance selon la direction [0001] favorisant ainsi la formation de précipités lamellaires. Ceci peut être envisagé dans le cas de nos

expériences en supposant que le cérium a capté, au moins en partie, l'oxygène lors de la solidification de l'alliage. La croissance habituelle du graphite lamellaire a été modifiée et les précipités résultants ont des formes de plaquettes courtes et épaisses. L'observation de ces microstructures a posé la question de l'influence de l'oxygène sur la croissance du graphite en sorte que des essais sous vide ont été entrepris.

IV. Elaboration d'alliages sous vide

L'affinité du cérium pour l'oxygène fait, qu'en théorie, un ajout de cérium lors de l'élaboration des fontes pourrait réduire la teneur en oxygène dans le liquide. Le rôle d'éléments sphéroïdisants a ainsi été attribué à leur capacité à désoxyder (et désulfurer) la fonte. Des études ont confirmé ces théories en montrant qu'il était possible d'obtenir des précipités de graphite sphéroïdal dans des alliages Fe-C-Si purs élaborés sous vide [15].

IV.1. Morphologie du graphite

En utilisant le même traitement que celui décrit précédemment, l'élaboration d'alliages Fe-C sous vide a vu la formation de graphite lamellaire. Le graphite a la même allure générale malgré un léger épaissement dans le cas des alliages élaborés sous vide (Figure 76).



Figure 76 : Micrographie de lamelles de graphite épaisses dans un alliage Fe-C élaboré sous vide (1350°C-10 min, 1180°C-30min, trempé)

Le graphite semble croître sous forme de marches et on pourrait associer l'épaississement des lamelles à l'absence d'oxygène tel qu'il a été été proposé pour les alliages contenant du cérium et élaborés sous air. En effet, en réduisant la quantité d'oxygène,

la croissance selon la direction longue de la lamelle est limitée et ceci est associé à un épaississement. Différentes « marches » de croissance peuvent être observées sur plusieurs précipités, suggérant une croissance selon la séquence suivante : du graphite aurait crû pour donner un cristal allongé (plaquette). Ensuite, sur une de ses faces, un événement de germination a eu lieu. Le graphite croît sur la surface de la plaquette existante mais avant de la recouvrir sur toute sa longueur, un autre événement de germination se produirait sur la surface de la deuxième plaquette résultant en un précipité dont le contour présente des marches.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que certains de ces échantillons présentaient des formes très inhabituelles de graphite. Comme le montre la Figure 77, il s'agit de lamelles de graphite qui se sont recourbées de sorte à former des cercles ouverts ou fermés repliés autour de la matrice.

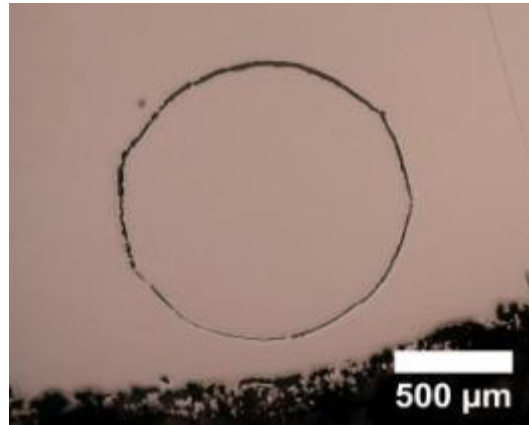


Figure 77 : micrographie de graphite circulaire dans un échantillon Fe-C élaboré sous vide (1350°C-10 min, 1180°C-30 min, trempé)

Cette forme suggère que le graphite s'est formé autour d'une bulle de gaz dans le mélange liquide et a crû le long de sa périphérie. Des essais ont été faits avec des maintiens plus longs à l'état liquide, sous vide afin de permettre au métal de libérer d'éventuels gaz dissous. Des essais complémentaires ont été faits en utilisant des creusets préalablement dégazés mais ces formes de graphite sont quand même apparues. Même si leur origine reste encore incertaine, ces formes présentent un intérêt pour cette étude. En effet, ce graphite circulaire est constitué de segments de lamelles droites d'épaisseur constante qui changent légèrement de direction de croissance pour former un précipité incurvé. Ces segments sont plus ou moins visibles en fonction des échantillons. Par exemple, la Figure 78 montre un cas où la courbure du graphite semble assez régulière et les segments peuvent difficilement être identifiés alors qu'ils apparaissent plus nettement sur la micrographie de la Figure 77.



Figure 78 : Micrographie de graphite circulaire avec courbure régulière (1350°C-10 min, 1180°C-30min, trempé)

Des observations de la structure tridimensionnelle de ces précipités ont été réalisées au MEB suite à une attaque profonde de la matrice. La Figure 79a montre une vue d'ensemble du précipité alors que les Figure 79b à d montrent que la surface polie est rugueuse mais que les bords intérieurs et extérieurs sont lisses et formés de lamelles et de blocs de croissance.

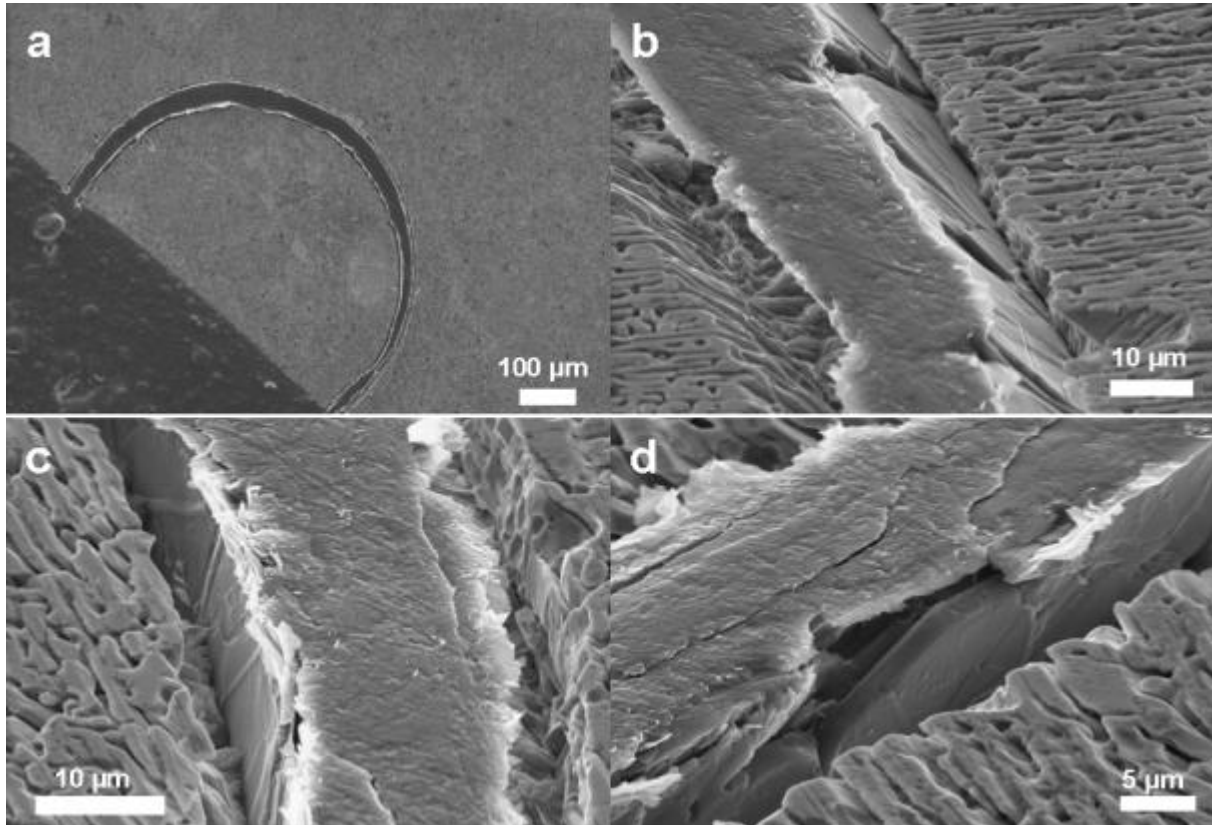


Figure 79 : Images MEB de graphite "en croissant" après attaque profonde. Vue globale (a), vues des faces extérieure (b) et intérieure (c-d)

Dans le cas des alliages contenant de l'antimoine élaborés sous vide, la structure du graphite ne présente pas de différences avec celle des précipités issus des mêmes alliages élaborés sous air. Les lamelles de graphite présentent des courbures comme le montre la Figure 80. La modification du graphite par l'antimoine ne semble pas être affectée par la présence d'oxygène dans la fonte. L'effet de cet élément serait direct mais ceci pourrait être dû au fort taux de Sb employé.



Figure 80 : Micrographie de lamelles de graphite incurvées d'un alliage Fe-C-Sb élaboré sous vide (1350°C-10 min, 1180°C – 30 min, trempé)

Les alliages contenant 2% de Ce élaborés sous vide présentent une microstructure complètement différente de celle des alliages élaborés sous air puisque le graphite est présent sous forme de sphéroïdes incomplets (Figure 81).



Figure 81 : Micrographie de sphéroïdes de graphite imparfaits dans des alliages Fe-C-Ce élaborés sous vide (1350°C-10 min, 1180°C – 30 min, trempé)

Le graphite est constitué de secteurs coniques séparés par de la matrice. Cette morphologie correspond à celle du graphite explosé, qui est l'une des formes courantes de graphite dégénéré observé dans des fontes industrielles. Le graphite semble avoir crû de manière éclatée et discontinue en formant des secteurs indépendants mais partant d'un centre commun. Cette croissance est considérée comme une sphéroïdisation incomplète obtenue

grâce à l'addition de cérium et au traitement sous vide. Une attaque profonde a été faite sur ces échantillons et les images MEB (Figure 82) montrent que la surface extérieure du graphite est relativement lisse (facettée) et que les intrusions de matrice se font sur une profondeur conséquente.

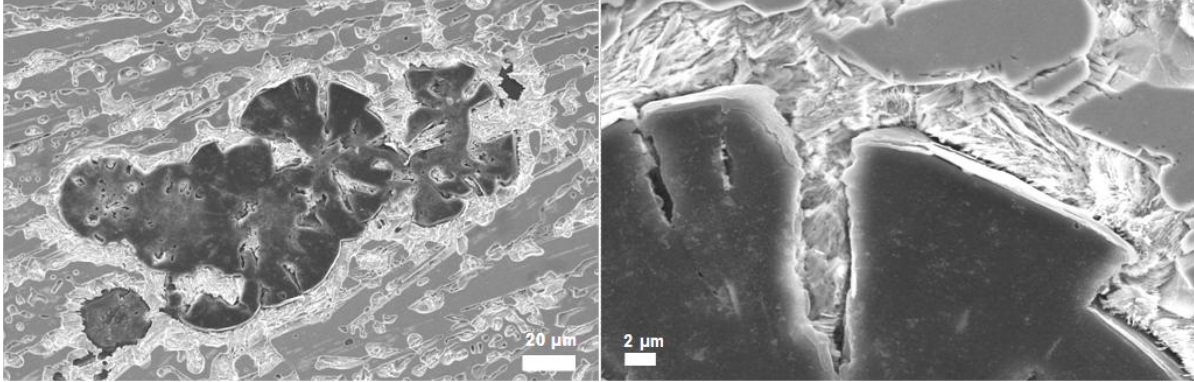


Figure 82 : Images MEB de graphite exposé après une attaque profonde

Dans les conditions expérimentales employées, l'ajout d'un élément sphéroïdisant ne permet d'obtenir une sphéroïdisation même partielle que si l'expérience est faite sous vide. Ces résultats montrent que l'effet sphéroïdisant du cérium est lié à la diminution de la teneur en oxygène. En d'autres termes, dans le cas des expériences sous air, la désoxydation de la fonte par le cérium a produit des lamelles de graphite plus courtes et épaisses que pour les alliages fer-carbone, mais était insuffisante pour former du graphite sphéroïdal. La quantité d'oxygène présent dans l'alliage a été réduite par une élaboration sous vide moyen (10^{-2} à 10^{-3} mBar), le liquide étant désoxydé grâce au pompage et le cérium libre permettant la formation de graphite sphéroïdal. Cependant, en fonderie, l'élaboration de fontes à graphite sphéroïdal n'exige pas une préparation sous vide ce qui peut s'expliquer par les différences de rapports surface/volume : ce rapport est très élevé dans les petits échantillons de cette étude en comparaison avec ceux des coulées industrielles.

IV.2. Influence de la vitesse de refroidissement

Suite à ces constats, des échantillons de même nature ont été préparés sous vide en modifiant certains paramètres expérimentaux. Par exemple, la vitesse de refroidissement en fin d'expérience a été modifiée. Jusqu'ici, toutes les expériences se terminaient par une trempe à l'air comprimé après un maintien au dessus de la température eutectique. Ceci permettait d'avoir des précipités de graphite primaire de forte taille dans une matrice constituée d'un eutectique fin. Des échantillons ont ensuite subi, à la fin du maintien, un

refroidissement plus lent, dit à l'air. En pratique, les échantillons ont été sortis du four en fin d'expérience. Le suivi de température a permis d'estimer la vitesse de refroidissement à 200°C/min. Pour d'autres échantillons, à la fin du traitement, le four a été éteint et l'échantillon a refroidi à l'intérieur du four, à une vitesse de refroidissement estimée à 6°C/min. Des montages d'images prises au microscope optique ont été réalisés afin de comparer la taille et la distribution des précipités de graphite dans ces trois types d'échantillons.

Sur la Figure 83 d'un échantillon trempé, on observe des précipités de graphite pseudo-sphéroïdal dans la partie supérieure de l'échantillon. Ceci confirme les observations faites sur d'autres échantillons : les précipités de graphite formés dans le liquide flottent et se retrouvent en haut de l'échantillon. Le reste de l'échantillon est constitué d'une structure eutectique. Il est intéressant de noter que les zones proches des bords de l'échantillon contiennent de l'eutectique fer-graphite mais qu'à l'intérieur de l'échantillon la structure est celle de la lédéburite. Ceci est probablement dû à une variation des conditions locales de refroidissement lors de la solidification ayant permis la transition gris-blanc.



Figure 83 : Montage d'images montrant la microstructure d'un alliage Fe-C-2%Ce élaboré sous vide (1350°C-10 min, 1180°C – 30 min, trempé)

L'échantillon qui a été refroidi à l'air (Figure 84a) présente le même type de sphéroïdes « explosés » dans sa partie supérieure. Dans le reste de l'échantillon, des sphéroïdes de plus petite taille (10 µm de diamètre moyen) sont observés entourés d'un halo de ferrite au sein d'une matrice de lédéburite. La Figure 84b présente la microstructure

obtenue pour un échantillon solidifié dans le four. La vitesse de refroidissement plus lente a permis la formation d'une fonte entièrement graphitique. Le graphite primaire se retrouve sous forme de sphéroïdes explosés en haut de l'échantillon et le graphite eutectique a formé des sphéroïdes de 25 μm de diamètre en moyenne entourés d'auréoles de ferrite plus épaisses que celles obtenues dans le cas d'une solidification à 200°C/min. Dans ces deux cas, la diminution de la vitesse de refroidissement ne semble pas affecter la croissance irrégulière des gros précipités de graphite confirmant que leur taille et leur forme peuvent être associées à la croissance primaire. Les sphéroïdes de graphite retrouvés dans le reste des échantillons diffèrent par leur diamètre et par l'épaisseur des auréoles qui les entourent, tous deux augmentant quand la vitesse de refroidissement diminue, ce qui montre que ces précipités se sont développés plus tard par un processus mettant en jeu la réaction eutectique et la transformation de la matrice à l'état solide.

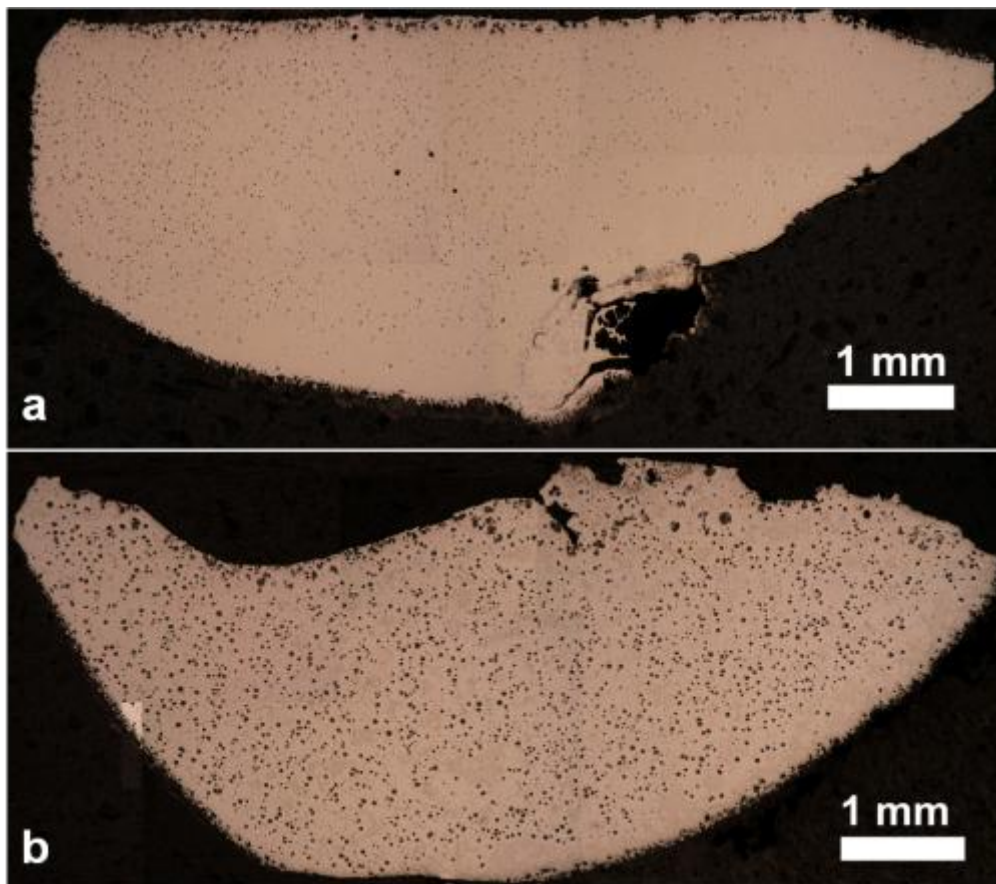


Figure 84 : Echantillons Fe-C-2%Ce élaborés sous vide : 1350°C-10 min, 1180°C – 30 min puis refroidis à l'air (a) et dans le four (b)

Après la fin du maintien à 1180°C, le refroidissement de ces échantillons est plus lent que dans le cas de l'échantillon trempé. La réaction eutectique a lieu initialement selon le

système stable, produisant du graphite sphéroïdal. Ces précipités ont pu germer et croître jusqu'à un certain stade après lequel le liquide restant solidifie sous forme de lédéburite dans le cas de la Figure 84a. Lors de la réaction eutectique, la croissance des sphéroïdes se fait de façon couplée avec celle de l'austénite, le carbone diffusant à travers ces auréoles tout au long du processus. Plus la solidification est lente, plus il y a du temps pour la diffusion du carbone. Dans le cas de l'échantillon de la Figure 84b, le refroidissement plus lent permet la transformation de la matrice et la formation de la structure graphitique.

L'observation détaillée au MET (non montrée ici) de sphéroïdes de graphite obtenus dans les échantillons refroidis plus lentement montre que leur structure est assez régulière et présente peu de défauts. Cependant, la périphérie des sphéroïdes de l'échantillon refroidi au four semble plus irrégulière que celle de l'échantillon refroidi à l'air. Ceci peut s'expliquer par le fait que le dépôt de carbone à l'état solide ne se fait pas de façon homogène sur tout le sphéroïde, ce qui n'est pas sans rappeler la formation d'agglomérats de graphite lors de la graphitisation des fontes blanches. Les agglomérats ainsi produits ont une structure irrégulière, bien différente de celle des fontes à graphite sphéroïdal. En d'autres termes, la forme sphéroïdale des précipités est une structure de solidification qui peut évoluer à l'état solide en fonction des conditions de traitement.

IV.3. Alliages Fe-C-Ce et sphéroïdisation

Les précipités de graphite explosé obtenus par traitement sous vide d'alliages Fe-C-Ce présentent une grande variété morphologique qui a été étudiée. Les structures de croissance de tous ces échantillons semblent constituées de secteurs coniques plus ou moins étendus séparés par des intrusions de matrice. Les bords de l'échantillon, en contact avec le creuset en graphite, semblent être des sites préférentiels de germination des précipités qui ont une forme conique formant parfois des secteurs isolés. Cette structure rappelle la croissance en secteurs observée par microscopie électronique en transmission dans les précipités de graphite sphéroïdal et pourrait être une des bases de la formation de ce dernier.

De tels précipités ont aussi été retrouvés au centre de certains échantillons, à proximité de zones riches en cérium. Ainsi, certaines zones présentant un contraste particulier en microscopie optique (Figure 85) ont été observées au MEB en électrons rétrodiffusés, et l'analyse par EDX a montré qu'il s'agissait de zones riches en cérium et oxygène. Des

secteurs de graphite sont souvent issus de ces zones, alors que dans d'autres zones, le graphite semble croître en épousant les formes, parfois complexes, de particules riches en cérium. Les oxydes de cérium semblent être des germes efficaces pour le graphite. Le cérium a aussi été observé combiné avec de l'oxygène sous forme de particules dispersées dans la matrice. Dans quelques cas, l'observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés a permis d'observer des particules riches en cérium au sein de précipités de graphite primaire.

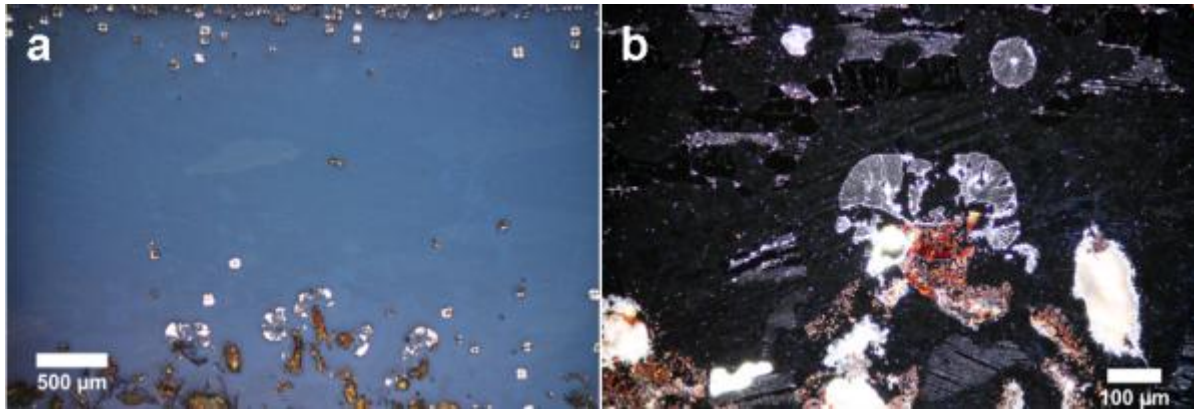


Figure 85 : Visualisation du Ce en jaune orangé sur une image en lumière polarisée (a) et en rouge sur une image en champ sombre (b)

Des précipités de graphite exposé issus de ces échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Des lames minces ont été préparées par polissage et amincissement au PIPS. Du graphite dégénéré a été observé et la structure en secteurs discontinus a parfois été retrouvée ainsi que des excroissances de graphite séparées par des intrusions de matrice sous forme de créneaux (Figure 86).

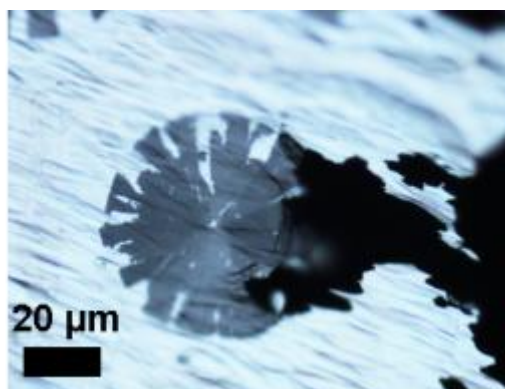


Figure 86 : micrographie optique d'une lame MET avec du graphite dégénéré en bord de trou

La Figure 87 est un montage d'images prises au microscope électronique en transmission montrant la structure d'un sphéroïde exposé d'un échantillon Fe-C-Ce. Une structure en secteurs est observée, interrompue par des intrusions de matrice indiquées par les flèches blanches. Sur la gauche de l'image, l'amincissement au PIPS a déchiré une partie du

précipité. Des inclusions en contraste sombre de taille variable sont présentes dans le sphéroïde. Des analyses EDX ont montré qu'elles contiennent du fer et du carbone et sont elles aussi considérées comme des inclusions de matrice. La structure des BC dans le graphite est visible autour d'une de ces inclusions sur la Figure 88 où l'on note qu'elles semblent distordues à proximité de la particule. Cette distorsion progressive des BC est confirmée par le cliché de diffraction (marqué 1 sur la figure) où l'arc (0002) est étalé. Un cliché de diffraction (noté 2 sur la figure) a été pris dans une zone plus proche du centre du sphéroïde qui correspond à du graphite qui s'est déposé avant la formation de l'inclusion. La structure en secteurs du sphéroïde est confirmée par la présence de plans (0001) désorientés de 13° et 28° .

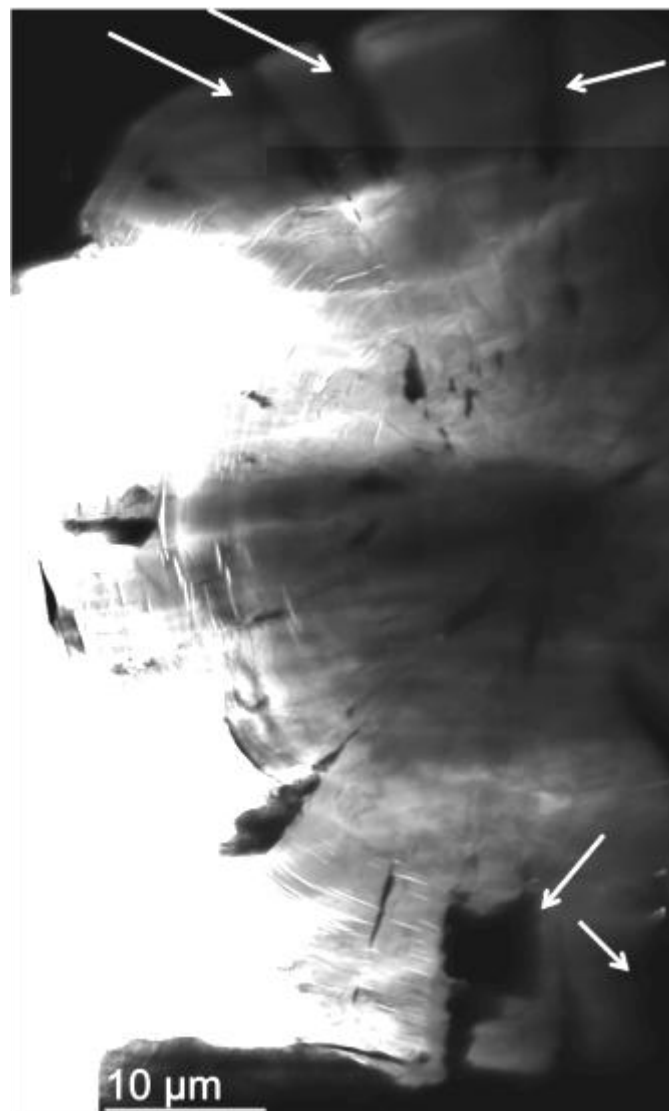


Figure 87 : Montage d'images MET montrant la structure d'un précipité de graphite exposé

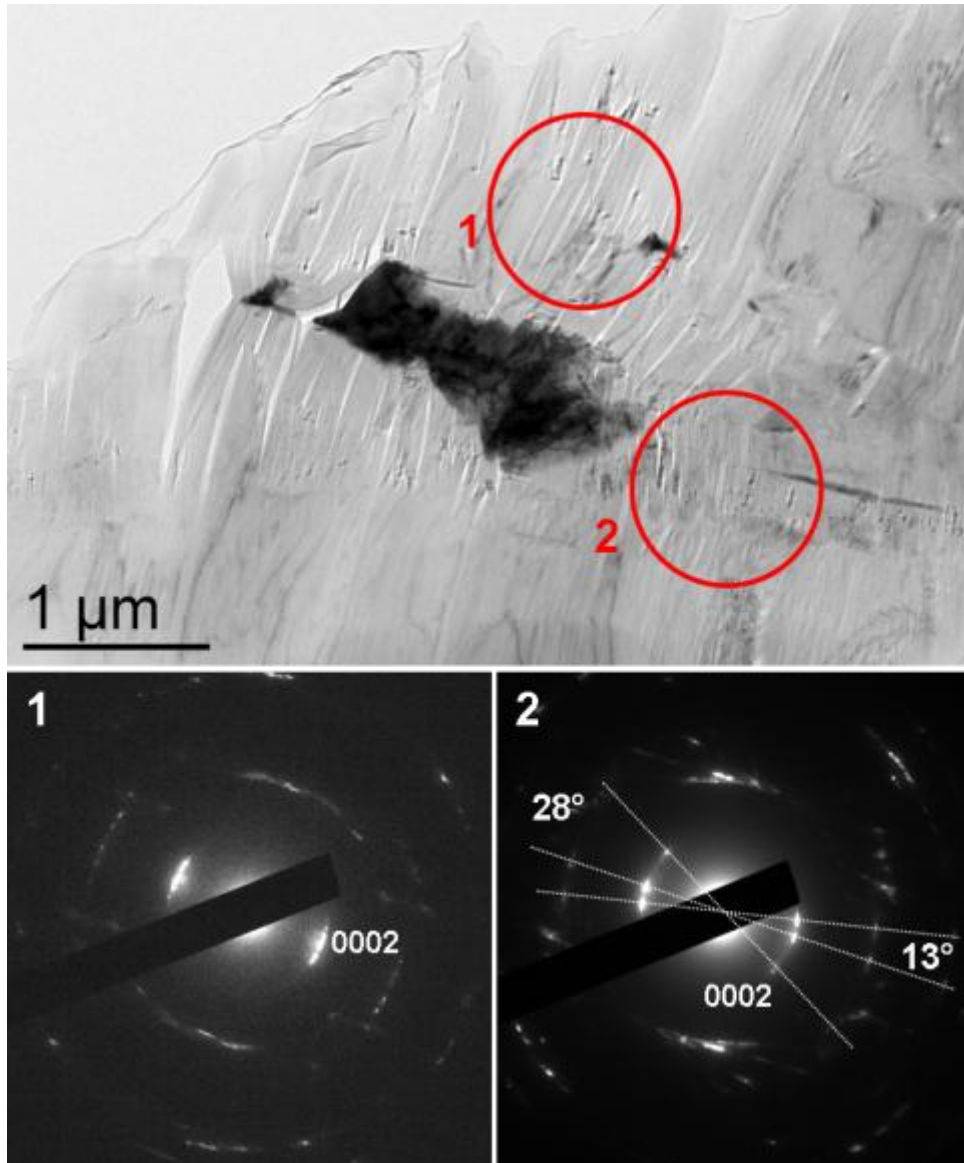


Figure 88 : Mise en évidence de BC autour d'une inclusion de matrice dans le graphite

Des images en haute résolution prises autour de l'inclusion montrent plus précisément les distorsions de la structure du graphite. Des désorientations de l'axe c sont observées formées par des courbures et des changements de direction des plans de graphène (Figure 89). Les plans (0001) de la Figure 89a sont globalement orientés de la même façon mais présentent parfois de faibles distorsions. La transformée de Fourier (non reportée ici) montre que la désorientation maximale de ces plans dans cette zone est d'environ 10° . Le changement de direction de la Figure 89b est accommodé par une zone conique de courbure des plans, large de 12 à 25 nm. Des branchements de BC sont aussi visibles sur la Figure 89a illustrant ainsi que cette zone présente de nombreux défauts et que la croissance régulière du graphite semble affectée par la présence de cette inclusion de matrice.

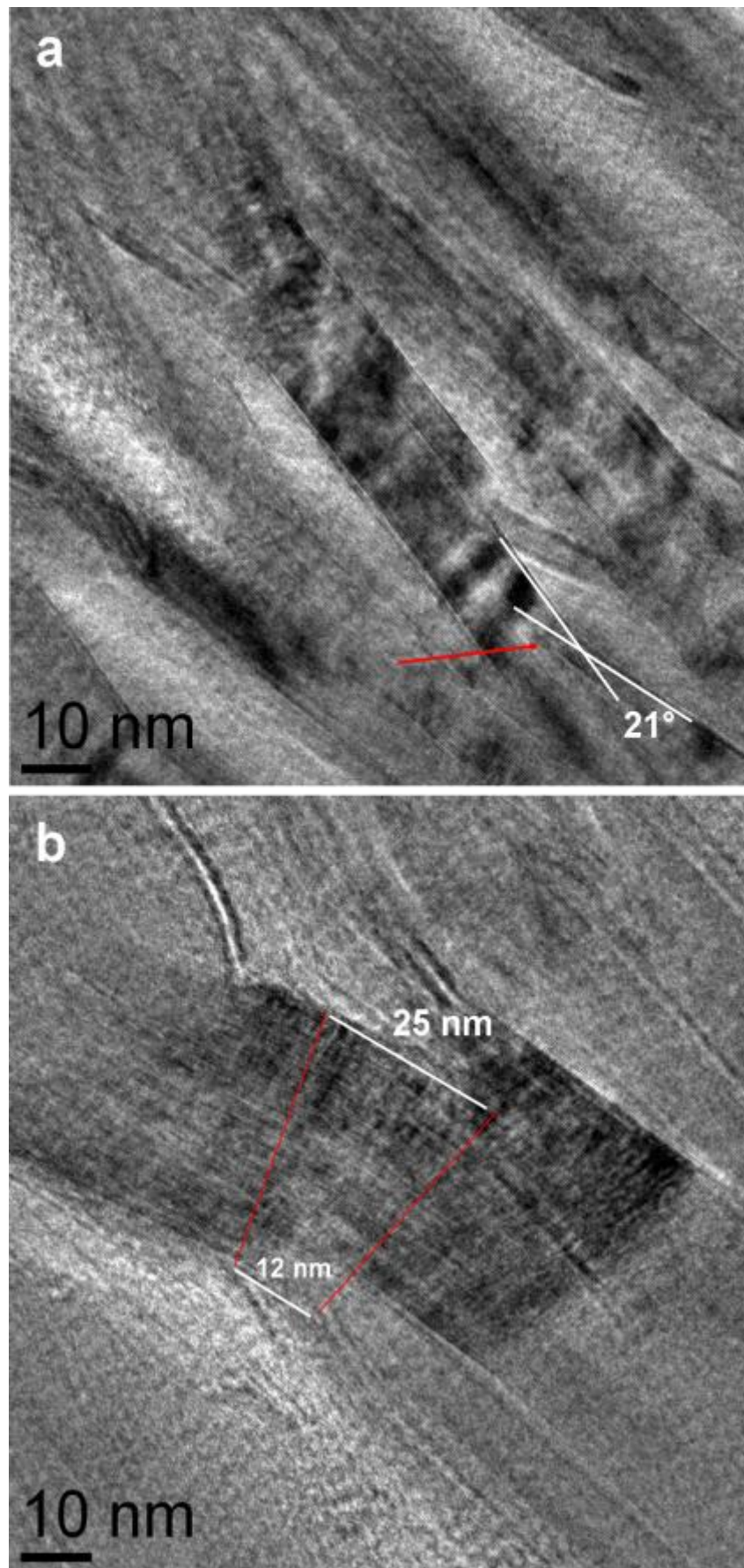


Figure 89 : Images MET en mode franges de réseau près d'une inclusion montrant de faibles distorsions des plans (0001) du graphite : changements de direction (a) et courbures (b)

Les secteurs de croissance de ce sphéroïde explosé sont comparables à ceux observés dans le graphite sphéroïdal avec des changements de contraste qui suggèrent des changements d'orientation. On distingue 4 secteurs sur la Figure 90, séparés par des traits en pointillés. Cette distinction est confirmée par les mesures de désorientations entre les axes c des différentes zones sur les clichés de diffraction. En effet, le cliché noté 1 sur l'image montre une désorientation de 27° entre deux secteurs et une troisième orientation c , désorientée de 22° par rapport au secteur central qui correspond au secteur à droite de l'image. Le cliché noté 2 sur l'image, prend en compte la contribution de ces deux secteurs, mais également d'un nouveau secteur qui s'est développé entre les deux premiers. L'axe c de ce nouveau secteur est désorienté de 11° et 16° par rapport à ceux des secteurs adjacents. Ainsi, la désorientation de 27° entre deux secteurs adjacents conduit, au cours de la croissance du sphéroïde, à la formation d'un nouveau secteur accommodant cette désorientation.

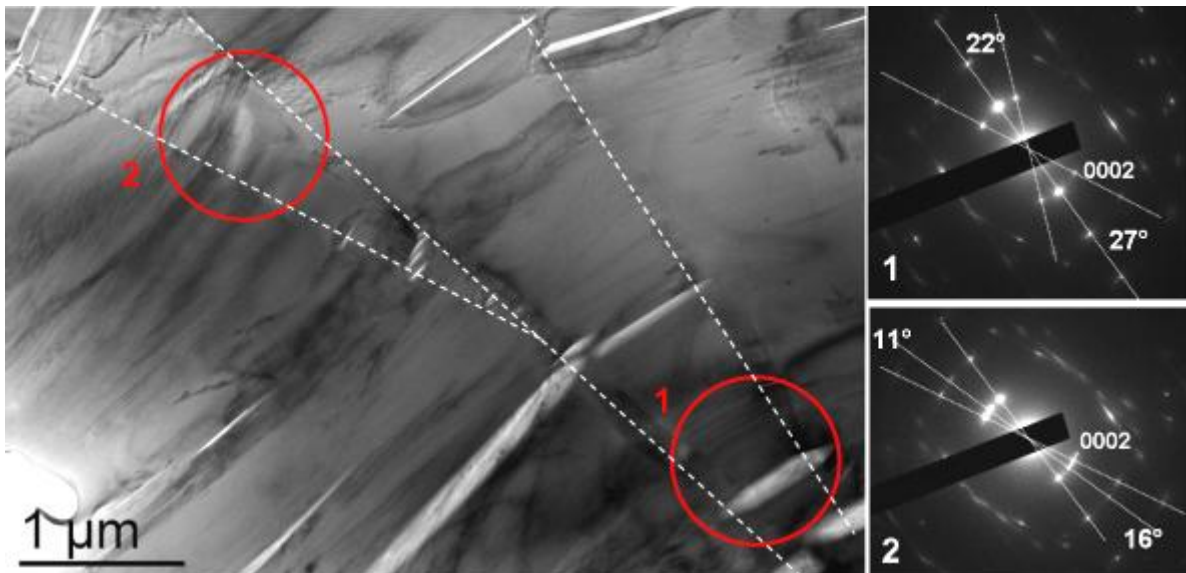


Figure 90 : Structure en secteurs dans le graphite explosé

Des images en haute résolution prises à l'interface entre deux secteurs adjacents (Figure 91a) montrent que la zone de désorientation de 28° entre les directions $[0001]$ des secteurs est en réalité constituée d'une zone d'accommodation de 5 à 15 nm d'épaisseur (Figure 91b) dans laquelle les feuillets de graphène sont ondulés.

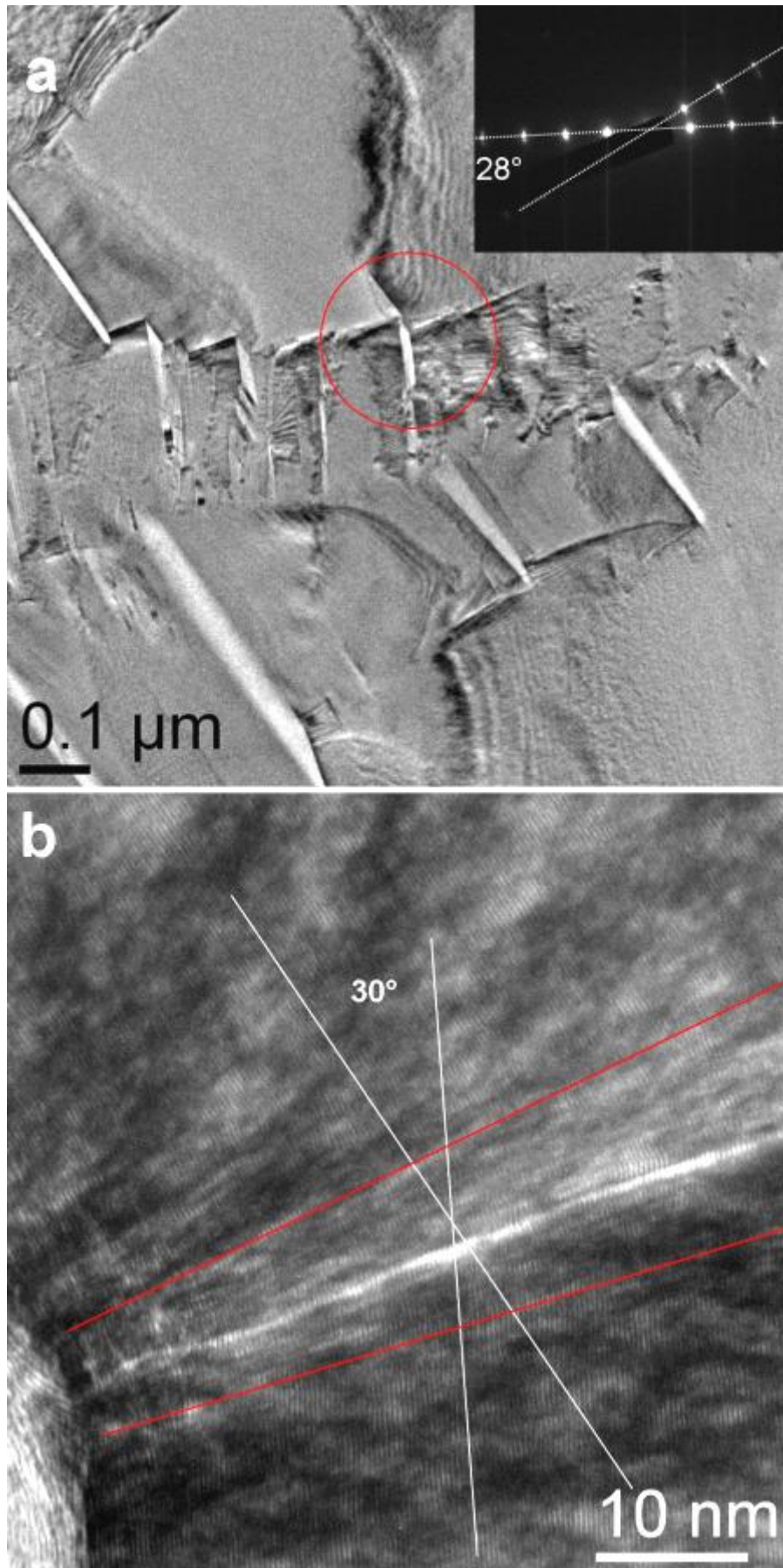


Figure 91 : Image MET d'une interface entre secteurs, diffraction correspondante (a) et image haute résolution prise dans cette zone (b)

Ainsi, comme dans le cas du graphite dans les fontes industrielles, les changements d'orientation entre secteurs semblent se faire de manière progressive grâce à la flexibilité du graphite. A proximité de la zone présentée en Figure 91b, d'autres types de défauts tels que des branchements nanométriques des BC ont été observés (Figure 92). En effet, les parties gauche et droite de l'image montrent que les plans de graphène ont une même orientation (l'axe c est parallèle au rayon du sphéroïde), ce qui n'est pas le cas de la partie centrale de l'image où, sur environ 20 nm, les zones de contraste sombre correspondent à des graphènes désorientés de 34° par rapport à ceux de la partie gauche. Les zones de contraste clair sont des zones moins ordonnées rappelant la structure du carbone turbostratique.

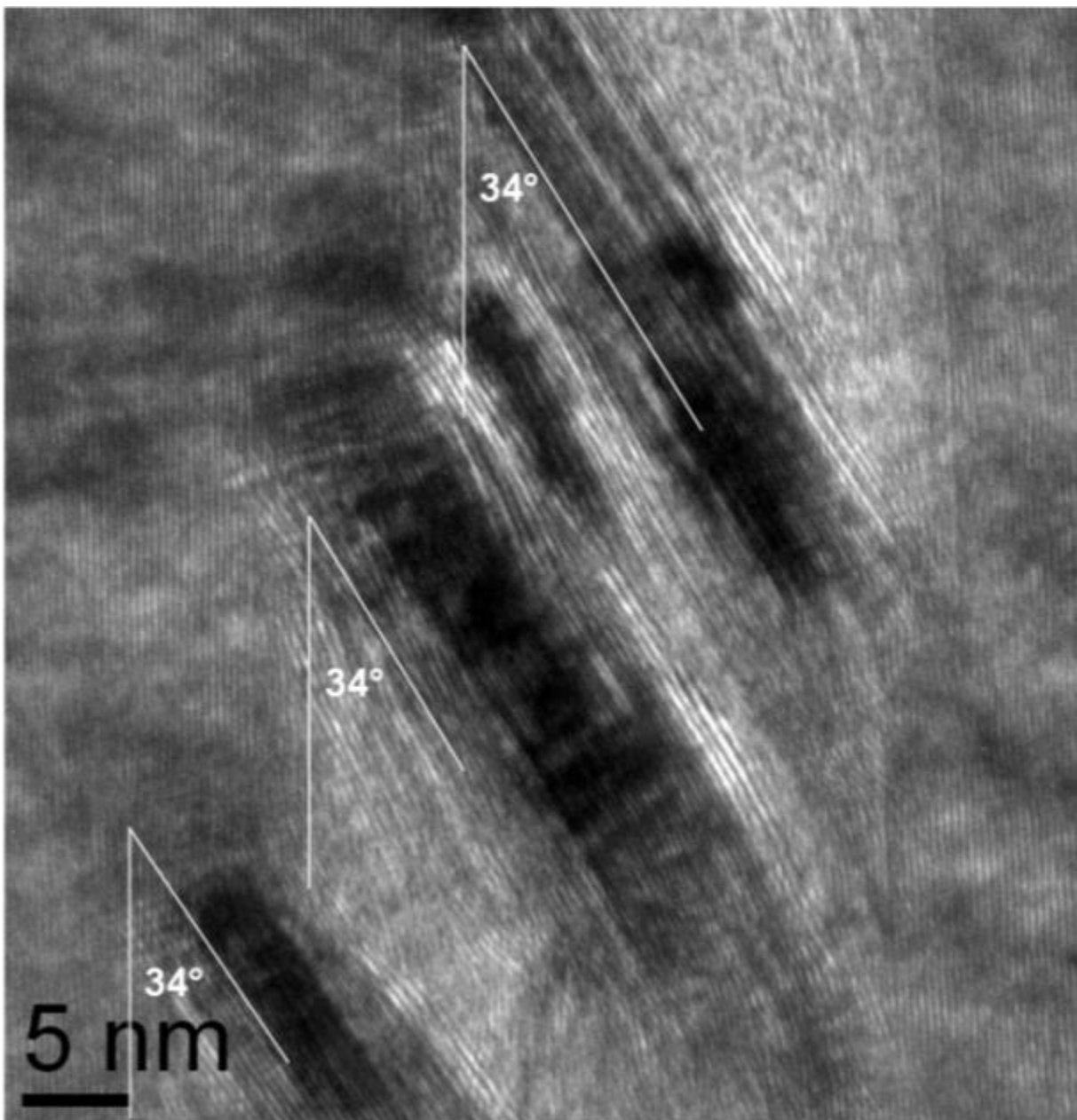


Figure 92 : Image MET montrant des branchements de BC dans le graphite

Lors de l'observation des secteurs dans le graphite explosé, une bande fine de contraste sombre a été observée dans le graphite en contact avec la matrice, contraste qui diffère de celui du graphite au centre des secteurs. On remarque que, contrairement au graphite au centre du secteur, où l'axe c est parallèle au rayon du sphéroïde, les plaquettes suivent le bord de l'inclusion (Figure 93). Ainsi, ils créent, aux endroits indiqués par les flèches blanches, des points de sphéroïdisation où l'on peut voir des secteurs. Sur les faces latérales des secteurs, les BC sont parallèles à l'interface graphite/matrice et les plans (0001) n'ont pas la même orientation que ceux au centre du secteur (Figure 94).

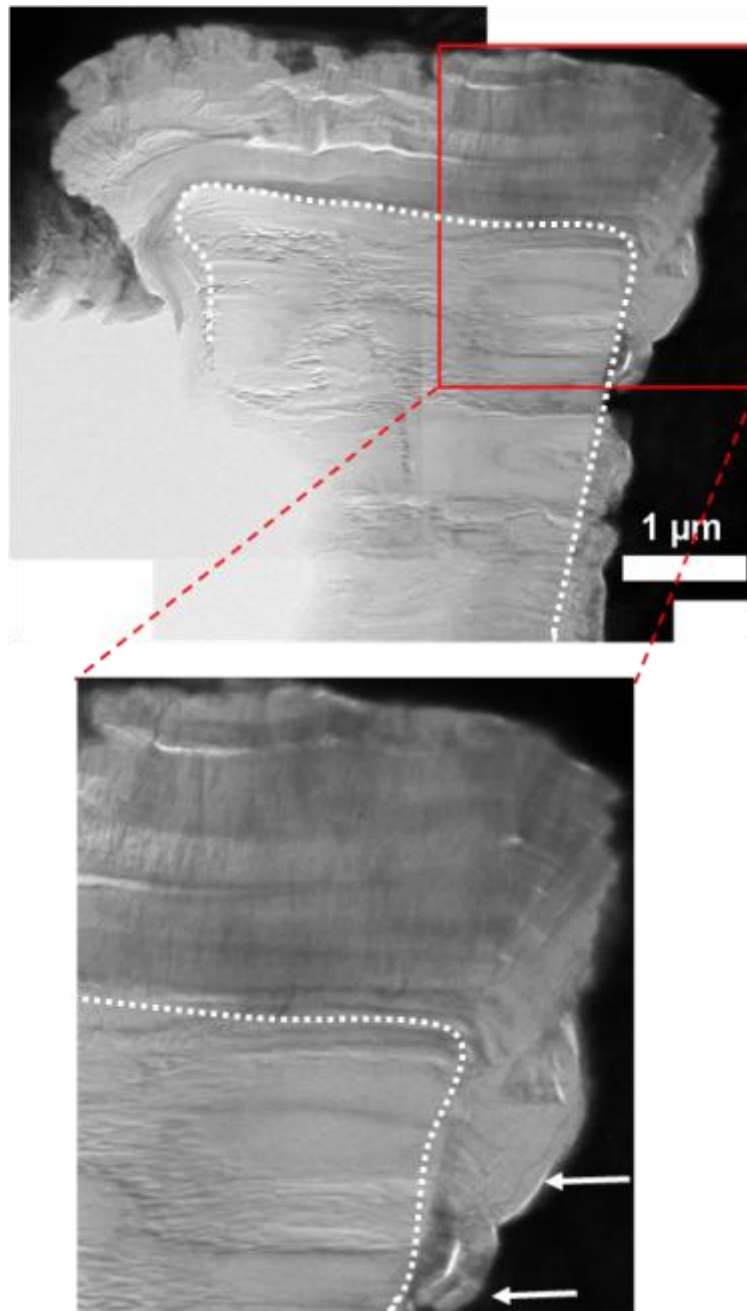


Figure 93 : Image MET d'un secteur dans un sphéroïde explosé bordé par des zones de contraste particulier. Echantillon Fe-C-2%Ce élaboré sous vide : 1350°C-10 min, 1180°C – 30 min puis trempé

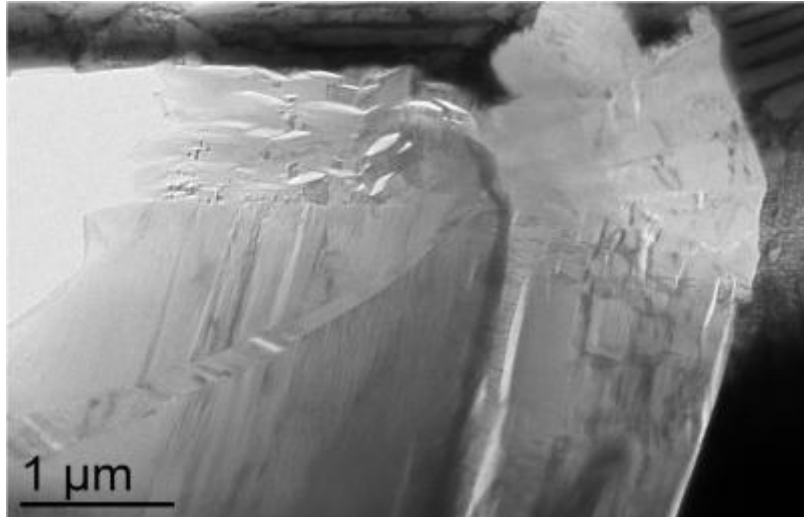


Figure 94 : Image MET de BC parallèles à l'interface graphite-matrice sur les faces latérales d'un secteur

A ces endroits, le graphite semble former de nouveaux petits secteurs perpendiculairement au secteur dont ils sont issus. On pourrait imaginer que les plans basaux du graphite forment une interface préférentielle avec le fer. Ainsi, lors de la croissance initiale du graphite, la face supérieure du secteur est en contact avec le liquide. Si le développement latéral de ce secteur ne se fait pas assez rapidement pour produire un sphéroïde, des secteurs de graphite vont se développer à partir des faces latérales ou par distorsion et croissance de la partie supérieure du secteur initial. Cette caractéristique n'a jamais été mentionnée par le passé et est liée d'une part à la formation d'intrusions de matrice dans le graphite et d'autre part à la dégénérescence du graphite sphéroïdal.

IV.4. Alliage Fe-C-Ce-Sb

Un alliage contenant du cérium et de l'antimoine a été élaboré afin de visualiser l'action combinée de ces deux éléments sur la croissance du graphite. Cet échantillon a été préparé sous vide à partir de l'alliage Fe-0,5%Sb qui a subi le traitement présenté précédemment, dans un creuset de graphite contenant 2% en masse de cérium. La Figure 95 montre la microstructure de cet échantillon, qui est constitué de précipités de graphite sphéroïdal retrouvés dans la partie supérieure de l'échantillon. Les bords de l'échantillon présentent des secteurs de croissance similaires à ceux qui ont été observés dans les échantillons Fe-C-Ce et quelques particules d'oxydes riche en Ce ont été retrouvées dans la matrice.

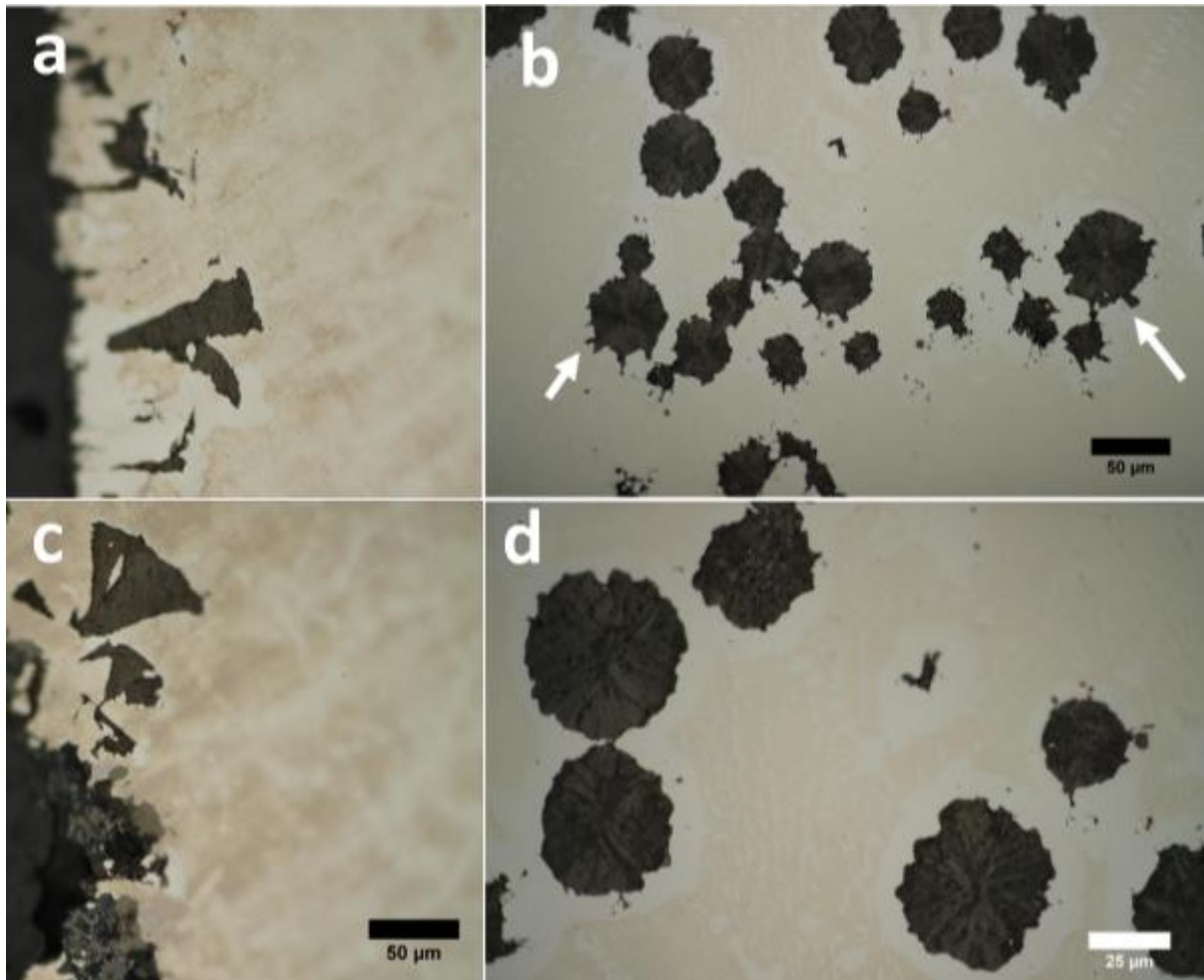


Figure 95 : micrographie d'un échantillon Fe-C-0,5%Sb avec 2% de Ce élaboré sous vide (1350°C-10 min, 1180°C-30 min, trempé) contenant des secteurs de croissance au bord de l'échantillon (a, c) et sphéroïdes de graphite (b, d)

Une particularité de cet échantillon est que les périphéries des sphéroïdes sont ondulées et irrégulières et présentent parfois des protubérances ou excroissances. Il est intéressant de noter qu'aucun précipité de graphite explosé n'est observé et que les sphéroïdes ne contiennent que très peu d'inclusions. En rappelant qu'industriellement, l'antimoine est utilisé pour « contrebalancer » un excès d'éléments sphéroïdisants, il peut être considéré que l'apparition d'intrusions dans le graphite est lié à un excès de cérium et que la présence d'antimoine dans l'alliage limite la dégénérescence due à cet excès.

V. Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que de faibles additions d'antimoine et cérium peuvent modifier la structure du graphite dans des alliages Fe-C purs. L'antimoine semble promouvoir le changement de direction de croissance des lamelles de graphite produisant ainsi des lamelles incurvées à l'échelle mésoscopique. L'effet sphéroïdisant du cérium semble, en premier lieu, associé à son rôle de désoxydant. Cependant, l'excès de cérium produit du graphite primaire contenant de nombreuses intrusions et inclusions de matrice qui induisent des modifications dans la forme du graphite.

La structure en créneaux observée dans les échantillons contenant du cérium est créée par la présence d'intrusions de matrice dans le graphite. Ces intrusions se développent là où des secteurs de graphite n'ont pas pu poursuivre leur croissance latérale et un changement d'orientation des BC sur les faces latérales des secteurs a été observé. De nouveaux secteurs, qui ne sont plus orientés radialement, semblent se développer à partir de ces faces contribuant à la dégénérescence du graphite.

L'absence d'intrusions dans les sphéroïdes de l'échantillon contenant du cérium et de l'antimoine montre que la formation du graphite explosé est limitée par cet élément et que par conséquent, le rôle du cérium n'est pas limité à la désoxydation de la fonte mais favorise la croissance de secteurs donnant lieu à du graphite explosé. Pour tenter de comprendre comment le cérium produit ces formes de graphite, des analyses chimiques locales aux interfaces graphite-matrice ont été réalisées et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

**6. Etude de la distribution des
éléments dans les fontes par
spectrométrie de masse des ions
secondaires**

Dans des chapitres précédents, l'intérêt a été porté sur la structure du graphite dans les fontes et ses caractéristiques de croissance. Il a été mis en évidence que la morphologie de ces précipités est affectée par la présence dans le mélange liquide de certains éléments, même en faible quantité. Afin de comprendre comment les éléments d'addition affectent la croissance du graphite, il est intéressant d'étudier leur distribution dans la matrice et/ou le graphite. En raison des faibles teneurs mises en jeu, la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) alliant très bonne sensibilité et résolution semblait être la technique de choix pour cette étude. Des expériences de croissance de graphite primaire ont été réalisées avec plusieurs fontes usuelles contenant des ajouts intentionnels de Cu, Sn, Sb et Ti puis avec des alliages Fe-C-0,5% Sb et Fe-C-2% Ce. La distribution des éléments chimiques dans ces échantillons a ensuite été analysée par SIMS. L'étude des fontes usuelles sera présentée puis les résultats obtenus pour les alliages de synthèse seront étudiés. L'implication de ces éléments chimiques sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes sera discutée.

I. Fontes usuelles avec éléments d'addition

Des travaux précédents ont classé certains éléments, présents sous forme de traces dans les fontes, selon leur effet sur la croissance du graphite sphéroïdal [25]. Trois catégories ont été identifiées :

- Les éléments qui diminuent l'efficacité du Mg en tant que sphéroïdisant, tels que O, S, Se, Te, Ti.
- Les éléments modifiant la croissance du graphite, tels que Al, As, Bi, Cd, Pb, Cu, Sn, Sb
- Les éléments favorisant la dégénérescence du graphite dans les pièces épaisses, tels que Ce et Ca.

L'action de ces éléments a déjà été étudiée d'un point de vue de la chimie du graphite en considérant une possible introduction de ces éléments dans la maille du graphite. Il a aussi été suggéré que des éléments comme le soufre ou l'oxygène [28, 74] pouvaient s'accumuler à l'interface graphite-matrice et ainsi modifier la forme des précipités. Afin d'éclaircir ces différents points, l'étude a consisté à analyser par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) la distribution de certains éléments à l'intérieur des précipités de graphite primaire et

autour de ceux-ci. Pour cela, des fontes classiques avec des ajouts respectifs de Ti, Cu, Sn et Sb ont été élaborées. Celles-ci ont ensuite été utilisées pour des expériences de croissance de graphite primaire telles que celles décrites en chapitre 2. Les échantillons obtenus ont été analysés par SIMS pour mettre en évidence la distribution des éléments d'addition.

I.1. Préparation des alliages

Les alliages d'étude ont été élaborés au centre de recherche en métallurgie Azterlan à partir d'une fonte à graphite sphéroïdal à matrice ferritique, servant de référence. En se basant sur la composition de cet alliage, quatre fontes à graphite sphéroïdal et à matrice perlitique ont été préparées, contenant respectivement des additions de Cu, Ti, Sn, et Sb. Les détails concernant la préparation de ces alliages ont été présentés au chapitre 2. Les dénominations et les compositions finales des alliages sont rappelées dans le Tableau 5.

Alliage	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Ti	Al	N	Ni	autres
10F2	3,64	2,05	0,11	0,033	0,015	0,037	0,04	---	---	0,0050	0,03	0,003 Bi
8P1-Cu	3,73	2,42	0,45	0,035	0,015	0,033	0,95	---	0,010	0,0041	0,02	0,005 Sn
8P3-Sn	3,49	2,60	0,40	0,035	0,015	0,033	0,86	---	0,006	0,0047	0,02	0,024 Sn
9P3-Sb	3,52	2,24	0,82	0,038	0,012	0,035	1,08	0,022	0,011	0,0038	0,04	0,005 Sb
12P3-Ti	3,65	1,98	0,37	0,026	0,013	0,039	0,85	0,36	<0,010	0,0033	0,07	---

Tableau 5 : Composition des alliages (en % massique), les éléments étudiés apparaissent en gras

Ces alliages ont ensuite subi le traitement de refusion et de croissance du graphite primaire présenté précédemment (voir chapitre 2). Lors du maintien à 1300°C, une sursaturation en carbone dans le liquide est atteinte et le magnésium ajouté pour la sphéroïdisation se volatilise. Puis, lors de la descente en température jusqu'à 1180°C et le maintien à cette température, des précipités de graphite se développent dans l'austénite liquide contenant les éléments d'addition. Cette expérience permet de visualiser l'effet des éléments qui ont été ajoutés sur la croissance du graphite grâce aux différentes morphologies obtenues.

I.2. Précisions sur les analyses SIMS

Les analyses SIMS ont été réalisées au département Science et Analyse des Matériaux du Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann à Belvaux (Luxembourg). Elles ont été faites en utilisant un système modifié de l'IMS-6f de CAMECA équipé d'un canon ionique de gallium liquide. La source d'ions Ga^+ permet d'avoir une bonne résolution latérale parfois inférieure à 100 nm [75] mais produit un faible rendement ionique. Ce rendement ionique peut être augmenté par un soufflage à l'oxygène ($P=10^{-6}$ mbar). Un faisceau focalisé d'ions Ga^+ (25,5 keV) de 500 nm de diamètre avec une intensité de 150 pA a été utilisé pour balayer l'échantillon sur une surface de $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ et les éléments ont été analysés en tant que cations. Les temps de comptage ont été de 20 s pour ^{12}C , ^{24}Mg , ^{25}Mg , les trois isotopes du Si, ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , et ^{55}Mn , et de 40 s pour ^{48}Ti , ^{63}Cu , ^{64}Cu , ^{119}Sn , ^{120}Sn et ^{121}Sb . Les temps de comptage changent pour avoir un nombre suffisant de coups. Les images résultantes ont une résolution de 256×256 pixels. Les différentes images ont été acquises successivement en allant des masses atomiques les plus faibles (12 g.mol^{-1} pour C) vers les plus élevées (121 g.mol^{-1} pour Sb). Dans le cas des éléments traces (Sn et Sb), 8 décapages successifs ont été effectués et des mesures ont été faites à chaque décapage. Les signaux obtenus pour chacun des 8 plans d'acquisition ont été cumulés pour avoir des mesures représentatives. Pour les autres éléments, présents en plus grande quantité, le signal d'un seul plan est suffisamment élevé pour être significatif. La limite de détection des éléments est estimée à quelques dizaines de ppm. Les images SIMS ont parfois été complétées par la mesure de la variation des intensités des signaux le long de segments traversant des zones d'intérêt (line scans).

La comparaison des intensités des signaux de différents éléments peut être reliée à leur concentration mais des précautions doivent être prises. En effet, en SIMS, l'intensité du signal dépend de l'élément analysé. C'est pourquoi la quantification des éléments a été faite en utilisant des facteurs de sensibilité relative (RSF) déterminés à partir de quatre aciers avec des compositions connues et certifiées. Le facteur RSF de l'élément X est donné par l'équation :

$$RSF_X = C_X \times \left(\frac{I_{\text{Fe}}}{I_X} \right)$$

où C_X est la concentration de l'élément X, I_X et I_{Fe} sont les intensités des ions secondaires mesurées pour les éléments X et Fe respectivement. Les RSF ont été dérivés de la pente de la droite $\frac{I_X}{I_{\text{Fe}}} = f(C_X)$ pour Al, Cu, Cr, Mn, Si, Sb, Sn et Ti. Il n'a pas été possible de

déterminer une valeur de RSF_{Mg} car les étalons ne contenaient pas de Mg. Néanmoins, la teneur en Mg a été estimée en supposant que son facteur de sensibilité relative était égal à celui du titane comme cela a été proposé dans la littérature [76].

Il est important de noter que les facteurs de sensibilité relative des éléments dépendent de la matrice dans laquelle ils se trouvent. Or la conversion de l'intensité en concentrations des éléments dans le graphite a été effectuée en utilisant les RSF calculés à partir d'alliages à base de fer, les valeurs des concentrations des éléments dans le graphite ne sont donc pas tout à fait exactes.

I.3. Microstructure des alliages et distribution des éléments

Les expériences de croissance de graphite primaire ont montré que l'on produit des fontes à graphite essentiellement lamellaire dans les 5 alliages étudiés. En effet, comme il était attendu, lors du maintien à 1300°C, le magnésium qui avait été ajouté pour la formation de graphite sphéroïdal s'est volatilisé. Quelques lamelles de grande dimension, correspondant au graphite primaire, sont observées sur les bords de l'échantillon mais la plupart se retrouvent dans sa partie supérieure. Ce phénomène, observé pour toutes les expériences de croissance de graphite primaire, a été décrit dans le chapitre 5 et attribué à la flottation du graphite dans le liquide. Dans le reste de l'échantillon, du graphite fin est présent dans la matrice qui correspond à la croissance eutectique. Ainsi, la distribution des précipités de graphite après traitement de ces 5 alliages est comparable à ce qui a été observé sur les alliages de synthèse présentés au chapitre 5. L'effet des différents éléments sur la morphologie du graphite primaire est illustré dans la Figure 96. Les analyses SIMS ont été réalisées autour de ce type de précipités dans chaque alliage.

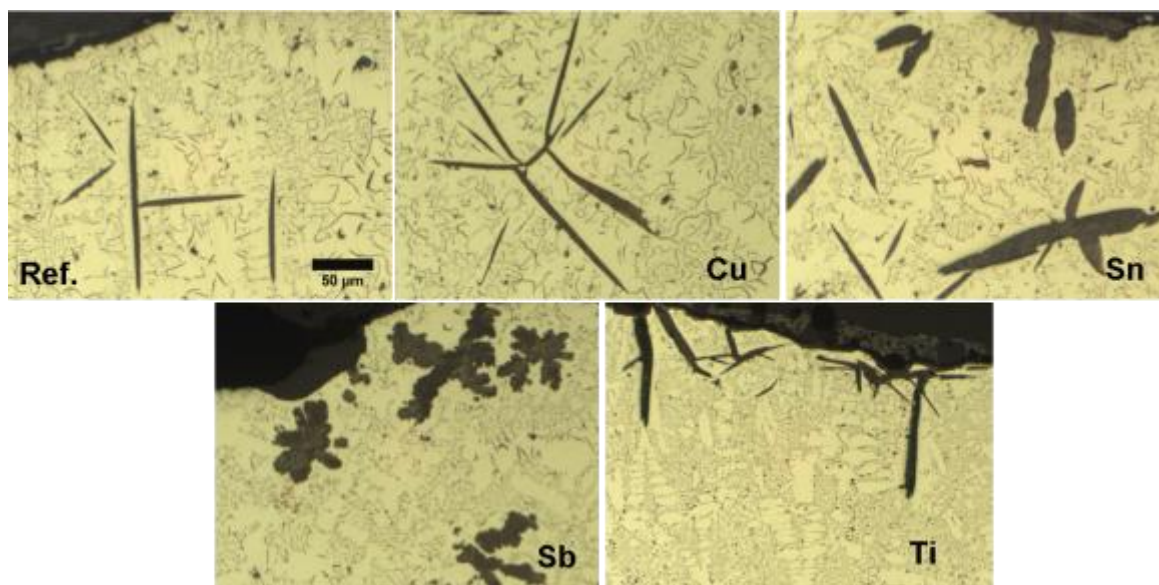


Figure 96 : Micrographies montrant les formes caractéristiques du graphite obtenu en fonction des éléments d'addition (même échelle pour toutes les images)

La comparaison avec l'alliage de base (10F2) montre que l'effet du Cu semble limité à un léger épaissement des lamelles de graphite. Ce phénomène semble plus prononcé après un ajout de Sn. Dans le cas de l'alliage contenant du Ti, très peu de précipités de graphite primaire sont observés. Cet élément a eu pour effet de limiter la germination et la croissance du graphite. Les échantillons contenant de l'antimoine ont produit quelques lamelles épaisses mais surtout des précipités de graphite arrondis.

La plupart des lamelles de graphite dans l'alliage 10F2 ont des bords lisses et une épaisseur relativement constante qui pourrait être attribuée à une croissance monotone. L'intérieur de ces précipités apparaît également lisse et homogène. Les cartographies SIMS en C, Mg, Si, Fe et Cu dans une zone de branchement de graphite lamellaire sont présentées dans la Figure 97. Le graphite observé ne contient pas de quantités significatives de Fe et Cu, mais une distribution homogène de Mg et Si. Un signal intense de Mg est détecté ponctuellement dans certaines zones, à l'extérieur des précipités de graphite, contenant aussi du Mn. Il s'agit probablement de particules d'oxydes dispersées dans la matrice parfois observées dans les fontes et reportées dans d'autres études [77]. Parfois, la structure du graphite dans les zones de branchement semblait moins régulière (Figure 98) avec la surface des précipités qui n'est pas lisse et la structure feuilletée du graphite est visible.

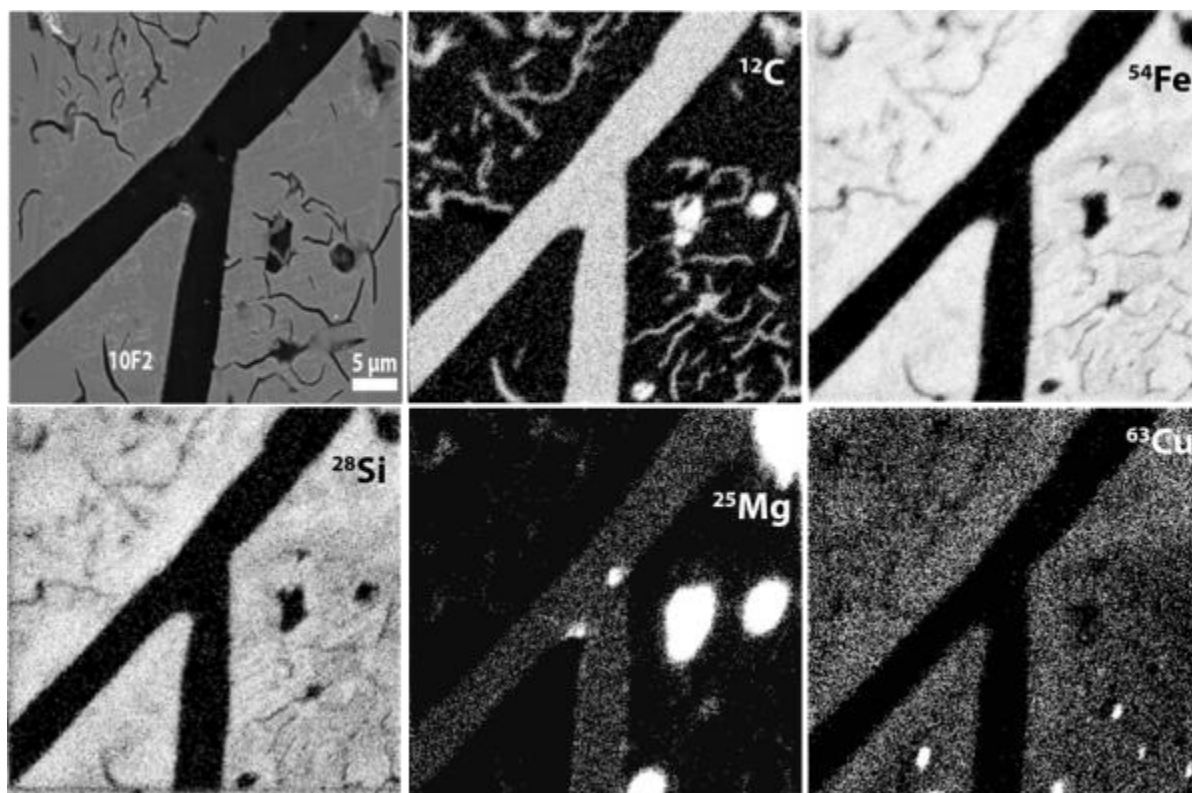


Figure 97 : Image MEB d'une lamelle de graphite de l'alliage de référence et cartographies SIMS du, Fe, Si, Mg et Cu

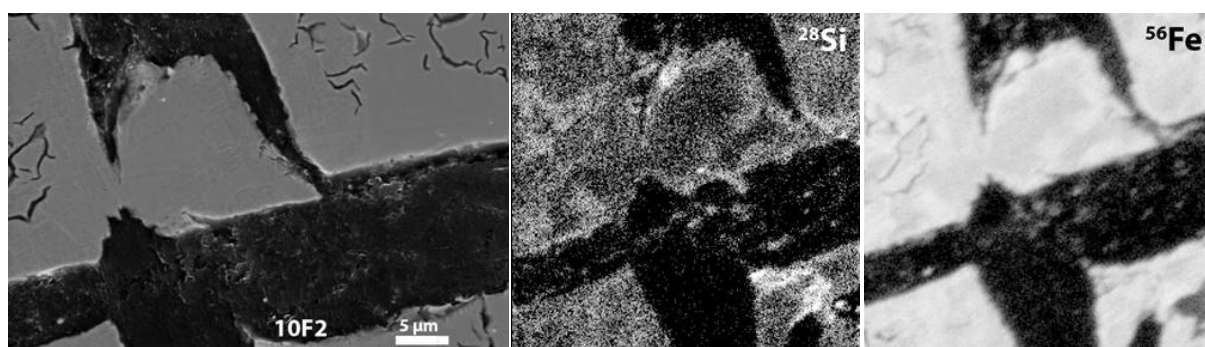


Figure 98 : Image MEB d'un branchement perturbé dans une lamelle de graphite et cartographies SIMS du Si et Fe dans l'alliage de référence

Ceci est en accord avec les observations à plus petite échelle (voir chapitre 4) qui montrent des irrégularités de la croissance dans les zones de branchement. Les cartographies SIMS montrent une distribution irrégulière du fer et du silicium avec des zones riches en Fe et Si qui semblent alignées parallèlement à la direction longue de la lamelle.

La Figure 99 présente des analyses de C et Si faites sur chacun des alliages ainsi que les images MEB des zones étudiées. Les cartographies SIMS du carbone montrent plus

clairement la forme des précipités de graphite. Les cartographies du Si montrent une distribution irrégulière de cet élément.

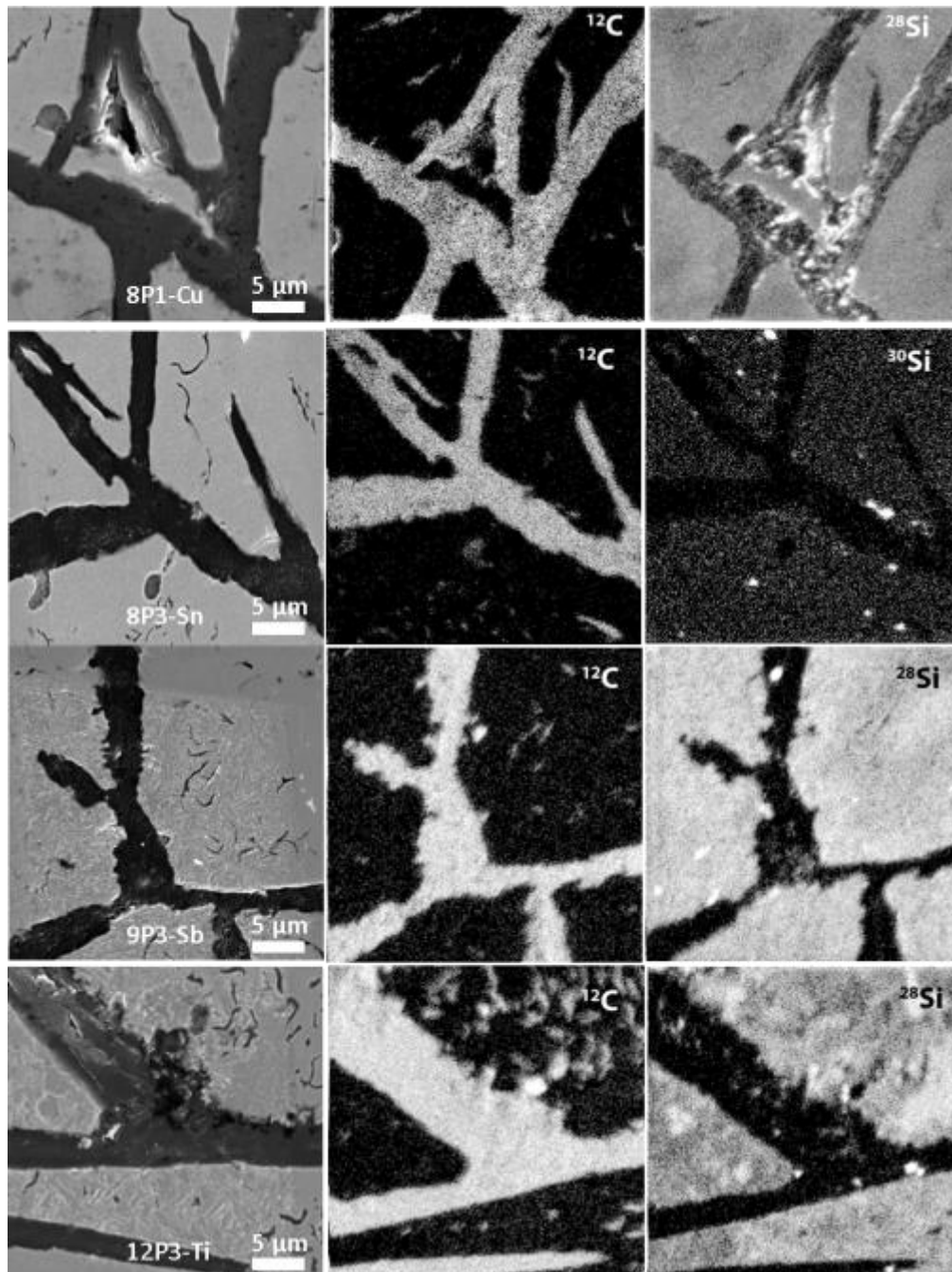


Figure 99 : Images MEB et cartographies SIMS du C et Si de précipités de graphite dans chacun des alliages contenant des éléments d'addition

La Figure 100 présente les cartographies SIMS du magnésium et de l'aluminium dans les alliages contenant de l'étain, de l'antimoine et du titane. Certains points intenses apparaissent en dehors du graphite et correspondent probablement à des oxydes. Dans les alliages contenant des éléments d'addition, les interfaces graphite-matrice sont moins

régulières que dans l'alliage 10F2. Cette irrégularité est moins marquée dans l'échantillon contenant du cuivre (non montré sur la Figure 100) que dans l'alliage contenant de l'étain. Les précipités de graphite de l'alliage contenant de l'antimoine présentent plus d'irrégularités au niveau de l'interface graphite-matrice. La dernière ligne de cette figure présente des cartographies de Sn, Sb et Ti dans les alliages contenant respectivement de l'étain, de l'antimoine et du titane. On observe que les quantités de Sn et Sb détectées dans le graphite sont très faibles par rapport à celles détectées dans la matrice et qu'il n'y a pas d'accumulation de ces éléments à l'interface graphite-matrice. Le Ti est observé en faible quantité dans les précipités de graphite de l'alliage 12P3 mais plutôt comme des spots à l'extérieur du graphite. Aucune accumulation de Cu n'a été observée aux interfaces graphite-matrice dans l'alliage ne contenant que du Cu, comme dans les alliages dopés avec de l'étain, de l'antimoine et du titane.

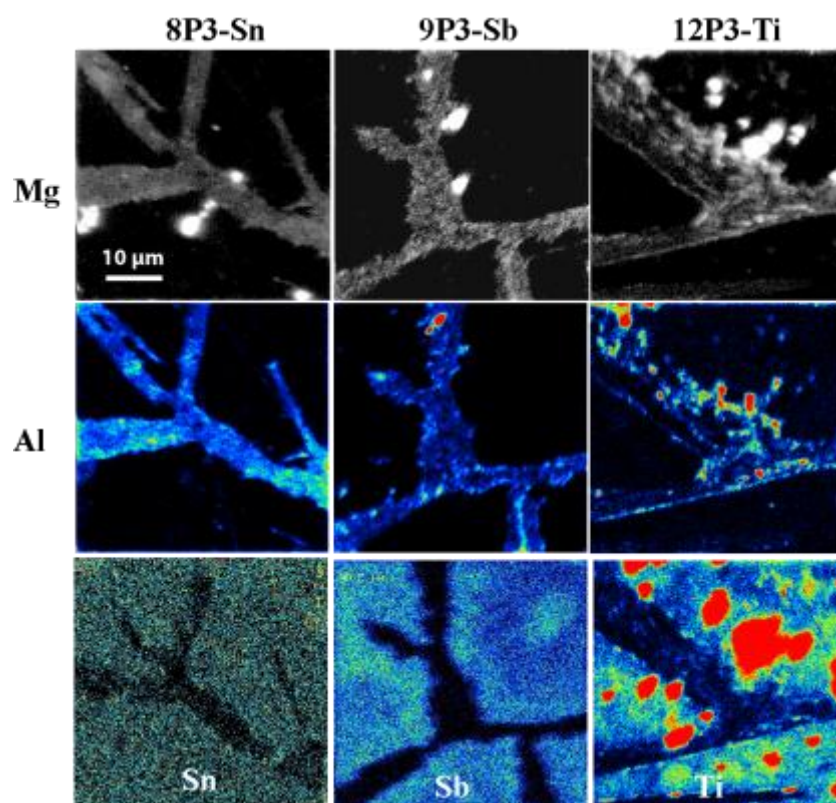


Figure 100 : Cartographies SIMS du Mg (première ligne) et Al (deuxième ligne) et Sn, Sb et Ti (troisième ligne) respectivement pour les alliages 8P3, 9P3 et 12P3

L'absence de graphite sphéroïdal dans les échantillons confirme que la teneur en Mg a diminué au cours du traitement jusqu'à des valeurs insuffisantes pour permettre la sphéroïdisation. Cependant, des traces de cet élément sont retrouvées dans les précipités de graphite de tous les alliages, comme le montre la première ligne de la Figure 100 pour les

alliages contenant respectivement du Sn, du Sb et du Ti. C'est aussi le cas de l'aluminium, qui est ajouté en faible quantité à la fonte lors du traitement d'inoculation. Ces deux éléments sont répartis de façon non-homogène au sein du graphite mais aussi concentrés à des endroits précis dans la matrice.

Afin d'illustrer l'absence d'accumulation d'éléments à l'interface graphite-matrice, des profils de concentration ont été tracés à partir des images SIMS. La Figure 101 compare les profils obtenus pour l'alliage de référence et l'alliage contenant de l'antimoine. A l'échelle du micromètre, qui correspond à la résolution de la sonde dans les conditions employées, aucun pic des éléments d'addition n'a été observé aux bords des précipités de graphite. Cependant, les faibles variations des signaux des éléments Mg, Cu et Si dans le graphite sont plus prononcés dans les alliages contenant des éléments d'addition que dans l'alliage de référence. On remarque des variations périodiques sur certaines parties du tracé. Celles-ci sont obtenues lorsque la matrice (constituée de ferrite et de graphite de surfusion) est analysée en raison de la finesse de l'eutectique formé lors de la trempe.

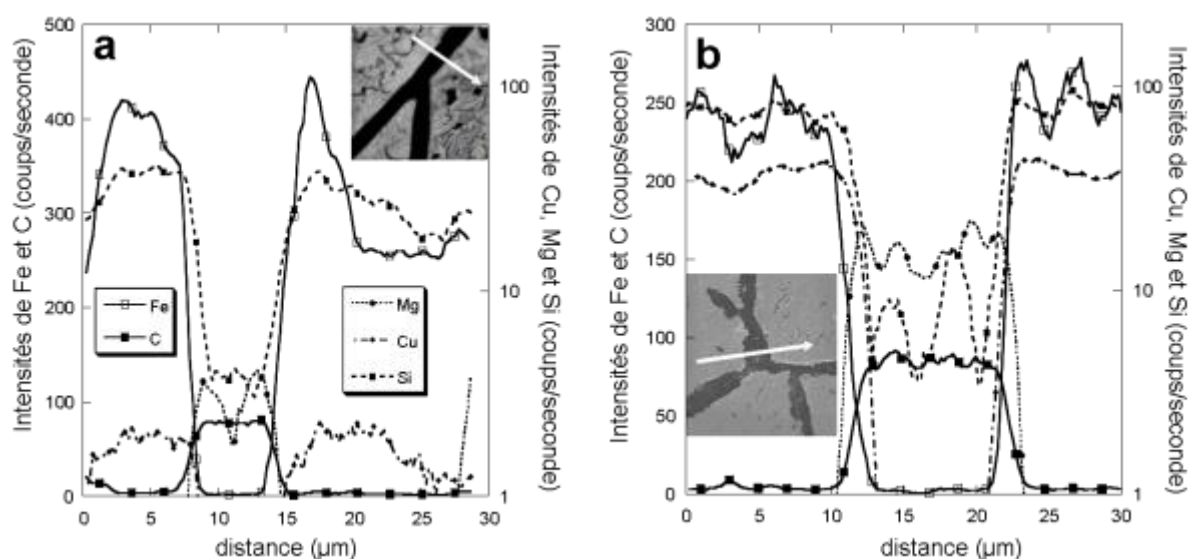


Figure 101 : Profils d'intensité pour différents éléments dans l'alliage de référence (a) et l'alliage 9P3 (b)

Les mesures ont été rendues quantitatives en utilisant la méthode des facteurs de sensibilité relative décrite précédemment. Les concentrations de certains éléments dans le graphite ont été reportées dans le Tableau 6. Lorsque les concentrations de certains éléments n'étaient pas homogènes dans le graphite, les valeurs maximales ont été retenues. Il est important de rappeler les réserves émises au début de ce chapitre quant à l'utilisation de la méthode des RSF pour une quantification des éléments dans le graphite. Ce tableau reporte

aussi des valeurs de concentrations de ces éléments obtenues dans des études antérieures par Fidos [78] et Francis [19].

	Al	Si	Mn	Cu	Mg	Autres
10F2	n.d.	0,658	0,007	0,001	0,001	
8P1-Cu	0,012	0,13	0,039	0,060	0,0001	
8P3-Sn	0,024	1,94	0,119	0,086	n.d.	0,008 Sn
9P3-Sb	0,061	0,69	0,086	0,013	0,004	0,0009 Sb
12P3-Ti	0,0003	0,464	0,004	0,008	0,012	0,003 Ti
GS ([78])	0,015-0,8	0,12-3,0	0,01-0,15		0,17-0,19	
GL ([78])	0,4-4,0	0,5-7,3	0,1-0,5		0,03-0,17	
GS ([19])	0,025	0,50	0,001	0,001	0,03	0,003 Ti
GL ([19])	0,01	0,015	0,002	0,003	0,008	

Tableau 6 : Concentrations des éléments traces dans le graphite dans les alliages étudiés (% massique) et données de la bibliographie concernant le graphite sphéroïdal (GS) et lamellaire (GL)

Les valeurs obtenues pour Mg et Al, qui sont des éléments issus des traitements de sphéroïdisation et d'inoculation, sont très faibles et inférieures à celles obtenues par Francis [19] et Fidos [78]. Le Si est présent dans le graphite à hauteur de quelques dixièmes de pourcent alors que le Mn varie entre des traces et un niveau de 0,12% selon les échantillons. Ces valeurs sont comprises dans les gammes de concentration déterminées par Fidos [78] et Francis [19]. Bien que l'alliage de référence n'ait pas d'ajout de Cu, cet élément est détecté en très faible quantité comme l'avait observé Francis [19]. Dans le cas des autres alliages, qui contiennent 1% de Cu, cet élément est présent entre 100 et quelques centaines de ppm dans le graphite. Les autres éléments de l'étude sont détectés dans le graphite sous forme de traces (moins de 100 ppm pour le Sn et Ti et moins de 10 ppm pour Sb).

I.4. Discussion

Les résultats de cette étude montrent que certains des éléments modifiant la croissance du graphite sphéroïdal affectent aussi la croissance du graphite lamellaire. Les mécanismes possibles seront discutés en considérant les points suivants :

- 1) présence d'éléments d'addition dans le graphite
- 2) redistribution des éléments à la surface extérieure du graphite
- 3) intercalation et alignement des spots.

Présence d'éléments d'addition dans le graphite

La présence d'éléments d'addition dans les précipités de graphite a été observée dans le passé et reportée dans les travaux de Lux [22]. Ceci a été mis de nouveau en évidence plus récemment par Francis qui a réalisé des analyses chimiques des précipités de graphite extraits de fontes ou de leurs cendres [19]. L'analyse par autoradiographie effectuée par Hillert et Lindblom [48] n'est pas adaptée à la localisation d'éléments dans le graphite en raison de la distance de pénétration des rayons émis par les isotopes, ainsi que l'ont discuté Olette et ses collaborateurs. [79]. En utilisant le SIMS, Franklin et Stark [29, 30] et Fidos [80] ont eux aussi noté la présence d'éléments d'addition dans le graphite. Des analyses semi-quantitatives effectuées par Fidos montrent que la quantité totale de ces éléments peut aller jusqu'à 7,2% massique à la surface externe du graphite sphéroïdal alors qu'elle n'est que de 0,2% massique à l'intérieur. Cette accumulation n'est pas attribuée à la croissance primaire du graphite, mais à la ségrégation de ces éléments lors de la solidification du halo d'austénite entourant les précipités de graphite sphéroïdal. De plus, les éléments retrouvés dans le graphite se présentent souvent comme des spots, tels que des particules riches en Fe observées au microscope optique, ou des particules de plus faible dimension (vues au SIMS) riches en Ti, Ca, et Mg.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que certains éléments sont en effet présents dans le graphite, distribués de façon homogène ou hétérogène ou accumulés dans des particules. En l'absence des éléments d'addition de cette étude (Cu, Ti, Sn et Sb), la distribution des éléments métalliques dans le graphite semble régulière. Dans le cas des alliages contenant des éléments d'addition, leur distribution est souvent irrégulière, associée à

une apparence rugueuse des précipités et à des interfaces graphite-matrice ondulées. Cette conclusion peut être reliée au fait que, a contrario, l'augmentation de la pureté de l'alliage mène à la formation de graphite sous forme de plaquettes de forme très régulières plutôt qu'à la formation de lamelles incurvées ainsi que l'a reporté Ruth [73]. Notre étude montre que ces effets semblent être de plus en plus marqués en fonction de l'ajout des éléments Cu, Ti, Sn ou Sb (par ordre d'importance d'effet).

Redistribution des éléments à l'interface graphite-matrice

Un des faits marquants de ces analyses est qu'aucun des éléments d'addition étudiés n'a été détecté en grande quantité dans le graphite et qu'aucune accumulation n'a été notée aux interfaces graphite-matrice. D'après Lux [22], l'absence d'une telle accumulation à l'extérieur des précipités de graphite dans les travaux qu'il a revu est une preuve que le graphite se forme directement à partir du liquide. En utilisant l'analyse Auger, Qin et Zu [81] sont arrivés à la même conclusion que Lux et ont considéré que les éléments rejetés par le graphite lors de sa croissance sont rapidement redistribués par diffusion dans le liquide. Ceci semble être le cas dans cette étude puisque les changements morphologiques observés ne semblent pas être reliés à une quelconque accumulation de soluté aux interfaces graphite-matrice. Une telle accumulation à la surface extérieure du graphite pourrait avoir lieu lors de la croissance eutectique biphasée ou lors de la croissance du graphite à l'état solide à plus faible température selon un mécanisme comparable à la ségrégation aux joints de grains.

Intercalation et alignement des spots

Grâce à des analyses SIMS de graphite lamellaire, Franklin et Stark [29] ont remarqué une distribution homogène de l'oxygène dans le graphite alors que le signal du soufre présentait une périodicité qu'ils ont associée à la sous-structure des lamelles. Une telle structure, qui consiste en des lattes (ici dénommées BC) empilées les unes sur les autres, a été détaillée depuis longtemps pour le graphite lamellaire et sphéroïdal. De ces résultats, les auteurs ont conclu que l'oxygène s'adsorbe sur les plans basaux du graphite et que le soufre ségrége aux interfaces entre les lattes. En utilisant des résultats d'observations effectuées au MET, l'intercalation d'autres éléments (e.g. : Ce) entre ces lattes a été suggérée par Purdy et Audier [47] pour du graphite lamellaire et sphéroïdal et pour du graphite sphéroïdal par Miao et ses collaborateurs. [53]. Ces derniers ont proposé que l'intercalation d'éléments dans le

graphite pouvait être associée à l'apparition de défauts cristallographiques dans le graphite. Dans notre étude, l'intercalation à l'échelle de quelques atomes n'a pas pu être observée mais des alignements de particules ont parfois pu être observés et peuvent être associés à un empilement de lattes. De plus, l'ajout d'éléments a un effet sur la qualité apparente du graphite : par exemple, le graphite de l'échantillon contenant du Sb semble moins compact que celui de l'alliage de référence bien que la méthode de préparation métallographique ait été la même pour les deux échantillons. On peut suggérer que les éléments d'addition entrent dans le graphite en s'intercalant entre les plaquettes constituant une lamelle. Ceci pourrait résulter en un empilement avec plus de défauts produisant des précipités de graphite ayant un aspect plus feuilleté.

Conclusion

Comme il a été montré lors d'études précédentes, le graphite dans les fontes contient de faibles quantités de certains éléments. Même si leur distribution semble globalement homogène dans le graphite de l'alliage de référence, elle est hétérogène dans les alliages contenant du Ti, du Sn, ou du Sb. De plus, les précipités de graphite dans ces alliages ont un aspect perturbé à cœur et une surface ondulée. Ces dernières observations sont plus marquées dans le cas de l'alliage contenant du Sb qui a produit des agglomérats arrondis et du graphite lamellaire, et dans le cas de l'alliage contenant du Sn où l'épaisseur des lamelles est plus importante. Les analyses n'ont montré aucune accumulation des éléments d'addition autour des précipités de graphite et cette observation suggère que les éléments traces affectent la croissance du graphite à l'échelle atomique, c'est-à-dire en perturbant sa structure cristallographique. Cependant, il faut tenir compte du fait que les fontes sont des alliages complexes contenant de nombreux éléments ajoutés volontairement (pour diverses raisons) ou présents dans le mélange à cause d'une faible pureté des matières premières. Ces éléments peuvent interagir et leurs effets sur la croissance du graphite peuvent ainsi être annihilés, exacerbés ou modifiés. Pour s'affranchir de ces problèmes, des alliages purs ont été élaborés (voir chapitre 5) et analysés dans les mêmes conditions par SIMS. La section suivante présente les résultats de ces analyses.

II. Analyse des alliages de synthèse

Pour cette partie de l'étude, deux nouveaux échantillons ont été préparés : les alliages purs Fe-C-0,5%Sb et Fe-C-2%Ce ayant subi un traitement de croissance de graphite primaire. L'échantillon de la Figure 102 contient de l'antimoine et a été élaboré sous vide par fusion à 1350°C pendant 10 minutes, suivie d'un maintien à 1180°C pendant 30 minutes puis d'une trempe. La microstructure de cet alliage est constituée d'une matrice de lédéburite contenant des lamelles de graphite incurvées, branchées et présentant parfois des surfaces irrégulières comme le montre la Figure 102.

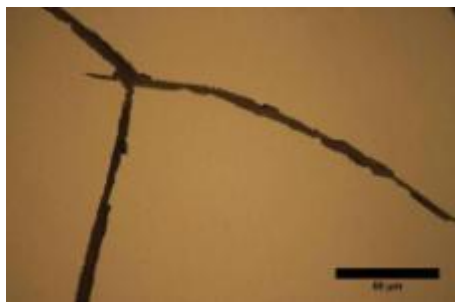


Figure 102 : Micrographie de lamelle de graphite dans un alliage Fe-C-0,5%Sb

L'échantillon contenant du Ce a été élaboré par fusion sous vide à 1350°C pendant 10 minutes, suivie d'un maintien à 1148°C pendant 15 minutes puis d'une trempe. Du graphite primaire se forme dans un premier temps puis la transformation eutectique se produit, donnant lieu à la croissance de graphite eutectique. La microstructure obtenue pour cet échantillon présente du graphite avec des formes sphéroïdales variables. Ainsi, on observe des sphéroïdes relativement réguliers (Figure 103a), des sphéroïdes contenant de très nombreuses inclusions (en contraste clair sur la Figure 103b), des précipités présentant des pénétrations peu profondes de matrice en périphérie (Figure 103c), et enfin des sphéroïdes déchiquetés, dits « explosés » (Figure 103d). D'autre part, sur les bords de l'échantillon, de nombreux précipités de graphite en forme de secteurs coniques sont observés. Cette observation confirme qu'en présence d'éléments sphéroïdisants le graphite, ayant germé à partir des parois du creuset, croît en adoptant cette forme caractéristique.

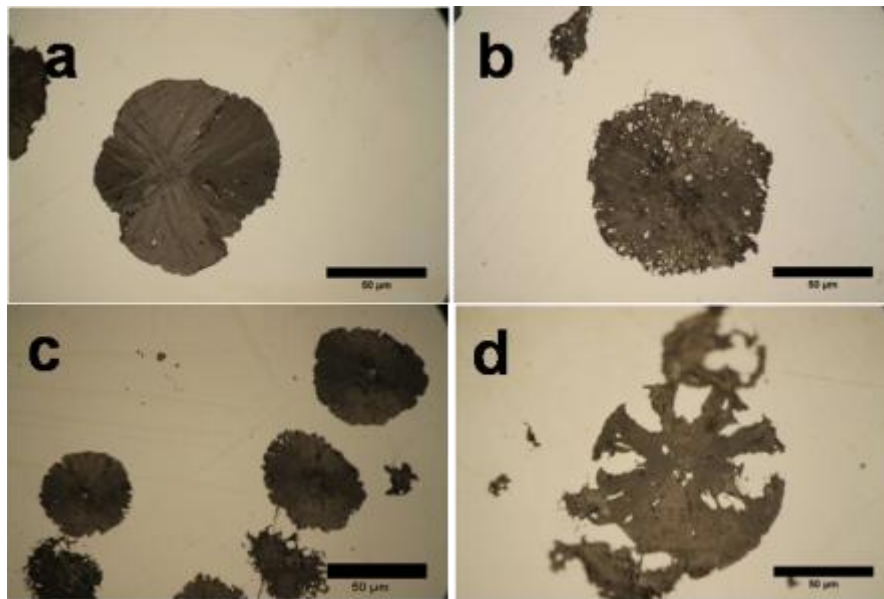


Figure 103 : Différents types de graphite à caractère sphéroïdal dans un alliage Fe-C-2%Ce

Au vu de ces variétés morphologiques du graphite dans des alliages de synthèse, l'intérêt a été d'observer la distribution des éléments d'addition, antimoine et cérium, mais aussi de l'oxygène, dans ces échantillons pour comprendre leur rôle sur la croissance des précipités

II.1. Alliage Fe-C-0,5%Sb

Les analyses SIMS de l'échantillon contenant du Sb ont été réalisées dans des zones contenant des lamelles de graphite branchées. En effet, la formation de branchements dans les cristaux de graphite pourrait être associée à des défauts cristallographiques provoqués par des éléments d'addition.

La Figure 104 présente les résultats des analyses SIMS d'une zone de $(160 \times 160) \mu\text{m}^2$ autour d'un branchement de graphite lamellaire.

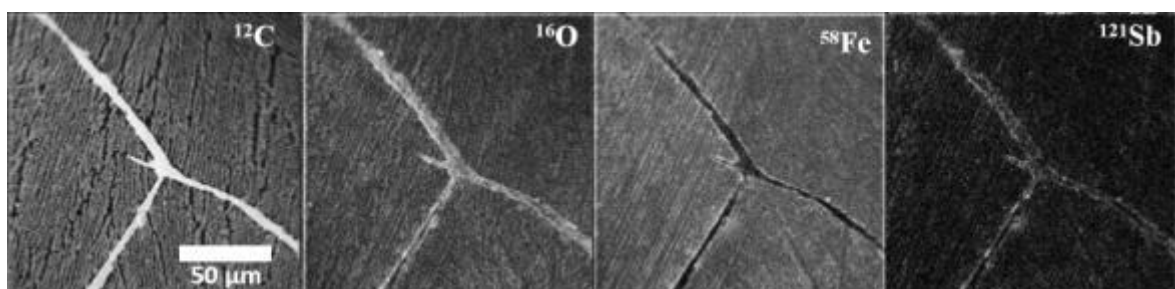


Figure 104 : Cartographies du C, O, Fe et Sb d'une zone autour d'un branchement d'une lamelle de graphite (sans soufflage O_2)

La cartographie en carbone est présentée pour une meilleure visualisation de la morphologie du précipité étudié. Par ailleurs, on note la présence de carbone dans la matrice où des zones sombres et des zones claires apparaissent alternées. Il s'agit ici de l'eutectique ferrite-cémentite dont la structure en lamelles est mise en évidence par analyses SIMS du carbone. Les cartographies en O, Fe et Sb sont présentées ensuite. La cartographie du fer montre une répartition homogène de cet élément dans toute la matrice. Un liseré plus intense semble marquer le contour des lamelles de graphite. L'oxygène est réparti de façon homogène dans cette zone et est également présent dans le graphite. La partie supérieure gauche de cette image montre de l'oxygène dans des zones ressemblant à des rayures. Ceci pourrait être associé à des restes d'alumine issus de la dernière étape de la préparation métallographique (finition à la suspension d'alumine de granulométrie 0,05 μm). L'antimoine est quant à lui réparti de façon homogène dans la matrice avec quelques endroits autour de la lamelle (partie inférieure gauche de la Figure 104) où son signal semble plus intense.

Une analyse a été faite de façon plus détaillée dans la zone centrale de la Figure 104. Le balayage a été effectué sur une zone de (70*70) μm^2 . La cartographie SIMS du carbone de la Figure 105 montre très clairement la forme du précipité de graphite (en blanc sur l'image) et la structure biphasée de la matrice est bien résolue. On peut remarquer qu'autour du précipité de graphite la phase sombre, ne contenant pas de carbone, est majoritaire sur une zone de faible épaisseur, ce qui explique la présence du liseré clair entourant le graphite sur la cartographie du Fe. Ce liseré permet de mettre en évidence les bords irréguliers de la lamelle. Cette irrégularité de croissance peut être associée à la présence d'antimoine dans l'alliage, en accord avec la Figure 96 où les lamelles de l'alliage contenant de l'antimoine ont une périphérie ondulée, contrairement à celles de l'alliage de référence qui ont une périphérie lisse.

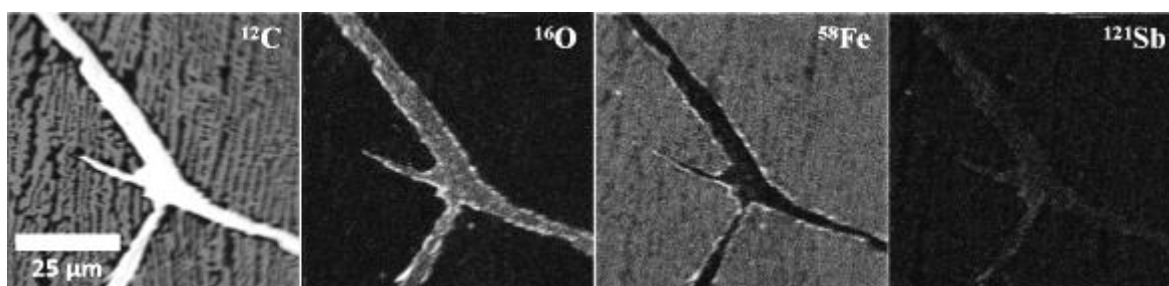


Figure 105 : Analyse SIMS de la zone centrale de la figure 9 (sans soufflage O₂)

La cartographie de l'oxygène montre que cet élément est absent dans la matrice et aucune rayure n'est observée dans cette zone. L'oxygène est présent dans le graphite et autour de ce dernier le signal est plus intense. Ceci pourrait correspondre à une accumulation

d'oxygène à l'interface graphite-matrice mais également à des effets de bords. En effet, des mesures par microscopie à force atomique (AFM, non montrées ici) montrent que le graphite est surélevé d'environ 400 nm par rapport à la matrice de cet échantillon. Par ailleurs, comme il a été expliqué précédemment, l'intensité du signal d'un élément donné dépend de l'environnement entourant cet élément. Le passage d'un environnement riche en fer (matrice) à un environnement riche en carbone (graphite) pourrait expliquer ce changement apparent d'intensité au niveau du signal de l'oxygène.

La cartographie de l'antimoine laisse deviner la structure de la matrice en présentant de légères variations d'intensité entre les deux phases. En observant attentivement les cartographies du carbone et de l'antimoine, il est noté que ce dernier est plus présent dans la phase riche en carbone de la matrice, c'est-à-dire la cémentite. D'autre part, il semble présent dans le graphite avec une distribution homogène même si son signal est relativement faible, probablement en raison de sa faible quantité dans l'alliage.

Les analyses suivantes ont été assistées d'un soufflage à l'oxygène pour augmenter le signal de l'antimoine, et deux autres zones de branchement ont été analysées de cette façon. Les cartographies SIMS des éléments C, Fe et Sb sont présentées en Figure 106. La première ligne correspond aux analyses d'une zone de $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ et la deuxième concerne une zone de $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$.

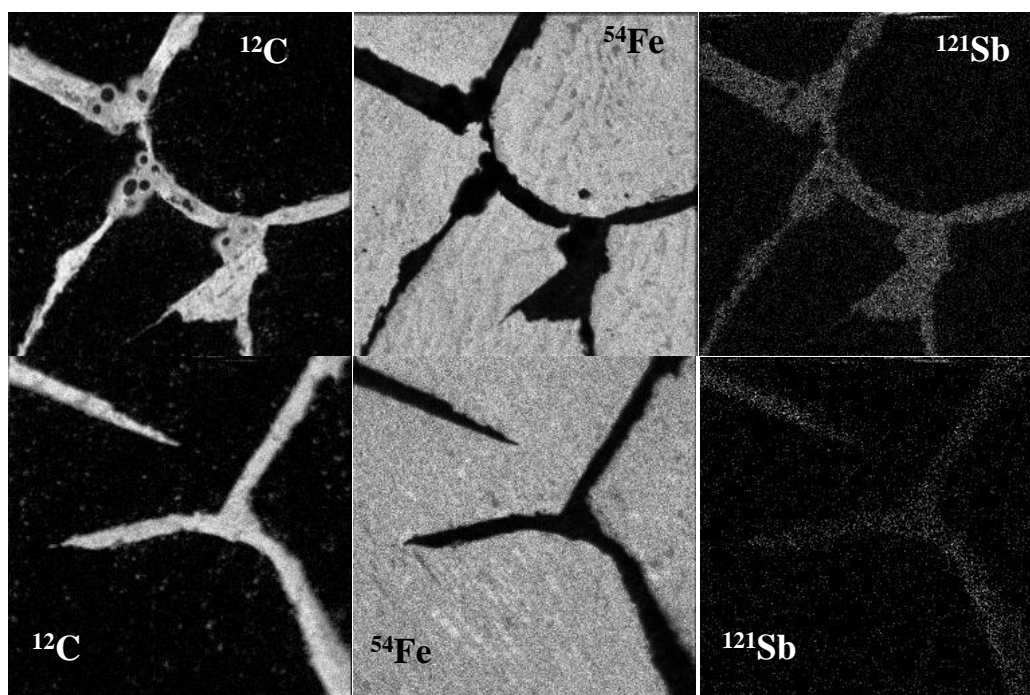


Figure 106 : Cartographies SIMS du C, Fe et Sb autour de branchements lamelles (soufflage O₂)

Dans les deux cas, les cartographies SIMS du carbone ne montrent que des points enrichis en carbone dans la matrice et non la structure alternée de plaquettes de ferrite et cémentite certainement du fait de la diminution de la résolution spatiale associée au soufflage d'oxygène. Ceci est confirmé par la cartographie SIMS du Fe qui montre une matrice de contraste relativement homogène dont les variations de composition ne semblent pas être bien résolues. Par ailleurs, aucune accumulation de Fe n'a été observée aux interfaces graphite-matrice et le Fe n'a pas été détecté au sein des précipités confirmant les observations de la Figure 105. Il est intéressant de noter que les cartographies SIMS de l'antimoine montrent une distribution homogène de cet élément dans la matrice, mais moins dense que celle observée dans le graphite. Il est remarquable que le signal de l'antimoine délimite de façon très correcte le précipité de graphite. Cet élément est contenu en quantité non négligeable dans tout le précipité mais sa distribution ne montre pas de points particulièrement enrichis ni d'alignement de spots. Cet élément pourrait être incorporé dans les précipités de graphite lors de leur croissance, contrairement au Fe qui n'est pas détecté dans le graphite. Le Sb aurait ainsi une action directe sur la modification du graphite et non via une interaction avec d'autres constituants, du moins dans cet alliage de synthèse.

II.2. Alliage Fe-C-2%Ce

L'échantillon contenant du Ce présente des précipités de graphite de formes variées, mais ayant toutes des caractéristiques de la croissance sphéroïdale. Plusieurs de ces précipités ont été analysés par SIMS pour déterminer la distribution des éléments dans les structures obtenues. La Figure 107 présente des cartographies SIMS du C, Fe et Ce dans une zone contenant un « demi-sphéroïde ».

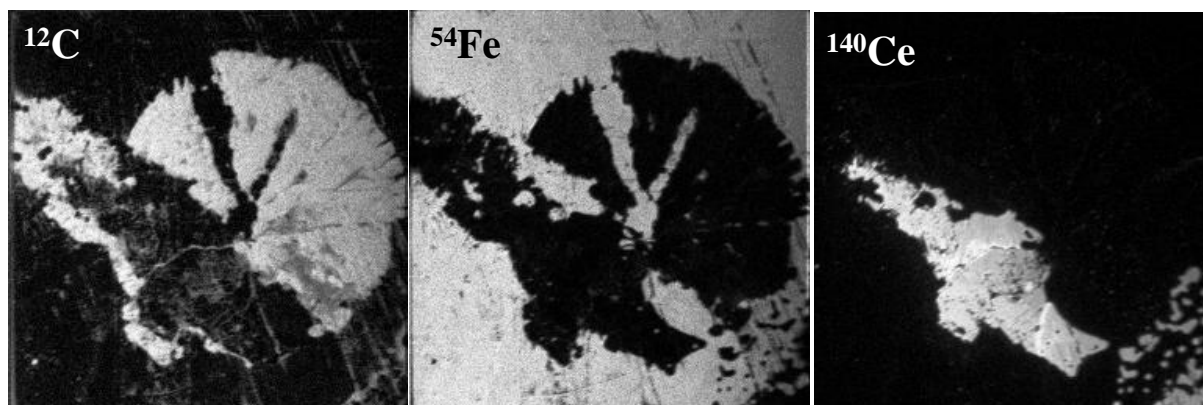


Figure 107 : Cartographies SIMS du C, Fe et Ce montrant la croissance de graphite sur des zones riches en Ce et des intrusions de matrice dans le graphite (soufflage O₂)

La cartographie SIMS du carbone montre que le « demi-sphéroïde » est fait de plusieurs secteurs séparés par des intrusions non carbonées. Celles-ci ont le même contraste que la matrice sur la cartographie SIMS du fer, et doivent correspondre à de la matrice ou à du liquide présent entre des secteurs de graphite en croissance. Sur la partie gauche de la première image, du carbone est présent dans un agglomérat de forme irrégulière. En comparant cette image à la cartographie SIMS du Ce, le graphite suit le contour d'une zone riche en Ce. Ceci pourrait suggérer que le graphite germe sur les zones riches en Ce et que sa croissance s'adapte à la forme de la particule sur laquelle il a germé. D'autre part, le contour de cette particule semble continu et bien délimité, lui conférant un aspect compact. Ceci s'oppose à l'aspect de la zone claire sur la partie inférieure droite de l'image. A cet endroit, les particules riches en Ce sont de faibles dimensions et ont un aspect arrondi ce qui suggère qu'elles ont subi une fusion, ce qui ne semble pas être le cas de la particule décrite précédemment. Ainsi, le Ce ajouté à l'échantillon a pu fondre en partie ($T_{\text{fusionCe}} = 795^{\circ}\text{C}$). Les parties compactes pourraient correspondre à des oxydes de Ce formés au chauffage sur lesquels peut germer le graphite. Enfin, on peut dire qu'au cours de ces expériences, le Ce ne se redistribue pas de façon homogène dans tout l'échantillon.

Ensuite, des sphéroïdes de graphite contenant de nombreuses inclusions ont été analysés. La Figure 108 montre les cartographies SIMS du C, Fe et Ce d'une zone de $(90 \times 90) \mu\text{m}^2$. La cartographie SIMS du carbone montre qu'il y a dans ce précipité des zones de contraste plus sombre. La cartographie en fer montre que les particules correspondantes sont souvent des zones riches en fer qui peuvent être considérées comme des inclusions de matrice. Ces inclusions apparaissent souvent comme des points, mais parfois aussi comparables à des plaquettes d'aspect plus allongé comme le montre la partie supérieure du sphéroïde. La cartographie du Ce montre que ce dernier élément est présent sous forme de particules de taille variable dans le graphite et également dans la matrice.

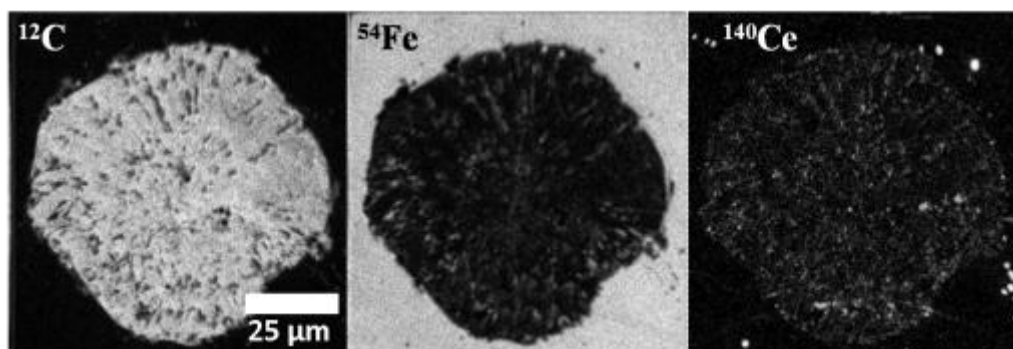


Figure 108 : Cartographies SIMS du C, Fe et Ce montrant leur distribution dans un sphéroïde de graphite (soufflage O_2)

Une telle distribution est observée sur la Figure 109 où les mêmes éléments ont été analysés. Une superposition des analyses du Fe (rouge) et du Ce (vert) est également présentée pour différencier les inclusions selon leur composition.

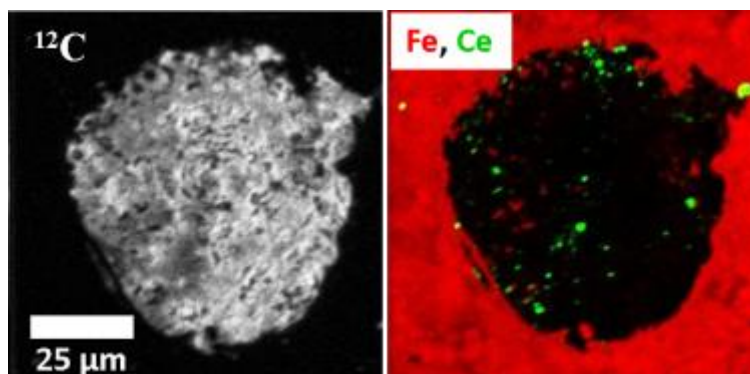


Figure 109 : Cartographies SIMS du C, Fe et Ce et superposition du Fe et Ce dans un sphéroïde de graphite contenant de nombreuses inclusions (soufflage O₂)

On peut voir que les inclusions, qu'elles soient riches en Fe ou en Ce, sont présentes sur toute la section du sphéroïde ce qui explique l'aspect déchiqueté du précipité. Une autre zone a ensuite été analysée sans soufflage d'oxygène et les résultats sont présentés dans la Figure 110. L'intérêt de ces images est qu'elles montrent que les particules riches en Ce contiennent aussi de l'oxygène et correspondent certainement à des oxydes.

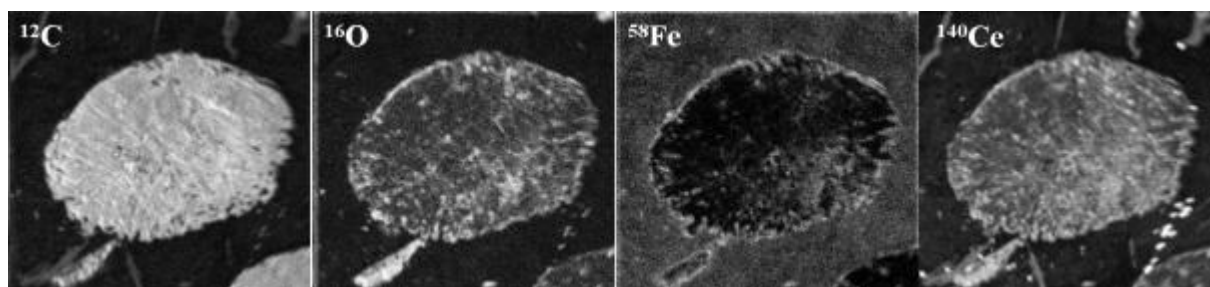


Figure 110 : Cartographies SIMS du C, O, Fe et Ce dans un sphéroïde de graphite (sans soufflage O₂)

Ceci prouve que le Ce, qui a une grande affinité pour l'oxygène, se combine avec ce dernier pour former des oxydes dispersés dans la matrice mais qui peuvent aussi être piégés au sein des précipités de graphite. Ces oxydes ont été observés au MET (voir annexe) et ont été identifiés. Cette « désoxydation » de la fonte favorise la formation de graphite à structure sphéroïdale.

Finalement, un secteur à structure irrégulière a été analysé (Figure 111). La cartographie SIMS du carbone, faite sur une zone de (80*80) µm² montre que la périphérie de ce précipité n'est pas lisse et régulière mais est plutôt perturbée et rugueuse. A certains endroits de la

périphérie de ce précipité, un enrichissement en O est associé à un enrichissement en Ce. Il est intéressant de noter que ces zones correspondent aux interfaces entre le précipité et la matrice. Ceci peut être montré à l'aide de profils linéaires tracés à partir de ces données. Le graphe de la Figure 111b montre l'évolution des signaux des éléments Fe, O, C et Ce lorsque l'on passe de la matrice au précipité suivant la ligne tracée en vert sur la Figure 111a. On note que l'augmentation du signal du carbone est précédée d'une augmentation des signaux de l'oxygène et du cérium. L'intensité du signal du cérium varie peu dans le précipité alors que le signal de l'oxygène diminue. Le graphique de la Figure 111c montre l'évolution des signaux de ces mêmes éléments le long de la ligne tracée en rouge. Ce tracé a été fait en traversant plusieurs zones alternativement riches en fer et en carbone (correspondant respectivement à la matrice et au graphite). De la même façon que sur la Figure 111b, les pics d'intensité des éléments Ce et O sont observés entre ceux du Fe et du C. Par exemple, autour de 30 μm (Figure 111c) la diminution du signal du Fe est suivie d'une augmentation des signaux de l'O, du Ce et du C.

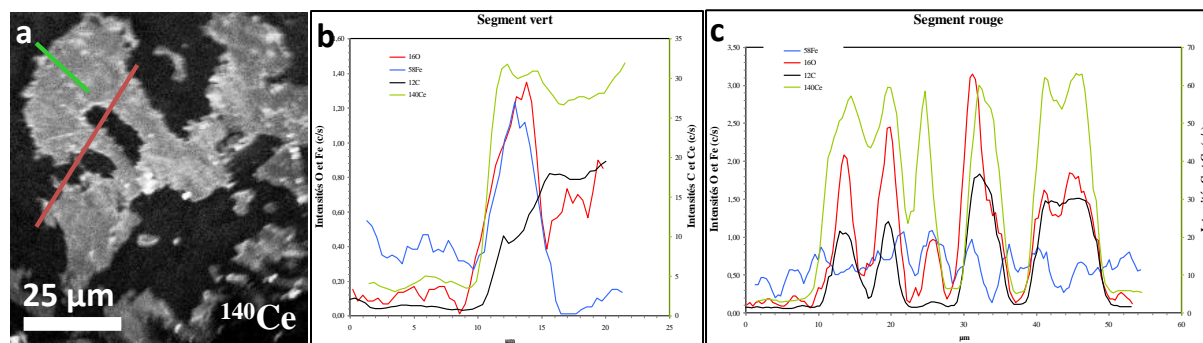


Figure 111 : Evolution de l'intensité des signaux de divers éléments le long de segments (sans soufflage O_2)

Ces tracés mettent en évidence une possible accumulation des éléments Ce et O aux interfaces graphite-matrice. Sachant que la formation de graphite explosé est souvent attribuée à un excès de cérium (connu pour favoriser la dégénérescence du graphite dans les fontes à graphite sphéroïdal), on pourrait imaginer que la présence de cet élément (ou de ses oxydes) bloque ou ralentit le développement des faces « latérales » des secteurs empêchant ainsi la formation de sphéroïdes. Il faut néanmoins tenir compte du fait que cet échantillon a subi un palier à 1148°C et que l'enrichissement en cérium noté ici pourrait être associé aux conditions de refroidissement

Il est intéressant de noter que les secteurs de graphite isolés sont plus nombreux sur les bords de l'échantillon, en particulier sur le bord inférieur, comme le montre la Figure 112. Ceci peut s'expliquer par le fait que le Ce est déposé au fond du creuset avant la fusion de

l'échantillon. Ces zones sont plus riches en Ce que le reste de l'échantillon, comme le montrent les cartographies SIMS présentées en Figure 113.

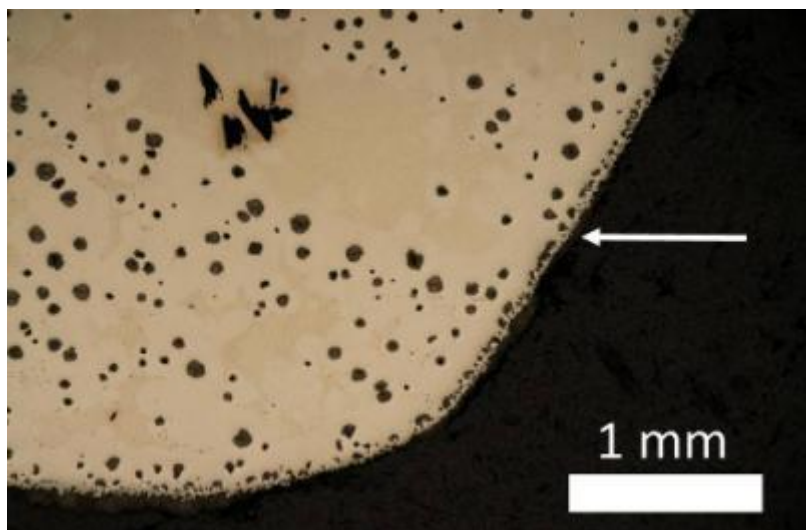


Figure 112 : Observation de graphite en forme de secteurs coniques au bord de l'échantillon

En effet, malgré le fait que des inclusions d'oxyde de Ce soient retrouvées dispersées dans la matrice, la plupart du Ce ajouté semble rester dans la partie inférieure de l'échantillon formant une couche de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. La Figure 113 montre comment, à partir de cette couche, des bâtonnets de Ce se développent vers le cœur de l'échantillon. La dissolution partielle ou la rupture de ces bâtonnets peut être à l'origine de la formation des inclusions présentes au cœur de l'échantillon.

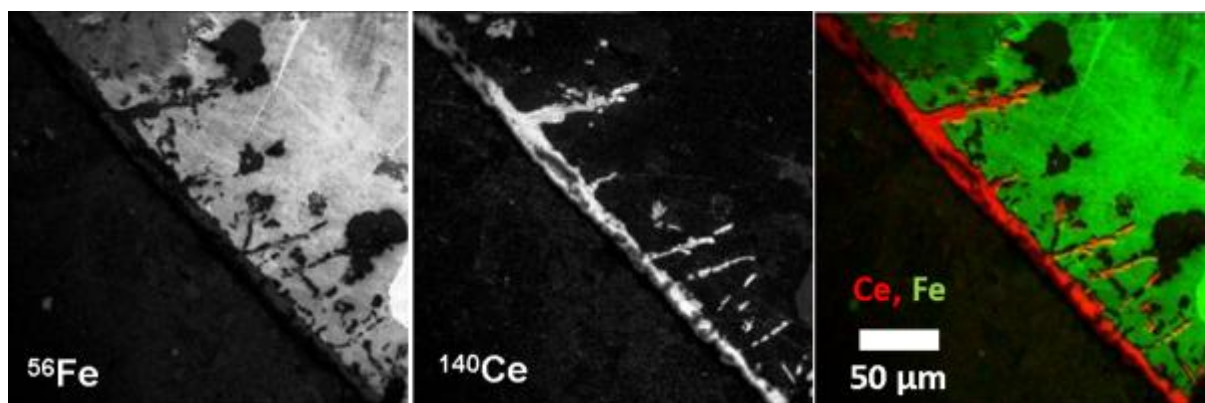


Figure 113 : Cartographies SIMS du Fe, Ce et image combinée montrant une bande riche en Ce au bord de l'échantillon (sans soufflage O_2)

III. Conclusions

Les études présentées dans ce chapitre confirment le fait que certains éléments chimiques jouent un rôle sur la modification de la forme du graphite dans les fontes. Les fontes industrielles étudiées dans la première partie contiennent différents éléments qui peuvent éventuellement interagir pour modifier la forme des précipités de graphite. Les analyses SIMS présentées ont montré que ces éléments s'incorporent dans les précipités de graphite au sein desquels ils sont distribués de façon très souvent hétérogène. Ces éléments semblent jouer sur la régularité de la croissance puisque les surfaces externes du graphite dans les fontes contenant ces éléments d'addition présentent un caractère ondulé ou irrégulier qui n'est pas observé dans l'alliage de référence. Cet aspect est très marqué dans les échantillons contenant de l'antimoine où les précipités de graphite ont des formes arrondies. Malgré cette apparente perturbation de la surface du graphite, les analyses SIMS n'ont montré aucune accumulation aux interfaces graphite-matrice. Ces résultats suggèrent que les changements morphologiques induits par ces éléments sont le résultat de perturbations de la structure cristalline du graphite.

L'étude d'alliages de synthèse a permis de s'affranchir de possibles phénomènes d'interaction entre les différents éléments présents dans les fontes, et d'étudier l'effet du Sb et du Ce sur la croissance du graphite. L'antimoine est détecté dans le graphite et sa distribution semble homogène. Il n'y a pas d'accumulation apparente de cet élément à l'interface graphite-matrice, confirmant ainsi les résultats obtenus pour les alliages industriels. Le cérium, qui est un élément sphéroïdisant, est retrouvé dispersé dans la matrice, souvent combiné à de l'oxygène sous forme de particules d'oxydes qui sont également présents au sein de sphéroïdes de graphite. Des morceaux de cérium, en apparence non refondus, servent parfois de site de germination pour le graphite qui semble croître en suivant le contour de ces morceaux. Par ailleurs, une bande riche en cérium est observée sur les bords de l'échantillon. Dans ces zones, différentes variétés de graphite sous forme de secteurs coniques apparaissent. Les analyses SIMS ont montré la présence de cérium dans le graphite mais également une accumulation de cérium et d'oxygène à l'interface graphite-matrice. Le mécanisme d'action du cérium sur la croissance du graphite, lorsqu'il est présent en excès, peut être de limiter la croissance du graphite en s'accumulant aux interfaces graphite-matrice en s'associant avec l'oxygène. L'ajout d'une quantité trop importante de cérium lors de l'élaboration des fontes peut ainsi conduire à la formation de graphite explosé.

7. Discussion sur les mécanismes de croissance du graphite

Dans les chapitres précédents, les caractéristiques de croissance du graphite dans des fontes élaborées sous diverses conditions expérimentales ont été étudiées. Des précipités ayant des morphologies différentes ont été obtenus à l'aide de différents traitements thermiques puis caractérisés à différentes échelles microstructurales. Ces études montrent des similitudes et des différences de croissance entre ces différentes formes de précipités. Au cours de cette discussion, nous tenterons de faire une synthèse de tous les résultats pour proposer un modèle de croissance du graphite permettant de décrire les résultats expérimentaux. Des hypothèses seront émises quant aux différents phénomènes mis en jeu pouvant contrôler la croissance du graphite dans les fontes.

I. Croissance du graphite lamellaire

L'étude de précipités de graphite primaire obtenus lors de nos expériences a montré que ceux-ci adoptent une morphologie lamellaire lorsque la fonte est élaborée sous air. Leur géométrie est en réalité celle de feuillets allongés et étendus comme le montrent les images MEB obtenues après une attaque profonde. Il a été suggéré que la forme allongée de ce type de graphite est due à une différence de vitesse de croissance des deux types de plans associée au fait que l'énergie de liaison atomique est supérieure pour les plans basaux que pour les plans prismatiques. Il est admis que, au moins à faible surfusion, les interfaces basales et prismatiques sont facettées [43]. Les surfaces supérieure et inférieure d'une lamelle correspondent aux plans basaux du graphite alors que les plans prismatiques sont exposés sur leurs bords et deux mécanismes distincts pour leur croissance ont été proposés : le déplacement latéral des marches issues d'évènements de germination et la croissance en spirale autour d'une dislocation vis [43]. Une lamelle de longueur supérieure à son épaisseur se forme car le premier mécanisme est bien plus rapide que le deuxième à faible surfusion.

Des observations expérimentales de lamelles de graphite dans nos échantillons semblent en accord avec le premier mécanisme : ces lamelles présentent parfois une structure « en escalier » (Figure 114) où chaque marche pourrait correspondre à un « bloc » de croissance, qui se développe ensuite latéralement. D'autres blocs pourraient se former successivement par le mécanisme de germination bidimensionnelle, résultant ainsi en une structure en marches. De la même façon, la Figure 115 présente des blocs de croissance en cours d'extension sur la surface d'une lamelle de graphite (flèches blanches).



Figure 114 : Micrographie optique de lamelles avec marches blocs de croissance

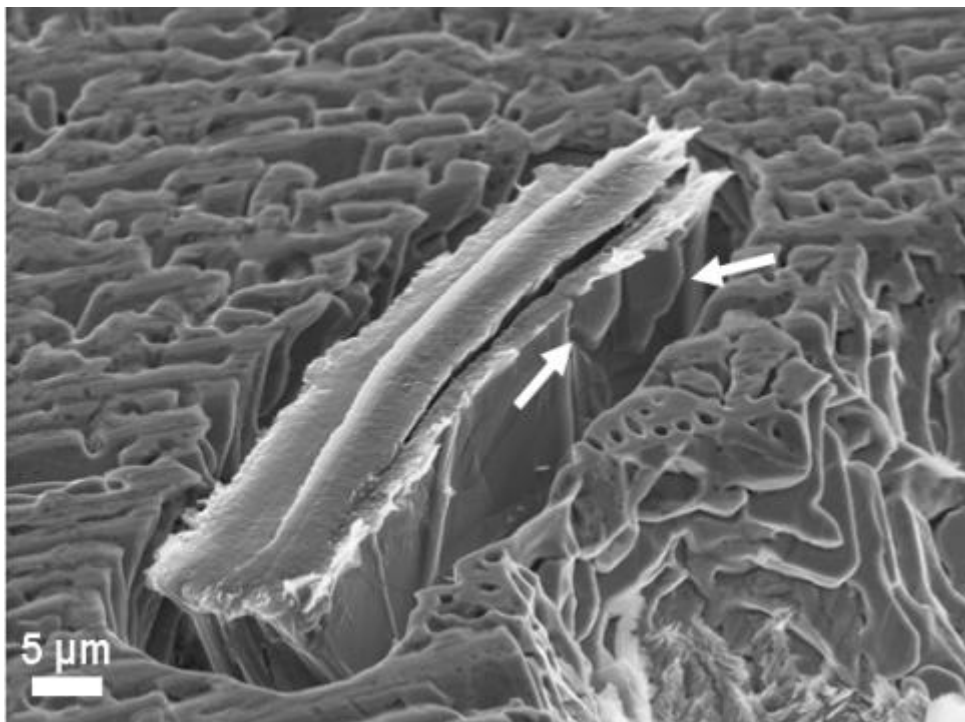


Figure 115 : Image MEB d'une lamelle de graphite après attaque profonde : observation de la croissance latérale (échantillon Fe-C élaboré sous air, fusion à 1350°C-10min, maintien à 1180°C-30 min, trempe)

Les résultats de Franklin et Stark [30] suggèrent l'existence de tels blocs de croissance. Ces auteurs ont noté une augmentation périodique (tous les 2 µm) dans le signal du soufre, connu pour s'adsorber sur les plans basaux du graphite, lors de l'analyse par SIMS de lamelles de graphite. Ils ont attribué cette périodicité à une sous-structure en « lattes » des lamelles de graphite.

Au cours de cette étude, aucune évidence suggérant de la croissance en spirales autour de dislocations vis n'a été observée. Bien que possible, ce mécanisme de croissance semble être limité dans le cas du graphite lamellaire. Ainsi, la croissance des lamelles se fait

essentiellement selon la direction a et leur épaisseur (développement selon la direction c) est dû à la germination de nouveaux blocs.

Le mécanisme de germination et de croissance du graphite lamellaire a été récemment schématisé par Amini et Abbaschian [82] suite à leur étude de précipités de graphite dans des alliages Ni-C (Figure 116). Ce modèle soulève néanmoins le problème théorique de l'épaisseur d'un bloc de croissance, déjà évoqué par le passé [62], et ces auteurs l'ont associé à la distance entre les plans basaux du graphite ($3,35\text{\AA}$).

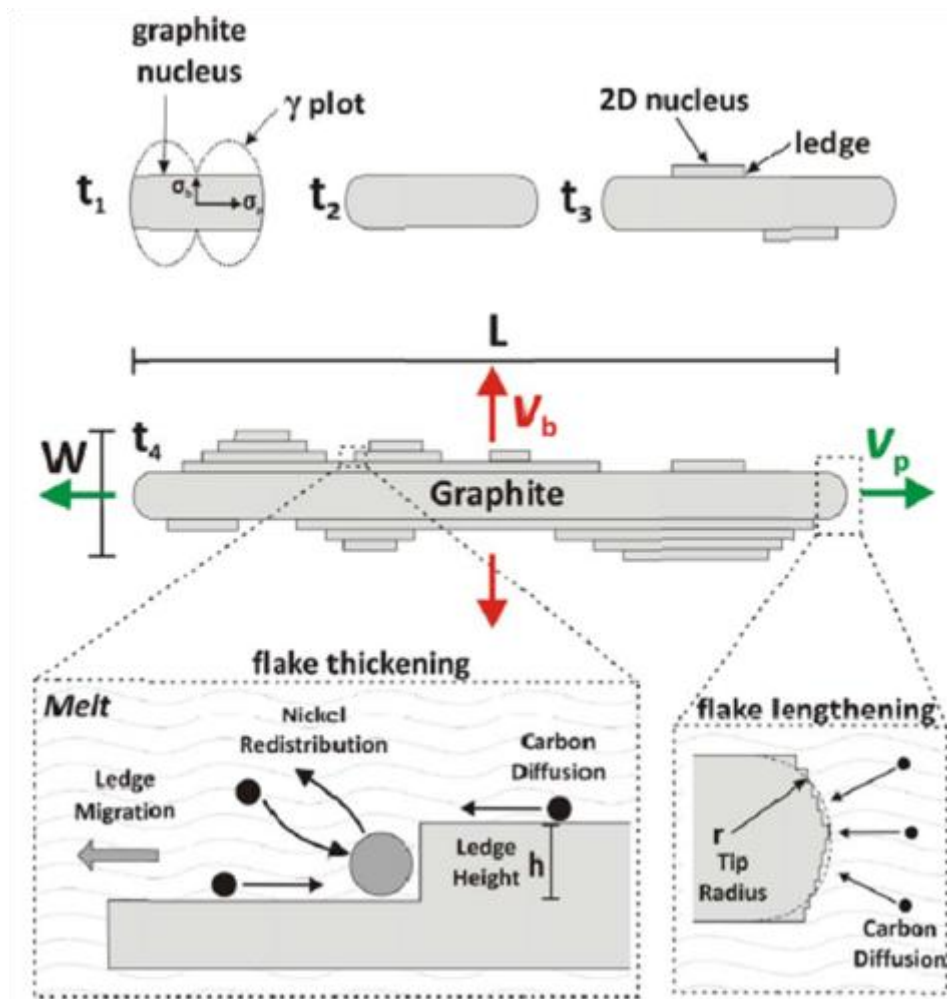


Figure 116 : schéma de germination et croissance des lamelles de graphite dans des alliages Ni-C (t : temps, L : longueur de la lamelle, W : épaisseur de la lamelle, v_p : vitesse de croissance des plans prismatiques, v_b : vitesse de croissance des plans basaux) d'après Amini et Abbaschian [82]

II. Influence des éléments d'addition sur la croissance du graphite

Les expériences de croissance de graphite primaire faites sous air ont montré que les éléments d'addition tels que le cérium et l'antimoine modifient la croissance du graphite lamellaire. Ainsi, les lamelles de graphite des alliages contenant du Ce et élaborés sous air sont relativement courtes et épaisses (chapitre 5, Figure 75). Selon le schéma de la Figure 116, la présence d'éléments d'addition dans le liquide pourrait bloquer la croissance des plans prismatiques et favoriser la germination de nouveaux 'blocs' sur les faces basales des lamelles.

II.1. Antimoine

Les observations par microscopie optique d'alliages Fe-C contenant de l'antimoine ont montré que les précipités de graphite dans ces matériaux se présentaient sous forme de lamelles incurvées. Par ailleurs, des calculs ab-initio ont montré que l'insertion d'atomes d'antimoine dans la maille du graphite avait tendance à « lisser » les angles des macles produisant ainsi une légère courbure du graphite autour du plan de maclage habituel ($1\bar{1}21$) [72]. Il est important de noter que ces calculs ne concernent qu'une quantité limitée d'atomes, à l'échelle de quelques nanomètres alors que les observations réalisées par microscopie optique concernent des précipités entiers, à l'échelle de quelques dizaines de micromètres. Il est pour l'instant difficile de corréler directement ces deux faits qui, bien que comparables, ont lieu à des échelles très différentes (3 à 4 ordres de grandeur).

La microscopie électronique en transmission a révélé que cette incurvation pouvait être associée à des changements de direction de croissance du graphite. Les courbures de plans de graphène observées par microscopie électronique en transmission en haute résolution dans les différentes formes de graphite montrent que le graphite est « flexible » et peut adapter sa morphologie aux conditions de croissance. La variété des morphologies des précipités de graphite obtenues dans les fontes doit être reliée à la capacité de cette phase à évoluer grâce à des branchements, des courbures et des rotations, souvent reportée lors d'études de différents matériaux carbonés. Nous allons maintenant tenter, en nous basant sur des phénomènes physiques, de décrire les mécanismes de croissance qui ont permis de produire les autres formes de graphite obtenues lors de cette étude.

II.2. Influence du Ce : sphéroïdisation et dégénérescence

L'effet sphéroïdisant du magnésium et du cérium a souvent été attribué à leur capacité à capter le soufre et l'oxygène. Il est donc important de préciser le rôle de ces éléments sur la croissance du graphite.

Il a été proposé par Franklin et Stark [30] ainsi que par Munitz [83] que le soufre s'adsorbe sur les plans basaux du graphite et limite la croissance de ces faces entraînant ainsi la formation de graphite lamellaire. Cet élément peut se combiner facilement avec les éléments sphéroïdisants tels que le magnésium, le cérium ou le lanthane. La présence de ces sulfures dans des fontes à graphite sphéroïdal [84] confirme l'action désulfurante des éléments sphéroïdisants. L'élimination du soufre par ajout de magnésium ou de cérium permettrait ainsi une croissance du graphite selon sa direction [0001]. Lors de nos travaux, du fer pur à 99,99% a été utilisé. Le fournisseur garantit cette pureté et une présence d'impuretés maximum pour certains éléments (Si : 69 ppm, Co : 6,7 ppm, Cr : 2,4 ppm, ni : 1,5 ppm, Al : 1,5 ppm, S : non détecté). Il serait difficile d'évaluer une éventuelle pollution au soufre lors des manipulations. Par conséquent, on considérera que les alliages élaborés au laboratoire ne contiennent pas de soufre et le rôle de cet élément ne sera pas abordé.

L'oxygène a souvent été considéré comme un élément favorisant la croissance selon les directions a du graphite. En s'adsorbant sur les plans prismatiques du graphite, il pourrait promouvoir l'ajout d'atomes de carbone sur ces faces-là. L'observation d'oxydes de magnésium ou de cérium dans les fontes à graphite sphéroïdal suggère qu'une désoxydation du mélange par ces éléments est la principale cause de la sphéroïdisation. Il a aussi été suggéré que l'adsorption d'oxygène réduit la flexibilité du graphite [62], c'est-à-dire sa capacité à créer les défauts (maclage, rotations) nécessaires à la sphéroïdisation.

éléments d'addition	Croissance suivant la direction [0001]	Croissance suivant les directions $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	Forme du graphite
O			
O et Ce			
Ce			

Tableau 7 : Tableau schématique rappelant les résultats obtenus lors de nos expériences

Dans nos expériences, l'ajout de Ce métallique lors de l'élaboration sous air d'alliages Fe-C a produit du graphite lamellaire. Les mêmes expériences réalisées sous vide ont produit du graphite sphéroïdal ou explosé (Tableau 7). Ceci prouve que la présence d'oxygène est défavorable à la sphéroïdisation et que l'un des rôles du Ce est bien de désoxyder le mélange. Ceci est connu industriellement : la formation de graphite sphéroïdal dans les alliages commerciaux n'a lieu qu'à certaines teneurs précises en éléments sphéroïdisants (0,05% de Mg ou 0,02% de Ce habituellement). Pour obtenir du graphite vermiculaire (forme recherchée de graphite dégénéré) on joue sur les éléments désoxydants et désulfurants en les ajoutant à des teneurs inférieures à celles utilisées pour la production de fontes à graphite sphéroïdal. Cette forme de graphite est caractérisée par une croissance latérale, qui lui confère une forme de fibre, mais également par un épaississement (par rapport à du graphite lamellaire) qui peut être attribué à une germination accrue des blocs de croissance.

Par ailleurs, des expériences de fusion sous vide poussé de matériaux d'alliages Fe-C très purs ont montré que du graphite sphéroïdal pouvait se former, en l'absence d'oxygène, sans ajout d'éléments sphéroïdisants [14, 15]. Cependant, lors de ces expériences, le graphite sphéroïdal ne s'est formé qu'à des vitesses de refroidissement élevées alors qu'à faible vitesse du graphite lamellaire a été obtenu. Ces résultats suggèrent que les mécanismes de croissance du graphite sont différents à faibles et fortes vitesses de refroidissement et que le rôle des éléments sphéroïdisants pourrait ne pas se limiter à la désoxydation et à la désulfuration de la fonte. Ceci est mis en évidence lorsque ceux-ci sont ajoutés « en excès » par rapport aux teneurs habituellement utilisées pour la sphéroïdisation car d'autres formes de graphite dégénéré apparaissent.

Au cours de nos expériences de croissance de graphite primaire sous vide, un excès de Ce a produit du graphite explosé. Il s'agit de formes pseudo-sphéroïdales, constituées de secteurs coniques tels que ceux qui constituent le graphite sphéroïdal. Dans le cas du graphite explosé, ces secteurs sont séparés par des intrusions de matrice alors que dans les sphéroïdes « réguliers » les secteurs adjacents sont accolés, même si des désorientations des plans (0001) de graphite sont présentes sur quelques nanomètres à l'interface entre ces secteurs.

A première vue, les secteurs du graphite explosé sont similaires à ceux du graphite sphéroïdal, ce qui laisse supposer une croissance préférentielle selon la direction [0001] et un développement latéral limité. Ce dernier point est une particularité de ce type de structures car la croissance latérale est aisée dans le cas du graphite lamellaire mais semble limitée dans les secteurs de graphite explosé. Il semble raisonnable d'attribuer cette limitation à « l'excès » de

Ce et de penser à un ralentissement ou à un blocage de la croissance latérale par ces atomes. Certains auteurs [56] ont mis en évidence l'effet du lanthane sur la croissance du graphite dans des alliages Ni-C et ont attribué leurs observations de creux dans le graphite au blocage des spirales de croissance par le lanthane. Le cérium pourrait avoir un rôle équivalent, au vu des similarités (nature, structure et réactivité) entre ces deux éléments qui sont souvent combinés sous forme de mischmétal. Ainsi, le Ce pourrait être adsorbé sur les faces prismatiques des secteurs et ne laisser comme possibilité que leur développement selon la direction [0001] de la même façon qu'un excès de lanthane ou de calcium a produit des empilements « pyramidaux » de graphite dans les alliages Ni-C étudiés par Munitz [83]. La Figure 117 montre un sphéroïde explosé issu d'un alliage Fe-C-2%Ce élaboré sous vide. On peut y voir des creux, similaires à ceux observés par Minkoff [56]. A l'intérieur de ces creux, on note la structure du graphite qui est faite d'un empilement de feuillets.

Le développement des secteurs pourrait avoir lieu par germination successive de nouvelles couches de graphite sur leurs faces supérieures (plans basaux). La croissance latérale de chaque couche a lieu pendant que des nouvelles couches de graphite germent. Cette germination pourrait être favorisée par la présence de cérium ou de ses oxydes tels que CeO, CeO₂ et Ce₂O₃. Les distances interréticulaires des plans (100) du Ce₂O₃ (hexagonal) sont de 3,37 Å (fiche JCPDS 23-1048). Cette valeur est proche de la distance entre les plans (0001) du graphite, i.e. 3,35 Å. Si cet oxyde est formé dans la fonte, il pourrait constituer un site de germination pour le graphite. Différents oxydes de cérium ont été observés dans nos échantillons (annexe B).

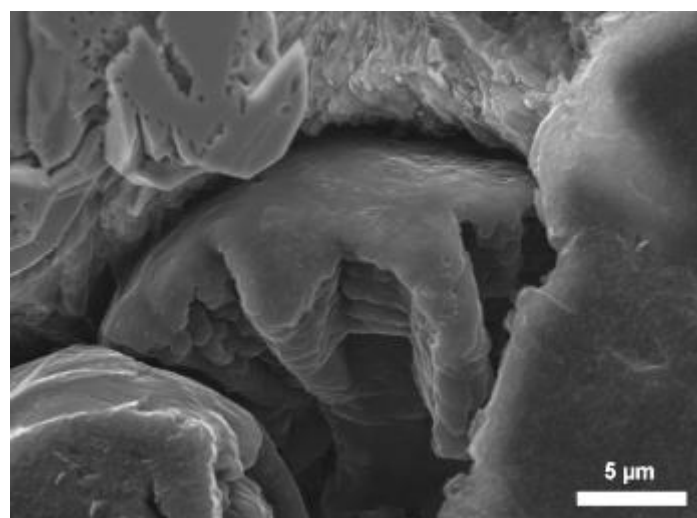


Figure 117 : Image MEB de graphite dégénéré dans un alliage contenant du Ce (après attaque profonde)

Il apparaît que le rôle du Ce (et certainement celui du Mg) est complexe : il permet de désoxyder la fonte et de favoriser la germination de nouveaux blocs de croissance assurant le développement des secteurs selon la direction [0001] tout en limitant le développement latéral du graphite. Ces effets apparemment antagonistes peuvent être conciliés en considérant la teneur en cérium ajoutée au mélange. Une faible teneur en cérium ne suffira pas à désoxyder la fonte et produira du graphite vermiculaire. Une teneur « intermédiaire » permettra la désoxydation de la fonte, une germination suffisante de nouveaux blocs de graphite sur chaque secteur tout en permettant leur extension selon la direction a (graphite sphéroïdal). Une quantité trop élevée de cérium produirait d'une part une germination rapide de nouvelles plaquettes de graphite sur les plans basaux, mais d'autre part le blocage de leur croissance latérale résultant en des secteurs isolés c'est-à-dire à du graphite « explosé ».

D'après les théories de croissance cristalline [85], l'avancement d'une marche peut être bloqué par des impuretés adsorbées si la distance entre les atomes d'impuretés est inférieure à deux fois le rayon critique de germination de cette marche, qui ne pourra continuer à croître qu'avec une surfusion supplémentaire. Ceci pourrait être appliqué à notre cas en supposant que lorsque le graphite croît dans des zones riches en cérium, une grande quantité de ces atomes pourraient être adsorbés sur la surface du graphite et bloquer des marches de croissance.

Un calcul très simplifié pourrait montrer la plausibilité de cette hypothèse. On considère une succession d'évènements de germination, mais la théorie de la germination bidimensionnelle ne permet pas d'accéder à une hauteur critique d'un germe en minimisant l'énergie. Ainsi, comme il a été fait précédemment, nous associons le rayon critique en germination homogène à l'épaisseur des blocs de croissance [66]. En supposant qu'un germe de graphite a une forme de disque [82], la variation d'enthalpie libre de germination s'exprime par :

$$\Delta G = \pi r^2 h \frac{\Delta G_m}{V_m} + 2\pi r h \sigma_p$$

où ΔG_m et V_m sont l'enthalpie libre et le volume molaire du graphite et σ_p est l'énergie de surface des plans prismatiques. En dérivant cette équation, le rayon critique de germination est obtenu par :

$$r^* = \frac{\sigma_p}{-\Delta G_m / V_m}$$

Et son épaisseur est de :

$$h^* = \frac{4\sigma_b}{-\Delta G_m/V_m}$$

Cette hauteur évolue en fonction de la surfusion, mais elle peut être estimée en utilisant des valeurs reportées par d'autres auteurs [42, 86]. Ainsi, la hauteur d'un germe serait de 200 nm et 25 nm pour des surfusions respectives de 10°C et 100°C.

Si l'on considère ces BC comme des marches qui se développent latéralement, un blocage de leur croissance pourrait avoir lieu sur les plans prismatiques du graphite. Dans ce type de plans, la distance moyenne entre deux atomes de carbone sur les plans prismatiques est de 0,291 nm en tenant compte des distances entre atomes selon *a* et *c*.

Dans nos alliages, on peut estimer le teneur en carbone à 4,84% massique ce qui correspond à une fraction molaire de 19,2%. Le Ce a été ajouté à hauteur de 2% par rapport à la masse de Fe, ce qui correspond à 0,81% atomique. Si l'on suppose qu'il n'y a aucune perte de Ce, cela revient à dire qu'il y a environ 240 atomes de carbone pour un atome de cérium⁴. Si, sur un plan prismatique, il y a un atome de cérium tous les 240 atomes de carbone, la distance moyenne entre deux atomes de cérium serait d'environ 70 nm, comparable aux distances nécessaires pour bloquer la croissance latérale de certains BC. Ce calcul, bien que basé sur plusieurs hypothèses, montre qu'avec les teneurs en cérium utilisées dans nos expériences, un blocage de la croissance latérale du graphite est envisageable.

Certains de nos résultats vont dans le sens de ces hypothèses. En effet, il est intéressant de noter que la plupart des secteurs isolés de graphite se forment sur les bords de l'échantillon, proches du Ce métallique placé au fond du creuset. Des secteurs isolés ou des formes explosées de graphite sont aussi visibles à l'intérieur des échantillons, à proximité d'inclusions de Ce (Figure 118). Il apparaît que le cérium n'a pas été complètement dissous, que sa distribution dans les échantillons n'est pas homogène et que les secteurs isolés de graphite se retrouvent souvent à proximité de zones riches en cérium.

⁴ Cette valeur est surestimée car une partie du cérium forme des oxydes dispersés dans la matrice et une autre reste au fond du creuset.

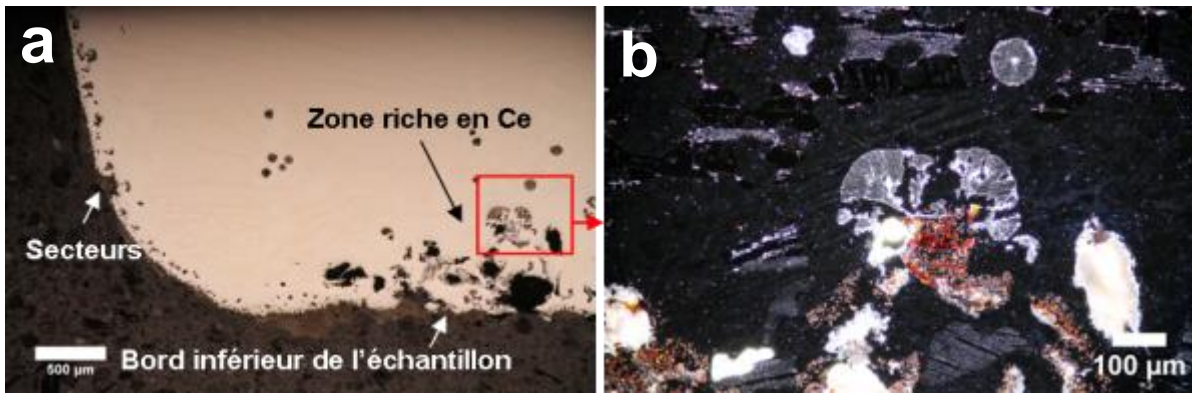


Figure 118 : Micrographies montrant du graphite exposé à proximité des zones riches en Ce. Image en champ clair (a) et en champ sombre où le graphite apparaît en gris, la matrice en noir et le Ce en rouge (b). Les zones blanches correspondent à de la porosité.

D'autre part, certains secteurs qui se forment à partir du bord des échantillons adoptent une forme incurvée ou « en parachute ». Le cérium, très présent à proximité du bord de l'échantillon, pourrait initialement bloquer la croissance latérale de ces secteurs. En raison de ce blocage, la force motrice nécessaire à la croissance serait supérieure à la force motrice de germination de nouveaux blocs. On peut imaginer que la concentration en cérium diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord et que lorsque la quantité d'atomes adsorbés est insuffisante pour bloquer la croissance, celle-ci se poursuit, formant les secteurs « en parachute » (Figure 119).



Figure 119 : Micrographie montrant l'extension latérale d'un secteur « parachute » dans les zones riches en Ce (encadré rouge)

Les observations effectuées au microscope électronique en transmission ont montré que les faces latérales de secteurs de graphite exposé obtenus dans les échantillons préparés

sous vide à 1350°C pendant 10 minutes et maintenus à 1154°C pendant 30 minutes, contenant un excès de Ce, sont enveloppées par des zones où l'axe [0001] du graphite n'est pas orienté parallèlement au rayon du sphéroïde. Ces zones semblent se former par extension latérale et par courbure des plans (0001) de la partie supérieure des secteurs, comme le montre la Figure 120 (zone en pointillés). Il est important de préciser que les lames observées ont été prélevées dans la partie supérieure de l'échantillon traité. Il est possible que la croissance du graphite se soit poursuivie lors de la flottation des secteurs. La croissance latérale de la partie supérieure du secteur, non bloquée par le cérium, a subi des courbures et recouvert les faces latérales du secteur.

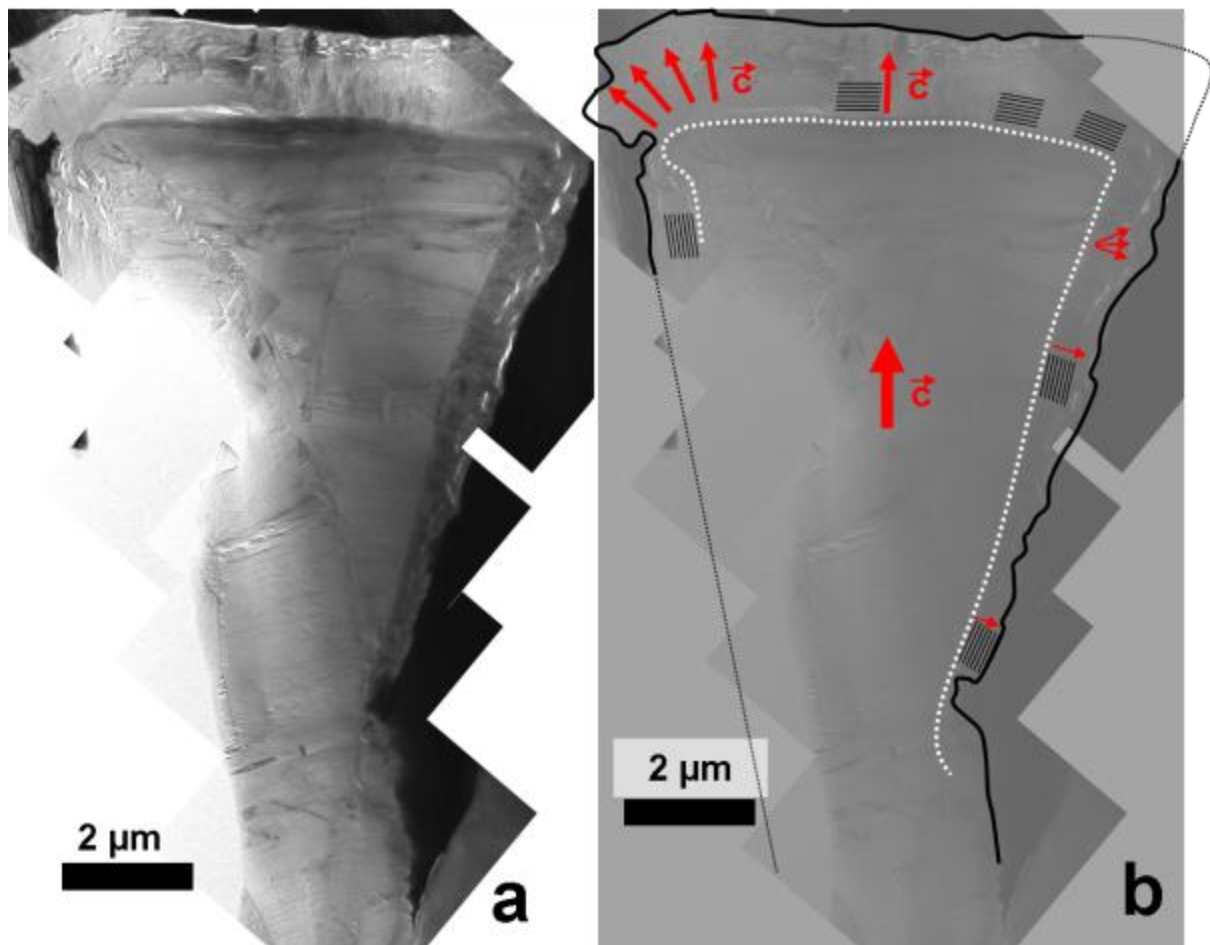


Figure 120 : Secteur de graphite explosé observé au MET. Montage d'images montrant des bords de contraste différent (a) et schéma explicatif révélant l'orientation approximative des BC (b)

Les observations et les hypothèses présentées précédemment concernant la formation de secteurs et de graphite explosé peuvent être résumées par le schéma de la Figure 121.

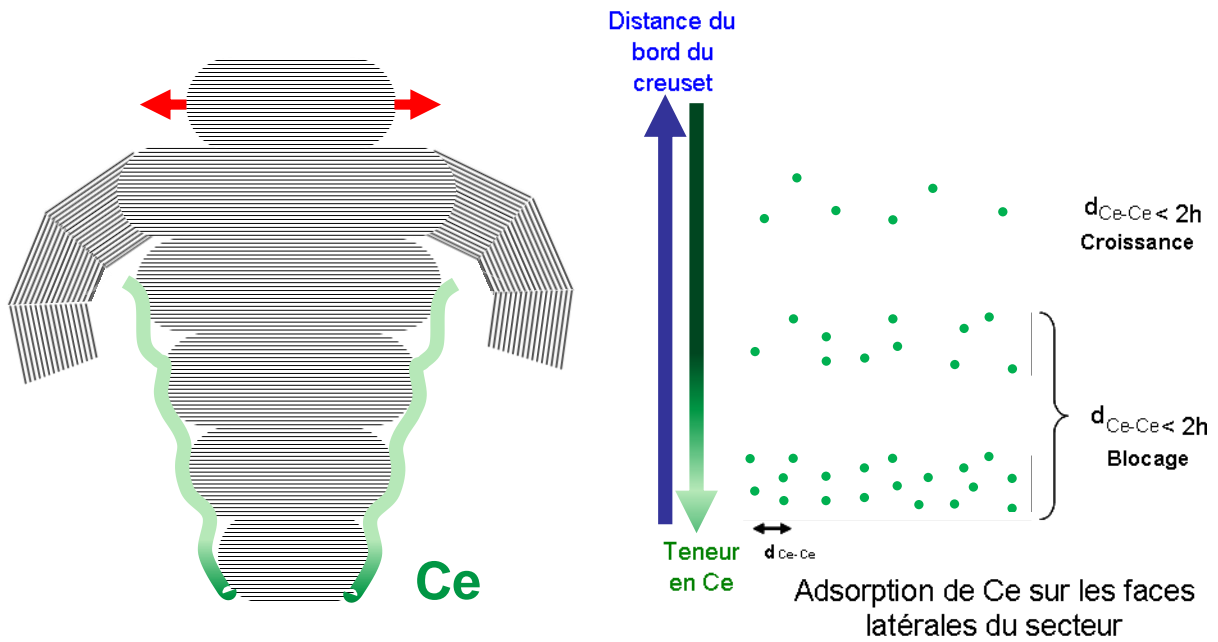


Figure 121 : Schéma de formation de secteurs et de graphite exposé dans les échantillons surtraités au Ce

Les BC de hauteur h sont exposés sur leurs faces latérales au liquide. A proximité du bord inférieur, le liquide est riche en cérium. Cet élément, dont la concentration n'est pas homogène dans l'échantillon, s'adsorbe sur les plans prismatiques du graphite. Dans les zones très concentrées en cérium, la distance entre atomes adsorbés est inférieure à deux fois la hauteur d'un BC et par conséquent, leur croissance est bloquée si la force motrice de croissance n'est pas suffisante. En s'éloignant du bord de l'échantillon, la concentration en cérium diminue et la croissance latérale des BC peut se poursuivre.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux était de contribuer à la compréhension de l'effet des éléments d'addition sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes.

La caractérisation de différentes formes de graphite présentes dans des fontes industrielles a permis d'étudier en détail la structure en secteurs du graphite sphéroïdal. Ces secteurs sont constitués de plaquettes de graphite, appelées blocs de croissance (BC), empilées selon leur direction [0001]. Les angles entre les directions [0001] du graphite dans différentes zones ont été mesurés à partir des clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée. La présence de désorientations au sein même d'un secteur permet d'invalider les modèles de croissance hélicoïdale qui supposent un empilement parfait des couches de graphite. Une section diamétrale d'un sphéroïde a permis de montrer que la composition chimique du germe n'est pas homogène et que celui-ci est composé de particules contenant plusieurs éléments issus du traitement d'inoculation. Plusieurs secteurs de croissance se développent à partir de cette particule et les interfaces entre secteurs adjacents, observées par MET en mode franges de réseau, montrent des courbures des plans (0001) du graphite. Celles-ci correspondent à des changements de direction successifs qui accommodent les désorientations entre les deux secteurs. Les autres formes de graphite sont également constituées de blocs de croissance. Dans le cas du graphite lamellaire, ces blocs sont très facilement visibles dans les zones de branchement où les changements d'orientation permettent de les distinguer.

L'utilisation d'un système de cartographie d'orientation automatisée (ACOM) a fourni une vision globale des orientations dans un échantillon de graphite sphéroïdal. Les résultats obtenus confirment la structure en secteurs de ce type de précipités, facilitent la visualisation des domaines de même orientation et permettent d'évaluer les désorientations présentes dans cette forme de graphite.

L'étude d'échantillons d'alliages fer-carbone purs, contenant de l'antimoine ou du cérium, a montré que l'antimoine favorise les changements de direction de croissance du graphite lamellaire, et ceci a été relié à des résultats de calculs ab-initio montrant que l'insertion d'atomes d'antimoine dans la maille du graphite permet de diminuer l'énergie de maillage. L'ajout de cérium dans les alliages Fe-C favorise la formation de formes de graphite

variées allant de plaquettes courtes et épaisses à du graphite morcelé ou explosé. La comparaison des résultats obtenus pour des alliages Fe-C-Ce élaborés sous air et sous vide a montré que la forme sphéroïdale est favorisée lorsque la teneur en oxygène est réduite. Ces résultats confirment qu'un des rôles du cérium, et certainement des autres éléments sphéroïdisants, est de désoxyder la fonte. Ajouté « en excès » par rapport aux concentrations habituellement utilisées dans des traitements de sphéroïdisation, le cérium produit des formes dégénérées de graphite et en particulier du graphite explosé. Ce type de précipités est constitué de secteurs similaires à ceux observés dans le graphite sphéroïdal, mais leur croissance latérale semble avoir été limitée. Des orientations cristallographiques inhabituelles ont été observées à la périphérie de ces secteurs par microscopie électronique en transmission.

Les analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires ont montré que les éléments d'addition peuvent être incorporés dans le graphite et ainsi induire les modifications morphologiques des précipités de graphite. Tel est le cas des éléments ajoutés délibérément dans des fontes industrielles (Cu, Sn, Sb et Ti). Les alliages purs Fe-C-Sb et Fe-C-Ce, utilisés pour étudier l'action spécifique de ces éléments, ont confirmé ceci pour l'antimoine et ont montré de nombreuses inclusions riches en cérium et oxygène dans le graphite explosé. Des accumulations de ces éléments aux interfaces graphite-matrice ont parfois été observées.

La synthèse de tous ces résultats a permis de proposer un modèle d'action des éléments étudiés sur la croissance du graphite permettant d'expliquer les différentes morphologies obtenues et pouvant être appliqué aux formes les plus connues. L'antimoine peut conduire à des courbures dans le graphite (par distorsion lors de son insertion dans la maille du graphite), mais ne modifie pas la nature des mécanismes de croissance du graphite. La croissance sous forme lamellaire, favorisée entre autres par la présence d'oxygène, est empêchée par l'ajout d'éléments se combinant avec celui-ci. Les secteurs du graphite sphéroïdal se développent grâce à un certain équilibre entre la croissance selon les directions a du graphite et la germination de nouvelles BC sur les plans basaux du graphite. Un excès de Ce peut favoriser le blocage de la croissance latérale créant ainsi des intrusions de matrice entre les secteurs.

La concentration locale en éléments sphéroïdisants est un paramètre important et pourrait expliquer la diversité des morphologies obtenues au cours de nos expériences. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de travailler à partir d'alliages Fe-Ce élaborés par induction sous atmosphère inerte dans lesquels on pourrait imaginer une distribution homogène du Ce.

Des calculs d'adsorption d'atomes de cérium sur les plans prismatiques et basaux du graphite pourraient valider certaines des hypothèses émises. Tout en confirmant la possibilité d'une telle adsorption, en faisant varier la quantité d'atomes adsorbés, on pourrait déterminer précisément les conditions de blocage de la croissance.

Par ailleurs, l'effet de l'oxygène sur la croissance du graphite pourrait être étudié de façon plus détaillée. L'incorporation de cet élément dans le graphite pourrait être décrite de façon théorique pour appuyer les modèles existants. Des essais réalisés sous différentes pressions partielles d'oxygène, couplés à des analyses chimiques globales et locales, permettraient de vérifier les résultats théoriques.

Il serait également intéressant d'utiliser des techniques d'imagerie tridimensionnelle par tomographie aux rayons X qui permettraient de visualiser la croissance de précipités de graphite au cours de la solidification des fontes.

Références

1. *ASM Specialty Handbook - Cast Irons*, ed. J.R. Davis. 1996.
2. Baïlon J.P. and Dorlot J.M., *Des Matériaux*. 3 ed. 2000: Presses Internationales Polytechniques.
3. Bacon G.E. and Franklin R.E., *The a dimension of graphite*. Acta Crystallographica, 1951. **4**(6): p. 561-562.
4. Delhaès P., *Introduction aux matériaux composites*. Editions du CNRS ed, ed. R. Naslain. Vol. 2. 1985.
5. Méring J. and J., M., *Les carbones*, ed. A. Pacault. Vol. 1. 1965, Paris: Masson.
6. Oberlin A. and Terrière G., *J. Microsc.*, 1973. **18**: p. 247.
7. Rouzaud J.N. and Oberlin A., *Carbon*, 1989. **27**(4): p. 517-529.
8. Nieswaag H. and Zuithoff A.J., *The effect of S, P, Si, and Al on the morphology and graphite structure of directionally solidified cast iron*. Recent research in cast irons: p. 327-353.
9. Lakeland K.D., *Directional solidification of Fe-C eutectic alloys containing various percentages of sulphur*. The Journal of the Australian Institute of Metals, 1965. **10**: p. 55-63.
10. Morrogh H. and Williams W.J., *Graphite Formation in Cast Irons and in Nickel-Carbon and Cobalt-Carbon Alloys*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1947. **155**: p. 321-371.
11. Mitsche R., Haensel G., Geymayer W., and Warbichler P., *Research on graphite in cast iron, in metallurgical slags and in minerals*. AFS Cast Metals Research J., 1971: p. 108-117.
12. C.R. Loper Jr., K.F., *Structure of spheroidal graphite in cast iron*. AFS Transactions, 2008: p. 673-682.
13. Selcuk E. and Kirkwood D.H., *Surface energies of liquid cast irons containing magnesium and cerium*. Journal Iron Steel Institute, 1973: p. 134-140.

14. Faivre R., Vigneron B., and Degois M., *Influence de la teneur en carbone et en silicium sur la formation et la morphologie du graphite dans les alliages fer-carbone-silicium de type fonte*. Hommes et Fonderie, 1972(3): p. 13-26.
15. Dhindaw B. and Verhoeven J.D., *Nodular graphite formation in vacuum melted high purity Fe-C-Si alloys*. Metall. Trans. A 1980. **11A**: p. 1049-1057.
16. Skaland T., Grong O., and Grong T., *A model for the graphite formation in ductile cast iron: Part I. inoculation mechanisms*. Metallurgical transactions A, 1993. **24A**: p. 2321-2345.
17. Jacobs, M.H., Law, T.J., Meldford, D.A., and Stowell, M.J., *Basic processes controlling the nucleation of graphite nodules in chill cast iron*. Metals Technology, 1974. **1**: p. 490-500.
18. Lalich M.J. and Hitchings J.R., *Characterization of inclusions as nuclei for spheroidal graphite in ductile cast irons*. AFS Trans., 1976. **84**: p. 653-664.
19. Francis B., *Heterogeneous nuclei and graphite chemistry in flake and nodular cast irons*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1979. **10**: p. 21-31.
20. Velichko A., *Quantitative 3D Characterization of Graphite Morphologies in Cast Iron using FIB Microstructure Tomography*. 2008, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
21. Defrancq, C., van Eeghem, J., and de Sy, A., *Influence de la surchauffe et de la teneur en oxygène sur la germination du graphite dans la fonte grise corrélation : surfchauffe-effet d'inoculation*. 1967. p. 34ème congrès international de fonderie.
22. Lux B., *On the theory of nodular graphite formation in cast iron : part 1 : Experimental observations of nodular graphite formation during the solidification of cast iron melts*. Giessereiforschung in English, 1970. **22**, **No. 2**: p. 65-81.

23. Geier, G.F., Bauer, W., McKay, B.J., and Schumacher, P., *Microstructure transition from lamellar to compacted graphite using different modification agents*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **413-414**: p. 339 - 345.
24. Diao X.G., Zhiliang Ning, Fuyang Cao, Ren, S., and Sun, J., *Graphite Morphology Evolution during Melt Holding of Ductile Iron*. Key Engineering Materials, 2011. **457**: p. 31-36.
25. A. Javaid and Loper Jr C. R., *Production of Heavy-Section Ductile Cast Iron*. AFS Transactions, 1995. **10-3**: p. 135-150.
26. Wallace, J.F., *Effects of minor elements on the structure of cast irons*. AFS Transactions, 1975. **83**: p. 363-378.
27. Johnson, W. and Smartt, H., *The role of interphase boundary adsorption in the formation of spheroidal graphite in cast iron*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1977. **8**: p. 553-565.
28. Park J.S. and Verhoeven J.D., *Transitions between type A flake, type D flake, and coral graphite eutectic structures in cast irons*. Metall. Mater. Trans A, 1996. **27A**: p. 2740-2753.
29. Franklin S.E. and Stark R.A., *Application of secondary ion mass spectrometry to study of graphite morphology in cast iron*. Metal Science, 1984. **18**: p. 187-200.
30. Franklin S.E. and Stark R.A., *Further use of secondary ion mass spectrometry in the study of graphite morphology control in cast irons*. MRS Symp Proc 1985. **34**: p. 25-35.
31. Liu P.C., Li C.L., Wu D.H., and Loper C.R., *SEM study of chunky graphite in heavy section ductile iron*. AFS Transactions, 1983. **91**: p. 119-126.
32. Strizik P., *Contribution to the mechanism of formation of chunky graphite*. AFS International Cast Metals Journal, 1976. **1**: p. 23-30.
33. Gagné M., Labrecque C., and Javaid A., *Effect of wall thickness on the graphite morphology and properties of D5-S austenitic ductile iron*. AFS Transactions, 2007.

34. Xi T.C., Fargues J., Hecht M., and Margerie J.C., *Formation and prevention of chunky graphite in slowly cooled nodular irons*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1985. **34**: p. 67-76.
35. Niu Y. and Zhang Z., *A study of the rare earth effect on chunky graphite*. The foundryman, 1988. **81**: p. 390-398.
36. Karsay S.I. and Campomanes E., *Control of graphite structure in heavy section ductile iron castings*. AFS Transactions, 1970. **78**: p. 85-92.
37. Campomanes E., *The suppression of graphite deterioration in heavy section ductile iron castings*. Giesserei, 1978. **65**: p. 535-540.
38. Zhou J., Schmitz W., and Engler S., *Untersuchung der Gefügebildung von Gusseisen mit Kugelgraphit bei langsamer Erstarrung*. Giessereiforschung, 1987. **39**: p. 55-70.
39. Diao X.G., Ning Z.L., Cao F.Y., Ren S.Z., and Sun J.F., *Effects of antimony addition and section size on formation of chunky graphite in ductile iron*. Materials science and technology, 2011. **27**(4): p. 834-838.
40. Sun G.X. and Loper C.R., *Graphite flotation in cast iron*. AFS Transactions, 1983. **91**: p. 841-854.
41. Oldfield, W., *Graphite crystallisation in cast iron*. The ASM report system, 1969. **1**: p. 1-11.
42. Hillert M. *Some theoretical considerations in nucleation and growth during solidification of graphitic and white cast iron*. in *Recent research on cast iron*. 1968. Detroit: Gordon and Breach.
43. Minkoff I. and Lux B., *Graphite growth from the melt*. Physical Metallurgy of Cast Iron, 1974.
44. Minkoff I. and Myron S., *Rotation boundaries and crystal growth in the hexagonal system*. 1968: p. 379-387.
45. Double, D.D. and Hellawell, A., *The structure of flake graphite in Ni-C eutectic alloy*. Acta Metallurgica, 1969. **17**(8): p. 1071 - 1083.
46. Itofuji, H., Kawano, Y., Yamamoto, S., Inoyama, N., Yoshida, H., and Chang, B., *Comparison of substructure of compacted/vermicular*

- graphite with othe types of graphite*. AFS Transactions, 1983. **91-19**: p. 313-324.
47. Purdy, G.R. and Audier, M., *Electron Microscopical Observations of Graphite in Cast Irons*. MRS Online Proceedings Library, 1984. **34**(): p. 13-23.
48. Hillert, M. and Lindblom, Y., *The growth of nodular graphite*. Journal of the iron and steel institute, 1954. **148**: p. 388-391.
49. Horn, F.H., *Spiral growth on graphite*. Nature, 1952. **170**: p. 581.
50. Roscoe, C., Nagle, D., and Austerman, S.B., *Growth of graphite single crystals from iron-carbon solutions*. Journal of Materials Science, 1971. **6**: p. 998-1006.
51. Double D.D. and Hellawell A., *Cone-helix growth forms of graphite*. Acta Metallurgica, 1974. **22**: p. 481-487.
52. Miao, B., Fang, K., Bian, W., and Liu, G., *On the microstructure of graphite spherulites in cast irons by TEM and HREM*. Acta Metallurgica et Materialia, 1990. **38**(11): p. 2167 - 2174.
53. Miao B., Northwood D. O., Bian W., Fang K., and Fan M. H., *Structure and growth of platelets in graphite spherulites in cast irons*. Journal of Materials Science, 1994. **29**: p. 255-261.
54. Dierickx P., *Etude de la microstructure et des mécanismes d'endommagement de fontes GS ductiles. Influence des traitements thermiques de ferritisation*. thèse INSA-Lyon, 1996.
55. Monchoux J.P., *Influence d'un recuit de ferritisation sur la microstructure et les mécanismes de fissuration en sollicitation monotone et cyclique de la fonte à graphite sphéroïdal perlito-ferritique*. thèse INSA-Lyon, 2000.
56. Minkoff I., *Hole formation in crystal growth by surface adsorption of an impurity*. Philosophical magazine, 1965. **12**, **No. 119**: p. 1083-1086.
57. Minkoff I. and Lux B., *Ribbed growth of graphite in Ni-C solutions containing boron*. Nature, 1970. **225**, **No. 5232**: p. 540-542.

58. Sadocha J. P. and Gruzleski J. E., *The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys*. The Physical Metallurgy of Cast Iron, 1974: p. 442-459.
59. Bisault J., Ryschenkow G., and Faivre G., *Spherulitic branching in the crystallization of liquid selenium*. Journal of Crystal Growth, 1991. **110**(4): p. 889 - 909.
60. Day M. G., *Primary Silicon Spherulites in Aluminium-Silicon Alloys*. Nature, 1968. **219**(5161): p. 1357-1358.
61. Lu S.-Z. and Hellawell A., *The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1987. **18**: p. 1721-1733.
62. Double D. D. and Hellawell A., *The nucleation and growth of graphite-the modification of cast iron*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995. **43**(6): p. 2435 - 2442.
63. Ugarte D., *Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation*. Nature, 1992. **359**: p. 707-709.
64. Peiyue Zhu, Rozeng Sha, and Yanxiang Li, *Effect of Twin/Tilt on the Growth of Graphite*. MRS Online Proceedings Library, 1984. **34**(): p. 3-11.
65. Holmgren D., Källbom R., and Svensson I.L., *Influences of the graphite growth direction on the thermal conductivity of cast iron*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. **38**: p. 268-275.
66. Theuwissen, K., Lafont, M.C., Laffont, L., and Viguiet, B., *Microstructural Characterization of Graphite Spherulites in Ductile Iron*. Transactions of The Indian Institute of Metals, 2012.
67. Monchoux, J.P., Verdu, C., Thollet, G., Fougères, R., and Reynaud, A., *Morphological changes of graphite spherulites during heat treatment of ductile cast irons*. Acta Materialia, 2001. **49**: p. 4355 - 4362.
68. Bollmann, W. and Lux, B., *Grain boundaries in graphite*. 1975: p. 461.

69. Lacaze, J., *Solidification of spheroidal graphite cast irons: III. Microsegregation related effects*. Acta Materialia, 1999. **47**(14): p. 3779 - 3792.
70. Javaid A. and Loper C.R., *Production of heavy-section ductile cast irons*. AFS Transactions, 1995. **103**: p. 135-150.
71. Larrañaga, P., Asenjo, I., Sertucha, J., Suarez, R., Ferrer, I., and Lacaze, J., *Effect of Antimony and Cerium on the Formation of Chunky Graphite during Solidification of Heavy-Section Castings of Near-Eutectic Spheroidal Graphite Irons*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009. **40**(3): p. 654-661.
72. Bleskov, I., Theuwissen, K., Connetable, D., and Lacaze, J. *Effect of Antimony on Primary Graphite Growth in Cast Iron—From Ab-Initio Calculations to Experimental Observations*. in *TMS2013 Supplemental Proceedings*. 2013: John Wiley & Sons.
73. Ruth J.C. and Turpin M., *Structure nouvelle de l'eutectique fer-graphite*. CR Acad. Sciences, 1968. **266**: p. 354-356.
74. Franklin, S.E. and Stark, R.A., *Further use of Secondary Ion Mass Spectrometry in the Study of Graphite Morphology Control TN Cast Irons*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1984. **34**(): p. 25.
75. Chabala, J.M., Levi-Setti, R., and Wang, Y.L., *Practical resolution limits of imaging microanalysis with a scanning ion microprobe*. Applied Surface Science, 1988. **32**(1-2): p. 10-32.
76. Wilson, R.G., Stevie, F.A., and Magee, C.W., *Secondary ion Mass Spectrometry, A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* 1989, New York: John Wiley & Sons.
77. Levi L.I., *Non-metallic inclusions in cast iron*. Russian Castings Production, 1973: p. 321-324.
78. Fidos, H., *Structural analysis of a graphite nodule and surrounding halo in ductile iron*, in *49th International foundry Congress - Chicago*. 1982.

79. Olette M., Kohn A., and Kozakevitch P., *Contribution à l'étude du mécanisme de formation du graphite primaire dans les fontes*. Fonderie, 1965. **229**: p. 87-99.
80. Fidos H., *Structural analysis of a graphite nodule and surrounding halo in ductile iron*. FWP Journal, 1982. **22**: p. 43-62.
81. Qin Z. and Yu Z., *Dynamic segregation of sulphur in cast iron*. Acta Metallurgica Sinica series B, 1989. **2**: p. 202-204.
82. Amini, S. and Abbaschian, R., *Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase*. Carbon, 2013. **51**: p. 110-123.
83. Munitz, A. and Nadiv, S., *Effect of doping elements on the morphology of graphite grown from Ni-C melts*. Journal of Materials Science, 1982. **17**: p. 3409-3422.
84. Moore, W.H., *The role of sulphur in cast iron*. Casting Engineering & Foundry World, 1985. **17, No.**: p. 42-46.
85. Cabrera N and Vermilyea D.A., *The growth of crystals from solution*. Growth and perfection of crystals, 1958: p. 393-408.
86. McSwain R.H., Bates C.E., and Scott W.D., *Iron-graphite surface phenomena and their effects on iron solidification*. AFS Transactions, 1974. **82**: p. 85-94.

Annexe A : Calcul des orientations cristallographiques

Pour déterminer les orientations cristallographiques dans un échantillon, on utilise deux repères : le repère macroscopique (de l'échantillon) et le repère cristallographique. Les orientations cristallines dans un échantillon sont définies par les trois angles d'Euler (φ_1 , Φ , φ_2) qui sont les angles de rotation qui permettent d'amener le repère de l'échantillon en coïncidence avec le repère du cristal. La matrice de rotation est la suivante :

$$R = \begin{pmatrix} c_1 c_2 - s_1 s_2 c_g & s_1 c_2 - c_1 s_2 c_g & s_2 s_g \\ -c_1 s_2 - s_1 c_2 c_g & -s_1 s_2 + c_1 c_2 c_g & c_2 s_g \\ s_1 s_g & -c_1 s_g & c_g \end{pmatrix}$$

Avec $c_1 = \cos(\varphi_1)$; $s_1 = \sin(\varphi_1)$; $c_2 = \cos(\varphi_2)$; $s_2 = \sin(\varphi_2)$; $c_g = \cos(\varphi)$; $s_g = \sin(\varphi)$

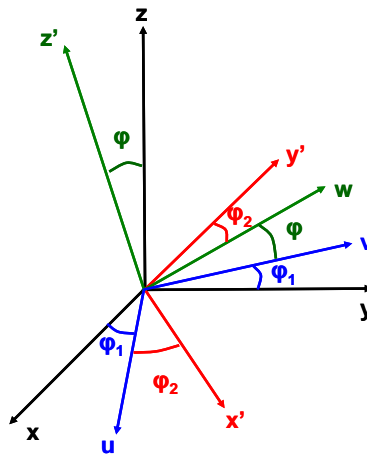


Figure A.1 : Schéma décrivant l'ensemble des rotations repérées par les angles d'Euler (φ_1 , φ , φ_2) permettant de passer du repère de l'échantillon (xyz) au repère du cristal ($x'y'z'$)

Ce même principe est utilisé pour décrire la désorientation entre deux cristaux, qui est la rotation qui permet d'amener le repère du cristal χ_1 en coïncidence avec le repère du cristal χ_2 . On définit la matrice de désorientation entre ces deux cristaux par la relation suivante :

$$W = W_{\chi_1 \rightarrow \chi_2} = R_{\chi_2}^{-1} : R_{\chi_1}$$

Où R_{χ_1} et R_{χ_2} sont respectivement les matrices de rotation des cristaux χ_1 et χ_2 .

Il existe plusieurs rotations équivalentes qui permettent de caractériser la même orientation et elles peuvent être déduites par la symétrie du cristal. De même, l'espace d'Euler, dans lequel sont définies les désorientations est un domaine de taille variable en fonction de la symétrie du cristal.

Le principe de la visualisation des orientations est décrit par la Figure A. 2 à l'aide de projections d'un échantillon schématisé avec son repère en haut de la figure. Cet échantillon contient 4 zones d'orientations différentes. Lorsque l'on observe une projection selon l'axe Z, la première zone (en partant de la gauche) sur l'échantillon apparaît en vert car son orientation est parallèle à l'axe de visualisation. Les deux objets suivants n'ont aucune composante suivant l'axe Z et ne sont donc pas visibles sur cette projection. L'objet qui est le plus à droite a une composante en Y et une composante en Z. Sur la projection selon Z, cette zone apparaît donc jaune, c'est à dire comme un mélange des couleurs correspondant à Y et Z dans le code couleur. Sur les projections selon X ou Y, ces objets apparaissent avec des couleurs différentes afin de respecter le code couleur. Il est important de rappeler que ce schéma est simplifié. En réalité, il y a toujours une famille de plans qui diffracte et une couleur (et donc une orientation) est toujours attribuée lorsqu'une zone est indexée.

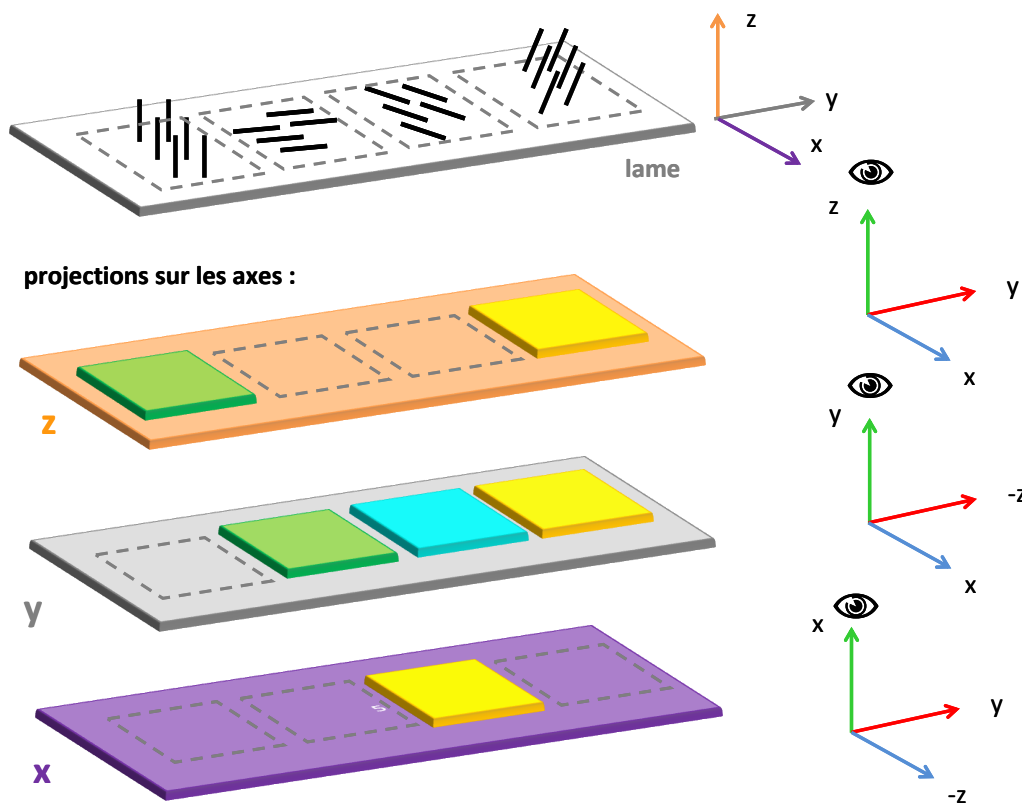


Figure A. 2 : Schéma de principe de la détermination des orientations grâce au code couleurs

Annexe B : Oxydes de Cérium

Les observations des alliages de synthèse contenant du cérium (voir chapitre 5) ont montré que ces échantillons contiennent des particules riches en cérium. Celles-ci ont été mises en évidence grâce à au microscope optique en lumière polarisée et en champ sombre, car elles présentent des contrastes différents de ceux du graphite et de la matrice comme le montre la Figure B.1.

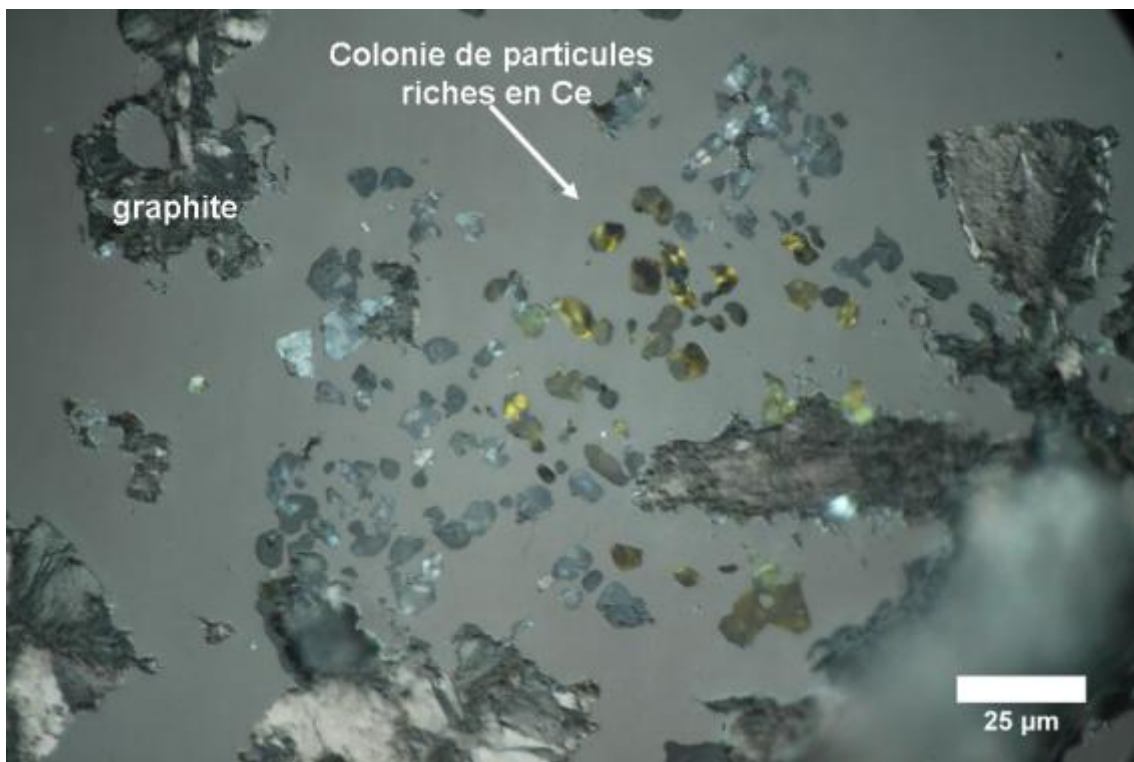


Figure B.1 : Micrographie en lumière polarisée montrant une colonie de particules riches en Ce

Des images MEB en électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique entre les différentes phases de cet échantillon et permettent de repérer les particules riches en cérium. Celles-ci ont été retrouvées dispersées dans la matrice sous forme de particules, sous forme de blocs partiellement fondus mais également sous forme d'inclusions dans le graphite (Figure B.2 à B.4)

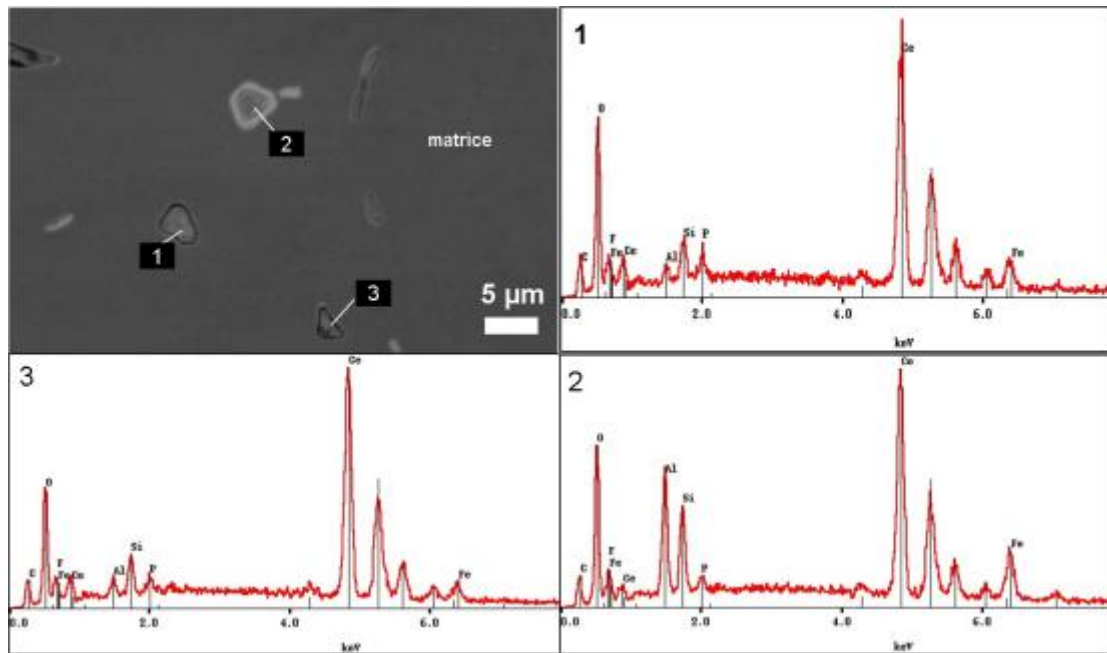


Figure B.2 : Image MEB en électrons rétrodiffusés montrant des particules riches en Ce dispersées dans la matrice et spectres EDX correspondants

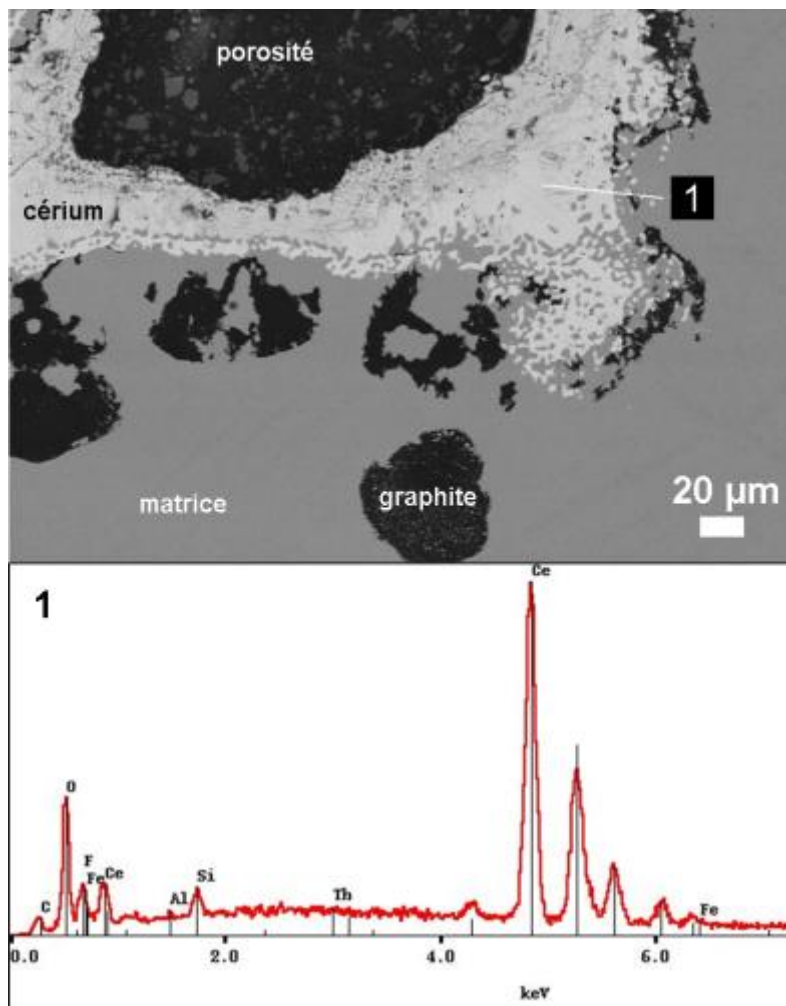


Figure B.3 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de zones riches en Ce autour duquel du graphite se développe et spectre EDX correspondant

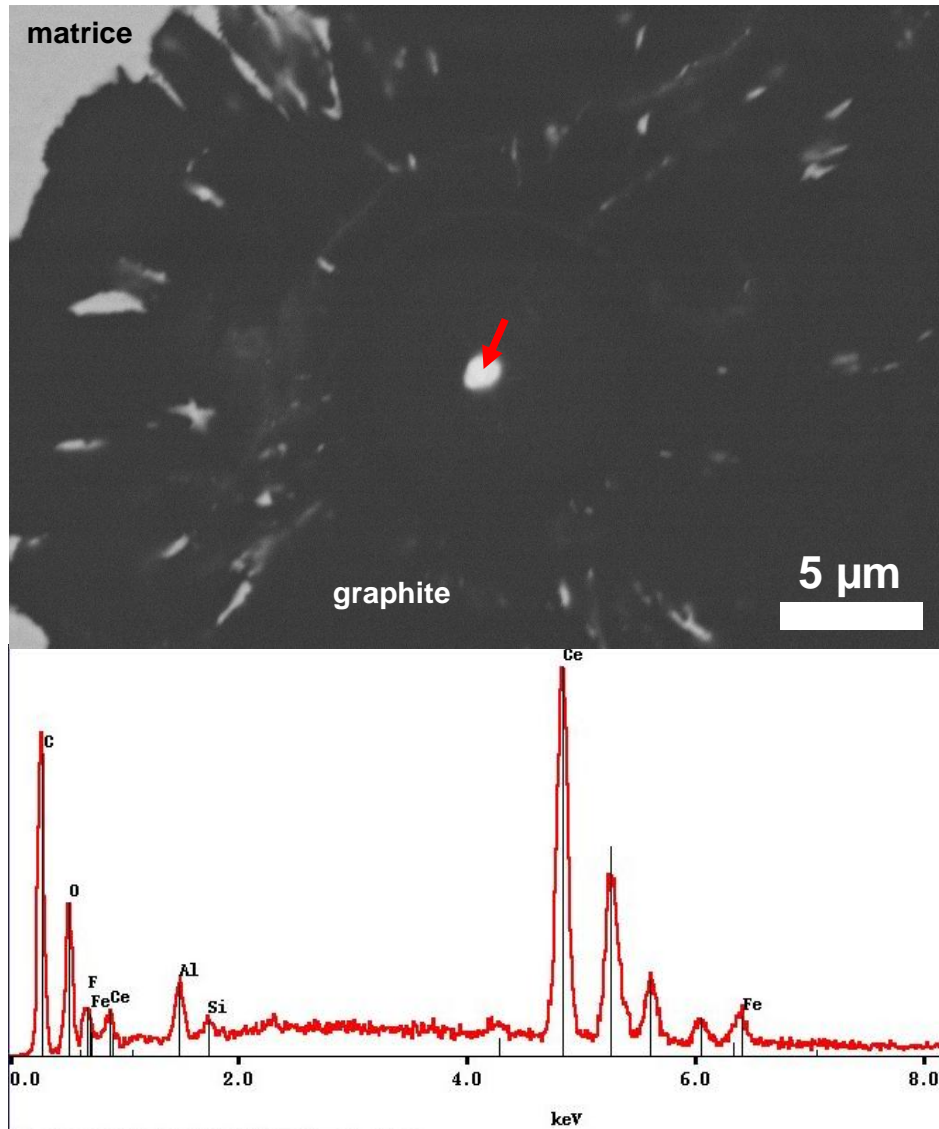


Figure B.4 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une particule riche en Ce au sein d'un sphéroïde de graphite et spectre EDX correspondant

Ces observations montrent que le cérium est souvent associée à de l'oxygène, confirmant ainsi son rôle désoxydant. Une étude par microscopie électronique en transmission à montré que différents oxydes peuvent se former. Les images qui seront présentées par la suite correspondent à des oxydes riches en cérium dans un alliage Fe-C-2%Ce élaboré sous vide, dans un creuset bouché avec un adhésif MgO, par fusion à 1350°C pendant 10 minutes, maintien à 1180°C pendant 30 minutes puis refroidi au four. Une section de cet échantillon a été amincie mécaniquement puis au PIPS. Les inclusions riches en cérium étant nombreuses dans cet échantillon, plusieurs ont été retrouvées au bord du trou et ont pu être étudiées au MET. En pratique, elles sont repérées par leur aspect dentelé après amincissement ionique (Figure B.5).

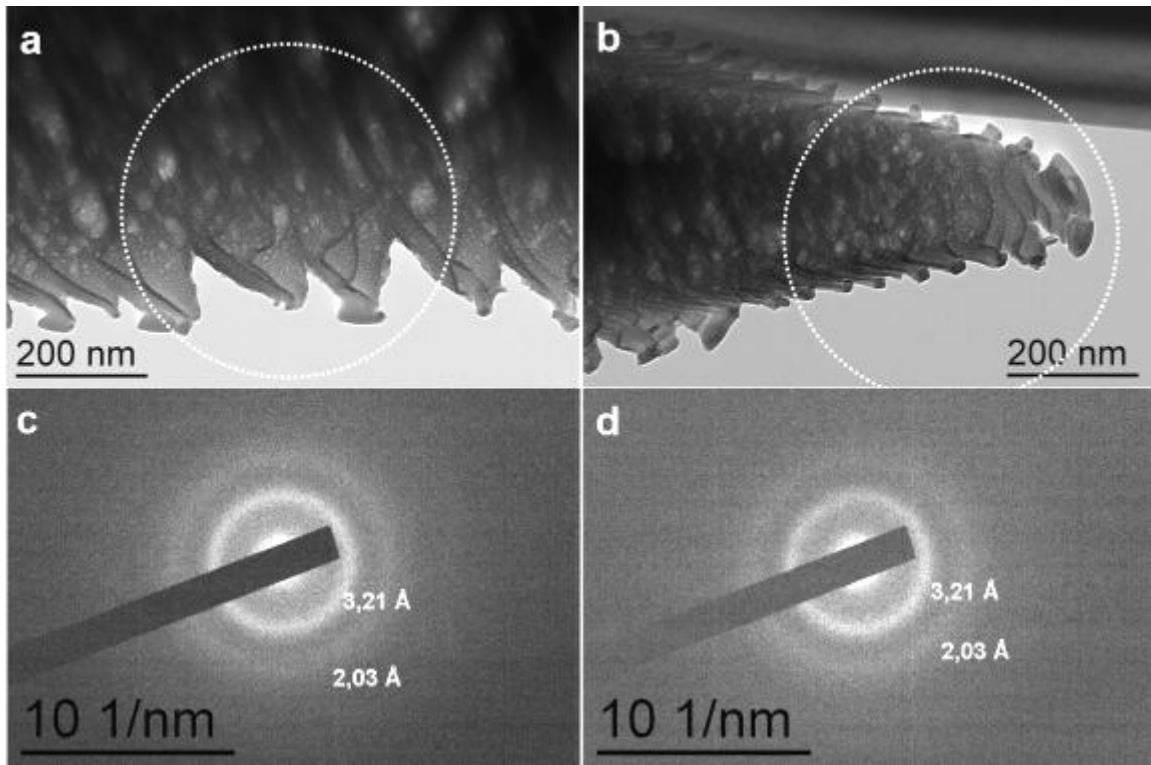


Figure B.5 : Images MET en champ clair de particules riches en Ce présentant un aspect dentelé (a-b) et clichés de diffraction électronique correspondants (c-d)

Les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (diaphragme de 500 nm de diamètre) pris dans les zones indiquées par des cercles blancs se présentent sous forme d'anneaux (Figure B.5) suggérant qu'il s'agit de phases amorphes. Les diamètres des anneaux diffus se rapprochent des distances interréticulaires des composés CeO_2 et Ce_2O_3 et plus rarement CeO . Des observations en mode franges de réseau révèlent que ces particules présentent en réalité des domaines cristallisés de taille nanométrique (Figure B.6 et Figure B.7), expliquant les anneaux vus sur les clichés de diffraction électronique.

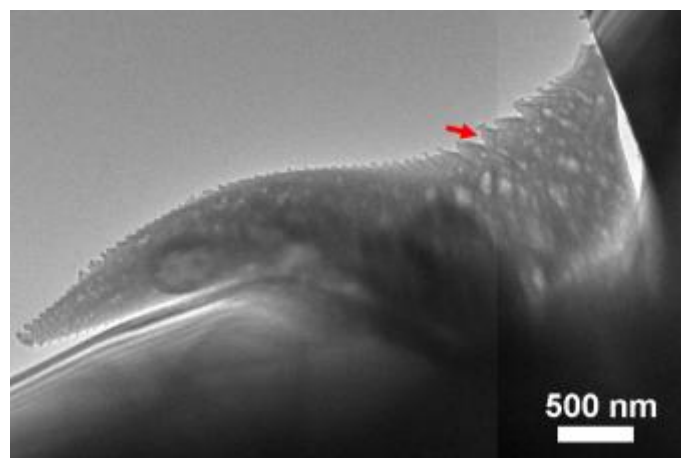


Figure B.6 : Montage d'images MET en champ clair d'une particule riche en Ce. La flèche indique la zone où ont été prises les images de la Figure B.7

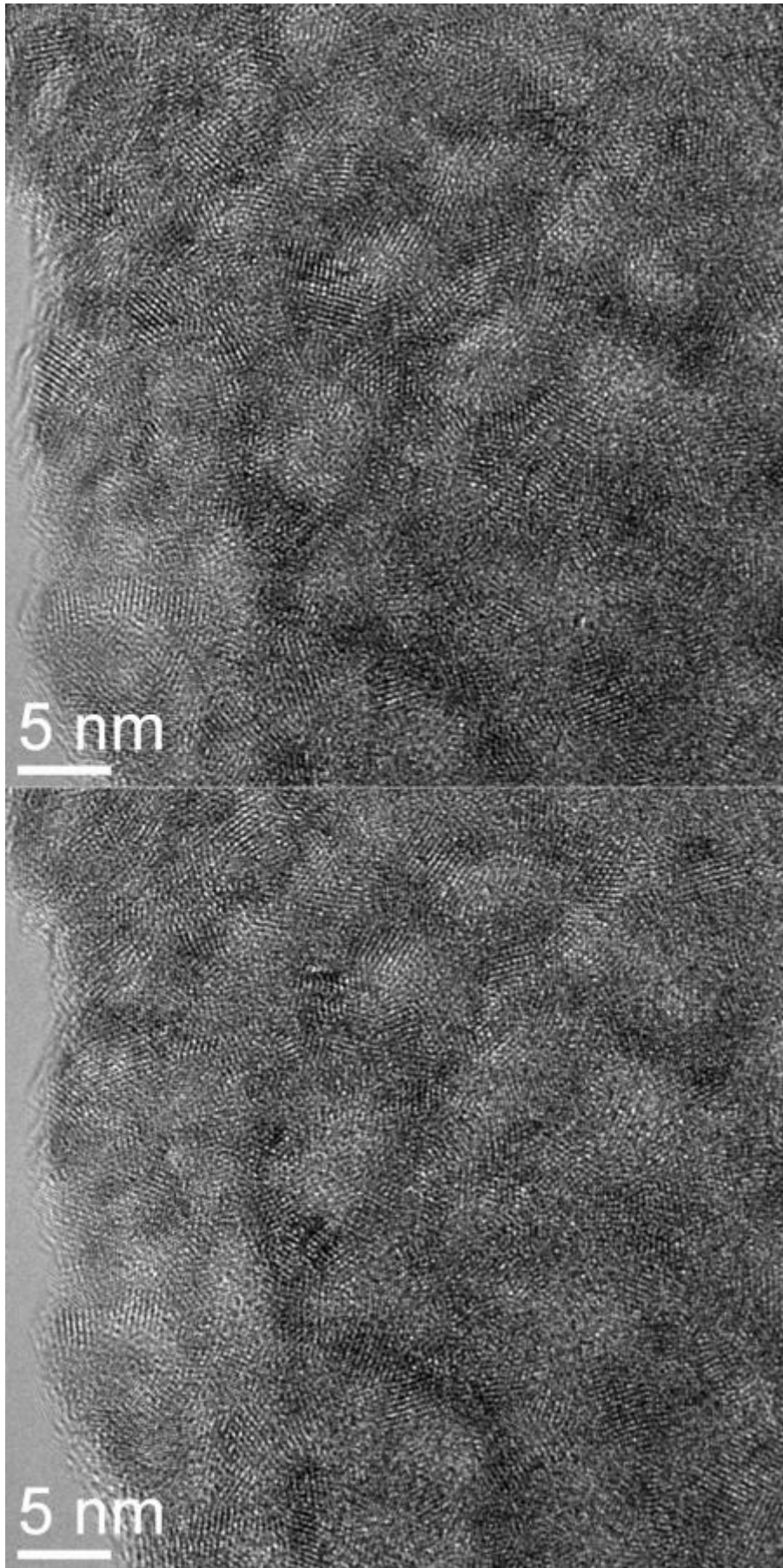


Figure B.7 : Images MET en mode franges de réseau d'un oxyde de cérium nanocristallin

Des analyses EDX réalisées sur différentes particules confirment qu'elles sont riches en cérium et en oxygène comme le montre la Figure B.8.

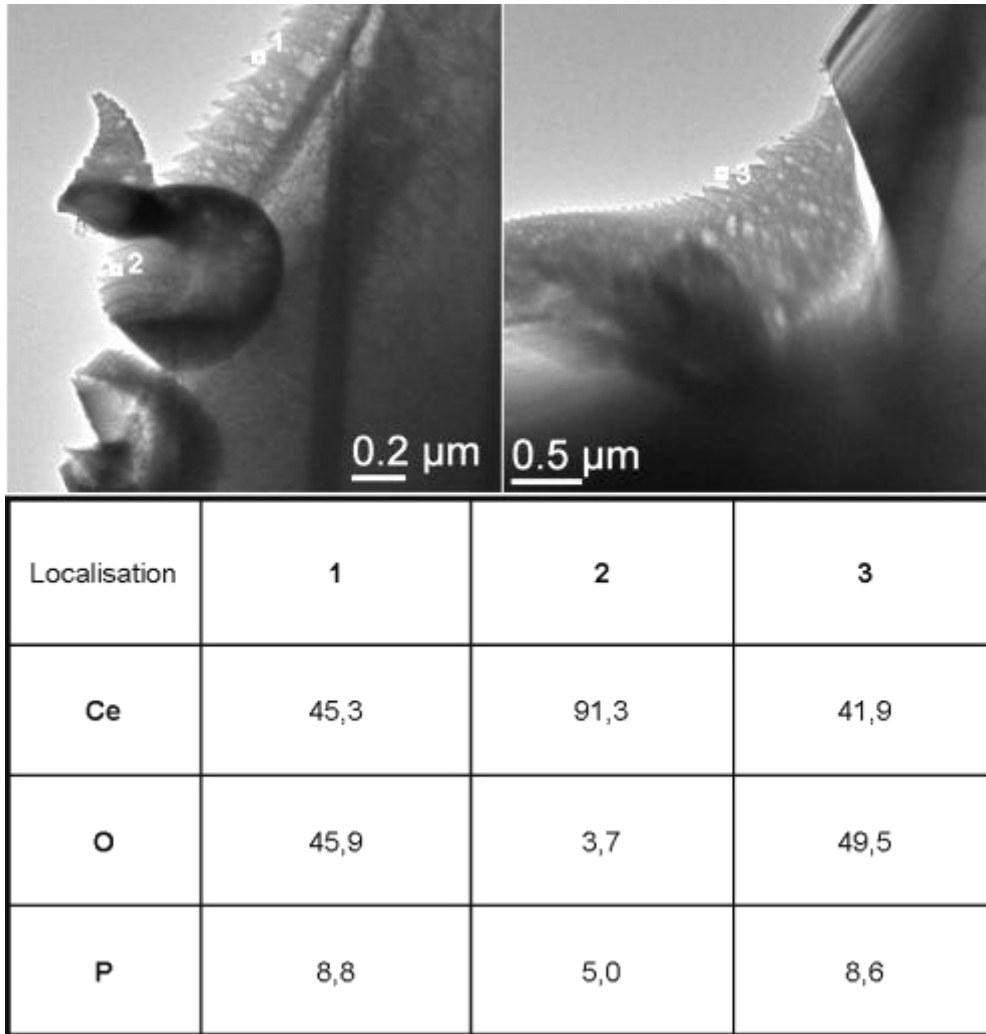


Figure B.8 : Images MET en champ clair d'oxydes de cérium et résultats des analyses EDX (compositions en % atomique) sur les zones indiquées en blanc

Il est intéressant de noter que la zone 2 est très riche cérium alors que les zones 1 et 3 contiennent des quantités non négligeables d'oxygène et de phosphore. On peut remarquer que dans ces deux cas, le rapport $\frac{[Ce]}{[Ce]+[O]+[P]} \approx \frac{2}{5}$.

Ceci suggère qu'il pourrait s'agir de composés de type Ce_2O_3 dans lesquels une partie de l'oxygène a été substitué par du phosphore, en rappelant que ce dernier est probablement issu de l'adhésif MgO qui libère du phosphore (voir chapitre 2). Des réserves doivent cependant être émises quant à cette hypothèse car l'oxygène et le phosphore sont des éléments légers et la précision sur leur quantification n'est pas bonne.

Annexe C : Difficultés de préparation des lames MET

Afin d'obtenir les informations souhaitées par microscopie électronique en transmission, il est important de choisir des techniques de préparation adaptées. Chaque technique présente des avantages et des inconvénients et plusieurs exemples des techniques utilisées au cours de ces travaux sont présentés ci-dessous.

Lames préparées par ultramicrotomie

Les difficultés de l'imagerie, en particulier en haute résolution, provoquées par le magnétisme de la matrice de nos échantillons a été évoquée. Pour s'affranchir de ce problème, des échantillons de graphite sphéroïdal ont été préparés par ultramicrotomie en dispersant de la poudre de graphite extrait des fontes dans une résine adaptée (protocole a été décrit au chapitre 2). Ainsi, les échantillons ne contenant pas de partie magnétique devraient être plus facilement étudiés.

La Figure C.1 est un montage d'images montrant les restes d'un sphéroïde de graphite ainsi préparé. On peut remarquer que la surface de cet échantillon est ondulée et irrégulière (liée à la dimension importante du sphéroïde). Les secteurs de croissance observés sur d'autres échantillons ne peuvent pas être distingués dans ce cas-ci. Le passage du couteau endommage la structure du graphite, des pétales se superposent et se replient et les études ne peuvent être réalisées que sur des zones très limitées.

Par conséquent, cette technique, utilisable pour des échantillons de plus faible dimension, est inutilisable pour étudier la structure du graphite sphéroïdal.

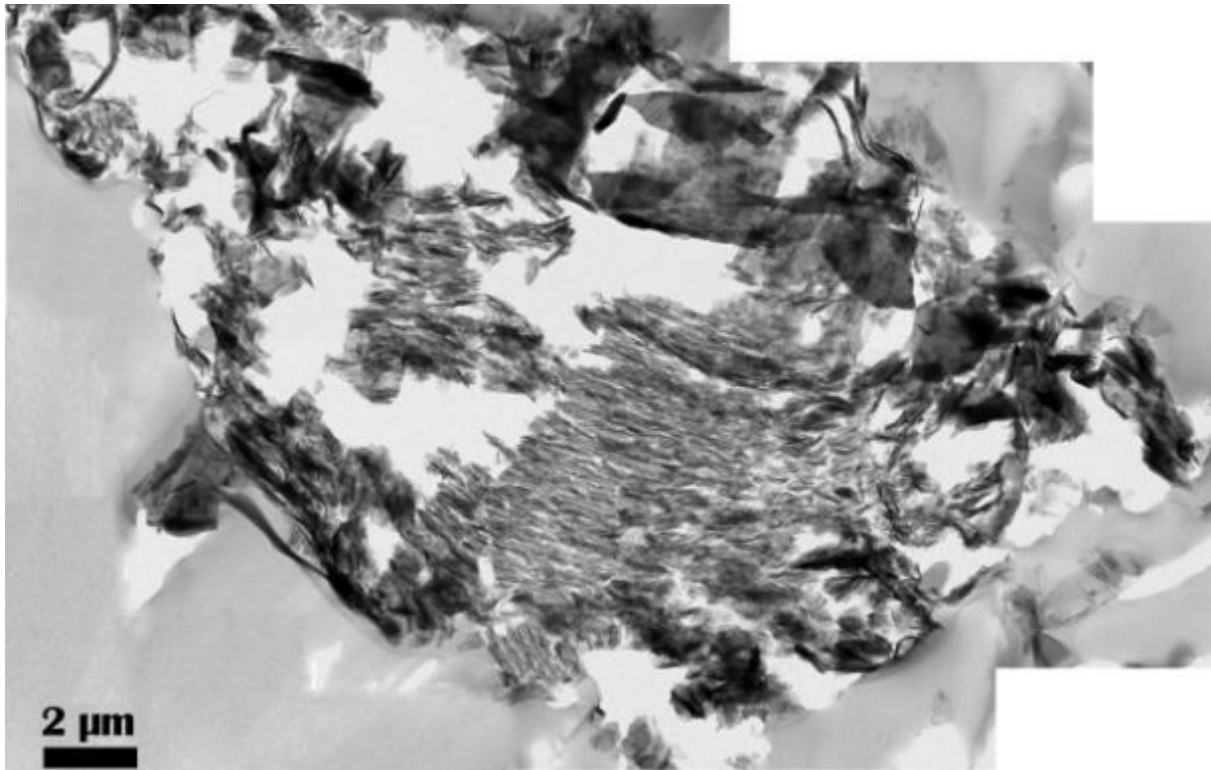


Figure C.1 : Montage d'images MET en champ clair d'un échantillon contenant du graphite sphéroïdal préparé par ultramicrotomie

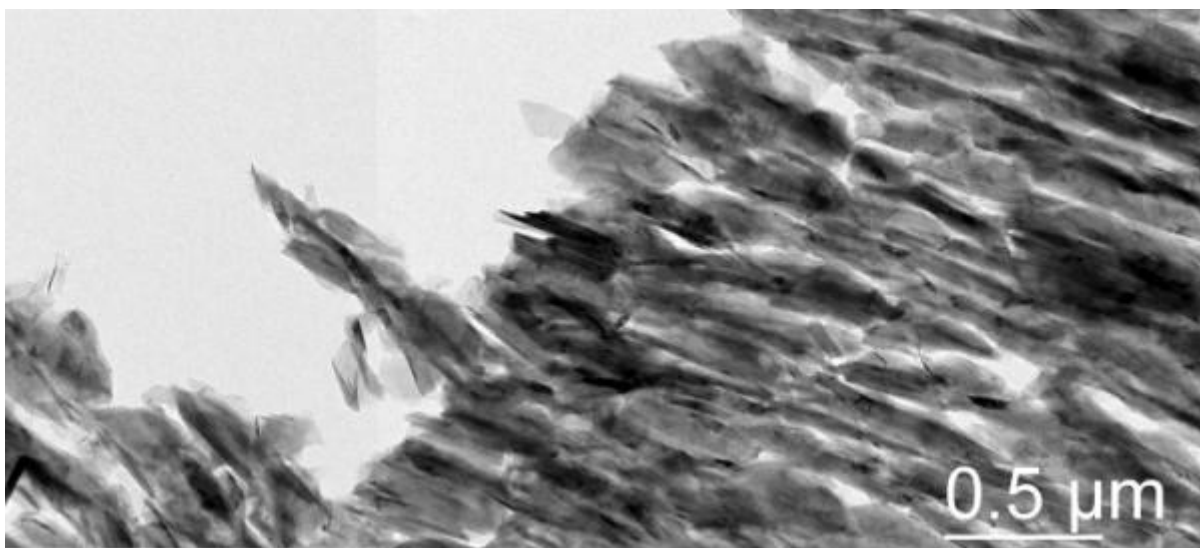


Figure C.2 : Détail d'une zone de la Figure C.1 montrant l'irrégularité de la surface du graphite

Lames préparées au PIPS

La préparation de nos échantillons par polissage mécanique et amincissement par faisceau d'ions au PIPS présente une difficulté majeure : la zone amincie n'est pas choisie avec précision. Ceci est particulièrement contraignant dans la préparation d'échantillons contenant du graphite lamellaire car, en raison de la faible densité surfacique de ces précipités, il y a statistiquement peu de chances d'en retrouver au bord du trou. Ceci est illustré dans la Figure C.3 où une seule lamelle de graphite est présente au bord du trou fait par le PIPS. Seulement les extrémités sont exploitables, sur moins de 2 μm de part et d'autre du trou puisqu'ensuite la lamelle devient trop épaisse pour les observations (Figure C.4).

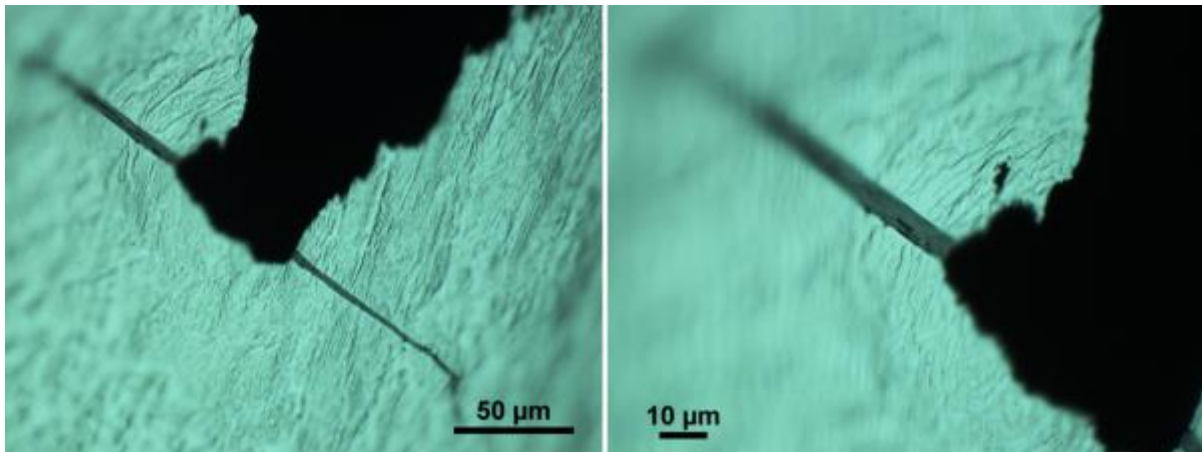


Figure C.3 : Micrographies du trou réalisé au PIPS sur un échantillon de fonte avec un seul précipité

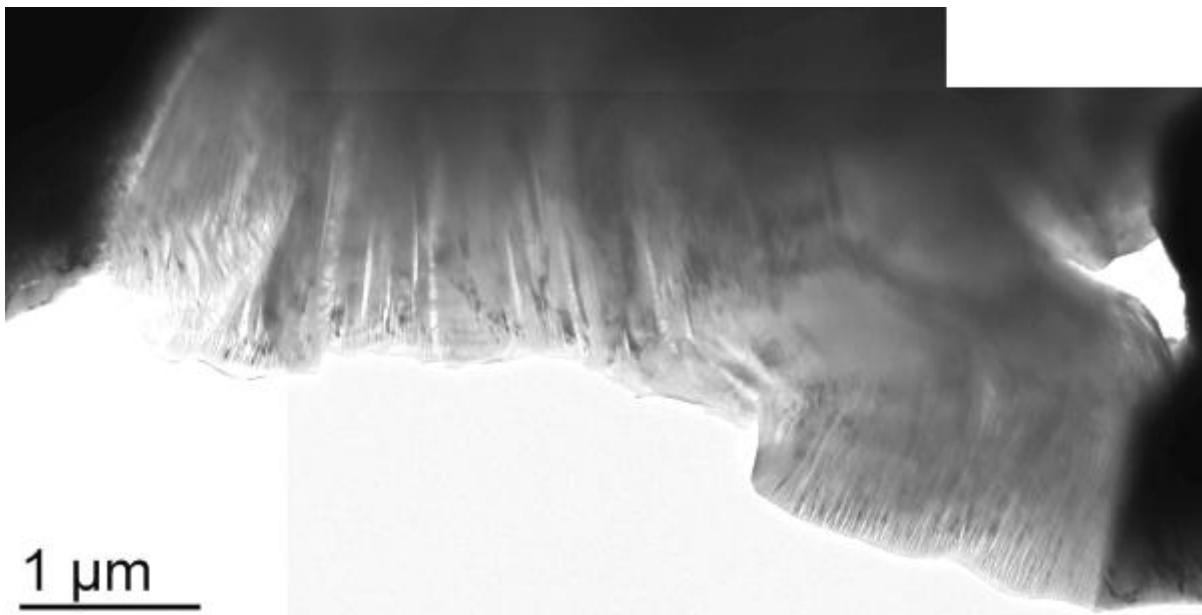


Figure C.4 : Montage d'images MET en champ clair de la lamelle de graphite de la Figure C.3

Lames préparées par FIB

La préparation de lames par faisceau d'ions focalisé semble idéale pour notre étude car elle permet de choisir la zone où la lame est prélevée en fonction des zones que l'on souhaite étudier. Cependant, cette technique est difficile à mettre en œuvre en raison des nombreuses étapes délicates que comporte la préparation d'une lame (voir chapitre 2). Il est donc nécessaire qu'un utilisateur expérimenté et de préférence connaissant les matériaux d'étude prépare les lames. Autrement, divers problèmes peuvent se produire telles que la pollution des échantillons par les faisceaux d'ions et des lames d'épaisseur trop importantes ou d'épaisseurs inhomogènes.

Par ailleurs, selon la façon dont est prélevée la lame, il est parfois difficile de distinguer les structures caractéristiques des échantillons. C'est l'exemple de la Figure C.5 qui montre une section d'un sphéroïde prélevée par FIB. Sur cette image, la structure en secteurs caractéristique des sphéroïdes n'est pas visualisée et sans les images MEB prises au cours de la préparation, il est difficile de repérer le type de section du précipité.

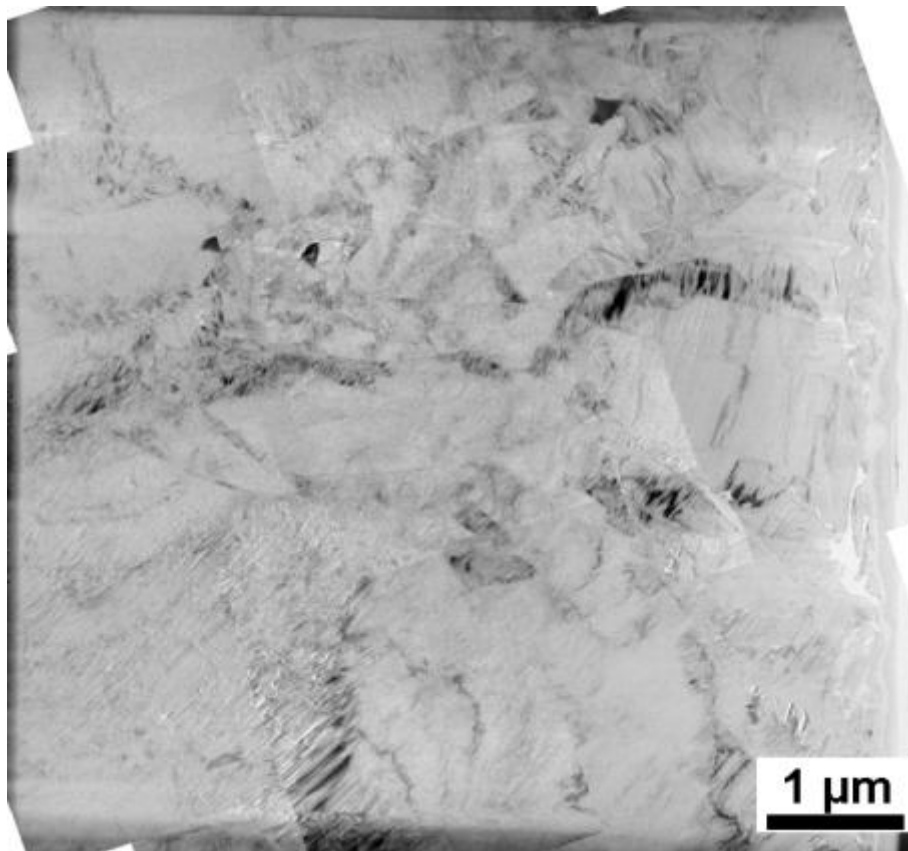


Figure C.5 : Montage d'images MET d'une section de graphite sphéroïdal préparée par FIB

La Figure C.6 montre une autre lame FIB issue d'un sphéroïde de graphite. Cette lame est trop épaisse et seules des zones proches des trous (en contraste clair) peuvent être étudiées. A ces endroits, cet échantillon présente des structures particulières sous forme de bâtonnets, indiqués par la flèche rouge sur la Figure C.7.

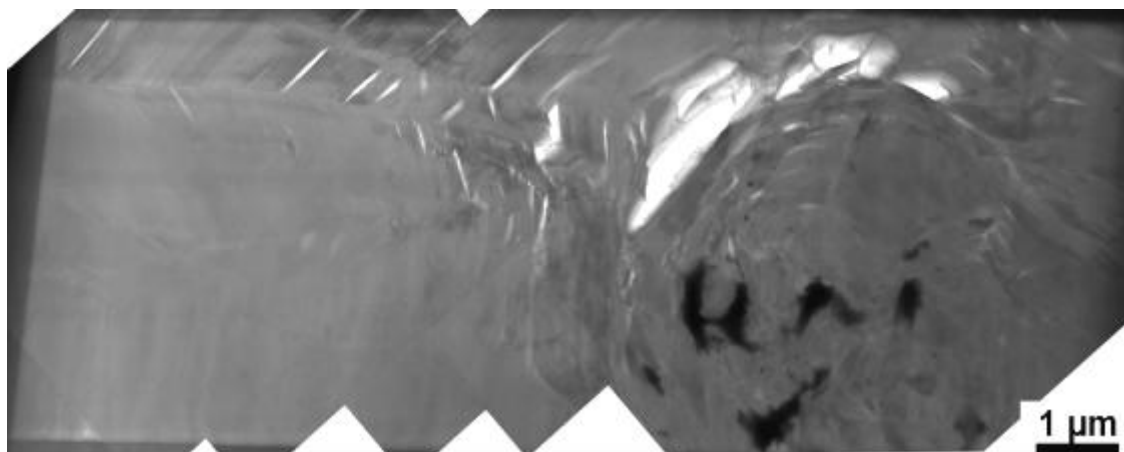


Figure C.6 : Montage d'images MET d'une lame épaisse de graphite sphéroïdal préparée par FIB

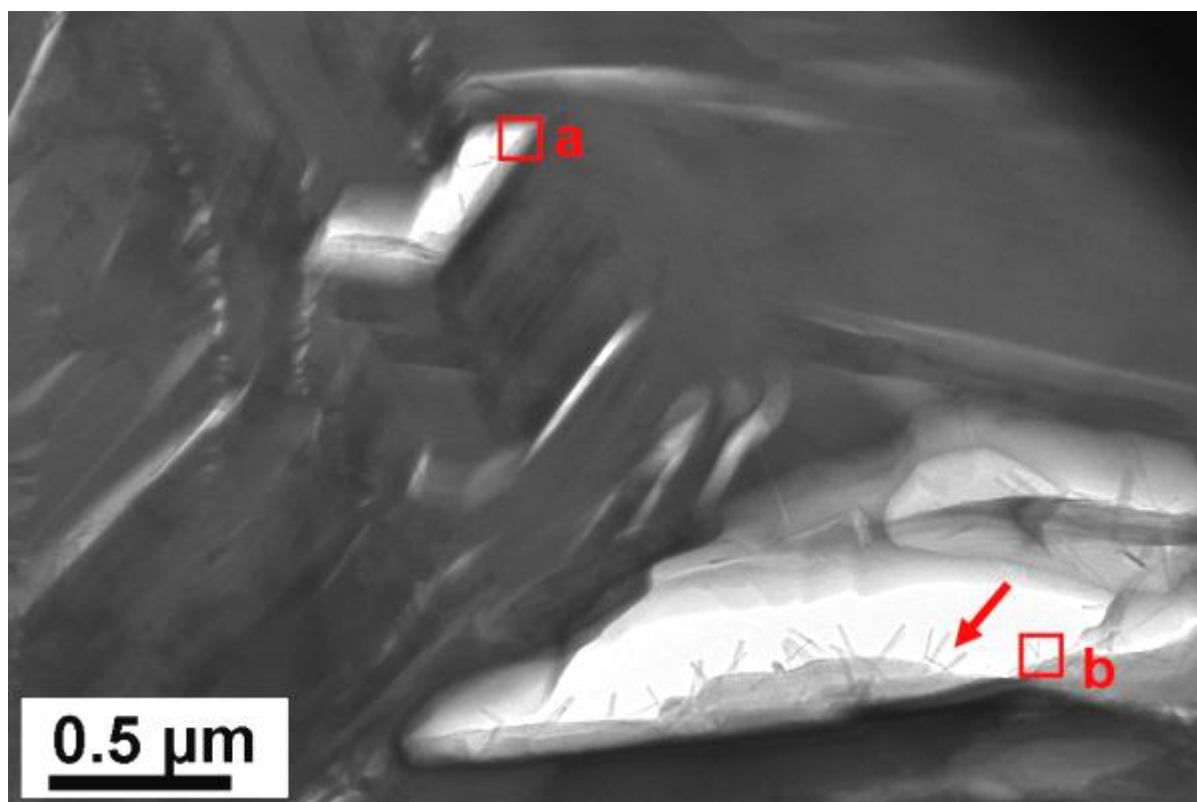


Figure C.7 : Image MET montrant des structures en bâtonnets à proximité des trous dans la lame

Les analyses EDX ont montré que ces zones sont riches en gallium et en oxygène et correspondent à un dépôt. Des images en haute résolution, prises dans les zones indiquées en Figure C.7 (a et b) permettent de voir que ces régions sont amorphes (Figure C.8).

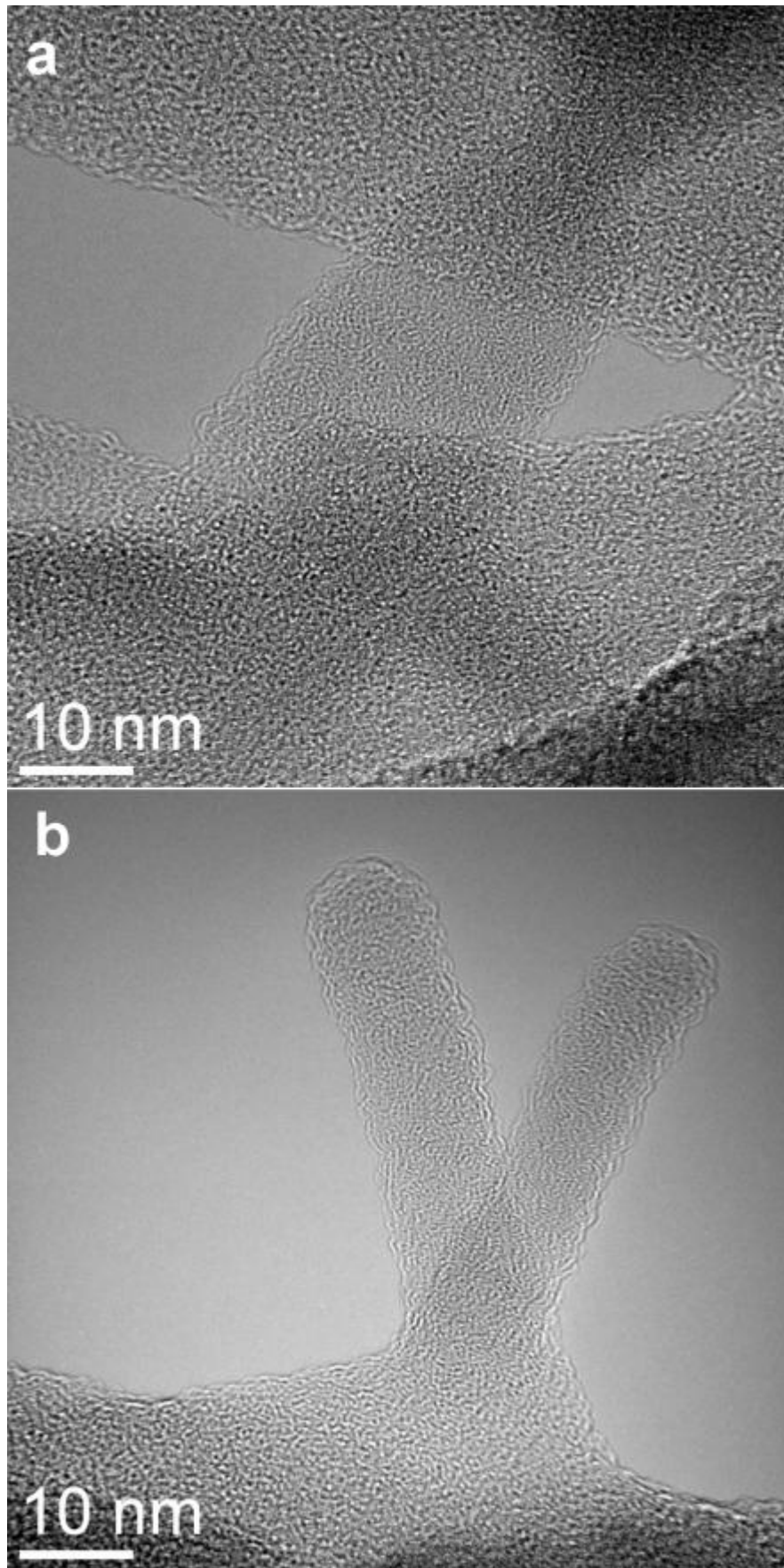


Figure C.8 : Images MET en mode franges de réseau révélant la structure amorphe du dépôt de gallium

Annexe D : Etude des microstructures par tomographie à rayons X

La tomographie est une technique qui permet de réaliser des représentations en trois dimensions d'un objet à partir d'une multitude d'images à deux dimensions prises sur 360°. En réalisant un assemblage de ces images, il est possible de visualiser la microstructure d'un matériau. Dans cette étude, nous avons utilisé la technique de tomographie à rayons X qui fonctionne sur le principe d'absorption/transmission des photons X. En pratique, un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X et en utilisant les valeurs des intensités (absorbées ou transmises), des images en niveaux de gris sont formées pour imager les différentes phases de l'échantillon.

Cette technique est adaptée à nos échantillons car ils contiennent deux phases principales très différentes : une phase riche en fer et une phase riche en carbone. Cette dernière absorbe très peu les rayons X et il y a donc un très bon contraste de phase qui permet de les distinguer facilement. Il est important de noter que dans cette technique, la taille de l'échantillon détermine la résolution de l'image : plus l'objet est volumineux, moins il est résolu ; un échantillon trop volumineux ne sera pas traversé par le faisceau. L'appareil est constitué de trois parties principales : la source des rayons X, la platine de positionnement de l'échantillon et le détecteur.

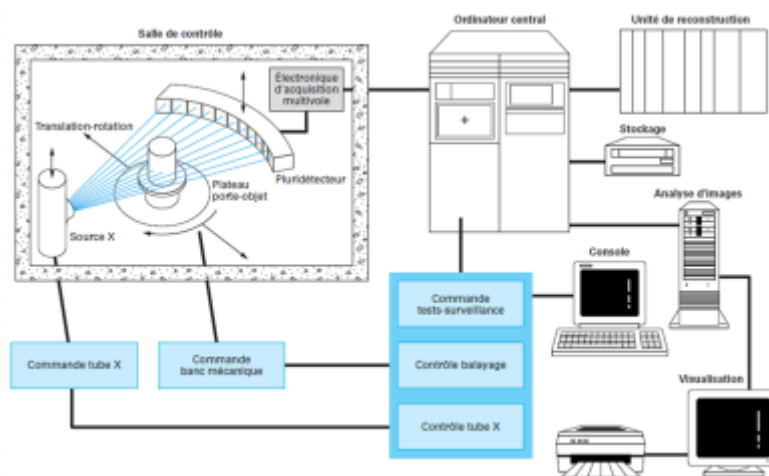


Figure D.1 : Schéma explicatif d'un tomographe à rayons X industriel⁵

⁵ D'après C. Thierry et J.L. Gerstenmayer, Techniques de l'Ingénieur, « CND : méthodes globales et volumiques », P. 950

L'appareil utilisé est le Phoenix Nanotom (fonctionnant à 180 kV et 15 W) du laboratoire CIRIMAT et il a été opéré par le Christophe Tenailleau et Benjamin Duployer pour observer un échantillon contenant des précipités de graphite de morphologies diverses (Figure D.2). Une partie de cet échantillon a été découpée, afin de pouvoir être étudié.

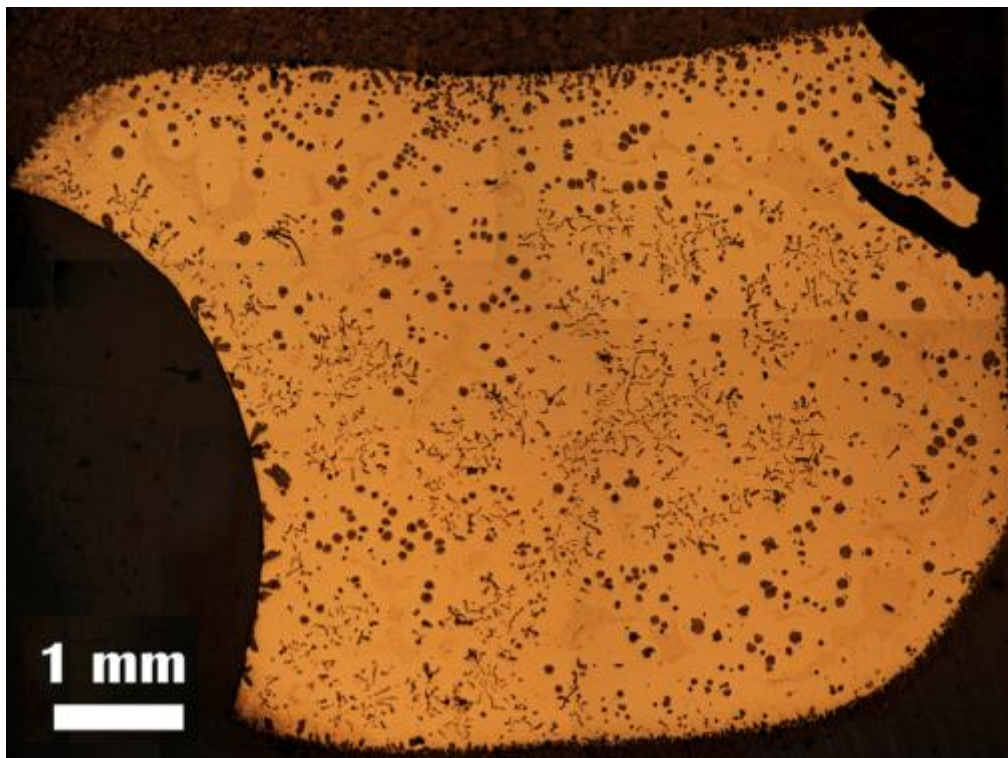


Figure D.2 : Micrographie de l'échantillon Fe-C-2%Ce étudié par tomographie à rayons X

Après l'acquisition des données, différents logiciels peuvent être utilisés pour reconstruire les volumes à partir des images. Nous avons utilisé le logiciel ImageJ avec Certains artefacts doivent être corrigés (« ring artefacts » dus aux pixels défectueux du capteur, alignement des images et autres...). Une fois ces données traitées, il est possible de réaliser des coupes bidimensionnelles ou de générer des animations tridimensionnelles. Quelques exemples sont montrés sur les figures suivantes en montrant la forme et la répartition des précipités de graphite (en couleur) au sein de la matrice riche en fer, avec une résolution d'environ $1 \mu\text{m}^3/\text{voxel}$.

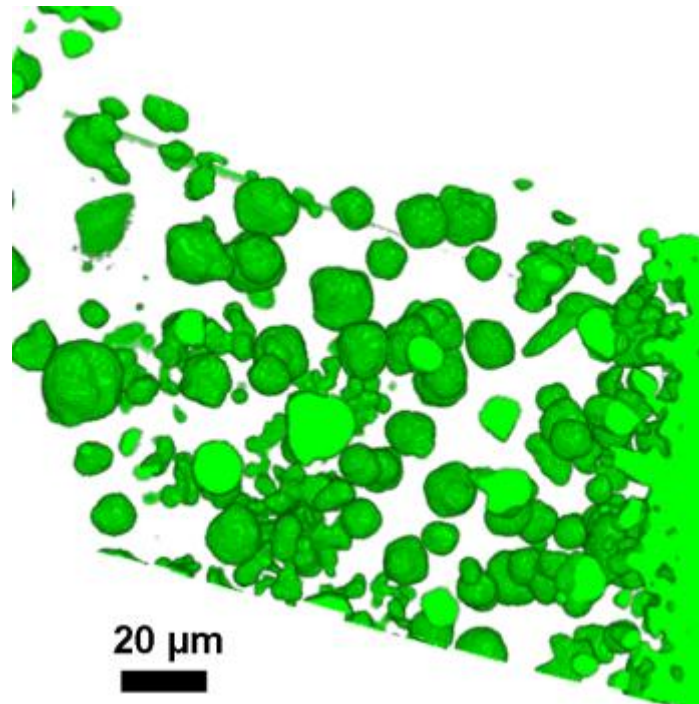


Figure D.3 : Représentation en trois dimensions de la structure du graphite dans l'échantillon

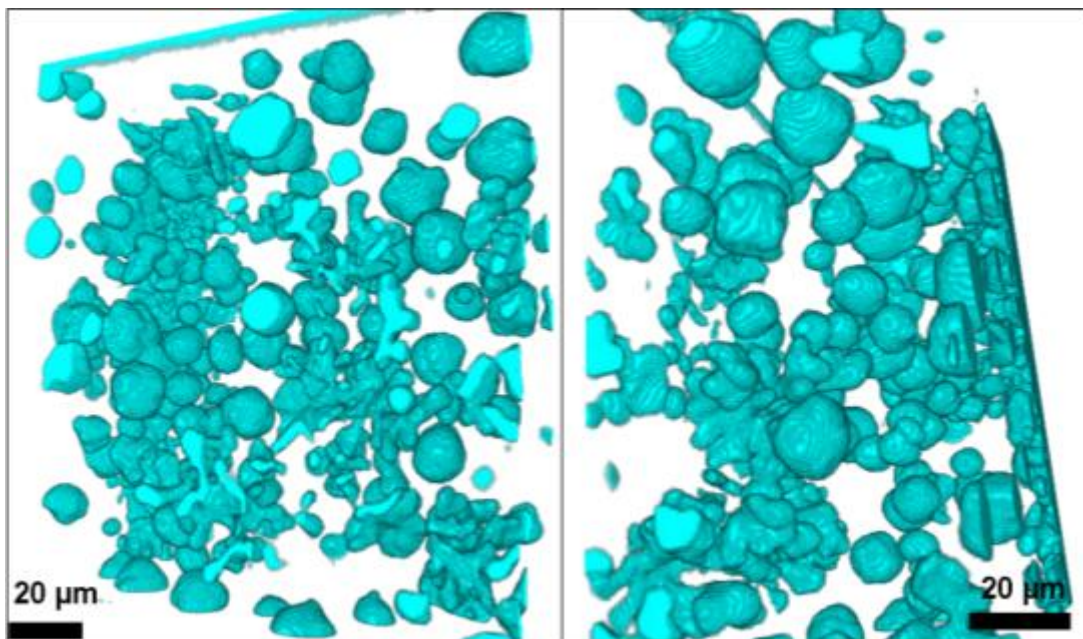


Figure D.4 : Visualisation en 3D du graphite sphéroïdal et vermiculaire interconnecté dans l'échantillon

Les résultats présentés ici ne sont qu'un essai préliminaire mais montrent déjà les potentialités de cette technique pour l'étude de la microstructure des fontes.