

Manuscrit présenté en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches

sur le thème

Comment l'élaboration, la mise en forme et les traitements d'une pièce modifient ses propriétés d'usage.

Présenté par

David Balloy

Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107)

N° d'ordre H 661

Soutenu le 24 juin 2009

Devant le jury composé de :

Jean-Bernard Guillot, Denis Ablitzer, Yves Bienvenu, Didier Chicot, Gérard Degallaix, Etienne Petit, David Warichet, Professeur à l'Ecole Centrale ParisPrésidentProfesseur à l'Ecole des Mines de NancyRapporteurProfesseur à l'Ecole des Mines de ParisRapporteurProfesseur à l'Université de Lille IRapporteurProfesseur à l'Ecole Centrale de LilleDirecteur :CR CNRS à l'Université de MetzExaminateurIngénieur Galva Power Group, Dendermonde, BelgiqueExaminateur

Sommaire

Ch	apitre I. I	ntroduction générale	5			
Ch	hapitre II. Pièce et propriétés d'usage					
1)	Introduction		7			
2)	Mécanismes		7			
3)	Impacts		9			
Ch	apitre III. L	e matériau - l'élaboration par voie liquide	11			
1)	Introduction		11			
2)	Optimisation	de la nuance d'une FGL vis-à-vis de la corrosion par l'aluminium liquide.	12			
	a)	Contexte de cette étude	12			
	b)	Etat de l'art	12			
	c)	Stratégie	14			
	d)	Compositions des fontes	14			
	e)	Dispositif expérimental	15			
	f)	Résultats et discussion	17			
	g)	Conclusion :	25			
3)	Effet du vide	e sur la teneur en carbone dans les aciers inox issus du recyclage	26			
	a)	Contexte de cette étude	26			
	b)	Etat de l'art	26			
	c)	Modélisation	33			
	d)	Dispositif expérimental	38			
	e)	Résultats	39			
	f)	Discussion : comparaison théorie / expérience	43			
	g)	Conclusion de cette étude	47			
4)	Conclusion.		48			
Ch	apitre IV. L	a mise en forme - coulée en moule de sable	49			
1)	Introduction		49			
2)	Optimisation	n d'une nuance de fonte GS pour vilebrequins	51			
	a)	Contexte de cette étude	51			
	b)	Etat de l'art	51			
	c)	Les possibilités et stratégies d'action :	53			
	d)	Dispositif expérimental	55			
	e)	Résultats et discussion	56			
	f)	Conclusion	60			
3)	Elaboration	et caractérisation des mousses d'acier	61			
	a)	Introduction	61			
	b)	Etat de l'art	61			
	c)	Elaboration par infiltration de préforme	66			
	d)	Résultats : morphologie de la mousse	70			
	e)	Caractérisation mécanique	72			
	f)	Conclusion	79			
4)	Conclusion.		79			

Cha	apitre V. Le	es traitements - la galvanisation	81			
1)	1) Introduction					
2)) Mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique 82					
	a)	Contexte de l'étude	82			
	b)	Dispositif expérimental	82			
	c)	Résultats et discussion	85			
	d)	Conclusion	96			
3)	Galvanisation	n des aciers déformés à froid – fissuration	97			
	a)	Contexte de l'étude ,,,,,,	97			
	b)	Etat de l'art	98			
	c)	Mise au point d'un test de mesure	112			
	d)	Conclusion	118			
4)	Conclusion		118			
Cha	apitre VI. M	laîtrise combinée élaboration, mise en forme et traitement	121			
1)	Introduction .		121			
2)	Galvanisation	n des fontes – effet sur le comportement en fatigue	121			
	a)	Contexte de cette étude	121			
	b)	Etat de l'art	121			
	c)	Protocole et choix expérimentaux	123			
	d)	Résultats et discussion	126			
	e)	Conclusion et perspectives	131			
3)	Conclusion		131			
Cha	Chapitre VII. Conclusion générale					
Cha	Chapitre VIII. Curriculum Vitae					
Cha	Chapitre IX. Références bibliographiques					

« Les êtres de la nature ont une cause et des effets ; les actions humaines ont un principe et des conséquences ; connaître les causes et les effets, les principes et les conséquences, c'est approcher très près de la méthode rationnelle avec laquelle on parvient à la perfection. »

Confucius

Chapitre I. Introduction générale

En 1997, j'ai soutenu une thèse de Doctorat en Génie des Procédés Industriels à l'Université de Technologie de Compiègne et j'ai donc validé ce cycle de formation à ou par la recherche. Depuis 1998, j'occupe la fonction de Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille, d'abord au sein de « l'équipe Métallurgie » et, depuis 2007, je suis membre du Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107).

Ma thèse, menée au Laboratoire de Catalyse de Lille, portait sur l'élaboration, la caractérisation et l'expérimentation de catalyseurs destinés à produire des carburants de synthèse (Fischer-Tropsch), mais l'équipe que j'ai intégrée en 1998 travaille principalement sur l'élaboration de matériaux métalliques et la réactivité avec les métaux liquides (principalement la galvanisation). La métallurgie m'attirait particulièrement et c'est pourquoi j'ai à cette époque posé ma candidature à ce poste. J'ai été recruté en raison de mes compétences en caractérisation physico-chimique et en génie des procédés pour les appliquer à la métallurgie. Il a donc fallu que j'opère une conversion thématique afin de maîtriser les bases métallurgiques nécessaires à la réalisation d'études dans ce domaine.

Ce mémoire, écrit en vue d'obtenir l'Habilitation à Diriger les Recherches, présente les principaux travaux réalisés depuis 1998. Je les ai organisés, non pas de façon chronologique, mais autour d'une question centrale à mes travaux : « Comment l'élaboration, la mise en forme et les traitements d'une pièce modifient ses propriétés d'usage ? ».

Je tenterai d'expliquer mon implication directe dans chacun des thèmes abordés et comment, au fil des années, je me suis forgé une expérience dans la conduite d'études. J'aborderai le thème de la direction de recherches, notamment par l'encadrement de stagiaires (élèves ingénieurs et Masters), de doctorants et par la coordination du travail de plusieurs chercheurs et enseignants-chercheurs, parfois dans des laboratoires ou des pays différents.

Depuis 2004, je suis responsable de l'activité « galvanisation » au sein de « l'équipe Métallurgie ». Cette responsabilité m'a permis de m'aguerrir à la gestion des contrats et à la direction d'études globales et de réfléchir à l'avenir de ma carrière dans ce domaine.

Dans un premier chapitre, je situerai le contexte de ce mémoire en définissant les termes employés en ce qui concerne la réalisation de pièces et leurs propriétés d'usage.

J'aborderai ensuite le problème de l'élaboration en traitant deux exemples illustrant l'impact de cette étape sur les propriétés de pièces : « optimisation d'une nuance de fonte GL vis-à-vis de la corrosion par l'aluminium liquide » et « effet du vide sur la maîtrise de la teneur en carbone dans les aciers inox issus du recyclage ».

De façon analogue, j'illustrerai l'effet de la mise en forme par deux autres exemples : « optimisation d'une fonte GS pour vilebrequins » et « élaboration et caractérisation de mousses d'acier », puis celui des traitements des pièces par deux nouveaux exemples : « mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique » et « galvanisation des aciers déformés à froid – fissuration ».

Je conclurai la partie recherche de ce mémoire par une étude, « galvanisation des fontes – effet sur le comportement en fatigue », qui regroupe l'effet sur le comportement mécanique de pièces des trois aspects : élaboration, mise en forme et traitement.

Enfin, pour terminer ce manuscrit, je présenterai mon curriculum vitae détaillé.

Chapitre II. Pièce et propriétés d'usage

1) Introduction

Une pièce est réalisée pour assurer une fonction. Pour évaluer le degré de satisfaction de la pièce, il est nécessaire de traduire la fonction en grandeurs mesurables, qui traduisent les propriétés d'usages voulues, par exemple les propriétés mécaniques, la résistance au milieu ou encore le coût. Ces grandeurs constituent le cahier des charges de la pièce pour une application donnée.

Pièce ⇔ Propriétés ⇔ Fonction

La réalisation d'une pièce peut être décomposée en trois étapes successives :

1) l'élaboration du matériau,

2) sa mise en forme et

3) ses traitements qui peuvent être d'ordre mécanique, thermique, chimique, thermomécanique, thermochimique...

Chaque étape de la réalisation de la pièce influence ses propriétés par l'intermédiaire de paramètres tels que la composition chimique, la microstructure, les profils de contraintes, les états de surface, la présence de défauts. Des considérations philosophiques pourraient nous amener à développer longuement la notion très relative de défaut. Nous considèrerons simplement ici qu'un défaut est une modification d'une partie très localisée de la pièce qui est susceptible d'affecter notablement ses propriétés. Nous rassemblerons ces paramètres caractéristiques sous l'appellation « *l'état de la pièce* » dans la suite de ce document.

Pièce = Matériaux + Mise en forme + Traitement

Sauf cas extrême, il n'est généralement pas nécessaire de produire une pièce « parfaite », c'est-à-dire sans aucun défaut, il suffit en effet de satisfaire au cahier des charges. *L'état de la pièce* final doit permettre d'atteindre un niveau de performance minimal garanti, les défauts ne devant pas affecter de façon majeure les propriétés d'usage de la pièce. Afin de cibler les paramètres opératoires influents, il est donc capital de connaître, d'une part, les **mécanismes** conduisant à *l'état de la pièce* et, d'autre part, les **impacts** des modifications apportées sur les propriétés définies dans le cahier des charges de la pièce.

2) Mécanismes

L'analyse des mécanismes de modification de *l'état de la pièce* peut permettre de déterminer, au moins de façon qualitative, les paramètres influant, sur ses performances.

Prenons comme exemple la solidification d'un matériau par germination-croissance. Le nombre de germes qui se forment va déterminer la quantité de grains et donc la microstructure de la pièce. Des embryons de solide se forment et se dissolvent spontanément sous l'effet de l'agitation thermique et leur stabilité est croissante plus on se rapproche de la température d'équilibre T_E entre états solide et liquide. Lorsque ces embryons se stabilisent,

ils donnent naissance à des germes, qui par leur croissance, entraînent la solidification du matériau.

Par des considérations théoriques [1], il est possible de déterminer l'expression du « rayon critique » (r_c) que doit atteindre un embryon supposé sphérique pour se stabiliser et former un germe :

$$r_{C} = \frac{-2\gamma T_{E}}{\Delta H \Delta T}$$
(1)

avec γ la tension de surface du liquide, ΔH la variation d'enthalpie entre les deux phases et $\Delta T=T-T_E$ l'écart entre la température d'équilibre et la température réelle du liquide, appelé « déstabilisation thermique ».

Cette formule montre bien les influences antagonistes de ΔT et de la tension de surface γ sur la germination d'une nouvelle phase. Ainsi, dans le cas où la germination ne doit pas être favorisée, comme par exemple dans le cas de la fabrication d'un monocristal, il faut que la solidification se produise à une température la plus proche possible de T_E, c'est-à-dire pour $\Delta T \rightarrow 0$ ou encore $r_C \rightarrow \infty$.

C'est dans ces conditions que l'on forme les aubes monocristallines en alliage de nickel pour les réacteurs d'avion (Figure 1-a). En effet, la germination s'amorce en bas du moule de la pièce où un seul germe est sélectionné et sa croissance se produit dans les conditions les plus défavorables pour la formation d'autres germes, c'est-à-dire à la température T_E .



Figure 1 : a) aube de réacteur monocristalline ; b) matrice et structure du graphite d'une fonte GS

Dans le cas des Fontes Grises à graphite Sphéroïdal (FGS), la condition nécessaire pour obtenir des nodules de graphite sphériques est d'augmenter fortement la tension superficielle de la fonte liquide (γ). Cette modification va influencer de façon négative le potentiel de germination du graphite en augmentant r_C. C'est pourquoi il est capital de procéder dans ce cas à une inoculation pour amorcer de façon hétérogène la germination du graphite (Figure 1-b).

Dans ces deux exemples, la maîtrise des paramètres opératoires de la fabrication conduit à des évolutions de *l'état de la pièce* qui améliorent grandement ses performances. Par contre, il est utopique dans ces deux cas de vouloir déterminer la taille exacte du rayon critique conduisant à la solidification. Les résultats des calculs sont toujours très éloignés de la réalité, car ces matériaux ne sont pas constitués de métal pur, mais d'alliages de plusieurs éléments contenant également des impuretés liées à l'utilisation de matières premières industrielles. Il est alors beaucoup trop complexe de prendre en compte tous ces facteurs dans

le calcul pour prédire des valeurs quantitatives réalistes, d'autant plus que la mesure expérimentale de la taille des germes dans le cas des métaux liquides n'est pas une chose aisée. Cependant, il est possible d'évaluer de façon qualitative l'effet de chacun des paramètres (γ ou T_E dans nos exemples) sur le phénomène de germination-croissance et de s'en servir pour l'orienter.

3) Impacts

Pour quantifier l'effet des variations de *l'état de la pièce* sur les propriétés d'usage, on utilise des grandeurs mesurables définissant le cahier des charges. Ici aussi on peut philosopher sur l'adéquation du cahier des charges et des propriétés d'usage. Le meilleur test pour mesurer les performances en termes de fiabilité et de longévité d'une pièce, c'est de l'utiliser. Cependant, il n'est souvent pas possible pour des raisons de temps et de rentabilité de caractériser les pièces uniquement en usage. Il faut donc définir des essais plus rapides et moins couteux, que chacun utilisera pour caractériser les propriétés de ses pièces. Ces essais sont généralement normalisés, mais il arrive aussi que des essais soient mis au point pour caractériser une propriété d'usage spécifique, comme nous le verrons dans les parties relatives à la corrosion de l'aluminium liquide ou à l'oxydation sélective des aciers en galvanisation continue.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'analyse préalable des mécanismes conduisant à un *état de pièce* donné permet d'identifier des paramètres influents. La mise au point du procédé de fabrication consiste finalement à optimiser ces paramètres influents afin d'obtenir le meilleur *état de pièce* au regard du cahier des charges.

Dans les chapitres suivants, je développerai l'effet sur les propriétés d'usage des modifications de *l'état de la pièce* introduites au cours des différentes étapes de la fabrication. J'ai choisi d'illustrer d'abord par six études menées ces dernières années les points relatifs à l'élaboration du matériau, sa mise en forme et son traitement. Puis, une septième étude présentera l'effet combiné de ces trois aspects de la fabrication sur les propriétés d'usage de pièces.

Chapitre III. Le matériau - l'élaboration par voie liquide

1) Introduction

Parmi les différentes voies d'obtention de matériaux (hydrométallurgie, réduction directe, coulée continue, fusion...), j'ai choisi de traiter l'élaboration par fusion à partir de matériaux de base, car c'est la voie développée dans notre équipe de recherche.

Le paramètre capital dans l'élaboration par voie liquide est la <u>composition chimique</u>. Elle définit l'intervalle de solidification et les différentes phases qui se forment au cours du refroidissement et qui, à terme, conduiront à la microstructure finale du matériau et donc définiront une bonne partie de ses propriétés. Elle conditionne donc l'*état de la pièce*.

L'effet du procédé d'élaboration sur la composition chimique du matériau obtenu se situe éventuellement au niveau de la qualité des matières premières, des pertes au feu, de l'ordre d'introduction, des traitements (désoxydation, inoculation, post inoculation, passage sous vide...).

Les défauts générés pendant l'élaboration agissent également sur les propriétés du matériau. Les origines les plus courantes de ces défauts sont : le retrait volumique, les gaz dissous, les inclusions.

Matériau => élaboration => fusion => paramètres :			
- - - - -	composition chimique température pression solidification défauts		

Pour illustrer l'effet des paramètres liés à l'élaboration sur les propriétés d'usage, j'ai choisi de présenter 2 études réalisées au laboratoire. La première concerne « l'optimisation de la nuance d'une Fonte Grise à graphite Lamellaire (FGL) vis-à-vis de la corrosion par l'aluminium liquide ». Elle met en évidence l'impact de la microstructure des matériaux ferreux tels que l'acier ou les FGL sur la résistance à la corrosion par un métal liquide. Lorsqu'on maîtrise l'élaboration du matériau, il est possible de faire apparaître dans la microstructure divers constituants tels que les lamelles de graphite, les structures eutectoïdes ou eutectiques de la perlite ou de l'eutectique phosphoreux ou encore les carbures de chrome. Je montrerai l'effet de cet *état de pièce* sur la diffusion des éléments principaux que sont le fer et l'aluminium. Je montrerai également le rôle d'éléments d'alliages qui stabilisent la matrice (Cr) ou qui, du fait de leur faible solubilité dans les phases intermétalliques formées lors de la corrosion, se concentrent à des interfaces et constituent ainsi des barrières à la diffusion (Si).

La seconde étude concerne « l'effet du vide sur la maîtrise de la teneur en carbone dans les aciers inoxydables issus du recyclage ». Par cette étude, je montrerai l'effet direct du procédé d'élaboration sur la teneur en carbone des aciers inox. Le carbone, dans les aciers inox, provoque la formation de carbures de chrome aux joints de grains ; ce qui a pour effet de diminuer localement la teneur en chrome et de favoriser les piqûres de corrosion. L'objectif ici est de limiter au maximum la teneur en carbone afin de respecter le cahier des charges de la norme NF EN 10283 [2].

2) Optimisation de la nuance d'une FGL vis-à-vis de la corrosion par l'aluminium liquide

a) Contexte de cette étude

Cette étude a été menée dans le cadre des activités de recherche du Pôle Fonderieⁱ de l'Ecole Centrale de Lille, en partenariat avec la Fonderie de la Scarpe à Arras et du Centre Régional des Industries de la Fonderie à Gand (Belgique). Elle a bénéficié de financements du Plan Régional Innovation (PRI) de l'ANVAR Nord-Pas de Calais. Outre Jean-Charles Tissier et moi-même, enseignants chercheurs permanents, cette étude a vu la contribution de quatre élèves ingénieurs EC Lille de troisième année : Thibaut Brière, Yann Grosskost, Jérôme Sadoun, et François-Xavier Lachaussée. Marc Briand, ingénieur développement chez Elexience, a participé à la caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Enfin, François Lesaffre et Bruno Haubreux, techniciens, ont également apporté leur concours.

Je me suis occupé plus particulièrement de la partie caractérisation du comportement dans l'aluminium liquide des matériaux élaborés, de l'étude des mécanismes et de la cinétique de corrosion et de la valorisation scientifique des résultats (congrès, publication). J'ai coencadré les travaux des élèves ingénieurs de 3^{ème} année et ceux de l'ingénieur développement et des techniciens.

L'aluminisation est une technique de protection contre la corrosion des tôles d'acier. Les installations d'aluminisation en continu comportent des rouleaux en acier qui permettent la circulation des tôles dans le bain d'aluminium liquide. Ces rouleaux sont donc constamment plongés dans le métal liquide à environ 690°C et subissent une corrosion continue. Dans le but de réduire les coûts matériaux, l'industriel souhaitait utiliser des rouleaux en fonte à graphite lamellaire. L'objectif de cette étude était alors de comprendre les mécanismes de corrosion de la fonte par l'aluminium liquide à 690°C et d'optimiser sa composition chimique afin de limiter au maximum cette corrosion.

b) Etat de l'art

Réactivité fonte - aluminium liquide

La plupart des fontes étudiées dans la littérature sont des nuances résistant à la corrosion atmosphérique à chaud, donc enrichies en chrome, molybdène ou silicium. Bastien et Daeschner [3] ont étudié le comportement de différentes nuances de fonte et d'acier vis à vis de l'aluminium liquide pour la réalisation de lingotières. Ces matériaux ont subi l'attaque de l'aluminium liquide pendant 8 h et la réactivité de chacun de ces matériaux a été déterminée par pesée. Les pertes de masse des échantillons testés sont présentées Figure 2.

La conclusion principale de cette étude est que les matrices perlitiques (fontes C, H et au Mo) résistent mieux à la corrosion par l'aluminium liquide que les matrices ferritiques (fontes au Cr, malléable et acier). Ces auteurs ont par ailleurs montré que l'utilisation de nuances enrichies au molybdène ou au chrome ne présente aucun intérêt et que c'est la nuance la moins alliée (fonte grise C) qui donne le meilleur résultat.

ⁱ Structure interne à EC Lille, qui gère les équipements et les activités de recherche en élaboration de matériaux métalliques par voie liquide, sous la responsabilité de Jean-Charles Tissier.

A l'opposé, Podrzucki et Kosowski [4] ont montré que la vitesse de corrosion de fontes alliées au chrome par un alliage d'aluminium à 12%ⁱⁱ silicium passe par un minimum avec la teneur en chrome, la teneur optimale étant aux alentours de 2,9%. Ces auteurs ont également étudié l'effet de l'ajout d'aluminium dans la fonte sur sa corrosion et proposent sans trop d'explication une teneur de l'ordre de 4 à 5%.



Figure 2 : corrosion par l'aluminium liquide pendant 8 h des matériaux testés par [3]

Plus récemment, Galkin *et al.* [5] ont étudié la corrosion de fontes grises alliées au chrome (2,65 à 4,25%) et à l'aluminium (2,53 à 6,46%). Il ressort de ce travail que quelle que soit la teneur des éléments d'alliage la vitesse de corrosion par l'aluminium liquide est beaucoup plus faible que pour une fonte non alliée (réduction de plus de 20%). Par contre, la variation avec les teneurs en éléments d'addition ne sont pas vraiment significatives (+/- 2%).

Dans toutes ces études, aucune micrographie n'est présentée et aucune explication n'est fournie sur les mécanismes par ces différents auteurs.

Gatto et Hugony [6] ont, quant à eux, publié une étude sur la corrosion par l'aluminium pur d'acier doux et de fontes enrichies en chrome et aluminium. Ils confirment que les fontes sont beaucoup moins sensibles à cette corrosion que l'acier doux. Cependant, comme Bastien et Daeschner [3], ils ne retrouvent pas les effets bénéfiques escomptés du chrome et de l'aluminium. Par contre, ces auteurs attribuent les différences de comportement observées à la morphologie du graphite. Le meilleur résultat a été obtenu avec des lamelles nombreuses et denses qui ont visiblement un rôle efficace dans le ralentissement de la diffusion du fer vers l'aluminium.

Très récemment, Mountford et Glover [7] ont constaté que des fontes à hautes teneurs en phosphore (jusque 1%) présentaient un comportement remarquable vis à vis de la corrosion par un alliage d'aluminium commercial, mais, là encore, aucune explication n'est donnée. Ces auteurs ont également testé une fonte à 30% Cr et une à 25% Al, toutes les deux beaucoup moins résistantes à ce type de corrosion.

Diagramme fer-aluminium

La réaction entre le fer et l'aluminium conduit conformément au diagramme d'équilibre de la Figure 3 [8] à la formation de différentes phases, par diffusion du fer vers l'aluminium et inversement de l'aluminium dans le fer.

ⁱⁱ Tous les pourcentages donnés dans cette étude sont massiques.

La ferrite (α) évolue progressivement en FeAl et peut contenir à 690°C jusqu'à 33% d'aluminium. Les composés intermétalliques FeAl₂ (48% à 49,5% Al), Fe₂Al₅ (53 et 56% Al) puis FeAl₃ (58 et 61% Al) et enfin l'aluminium saturé en fer (96% Al) constituent les phases en équilibre à cette température.



Figure 3 : diagramme Fer – Aluminium [8]

c) Stratégie

La corrosion de la fonte par l'aluminium liquide résulte principalement de la diffusion du fer vers l'aluminium [4-6, 9]. Elle est provoquée par la différence de potentiel chimique entre la matrice et le bain d'aluminium. Dans le but de limiter cette diffusion, il est possible d'imaginer différents types d'action :

- diminuer le potentiel chimique par un enrichissement de la fonte en aluminium,
- entraver la circulation des atomes par des obstacles :
 - macroscopiques (lamelles de graphite),
 - microscopiques (eutectiques et eutectoïdes),
 - chimiques (éléments d'alliages).

La stratégie mise en place dans l'étude que nous avons menée pour limiter la corrosion consiste à combiner ces différentes modifications de la microstructure de la fonte et d'en évaluer l'efficacité sur la corrosion par l'aluminium liquide à 690°C.

d) Compositions des fontes

Le choix s'est porté sur des nuances de fontes grises lamellaires (FGL) pour obtenir l'effet d'obstacle des lamelles de graphite et également parce qu'elles sont moins chères que les fontes à graphite sphéroïdal. Le silicium, élément habituellement présent en quantité non négligeable dans les fontes, devrait permettre de contrôler la microstructure de la matrice de la fonte (de 100% ferritique à 100% perlitique). Afin de limiter le potentiel chimique entre la fonte et le milieu, les nuances ont été enrichies en aluminium.

Les fontes à l'aluminium

La métallurgie des fontes à l'aluminium est connue depuis les années 70, notamment par les travaux de Defrancq, Van Eeghem et De Sy [10-11]. L'aluminium est un élément graphitisant, qui est généralement substitué au silicium et qui permet d'obtenir des fontes GL de hautes caractéristiques mécaniques [9]. Cependant, Laplanche [12] indique qu'à partir de 5% d'aluminium, ce caractère graphitisant disparaît et l'aptitude de la fonte à former une structure blanche est nette pour des teneurs comprises entre 5 et 15%, tandis qu'au delà de 15% Al, on retrouve de la fonte grise.

L'addition progressive d'aluminium a pour effet de diminuer la part de carbone combiné qui passe par un minimum pour 3% Al et qui permet d'obtenir suivant les cas des structures exemptes de carbures libres ou entièrement perlitiques [9]. En effet, l'ajout de cet élément a pour effet de déplacer le point eutectoïde du diagramme Fe-C vers la droite et vers le haut [12]. A partir de 5%, l'aluminium conduit à la dissociation de la perlite avec la ferrite d'un côté et les carbures de l'autre. Compte tenu de la stratégie définie ci-dessus, ce cas n'est pas idéal, et la teneur en aluminium sera limitée dans notre étude à 5% maximum.

Les caractères α -gène de l'aluminium et du silicium sont ainsi à considérer afin de maîtriser la microstructure de la fonte envisagée.

Les propriétés mécaniques ne sont pas au cœur des préoccupations de cette étude, toutefois en dessous de 8% d'aluminium, la dureté et la résistance mécanique de la fonte semblent tout à fait satisfaisantes [9-12].

L'aluminium ayant une très grande sensibilité à l'oxydation, il est donc important de prendre des précautions dans la réalisation des pièces avec une fonte à l'aluminium, notamment au niveau du système de remplissage du moule.

Le chrome et le phosphore

Comme le montre la bibliographie [3-7], l'effet du chrome sur la résistance de la fonte à la corrosion par l'aluminium est très contesté. Cependant, cet élément est connu pour stabiliser la ferrite et la cémentite de la matrice perlitique.

Les fontes au phosphore sont d'usage très courant [7]. La présence de phosphore, dans des proportions de l'ordre du pour cent, entraîne la formation d'un eutectique phosphoreux très stable.

Ces deux éléments forment des composés très stables dans la matrice de la fonte et il est intéressant d'étudier leur comportement lors de la dissolution de la fonte par l'aluminium liquide.

Stratégie d'étude

Nous avons choisi d'étudier l'effet combiné de l'aluminium, du chrome, du phosphore et du silicium sur la vitesse de corrosion par l'aluminium liquide. Une dizaine de nuances ont été élaborées, mais je ne présenterai ici que les résultats de trois matériaux très différents au niveau de la microstructure : un acier non allié (ANA) et deux fontes GL, l'une à matrice 100% ferritique (FGLF) et l'autre 100% perlitique (FGLP).

e) Dispositif expérimental

Elaboration - Composition

La composition des 3 matériaux utilisés a été déterminée avec un spectromètre à décharge luminescente LECO GDL-850A et est reportée dans le Tableau 1. Les fontes ont été élaborées dans un four à induction de capacité 40 kg et coulées dans des moules en sable. L'acier est une nuance au carbone non alliée commerciale type C38 ou AISI 1030.

Matériau	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Al	%P
ANA	0,37	0,25	0,84	0,043	0,03-	0,02-
FGLF	3,50	4,50	0,22	< 0,001	< 0,001	< 0,05
FGLP	3,71	1,76	0,68	1,14	1,93	0,37

 Tableau 1 : composition chimique des matériaux testés (%pds.)

Echantillons pour mesure de la corrosion

Comme il n'existe pas de test normalisé de corrosion par l'aluminium liquide, la vitesse de corrosion a été évaluée par la méthode spécifique décrite dans la référence [3]. Les échantillons sont des cylindres ($\emptyset = 25$ mm, h = 400 mm) comme schématisé Figure 4. Ils sont constitués de 4 rondelles, 2 pour les observations micrographiques et 2 pour les mesures de pertes de masse. Ces rondelles sont séparées par des parties en graphite pour éviter la réaction des parties latérales avec l'aluminium liquide. Elles sont assemblées par une vis axiale. Trois cylindres de chaque nuance ont été immergés dans un bain de 25 kg d'aluminium liquide à 690°C (+/- 5°C) en même temps. Ils ont été sortis du bain, le premier au bout de 2 h, le second de 8 h et le troisième après 72 h.



Figure 4 : schéma du montage des éprouvettes pour essais de corrosion

Micrographie – microanalyse

Des micrographies en coupe des revêtements formés lors de l'immersion dans l'aluminium liquide ont été observées avec un microscope à balayage Hitachi S-3600N. La microanalyse a été réalisée avec un spectromètre à dispersion d'énergie Thermonoran « Silicon Drift ». Ce système permet de tracer des « lignes de profil » qui donnent l'évolution de la teneur de différents éléments le long d'une ligne choisie sur la micrographie, ainsi que des cartographies par élément chimique.

Mesure de la vitesse de corrosion

Chaque rondelle est nettoyée à l'acétone, séchée au dessiccateur pendant 8 h avant la mesure de sa masse au milligramme avec une balance Mettler. Après la corrosion par l'aluminium liquide, les intermétalliques sont dissous par de la soude à 20°Bé à chaud. La rondelle est ensuite nettoyée à l'acétone, passée au dessiccateur pendant 8 h puis pesée.

f) Résultats et discussion

Cas de l'acier non allié (ANA)

Le revêtement

La Figure 5 présente une micrographie en coupe du revêtement formé sur l'acier en 2 h d'immersion dans l'aluminium liquide. Les intermétalliques sont constitués de Fe_2Al_5 du côté de la matrice et de $FeAl_3$ du côté du bain, ce qui respecte le diagramme d'équilibre (Figure 3). Comme d'autres auteurs dans les mêmes conditions [13-16], on n'observe pas de $FeAl_2$, alors que thermodynamiquement la formation de cette phase est possible [17]. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que sa germination et sa croissance ne sont pas favorisées [16] ou soit par une cinétique très rapide de transformation en une autre phase plus stable. Les épaisseurs de Fe_2Al_5 et de $FeAl_3$ obtenues ont été mesurées à partir de la ligne de profil indiquée sur la micrographie de la Figure 5. Conformément aux observations de [15], la couche de Fe_2Al_5 est plus importante que celle de $FeAl_3$.



Figure 5 : micrographie MEB du revêtement de ANA après 2 h dans Al liquide et profil de composition suivant la flèche

Dans la matrice

Pour des temps de séjour plus longs dans l'aluminium liquide (8 et 72 h), on observe la diffusion de Al dans la matrice. La Figure 6-a montre une coupe du revêtement et de la matrice. En haut, en gris foncé, on trouve l'aluminium solidifié avec de gros cristaux de FeAl₃, en dessous, en gris plus clair, les intermétalliques Fe-Al et en bas, en blanc, la matrice ferreuse. On observe une pénétration sur plusieurs mm de l'aluminium dans la matrice pour former des intermétalliques. Un zoom de cette zone (Figure 7) permet de constater qu'il s'agit d'une succession de phases. Les profils des concentrations en Al, Fe, Si et Mn pour la traversée de ces intermétalliques sont présentés Figure 8. Les résultats de l'analyse des 5 zones traversées sont présentés Tableau 2. Ils indiquent la suite suivante : 1) matrice de ferrite-α, 2) ferrite enrichie en Al, 3) ferrite saturée en Al, 4) FeAl₂, 5) Fe₂Al₅. Cet enchaînement est tout à fait conforme au diagramme d'équilibre (Figure 3). La phase FeAl₂, qui n'est pas présente dans la partie revêtement, est identifiée à l'intérieur de la matrice, là où le fer et l'aluminium ont réagi pour former les intermétalliques. Une hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène peut être la grande vitesse à laquelle se produit la diffusion de l'aluminium dans la matrice. En effet, FeAl₂ n'aurait pas encore eu le temps de se décomposer en Fe₂Al₅. De plus, à cet endroit, c'est le flux de diffusion de l'aluminium dans la matrice qui prédomine alors qu'au niveau du revêtement, le flux de fer vers le bain est plus important. Les chemins de diffusion sont donc assez différents.

On observe également de petits précipités noirs entre les phases 1 et 2, c'est à dire à la limite de saturation de la ferrite en aluminium. Ces précipités, que nous n'avons pas réussi à analyser en raison de leur taille trop petite, pourraient être des carbures d'aluminium ou du graphite. On les observe également à l'interface matrice Fe₂Al₅ au niveau du revêtement ainsi que dans Fe₂Al₅ sous une forme vermiculaire (Figure 6-b). Ils proviendraient de la dissociation de la perlite de l'acier. La graphitisation du carbure de fer est un phénomène assez connu qui peut en théorie se produire à partir de 500°C [18]. Par ailleurs, plusieurs études rapportent la présence de Al₄C₃ lors de la réaction entre aluminium et cémentite ou graphite. Laplanche [19] indique la présence de Al₄C₃ dans la matrice perlitique de fontes à l'aluminium contenant entre 10 et 17% Al. Ces carbures sont sous la forme de complexes (Fe₃C)_x(Al₄C₃)_y qui se dissocient pour donner du graphite quand la teneur en aluminium atteint 15 à 17%. Cet auteur précise que Al₄C₃ se décompose à température ambiante pour donner des fissures (« criques »). Eter *et al.* [20] et Unena *et al.* [21] ont également observé des bâtonnets de Al₄C₃ dans le cadre de l'élaboration de composites Al-C, lors du contact de graphite avec de l'aluminium liquide.



Figure 6 : après 8 h : a) pénétration de Al dans la matrice ; b) précipités à l'interface matrice - revêtement



Figure 7 : micrographie MEB après 72 h dans Al : a) contraste atomique ; b) cartographie en Al



Figure 8 : profil de composition suivant la ligne de la Figure 7-a

Point	Fe	Al	Mn	Si	Formule la plus
	(%pds.)	(%pds)	(%pds)	(%pds)	proche
1	97,3	1,0	1.2	0,9	α-Fe
2	96 à 67	3 à 28	1,1	0,4	α-Fe riche en Al
3	64,7	33,0	1,2	0,4	α-Fe saturée en Al
4	51,0	48,1	0,6	0,3	$FeAl_2$
5	47,1	51,8	0,9	0,2	Fe ₂ Al ₅

Tableau 2 : composition moyenne mesurée par EDS sur les points de la Figure 7 ⁱⁱⁱ

Cas de la fonte à matrice ferritique (FGLF)

La micrographie de la Figure 9 présente l'interface entre la matrice de ferrite et le revêtement formé après 8 h dans l'aluminium liquide. Le profil de composition qui lui est associé montre clairement 3 zones dont les compositions correspondent à la matrice de la FGLF (1), à une ferrite saturée en silicium (2) et à l'intermétallique Fe₂Al₅ (3). Entre les zones 1 et 2, on distingue une lamelle de graphite. On remarque ici que la ferrite saturée en silicium (2) ne contient pas d'aluminium et que le graphite constitue une vraie barrière à la diffusion, ici du silicium, entre (1) et (2). On constate également que le silicium n'est pas soluble dans Fe₂Al₅. En effet, Maitra et Gupta [17,22] indiquent que cet intermétallique contient moins de 2% de Si à 600°C et 800°C. Les résultats présentés sur la Figure 10 concernant une zone d'interface confirment l'enrichissement en silicium de la ferrite et sa faible teneur en aluminium lors de la formation des intermétalliques.

Cette ferrite riche en Si mais ne contenant pas d'Al n'est pas en accord avec le diagramme ternaire FeSiAl (Figure 11) qui indique que le composé α (FeAl) peut contenir à la fois 14% Si et plus de 30% Al. Des auteurs [23] ont pourtant montré que, dans le cas de dépôts minces, les atomes de Fe et Al diffusent simultanément à partir de 500°C. Cependant, on constate après 5 h à 500°C que, du côté de Al, il s'est formé du FeAl à environ 25% Al et, que du côté du Fe, il s'est formé une ferrite « saturée en Al » à 20%, ce qui tend à montrer que

ⁱⁱⁱ La somme peut être différente de 100% car il s'agit de la moyenne de chaque élément sur la zone considérée, sauf pour Al et Fe de la zone 2 où ce sont les valeurs max et min qui sont reportées.

Fe diffuse plus vite dans Al que Al dans Fe. D'autres auteurs [24] indiquent que la diffusion de Fe dans Al commence à 250°C, avant celle de Al dans Fe qui débute à 300°C. Une hypothèse pour expliquer dans notre cas la présence de cette ferrite saturée en Si sans Al est l'absence de diffusion de l'aluminium dans cette phase. Cela signifie que le flux de diffusion est à sens unique, seuls les atomes de fer diffusant vers l'aluminium. Il semble donc que la présence initiale dans la matrice de 4% Si bloque la diffusion de l'aluminium.

Ce comportement est observé sur tout l'interface avec les intermétalliques et, sur la Figure 10, on peut voir que même lorsqu'ils sont entrainés dans le revêtement les domaines de ferrite restent saturés en silicium et exempts d'aluminium.

Gupta [22] a étudié la réaction du fer avec un alliage d'aluminium à 12% Si. Il constate la formation de la phase $Fe(Al_{1-x} Si_x)$ avec une teneur en Si d'environ 12%. Dans ce cas, le silicium présent dans l'aluminium ne joue pas du tout le même rôle que dans notre cas où il est présent dans la matrice ferritique.

On ne trouve pas ici de carbures d'aluminium. Ceci peut s'expliquer, d'une part, par le fait qu'il n'y a pas de carbone dans la matrice constituée de ferrite et, d'autre part, que la formation de Al_4C_3 est affectée par la présence de silicium dans le bain d'aluminium [20].



Figure 9 : après 8 h : a) micrographie MEB ; b) profil de composition suivant la flèche



Figure 10 : après 8 h : a) micrographie MEB b) profil de composition suivant la flèche



Figure 11 : diagramme ternaire aluminium-fer-silicium [17]

Cas de la fonte perlitique (FGLP)

La Figure 12 montre le revêtement formé par l'immersion de la FGLP dans l'aluminium liquide pendant 8 h. On retrouve les phases du diagramme de la Figure 3, sans FeAl₂, comme dans les cas précédents. Le Tableau 3 confirme les compositions des phases suivantes : la matrice (1), Fe₂Al₅ (2), FeAl₃ (3) et de l'aluminium pur (4).



Figure 12 : après 8 h : a) micrographie MEB ; b) cartographie EDS en Al

Tableau 3 : composition	chimique des	phases pointées su	r la Figure	12 (%Pds.)
-------------------------	--------------	--------------------	-------------	------------

Point	Fe	Al	Mn	Si	Cr	Formule proche
1	94,3	2,45	1,29	1,26	0,54	FGLP matrice
2	44,6 à 43,1	50,3 à 55,1	<0,1	3,6 à 0,5	0,5	Fe ₂ Al ₅
3	41,4	54,0 à 64,0	0,6 à 1,2	1,7 à 0,5	0,5 à 0,6	FeAl ₃
4	4,8 à 5,9	92,3 à 94,8	-	0,2 à 0,7	<0,3	Al saturé en fer

On observe la formation d'un liseré fin à l'interface de la matrice et de Fe_2Al_5 (Figure 13). Celui-ci semble être un composé Al-Fe-Si, mais son épaisseur est trop fine pour être

analysée par microanalyse. Cependant, l'analyse d'une zone située plus dans l'intermétallique (Figure 14) confirme l'enrichissement en silicium avec une teneur maximale voisine de 14%, ce qui correspond à la composition du composé τ_1 du diagramme ternaire Al-Fe-Si (Figure 11). D'autre part, sur la cartographie de la Figure 15, on peut observer que cette phase demeure dans les intermétalliques sous la forme de petits îlots.

Ici non plus, comme dans le cas de la fonte ferritique, pas de trace de carbures d'aluminium. Ceci peut être attribué à la très forte teneur en aluminium au niveau du liseré. En effet, Laplanche [19] indique qu'à partir de 17% d'aluminium dans la matrice de la fonte, les carbures se décomposent en graphite et laissent place à une matrice ferrito-perlitique d'autant plus riche en ferrite que la teneur en Al est élevée. Entre 20 et 28% d'aluminium, la matrice est entièrement ferritique. De plus, la présence en teneur élevée de silicium dans le liseré ne favorise pas la formation de carbures d'aluminium [21].



Tableau 4 : composition chimique des phases pointées sur la Figure 13 (%Pds.)

Figure 13 : après 72 h : a) micrographie MEB ; b) profil de concentration Fe, Al et Si suivant la flèche



Figure 14 : après 8 h : a) micrographie MEB ; b) profil de concentration Fe, Al et Si suivant la flèche



Figure 15 : cartographie en Si de la Figure 14 (plus c'est blanc, plus il y a de Si)

Effet du Cr et du P dans la matrice perlitique (FGLP)

Du fait de la présence de chrome et de phosphore dans la composition chimique de la FGLP, on trouve dans la matrice des carbures de chrome et de l'eutectique phosphoreux (Figure 16 et Figure 17). Ces derniers se retrouvent insérés dans le revêtement lors de l'attaque de la matrice par l'aluminium (Figure 18), ce qui prouve leur grande stabilité et leur résistance à la dissolution. Une étude a montré que la diffusion du Cr dans l'intermétallique Fe-Al est beaucoup plus lente que celles de Fe et Al [23]. Ces éléments contribuent donc bien à ralentir le processus global de corrosion de la matrice par l'aluminium liquide.



Figure 16 : carbure de chrome et eutectique phosphoreux à l'interface matrice – intermétallique



Figure 17 : cartographie EDS du Cr (à gauche) et du P (à droite) de la Figure 16



Figure 18 : carbure de chrome dans la zone riche en aluminium : a) micrographie ; b) profil de concentration suivant la flèche

Cinétique de la corrosion par l'aluminium

La Figure 19 présente l'évolution de l'épaisseur globale des intermétalliques en fonction du temps de séjour dans l'aluminium liquide à 690°C. On observe une évolution de type parabolique assez classique pour la formation de couches intermétalliques par diffusion [1]. Cependant, les croissances de l'épaisseur (e) n'obéissent pas toutes à la loi théorique en $e = Kt^n$ avec n = 1/2. Le Tableau 5 présente les paramètres K et n estimés pour les différents matériaux ainsi que le coefficient de corrélation R². Pour la FGLF, le comportement est proche de la théorie, avec n = 0,58. Par contre, en ce qui concerne la FGLP et l'acier, l'évolution de l'épaisseur des intermétalliques est loin du modèle.



Figure 19 : épaisseur des intermétalliques en fonction du temps d'immersion

Tableau 5 : paramètres des cinétiques de croissance des intermétalliques avec une loi de type $e = Kt^n$

Matériau	K	n	R ²
ANA	210	0,27	0,92
FGLF	37	0,58	0,9999
FGLP	93	0,37	0,992

La Figure 20 montre l'évolution de la perte de masse des échantillons en fonction du temps de séjour dans l'aluminium liquide. On constate d'abord que les trois matériaux ont un

comportement assez voisin après 8 h dans l'aluminium liquide à 690°C. Par contre, après 72 h les différences sont nettes. L'acier se corrode beaucoup plus rapidement que les fontes et la matrice perlitique résiste mieux que la matrice ferritique. De plus, la vitesse de corrosion de l'acier évolue linéairement avec le temps, ce qui signifie théoriquement qu'il n'y a pas de limitation de la diffusion. Il semble donc que la couche d'intermétalliques à l'interface ne limite pas la réaction de la matrice avec l'aluminium. Ce comportement est en accord avec les observations que nous avons réalisées à l'interface acier-intermétallique, où c'est l'aluminium qui diffuse très rapidement dans la matrice.



Figure 20 : perte de masse en fonction du temps d'immersion

Pour les fontes, l'évolution de la vitesse de corrosion est plutôt de type parabolique. Ce type d'évolution correspond à un mécanisme où un revêtement d'intermétallique s'oppose à la diffusion des éléments et pour lequel la vitesse de diffusion diminue de façon proportionnelle à la croissance des intermétalliques. Là aussi ce comportement traduit bien le mécanisme de diffusion du fer à travers les intermétalliques Fe-Al constaté sur les micrographies. Ces observations laissent présager à terme une stabilisation des pertes de masse.

Ce n'est pas le cas de l'ensemble des matériaux testés dans le cadre de cette étude, mais les 3 matériaux présentés dans ce mémoire présentent une résistance à la corrosion meilleure que les matériaux testés dans l'étude de Bastien *et al.* [3]. Cependant, notre étude montre que la durée de 8 h choisi par ces auteurs est un peu court pour bien mettre en évidence les différents comportements.

g) Conclusion :

Cette étude met en avant l'effet de la composition chimique et de la microstructure de trois matériaux sur leur comportement vis-à-vis de la corrosion par l'aluminium liquide à 690°C. La vitesse de corrosion de l'acier est la plus grande et évolue de façon linéaire avec le temps. Ce comportement s'explique par le fait que, pour ce matériau, il y a diffusion de l'aluminium dans la matrice ferreuse pour former des intermétalliques. Les fontes présentent une vitesse de corrosion plus faible avec une évolution de type parabolique qui résulte d'un mécanisme où le fer diffuse vers l'aluminium à travers les intermétalliques. Les observations faites à l'interface permettent de confirmer l'effet de barrière des lamelles de graphite sur la diffusion. De plus, des éléments présents en grande quantité dans la matrice, comme le Si, et qui ne diffusent pas dans les intermétalliques, constituent une barrière chimique par leur forte concentration à l'interface. La matrice perlitique enrichie en chrome semble très stable. Finalement, les carbures de chrome et l'eutectique phosphoreux résistent particulièrement bien au phénomène de corrosion par l'aluminium.

3) Effet du vide sur la teneur en carbone dans les aciers inox issus du recyclage

a) Contexte de cette étude

Cette étude a fait l'objet d'un contrat avec la Fonderie de Marly (Valenciennes) et a bénéficié, comme l'étude précédente, des financements du PRI de l'ANVAR. Elle a vu la participation de Stéphanie Dorlencourt du CTIF, de Jean-Jacques Ninin et Francis Radel de la Fonderie de Marly, ainsi que de Jean-Charles Tissier et moi-même pour l'Ecole Centrale de Lille. Le stage de Master 2 Recherche de Mécanique de Jonathan Dairon réalisé en 2004/2005, que j'ai co-encadré, a été mené dans ce cadre.

La réalisation d'une pièce par fonderie nécessite l'élaboration d'environ deux fois plus de matière que ce qu'il faut pour remplir le moule. En effet, en plus de l'empreinte de la pièce, il faut aussi remplir tous les dispositifs d'alimentation et les masselottes. Cette matière ne peut pas être recyclée dans le cas des aciers inox austénitiques, superausténitiques et austéno-ferritiques à très faible teneur en carbone, car, lors du contact avec le moule, la résine qui agglomère le sable se décompose et du carbone diffuse dans l'acier. Il devient alors impossible de respecter des teneurs < 0,030% de carbone, comme stipulé dans la norme NF EN 10283 [2] qui a pour intérêt de définir un *état de pièce* qui garantit des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion minimales. De grandes quantités de matière, riches en éléments coûteux, sont ainsi rendues inutilisables pour le fondeur, qui peut difficilement les valoriser par ailleurs.

Des techniques de décarburation sont aujourd'hui répandues dans la sidérurgie ou la fonderie à grande échelle (R.H., V.T.D., V.O.D., A.O.D. ...^{iv}) et utilisent le vide dans la plupart des cas. Cependant, elles ne peuvent être amorties qu'avec des productions très importantes qui ne sont pas à la portée des P.M.E. de fonderie. Ce projet visait donc d'abord la possibilité de décarburer de petites quantités d'acier liquide (quelques centaines de kg maxi) au coût le plus faible possible, la plupart des fonderies étant aujourd'hui équipées de four à induction, technique économique, rapide et souple pour élaborer un métal.

Le but de ce travail était ainsi de mettre en évidence l'effet du vide sur la décarburation des aciers inox élaborés au four à induction à partir de charges contenant de la matière « contaminée » par le carbone des moules. L'objectif industriel à terme était d'utiliser au moins 40% de matière recyclée.

Outre la possibilité de garantir de basses teneurs en carbone avec une charge contenant des retours, l'utilisation d'un four à induction sous vide devrait permettre de modifier d'autres paramètres définissant *l'état de pièce*. En effet, le taux d'inclusions non-métalliques et les teneurs en gaz résiduels dépendent également de la pression à laquelle est élaboré le métal.

b) Etat de l'art

Une approche bibliographique a permis de cibler les paramètres influents de l'élaboration sur les caractéristiques mécaniques du matériau.

Paramètres d'élaboration affectant les caractéristiques mécaniques

Nous avons cherché, parmi les paramètres d'élaboration, ceux qui sont susceptibles de modifier les propriétés mécaniques à température ambiante, telles que la résistance mécanique Rm, la limite d'élasticité $Rp_{0,2}$, l'allongement à rupture A% ou la résilience Kv. Puis nous avons regardé quels sont ceux qui peuvent être affectés par une élaboration sous vide.

^{iv} Rheinstahl Heraeus, Vacuum Tank Degasser, Vacuum Oxygen Decarburization, Argon Oxygen Decarburization ...

Les paramètres suivants ont été identifiés :

- le taux de ferrite [25]. Il induit une élévation sensible de la limite d'élasticité au détriment de la résilience (pour des teneurs supérieures à 50%) et de l'allongement,

– les précipitations de phases (phase σ , carbures...) [25,26]. Elles fragilisent la structure et affectent la résilience,

- la taille de grain de ferrite primaire [26], qui détermine la microstructure finale,

- la composition chimique [26,27]. Les éléments d'alliages ont un rôle prépondérant sur la quantité d'austénite et de ferrite du fait de leur caractère alphagène ou gammagène. Le carbone et l'azote, en solution solide d'insertion, renforcent les structures qu'elles soient austénitiques ou ferritiques. Dans le cas de l'azote, la limite d'élasticité est augmentée sans nuire à la ténacité et le tenue en fatigue est améliorée [28].

- les teneurs en gaz dissous (N, O) [27], qui peuvent conduire à des soufflures,

- la propreté inclusionnaire [26,29]. Les inclusions agissent par leur taux de présence et leur forme (globulaire, polyédrique, en grappe...). Par exemple, les formes angulaires sont favorables à l'amorçage de fissures tandis que les formes globulaires interviennent peu sur les caractéristiques mécaniques et vont, par suite, être recherchées.

Parmi ces paramètres déterminés par les conditions de fabrication, seules les teneurs en inclusions, en carbone et en gaz résiduels sont susceptibles d'être directement influencées par l'utilisation du vide. La Figure 21 résume cette analyse et le Tableau 6 présente les effets potentiels d'une augmentation de chacun des paramètres. De façon indirecte, par modification de la composition chimique et du rapport des éléments alphagènes ou gammagènes, la mise sous vide peut jouer de façon complémentaire sur la balance austénite/ferrite.



Figure 21 : paramètres non-contrôlables et contrôlables par la mise sous vide. Principales influences sur les caractéristiques mécaniques

Paramètre P	Si P augmente alors	Effet des conditions de fabrication sur P	Effet du vide sur P
Taux de ferrite	Rp _{0,2} א א ש Kv ש	Balance des éléments α -gènes (Cr, Si, Mo) et γ -gènes (Ni, C, N, Mn, Cu) + vitesse de refroidissement	-
Précipitation %A 🖬 de phases Kv 🖬		Conditions de solidification Traitement thermique	-
Taille de grain primaire de ferrite	אר A% Rm ר	Conditions de solidification	-
Composition chimique	Dépend de l'élément	Charge, injection O,N	-
Teneur en carbone	Rp _{0,2} 7	Charge	Extraction
Teneur en Azote	Rp _{0,2} ⊅	Charge, injection O,N	Extraction
Teneur en inclusions	אע A Kv א	Charge, injection O,N	Diminution

Tableau 6 : propriétés mécaniques et état de la pièce

Les facteurs maîtrisables par une technique de mise sous vide

Les inclusions

Lors de l'élaboration d'un acier, l'oxygène est très soluble en phase liquide. En effet, il se dissout jusqu'à une teneur de 0,23% en masse dans le fer pur à 1600°C. Par contre, il n'est pratiquement pas soluble dans l'acier solide (0,003% dans le fer à 1300°C) [29]. C'est pourquoi, lors du refroidissement des pièces moulées, il va apparaître des porosités gazeuses, encore appelées soufflures ou piqûres, par combinaison de cet oxygène avec le carbone (formation de monoxyde de carbone, emprisonné dans la pièce lors de la solidification).

Afin de résoudre ce problème, on ajoute, avant de couler la pièce, des éléments très avides d'oxygène comme le silicium, l'aluminium ou encore le titane. Cette opération s'appelle le calmage. Ces éléments captent l'oxygène pour former des oxydes solides ou liquides qui préviendront l'acier du dégagement gazeux indiqué précédemment. En effet, en observant le diagramme d'Ellingham (Figure 22), ces éléments apparaissent clairement plus oxydables que le fer et le carbone aux températures de solidification. Normalement, les oxydes formés lors de l'opération de calmage surnagent à la surface du bain de métal liquide et sont enlevés lors d'opérations de décrassage. Cependant, des oxydes peuvent rester dans le matériau et constituer des inclusions.

En traitant l'acier sous vide, il est possible de diminuer la teneur en oxygène total dans le bain, donc de limiter la formation d'inclusions lors du calmage.



Figure 22 : diagramme d'Ellingham [26]

Le carbone

Pour ne pas connaître de problèmes de corrosion intergranulaire localisée, il est communément admis [30] que la teneur en carbone doit être inférieure à 0,03% dans les aciers austénitiques (Figure 23). Les normes fixent cette même limite pour un grand nombre d'aciers superduplex.



Figure 23 : domaines de sensibilisation à la corrosion intergranulaire des aciers austénitiques en fonction de la teneur en carbone [30]

Par contre, d'un point de vue mécanique, les investigations déjà menées en rapport avec les caractéristiques mécaniques et le taux de carbone portent sur des teneurs beaucoup plus élevées. La Figure 24 présente les effets de différents éléments sur la limite d'élasticité. Les additions d'azote et de carbone sont prédominantes dans la modification des caractéristiques mécaniques du matériau.



Figure 24 : effet d'éléments d'addition sur la limite d'élasticité de la structure austénitique [27]

Le carbone peut être extrait sous vide (décarburation sous vide) par diminution de la pression partielle de monoxyde de carbone dans l'enceinte, suivant la réaction :

$$C(Fe) + O(Fe) = CO(g)$$

où A(Fe) représente un composé A sous sa forme dissoute dans l'acier, et A(g) représente le composé A sous sa forme gazeuse.

Les teneurs en gaz dissous

Par abaissement de la pression de l'atmosphère, les gaz dissous (O, N, H) vont tous pouvoir être extraits, soit directement par une réaction du type : $2 A(Fe) = A_2(g)$, soit par combinaison avec d'autres éléments, comme par exemple dans le cas de l'oxygène avec le carbone : C(Fe) + O(Fe) = CO(g).

L'azote

Les procédés industriels de décarburation donnent la possibilité de brasser le bain liquide avec différents gaz, et en particulier avec de l'azote. Ce dernier est souvent bénéfique pour améliorer les caractéristiques mécaniques et éviter la ségrégation des éléments, ce qui améliore la protection contre la corrosion uniforme.

Le rôle de l'azote, outre son aspect gammagène, pour les aciers austénitiques, superausténitiques, duplex et superduplex a été bien étudié et identifié. En effet, il permet :

- d'affiner le grain primaire de ferrite [27], donc d'augmenter la limite d'élasticité (Figure 25) et l'allongement à rupture,

- de renforcer l'austénite [27], donc d'augmenter la limite de rupture comme décrit également Figure 24,

– de retarder l'apparition de précipitations néfastes, du point de vue des propriétés mécaniques [28] et de la résistance à la corrosion (σ , carbures...) [26], mentionnée Figure 26.

La teneur en azote doit cependant être suffisamment corrélée avec l'addition d'agents désoxydants. En effet, ceux-ci peuvent parfois former des nitrures fragilisants s'ils sont en excès, comme par exemple avec l'aluminium [29] par la réaction : Al (Fe) + N (Fe) = <AlN> avec les mêmes symboles que pour la réaction précédente du carbone et où A<Fe> représente un composé A sous sa forme solide.



Figure 25 : azote et taux de ferrite : effet sur les caractéristiques mécaniques de l'acier austénitique [27]



Figure 26 : effet de l'azote sur la précipitation des phases nuisibles (σ, carbures...) du point de vue de la corrosion sur un acier moulé superausténitique à 20% de Cr , 24% de Ni, 6,5% de Mo [26]

L'oxygène et l'hydrogène

L'hydrogène, en faible teneur dans les nuances étudiées (< 5 ppm), n'a semble-t-il pas de répercussion sur les caractéristiques mécaniques dans les conditions normales d'utilisation en pression et en température. Tout au moins, la littérature n'en mentionne pas les effets.

En ce qui concerne l'oxygène, aucune étude ne met en avant ses conséquences tant que sa teneur est inférieure à la limite de solubilité. Cet élément n'intervient que dans le cadre de la formation des inclusions ou des soufflures/piqûres si l'acier n'est pas correctement calmé.

Balance austénite/ferrite

La balance austénite/ferrite dépend des quantités relatives en éléments alphagènes et gamagènes. Parmi les éléments gamagènes, on trouve le carbone et l'azote aux premiers rangs (Tableau 6). Donc la modification de la teneur de ces éléments par la mise sous vide affecte forcément la balance austénite/ferrite. Marie-Thérèse Léger [25] a présenté les effets du taux de ferrite sur différentes propriétés mécaniques (Re, Rm, A%, KV, dureté) des inox. Les figures 2 à 5 présentent les évolutions de ces caractéristiques en fonction du taux de ferrite. Globalement, une augmentation du taux de ferrite entraine une augmentation sensible des limites d'élasticité ($Rp_{0,2}$) et de rupture (Rm), réduit l'allongement à rupture (A%) et la résilience (KV).



Figure 29 : influence du taux de ferrite sur l'allongement à rupture [25]

Figure 30 : influence du taux de ferrite sur la dureté et le rapport Rp_{0,2}/Rm [8]

Conclusion

La littérature fait ressortir plusieurs paramètres susceptibles de modifier sensiblement les caractéristiques mécaniques d'un acier austéno-ferritique. Ceux-ci peuvent être différenciés selon leur possibilité d'être maîtrisés par une mise sous vide ou non. Les facteurs maîtrisables par le vide sont la propreté inclusionnaire, la teneur en gaz résiduels (N, O), la teneur en carbone et de façon indirecte, la balance austénite/ferrite.

La balance austénite/ferrite et l'azote constituent les paramètres essentiels à contrôler dans le cadre d'une élaboration d'un acier austéno-ferritique, à l'air comme sous vide. C'est la composition chimique qui détermine la première, notamment la balance entre éléments alphagènes et gammagènes. Parmi ces éléments, le carbone et le chrome sont ceux dont l'oxydation peut être notablement influencée par le vide. Par ailleurs, l'effet du renforcement à l'azote est indéniable et, en visant la fourchette haute de la norme, il permet d'atteindre très largement les caractéristiques mécaniques demandées.

c) Modélisation

Afin de montrer l'effet d'une mise sous vide du métal liquide sur les teneurs en carbone, chrome et azote, la modélisation des équilibres thermodynamiques en fonction de la pression et du temps a été réalisée.

La mécanique des fluides et les cinétiques de réaction sont propres à chaque installation de décarburation sous vide. Par contre, les phénomènes thermodynamiques qui déterminent le point d'équilibre restent les mêmes. C'est pourquoi nous avons séparé la modélisation en deux parties avec, d'une part, l'aspect thermodynamique pour aboutir à des résultats ne dépendant pas des installations mais uniquement des conditions de température et de pression et, d'autre part, des aspects cinétiques nécessitant de poser des hypothèses relatives au moyen mis en œuvre.

Description thermodynamique

Le système à modéliser est un bain d'acier, sur lequel flottent éventuellement des oxydes, et son atmosphère environnante (P, T), comme présenté Figure 31.



Figure 31 : schéma de l'installation (four à induction, enceinte sous vide)

Le Tableau 7 présente les équations des réactions de décarburation, de formation d'oxydes et de dénitruration, pouvant avoir lieu dans le cas de la nuance étudiée ainsi que leurs enthalpies libres. Dans ces équations, les éléments entre parenthèses () sont à l'état liquide (état de référence : liquide pur), les éléments entre crochets <> sont à l'état solide (état de référence : solide pur), les éléments entre crochets [] sont dissous dans l'acier (état de référence : composé dissous à 1 % massique) et les éléments sans indications sont à l'état gazeux (état de référence : 1 bar).

N° de réaction	Réaction	Enthalpie libre de réaction (en J mol ⁻¹)
(1)	[C] + [O] = CO	$\Delta_{\rm r}G_1^{\circ} = -22180 - 38,25.{\rm T}$
(2)	2 [Cr] + 3 [O] = $\langle Cr_2O_3 \rangle$	$\Delta_{\rm r} {\rm G_2}^\circ = -780\ 000 + 340.{\rm T}$
(3)	$2 [A1] + 3 [O] = \langle Al_2O_3 \rangle$	$\Delta_{\rm r}G_3^{\circ} = -1\ 209\ 500 + 391,4.{\rm T}$
(4)	[Si] + 2 [O] = <sio<sub>2></sio<sub>	$\Delta_{\rm r} {\rm G_4}^{\circ} = -594 \ 400 + 230.{\rm T}$
(5)	[Mn] + [O] = (MnO)	$\Delta_{\rm r}G_5^{\circ} = -245250 + 108,74.{\rm T}$
(6)	$[N] = \frac{1}{2} N_2$	$\Delta_r G_6^{\circ} = -8230 - 21,24.T$

Tableau 7 : principales réactions dans un acier inoxydable et leurs enthalpies libres [31]

Calcul de la teneur en carbone dissous à l'équilibre

La constante thermodynamique de la réaction (1) est donnée par :

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^0}{R \cdot T}\right) = \frac{P_{CO}}{a_C \cdot a_O}$$

Dans cette relation, P_{CO} est la pression partielle de CO (en bar), a_X l'activité du composé X dissous dans le bain d'acier (en %), T la température (en K) et R la constante des gaz parfaits (8,3145 J.K⁻¹.mol⁻¹).

Par ailleurs, l'activité du carbone s'exprime par : $a_C = \gamma_C \cdot [\%C]$ avec $\gamma_C = 10^{\left(\left(-\frac{59,2}{T}+0.012\right)\left[\%Cr\right] + \left(\frac{36,2}{T}-0.006\right)\left[\%Ni\right]\right)}$ [31] où [%X] est la teneur en X dissous dans le bain (en %).

On en déduit alors le pourcentage de carbone dissous dans le bain à l'équilibre thermodynamique :

$$[\%C] = \frac{P_{CO}}{K_1 \cdot \gamma_C \cdot a_O}$$
(A)

D'après l'équation (A), il est possible d'évaluer la teneur en carbone à l'équilibre en connaissant la composition du bain, la pression partielle de CO et la température d'élaboration, à condition de calculer l'activité en oxygène.

Calcul de l'activité en oxygène

L'activité de l'oxygène dans le bain est pilotée par les oxydes surnageant à sa surface et respecte, si les réactions ont lieu, les équations suivantes :

$$K_{2} = \exp\left(\frac{-\Delta_{r}G_{2}^{0}}{R \cdot T}\right) = \frac{a_{Cr_{2}O_{3}}}{a_{Cr}^{2} \cdot a_{O}^{3}}$$
(B)

$$K_{3} = \exp\left(\frac{-\Delta_{r}G_{3}^{0}}{R \cdot T}\right) = \frac{a_{Al_{2}O_{3}}}{a_{Al}^{2} \cdot a_{O}^{3}}$$
(C)

$$K_4 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_4^0}{R \cdot T}\right) = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_O^2}$$
(D)

$$K_5 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_5^0}{R \cdot T}\right) = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O}$$
(E)

L'activité (a_x) d'un élément X dissous dans le bain est donnée par une équation de la forme $a_x = \gamma_x \cdot [\% X]$, qui ne dépend que de la composition chimique du bain et de la température d'élaboration. Par conséquent, a_{Cr} , a_{Al} , a_{Si} et a_{Mn} sont des valeurs déterminées. Pourtant, pour déterminer l'activité de l'oxygène, il faut que les quatre équations (B) à (E) donnent un seul et même résultat pour a_0 .

Selon la nature des oxydes formés, plusieurs cas peuvent intervenir :

- Cas 1 : Les oxydes sont non-miscibles et vont apparaître sous forme de phases pures. Leurs activités sont égales à 1. Dans un tel cas, les considérations de stabilité thermodynamique imposent que seule l'équation donnant la plus faible activité d'oxygène s'applique.

- Cas 2 : Les oxydes sont miscibles. Leurs activités dépendent de leur teneur dans la phase d'oxydes formée, si bien qu'il existe une relation liant les activités des oxydes entre eux. Cette relation est le plus souvent implicite, sous forme d'un diagramme dit d'activité. Elle constitue une cinquième équation complétant le système (B) à (E). Les inconnues à considérer ne sont alors plus seulement a_0 mais aussi $a_{Cr_2O_3}$, $a_{Al_2O_3}$, a_{SiO_2} et a_{MnO} . On aboutit à un système de cinq équations à cinq inconnues où il est possible de déterminer a_0 .

- Cas 3 : Les oxydes forment plusieurs phases (non-miscibles) d'oxydes miscibles entre eux. Les phénomènes relatifs à ce qui se passe à l'intérieur de chaque phase sont décrits par le cas 2 alors que les phénomènes entre phases sont décrits par le cas 1.

– Cas 4 : Il existe des composés définis (par exemple $Cr_2O_3 \bullet MnO$). Il ne faut dans ce cas plus considérer les équations de formation des phases pures ((B) à (E)) mais celles des phases composées.

Pour les compositions étudiées, une analyse à la microsonde montre que les oxydes formés sont du type solution solide de Cr_2O_3 avec d'autres oxydes (cas 2, où les équations (B) à (E) permettent toutes de calculer a_o). Par conséquent, l'activité de l'oxygène, qui se déduit par exemple de l'équation (B), peut s'écrire :

$$a_{O} = \sqrt[3]{\frac{a_{Cr_{2}O_{3}}}{K_{2} \cdot a_{Cr}^{2}}} = \sqrt[3]{\frac{a_{Cr_{2}O_{3}}}{K_{2} \cdot [\% Cr]^{2}}}$$
(F)

avec $a_{Cr} = [\% Cr]$ et $a_{Cr_2O_3}$ sensiblement inférieure à 1.

Diagramme de prédominance de l'oxydation

L'expression de l'activité de l'oxygène donnée par l'expression (F) permet de relier directement les conditions d'oxydation du chrome (que l'on veut éviter) avec celles du carbone (que l'on veut favoriser). En effet, en combinant les équations (A) et (F), on aboutit à l'expression du [%C] lorsque les réactions d'oxydation du chrome et du carbone ont lieu simultanément :

$$[\%C] = \frac{P_{CO} \cdot \sqrt[3]{K_2} \cdot [\%Cr]^2}{K_1 \cdot \gamma_C \cdot \sqrt[3]{a_{Cr_2O_3}}}$$
(G)

Ces équations nous permettent de tracer un diagramme reprenant ces domaines d'oxydation pour éviter au maximum les pertes de chrome en fonction de la composition chimique initiale, de la température et de la pression partielle de CO (Figure 32). L'oxydation

du carbone (domaine de protection du chrome sur la Figure 32) se produit dans le cas où la teneur en carbone de l'équilibre, calculée par (G), est plus petite que celle du métal liquide. Sinon, c'est l'oxydation du chrome (zone supérieure Figure 32) qui a lieu. Il est évident que plus la température du bain est élevée, moins le vide doit être poussé pour rester dans des conditions favorables à l'oxydation du carbone sans oxyder le chrome. Il est donc possible thermodynamiquement de trouver des conditions opératoires dépendant de la composition chimique du métal donné afin d'oxyder le carbone tout en préservant les éléments d'alliage et en réduisant la formation d'inclusions.



Figure 32 : conditions finales privilégiées de température et de pression pour opérer une décarburation à 0,030 % de C d'un acier à 25 % Cr - 5% Ni (a_{Cr203} = 0,7)

Dégazage d'azote

Pour les nuances contenant de l'azote, compte tenu de son effet important sur les propriétés mécaniques, il est intéressant de pouvoir estimer les pertes en cet élément dues à la mise sous vide. La relation suivante a été préférée à l'équation (6) du tableau 2 pour sa plus grande précision [31] :

$$\log\left(\frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}}\right) = -\left(1,28 + \frac{1467,6}{T}\right) - \left[\begin{pmatrix}0,0694 - \frac{185,45}{T}\end{pmatrix} \cdot ([\%Cr] - 20) + \left(-0,0344 + \frac{49,89}{T}\right) \cdot [\%Mo] + \left(-0,0371 + \frac{86,569}{T}\right) \cdot [\%Ni] + \left(0,0701 - \frac{155,68}{T}\right) \cdot [\%Mn] \right]$$
(F)

L'emploi de cette formule dans le cas d'un acier GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 à 0,13% d'azote montre que ce dernier est susceptible d'être extrait d'un bain à 1700°C pour des pressions inférieures à 100 mbar. Par conséquent, si le rôle bénéfique de cet élément est recherché, l'ajout d'azote au bain se fera préférentiellement après le traitement sous vide.
Conclusion sur les aspects thermodynamiques

La description thermodynamique permet d'aboutir à des conditions de température et de pression finales qu'il est impératif d'atteindre pour oxyder le carbone tout en conservant le chrome. Par ailleurs, elle soulève le problème du dégazage en azote qu'il est important de considérer pour les nuances qui en contiennent. Enfin, en maîtrisant un nombre de paramètres d'élaboration assez restreint, à savoir la température et la pression, il est démontré que le taux de carbone peut être contrôlé.

Considérations cinétiques

La description thermodynamique permet de mettre en avant les conditions impératives dans lesquelles il faut se placer pour effectuer la décarburation et donne le taux de carbone qu'il est possible d'atteindre en fin de traitement. Cependant, elle ne permet pas d'estimer la durée de ce traitement, ce que nous proposons de présenter dans cette partie.

Phénoménologie

La cinétique d'une réaction est conditionnée par le phénomène le plus lent. Dans le cas de la réaction de décarburation, les quatre phénomènes qui se produisent lors de la réaction de dégagement de monoxyde de carbone, schématisés sur la Figure 33, sont :

- la diffusion du carbone dans le bain jusqu'au site réactionnel,
- la diffusion de l'oxygène dans le bain jusqu'au site réactionnel,
- la formation du monoxyde de carbone,

- le transfert du monoxyde de carbone formé depuis le bain vers l'atmosphère environnante.



Figure 33 : mécanisme cinétique de la réaction de décarburation

Modèle cinétique

Quelques modèles existent pour décrire le phénomène de décarburation dans des cuves sous vide [32-37], chacun s'appuyant sur une hypothèse différente de mécanisme dominant et s'appliquant à des procédés différents.

Le modèle de K. Harashima *et al.* [32] semble bien décrire ce qui se passe dans des fours à induction moyenne fréquence (3-4 kHz) contenant un bain d'acier inoxydable [32,33]. Il est notamment bien adapté à celui utilisé dans notre étude même si les conditions opératoires diffèrent légèrement. Il est basé sur l'hypothèse que la réaction de formation du monoxyde de carbone est celle qui pilote la cinétique.

La décarburation est une réaction du premier ordre par rapport au carbone, c'est à dire que la cinétique est régie par une loi de la forme :

 $\frac{d[\%C]}{dt} = k \cdot \left([\%C] - [\%C]_{équilibre} \right) \text{ où } k \text{ (en } s^{-1} \text{) est la constante apparente de } dt$

décarburation.

Les auteurs aboutissent à une formule permettant d'estimer la constante cinétique apparente à $1600^\circ C$:

$$k = \frac{A}{V} \cdot \frac{0.4 \cdot a_o}{(1 + 161 \cdot a_o + 54.5 \cdot a_s)^2}$$

avec : A : Aire de la surface du bain (en m^2), V : Volume d'acier à décarburer (en m^3).

Un exemple d'évolution dans le temps de la teneur en carbone lorsqu'une pression partielle de monoxyde de carbone constante est imposée, dans des conditions industrielles vraisemblables, est donnée Figure 34. Il apparaît alors que la durée d'extraction du monoxyde de carbone est de l'ordre de la dizaine de minutes.



Figure 34 : évolution théorique de la teneur en carbone pour Pco = 0,015 bar ; T = $1600^{\circ}C$; [%S] = 0% ; [%C]_{initial} = 0,070% ; A/V = 5 m⁻¹

Conclusion sur la simulation

Les résultats de la simulation du passage sous vide d'une charge liquide d'acier inox permettent de définir à partir de la composition chimique de départ les paramètres opératoires et le temps nécessaire à respecter pour le traitement de décarburation. Dans les paragraphes suivants, nous montrerons la validation expérimentale de ces calculs, lors de plusieurs opérations de fusion conduites au sein de notre laboratoire.

d) Dispositif expérimental

Le dispositif de fusion du Pôle Fonderie de l'Ecole Centrale de Lille est modulaire et permet de fondre et de couler aussi bien à l'atmosphère que sous pression réduite. Sa capacité est de 25 kg d'acier et sa puissance de chauffage maximale de 6 kW. L'enceinte étanche à double paroi refroidie à l'eau peut accueillir un moule cubique de 500 mm d'arête. Elle se compose de trois parties : une fixe, contenant le creuset, et deux mobiles (Figure 35) ; elle est instrumentée pour la mesure de la pression en continu.

Le système de pompage (pompe à palettes + roots) permet d'atteindre des pressions de l'ordre du millibar en quelques minutes dans l'enceinte. Le prélèvement de gaz s'effectue en sortie des moyens de pompage comme schématisé Figure 36. Cet emplacement garantit un fonctionnement correct de leurs systèmes de prélèvement et une mesure représentative de la quantité des gaz présents dans l'enceinte.

L'évolution de la teneur des gaz a été suivie lors de la réalisation des essais par le système d'analyse par infrarouge de CTIF qui quantifie les teneurs en O_2 (de 0 à 100%), CO et CO_2 (de 0 à 35% chacun) des gaz prélevés et d'un spectromètre de masse Omnstar, gracieusement prêté par Pfeiffer Vacuum, qui donne l'analyse exhaustive et qualitative des gaz.





Figure 36 : schéma de l'installation de pompage et lieu de prélèvement des gaz

Figure 35 : moyen d'élaboration de l'Ecole Centrale de Lille

L'activité en oxygène dans le bain a été déterminée à l'aide du système de mesure Celox® de Heraeus-Electronite. Des médailles et des barreaux ont été prélevés et refroidis rapidement grâce au système de prélèvement Samp-O-Line® de Heraeus-Electronite. La composition en éléments d'alliages a été déterminée sur les médailles par fluorescence X. Les teneurs en carbone, soufre, oxygène total et azote total, ont quant à elles été évaluées sur les tubes par :

- détection infrarouge après combustion pour le carbone et le soufre,
- absorption infrarouge après fusion réductrice pour l'oxygène,
- conductibilité thermique après fusion réductrice pour l'azote.

e) Résultats

Lors des traitements sous vide, quatre aspects ont principalement été examinés :

- les dégagements gazeux,
- les explosions de bulles,
- le taux de décarburation et les pertes en chrome,
- le temps de traitement.

L'efficacité du traitement par le vide vis-à-vis de l'amélioration de la qualité des aciers moulés a été considérée sous deux points de vue :

– la tenue à la corrosion intergranulaire,

- les caractéristiques mécaniques (Rm, Rp_{0,2}, A%, K_V).

Les phases de la descente sous vide

L'utilisation du vide pour traiter un acier se fait dans le but d'ôter le carbone sous forme de monoxyde, conformément aux lois de la thermodynamique. Cependant, la réalisation pratique de cette opération révèle la complexité du phénomène. Lors de la descente

en pression, les mesures de la composition du gaz ont permis de distinguer trois étapes de dégazage (Figure 37) :

- Phase 1 : aucun dégagement gazeux,
- **Phase 2** : faible dégagement de CO et de CO₂,
- Phase 3 : dégagement très important de CO, dont le début est facilement repérable par un point d'inflexion sur la courbe de teneur relative à ce gaz.



Figure 37 : évolution des teneurs en gaz et de la pression dans l'enceinte (analyseur infra-rouge CTIF)

Lors de la descente en vide, pour des pressions comprises entre 100 et 200 mbar selon la fusion, la formation et l'explosion de bulles de forte taille à la surface du bain ont été systématiquement observées. Si la descente en pression est trop brutale, les explosions sont violentes et sont à l'origine d'importantes éclaboussures de métal dans l'enceinte.

L'apparition de ces bulles occasionne les premiers dégagements de CO et CO_2 repérés sur les analyses gazeuses et coïncide avec le début de la phase 2. Les éclatements de bulles se poursuivent en début de phase 3, avec une fréquence de plus en plus faible, pour faire place à un régime de micro-bulles à la surface du bain.

Teneurs en carbone et en chrome

L'ensemble des résultats concernant le taux de décarburation et les pertes en chrome est reporté dans le Tableau 8 pour différentes coulées, contenant plus ou moins d'inox recyclé (retours), toutes traitées sous vide. Les valeurs indiquées sont celles obtenues sur les médailles prélevées dans le métal liquide, sauf indication contraire précisée par le symbole (***).

Le taux de carbone, dont la valeur initiale dépend de la quantité et de la qualité des retours, a été diminué en moyenne de plus de 60%. Par ailleurs, les pertes en chrome calculées sont faibles puisqu'elles sont le plus souvent inférieures à 2%.

En conséquence, les expériences montrent qu'il est possible non seulement de décarburer sous vide mais aussi de préserver le chrome d'une oxydation importante. En outre, couler à l'air immédiatement après traitement ou couler sous vide aboutit à des résultats comparables en ce qui concerne la décarburation et la préservation du chrome.

Conditions de fabrication		$%C_{initial}$	$%C_{\text{final}}$	Taux de décarburation [*]	%Cr _{initial}	%Cr _{final}	Pertes chrome ^{**}	Repère fusion
	Coulée à l'air d'un lingot 70 % de retours + ajout de carbone	0,072	0,029	60 %	24,7	23,5	4,9 %	А
/ide	Coulée à l'air d'un lingot 40 % de retours	0,065	0,014	78 %	25,9	25,6	1,2 %	В
Traitement sous v	Coulée à l'air d'un barreau 70 % de retours	0,046	$0,\!011\\0,\!017^{***}$	76 % 63 %	25,5	25,5	0 %	С
	Coulée à l'air d'une pièce 70 % de retours	0,055	0,024	56 %	25,7	25,1	2,3 %	D
	Coulée sous vide d'un barreau 70 % de retours	0,099	0,032***	68 %	25,3	24,9***	1,6 %	Е
	Coulée sous vide d'une pièce (+ un barreau) 70 % de retours	0,036	0,019***	47 %	25,8	25,4***	1,6 %	F

Tableau 8 : évaluation du taux de décarburation et des pertes en chrome

* Le taux de décarburation s'exprime (en %) par $\tau = 100 \% \cdot \frac{\% C_{initial} - \% C_{final}}{\% C_{initial}}$

$$%C_{initial}$$

 $%Cr_{initial} - %Cr_{fin}$

Les pertes en chrome s'expriment (en %) par
$$\alpha = 100 \% \cdot \frac{\sqrt{C} Cr_{initial}}{\% Cr_{initial}}$$

*** Valeurs mesurées sur barreau (teneur en carbone supérieure à celle mesurée sur médaille).

Le temps de traitement

**

La durée de traitement sous vide est issue de l'addition des temps des 3 phases préalablement définies :

- la phase 1 consiste à descendre la pression de l'enceinte à un niveau tel que les premières explosions gazeuses apparaissent. Elle peut être la plus courte possible car elle n'induit pas de dégazage efficace et n'occasionne pas de turbulences au niveau du bain. Dans le cadre des expériences, elle a pu être réduite à moins de 6 minutes,

- la phase 2 a une durée conditionnée par les explosions de bulles, ce qui induit un temps de descente en vide non négligeable qui se situe entre 5 et 12 minutes dans le cas des essais,

– la phase 3 est celle de l'extraction massive du carbone. La descente en vide, toujours progressive en raison des problèmes de bulles, doit permettre d'atteindre les conditions de pression finales définies par la thermodynamique. Pour l'installation utilisée, il a été empiriquement déterminé que ce temps d'extraction doit être supérieur à 10 minutes pour atteindre un taux de carbone inférieur aux exigences normatives et qu'un prolongement au-delà de 15 minutes n'apporte pas de décarburation supplémentaire significative, comme le montre la Figure 38.

La durée globale d'un traitement sous vide efficace peut donc être évaluée à 25/30 minutes dans le cadre des essais en laboratoire.



Figure 38 : évolution de la teneur en carbone en fonction du temps d'extraction (phase 3) de différentes fusions réalisées à l'Ecole Centrale de Lille

Propriétés d'usage

La tenue à la corrosion intergranulaire

Intérêt même de la réduction du taux de carbone, la tenue à la corrosion intergranulaire a été comparée entre les pièces élaborées à l'air libre et celles élaborées sous vide. L'aptitude à résister à la corrosion a été déterminée en utilisant la norme NF EN ISO 3651-1 [38], sur barreaux hypertrempés.

Les résultats de ces essais sont des vitesses de corrosion exprimées en g.m⁻².h⁻¹. Les moyennes de ces valeurs sont reportées dans le Tableau 9.

Repère fusion	Conditions d'élaboration	Carbone final (en %)	Vitesse moyenne de corrosion (en g.m ⁻² .h ⁻¹)
Référence industrielle	Pas de vide, coulée à l'air 40 % de retours	0,041	0,26
Référence Laboratoire	Pas de vide, coulée à l'air 40 % de retours	0,057	0,25
С	Traitement sous vide, coulée à l'air 70 % de retours	0,017	0,15
Ε	Traitement + coulée sous vide 70 % de retours	0,032	0,16
F	Traitement + coulée sous vide 70 % de retours	0,019	0,18

Tableau 9 : vitesses de corrosion intergranulaire et taux de carbone final pour différentes élaborations, à l'air ou sous vide

La décarburation sous vide permet l'obtention d'un taux de carbone sur pièce finale plus faible qu'une élaboration à l'air, ce qui induit une diminution de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des pièces fabriquées. Les taux de retours peuvent ainsi être beaucoup plus importants (70% au lieu de 40%), sans risque d'affecter la sensibilité à la corrosion.

Les caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques ont été quantifiées sur des barreaux hypertrempés de manière à comparer les performances des différents modes d'élaboration (traitement sous vide ou non, coulée à l'air ou sous vide). Les résultats des essais mécaniques ainsi qu'un rappel des exigences de la norme NF EN 10283 sont mentionnés dans le Tableau 10.

Repère fusion	Conditions d'élaboration	A% (%)	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	K _V (J)
Référence industrielle	<i>Référence conditions industrielles</i> Pas de vide, coulée à l'air 40 % de retours	30,0	502	743	121,5
Référence Laboratoire	<i>Référence conditions laboratoire</i> Pas de vide, coulée à l'air 40 % de retours	23,5	527	739	99,0
С	Traitement sous vide, coulée à l'air 70 % de retours	24,0	555	730	-
Е	Traitement + coulée sous vide 70 % de retours	25,5	514	718	119,5
F	Traitement + coulée sous vide 70 % de retours	26,0	538	737	102,0
	Norme	> 22	> 480	> 650	> 50

Tableau 10 : caractéristiques mécaniques obtenues pour les différentes fusions

Le traitement sous vide ne modifie quasiment pas les propriétés mécaniques des pièces obtenues. Dans toutes les configurations, les caractéristiques mécaniques requises par la norme NF EN 10283 sont satisfaites.

f) Discussion : comparaison théorie / expérience

Les résultats obtenus sur pièces sont très satisfaisants ; les propriétés mécaniques sont conservées et la résistance à la corrosion est améliorée par le traitement de décarburation sous vide. Mais, dans le but d'appliquer la modélisation développée dans cette étude à d'autres installations, il est important de vérifier l'adéquation des résultats auxquels elle conduit avec les résultats expérimentaux.

Activité en oxygène

Pour estimer la pression de départ du monoxyde de carbone et la pression d'apparition des premières bulles de gaz, il est nécessaire de connaître l'activité en oxygène dans le bain.

Dans la partie relative à la modélisation, il a été supposé la présence d'une solution solide de Cr₂O₃ (en équilibre avec d'autres phases oxydées) en surface du métal, dont l'équation de formation peut servir à déterminer l'activité en oxygène du bain. Cette hypothèse se vérifie car les crasses prélevées à la surface du bain et les inclusions à l'intérieur des médailles prélevées (Figure 39) contiennent effectivement du chrome.

La présence d'une solution solide de Cr_2O_3 dans la phase oxydée permet d'écrire que : $a_{O} = \sqrt[3]{\frac{a_{Cr_{2}}}{K_{2} \cdot [\%]}}$ [31].

$$\frac{2O_3}{6Cr]^2}$$
 avec $a_{Cr_2O_3}$ inférieur à 1 mais proche de cette valeur



Figure 39 : inclusion observée dans une médaille de prélèvement (à gauche) et répartition du chrome au sein de cette inclusion (à droite)

Afin de déterminer la valeur de $a_{Cr_2O_3}$, des régressions linéaires entre les valeurs théoriques et expérimentales obtenues au Celox® ont été tracées en utilisant différentes valeurs de $a_{Cr_2O_3}$ pour le calcul de l'activité en oxygène. La corrélation optimale a été obtenue pour $a_{Cr_2O_3} = 0,42$. Dans ces conditions, l'estimation de a_o est la plus proche de sa valeur réelle, comme le montre la Figure 40.



Figure 40 : corrélation entre l'activité en oxygène mesurée et celle calculée avec une activité Cr₂0₃ de 0,42

La description thermodynamique permet ainsi d'aboutir à une estimation de l'activité en oxygène proche de l'activité réelle pour les conditions d'élaboration choisies.

La pression de départ de CO

La pression partielle de départ du CO peut être calculée grâce aux données relatives à la formation de ce gaz : $P_{CO} = K_1 \cdot a_C \cdot a_O$.

Cette pression est atteinte dans l'enceinte au cours des étapes 2 et 3 (ce qui induit un dégagement de CO) mais de manière différente. En effet, il existe deux mécanismes distincts de renouvellement de l'atmosphère gazeuse à la surface du bain durant ces phases, comme illustré en Figure 41.

Dans la phase 2, l'atmosphère est encore constituée d'un mélange de gaz (N_2 , O_2 , CO_2 , CO_{-}); les mouvements de convection renouvellent la composition des gaz au-dessus du bain. Le monoxyde de carbone est alors dilué dans les flux convectifs et sa pression partielle est inférieure à la pression de l'enceinte, ce qui autorise les premiers dégagements gazeux. Ce dégazage du CO, lié à la vitesse de circulation des gaz dans l'enceinte, est faible si aucune insufflation volontaire d'un autre gaz (N_2 ou Ar) n'est apportée.

Dans la phase 3, le dégagement de monoxyde de carbone devient tellement important que l'atmosphère à la surface du bain est principalement renouvelée par ce dernier. Dans ce cas, il n'y a plus que du monoxyde de carbone en contact avec le bain et la pression partielle de CO est égale à la pression de l'enceinte.



Figure 41 : mécanismes de renouvellement de la couche gazeuse à la surface du bain lors des phases 2 et 3

CO du bain (phase 3)

Pour les aciers contenant de l'azote, comme dans le cas de la nuance retenue, le dégazage de cet élément a lui aussi tendance à diluer le monoxyde de carbone et ainsi abaisser sa pression partielle. Son effet hydrodynamique s'ajoute aux mécanismes de la Figure 41.

La Figure 42 permet de comparer les valeurs théoriques des pressions de départ de CO, calculées à partir de l'équation (A), avec celles observées sur la Figure 37 en suivant le signal du CO. Malgré une dispersion des points assez importante, les valeurs se placent dans une bande de dispersion inférieure à 30%, ce qui montre que l'estimation de la pression de départ de CO concorde relativement bien avec les observations expérimentales.



Figure 42 : comparaison entre Pco calculée et Pco réelle

Pression d'apparition de bulles

En ce qui concerne la formation de bulles, dont l'explosion est souvent violente, elle apparaît pour des pressions bien supérieures aux pressions d'extraction du monoxyde de carbone précédemment calculées. Il ne s'agit donc pas de bulles de monoxyde de carbone pur.

B. Harkness *et al.* [39] estiment que l'apparition de bulles dans un métal liquide peut avoir lieu lorsque la somme des pressions partielles des gaz contenus dans le bain est égale à la pression régnant dans l'enceinte. Dans notre cas, cette somme doit se faire sur CO et N_2 .

La pratique confirme que ces bulles apparaissent bien pour des pressions totales proches de la somme des pressions partielles d'extraction du CO et du N₂, comme précisé dans le Tableau 11. Ici P_{CO} (réelle) est déterminée sur la Figure 37, P_{N_2} est calculée à partir de l'équation (H).

Fusion	P_{CO} (réelle)	$P_{\scriptscriptstyle N_2}$ (calculée)	$P_{CO} + P_{N_2}$	Premières bulles observées à
А	49 mbar	96 mbar	145 mbar	150 - 200 mbar
С	40 mbar	110 mbar	150 mbar	150 mbar
D	60 mbar	99 mbar	159mbar	160 mbar
E	78 mbar	74 mbar	152 mbar	130 mbar
F	33 mbar	55 mbar	88 mbar	110 mbar

Tableau 11 : comparaison entre la somme des pressions initiales d'extraction des gaz dans le bain et les pressions auxquelles les premières bulles sont observées

Ces observations indiquent qu'une descente en vide très rapide peut être envisagée, sans risque de projections de métal, jusqu'à une pression d'apparition de bulles assez facilement estimable à partir de la composition du bain et de sa température.

Temps de traitement

Le temps d'extraction du monoxyde de carbone de 10/15 minutes (phase 3) déterminé expérimentalement, valide l'ordre de grandeur de 10 minutes qui avait été donné lors de l'approche théorique. Pour définir les conditions de température et de pression pour une installation et une charge données, il suffit de se reporter au schéma de la Figure 43 qui fait apparaître trois points critiques A, B et C. Grâce aux descriptions thermodynamique et cinétique, il suffit de connaître la composition du bain en éléments d'alliage, sa température et ses teneurs en azote, carbone et oxygène, pour définir ces points critiques et optimiser l'opération de décarburation sous vide.



Figure 43 : cycle de descente en vide pour un traitement sous vide optimal

g) Conclusion de cette étude

Cette étude a permis de mettre au point les paramètres opératoires du procédé d'élaboration de nuances d'acier inox de type GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 à partir de matière recyclée. En jouant à la fois sur la température et la pression, il est possible d'oxyder le carbone avec l'oxygène dissous dans le métal liquide ou présent à l'état d'oxydes sans faire réagir le chrome. Les propriétés d'usage des pièces ne sont pas affectées par l'utilisation de matière recyclée lorsque le traitement de décarburation sous vide est appliqué et les normes restent satisfaites.

Ce travail a fait l'objet de deux publications dans la revue Fonderie, Fondeur d'Aujourd'hui (FFA) [40,41], à destination des fondeurs français.

Au-delà de la partie scientifique, nous avons voulu avancer au plus loin l'industrialisation du procédé et nous avons consulté un bon nombre d'entreprises d'ingénierie pour la réalisation d'une installation d'une capacité de 800 kg. Cependant, ce dispositif sortant des « standards », la plupart de ces entreprises ont décliné l'offre. Une seule nous a remis une proposition que nous avons transférée à l'entreprise. A cette étape, un nouveau blocage est apparu dans la mise en œuvre de la solution technique, c'est la disponibilité du personnel d'encadrement. En effet, dans les PME, les personnes compétentes pour gérer ce genre de dossier sont complètement concentrées sur la gestion au quotidien de leur entreprise et le personnel technique est entièrement dédié à la production et à la gestion des incidents et des urgences. Le problème du transfert de technologie vers les PME n'est donc pas uniquement un problème financier, mais aussi un problème de ressources humaines compétentes disponibles. Cependant, en 2009, 3 ans après la fin de nos travaux, la Fonderie de Marly a engager des investissements afin de réaliser un four de traitement sous vide de ses aciers inox recyclés. Nous devrions prochainement assister au démarrage de cette installation.

4) Conclusion

Cette partie du mémoire avait pour but de mettre en évidence l'influence de l'élaboration du matériau sur les propriétés d'usage d'une pièce.

Dans le premier exemple, *l'état de la pièce*, caractérisé ici principalement par sa microstructure, influence fortement le mécanisme de corrosion par l'aluminium liquide. La maîtrise de l'élaboration du matériau permet de contrôler cette microstructure et donc d'optimiser la propriété d'usage de la pièce de résistance à la corrosion par l'aluminium liquide.

La résistance à la corrosion par l'aluminium liquide n'est pas une propriété définie par une grandeur normalisée comme les caractéristiques mécaniques par exemple. Nous avons toutefois trouvé dans la littérature des essais spécifiques capables de classer les matériaux pour cet usage et nous les avons mis en œuvre pour cette étude.

Dans le second exemple, *l'état de la pièce* se caractérise par sa teneur en carbone et en chrome ainsi que par la présence d'inclusions. Le premier critère doit être inférieur à une valeur plafond, le second supérieur à une valeur plancher et le troisième ne doit pas influencer notablement le comportement mécanique du matériau. Tout le travail consiste à trouver les bons paramètres opératoires pour satisfaire à ces exigences du cahier des charges, qui en traduisent d'autres, notamment la résistance de ces inox aux piqûres de corrosion.

Ces exemples montrent que la maitrise du procédé d'élaboration, donc des compositions et des microstructures des matériaux, permet d'optimiser les propriétés d'usage des matériaux.

Ces deux études ont été conduites de deux façons différentes. Elles ont d'abord toutes deux donné lieu à la proposition de résultats intéressants pour un usage industriel et se sont chacune déroulées sur un an environ. La démarche adoptée fut classique : analyser le problème, réaliser une étude bibliographique et établir un programme expérimental, avec gestion de ressources matérielles et humaines, et aboutir dans un temps relativement court à un résultat viable industriellement.

Pour la première étude, qui concerne la corrosion par l'aluminium liquide, après avoir optimisé la composition du matériau, nous avons souhaité prolonger ces travaux afin de mieux comprendre le mécanisme et la cinétique du phénomène et pouvoir valoriser les résultats également au niveau « scientifique » en les présentant au congrès Matériaux 2006 (Dijon) et en écrivant une publication soumise à une revue internationale.

Pour la seconde, concernant le recyclage des aciers inox, elle a fait l'objet d'un stage de master pour lequel la partie thermodynamique et la simulation ont été particulièrement soignées et ont fait l'objet d'un développement théorique. Deux articles ont été publiés [40, 41] pour valoriser « scientifiquement » ce travail.

A travers ces travaux, j'ai constaté que les résultats qui intéressent les industriels ne sont pas toujours directement publiables, mais qu'il est important de prolonger l'effort de recherche afin de les valoriser « scientifiquement ». En effet, il me paraît important d'acter les travaux réalisés auprès de la communauté scientifique et d'archiver de façon pérenne les résultats obtenus. Cela permet également d'approfondir le débat et d'envisager de nouvelles collaborations.

Dans la suite de ce mémoire, je vais traiter de l'effet additionnel de la mise en forme de la pièce sur l'amélioration de ses propriétés d'usage.

Chapitre IV. La mise en forme - coulée en moule de sable

1) Introduction

Les moyens de mise en forme de pièces sont multiples et se basent sur différentes opérations, telles que l'enlèvement de matière (usinage), la déformation plastique (emboutissage), les changements de phase (laminage à chaud) ou d'état (fonderie)...

Le contrôle de la mise en forme permet de modifier *l'état de la pièce* et de s'affranchir de certains défauts du matériau. Par exemple, l'usinage permet d'enlever la couche extérieure de la pièce et donc tous les défauts de surface, le chauffage du laminage à chaud permet une homogénéisation de la composition de la pièce. En fonderie, l'utilisation de masselottes permet la localisation des retassures loin de la pièce, et la filtration du liquide de retenir les oxydes.

Dans cette partie, il ne sera abordé que la mise en forme par coulée en moule de sable, car c'est la voie d'obtention de pièce que nous avons principalement étudiée. Dans ce contexte, l'effet de la mise en forme sur *l'état de la pièce* dépend principalement de trois paramètres :

- la forme de la pièce, plus ou moins fine,
- le refroidissement de cette pièce, plus ou moins lent,
- la réaction avec le moyen de moulage.

Ces paramètres sont bien évidement liés : une forme plus fine engendre un refroidissement plus rapide du métal. La vitesse de refroidissement agissant directement sur la microstructure, la composition du métal est adaptée à la vitesse de refroidissement de la pièce afin d'obtenir la microstructure souhaitée. Des modélisations numériques du remplissage et des vitesses de solidification et de refroidissement permettent de choisir au mieux la composition du métal pour satisfaire le cahier des charges dans toutes les parties de la pièce.

Il est également possible d'équiper le moule de refroidisseurs ou d'utiliser des sables de différentes conductibilités thermiques afin de changer localement les vitesses de refroidissement. C'est par exemple ce qui est fait pour les arbres à came de moteurs à allumage commandé qui sont réalisés en Fonte Grise Lamellaire (FGL). Pour cette application, le cahier des charges des propriétés mécaniques est très différent d'une zone à l'autre de la pièce. Dans la partie centrale de l'arbre, il faut que le matériau résiste au couple de torsion imposé pour sa rotation. Il s'agit donc de garantir une résistance mécanique, ce que la FGL permet tout à fait. Par contre, au niveau de la surface des cames, l'usure par frottement sur les queues des soupapes est très intense. Il faut donc que cette zone soit particulièrement dure. Le moule est alors équipé de refroidissement de cette zone et conduire à la formation de fonte blanche, très dure. Sur une coupe de came, on trouvera donc une évolution de la microstructure allant de la fonte blanche, au bord, jusqu'à la fonte grise lamellaire, au cœur. Par cette astuce de procédé, il est possible d'obtenir avec une même composition chimique des propriétés très différentes au sein d'une même pièce.

La réaction avec le moyen de moulage conduit surtout à définir l'état de surface des pièces, mais peut également modifier localement la composition du métal. D'une part, la

rugosité de la surface de la pièce est liée à la finesse du sable et au phénomène d'abreuvage qui résulte de l'infiltration du métal liquide dans le sable de la paroi du moule. D'autre part, le contact avec le métal liquide conduit à une dégradation du moule, qui peut entrainer la présence dans la pièce de sable ou d'autres éléments constituant le moule.

L'effet de la composition et de la mise en forme sur *l'état de la pièce* sera mis en évidence grâce à deux nouveaux exemples.

Le premier exemple concerne l'« optimisation d'une nuance de fonte GS pour vilebrequins ». Nous avons un matériau : la fonte GS perlitique ; une pièce : le vilebrequin ; des propriétés d'usage : résistance mécanique et lubrification des paliers. Dans ce cas, la ferrite résiduelle présente dans la matrice de la fonte sera considérée comme défaut, car celleci a pour effet de rompre le film d'huile en peau de pièce, ce qui conduit au grippage du système.

La forme du vilebrequin impose des vitesses minimum et maximum du refroidissement, entre lesquelles s'inscrit le « chemin de refroidissement » de chacune des parties de la pièce. En fonction de la composition chimique de la fonte, les différents chemins de refroidissement ne conduisent pas aux mêmes microstructures, qui présentent des quantités variables de ferrite et de perlite plus ou moins fine.

L'objectif ici est d'optimiser le couple composition – vitesse de refroidissement pour garantir une matrice 100% perlitique dans tout le vilebrequin et augmenter la résistance mécanique.

Le second exemple concerne la « fabrication et caractérisation mécanique de nouvelles mousses d'acier ». Ici, les applications ne sont pas encore bien définies, mais peuvent concerner les renforts de structures. Dans ces conditions, les propriétés d'usages intéressantes sont la résistance mécanique et l'énergie emmagasinée par la pièce lors de sa déformation. Comme le but est d'alléger les structures, ce sont les propriétés spécifiques, c'est-à-dire par unité de masse, qui doivent être considérées.

La forme de la pièce est ici capitale car elle définit directement les propriétés définies ci-dessus, mais il faut également que l'élaboration reste réalisable. C'est donc, dans cette application, la forme et le moyen de la réaliser qui ont été étudiés.

2) Optimisation d'une nuance de fonte GS pour vilebrequins

a) Contexte de cette étude

Cette étude a été réalisée pour le compte des sociétés Française de Mécanique (Douvrin, France) et PSA Peugeot Citroën SA (La Garenne-Colombe, France). Elle a vu la contribution de Franck Botalla de la FM et de Jean-Charles Tissier et moi-même pour EC Lille.

J'ai été responsable de la mise au point et de la réalisation des essais TTT-RC ainsi que de la « valorisation scientifique » de cette étude qui a fait l'objet d'une publication en 2007 dans Steel Research International (Scandinavian Journal of Metallurgy).

Ce travail a eu pour but d'améliorer le comportement en service des vilebrequins en fonte GS en modifiant leur métallurgie.

b) Etat de l'art

La fonte est un matériau relativement bon marché, largement utilisé pour fabriquer des pièces sollicitées à divers niveaux de contrainte mécanique. La Fonte à Graphite Sphéroïdal (FGS) a été découverte en 1948 mais développée principalement à partir de la fin des années 60. Elle permet d'obtenir les propriétés mécaniques requises pour réaliser des pièces fortement sollicitées telles que les vilebrequins (Figure 44) des moteurs de voitures [42,43].



Figure 44 : vilebrequin pour moteur 4 cylindres

Les moteurs modernes des véhicules légers, en particulier ceux qui fonctionnent avec des taux de compression élevés, comme les moteurs diesel, imposent des sollicitations mécaniques sévères sur ce type de pièces. Celles-ci peuvent être réalisées soit en acier forgé, soit en FGS. Ces deux matériaux sont en compétition avec, pour la fonte GS, l'avantage du prix de revient et, pour l'acier, des propriétés mécaniques apparemment plus élevées. Pour rester compétitifs, il est dont capital pour les fondeurs d'améliorer les propriétés mécaniques de la FGS, en particulier la résistance maximale en traction (R_m) et la limite d'élasticité (R_e).

Les normes et la littérature précisent les évolutions des propriétés mécaniques en fonction de la microstructure des fontes. Ces caractéristiques sont présentées sur la Figure 45 et dans le Tableau 12. Les vilebrequins en FGS sont produits en série depuis les années 70. Au cours de ces trente dernières années, la plupart des progrès ont été réalisés dans la productivité et de la baisse des coûts de production. En 2000, les vilebrequins sont coulés par

grappe de 6, sans aucun traitement thermique et les performances obtenues sont indiquées dans le Tableau 13.

La microstructure classique des vilebrequins en fonte GS est ferrito-perlitique avec environ 5% de ferrite. Dans cette microstructure couramment appelée « oeil de bœuf » (Figure 46), la ferrite se trouve principalement autour des nodules de graphite [44-47]. Cette structure affecte le comportement en service des vilebrequins. En effet, lorsque cette structure débouche en surface, la ferrite, plus molle, forme un petit bec (Figure 47) qui, en fonctionnement, rompt le film d'huile et peut entraîner le grippage du moteur.

	R_M (MPa)	Re (MPa)	A%
Maximum pour la matrice perlitique	960	640	2%
Normes			
FGS-800-2	800	480	2
EN-GJS-800-2	800	480	2
EN-GJS-900-2	900	600	2

Tableau 12 : propriétés mécaniques requises en fonction de la norme [49, 48]



Figure 45 : propriétés mécaniques et microstructure [49]

	R _M (MPa)	A%	Résilience (J/cm ²)	Ferrite (%)
Production de masse en 2000	770	8%	5	5
Objectif de cette étude	>850	>2%	≥5	0

Tableau 13 : propriétés de la production de série et objectif [50]



Figure 46 : microstructure d'une fonte GS ferito-perlitique avec œil de bœuf (nuance 1)



Figure 47 : schéma de formation des becs

L'objectif de cette étude était d'améliorer la métallurgie de cette fonte afin, d'une part, de supprimer la ferrite et donc d'obtenir une structure 100% perlitique sur pièce, et d'autre part, d'augmenter les propriétés mécaniques de la perlite qui constitue la matrice de ce matériau, afin de tendre vers les propriétés mécaniques du Tableau 13. Les modifications proposées devaient tenir compte du processus de production actuel des vilebrequins et ne devaient pas modifier trop profondément le dispositif industriel actuel.

c) Les possibilités et stratégies d'action

La microstructure de la matrice est déterminée par la vitesse de refroidissement dans le procédé de coulée. Elle peut être prédite par les courbes de Transformation Temps Température pour un Refroidissement Continu (diagramme TTT-RC). Dans un premier temps, ce diagramme TTT-RC a été déterminé pour la production de série (Nuance 1), ainsi que les microstructures et les propriétés mécaniques. Dans un second temps, en analysant l'impact sur la microstructure des différents éléments entrant dans la composition de la FGS, deux voies d'amélioration de la FGS ont été identifiées : la modification de la morphologie du graphite et celle de la microstructure de la matrice. Deux nuances « modifiées » ont alors été proposées (Nuances 2 et 3) dont les propriétés mécaniques et les diagrammes TTT-RC ont été déterminés.

Modification de la morphologie du graphite

La dégénérescence du graphite ou sa mauvaise sphéroïdicité conduisent à limiter les propriétés mécaniques de la FGS [49]. La morphologie du graphite dépend du potentiel de graphitisation de la fonte de base, des conditions du traitement GS (% Mg résiduel), de l'inoculation, de la post-inoculation, de la vitesse de solidification [51,52]. Ainsi le processus de fabrication tout entier est à remettre en cause pour modifier ce paramètre, ce qui est en pratique très difficile à réaliser sur une production de série sans un temps de mise au point long et donc un coût conséquent. Cette voie n'a donc pas été retenue.

Modification de la matrice

La microstructure de la matrice est influencée à la fois par la composition chimique finale et la vitesse de refroidissement de la pièce. Cette dernière est imposée par le procédé de fabrication et sera fonction de la forme de la pièce ainsi que de la taille et du type de moule utilisé. Par conséquent, la modification de la vitesse de refroidissement requiert à nouveau un changement radical de la méthode de production, ce qui n'est pas compatible avec les objectifs précédemment définis.

En conséquence, la voie choisie consiste à modifier la composition chimique de la fonte en fonction de la vitesse de refroidissement imposée par le procédé de fabrication, de manière à modifier la nature et les propriétés de la matrice, tout en en limitant l'incidence sur le graphite.

Carbone et silicium

C et Si sont deux éléments de base de la composition des fontes qui définissent directement la microstructure. Leur effet peut être contrôlé par l'intermédiaire du carbone équivalent Ceq.= %C + 1/3(%Si + %P). Dans cette étude, le Ceq. a été abaissé au maximum afin de diminuer la quantité de ferrite dans la matrice, principalement en limitant le silicium, élément ferritisant. Fatahalla *et al.* [45, 46] ont montré précédemment le lien entre Ceq. et la proportion de ferrite / perlite / carbures présents dans la matrice. Dans le cas de hauts niveaux de Ceq., la matrice est essentiellement ferritique avec une distribution aléatoire des nodules de graphite. Quand Ceq. diminue, la matrice est de plus en plus perlitique et ses propriétés de résistance mécanique augmentent. Dans le cas des bas niveaux de Ceq., la matrice est perlitique avec présence de carbures libres qui la rendent fragile.

Les éléments perlitisants peuvent être classés en deux catégories :

- ceux qui sont très puissants et qu'il faut ajouter en faible quantité comme le vanadium (V), l'antimoine (Sb), l'étain (Sn), le niobium (Nb), le strontium (Sr) ou le titane (Ti),

- ceux qui ont un effet graduel et qui peuvent être ajoutés en quantité importante comme le cuivre (Cu), le manganèse (Mn) ou le nickel (Ni).

Vanadium

V est un élément perlitisant connu pour densifier la perlite mais qui ségrége aussi beaucoup. Ainsi, comme c'est un promoteur de la formation des carbures, il se forme un réseau continu de carbures, ce qui n'est pas souhaitable [53].

Antimoine et étain

Des études antérieures sur les effets de Sn et Sb ont montré des ségrégations de ces éléments autours des nodules de graphite [54,55]. Dans ces conditions, ils forment un film qui limite la diffusion des atomes de carbone vers les nodules, ce qui limite le développement de la structure en œil de bœuf. Cependant, il n'est pas approprié ici d'ajouter du Sb, car il est responsable au même titre que le plomb de la dégénérescence du graphite [56,57].

Comme les quantités ajoutées des éléments du premier groupe sont toujours faibles, ceux-ci sont rarement ajoutés au four, mais plutôt en poche ou directement dans le jet de coulée. Etant donné que ce genre d'ajout est de rendement aléatoire et peu reproductible, cette voie n'a pas été retenue.

Manganèse, cuivre et nickel

Concernant les éléments du second groupe, cuivre et manganèse sont des éléments intéressants pour obtenir 100% de perlite [42,44]. Ni est écarté car moins efficace et plus cher.

De Sy et Foulon [58] ont étudié l'influence de Mn et Cu sur la microstructure des FGS. Pour une quantité de 1,33% Mn, la matrice est ferrito-perlitique, alors que pour 1,47% Mn la structure est 100% perlitique mais des carbures apparaissent aux joints de grains des cellules eutectiques, ce qui est néfaste au regard des propriétés mécaniques demandées et de l'usinabilité requise. Le cuivre ne semble pas présenter ce genre d'inconvénients et il semble qu'un ajout de l'ordre de 0,8% suffise pour obtenir 100% de perlite [59].

Considérant ces observations, deux nuances modifiées ont été proposées (nuances 2 et 3), pour lesquelles les effets combinés de différents paramètres ont été recherchés : la baisse du Ceq. et de la teneur en Si, le principal élément ferritisant [60], ainsi que l'augmentation des éléments contribuant à la formation de perlite et favorisant sa finesse (Mn et Cu).

d) Dispositif expérimental

Fabrication des pièces

Les fontes ont été élaborées dans un four à induction de 750 kg de capacité et traitées suivant le processus industriel habituel, avec traitement GS et inoculation en poche. Les vilebrequins furent coulés dans des moules en sable utilisés en série. Les échantillons de dilatométrie, d'essais mécaniques et de métallographie ont été tirés de zones caractéristiques des pièces comme la queue, les paliers, les manetons ou le plateau (Figure 44). Les échantillons de dilatométrie ($20 \times 10 \times 1$ à 5 mm³) ont été chauffés à 950°C pendant 10 min et refroidis à l'air ou au four à différentes vitesses. Quand les échantillons sont refroidis à l'air, la vitesse dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Un trou de 0,5 mm de diamètre a été réalisé sur la côté de l'échantillon afin d'y loger un thermocouple pour mesurer la température au cœur de l'échantillon au cours de son refroidissement.

Composition chimique

La composition exacte des nuances a été déterminée par spectrométrie à décharge luminescente après refusion et trempe, sauf pour le magnésium, dont la teneur a été obtenue grâce à un échantillon directement issu de la poche de coulée (Tableau 14).

Diagramme TTT-RC

Les courbes de dilatométrie ont été déterminées pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 250°C/min. Les diagrammes TTT-RC ont été formés à partir de la superposition des différentes courbes de dilatométrie et en repérant les débuts et fins de transformations sur chaque courbe. La microstructure de chaque échantillon de dilatométrie a été observée en microscopie optique (microscope PMG3 Olympus) et le pourcentage de chaque constituant a été reporté sur chaque courbe. Les vitesses extrêmes de refroidissement au sein d'un vilebrequin en production de série mesurées sur un moule instrumenté de thermocouples sont également reportées sur le diagramme (ind. fast et ind. slow) [61].

Essais mécaniques

Les essais de traction ont été réalisés sur des échantillons directement prélevés sur pièces. Ils ont permis de déterminer la résistance maximale en traction (R_m) et l'allongement à la rupture (A%). La résilience a été déterminée par l'essai Charpy V. Des essais de dureté Brinell (HB) 5-750 ont été effectués sur pièces et des essais de dureté Vickers 30 kg (HV_{30kg}) sur les échantillons de dilatométrie. Les résultats figurent également sur les courbes TTT-RC.

e) Résultats et discussion

Composition chimique

La composition chimique des 3 nuances est donnée dans le Tableau 14. La composition en carbone reste toujours approximativement la même, comme la quantité de magnésium résiduel qui garantit la bonne sphéroïdicité des nodules de graphite. La quantité de silicium est considérablement diminuée entre la nuance de série et les deux nuances proposées, passant de 2,4 à 1,8%, ce qui conduit à une baisse du carbone équivalent de 4,47 à 4,3%. Le manganèse a été augmenté, de 0,68 à un peu plus de 0,9% alors que le cuivre passe de 0,56 à 1,21% pour la nuance 2 et à 1,59% pour la nuance 3.

	C (%pds.)	Si (%pds.)	Mn (%pds.)	Cu (%pds.)	Sn (ppm)	Mg (ppm)	Ceq. (%pds.)
Nuance 1 « production série »	3,67	2,40	0,68	0,56	325	43	4,47
Nuance 2	3,7	1,79	0,93	1,21	123	48	4,30
Nuance 3	3,73	1,82	0,94	1,59	123	48	4,34

Tableau 14 : composition chimique des nuances étudiées⁵

Diagrammes TTT-RC

La Figure 48 montre la courbe TTT-RC de la nuance 1 qui correspond à la production de série. Pour des vitesses de refroidissement comprises entre 19 et 134°C/min, la matrice formée est perlitique. L'exothermicité de la formation de la perlite est très claire et provoque un accident sur la courbe de transformation.

Si la vitesse de refroidissement est plus grande (> $134^{\circ}C/min$), de la martensite se forme dans des proportions croissantes. Si la vitesse est supérieure à $255^{\circ}C/min$, la matrice n'est quasiment composée que de martensite.



Figure 48 : courbe TTT-RC de la nuance 1

⁵ Analyses réalisées par refusion de pièces, sauf Mg analysé en poche.

Si la vitesse de refroidissement est inférieure à 19° C/min, de la ferrite est formée. Par exemple, le chemin de refroidissement correspondant à une vitesse de refroidissement de 5° C/min (N°11) conduit à la formation d'une structure contenant 10% de ferrite.

Les chemins de refroidissements extrêmes des vilebrequins (ind. fast et ind. slow) coupent la zone de transformation au niveau de la formation de la ferrite à une température d'environ 710°C. La micrographie d'une pièce de cette nuance 1 (Figure 46) confirme l'existence de plages de ferrite localisées autour des nodules de graphite pour donner la structure en « œil de bœuf ».

La Figure 49 présente le diagramme TTT-RC de la nuance 2. Comme pour la nuance 1, de la martensite est formée pour des vitesses de refroidissement supérieures à 130°C/min. Cependant, pour les vitesses lentes, la ferrite n'apparaît qu'au dessous de 5°C/min. La zone de formation de la ferrite est poussée vers la droite du diagramme, si bien que les chemins de refroidissement du vilebrequin ne la coupent plus. Ainsi, les pièces sont 100% perlitique comme le montre la micrographie de la Figure 50. La morphologie et la taille des nodules de graphite ne sont pas altérées par rapport à la nuance 1 de série.



Figure 49 : courbe TTT-RC de la nuance 2



Figure 50 : micrographie optique de la nuance 2

La Figure 51 présente le diagramme TTT-RC de la nuance 3. Pour cette dernière, le comportement est très proche de celui des nuances 1 et 2 pour ce qui est des vitesses de

refroidissement élevées, la formation de martensite apparaissant pour des vitesses de refroidissement supérieures à 140°C/min. Par contre, la zone de transformation de l'austénite en ferrite est encore déplacée vers la droite. Il faut atteindre des vitesses de refroidissement aussi lentes que 1°C/min pour obtenir de la ferrite dans la matrice. Les vilebrequins sont 100% perlitique, il n'y a pas de trace de carbures et les nodules de graphite ne semblent pas affectés par la modification de la composition chimique (Figure 52).



Figure 51 : courbe TTT-RC de la nuance 3



Figure 52 : micrographie optique de la nuance 3

Effet de la composition sur la transformation de l'austénite

Pour une vitesse de refroidissement donnée, suffisamment rapide pour donner 100% de perlite, les modifications de la composition chimique entrainent la stabilisation de l'austénite et par conséquent abaissent la température de sa transformation (Figure 53). Dans ces conditions, la diffusion du carbone, reliée à la température par une loi d'Arrhenius [62], est réduite. La microstructure de la perlite formée dans ces conditions est plus fine et donc ses propriétés de résistance mécanique plus élevées. Ainsi, comme l'indiquent les mesures de la Figure 53, la dureté des nuances 2 et 3 est supérieure à celle de la nuance 1.



Figure 53 : effet de la composition sur la transformation de l'austénite

Propriétés mécaniques

L'effet de la modification de la composition chimique sur les propriétés mécaniques est notable (Tableau 15). La résistance en traction (R_m) augmente de 7,5% entre les nuances 1 et 2 et de 14% entre 1 et 3. L'allongement à la rupture (A%) est fortement diminué mais reste cependant dans des limites acceptables au regard du cahier des charges de la production (> 2%). La résilience reste également à des niveaux satisfaisants, supérieurs ou égaux à 5 J/cm²). Finalement, en ce qui concerne la dureté, celle-ci augmente pour les nuances 2 et 3 tout en restant globalement inférieure à 300 HB, la limite supérieure en termes d'usinage.

Effet de la vitesse de refroidissement

Bien que ce paramètre soit relié à la forme des pièces et au procédé de fabrication, ces essais mettent en évidence l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques de chaque nuance. Par exemple, des échantillons pour essais mécaniques ont été prélevés sur des pièces de la nuance 1 situées à différentes positions dans le moule. A l'intérieur du moule, la vitesse de refroidissement est plus lente qu'à l'extérieur. La position de la pièce dans le moule, par conséquent la vitesse de refroidissement, influencent les propriétés mécaniques obtenues (Tableau 15), on observe que la résistance en traction passe de 703 à 760 MPa entre intérieur et extérieur du moule, soit une augmentation de 8%. La résilience est plus faible, mais aucun aspect de rupture fragile n'a été observé. Il est connu que les vitesses de solidification et de refroidissement influencent la taille et la distribution des nodules de graphite ainsi que la nature de la matrice. Quand ces vitesses augmentent, les sphéroïdes deviennent plus petits et plus nombreux et la matrice devient plus perlitique avec risque de formation de carbures libres [45, 46, 63, 64]

		R _m (MPa)	Résilience (J/cm ²)	A% (%)	HB
Nuance 1	Pièce ext.	760	5	8,6	255 à 262
« production série »	Pièce int.	703	3,75	7,5	241 à 262
Nuance 2	Pièce ext.	817	6,25	3,7	262 à 285
Nuance 3	Pièce ext.	868	5	4,6	269 à 302

Tableau 15 : propriétés mécaniques des pièces obtenues

La Figure 54 montre l'évolution de la dureté Vickers 30 kg des échantillons de dilatométrie en fonction de la vitesse de refroidissement, pour les trois nuances étudiées. Deux parties linéaires avec des pentes différentes sont clairement identifiées de part et d'autre de la ligne en pointillés. Du côté gauche, les vitesses de refroidissement sont relativement lentes et la matrice est à 100% perlitique. La dureté augmente linéairement avec la vitesse de refroidissement et, pour les métallurgies modifiées, il est possible d'obtenir de la perlite avec une dureté pouvant aller jusqu'à 390 HV_{30kg}. Pour les raisons mentionnées précédemment, cette dureté est obtenue pour des matrices très fines, formées à des températures très basses, pour des vitesses de refroidissement autour de 150°C/min. Ce type de matrice ne pourrait être obtenue sur les vilebrequins qu'en modifiant le procédé de fabrication, par exemple en modifiant la géométrie du moule ou en décochant les pièces plus tôt.

Du côté droit, les vitesses de refroidissement sont relativement plus rapides et la structure est perlito-martensitique. La dureté augmente également linéairement avec la vitesse de refroidissement mais plus rapidement que du côté gauche. Ici, les propriétés de la matrice dépendent plus des quantités relatives de martensite et de perlite présentes dans la matrice que de sa composition chimique.



Ainsi, l'utilisation de matrices contenant de la martensite pourrait être une autre voie d'amélioration des performances mécaniques des vilebrequins des FGS.

Figure 54 : effet de la composition et de la vitesse de refroidissement sur la dureté du matériau

f) Conclusion

Cette étude montre qu'il est possible d'améliorer les propriétés d'usage des vilebrequins en maîtrisant l'élaboration et la mise en forme des pièces. Ici, les limites à l'amélioration des performances sont liées au procédé, car s'il est très facile de modifier la composition chimique des pièces, il n'en est pas de même en ce qui concerne leur vitesse de refroidissement. Le changement de celle-ci nécessite une reconsidération profonde de la formes des pièces, de leurs moules, de la façon de les décocher... Ces paramètres font partie du savoir faire de l'entreprise pour produire des pièces « bonnes » et sont généralement issus d'une optimisation empirique qui a pris plusieurs années. Les remettre en question constitue un grand risque, risque que les donneurs d'ordres qui délocalisent la production de leurs pièces n'apprécient pas toujours suffisamment avant de fermer des sites de production performants.

3) Elaboration et caractérisation des mousses d'acier

a) Introduction

Cette étude a été réalisée au LML (UMR CNRS 8107) dans le cadre de la thèse intitulée « développement d'une nouvelle technique d'élaboration de mousses d'acier par fonderie et caractérisation mécanique », soutenue le 20 décembre 2008 par Jonathan Dairon. Elle a été financée en contrat CIFRE par le Centre Technique des Industrie de la Fonderie (CTIF), sous la direction de Gérard Degallaix, professeur à l'Ecole Centrale de Lille. Elle a vu la participation de Stéphanie Dorlencourt du CTIF. Elle a été co-encadrée par Jean-Charles Tissier et moi-même. Les techniciens du laboratoire de fabrication mécanique et du département de science des matériaux de l'Ecole Centrale de Lille ont également contribué activement à ce travail.

Le contexte de ce travail s'inscrit dans la production industrielle de mousses métalliques. Il existe déjà sur le marché quelques types de mousses métalliques à base d'aluminium ou de nickel, dont les applications concernent principalement les renforts structuraux. Le CTIF souhaite développer une technique de fabrication de mousses d'acier et en caractériser les performances. Les différentes étapes de ce travail ont consisté à :

- déterminer les méthodes permettant de réaliser des mousses d'acier,
- faire des essais de validation,
- choisir et mettre au point une méthode de fabrication adaptée à la profession,
- réaliser des éprouvettes et caractériser le comportement du matériau,
- analyser les résultats sous l'angle de l'application « renforcement de structure ».

Les critères de rentabilité économique et de production en série sont ici particulièrement importants.

b) Etat de l'art

Le concept de mousse

L'ouvrage de Weaire et Hutzler [65] fait référence en matière de mousses. Par définition, une mousse est une dispersion métastable d'une phase gazeuse, représentant plus de 74% du volume total, au sein d'une phase liquide, sous la forme de cellules globalement polyédriques. Elle ne peut exister que si :

- il y a création de bulles de gaz dans le liquide,
- un mécanisme stabilise la dispersion. Dans le cas des mousses métalliques, cette stabilisation est assurée par la présence de particules solides qui empêchent les cellules de gaz de coalescer, c'est-à-dire de se regrouper entre elles.

Par ailleurs, au cours de son existence une mousse « vieillit » :

- les forces de gravité et de capillarité tendent à drainer le liquide vers la partie inférieure de la mousse et à affiner ses parois, appelées films de liquide. Ce phénomène, nommé drainage, altère l'homogénéité de la répartition en densité relative des mousses ;
- la diffusion des gaz entre cellules occasionne le grossissement des plus importantes et le rétrécissement des plus petites. Ce phénomène, appelé mûrissement d'Ostwald, affecte l'homogénéité en termes de taille de cellules des mousses.

Ces processus, qui altèrent peu à peu l'homogénéité de la répartition initiale entre gaz et liquide, associés à la temporalité de la stabilisation, finissent par provoquer l'effondrement de la mousse. Si le liquide est un métal, le refroidissement doit intervenir le plus rapidement possible pour conserver la mousse et son homogénéité à l'état solide. La structure d'une mousse monodispersée ordonnée n'a pas encore été déterminée, toutefois, la structure de Kelvin (Figure 55), faite d'un empilement de cellules du même nom, constitue un modèle de mousse proche de l'idéal dont la description est simple. Sa géométrie est parfaitement représentative de celle des mousses (liquides). Elle est aussi représentative de la structure des mousses solides et des éponges car le plus souvent la solidification conserve la structure.



Figure 55 : a) tétrakaïdécaèdre, b) cellule de Kelvin [65], c) empilement de cellules de Kelvin

Voies d'élaboration

De nombreux procédés existent pour produire des mousses métalliques, mais peu concernent les aciers. Trois principes physiques peuvent conduire à l'élaboration d'une mousse métallique :

- le moussage par introduction directe de gaz dans un métal liquide,
- la solidification d'un métal produisant un dégagement gazeux,
- l'infiltration d'un réseau poreux par un métal liquide.

Introduction directe de gaz

Ces trois principes ont été abordés dans cette thèse et ont fait l'objet d'expériences. Le moussage direct par insufflation de gaz nécessite des moyens expérimentaux complexes dont la mise au point découle de l'expérience. Ce type d'introduction est de ce fait difficile à maîtriser et, compte tenu des phénomènes thermiques mis en jeu, doit se pratiquer sur une quantité importante de métal. Les limites des équipements du laboratoire ayant été atteintes, cette voie a été abandonnée après quelques essais de principe non concluants.

Dégagement gazeux dans le métal liquide

Le second principe consiste à introduire dans le métal liquide un agent moussant. Ce dernier est un composé sous forme de poudre qui libère un gaz lorsqu'il est introduit dans un métal liquide. Il s'agit d'un produit dont la dégradation à une température inférieure à celle du bain libère un gaz. Ce procédé est utilisé pour la fabrication des mousses d'aluminium. Dans ce cas, les agents moussants les plus employés sont l'hydrure de titane (TiH₂), l'hydrure de zirconium (ZrH₂) [66] et le carbonate de calcium (CaCO₃) [67,68].

Plusieurs tentatives ont été réalisées sur de la fonte et de l'acier. Si les premiers résultats sur la fonte étaient encourageants, il s'est avéré que la température nécessaire pour couler de l'acier était trop élevée pour maîtriser le dégagement de gaz par les agents moussants. Cette voie n'a donc pas permis de réaliser de mousse d'acier.

Infiltration d'un réseau poreux par un métal liquide

Le troisième principe proposé pour la réalisation d'une mousse métallique est l'infiltration par un métal liquide d'un réseau de porosités dont la forme est globalement celle d'une mousse. Ce réseau est obtenu par moulage. Ce sont les techniques d'obtention de mousses les plus proches de la fonderie conventionnelle. Il peut être distingué deux sousdivisions de ces procédés, dont la différenciation provient de la façon de réaliser le moulage :

- l'infiltration de préformes ou de sphères creuses, aboutissant à des mousses aux pores semi-ouverts dites syntactiques,

- l'infiltration d'un moule à modèle perdu, donnant des mousses avec des pores ouverts (les éponges métalliques).

Ces techniques, présentées dans leur globalité dans [66,69,70], sont détaillées dans ce qui suit.

Infiltration d'une préforme

Dans les procédés d'infiltration d'une préforme, des granules ou des billes, dénommées « précurseurs », sont introduites dans le moule d'une pièce que l'on souhaite cellulaire. Leur empilement, en vrac, crée ce qui est appelé « une préforme ». N'occupant pas tout l'espace, ces précurseurs forment un réseau de porosités qui va ensuite être infiltré par le métal pour en prendre la forme. Une fois la pièce solidifiée, les précurseurs en sont extraits pour obtenir un matériau cellulaire. Ces étapes sont résumées sur la Figure 56.



Figure 56 : étapes du procédé d'infiltration de préformes [66]

Les précurseurs doivent être constitués d'un matériau inerte ou peu réactif avec le métal liquide et avoir un point de fusion supérieur à celui de l'alliage coulé afin de conserver leur forme durant l'infiltration. Kuchek [71], qui développa cette technique en 1961 pour fabriquer des mousses en alliage d'aluminium - magnésium, utilisa des sels (halogénures de métal ou de terre alcaline, borate de métal alcalin) pour réaliser les précurseurs. En effet, ces matériaux ont des points de fusion plus élevés que les métaux qui y sont infiltrés et surtout leur élimination est facilement réalisée par dissolution dans l'eau ou dans un solvant organique. La lixiviation de chaque pore peut être effective car les précurseurs sont accolés les uns aux autres et forment un réseau continu.

En 1997, Zwissler [72,73], de la société ACCESS, améliore le procédé en proposant l'utilisation de précurseurs économiques à base de minéraux ou de céramiques particulaires (par exemple du sable de quartz ou de la mullite) agglomérés sous forme de billes au moyen d'un liant. A la suite de l'infiltration, les précurseurs sont remis à l'état de particules grâce à la détérioration du liant par la chaleur du métal. Ceci rend alors possible leur extraction du matériau fabriqué. Cette extraction se fait facilement puisque les pores issus du réseau de précurseurs communiquent entre eux par des ouvertures dont le diamètre représente environ 10 % de celui des cavités. Le procédé est applicable à un grand nombre de métaux, puisque la

fonte et les alliages d'aluminium, de magnésium, de nickel, de cuivre, de plomb et d'étain peuvent être mis en forme de cette manière.

Les procédés d'infiltration d'une préforme sont limités par les pertes thermiques au niveau des précurseurs, qui peuvent mener à la solidification du métal avant remplissage complet des interstices. Ceci est d'autant plus vrai que les pores sont de petite dimension (puisque les surfaces de contact métal-précurseurs sont plus importantes). Pour remédier à ce problème, il peut être fait appel à la préchauffe des précurseurs, la surchauffe de l'alliage et/ou sa coulée assistée par un système de pression ou par centrifugation.

Afin d'obtenir des taux de porosité supérieurs à 70% tout en conservant une taille de cellule unique, Chou et Song [74] proposent d'employer des précurseurs en céramique déformable qui sont comprimés au moment de leur introduction dans le moule, comme il peut être vu sur la Figure 57. Dans ce cas, leur désagrégation se fait par ultrasons. Il est ainsi possible d'atteindre un taux de porosité de l'ordre de 90%. La Figure 58 donne un exemple de mousse fabriquée avec de tels précurseurs. Cette dernière peut être classée parmi les mousses à pores ouverts.



Figure 57 : empilement compressé de précurseurs souples (Ø_{billes} = 5 mm) [74]



Figure 58 : mousse à pores ouverts obtenue à partir de précurseurs compressés ($\phi_{pores} = 4 \text{ mm}$) [74]

Ma *et al.* [75] proposent l'utilisation de précurseurs brûlables, comme par exemple des billes de polystyrène agglomérées au moyen d'une résine dégradable thermiquement. L'infiltration du métal se fait au moyen d'une machine de moulage sous pression (460 MPa). Sa vitesse d'exécution (0,2 s pour remplir le moule) et le refroidissement rapide du métal en moule réfrigéré garantissent le remplissage des interstices du précurseur sans combustion prématurée. Le taux de porosité des produits fabriqués atteint 86%, pour des tailles de cellules comprises entre 1,19 mm et 3,72 mm. Ces deux paramètres sont parfaitement contrôlables en ajustant la taille des billes de polystyrène et la quantité de résine ajoutée.

Enfin, il est à noter un procédé très similaire à l'infiltration d'une préforme. Il s'agit de celui d'infiltration de sphères creuses, qui aboutit au même type de produits. La différence entre les deux provient du fait que, pour ce dernier, les précurseurs sont des billes creuses de céramique (de diamètre 2,1 - 3,6 mm et d'une épaisseur de paroi de $100 - 200 \mu$ m) qui n'ont pas besoin d'être extraites après coulée.

Infiltration d'un réseau obtenu par moulage d'un modèle perdu

D'une façon générale, le moulage à modèle perdu est une technique permettant d'obtenir des pièces de très grande précision en fonderie. Il consiste à fabriquer le modèle d'une pièce en matériau pouvant être ultérieurement fondu ou brûlé, puis à créer une carapace autour de ce modèle. Ce dernier est ensuite brûlé ou liquéfié pour être évacué et laisser place à une empreinte pouvant être remplie de métal (qui a la même forme que le modèle de départ). Ce procédé est aussi employé dans le cadre de la fabrication de mousses métalliques. Dans ce cas, les étapes qui le composent, schématisées dans la Figure 59, sont :

- la réalisation d'une mousse polymère (par exemple en polyuréthane) à porosités ouvertes (c'est-à-dire une éponge). Si besoin, l'épaisseur des filaments de cette mousse peut être augmentée par immersion dans un bain de cire [76] ;
- l'infiltration par de la barbotine céramique ou du plâtre des espaces libres de cette mousse ;
- le traitement thermique. Celui-ci est destiné dans un premier temps à solidifier la barbotine ou le plâtre et dans un second temps à brûler la mousse polymère (et évacuer la cire). Il en résulte un réseau de porosités qui a la forme de la mousse de départ ;
- la coulée du métal dans les cavités ouvertes qui répliquent la forme originale de la mousse polymère. Le préchauffage du moule ainsi que la coulée sous pression de l'alliage sont souvent indispensables au bon remplissage ;
- l'élimination du moule (jet d'eau pressurisé, sablage...). La difficulté consiste à conserver la structure métallique sans l'endommager ;
- Le matériau cellulaire obtenu, une éponge métallique, est la réplique exacte de la mousse polymère d'origine (éventuellement enduite d'une couche de cire). Sa porosité est comprise entre 80% et 97% pour une taille de pores allant d'une centaine de micromètres à quelques millimètres.

La société américaine ERG propose depuis 1967 des mousses obtenues par ce procédé sous le nom de Duocel[®] (dont une macrographie est visible sur la Figure 60), avec des possibilités de réalisation en alliages d'aluminium, de cuivre ou de magnésium. De même, les sociétés MPore, Korea MetalFoams et Reade fournissent ce type de matériaux. Le procédé est cependant très cher, même au niveau industriel.



Figure 59 : procédé d'obtention de mousse par moulage à modèle perdu [66]



Figure 60 : mousse Duocel[®] [66]

L'application aux aciers de ce procédé a été étudiée par Moualla *et al.* [76]. Elle semble toutefois peu intéressante du point de vue industriel, puisque :

- la préparation du moule fait appel à de nombreuses étapes (découpage, renforcement des liaisons du modèle par immersion dans la cire liquide puis dans des poudres plastiques, brasage d'un système d'attaque en cire, coulée de réfractaire, cuisson...),
- le processus d'extraction de la cire et de la mousse est très long et donc coûteux (3 heures à 140°C puis 10 16 heures à 900 1200°C),

- le processus d'extraction ne suffit pas à enlever la totalité du réfractaire des pièces les plus épaisses et a tendance à abîmer les liaisons de la mousse,
- sans surchauffe, le métal n'arrive pas à pénétrer en profondeur. Avec une surchauffe, il y pénètre mais la zone supérieure du moule, en contact prolongé avec l'acier liquide très chaud, réagit avec ce dernier.

L'infiltration de moules à modèles perdus peut aussi être employée pour obtenir un matériau cellulaire avec un modèle autre qu'une mousse polymère. Notamment, il est possible de constituer un réseau de poutrelles en cire ou en polystyrène par assemblage (par exemple par collage de poutrelles en polystyrène [77] ou prototypage rapide [78]. Les matériaux ainsi fabriqués sont appelés LBM's (Lattice Block Materials). Ces techniques restent néanmoins très coûteuses.

c) Elaboration par infiltration de préforme

Une première série d'expérience a été conduite avec des préformes réalisées avec du chlorure de sodium (sel) ou du verre. La Figure 61 présente un résultat obtenu avec des billes de sel et la Figure 62 avec des billes de verre.



10cm

Figure 61 : avec sel (après dissolution du sel)

Figure 62 : avec billes de verre (après traitement thermique + sablage)

Les essais sur l'emploi de précurseurs sphériques en sel ou en verre montrent qu'il est possible d'obtenir des mousses d'acier par des techniques y ayant recours. Cependant, l'obtention d'un produit de qualité est difficile en raison de la tenue thermique limitée de ces matériaux. De plus, leur extraction ne se fait pas sans encombre.

Pour tenir compte de ces considérations, les recherches sur l'infiltration d'une préforme ont été réorientées sur la définition d'une nouvelle morphologie de réseau, plus adaptée aux aciers et ne se basant pas sur l'usage de précurseurs. Ceci devait nous permettre non seulement de proposer une mousse dont la densité relative serait réduite pour compenser le désavantage de l'acier sur l'aluminium quant à sa masse, mais aussi d'acquérir une liberté sur le choix des matériaux pour réaliser la préforme. Dans la partie qui suit, nous présentons les travaux relatifs à l'infiltration d'un nouveau type de préforme.

Description de la nouvelle préforme

Comme nous l'avons vu précédemment, l'empilement cubique centré de solides de Kelvin constitue un modèle de mousse qui pourrait être qualifiée « d'idéale ». Notre travail a

consisté à proposer une morphologie de préforme dont l'infiltration permet d'obtenir une mousse d'acier à pores ouverts ayant cette structure. Pour cela, nous avons défini une forme générique de plaques dont l'empilement constitue un réseau de porosités ayant la morphologie de la structure de Kelvin.

A partir d'une cellule de Kelvin, représentée sur la Figure 63(a), on réalise un chanfrein ou un congé sur chacune de ses arêtes pour aboutir à un solide du type de celui apparaissant sur la Figure 63(b). L'assemblage dans un même plan de plusieurs exemplaires de ce solide, en les collant face contre face, conduit à une plaque, comme montré sur la Figure 63(c). L'empilement de plusieurs plaques, schématisé sur la Figure 63(d), constitue la préforme recherchée.



Figure 63 : construction conceptuelle de plaques servant à réaliser une préforme à partir d'un solide de Kelvin :

- (a) cellule de Kelvin
- (b) cellule de Kelvin dont les arêtes ont été chanfreinées
- (c) plaque formée par l'assemblage de cellules de Kelvin dont les arêtes ont été chanfreinées
- (d) préforme obtenue par l'empilement de plusieurs plaques

Ce mode de réalisation de plaques reste bien évidemment conceptuel. En réalité, chaque plaque est fabriquée en une seule étape, ce qui constitue tout l'intérêt de cette technique désormais protégée par un dépôt de brevet.

De telles plaques présentent deux principaux intérêts pour l'utilisation que nous voulons en faire :

- leur empilement remplit complètement l'espace à l'exception des chanfreins ou congés au niveau des arêtes. Ceci implique qu'en employant cet empilement en tant que préforme, le réseau de porosités et, a fortiori, la mousse métallique fabriquée par infiltration auront la morphologie du réseau d'arêtes d'un empilement de cellules de Kelvin,

- leur forme peut être réalisée par moulage, sous réserve que les congés ou chanfreins respectent des conditions de dépouille. Ceci constitue un intérêt évident pour réaliser les plaques en sable aggloméré.

Mise en œuvre expérimentale

Le principe du procédé que nous avons proposé repose, comme nous venons de le voir, sur la fabrication de plaques qui sont ensuite empilées et infiltrées. Il reste à préciser comment, dans la pratique, ces étapes ont été réalisées. Cette section a pour objet d'y répondre en présentant la technique de moulage retenue pour réaliser les plaques et en détaillant les différents modes opératoires testés pour couler des éprouvettes.

Réalisation de plaques

Les plaques ont été réalisées par moulage selon le procédé dit de « boîte froide » type Ashland[®]. Celui-ci consiste à employer du sable enrobé de résine dont la polymérisation est catalysée par un gaz (amine + dioxyde de carbone). Les étapes de fabrication d'une plaque, qui ont mis en œuvre les machines de moulage ont consisté à :

- mélanger de la résine au sable au moyen d'un malaxeur discontinu ;

- injecter et compacter sous pression ce sable dans une boîte à noyau, détaillée dans la suite, à l'aide d'une machine de noyautage ;

- faire circuler le gaz catalyseur au travers du sable contenu par la boîte à noyau, pour polymériser la résine, en employant un dispositif de gazage.

La boîte à noyau employée pour réaliser les plaques, visible sur la Figure 64, est composée de trois éléments : deux demi-moules reproduisant l'empreinte d'une plaque et une plaque-filtre pour laisser circuler les gaz lors du tir de sable et le gazage. Chaque demi-moule a été fabriqué en réalisant une demi-plaque en cire par prototypage rapide, en surmoulant cette dernière avec de la résine et en évacuant la cire. Leur réalisation a été confiée à la société E.P.M.F. Il a ainsi été possible, après quelques essais visant à déterminer les quantités de résine et de gaz nécessaires à une bonne tenue mécanique du sable aggloméré, de fabriquer quelques centaines de plaques d'environ 100 x 100 mm²



Figure 64 : boîte à noyaux employée pour réaliser des plaques en sable aggloméré : (a) en configuration de remplissage ou de gazage (b) ouverte

Mise en œuvre	Schéma du dispositif de coulée	Notes explicatives	Principaux résultats
Coulée en chute	Système d'attaque Bloc répartiteur de métal Moule Event Préforme	 Le système d'attaque débouche sur une cavité (le bloc répartiteur de métal) dont le rôle est d'assurer l'alimentation en métal de l'ensemble de la surface du réseau; 2 évents permettent d'évacuer l'air se situant initialement dans le moule et les gaz issus de la combustion de la résine liant le sable. 	 Il n'a pas été possible de remplir complètement le réseau ; L'infiltration est quasi- unidirectionnelle, ce qui offre la possibilité d'étudier et valider les paramètres influant sur le remplissage.
Coulée avec reprise	Système d'attaque Bloc répartiteur de métal	 Le système d'attaque alimente 2 blocs répartiteurs de métal, chacun rempli par le biais d'attaques latérales; Le métal remplit d'abord le réseau par le bas. Puis il amène du métal chaud par le haut alors même que celui situé en bas commence à refroidir et ne peut plus alimenter le moule; Les évents, situés à mi-hauteur du bloc de noyaux, évacuent les gaz du moule. 	 Le dispositif a été efficace pour couler de la fonte (pour laquelle il a été possible d'envisager une surchauffe importante); Il n'a pas été possible de remplir complètement l'empreinte avec de l'acier, (car une surchauffe trop importante provoquait des défauts au niveau de la mousse
Coulée sous dépression	Sortie vers pompe à vide Vanne Enceinte sous vide	 Le système d'attaque débouche directement sur la préforme via un répartiteur de métal ; L'autre extrémité de la préforme est reliée à un circuit pouvant être mis en relation avec une enceinte sous vide ; Lors de la coulée, le moule est mis en relation avec l'enceinte sous vide au moyen d'une vanne manuelle ou électrique. Dans le dernier cas, la détection se fait au moyen d'un thermocouple placé dans le système d'attaque. 	 La longueur de réseau remplie de métal est plus importante que dans le cas d'une simple coulée en chute ; Il n'a pas été possible de remplir complètement le réseau ; Le « coup de canon » dû à la mise sous vide brutale du moule est susceptible de briser la préforme et de détériorer le dispositif d'aspiration.
Coulée en sac sous vide	Sac plastique sous vide	 Le moule est identique à celui employé pour la coulée avec reprise; Un sac plastique étanche entoure une partie des blocs de sable constituant le moule. Il est mis sous vide avant la coulée; Lorsque le métal est versé, il vient percer localement le sac, et se trouve ainsi soumis à une dépression. 	 Il a été possible de couler des échantillons complets en acier (inox 304 L); Les évents doivent être suffisamment importants pour pouvoir stocker les gaz provenant de la combustion de la résine en attendant que le sac plastique situé à leur extrémité brûle et permette de les évacuer.

Tableau 16: différentes techniques de mises en œuvre pour infiltrer la préforme

Modes de coulée

Plusieurs configurations de moules ont été envisagées pour infiltrer le réseau de porosités issu de l'empilement de plaques ; le but étant d'obtenir des éprouvettes globalement cubiques d'environ 100 mm de côté, correspondant à l'empilement de 11 plaques. Le métal employé a été un acier inoxydable austénitique (304L) pour des raisons de coulabilité et faible température de liquidus. Le Tableau 16 récapitule les principales techniques de mise en œuvre qui ont été testées, pour lesquelles les moules ont été créés autour de la préforme. Il donne, pour chacune d'entre elles, un schéma, un bref descriptif et les principaux résultats qui ont été obtenus.

Toutes les techniques de mise en œuvre détaillées dans le Tableau 16, ont fait l'objet d'essais dans le but d'optimiser l'épaisseur de remplissage du moule. La dernière technique du tableau consiste à utiliser un dispositif de remplissage avec une attaque en haut du bloc et une en bas, les évents au milieu du bloc et à placer l'ensemble dans un sac sous vide primaire. Lors de la coulée du métal, celui-ci vient percer le sac en plastique et se trouve ainsi aspirer dans le moule par la dépression. Cette version, dont la Figure 65 montre le montage final, a permis de réaliser des échantillons de mousse d'acier de dimensions 100 x 100 x 100 mm³. Il a donc été possible d'obtenir des éprouvettes afin d'effectuer des premiers essais mécaniques de compression.

Le débourrage (extraction du sable) s'est fait par vibration et lixiviation au nettoyeur haute-pression. La granularité retrouvée du sable de moulage après détérioration thermique de la résine a facilité les opérations, comme attendu.



Figure 65 : mise en œuvre de la solution de coulée en sac sous vide

d) Résultats : morphologie de la mousse

Morphologie générale

La morphologie générale de la mousse obtenue par notre procédé est donnée par celle du réseau de porosités infiltré, c'est-à-dire les arêtes d'un empilement cubique centré de solides de Kelvin. Cette structure est visible sur la Figure 66, qui représente une macrographie d'un échantillon de mousse, et sur la Figure 67, qui est issue d'une tomographie de la cellule de base de cette mousse, effectuée à l'INSA de Lyon.



Same states and states

Figure 66 : macrographie d'un échantillon de mousse d'acier

Figure 67 : tomographie d'une cellule de base d'un échantillon de mousse d'acier

Défauts et leur résolution

Quelques différences existent entre la structure idéale qui était attendue et celle de la mousse issue de l'infiltration du réseau réel. Les deux premières apparaissent assez bien sur la Figure 67 :

- l'aspect de surface. Le moulage en sable ne permet pas d'avoir une surface lisse et fait apparaître quelques aspérités, qui ne devraient pas avoir de conséquence majeure sur le comportement mécanique ;

- l'arrondissement des angles. La non-mouillabilité des sables de moulage par les métaux et la forte tension superficielle de l'acier en sont à l'origine.

Au-delà de ces aspects mineurs, il existe des défauts plus importants au niveau des mousses. Ils sont au nombre de trois :

- l'infiltration de faces, dont une photographie est donnée par la Figure 68(a). Elle correspond au remplissage par le métal d'une surface normalement en contact entre deux plaques ;

- le grésage (cf. Figure 68(b)). Il est dû à une réaction du sable de moulage sous l'effet de la température ;

- la malvenue (cf. Figure 68(c)), c'est-à-dire un non-remplissage local du réseau.







(c) Malvenue

(a) Infiltration de faces

Figure 68 : principaux défauts apparaissant au niveau des mousses d'acier

La solution employée pour limiter l'infiltration de faces a été celle du serrage de la préforme. Celle-ci s'est fait au moyen de plaques métalliques maintenues par des vis.

Le grésage est la vitrification du sable de moulage sous l'effet de la température. Au niveau de la mousse, la détérioration du sable qu'il engendre a tendance à augmenter la taille des poutres du réseau (et donc sa masse volumique apparente) en plus de produire un état de surface déplorable. De plus, il nuit considérablement au débourrage car le sable se retrouve sous forme d'agglomérats solides qu'il est difficile de rendre à l'état particulaire.

Ce phénomène a été maîtrisé en choisissant un sable réfractaire, c'est-à-dire qui a une bonne résistance à la température, et en limitant la surchauffe de l'acier. Cette dernière spécification explique la complexité des dispositifs de remplissage mis en œuvre. En effet, la limitation des distances de remplissage, induite par la surchauffe réduite de l'acier, a été compensée par la multiplication des points d'attaque de ces dispositifs et l'utilisation d'une dépression pour assister la coulée.

La malvenue est un manque local de métal. Dans le cas de nos essais, il semble qu'elle soit due à une solidification prématurée de l'acier (surchauffe pas assez importante) ou à l'emprisonnement d'une poche de gaz. Dans le premier cas, les défauts sont généralisés à l'endroit le plus éloigné du dispositif d'attaque tandis que, dans le second, ils sont beaucoup plus localisés. Ces défauts localisés pourraient aussi être une conséquence de phénomènes de capillarité. En effet, sous certaines conditions de pression, le front d'infiltration d'un liquide au sein d'un réseau de porosités peut progresser alors même que ce réseau n'est que partiellement saturé en fluide en arrière de ce front [79].

L'apparition de la malvenue a été réduite en travaillant sur le mode de remplissage (d'où la coulée en sac sous vide pour remplir plus rapidement avant solidification), les propriétés d'isolation du sable et le dispositif d'évents. Notamment, la taille de ces derniers, qui doit être suffisante pour emmagasiner les premiers dégagements dus à la combustion de la résine, et leur emplacement, qui n'est pas tout à fait le milieu du bloc de noyaux dans le cas de la coulée en sac sous vide, ont été déterminés empiriquement.

Conclusion sur l'infiltration d'une préforme constituée par l'empilement de plaques

Une nouvelle préforme, formée par l'empilement de plaques constituées de cellules identiques, a été mise au point. Elle permet de réaliser un réseau de porosités ayant la forme de celui constitué par les arêtes d'un empilement de solides de Kelvin. Après infiltration, elle donne naissance à une mousse à pores ouverts dont la structure est quasi-idéale.

L'étude précise de la forme des cellules constituant les plaques a permis d'envisager la fabrication de ces dernières par moulage. Dans notre cas, c'est le procédé dit de « boîte froide », couramment rencontré en fonderie, qui a été employé. De ce fait, la technique développée est particulièrement intéressante car la fabrication de la préforme est aisée pour le fondeur et ne demande pas d'équipement spécifique.

e) Caractérisation mécanique

Indices de performance

Les mousses d'aluminium sont actuellement essentiellement utilisées pour des applications structurales. On distingue deux types de fonctions : les panneaux de structure, devant être rigides et légers, et des systèmes absorbant de l'énergie [80]. Nous avons voulu caractériser mécaniquement nos mousses d'acier afin de les situer par rapport à ce qui se fait actuellement pour ces types d'application.

La première application consiste à réaliser des panneaux travaillant en flexion comme l'illustre la Figure 69.


Figure 69 : schéma d'un panneau travaillant en flexion

Pour ce type de sollicitation, on trouve que la rigidité du système, caractérisée par le rapport $\frac{\delta}{F}$, où δ est le flèche et F la force appliquée, est proportionnelle à $\frac{\rho^3}{E}$, avec ρ la masse volumique et E le module d'élasticité. Ainsi pour optimiser la rigidité, c'est-à-dire minimiser $\frac{\delta}{F}$, il faut maximiser $\frac{E^{1/3}}{\rho}$; ce qui définit un premier indice de performance (IP1). Il faut également optimiser la force limite F_{lim} que peut supporter le système. Si on ne veut pas de déformation plastique, celle-ci est proportionnelle à $\frac{\sigma_e}{\rho^2}$, ce qui définit un second

indice de performance IP2 = $\frac{\sqrt{\sigma_e}}{\rho}$.

La seconde application consiste à réaliser des matériaux capables d'absorber de l'énergie en cas de choc, comme en cas de crash test par exemple. Dans ce cas, les contraintes à respecter sont de limiter la décélération subie par les occupants à un niveau acceptable et de maximiser l'énergie dissipée. Si on considère l'évolution de la contrainte appliquée au matériau en fonction de sa déformation (Figure 70), il ne faut pas que celle-ci dépasse un niveau maximal pour satisfaire à la première contrainte et il faut qu'elle reste le plus proche du niveau maximal admissible σ_{Max} pour optimiser l'énergie dissipée W qui est représentée par l'aire sous cette courbe .



Figure 70 : schéma de l'évolution de la contrainte avec la déformation du matériau

L'énergie dissipée W peut être exprimée par $W = \int F dl$ ou encore $W = V_0 \int \sigma de_{app}$ avec m la masse, V_0 le volume initial. W constitue un troisième indice de performance IP3. Finalement, si on veut exprimer l'énergie massique dissipée, $\frac{W}{m} = \frac{\int F dl}{V_0 \rho}$, celle-ci peut

également s'écrire $\frac{W}{m} = \frac{V_0 \int \sigma de_{app}}{V_0 \rho}$ et $\frac{W}{\rho}$ définit un quatrième indice de performance IP4.

Les grandeurs à caractériser nécessaires à ces quatre indices de performance sont donc ρ , E, σ_e et W.

Essais mécaniques

Des essais de compression uniaxiale ont été réalisés, le dispositif utilisé étant montré Figure 71. La structure étant constituée d'un réseau périodique, deux directions orthogonales ont été testées ([0,1,1]et [0,0,1]). Au total, 7 essais ont été réalisés, 3 pour [0,1,1] et 4 pour [0,0,1].



Figure 71 : configuration de la presse Zwick/Roell Z250 lors des essais de compression sur les mousses d'acier

Courbes de compression monotone

D'une manière générale, la réponse en compression uniaxiale des mousses d'acier est assez reproductible pour une même direction de sollicitation ; l'allure générale des courbes est identique et l'écart de contrainte pour une déformation donnée est inférieur à 20%, ceci malgré les nombreux défauts relevés sur les éprouvettes. Les éprouvettes présentant le plus de défauts et les masses volumiques apparentes les plus grandes nécessitent logiquement une contrainte plus importante pour être écrasées.

A l'opposé, le comportement de la mousse est très sensible à la direction de la force qui lui est appliquée (Figure 72). Dans le cas de l'orientation de réseau [0,1,1], le plateau de contrainte a une pente moins importante que dans le cas de l'orientation [0,0,1] et le phénomène de densification apparaît plus tardivement.



Figure 72 : courbes représentant la réponse « moyenne » de la mousse d'acier en fonction de la direction de sollicitation

La différence de réponse du matériau en fonction de la direction selon laquelle il est sollicité est révélatrice d'une différence en termes de mode de déformation, comme il peut être constaté sur les photographies des éprouvettes après essai (Figure 73 et Figure 74).

En effet, lorsque la mousse d'acier a été sollicitée suivant l'orientation de réseau [0,0,1], sa structure semble avoir travaillé par flexion plastique locale de ses poutrelles (Figure 73). Ce mode de déformation est couramment rencontré chez les mousses métalliques à porosités ouvertes [81-84]. Il intervient de façon relativement homogène dans l'ensemble de la mousse, comme le montre la Figure 75 qui représente une éprouvette de mousse au cours de sa compression.

Par contre, lorsque l'effort a été appliqué suivant la direction [0,1,1], il s'est produit un flambement généralisé de la structure (Figure 74). Le flambement a déjà été observé pour des mousses métalliques à porosités ouvertes [84-87]. Cependant, ces observations font mention d'un flambement qui intervient individuellement au niveau des poutrelles alignées suivant la direction de sollicitation. Ici, c'est toute la structure qui a flambé, à l'image de ce qui peut se produire dans les mousses polymères ([85] par exemple). Il peut aisément être pensé que l'orientation de la structure a favorisé l'apparition de ce phénomène puisqu'il existe de nombreuses poutrelles alignées selon la direction [0,1,1], disposées à flamber [86,87].



Figure 73 : éprouvette 6 lors de sa compression selon la direction [0,0,1] (déformation relative apparente : 45%)



Figure 74 : éprouvette 3 lors de sa compression selon la direction [0,1,1] (déformation relative apparente : 42%)



Figure 75 : éprouvette 6 pour différentes déformations relatives apparentes (de 0 à 25%)

Résultats des essais de compression monotone

Les essais de compression ont permis de mesurer la déformation relative apparente (e_{app}) , la résistance à la compression de la mousse (σ_{comp}) , et l'énergie absorbée. L'ensemble des grandeurs mesurées lors de ces essais sont reportées dans le Tableau 17.

Eprouvette	Orientation du réseau	Masse volumique Kg.m ⁻³	Déformation relative apparente de densification (e _{appD})	Résistance à la compression de la mousse (σ _{Comp}) en MPa	75 % de la résistance en compression en MPa	Energie par unité de volume absorbée jusqu'à e _{appD} en MJ.m ⁻³	Module d'Young (GPa)
1		1249	-	18,9	14,2	-	8,0
2	[0,1,1]	1166	53,4 %	14,8	11,1	10,5	7,1
3		1222	51,4 %	17,4	13,1	11,4	5,2
4		1229	40,3 %	17,4	13,1	10,8	7,9
5	[0 0 1]	1167	40,7 %	15,1	11,3	9,4	4,6
6	[0,0,1]	1231	39,9 %	16,8	12,6	10,5	8,4
7		1150	38,7 %	14,6	11,0	8,7	6,3

Tableau 17 : résultats des essais de compression

Le Tableau 17 fait particulièrement ressortir l'influence de l'orientation du réseau sur la déformation relative apparente de densification. Cette dernière a une valeur plus faible lorsque la mousse est sollicitée suivant sa direction [0,0,1]. Le contact entre poutrelles intervient donc plus rapidement dans ce cas que lorsque la mousse est compressée suivant la direction [0,1,1]. Le flambement semble aider à différer le contact entre poutrelles au cours de la compression.

Par ailleurs, les quantités d'énergie absorbées sont sensiblement identiques, malgré l'apparition précoce de la densification lorsque la compression s'effectue selon la direction [0,1,1]. En effet, ce fait est compensé par une augmentation de contrainte plus importante au cours de l'essai lorsque la compression s'effectue selon cette direction plutôt que selon l'autre.

Résultats des indices de performance

Les résultats obtenus pour les indices de performance précédemment définis sont présentés dans le Tableau 18. Pour le calcul de l'indice de performance IP2, c'est la valeur de la contrainte en compression correspondant au plateau qui a été prise en compte plutôt que la limite d'élasticité [80]. Pour le calcul de l'énergie dissipée, et par suite le calcul des indices de performance IP3 et IP4, c'est 75% de cette valeur de contrainte qui a été prise en compte afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature [80].

Eprouvette	IP1	IP2	IP3	IP4
	MPa ^{1/3} .m ³ .Mg ⁻¹	MPa ^{1/2} .m ³ .Mg ⁻¹	MJ.m ⁻³	MJ.Mg ⁻¹
1	1,60	3,48	-	-
2	1,65	3,30	10,5	9,0
3	1,42	3,41	11,4	9,3
4	1,62	3,39	10,8	8,8
5	1,43	3,33	9,4	8,1
6	1,65	3,33	10,5	8,5
7	1,61	3,32	8,7	7,6

Tableau 18 : résultats des calculs des indices de performance

Lorsqu'on envisage une application en flexion (Figure 76), on constate que les indices de performances de la mousse d'acier sont du même ordre de grandeur que celles des mousses d'aluminium. Toutefois ils se placent en bas du tableau ce qui indique que la mousse d'acier n'est pas très performante pour ce type d'utilisation.

En ce qui concerne l'absorption d'énergie, la Figure 77 présente le classement des mousses d'aluminium et d'acier. Les grandeurs utilisées sont l'énergie dissipée par unité de masse en ordonnée et la contrainte de plateau mesurée pour une déformation relative de 25%. Il faut noter que le classement de la mousse d'acier en termes d'absorption d'énergie est excellent. Elle se place parmi les meilleurs résultats avec une énergie dissipée par unité de masse très importante. Lorsqu'on exprime l'énergie par unité de masse (Figure 78), le classement est également excellent.



Figure 76 : classement des mousses d'aluminium et d'acier par leur indice de performance en flexion (IP2)



Figure 77 : classement des mousses d'aluminium et d'acier en fonction de leurs indices de performance en absorption d'énergie (IP3)



Figure 78 : classement en énergie par unité de masse (IP4)

f) Conclusion

Cette thèse a permis d'aboutir à la fabrication d'une structure alvéolaire en acier inox présentant des performances spécifiques intéressantes.

Parmi les différentes voies testées, c'est la coulée dans une préforme de sable qui a donné les meilleures satisfactions. C'est cette voie qui a fait l'objet d'un développement approfondi afin de maîtriser la mise en forme.

La méthode de fabrication développée pourrait être rapidement transférée dans l'industrie de la fonderie, ce qui était une spécification du cahier des charges.

Le comportement mécanique de la mousse métallique obtenue, testée en compression, présente un intérêt certain pour un usage de type renfort structural - absorption d'énergie.

4) Conclusion

A travers ces deux exemples, j'ai tenté de montré comment la forme de la pièce impacte les propriétés mécaniques. Mais l'expérience que j'en retire est encore une fois assez différente.

Pour le premier, j'ai été responsable de la construction des diagrammes TTT-RC. C'est un travail conséquent que j'ai réalisé avec l'aide du technicien du laboratoire et qui a demandé une grande rigueur dans le protocole expérimental, la conduite des essais et leur exploitation. Cependant, les ressources humaines à gérer étaient assez limitées et le travail constituait plutôt une partie d'une étude plus vaste. La difficulté principale était alors de respecter le planning général.

Pour le second, en tant que co-encadrant de cette thèse, j'ai suivi quasiment au quotidien la progression de l'étude. Tantôt les résultats étaient décevants et affectaient le moral du thésard, tantôt ils étaient encourageants et il fallait alors cadrer les étapes suivantes.

Une thèse permet naturellement de développer une étude beaucoup plus approfondie, avec une ressource humaine stable pour trois années. C'est le fonctionnement idéal pour réaliser une étude conséquente sur un sujet, car les fonctions même d'un enseignant-chercheur ne permettent pas d'avancer aussi efficacement sur un sujet qu'un chercheur à plein temps.

C'est donc un mode de fonctionnement que je souhaite développer et proposer systématiquement pour les études d'envergure que je mènerai dans le futur. Dans le chapitre suivant, j'aborderai par deux nouveaux exemples comment les traitements des pièces affectent leurs propriétés.

Chapitre V. Les traitements - la galvanisation

1) Introduction

Les traitements que l'on peut faire subir à une pièce sont très variables. Ils concernent :

- les traitements thermiques (recuit, trempe, revenu...), qui modifient le matériau à cœur et/ou en surface,
- les traitements mécaniques (sablage, grenaillage, galetage...), qui ont pour effet d'écrouir la surface du matériau,
- les traitements thermo-chimiques ou par immersion, dont le résultat est de modifier l'extrême surface ou de créer un revêtement aux propriétés particulières (nitruration, cémentation, galvanisation, anodisation, peinture... et la liste est longue).

Tous ces traitements ont pour but de modifier *l'état de la pièce*, notamment en surface. Les améliorations peuvent être d'ordre mécanique, comme pour la cémentation qui a pour effet de durcir fortement la surface de la pièce ou pour le grenaillage qui améliore le comportement en fatigue. Elles peuvent également être d'un autre ordre, par exemple pour améliorer la résistance à la corrosion, la résistance au frottement, la réflexion des ondes ou simplement pour des raisons esthétiques.

Ces traitements participent à la finition des pièces. Ils ont donc pour but également de limiter l'impact des étapes précédentes, élaboration et mise en forme, sur les propriétés d'usage des pièces. Mais il peut arriver qu'un traitement réalisé dans le but d'améliorer une propriété en modifie d'autres. Par exemple la réalisation d'un traitement de surface par immersion dans un métal liquide peut également jouer le rôle d'un traitement thermique de la pièce.

Je présenterai dans cette partie deux exemples de l'effet des traitements de surface sur les propriétés d'usage des pièces. Il sera question de la galvanisation, que nous avons particulièrement étudiée, ainsi que des traitements qui s'y rapportent.

Le premier exemple concerne le traitement de recuit des aciers avant leur galvanisation en continu, qui modifie fortement la propriété de mouillabilité de la tôle d'acier par le zinc. Le second concerne la fissuration des aciers déformés à froid lors de leur galvanisation, ce qui rend les structures métalliques fragiles, si elles n'ont pas déjà cassé lors du traitement.

2) Mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique

a) Contexte de l'étude

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la thèse d'Amélie Ollivier-Leduc réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'Ecole Centrale Paris (ECP). Cette thèse a été réalisée sous la direction de Jean-Bernard Guillot, professeur à l'ECP et a été co-encadrée par Marie-Laurence Giorgi, Maître de Conférences à l'ECP, et moi-même. Elle a été soutenue le 13 février 2009.

La galvanisation en continu est une opération qui consiste à recouvrir une tôle d'acier d'une fine couche de zinc par immersion dans un bain de métal fondu. Compte tenu des cadences de production utilisées (+ de 100 m/min), la mouillabilité de la surface par l'alliage liquide est un facteur primordial de la qualité du revêtement formé.

D'une part, les tôles d'acier à recouvrir ont été laminées à froid préalablement au traitement de galvanisation et il est nécessaire de leur faire subir un traitement de recristallisation afin de leur redonner toute leur capacité de plasticité. D'autre part, l'adhérence du revêtement sur l'acier demande un état de surface exempt de toute trace d'oxyde. Ces deux traitements de recristallisation et de réduction des oxydes de surface s'effectuent lors d'une même étape de recuit à 800°C sous atmosphère réductrice constituée d'azote hydrogéné. Or, ce mélange gazeux contient une petite quantité de vapeur d'eau, qui le rend certes réducteur des oxydes de fer, mais oxydant du silicium et du manganèse, éléments classiques de la composition des tôles en acier industrielles.

Les oxydes de Si et Mn qui se forment à la surface de la tôle modifient alors très fortement sa mouillabilité par l'alliage de zinc liquide, ce qui joue fortement sur la qualité du produit final. Le but de cette étude était donc de comprendre et caractériser les mécanismes de formation de ces oxydes au cours de l'étape de traitement.

J'ai encadré Amélie Ollivier-Leduc particulièrement pour ce qui est de la caractérisation de ses éprouvettes par spectrométrie à décharge luminescente (SDL). J'ai donc choisi de ne présenter ici que la partie du travail consacrée à l'utilisation de cette technique d'analyse.

b) Dispositif expérimental

Composition chimique de l'acier

L'acier étudié est un IFTi (Interstitial Free Titanium), produit industriellement par Arcelor Mittal, Cockerill-Sambre. Il est peu allié, son élaboration étant réalisée avec des additions contrôlées de phosphore, chrome, manganèse, silicium et bore dans la coulée (Tableau 19), puis il est laminé à chaud pour réduire l'épaisseur des tôles, et à froid jusqu'à une épaisseur de 0,7 mm.

élément	С	Si	Mn	Р	S	Al	Cr	В	Ν	Ti
% poids x 10 ³	5	74	450	34	12	34	49	0,5	4,7	72

Tableau 19 : composition chimique de l'acier IFTi

Préparation de surface

Les échantillons sont des parallélépipèdes rectangles de 20 x 20 x 0,7 mm³. Un polissage de finition (papier SiC, pâte diamantée, puis rinçage dans un bain d'éthanol dans un bac à ultrasons) donne à l'échantillon poli un aspect miroir. Sa rugosité moyenne Ra est alors

de l'ordre de quelques nanomètres, valeur mesurée au moyen d'un microscope à force atomique.

Recuit des échantillons

Le recuit de l'acier de cette étude a été effectué dans la chambre en quartz d'un four tubulaire à lampes infrarouges Ulvac Sinku-Riko de l'ECP (Figure 79), qui permet de réaliser des recuits courts sous atmosphère contrôlée s'apparentant au recuit continu des lignes de galvanisation à chaud.

L'atmosphère dans le four est un mélange N_2 -5 % vol. H_2 (fourni par Air Liquide avec moins de 3 ppm de H_2O et moins de 2 ppm de O_2) et circule à un débit de 45 l.h⁻¹ dans les conditions normales de température et de pression. Pour nos essais, pendant le recuit, le point de rosée de l'atmosphère souhaité est de -40°C (soit une pression partielle d'eau voisine de 19 Pa, ou d'oxygène de 2,5.10⁻¹⁴ Pa), valeur comparable à celle des lignes classiques de galvanisation à chaud.



Figure 79 : four à lampe utilisé pour le recuit des échantillons

Le cycle classique de température du four, représenté sur la Figure 80, simule les conditions du recuit continu sur une ligne de galvanisation industrielle, et se déroule en trois phases :

- une chauffe jusqu'à 800° C à une vitesse de 6.2° C.s⁻¹

- un palier d'une minute à 800°C,

- un refroidissement jusqu'à la température d'immersion dans le bain de galvanisation.

Afin d'étudier la cinétique d'oxydation pendant le recuit, nous avons choisi de nous placer à différents moments du recuit, en réalisant des essais matérialisés par les points rouges sur la Figure 80.

Chaque essai est suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de refroidissement initiale d'environ $7^{\circ}C.s^{-1}$. Ce refroidissement rapide agit comme une trempe pour les réactions d'oxydation. À l'issue du recuit, la mise à l'air de l'échantillon génère une légère oxydation spontanée du fer en surface. En chaque point, nous avons réalisé

entre deux et cinq essais sur des échantillons polis miroir, pour vérifier la cohérence et la reproductibilité des résultats.



Figure 80 : courbes de température des recuits réalisés sur l'acier IFTi

Analyse par spectrométrie à décharge luminescente

La technique de spectroscopie à décharge luminescente permet une étude de l'extrême surface, mais aussi plus en profondeur jusqu'à plusieurs dizaines de microns. Les données brutes du spectroscope, qui est associé à un spectromètre d'émission optique, sont l'évolution de l'intensité de chaque élément en fonction du temps d'analyse. Pour accéder à une réponse quantitative, il est nécessaire, comme dans certains précédents travaux [88,89], d'effectuer une calibration préalable, afin de relier l'intensité de l'élément à sa fraction massique, et le temps d'analyse à la profondeur érodée.

Toutes ces mesures ont été effectuées avec le spectromètre LECO GDS 850 A du Pôle Fonderie de l'École Centrale de Lille. Le diamètre de la zone de bombardement ionique est de 4 mm. Pour déterminer les conditions (tension, pression, durée de l'analyse) les plus adaptées aux alliages que nous voulions étudier, nous avons testé plusieurs conditions et mesuré les caractéristiques du cratère (homogénéité de l'érosion, rugosité, profondeur) au moyen du capteur optique sans contact STIL CHR150-N avec une sonde optique adaptée (F3). Les conditions de fonctionnement de l'appareil les plus adaptées aux matériaux étudiés sont ainsi une tension de 600 V et une pression de 9 torr pendant une durée d'analyse de 90 s.

Les calibrations permettent de relier l'intensité des pics du manganèse et du silicium à leurs fractions massiques. Pour les autres éléments (aluminium, bore et fer), nous avons étudié les réponses qualitatives seules, c'est-à-dire l'intensité des signaux.

Pour connaître la vitesse d'érosion, nous avons analysé les zones érodées, cylindriques, avec le capteur optique sans contact, sur une surface de 6000 x 6000 μ m² avec un pas de 20 μ m. La profondeur érodée est calculée avec le logiciel Mountain Map, sur sept profils régulièrement répartis sur le cratère. La vitesse d'érosion moyenne mesurée sur une dizaine de cratères obtenus à une durée d'analyse de 90 s est de 1,84 ± 0,44 μ m.min⁻¹.

A titre d'exemple, la Figure 81 représente l'évolution de la fraction massique en manganèse au cours de deux analyses réalisées dans les mêmes conditions opératoires, à l'extrême surface de l'échantillon d'une part, et dans le cœur du matériau d'autre part. Les profils SDL obtenus ont permis de mettre en évidence un comportement à l'extrême surface et un comportement à plus grande échelle vers le cœur du matériau. Ces mesures montrent également la bonne reproductibilité des résultats.



Figure 81 : évolution de la fraction massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée a) extrême surface [0-0,07µm], b) vers le cœur du matériau [0-3µm]

c) Résultats et discussion

Étude élémentaire de l'extrême surface des échantillons [0-70 nm]

Dans cette partie, nous étudierons l'extrême surface des échantillons (les premiers 70 nanomètres) au moyen de la SDL. Dans un premier temps, nous exposerons un exemple représentatif de l'allure des courbes des éléments, qui fait apparaître l'existence de trois domaines de profondeur. Ensuite, nous nous intéresserons à l'effet des conditions du recuit sur ces profils.

Comportement moyen à l'extrême surface des éléments Fe, Mn, Si, Al, B de l'acier IFTi après recuit à 800°C sans palier

Les premières dizaines de nanomètres (ordre de grandeur de la hauteur maximale des particules) des profils SDL fournissent des informations sur l'oxydation externe. Les profils SDL donnent les profils de concentration en fonction de la durée d'analyse qui est convertie en profondeur érodée en utilisant la vitesse d'érosion moyenne de 1,84 μ m.s⁻¹. Cette valeur correspond à la vitesse moyenne d'érosion du fer, et ne tient pas compte de la vitesse d'érosion des particules. Dans cette étude, on formule l'hypothèse d'un comportement à l'érosion semblable pour chaque élément, qu'il soit dans l'oxyde ou dans la matrice, et d'une vitesse d'érosion uniforme pendant toute la durée de l'analyse.

La Figure 82 représente ainsi les profils SDL des intensités des signaux des éléments en fonction de la profondeur (0 correspond à la surface) pour un échantillon d'acier IFTi recuit à 800°C sans palier. Afin de mieux rendre compte de l'évolution des intensités des signaux des éléments, nous avons choisi deux échelles, car les intensités du fer, du manganèse et du bore (échelle de gauche) sont plus fortes que celles du silicium et de l'aluminium (échelle de droite). De plus, la Figure 83 représente les mêmes profils SDL uniquement dans le cas des signaux du manganèse et de l'aluminium pour mettre en évidence les correspondances entre les pics.

Tableau 20	: nombre et	hauteur moy	enne des	particules o	le surface	mesurées pa	r analyse o	l'image	du I	MEB
						- -				

Température °C (durée du palier)	750 (0 s)	800 (0 s)	800 (30 s)	800 (60 s)	800 (120 s)
Nombre de particules /µm ²	183±61	81±43	50±38	43±17	31±18
Hauteur maximale moyenne	8±1	20±2	28±2	39±2	53±2



Figure 82 : profils SDL des intensités des signaux du fer, du manganèse, du bore, du silicium et de l'aluminium d'un échantillon recuit à 800°C sans palier



Figure 83 : profils SDL des intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium d'un échantillon recuit à 800°C sans palier

La profondeur de 70 nanomètres est 3,3 fois plus grande que la hauteur maximale moyenne des précipités mesurée par analyse d'images MEB sur un acier recuit à 800°C sans palier (Tableau 20). Il est intéressant de noter que, sur la Figure 82, l'intensité des signaux du fer se stabilise au-delà de 30 nanomètres à une valeur constante, de même ordre de grandeur que la hauteur maximale moyenne des oxydes.

On peut également remarquer l'allure bimodale du signal du silicium, avec l'existence de deux pics, une augmentation en deux temps pour le manganèse et l'aluminium, et un pic suivi d'une décroissance de l'intensité du signal du bore. On distingue donc trois domaines sur ces profils SDL jusqu'à la profondeur de l'ordre de 70 nm :

- le domaine [0-6 nm], où l'on observe une première croissance monotone des intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium, tandis qu'apparaît un pic pour le bore et le silicium,

- le domaine [6-12 nm], où apparaissent un deuxième temps de forte croissance pour le manganèse et l'aluminium, un second pic pour le silicium, et une décroissance de l'intensité du signal du bore,

- le domaine [12-70 nm], où les intensités des signaux du manganèse, du silicium, du bore et de l'aluminium décroissent pour atteindre des valeurs très faibles.

Domaine [0-6 nm]

Dans cette première gamme de profondeur, l'intensité du signal du fer (aux deux longueurs d'onde mesurées, Fe1 et Fe2) est à peu près constante et se stabilise à une valeur plus faible que dans le cœur de l'acier.

Dans cette zone, l'intensité du fer correspond à environ 40 % de l'intensité stabilisée du cœur de l'acier. Comme l'érosion se produit sur le fer et sur les particules, en comparant avec le taux de couverture de la surface par les oxydes (20 % pour un acier recuit à 800°C sans palier), il semble qu'il y ait une érosion préférentielle des particules (sinon, l'intensité du fer serait proche de 80% de l'intensité stabilisée du cœur de l'acier). Les oxydes, proéminents sur la surface, sont donc érodés préférentiellement par le plasma d'ions argon.

Les intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium suivent une croissance monotone très similaire (Figure 83). On remarque l'existence d'un pic de l'intensité du signal du silicium, légèrement décalé vers la surface de l'acier par rapport au manganèse et à l'aluminium.

On peut se demander si cette évolution relative concordante révèle la présence des oxydes mixtes de manganèse et de silicium ou de manganèse et d'aluminium. L'évolution du signal du silicium, non tout à fait en phase avec les signaux du manganèse et de l'aluminium, suggère la complexité du phénomène (présence probable d'oxydes simples et mixtes).

Le comportement du bore semble plus indépendant des autres éléments, ce qui peut justifier l'existence d'un oxyde simple tel que B_2O_3 . Son intensité maximale est localisée à une distance très voisine de la surface.

Domaine [6-12nm]

Les valeurs des intensités des signaux à chaque borne de ce domaine pour les éléments fer, manganèse, silicium, aluminium et bore sont données dans le tableau 3.2. Le rapport des intensités à ces deux positions est calculé en dernière ligne de ce tableau.

	Intensit	Intensité des signaux des éléments (unité arbitraire)					
Profondeur (nm)	Fe1	Fe2	Mn	Si	Al	В	
6	0,085	0,443	0,290	0,034	1,3.10 ⁻³	0,443	
12	0,156	0,798	0,906	0,024	6,5.10 ⁻³	1,155	
Rapport des intensités I _{12nm} /I _{6nm}	1,8	1,8	3,1	0,7	4,9	0,3	

Tableau 21 : intensités des signaux du Fe, Mn, Si, Al et B aux profondeurs 6 et 12 nm

Dans ce second domaine, les deux signaux du fer, Fe1 et Fe2, s'intensifient jusqu'à atteindre 80% de leur valeur maximale à 12 nanomètres. Cette valeur correspond, dans cet exemple, à la surface sans les oxydes qui dépassent (taux de couverture de la surface par les oxydes de 20%). Jusqu'à cette profondeur, l'érosion a eu lieu sur les particules qui sortent de la surface. La présence grandissante du fer dans cette zone suggère la diminution de l'oxydation externe des éléments comme le manganèse, le silicium, l'aluminium. Ceci concorde avec les résultats de hauteur maximale des oxydes (de l'ordre de 20 nanomètres sur ces échantillons), et suggère l'homogénéité du phénomène d'érosion de la surface.

Les teneurs en manganèse et en aluminium suivent encore une forte croissance dans cette gamme de profondeur, puisqu'elles sont multipliées par 3,1 pour le manganèse et par 4,9 pour l'aluminium. L'intensité du signal du silicium demeure, elle, assez proche de sa valeur maximale, avec un pic localisé au même niveau que les maxima du manganèse et de l'aluminium (Rapport I_{12nm}/I_{6nm} voisin de 0,7 pour Si). Il semble donc que l'allure des courbes du manganèse et de l'aluminium résulte à nouveau de l'enrichissement en un composé contenant les deux éléments, comme par exemple un oxyde mixte de manganèse et d'aluminium. L'allure du signal du silicium semble évoluer de manière plus indépendante, malgré la coïncidence de son second pic avec les maxima des signaux du manganèse et de l'aluminium.

En ce qui concerne le signal du bore, il suit une décroissance monotone (divisé par deux), et a un comportement qui semble également indépendant des autres éléments. Ceci confirme sa présence sous la forme d'oxyde simple B_2O_3 .

Domaine [12-70 nm]

Dans ce troisième domaine, l'intensité de chacun des éléments, manganèse, silicium, aluminium et bore, diminue de façon monotone jusqu'à un minimum, tandis que l'intensité du signal du fer se stabilise à sa valeur maximale. On peut en déduire que les oxydes disparaissent à ces profondeurs, la teneur en éléments d'addition chute, et la composition en fer se stabilise pour devenir proche de sa composition dans le cœur de l'acier. On peut remarquer que la stabilisation du signal du fer s'opère dès une profondeur de 30 nm. Si on considère une forme lenticulaire de particules, on peut supposer que la partie interne de ces particules est érodée entre 12 et 30 nm.

Enrichissement surfacique en manganèse et silicium au cours du recuit

Les Figure 84 à Figure 87 représentent les profils SDL des teneurs massiques en manganèse et en silicium, jusqu'à une profondeur de 70 nanomètres, pour les échantillons recuits à des températures de 550, 600, 650, 700, 750 et 800°C sans palier, et à 800°C avec un palier de 30, 60 et 120 secondes. Les profils SDL d'un échantillon d'acier témoin, poli miroir et non recuit, sont également présentés sur ces figures à titre de référence. Sur l'échantillon témoin, non recuit, on observe une légère augmentation de la teneur en silicium à l'extrême surface, probablement liée à la grande stabilité des oxydes de silicium (silice ou Fe_2SiO_4), qui se forment spontanément en surface.

La Figure 84 montre que, pour des échantillons chauffés jusqu'à 750°C, la variation de teneur massique en manganèse présente un pic unique et régulier, mesuré dès 550°C. La valeur du maximum de ce pic, sa largeur (c'est-à-dire la profondeur de l'acier érodée), augmente avec la température du recuit (il peut s'agir d'une sursaturation ou de particules formées en surface). Sur les micrographies MEB réalisées sur ces surfaces, on n'observe pas ou peu de particules jusqu'à 700°C. Dans ce même domaine de températures [550-750°C], la Figure 86 montre l'existence d'un enrichissement en surface pour chaque échantillon. Sur cette figure, on observe l'existence d'un pic unique jusqu'à 600°C, puis à partir de 650°C, on observe un double pic, déjà mentionné pour la Figure 82, le second pic coïncidant avec le pic du maximum du manganèse. À 550 et 600°C, les comportements du manganèse et du silicium à l'extrême surface semblent indépendants, avec la présence de silicium dès les premiers nanomètres, suivie du pic de manganèse. Cependant, le signal détecté pour le silicium est très faible pour ces essais-là. L'apparition du deuxième pic du silicium dès 650°C, à la même profondeur que le pic de manganèse, est l'indice d'un possible lien entre les deux éléments.

A 800°C, on observe le même comportement que précédemment (Figure 83), avec une augmentation de la teneur du manganèse en deux temps. La largeur du pic de manganèse augmente avec la température du recuit et la durée du palier, ce qui peut être lié à la hauteur des oxydes présents en surface, qui augmente elle aussi au cours du recuit (Tableau 20).



Figure 84 : profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les essais réalisés au cours de la chauffe entre 550 et 800°C sans palier



Figure 85 : profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les essais réalisés à 800°C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes



Figure 86 : profils SDL de la teneur massique en silicium pour les essais réalisés au cours de la chauffe entre 550 et 800°C sans palier



Figure 87 : profils SDL de la teneur massique en silicium pour les essais réalisés à 800°C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes

Les maxima des courbes correspondant aux recuits à 800°C pendant 30, 60, 120 secondes atteignent des valeurs supérieures à 15% mass., ce qui indique le fort enrichissement en manganèse en surface (plus de 30 fois la composition en manganèse initiale dans le cœur de l'acier (0,45% mass.)).

En ce qui concerne le silicium pour les recuits à 800°C, la largeur du double pic augmente avec la température et la durée du palier, ce qui suggère l'importance grandissante du phénomène d'oxydation en surface. La valeur des maxima des courbes des recuits à 800°C est comprise entre 2 et 3% mass.. Ces valeurs correspondent à un enrichissement en silicium de 20 à 30 fois la valeur de la composition initiale dans le cœur de l'acier (0,074 % mass.).

Si on considère la masse molaire de chaque élément présent dans Mn_2SiO_4 ($M_{Mn} = 55 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{Si} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$), cet oxyde contient 54% en masse de manganèse, 14% de silicium et 32% d'oxygène. La teneur en manganèse dans cet oxyde est

donc 3,9 fois plus importante que celle en silicium. Il peut être intéressant de comparer ce rapport aux résultats obtenus sur les Figure 84 à Figure 87. D'après ces figures, la teneur massique en manganèse augmente plus rapidement que celle en silicium jusqu'à dépasser le rapport 3,9 dès 750°C. On peut alors se demander si la correspondance du second pic de silicium et du pic de manganèse n'est pas liée à la présence d'un oxyde mixte de manganèse et de silicium.

Conclusion sur l'oxydation externe

Cette étude de l'oxydation externe a mis en évidence que les précipités germent en surface à partir de 700°C environ. Ensuite, les particules croissent et coalescent au cours du recuit, puisque leur diamètre équivalent augmente et la densité surfacique des oxydes diminue. Les oxydes formés sont MnO, SiO₂, Al₂O₃, MnAl₂O₄, Mn₂SiO₄, B₂O₃, et il semble que MnO se forme avant les oxydes mixtes MnAl₂O₄, Mn₂SiO₄ et MnSiO₃.

En extrême surface [< 6 nm], on trouve plutôt l'oxyde de bore B_2O_3 ainsi que des oxydes simples ou mixtes de silicium et de manganèse (MnO, SiO₂ Mn₂SiO₄, MnSiO₃). Plus en profondeur [6-12 nm], on ne trouve plus de bore mais l'aluminium apparaît en plus du manganèse dans des proportions plus importantes ainsi que du silicium à un niveau constant. Les oxydes potentiellement présents sont alors Al₂O₃, MnAl₂O₄, MnSiO₃.

Au cours du traitement, on observe que l'oxydation concerne une zone plus profonde de l'échantillon. La teneur en manganèse augmente très fortement dans la deuxième couche [6-12 nm], alors que le silicium augmente dans les deux zones de façon équivalente.

Oxydation interne : comportement moyen en profondeur

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux profils SDL en profondeur du manganèse et du silicium. Grâce au modèle simplifié adapté aux conditions de cette étude, il est possible de déterminer des coefficients de diffusion apparents du manganèse et du silicium dans la ferrite alpha et de les comparer aux valeurs mesurées par d'autres auteurs.

Modélisation des profils SDL du manganèse et du silicium

Le maximum de la courbe rendant compte de la teneur massique en manganèse pour un recuit à 800°C pendant 60 secondes (Figure 85) est localisé au voisinage de 0,15 μ m. Il s'apparente à la profondeur d'oxydation $\xi(t)$ définie dans les modèles de Wagner [90], de Huin [91], c'est-à-dire le lieu de précipitation des oxydes.

Dans ces modèles, on considère que les éléments oxydables, ici Si et Mn, sont principalement sous leur forme oxydée pour des abscisses inférieures ou égale à $\xi(t)$, alors qu'ils sont sous forme élémentaire dans la ferrite au-delà. Ceci implique que la valeur de la teneur en ces espèces dans la matrice ferreuse est supposée nulle en $\xi(t)$. A partir de cette profondeur, les teneurs de ces éléments dans la matrice augmentent jusqu'à atteindre la concentration moyenne de l'acier. Ce profil de concentration est caractéristique de l'appauvrissement en espèce oxydable dans la matrice ferritique au front d'oxydation.

Dans les profils obtenus en SDL, puisque c'est l'espèce atomique, par exemple Mn, qui est mesurée, la teneur massique correspond soit à Mn sous une forme oxydée, soit à Mn dans la matrice ferritique. La valeur du pourcentage massique en Mn minimale n'est donc pas nulle et elle dépend du produit de solubilité des oxydes et de leur stabilité thermodynamique.

En considérant la ségrégation du manganèse vers la surface de l'acier pour une abscisse supérieure à $\xi(t)$, nous pouvons proposer un modèle de diffusion simplifié avec des conditions limites adaptées aux profils SDL que nous avons mesurés.

Intéressons-nous au domaine des $x \ge \xi(t)$, d'après la loi de Fick, nous avons :

$$\frac{\partial Mn}{\partial t} = D_{Mn} \frac{\partial^2 Mn}{\partial x^2} \text{ pour } x > \xi(t).$$

Afin d'adapter des conditions isothermes du modèle proposé (coefficients de diffusion de Mn et Si dans le fer supposés constants) à nos résultats expérimentaux, nous avons introduit la notion de temps équivalent $t_{eq.}$ Ce temps correspond à la durée au terme de laquelle un échantillon chauffé instantanément à 800°C (vitesse de chauffe infinie) a le même avancement de diffusion que notre échantillon en fin de montée à 800°C. Cette valeur de temps équivalent $t_{eq.}$ sera obtenue par un ajustement de la courbe modélisée au profil obtenu à 800°C.

Les conditions initiales et aux limites sont :

- $Mn(x; 0) = Mn_0$; pour $x \ge 0$ où Mn_0 est la fraction massique de Mn dans le cœur de l'alliage soit ici 0,37%.

- Mn(+ ∞ ; t) = Mn₀; pour t > 0 et Mn(ξ (t); t) = Mn_{ξ} = 0, 1%

La solution analytique est alors du type [92] :

$$Mn(x,t) = (Mn_{\xi} - Mn_0)(\frac{erfc(\frac{x}{2\sqrt{D_{Mn}t}})}{erfc(\frac{\xi}{2\sqrt{D_{Mn}t}})} + Mn_0 \text{ pour } x > \xi(t).$$

Dans un premier temps, nous utilisons les valeurs du coefficient de diffusion du manganèse dans le Fer α , D_{Mn} en m².s⁻¹, défini par Oikawa [93] :

$$D_{Mn,Fe_{\alpha}} = 7,56.10^{-7} e(\frac{-26983}{T})$$
 avec T la température en Kelvin.

A 800°C, $D_{Mn} = 9,1.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} (D_{Mn} = 7,01.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \text{ pour Kucera [94]}).$

En considérant les profils de teneurs massiques en manganèse, mesurés sur les échantillons recuits à 800°C sans palier et avec un palier de 30, 60, 120 et 320 secondes (soit cinq courbes), et grâce à la méthode des moindres carrés, on évalue un temps $t_{eq.}$ en isotherme (800 °C) équivalent à la chauffe de l'échantillon jusqu'à 800°C. Avec la valeur $D_{Mn}(800°C) = 9,1.10^{-16} \text{m}^2:\text{s}^{-1}$ [93], on aboutit à un temps équivalent de 184 secondes. Ce temps est supérieur à la durée de la chauffe elle-même (environ 130 secondes) et n'est donc pas en accord avec les résultats expérimentaux.

En optimisant les deux paramètres $t_{eq.}$ et D_{Mn} pour ces cinq profils à 800°C, on trouve, par la méthode des moindres carrés, le couple $(D_{Mn}(800^{\circ}C) = 2,6.\ 10^{-15}m^2.s^{-1},\ t_{eq.} = 33\ s)$. Le coefficient de diffusion obtenu par optimisation est donc trois fois plus grand que celui de la littérature. La valeur de temps équivalent est plus en accord avec l'expérience et les courbes expérimentales et modélisées sont alors très proches comme le montrent les Figure 88 à Figure 90, où sont superposées les courbes expérimentales, et les courbes modélisées avec les couples $(D_{Mn}(800^{\circ}C, Oikawa) = 9,1.10^{-16} m^2.s^{-1},\ t_{eq.} = 184\ s$ en jaune et $D_{Mn}(800^{\circ}C,$ optimisation) = 2,6.10⁻¹⁵ m².s⁻¹, t_{eq.} = 33 s en bleu ciel), pour les essais à 800°C avec un palier de 0, 60, et 320 secondes.



Figure 88 : évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800°C sans palier : résultats expérimentaux et modèles



Figure 89 : évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800°C avec palier de 60 s : résultats expérimentaux et modèles



Figure 90 : évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800°C avec palier de 320 s : résultats expérimentaux et modèles

La valeur du coefficient de diffusion est supérieure aux valeurs de la gamme de coefficients de diffusion du manganèse dans le fer alpha disponibles dans la littérature, comprises entre 6,4 et 9,1.10⁻¹⁶m².s⁻¹ [93-95]. On peut expliquer cette différence par l'état initial écroui de l'acier industriel, qui contient de nombreux sous-joints de grains et des dislocations, qui constituent des chemins préférentiels de diffusion, alors que les coefficients de diffusion de référence sont en général mesurés dans des matrices recristallisées.

En appliquant le système d'équations décrit précédemment au cas du silicium, on peut, de la même façon, étudier le comportement des profils de teneurs massiques en silicium en fonction de la profondeur. Dans le modèle, les valeurs de Si_{ξ} et Si₀ choisies sont 0,011 % mass. et 0,06 % mass.

De façon analogue au Mn, les valeurs du coefficient de diffusion du silicium dans le fer α , D_{Si} en m².s⁻¹ défini par Oikawa [93] ont d'abord été utilisées :

$$D_{\rm Si} = 7,35.10^{-5} \exp\left(\frac{-26439}{T}\right)$$
 avec T en Kelvin. A 800°C, $D_{\rm Si} = 1,5.10^{-15} {\rm m}^2.{\rm s}^{-1}$.

En considérant les profils de teneurs massiques en silicium non présentés ici, on évalue t_{eq} en isotherme (800°C) équivalent à la chauffe de l'échantillon jusqu'à 800°C à un temps équivalent de 72 secondes.

En faisant varier les deux paramètres t_{eq} et D_{Si} pour les différents profils à 800°C, on trouve que l'optimum au sens des moindres carrés est obtenu pour le couple ($D_{Si}(800 \text{ °C}) = 3,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $t_{eq} = 7 \text{ s}$). Le coefficient de diffusion obtenu par cette optimisation est donc deux fois plus grand que celui de la littérature.

La valeur du coefficient de diffusion du silicium dans le fer alpha est également supérieure aux valeurs de la gamme de coefficients de diffusion de la littérature, comprises entre 0,34 et $1,8.10^{-15}$ m².s⁻¹ [93,95,96]. Comme dans le cas du manganèse, cette différence s'explique par l'écrouissage initial du matériau laminé à froid, qui contient de nombreux sousjoints de grains et des dislocations.

Les temps équivalents obtenus dans le cas du silicium sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas du manganèse. Ceci peut s'expliquer par la diffusion plus rapide du silicium par rapport au manganèse, et par la différence entre les teneurs massiques minimale et maximale (pour $x \ge \xi$) beaucoup plus faible dans le cas du silicium ($\Delta \omega_{Si} = 0,049\%$ mass.) que dans le cas du manganèse ($\Delta \omega_{Mn} = 0,27\%$ mass.). Les atomes de silicium sont moins nombreux et diffusent plus vite vers la surface que les atomes de manganèse. Le temps équivalent nécessaire pour obtenir un état d'oxydation de référence (800°C sans palier) est donc plus faible pour le silicium que pour le manganèse.

Coefficient de diffusion apparent

Le coefficient de diffusion obtenu en modélisant les résultats expérimentaux est un coefficient de diffusion apparent prenant en compte la diffusion en volume, la diffusion dans les joints de grains et la diffusion par les dislocations. La diffusion intergranulaire peut être définie, en première approximation, par l'expression [97] :

$$D_{global} \approx D_{volume} + \frac{3\delta}{d} D_{joint}$$

où D_{global} , D_{volume} et D_{joint} sont les coefficients de diffusion global, en volume et aux joints de grains, δ est l'épaisseur d'un joint de grain (environ quelques nanomètres) et d le diamètre d'un grain (environ 10 µm). Dans le cas des métaux, D_{joint} / D_{volume} est compris entre 103 et 106 [97]. La valeur du coefficient global devient donc $D_{global} \approx [2 - 10^3] D_{volume}$.

Le rapport du coefficient de diffusion du manganèse ou du silicium dans le fer alpha calculé par les courbes SDL et du coefficient de diffusion obtenu dans la littérature (où c'est le coefficient de diffusion en volume qui est souvent mesuré) est tel que $D_{calcul} / D_{biblio} \approx 1-10$. La

composante du coefficient de diffusion dans les joints de grains est donc probablement importante dans la valeur du coefficient global.

La diffusion dans les dislocations peut également être importante dans notre étude, à cause de l'écrouissage initial de l'acier industriel. L'expression du coefficient de diffusion dans les dislocations D_d s'exprime selon [97] :

 $D_d \approx \frac{D_{joint}.\delta.h}{\pi a^2}$, avec h la distance entre dislocations et a le rayon de la dislocation

lorsqu'elle est assimilée à un tube cylindrique.

Si on prend a et h de l'ordre du nanomètre (comme δ), alors D_d et D_{joint} sont du même ordre de grandeur. L'effet de la diffusion dans les joints de grains et dans les dislocations est sans doute présent dans notre étude.

L'étude de l'acier IFTi a également été réalisée sur un échantillon avec et sans recuit préalable de recristallisation⁶. Les résultats pour un traitement à 800°C pendant 60 secondes montrent que, à temps équivalent égal (par exemple 33 secondes), le coefficient de diffusion global calculé dans le cas d'une recristallisation préalable est inférieur ($D_{Mn} \approx 1,3.10^{-15} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$) à celui obtenu sans recristallisation préalable ($D_{Mn} = 2,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

Ces résultats peuvent s'expliquer par les relations de D_{global} et de D_d [97]. En effet, la taille des grains, qui intervient dans la formule, est de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres dans le cas de l'acier IFTi pré-recristallisé. Si on considère que les dimensions des joints de grains et des dislocations est du même ordre de grandeur dans ces matériaux, alors l'effet de la diffusion rapide dans les joints de grains et les dislocations est réduit par la plus grande taille des grains et le plus faible nombre de dislocations de l'acier qui a été soumis à un recuit préalable de recristallisation.

Conclusion sur la diffusion

Le modèle simplifié de Wagner appliqué aux profils du manganèse et du silicium à 800°C fournit des informations sur les coefficients de diffusion du manganèse et du silicium dans le fer. Grâce à une optimisation par la méthode des moindres carrés, les valeurs obtenues pour ces coefficients de diffusion sont $D_{Mn} = 2,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{Si} = 3,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Elles sont supérieures à la gamme de coefficients de diffusion relevés dans différents articles. On peut expliquer cette différence par l'état initial écroui de l'acier industriel, qui contient de nombreux sous-joints de grains et des dislocations, qui constituent des chemins préférentiels de diffusion (les coefficients de diffusion de référence sont en général mesurés dans des matrices recristallisées).

D'après les résultats obtenus sur l'acier IFTi, la diffusion du manganèse dans l'acier écroui est plus rapide que dans l'acier ayant été recristallisé au préalable. Cette différence repose sur l'importance des termes de diffusion dans les joints de grains et dans les dislocations de l'acier écroui, qui augmentent la diffusion apparente de l'élément.

La Figure 91 présente les principaux résultats sur le comportement moyen de l'oxydation interne au cours du recuit obtenus grâce à la SDL, qui a permis de récolter des informations élémentaires en profondeur. D'après les résultats de cette partie sur l'oxydation interne, les éléments d'alliage, manganèse, silicium, aluminium et bore, diffusent vers la surface dès 750°C. La précipitation des oxydes peut avoir lieu dans le cœur de l'acier jusqu'à la profondeur d'oxydation $\xi(t)$ définie par Wagner [90], et met alors en jeu la diffusion de l'oxygène dans le cœur de l'acier et la diffusion des éléments d'alliage vers la surface. À des températures inférieures, la profondeur d'oxydation est faible et les profils diffusionnels sont très proches de la surface.

 $^{^6}$ Pour l'acier pré-recristallisé, comme l'optimisation est réalisée sur une unique courbe à 800°C pendant 60 secondes, c'est le produit $D_{Mn} \ x \ (t_{eq} + 60)$ qui est optimisé.



Figure 91 : principaux résultats obtenus sur l'oxydation interne au cours du recuit

d) Conclusion

La galvanisation des tôles d'acier en continu, procédé le plus répandu pour l'élaboration des revêtements en zinc, est de nos jours bien maîtrisée. La recherche vise maintenant à augmenter la productivité des lignes industrielles et à améliorer encore la qualité des revêtements. Ces préoccupations amènent à s'interroger sur les mécanismes de l'oxydation sélective, qui intervient pendant l'étape de recuit. En effet, lors du traitement thermique à 800°C sous atmosphère N₂-5% vol. H₂, le fer est réduit et les éléments d'alliage ségrégent vers la surface où ils peuvent s'oxyder. La présence de particules d'oxyde sur le fer peut alors gêner la mouillabilité par le zinc liquide des tôles d'acier.

L'utilisation de différentes techniques de caractérisation (microscopie électronique en transmission et spectrométrie de photoélectrons X) a permis de mettre en évidence la présence des oxydes SiO₂, MnO, MnAl₂O₄, Mn₂SiO₄, B₂O₃. Par spectroscopie à décharge luminescente nous avons observé les variations de teneurs massiques en manganèse et silicium et les intensités du fer, de l'aluminium et du bore à l'extrême surface. De plus, cette dernière technique a également établi le profil de concentration de ces éléments en profondeur au cours du recuit, ce qui rend compte des phénomènes diffusionnels. La modélisation de ces profils a conduit à proposer des coefficients de diffusion globaux de Mn et Si dans la ferrite. On obtient $D_{Mn} = 2,6.10^{-15}m^2.s^{-1}$ et $D_{Si} = 3,6.10^{-15}m^2.s^{-1}$. Ces résultats sont supérieurs aux valeurs mesurées par certains auteurs et on peut expliquer ces différences par l'écrouissage initial de notre acier industriel.

Il est à noter qu'au cours de cette thèse nous avons développé l'analyse de l'extrême surface par spectrométrie à décharge luminescente ce qui n'avait pas été réalisé au laboratoire jusqu'à présent. Cette technique a été utilisée récemment dans d'autres études pour analyser des films de passivation [98] ou sur des dépôts minces Ti-Al [99], mais le temps d'érosion n'a pas été corrélé à la profondeur d'analyse.

3) Galvanisation des aciers déformés à froid – fissuration

a) Contexte de l'étude

Depuis le début des années 2000, l'Europe, principalement en Allemagne, rencontre une grande vague de problèmes de fissuration de structures métalliques galvanisées. Un programme de recherche financé par l'Union Européenne, FAMEGA, a été alors lancé en 2005 sur le sujet et les premiers résultats ont été présentés en juin 2007 [100-106]. Ce programme a vu la participation de plusieurs laboratoires universitaires et industriels principalement issus du secteur de la sidérurgie. Il a pointé plusieurs facteurs influençant la fissuration des aciers, que nous présenterons plus loin, notamment la composition des bains de galvanisation. Cependant, ces études se sont contentées de mettre en évidence le problème de fissuration, sans avancer de réelles explications physiques et constituent la seule base de discussion pour la définition de futures normes européennes en galvanisation. Les industriels de la galvanisation, regroupés au sein de Galvazinc Association notamment, ont contesté certaines conclusions jugées un peu hâtives et ont souhaité réaliser leur propre étude sur le phénomène, étude qu'ils nous ont confiée. Le but de ce travail est donc d'analyser les phénomènes physico-chimiques et/ou thermomécaniques capables d'influencer la fissuration des aciers lors de leur galvanisation à façon.

Cette étude a été abordée lors de deux contrats industriels et d'un Master 2 Recherche dont j'ai été le responsable. Le premier contrat (2004-2006), avec le centre de recherche ICA du Groupe de galvanisation à façon GalvaPower (Dendermonde, Belgique), a consisté à optimiser la composition de l'alliage Durozinc® D5 mis au point pour permettre la galvanisation d'aciers réactifs contenant du silicium et limiter le phénomène de fissuration des aciers lors de la galvanisation. Cette première étude a été réalisée par Jean-Yves Dauphin, Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille, et moi-même.

Suite à ces premières expériences, j'ai proposé un sujet de Master 2 Recherche en 2006 sur la simulation thermomécanique du phénomène. Nicolas Boucard a réalisé cette première étude de simulation encadrée par Philippe Quaegebeur, Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille et moi-même.

Le second contrat (depuis 2007), avec l'association de galvanisateurs à façon français Galvazinc Association, concerne plus particulièrement le phénomène de fissuration des aciers par la galvanisation. Cette seconde étude a consisté à mettre au point un essai capable de mesurer la sensibilité d'un bain à la fissuration. Christine Königsecker, élève de 2^{ème} année à l'Ecole Centrale de Lille et François Lesaffre, technicien, ont contribué à ce travail. Christophe Niclaeys et Philippe Quaegebeur, Maîtres de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille, ont approfondi la partie simulation.

Enfin, la poursuite de l'étude par un contrat avec Galvazinc Association a conduit à l'embauche d'un post-doc durant 6 mois en 2008-2009, Anne-Lise Bulthé-Cristol, pour mettre en évidence l'effet des éléments d'alliages tels que l'étain et le plomb sur la fissuration des aciers déformés à froid et approfondir la simulation thermomécanique du phénomène de galvanisation. Cette partie est en cours, mais une communication des premiers résultats a été acceptée au congrès Intergalva 2009 à Madrid.

Arbed (Arcelor Luxembourg) a été un partenaire de ces deux études, notamment en ce qui concerne la définition initiale de l'essai de fissurabilité et pour la fourniture des aciers utilisés pour réaliser les éprouvettes de ces deux études. Boris Donnay et René Creutz, Ingénieurs chez ARBED, ont été nos interlocuteurs et nos conseillers.

En tant que responsable de l'activité galvanisation au sein de notre équipe, j'ai géré ces contrats et coordonné les différents intervenants.

b) Etat de l'art

La fissuration des aciers lors de leur galvanisation peut avoir plusieurs origines. Des phénomènes thermomécaniques liés à la dilatation différentielle lors de l'immersion de la pièce dans le bain de métal fondu et/ou des phénomènes chimiques comme la fragilisation par les métaux liquides peuvent en être les causes.

Présentation générale du phénomène

Ce phénomène est appelé « liquid-metal-induced embrittlement » (LME), c'est à dire fragilisation induite par les métaux liquides ou « liquid-metal-assisted cracking » (LMAC), fissuration assistée par les métaux liquides [107, 108].

Il se produit quand un métal, normalement ductile, voit sa capacité d'élongation diminuée lorsqu'il est sollicité en étant en contact avec un métal liquide. Dans les cas les plus sévères, la ductilité peut être tellement limitée que la charge à la rupture est considérablement réduite. Un exemple est donné sur la Figure 92 pour l'aluminium sollicité dans différentes solutions de mercure [109].



Figure 92 : fragilisation d'un polycristal d'aluminium pur dans différentes solutions de mercure à température ambiante [109]

Nicholas *et al.* [107] rapportent que la rupture se produit suite à l'amorçage d'une fissure à la surface mouillée par le métal liquide et par sa propagation dans le matériau solide. Ce mécanisme ne provoque pas de changement chimique ou structural du solide dans sa masse et est différent des autres processus de dégradation par les métaux liquides comme la diffusion par les joints de grains ou la corrosion haute température. De fortes contraintes résiduelles dans la structure et une microstructure sensible sont des pré-requis pour la fissuration [107,108]. Nies *et al.* [108] précisent que ce phénomène est différent de la fragilisation par l'hydrogène qui se produit aussi en galvanisation à façon sur tous les aciers à haute résistance [108].

Mise en équation

Le mécanisme n'est pas bien identifié, mais certains auteurs [110,111] parlent d'« adsorption induisant la décohésion » des atomes. La mise en équation du phénomène de séparation de deux atomes dans un solide parfaitement élastique conduit à l'expression de la contrainte σ_m à atteindre pour créer une rupture :

$$\sigma_m = \left(\frac{E\gamma}{a_0}\right)^{1/2}$$

avec E le module d'élasticité, γ l'énergie de création de la nouvelle surface et a_0 la distance interatomique d'équilibre (Figure 93). Mais cette équation amène à des valeurs de contraintes théoriques de rupture d'environ 10% du module E, ce qui est très loin de la réalité, plutôt aux environs de 1%.



Figure 93 : schéma de l'évolution de l'énergie potentielle et de la force de répulsion avec la distance interatomique [107]

Présence d'une microfissure

Il est alors suggéré de prendre en considération la présence d'une microfissure, ce qui limite la contrainte nécessaire à la rupture. Les constatations expérimentales indiquent que la rupture par LME est toujours précédée d'une déformation plastique. Celle-ci résulte du déplacement des dislocations qui sont amenées à s'empiler sur un obstacle et coalescer pour former une microfissure [112]. Ces obstacles peuvent être constitués d'hétérogénéités de microstructure, comme par exemple des carbures ou des joints de grains. Ainsi, des centaines de dislocations peuvent s'empiler sur une longueur L et la contrainte nécessaire à cet empilement σ_p est donnée par la formule :

$$\sigma_p = \left(\frac{AG\gamma}{(1-\nu)L}\right)^{1/2}$$

avec G le module de cisaillement, v le coefficient de Poisson, A un facteur géométrique ≥ 1 , γ l'énergie de surface.

La contrainte σ_{app} à appliquer au matériau pour créer une microfissure se décompose alors en deux termes :

$$\sigma_{app} = \sigma_0 + \sigma_p$$

où σ_0 est la contrainte nécessaire au déplacement des dislocations et σ_p celle liée à leur empilement.

Taille de grain

La longueur de l'empilement de dislocation L est souvent proche de la taille d'un grain d d'un matériau monophasé ou de l'espace interparticulaire pour un matériau polyphasé [107]. On peut donc relier la contrainte nécessaire à la création d'une microfissure σ_{app} à la taille de grain par une dépendance du type :

$$\sigma_{app} = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$

C'est ce qui est constaté par plusieurs études expérimentales rapportées par [107] (Figure 94) même si ce n'est pas le cas dans tous les systèmes étudiés.



Figure 94 : effet de la taille de grain sur la contrainte à la rupture [107]

Nies *et al.* [108] précisent que la fissuration est provoquée par le mouillage des joints de grains proches de la surface par un métal liquide ayant une action corrosive, comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) et le plomb (Pb). Ceci réduit la ductilité du matériau et sa résistance à la fissuration. Ils ne considèrent que les joints de grains, car le plus souvent, on observe après passage dans les bains de galvanisation des fissures ramifiées, avec un chemin inter-granulaire [107,108]. Comme nous l'avons vu précédemment, les joints de grains sont des obstacles où les dislocations peuvent se concentrer particulièrement.

Transition fragile-ductile

Vu l'existence d'une microfissure aigüe, le comportement de la rupture résultera de la compétition entre la tendance de la fissure à se propager de façon fragile ou à s'émousser par la génération de dislocations sous l'influence d'une contrainte de cisaillement à son extrémité. Du fait que la déformation plastique et le clivage présentent des réponses différentes aux paramètres tels que la température ou la taille de grains, des changements radicaux dans le comportement à la rupture sont observés quand ces paramètres varient. On parle de transition fragile-ductile comme illustré Figure 95.



Figure 95 : effet de la température sur le LME [107]

Stroh [113] approche le problème en considérant la mobilité thermique des empilements de dislocations et donne une expression de la probabilité (p) pour qu'une rupture fragile se produise plutôt que de la déformation plastique :

$$p = \exp\left[-ft.\exp\left(-\frac{U_{\sigma}}{kT}\right)\right]$$

où f est un facteur de fréquence, t le temps, U_{σ} l'énergie d'activation, dépendante de la contrainte, du déplacement d'une dislocation, T la température et k la constante de Boltzman.

Effet de la température

Cette équation montre que p peut varier très fortement pour une petite variation de température, comme on peut s'y attendre pour une transition fragile-ductile. En manipulant cette équation et en exprimant que le temps t est une fonction des vitesses de contrainte et de déformation $\dot{\sigma}$ et $\dot{\epsilon}$ on obtient la relation :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{-k}{U_\sigma} \ln(\dot{\varepsilon}) - \frac{1}{2} \frac{k}{U_\sigma} \ln(d) + C$$

où C est une constante incluant γ et T_R la température de retour de la ductilité (Figure 95).

Petch [114] a proposé une équation du même type, mais sans dépendance à la vitesse de déformation. Son analyse des contraintes en fond d'entaille indique que le clivage se produira si :

$$\sigma_{app} \geq \frac{4G\gamma}{K^* L^{1/2}}$$

où K^{*} est une constante qui peut être reliée à K si on connait la relation entre L et d. La dépendance thermique du phénomène est donnée par l'effet de la température sur γ et σ_0 , la contrainte minimale entraînant le déplacement d'une dislocation. Une manipulation mathématique conduit à la relation :

$$\beta T_{R} = \ln(B) - \ln\left(\frac{4qG\gamma}{K^{*}} - K^{*}\right) - \ln\left(d^{1/2}\right)$$

où β et B sont des paramètres matériau et q un facteur de concentration de contrainte.

Effet de la présence de liquide

L'effet spécifique sur le comportement de la fissuration de la présence de liquide est suggéré par la présence du terme énergie de surface (γ) dans les équations clés prédisant les contraintes d'amorçage et de propagation des fissures et la température de transition ductile-fragile. La grandeur de ce terme d'énergie de surface dépend à la fois du matériau et de l'environnement. Ainsi, pour la rupture parfaitement fragile d'un cristal simple dans une atmosphère inerte :

$$\gamma = \gamma_{SV}$$

Pour une rupture inter-granulaire similaire d'un matériau poly-cristallin,

$$\gamma = 0,5(2\gamma_{SV} - \gamma_{GB})$$

avec γ_{SV} et γ_{GB} les énergies de surface solide-vapeur et de joint de grains.

Si les surfaces solides et les parois de la fissure sont en contact avec le liquide, il faut modifier ces équations :

 $\gamma = \gamma_{SL}$ et $\gamma = 0.5(2\gamma_{SL} - \gamma_{GB})$ pour des ruptures trans- et inter-granulaires respectivement et où γ_{SL} est l'énergie inter-faciale spécifique solide-liquide. Par définition, γ_{SL} pour des systèmes mouillants est inférieure à γ_{SV} , et le concept de coefficient de fragilisation (η) par LME a été proposé par Kamdar [111] selon :

$$\eta = \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{SV}} \quad ou \quad \frac{2\gamma_{SL} - \gamma_{GB}}{2\gamma_{SV} - \gamma_{GB}}$$

Si η diminue, la racine carrée de la contrainte nécessaire à l'amorçage ou la propagation d'une fissure diminue et, par une relation plus compliquée, la température de transition ductile-fragile augmente.

Le terme γ_{SL} traduit la forte interaction entre le solide et le liquide. Le Tableau 22 présente les valeurs du coefficient de fragilisation pour différents systèmes. On remarque une bonne adéquation du phénomène de fragilisation constaté pour des valeurs de η inférieures à 0,5.

Metals	Temper	ature (° C)	Interfacial energies (mJ m ⁻²), γ_{SL}	$\eta = \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{SV}}$
Embrittling				Self-self-
Hg	13		340	0.41
Ga	104		228	0.27
In	250		293	0.35
Sn	256		305	0.37
Pb	370		402	0.48
Non-embrittling				
Na	232		967	1.16
Bi	295		509	0.61
Cd	362		413	0.50

Fableau 22 : coefficients	de sensibilité à la	fragilisation [107]
----------------------------------	---------------------	---------------------

Le LME se produit généralement à partir de la température de fusion du métal liquide (T_E) où on observe une sorte de transition ductile-fragile. Lorsque la température augmente encore, la ductilité est fréquemment rétablie, comme le montre le schéma de la Figure 95.

Dans certains cas, comme pour le système Zn-Sn, la zone de fragilité n'est que de quelques degrés [107]. On trouve également des systèmes ou l'effet LME se produit en dessous de la température de fusion du métal fragilisant, c'est-à-dire avec deux solides. C'est le cas des aciers inox (AISI 4140) en contact avec le cadmium (Cd), pour lesquels la fragilisation commence à 0,75 x $T_{fusion Cd}$, avec Pb à 0,85 x $T_{fusion Pb}$ et Sn à 0,9 x $T_{fusion Sn}$ (températures en K). Par contre, la fragilisation de l'acier inox austénitique par le zinc ne commence à être significative qu'à partir de 750°C (soit 1,48 x $T_{fusion Zn}$) [107].

Effet de la vitesse de déformation

Plus la vitesse de mise sous contrainte du matériau est grande, plus la température à laquelle se produit le phénomène diminue comme le montre la Figure 96 pour trois systèmes différents, de façon conforme à l'équation présentée plus haut reliant T_R à $\dot{\epsilon}$. Cependant, une autre étude montre que l'allongement à la rupture de l'aluminium dans l'indium augmente lorsque la vitesse de déformation augmente (Figure 97). Enfin, la rupture peut également se produire sans vitesse de chargement, c'est-à-dire sous contrainte constante [107].

11



Figure 96 : effet de la vitesse de chargement sur la température du LME



Figure 97 : effet de la vitesse de chargement sur l'allongement à la rupture

Les éléments d'alliage

L'ajout d'éléments d'alliage dans un métal liquide peut le rendre fragilisant ou changer la sévérité du phénomène de fragilisation. L'ajout doit généralement être conséquent. Les métaux à bas point de fusion qui n'entrainent à l'état pur aucun phénomène de fragilisation peuvent cependant agir comme des « vecteurs » du LME lorsqu'ils sont utilisés comme élément d'alliage dans les métaux fragilisants. En effet, une non-fragilisation peut être expliquée par une température de retour de la ductilité (T_R , Figure 95) inférieure à la température de fusion du métal fragilisant. Mais l'ajout à ce dernier d'un métal « vecteur » qui a pour effet de diminuer la température de fusion en dessous de T_R peut provoquer le LME (Figure 98).



Figure 98 : schéma de l'effet d'un élément d'alliage sur la fragilisation

Les propriétés du métal solide

La dureté et la déformabilité du solide fragilisé peuvent affecter sa susceptibilité au LME. Dans certains cas, des éléments d'alliage peuvent inhiber ou limiter la fragilisation, mais le cas le plus courant est que ces additions rendent le matériau plus dur et plus sensible à la fragilisation. Ainsi, le fer (Fe) allié avec de l'aluminium (Al) ou du silicium (Si) voit sa sensibilité à la fragilisation par le mercure augmenter. Cette évolution est corrélée à la diminution de l'énergie des défauts d'empilement des alliages, qui traduit une restriction du glissement des dislocations et donc une plasticité réduite. Ce phénomène est également observé par la variation de la fragilisation d'un aluminium (comme la nuance 2024 par exemple) qui augmente après le durcissement structural et diminue si on effectue un vieillissement.

Programme FAMEGA

Parmi les différents aspects abordés dans ce programme, j'ai choisi de présenter ici surtout deux aspects qui me semblent les plus intéressants. Il s'agit de l'effet des contraintes résiduelles et de l'effet de la composition du bain de galvanisation sur la résistance mécanique des aciers qui y sont plongés.

Les contraintes résiduelles

Cette partie de l'étude a été réalisée par les Laboratoires de Arbed (Arcélor Luxembourg) [101] et de l'Université de Technologie de Aachen (Allemagne) [103]. Des tests en bains industriels ont été réalisés sur des profilés I avec une plaque soudée à chaque extrémité mais qui ne couvre pas entièrement la section du profilé (Figure 99).

Les contraintes résiduelles qui ont été relevées par diffraction de rayons X par Arcelor sont présentées Figure 99 [101]. Elles ont également été simulées par éléments finis [103].

Les contraintes résiduelles sont plutôt, sur la toile, des contraintes de compression d'un niveau jusqu'à 50% de la limite élastique, ce qui est bien en-dessous de ce qui est requis pour l'apparition du phénomène LMAC, pour lequel il faut plutôt des contraintes de traction.

Il a été montré que le soudage de la plaque à l'extrémité du profilé avait entrainé des contraintes de traction sur la pièce à des niveaux parfois supérieurs à la limité d'élasticité. Elles atteignaient des niveaux de l'ordre de 550 MPa pour l'acier S460, ce qui signifie que la pièce a été déformée plastiquement localement.

Les tests ont consisté à relaxer les contraintes résiduelles par des traitements thermiques de 3 min soit à 600°C soit à 700°C. Les mesures par RX montrent alors que quasiment toutes les contraintes sont repassées en compression (Figure 99).

Un sablage et un grenaillage avec des billes d'acier ont également montré que les pièces repassent en compression avec des valeurs de contraintes assez élevées [101].

Après galvanisation dans un bain Zn-Pb-Sn-Bi, on ne constate pas vraiment de différences pour les profilés IPE 600 et W24x9x84. Par contre, pour celui qui a présenté des fissures de plusieurs dizaines de cm de longueur (IPE A 600 - S450 J0) on constate que les traitements thermiques diminuent fortement la taille des fissures qui passent de 66 cm à moins de 5 cm. Lors d'un autre essai sur ce profilé (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), un traitement à 600° C pendant 2 minutes à permis de passer de fissures de 99 cm à plus de fissures du tout.

Par contre, les profilés qui ont subi des traitements de sablage et de grenaillage présentent toujours des fissures importantes, respectivement de 60 et 43 cm [101]. Il est assez surprenant de constater qu'un profilé avec de fortes contraintes de surface en compression présente de telles fissures. Ces résultats montrent bien l'importance majeure de la déformation plastique et de l'état métallurgique de l'acier, bien avant celle du profil de contrainte.

Composition du bain

La composition du bain d'alliage de zinc utilisé pour la galvanisation intervient ainsi sur quatre points :

- sur l'attaque chimique,
- sur la température de fusion,
- sur des effets thermiques, notamment sur les coefficients de transfert de chaleur,
- sur les propriétés mécaniques de l'acier.

Attaque chimique

Sn s'est révélé être concentré dans les entailles et les fissures. Carpio *et al.* [102] ont observé de l'étain entre les couches δ et ζ , accompagné de Pb. Sn ne se distribue pas de façon homogène dans le zinc liquide mais s'accumule près de la surface de l'acier. Nos observations permettent de préciser qu'il s'accumule entre le bain et les intermétalliques, notamment dans le liquide entre les doigts formés par les cristaux de ζ , à proximité de l'interface avec δ . Ce phénomène résulte de la non-solubilité de Sn et Pb dans les intermétalliques qui les repoussent donc dans le liquide lors de leur croissance. Carpio *et al.* [102] précisent qu'ils en ont observé directement à la surface de l'acier.



Figure 99 : contraintes résiduelles mesurées par RX [101]

Dans les fissures préexistantes ou non, la teneur en plomb et surtout en étain augmente de l'entrée de la fissure vers sa pointe, où il n'y a plus que de l'étain [102]. Winkler [115] nous rapporte des constatations similaires : fissures inter-granulaires et présence d'étain et de plomb dans les fissures, mais pas de bismuth.

Sn peut pénétrer dans les joints de grains lorsqu'ils sont soumis à une contrainte, promouvoir l'amorçage et la croissance de la fissure par LMAC. Les fissures peuvent ainsi s'élargir par la présence de contraintes extérieures et la formation de l'intermétallique FeSn [102].

Propriétés mécaniques de l'acier

Les conclusions des tests de laboratoire et sur site montrent que les bains riches en Sn sont prompts à donner des LMAC avec des niveaux de contraintes critiques plus faibles dans le cas des bains riches en Sn [101,102,106].

Le test réalisé est celui de l'ouverture d'éprouvettes entaillées de type CT (Figure 100). Cet essai caractérise la propagation d'une fissure préexistante. On différencie deux modes de comportement (Figure 101) :

- la propagation instable qui traduit une rupture fragile,
- la propagation stable qui traduit une déformation élasto-plastique du matériau.

Les travaux de Völling *et al.* [106] concernent des essais de ténacité sur éprouvettes entaillées de type CT. Cependant, ses éprouvettes n'ont pas la géométrie normalisée, elles étaient plus longues et ne présentaient pas de pré-fissuration. Les résultats présentés sur la Figure 101 semblent néanmoins en bonne adéquation avec la théorie (Figure 92). Les deux courbes obtenues dans l'air ou dans le zinc suivent la même allure jusqu'à ce que la fissure apparaisse. A ce moment, la force à fournir pour ouvrir l'éprouvette chute. L'essai se poursuit jusqu'à atteindre la limite de déplacement de la machine.



Figure 100 : schéma des éprouvettes utilisées

Les compositions des bains testés sont présentées dans le Tableau 23. L'alliage a0 correspond à la nuance commerciale Galvéco®, a1 est le zinc « classique » additionné de plomb et a2 un alliage à 1% Sn et 1% Pb, réputé comme particulièrement fragilisant.

Alliage	Pb	Sn	Bi	Al	Ni	Fe
a0	-	1,2	0,10	0,005	0,05	0,03
a1	0,7	-	-	0,005	-	0,03
a2	1,0	1,0	0,05	0,005	0,05	0,03

Tableau 23 : composition des bains de l'étude FAMEGA (% Pds.) [106]

Ces auteurs concluent que la présence du bain a un effet majeur, car le comportement des éprouvettes dans l'air à 450°C ou dans l'alliage de zinc à la même température est très différent. Le bain a1 (Zn-Pb) montre les meilleurs résultats en termes de force et de déplacement maximums atteints. Viennent ensuite les bains a0 (Zn+Sn+Bi) puis a2 (Zn+Pb+Sn+Bi). La présence de Sn+Bi est un facteur aggravant de la fragilisation alors que la présence uniquement de plomb est moins critique.

Par ailleurs, les courbes de la Figure 101 indiquent que le résultat dépend fortement de la vitesse de chargement des éprouvettes. Dans le cas de l'alliage classique, la force maximale atteinte augmente avec la vitesse de chargement, alors qu'elle décroit légèrement pour les autres nuances. On observe une convergence des valeurs obtenues pour les différents bains lorsque l'on tend vers un essai quasi-statique avec une force maximale légèrement supérieure à 14 kN et un déplacement de l'ordre de 11 mm. Les auteurs ne font aucun commentaire à ce sujet.

Les travaux de Pinger [103] ont consisté à modéliser la déformation de l'éprouvette CT au cours de son ouverture afin de déterminer une équivalence entre ouverture de l'éprouvette (en mm) et taux de déformation plastique équivalente. Un exemple des résultats obtenus est présenté Figure 102. Il est possible de calculer à quelle force et à quel taux de déformation plastique aura lieu l'amorçage de la fissuration. Dans l'exemple présenté la fissuration de l'éprouvette s'effectue à 9% de déformation plastique équivalente. Tous les résultats sont repris dans le tableau du bas de la Figure 102. Quelque soit la nuance d'acier, la déformation plastique maximale atteinte est très supérieure avec le bain zinc classique (Zn+Pb).



Figure 101 : résultats obtenus par Völling et al. [106]

Les simulations thermomécaniques des profilés réalisées par Pinger [103] montrent que lors de leur immersion dans un bain d'alliage de zinc, les déformations plastiques
équivalentes calculées sont supérieures aux valeurs mesurées sur éprouvettes par Völling *et al.* [106], ce qui traduit la fissuration des profilés au cours de cette opération.



Figure 102 : résultats présentés par Pinger [103]

Effet thermique

Wen et Rudd [104] concluent de leurs essais que Sn a un fort effet sur le « coefficient de transfert thermique » dans le bain d'alliage liquide. Plus le coefficient de transfert est élevé, plus la contrainte résultant des dilatations différentielles le sera aussi. Les essais réalisés alors consistent à tremper des piquets d'acier, instrumentés de thermocouples, à différents niveaux dans des alliages de zinc liquide. Les piquets ne sont donc pas trempés complètement et on peut mesurer la montée en température de la partie non immergée du piquet au cours du temps. Ces auteurs ont observé que dans les bains avec Sn les températures évoluent plus rapidement et ils concluent que le coefficient de transfert thermique du bain contenant de l'étain est plus important.

Depuis 2002, nous travaillons dans notre laboratoire sur les mesures thermiques dans les bains de métal liquide. Grace aux projets-recherche successifs que j'ai co-encadré de Luc Panaget (01-02), Camille Lepecq (03-04), Guillaume Fauchon (04-05), Nicolas Boucart (05-06), élèves ingénieurs de 3^{ème} année Mécanique Avancée de l'Ecole Centrale de Lille, de

Sylvie Bétrémieux et Jallal Eddine Lachkham (05-06), étudiants en Master Pro Rev'Mat de l'Université de Lille I, ainsi que de Guillaume Couverture (02-03), élève ingénieur de l'IFMA de Clermont-Ferrand, nous avons acquis une expertise dans les mesures de coefficients de convection dans le zinc liquide ainsi que dans la simulation thermique et thermomécanique du phénomène d'immersion dans du zinc liquide.

Ces travaux nous ont notamment permis de déterminer la variation du coefficient de convection (h) d'un alliage de zinc liquide avec sa teneur en étain (Figure 103). Nous avons constaté que le coefficient h a tendance à diminuer quand la teneur en étain passe de 0 à 2%. Cette observation est a priori en contradiction avec les résultats de Wen et Rudd [104] et les valeurs choisies pour les simulations de l'étude FAMEGA, comprises entre 10 000 et 15 000 Wm⁻²K⁻¹, sans justifications physiques.



Figure 103 : évolution de h avec %Sn [116]

Cependant, si on décompose les différentes étapes par lesquelles passe la surface de la pièce lors de l'immersion dans un bain de zinc liquide, on peut considérer 3 phases :

- 1) solidification d'une « gangue » de zinc autour de la de la pièce « froide »,
- 2) refusion de cette gangue,
- 3) réaction chimique entre le zinc liquide et l'acier.

La formation de la gangue est particulièrement affectée par la composition du bain de zinc. En effet, nous avons réalisé une expérience assez simple, consistant à tremper 5 secondes un morceau d'acier dans un bain d'alliage et à le refroidir par trempe à l'eau. Ce test montre que, pour un alliage type Technigalva® (Zn + 500 ppmNi), la gangue est constituée d'alliage solide, alors que lorsque cet alliage est enrichi à 1% Sn et 1% Pb, la gangue reste pâteuse et occupe un volume beaucoup plus important. Sur la photo de ces gangues (Figure 104), on observe à gauche la gangue compacte formée avec un alliage Zn-Ni, et à droite, celle formée avec ajout de Sn et Pb. Après l'émersion de la pièce, des bulles de flux ont continué à se former avant que l'alliage ne se solidifie complètement, laissant place à des porosités.



Figure 104 : gangue formée avec (droite) ou sans (gauche) étain après 5 sec d'immersion à 450°C

Ce phénomène peut parfaitement s'expliquer par les diagrammes d'équilibres binaires, même si, ici, nous avons affaire à des alliages aux multiples éléments d'addition. Le diagramme Sn-Zn (Figure 105 gauche) indique qu'il existe un eutectique vers 198°C. A cette température, la gangue sera donc constituée d'une part de cristaux solides de zinc pur et d'autre part de liquide eutectique à 93% masse de Sn. Le liquide constituera 1,7% de la masse totale de l'alliage. La quantité de liquide augmentera avec la température. Par exemple à 400°C, le liquide qui contiendra 10% de Sn et 90% de Zn représentera 11% de la masse totale. Il sera donc à l'état pâteux, avec des pouvoirs de transfert thermique probablement très supérieurs à celle d'un solide.



Figure 105 : diagramme binaires Sn-Zn et Pb-Zn [117]

Le phénomène est différent en présence de plomb, car les températures des eutectiques Pb-Zn sont de 418°C et 318°C (Figure 105 droite), c'est-à-dire beaucoup plus élevées que dans le cas de Sn et la quantité de liquide présente sera au maximum de 1,2 %.

Si on complique les systèmes, on constate un eutectique Sn-Pb à 183°C et avec du Bi un eutectique triple Sn-Pb-Bi à 95°C. L'existence de la gangue à l'état pâteux semble donc permettre un transfert de chaleur beaucoup plus important, ce qui favorise des gradients de température dans la pièce et par suite des profils de contrainte plus prononcés. Ce phénomène pourrait contribuer au phénomène de fragilisation.

Conclusions

Partie théorique

La fragilisation par les métaux liquides est un phénomène qui se produit pour des matériaux déformés plastiquement soumis à une contrainte en présence d'un métal liquide fragilisant.

En supposant que le phénomène nécessite la présence d'une microfissure et que celleci peut être provoquée par l'accumulation de dislocations provoquées par la déformation plastique, quelques relations permettent de mettre en avant les effets :

- de la taille des grains : plus ils sont grands et plus la contrainte à fournir pour l'amorçage de la fissure est faible, plus la température de transition fragile-ductile (T_R) est haute et plus le domaine de fragilisation est important,
- de la vitesse de déformation : plus elle est élevée, plus T_R est haute,
- de l'énergie de surface solide-liquide : plus elle diminue plus T_R augmente.

D'autre part, un élément d'alliage peut rendre un métal liquide fragilisant en abaissant son point de fusion en-dessous de T_R .

Partie expérimentale

Les essais sur site industriel et les simulations ont clairement mis en évidence l'état de contrainte des profilés avant et pendant la galvanisation. Comme l'ont montré les travaux de Pinger, les phénomènes thermomécaniques sont assez évidents, avec notamment des plastifications locales.

On constate également que Sn peut avoir un rôle au niveau de la thermique en changeant radicalement le processus de solidification de la gangue qui se forme autour des pièces.

Les essais sur éprouvettes CT montrant l'évolution de la ténacité des aciers dans différents bains, notamment ceux de l'équipe de Völling *et al.*, [106] sont très intéressants. Ils montrent une diminution des niveaux de contrainte et de déformation à atteindre pour avoir fissuration de l'éprouvette en présence de Sn. Ces essais et les simulations de Pinger [103] corroborent bien les observations sur les profilés Arbed.

Tous ces essais indiquent donc que la ténacité de l'acier est limitée en présence de Sn+Bi et encore plus en présence de Pb+Sn+Bi et que les niveaux des contraintes thermiques placent les sollicitations de l'acier au-delà de ses limites.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail est d'étudier plus particulièrement l'effet de la composition du bain sur le phénomène de fissuration.

c) Mise au point d'un test de mesure

Dans le cadre du Post Doc d'Anne Lise Cristol-Bulthé, nous avons mis au point un test permettant de caractérisé l'effet de la composition chimique du bain sur la fissuration des aciers. Ce travail a été accepté pour une communication orale au Congrès Européen de galvanisation Intergalva 2009 qui se déroulera en juin 2009 à Madrid (Espagne).

Pour nos premières études sur le sujet, nous avons utilisé un test qui consiste à plier par une flexion trois points un barreau d'acier suivant le protocole de l'essai de pliage normalisé EN 910 ou DIN 50121. Or cette procédure a montré ses limites en termes de reproductibilité. En effet, des essais menés dans les mêmes conditions mais avec des lots d'acier différents n'ont pas conduit aux mêmes résultats. Ces essais ont donc mis en évidence un effet notable de l'histoire métallurgique de l'acier sur le phénomène de fissuration. Nous avons donc cherché à mettre au point un test s'affranchissant des paramètres de l'acier. Pour ce, nous avons décidé de réaliser un traitement thermique de normalisation ainsi qu'un surfaçage par fraisage des éprouvettes. Les résultats obtenus avec ces éprouvettes ont permis de mettre en évidence le phénomène de fissuration, cependant, les différences de comportement des éprouvettes dans les bains de composition différentes nous sont apparue comme assez faibles et ne permettant pas de caractériser finement l'effet des éléments d'alliages. Nous avons donc défini un deuxième type de test utilisant un acier laminé à chaud « brut », présentant un état de surface suffisamment bon pour conduire à des essais reproductibles.

Je présenterai ici les résultats obtenus dans le cadre de la mise au point de ces tests. Ils ont également permis de tirer quelques conclusions sur l'effet de paramètres liés à l'état de l'acier, notamment son traitement thermique ou son état de surface.

Matériaux utilisés

La composition chimique des deux aciers utilisés, analysée par spectromètre à décharge luminescente LECO GDS 850A est présentée dans le Tableau 24.

L'acier 1 est un laminé à chaud S355JR. Les éprouvettes ont comme dimensions finales $120 \times 30 \times 12 \text{ mm}^3$. En accord avec sa composition chimique, la matrice est ferritoperlitique (Figure 106-a), avec une taille de grain d'environ $12 \,\mu\text{m}$.

L'acier 2 est un laminé à chaud S235. Les échantillons de dimension 100 x 20 x 10 mm³ sont prélevé dans une barre de 100 x 10 mm² de section. Ils sont prélevés soit dans le sens du laminage (RD) soit dans le sens travers (TD). La Figure 106-b présente la microstructure essentiellement ferritique de cet acier, avec une taille de grain d'environ 30 μ m.

	С	Mn	Р	S	Si	Cu	Ni	Cr
Acier 1	0.145	1.302	0.019	0.034	0.170	0.417	0.164	0.120
Acier 2	0.043	0.546	0.007	0.021	0.133	0.315	0.090	0.113

 Tableau 24 : compositions chimiques des aciers

Traitement thermique

Des échantillons ont subi un traitement thermique de normalisation, 30 min à 950°C. Les microstructures obtenues à l'issue de ce traitement sont présentées sur la Figure 107. Les tailles de grains sont diminuées par le traitement thermique avec pour l'acier 1 environ 7 μ m et 20 pour l'acier 2.

Préparation de la surface

Tous les échantillons de l'acier 1 ont été fraisés. Certains échantillons de l'acier 2 ont été polis au papier abrasif jusqu'au Grad 120.



Figure 106 : micrographie des aciers avant traitement thermique a) acier 1, b) acier 2



Figure 107 : micrographie des aciers après traitement thermique a) acier 1, b) acier 2

Flexion 3 points

La flexion 3 points a été réalisée sur une machine électromécanique MTS. Le banc de flexion 3 points a la configuration suivante :

- distance entre les appuis : 70 mm,
- diamètre des appuis 25 mm,
- diamètre du poinçon : 10 mm.

La vitesse de déformation a été fixée à 50 mm/min.

Galvanisation

Les éprouvettes ont ensuite été galvanisées dans trois bains de compositions données dans le Tableau 25, suivant le procédé industriel classique, à savoir :

- dégraissage acide phosphorique (Vera Chimie) 28min à T ambiante,
- rinçage,
- décapage dans HCl 16%+ inhibiteur de corrosion (HMT 2 g/l) 15 min à T ambiante,
- rinçage,
- fluxage (5 min) dans sel double (1 mole ZnCl₂ pour 2 moles NH₄Cl) préparation industrielle Floridienne Chimie à 380 g/l, 5 min à T ambiante,
- séchage à l'étuve à 110°C,
- galvanisation 3 minutes à $450 \pm 2^{\circ}$ C, refroidissement à l'air.

Après galvanisation, les éprouvettes ont été tronçonnées comme sur la Figure 108, afin de prélever la partie déformée et de l'observer en coupe pour y localiser d'éventuelles fissures par microscopie optique et/ou électronique à balayage. Pour chaque condition, trois éprouvettes sont réalisées. Les résultats de fissuration sont exprimés par le nombre total de fissures obtenues sur les trois éprouvettes, ainsi que par leur longueur totale.

Bain	Sn	Bi	Pb	Al	Ni	Fe
Α	0,866	0,047	0,673	0,0017	0,0304	0,068
В	0,672	0,056	0 <i>,</i> 058	0,0059	0,0356	0,076
С	0,011	<0,001	0,003	0,0044	0,0458	0,026

 Tableau 25 : composition des bains utilisés pour la mise au point de l'essai de fissurabilité



Figure 108 : schéma de prélèvement pour l'observation des fissures

Résultats et discussion

Influence de la composition du bain de galvanisation

L'influence de la composition du bain sur la fissuration des aciers a été étudiée pour deux conditions d'essai (acier + géométrie).

	Enfoncement (mm)						
Bain	10	15	20	22	25	30	
А	0	0	5				
	0 mm	0 mm	8,7 mm				
В	0	0	1		6	4	
	0 mm	0 mm	1,2 mm		9 <i>,</i> 4 mm	6,2 mm	
С			1	6	11	6	
			0,6	6,4 mm	9,2 mm	4,2 mm	

 Tableau 26 : résultats pour la condition 1 (haut : nombre total de fissures ; bas longueur cumulée)



Figure 109 : résultats pour la condition 1

Dans le cas de la première condition, les essais ont été réalisés avec des éprouvettes en acier 1, après traitement thermique (HT) et pour une épaisseur d'éprouvette de 12 mm. Les résultats sont présentés sur la Figure 109 et dans le Tableau 26. Pour le bain A, la longueur totale cumulée (LTC) des fissures augmente fortement entre 15 et 20 mm d'enfoncement. Pour les bains B et C, LTC n'augmente fortement qu'après un enfoncement d'environ 22 mm et le comportement de ces éprouvettes dans les bains B et C est très proche. Pour un enfoncement donné, par exemple 20 mm, après galvanisation dans le bain C, une seule fissure de 0,6 mm est observée. Dans le bain B, une seule fissure est également observée, mais avec une longueur de 1,2 mm. Dans le bain A, 5 fissures sont observées pour une LTC de 8,7 mm. Pour les bains B et C, ou les enfoncements ont été poussés jusqu'à 30 mm, on observe pour cette condition une baisse du nombre de fissures et de la LTC.

Dans le cas de la deuxième condition, les essais sont réalisés avec des échantillons en acier 2 prélevés dans le sens transversal au laminage et dans l'état brut de laminage. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27 et la Figure 110. Dans le bain A, LTC est inférieure à 1 mm quand l'enfoncement est inférieur à 14 mm. Ensuite, LTC augmente ment jusqu'à 7 mm à 18 mm d'enfoncement. Dans le bain C, pour des enfoncements inférieurs à 20 mm, la LTC est inférieure à 1 mm ; elle augmente à 4 mm pour un enfoncement de 22 mm.

	Deflection (mm)						
Bath	14	16	18	20	22		
С		1	3	3	6		
		0.3mm	1mm	0.2mm	3.7mm		
Α	1	4	8		8		
	0.8mm	3.9mm	7mm		6.6mm		

Tableau 27 : résultats pour la condition 2 (haut : nombre total de fissures ; bas longueur cumulée)



Figure 110 : résultats pour la condition 2

Plusieurs conclusions peuvent êtres tirées de ces essais. Premièrement, tous les bains utilisés conduisent à la fissuration si l'enfoncement, c'est-à-dire le niveau de déformation plastique et/ou le niveau de contraintes résiduelles, est suffisant. Dans tous les cas, il existe un « enfoncement critique ». Deuxièmement, pour un même bain, ce niveau d'enfoncement critique n'est pas le même pour les deux conditions de test. Les paramètres de l'acier (nuance, traitement thermique, état de surface) ou la géométrie de l'éprouvette (épaisseur) modifient l'enfoncement critique. Troisièmement, dans le cas de la condition 1, la différence entre les bains A et C est limitée à quelques mm. Pour la condition 2, la différence entre les enfoncements critiques pour ces deux bains est plus importante avec environ 7 mm.

Afin de mettre en évidence l'effet des paramètres liés à l'acier comme le traitement thermique ou l'état de surface, une autre série d'essais a été réalisée ; les résultats sont présentés ci-dessous.

Influence des paramètres de l'acier

Ces paramètres ont été étudiés dans le bain A. L'influence du traitement thermique à été étudié dans les deux conditions de test. L'effet de l'état de surface l'a seulement été pour la condition 2 car l'état de surface brut de laminage de l'acier 1 était beaucoup trop accidenté pour donner des résultats répétables.

Influence du traitement thermique

Les résultats des essais avec ou sans traitement thermique sont présentés dans le Tableau 28. Pour les conditions d'essai de l'acier 1, le traitement thermique ne change rien au phénomène de fissuration. Pour celles de l'acier 2, lorsque les éprouvettes sont prélevées dans le sens du laminage, il n'y a pas non plus d'effet significatif du traitement thermique. Par contre, lorsque les éprouvettes sont prélevées dans le sens transverse au laminage, le traitement thermique semble fortement diminuer le nombre de fissures. Il apparaît que le sens de prélèvement dans la direction transverse au laminage est beaucoup plus sensible à la fissuration.

Influence de l'état de surface

L'influence de l'état de surface a été étudiée sur la condition 2, avec des éprouvettes prélevée dans le sens du laminage et en sens transverse. L'état de surface brut de laminage a été comparé à un état poli au papier abrasif Grad 120. Dans tous les cas le polissage supprime l'apparition des fissures pour un niveau de flèche où l'état brut de laminage en donne de façon significative. Ces résultats montrent que l'état de surface de l'acier affecte très fortement le phénomène de fissuration dans les bains de galvanisation.

Steel 1	Steel 1		Steel 2		Sample extraction direction		
Not Treated	5		Heat	Surface	Perpendicular	In the rolling	
	8.7mm		treatment	quality	to the rolling	direction	
Heat Treated	5				direction		
	8.35mm		Not	AR	8	3	
			Treated		7mm	4.4mm	
Steel 1 : defle	ction 20 m	m		Р	0	0	
					0mm	0mm	
Steel 2 : deflection 18 mm		m	Heat	AR	2	3	
		Treated		2.5mm	6.5mm		
			Р	0	0		
					0mm	0mm	

Tableau 28 : effet du traitement thermique et de l'état de surface

d) Conclusion

En conclusion de ces résultats, les conditions de test qui apparaissent les plus adaptées pour quantifier l'effet des éléments d'alliages du bain de galvanisation sont celles faisant appel à une éprouvette en acier laminé à chaud, sans traitement thermique ni surfaçage.

Ces premiers essais ont également mis en avant l'effet de paramètres important sur le phénomène de fissuration, comme l'état de surface de l'acier. Nous avons également montré que pour les bains testés, il existe toujours un niveau critique de déformation qui conduit à la formation de fissures.

Il reste maintenant à mettre en œuvre un plan d'expérience permettant d'évaluer l'effet simple ou combiné des éléments Sn, Bi et Pb sur ce phénomène de fissuration. Par ailleurs, une simulation du test sous Abaqus est en cours afin d'évaluer les profils de contrainte dans la pièce lors de sa déformation, mais aussi lors de sa galvanisation. Ces calculs seront validés par des mesures de contraintes par rayon X.

4) Conclusion

Ces deux exemples montrent l'influence du traitement sur les propriétés d'usage des pièces. En effet, le recuit de recristallisation entraine la formation d'oxydes en surface des tôles qui affecte la mouillabilité du zinc lors de la galvanisation en continu. Dans l'autre cas, les pièces déformées à froid qui subissent une déformation trop importante peuvent fissurer lors de la galvanisation. Ce dernier est exacerbé par la présence d'étain dans le bain. Dans ce cas, le problème réside dans la solution à mettre en place pour éviter les fissures : doit-on supprimer l'étain ? Doit-on limiter les taux de déformation plastique des aciers à galvaniser ? Cette question sera débattue entre les parties prenantes (aciéristes et galvanisateurs) pour fixer des normes européennes pour ce traitement et pour se mettre à l'abri de toute catastrophe à venir.

Du point de vue de la prise de responsabilité, à travers ces deux études je me suis forgé des expériences différentes mais tout aussi enrichissantes.

J'ai été co-encadrant d'une thèse dans un laboratoire partenaire. J'ai pu m'aguerrir à un co-encadrement de thèse se déroulant principalement à distance, avec les difficultés que cela entraîne pour le suivi et la communication. Cette thèse a également concrétisé une coopération avec le LGPM de EC Paris, qui donnera suite à d'autres travaux communs je l'espère, tant nos centres d'intérêts sont voisins et nos compétences complémentaires.

Etant responsable de l'activité galvanisation de notre équipe, l'étude qui concerne la fissuration des aciers déformés à froid m'a permis de prendre des initiatives et de m'aguerrir à la gestion d'un projet d'une certaine envergure. J'ai appris à gérer devis, budgets et ressources humaines et matérielles, et à travailler avec des partenaires de différents horizons. Dans l'avenir je souhaite aborder ce genre d'études sous la forme d'une thèse afin de gagner en souplesse de fonctionnement et en efficacité comme je l'ai déjà dit en conclusion du chapitre précédent.

Chapitre VI. Maîtrise combinée élaboration, mise en forme et traitement

1) Introduction

Avant de conclure ce manuscrit, j'ai choisi de présenter une dernière étude qui regroupe les effets conjugués de l'élaboration, de la mise en forme et des traitements sur les propriétés d'usage d'une pièce. Il s'agit de la fabrication de fines plaques en fonte GS, galvanisées, et qui, à l'usage, seront sollicitées en fatigue. Il s'agit de pièces de structure type automobile qui,

- pour des raisons économiques doivent être en fonte,
- pour des raisons de performance, en fonte GS,
- pour des raisons de poids doivent être relativement fines (5 mm maxi),
- pour des raisons d'aspect et de résistance à la corrosion doivent être galvanisées,
- et finalement seront sollicitées en fatigue.

2) Galvanisation des fontes – effet sur le comportement en fatigue

a) Contexte de cette étude

Ce travail s'inscrit dans une collaboration internationale avec les laboratoires de recherche des Sociétés QIT Fer et Titane (Groupe Rio Tinto-Québec-Canada) et ICA (Galvapower Group - Belgique). Il a vu la participation de Chantal Labrèque, de Martin Gagné et Pierre-Marie Cabane (QIT), pour ce qui est de l'élaboration des éprouvettes dans des conditions industrielles, et de Caroline Masquelier et David Warichet (ICA) en ce qui concerne les traitements de grenaillage et de galvanisation. Il a également fait l'objet du stage de Master 2 Recherche de Christophe Grosjean (06/07). Enfin, pour l'Ecole Centrale de Lille, Christophe Niclaeys et Philippe Quaegebeur se sont occupés plus particulièrement des essais de fatigue et Jean-Charles Tissier de la mise au point de la nuance de fonte pour réaliser des éprouvettes fines. Quant à moi, je me suis occupé de la coordination de cette étude ainsi que de la caractérisation des matériaux.

Cette thématique a bénéficié d'un soutien BQR de l'Ecole Centrale de Lille et d'une subvention de la Fondation Centrale Lille en 2006-2007. Elle s'inscrit dans le cadre du programme CISIT (campus international pour la sécurité et l'intermodalité des transports), du Contrat de Projet Etat-Région en cours.

Deux communications ont été présentés sur cet étude à MécaMat 2008 (Aussois – France) et à Materiais 2009 (Lisbonne – Portugal) et une publication dans une revue internationale a été soumise.

b) Etat de l'art

Les Fontes à Graphite Sphéroïdal (FGS) à matrice ferritique présentent une ténacité intéressante et peuvent être utilisées notamment pour des pièces dites de « sécurité » dans le secteur automobile [118-120]. Pour répondre à des considérations économiques et

environnementales, l'épaisseur de ce type de pièce à tendance à diminuer et actuellement des épaisseurs de l'ordre de 5 mm sont visées en brut de fonderie [121]. Ces pièces sont également sollicitées en fatigue [122,123], ainsi sont-elles grenaillées (shot-peening) afin d'écrouir la surface et d'introduire des contraintes résiduelles de compression dans le but de prévenir l'apparition de fissures de fatigue en peau de pièce [124,125].

Bien que les fontes ne soient pas particulièrement sensibles à la corrosion, la plupart des pièces sous châssis de véhicule sont peintes, principalement pour des raisons esthétiques. La tenue de ce revêtement est néanmoins très limitée dans le temps et le coût de cette opération n'est pas négligeable. Par rapport à des pièces peintes, la galvanisation des pièces en fonte est une technique qui permet d'améliorer de façon durable à la fois la résistance à la corrosion et l'aspect de surface. Ce traitement est possible à condition de particulièrement bien soigner le grenaillage de préparation des pièces [126]. Cependant, les revêtements obtenus à partir des alliages « classiques » de galvanisation à chaud (Technigalva®, Galvéco®) conduisent à la formation des intermétalliques classiques du diagramme fer-zinc : delta, dzêta et êta [127]. L'inconvénient de ces intermétalliques est leur grande dureté, donc leur grande fragilité, en particulier pour la phase delta. Ainsi, cette phase se trouve généralement fissurée en présence de sollicitations mécaniques ou thermomécaniques cycliques. Ces fissures du revêtement peuvent alors rejoindre la surface de l'acier et constituer des sites privilégiés d'amorçage des fissures par fatigue [128].

En 2000, Innovative Coating Application (ICA), le centre de recherche du groupe de galvanisateurs GPG, a développé la galvanisation à façon en utilisant l'alliage Microzinq®D4. Cet alliage, proche de la composition eutectique de l'alliage binaire Zn-Al (4,74 wt.% Al), présente l'avantage de ne pas donner naissance aux intermétalliques classiques (delta, dzêta, êta) [129] mais de former un revêtement essentiellement constitué de l'eutectique Zn-Al, fortement ductile [130-132]. Il ne se forme qu'une quantité infime de composé Fe₂Al₅ qui ne présente pas les inconvénients cités plus haut des intermétalliques classiques Fe-Zn.

Le traitement de galvanisation à chaud se fait par immersion des pièces dans un bain d'alliage fondu à environ 430°C. A cette température, le matériau subit un traitement thermique de détentionnement susceptible d'éliminer tout ou partie des contraintes de compression induites préalablement par le grenaillage de précontrainte. Ceci risque d'affecter le comportement des pièces en diminuant leur tenue en fatigue. Ces craintes ne sont toutefois peut-être pas justifiées puisqu'une étude réalisée par Els-Botes et Hattingh [133] montre que la galvanisation reste bénéfique sur le nombre de cycles à rupture des fontes, notamment sur les matrices ferritiques.

Notre étude, encore en cours actuellement, vise à améliorer le comportement en fatigue des pièces minces en fonte GS ferritique galvanisées. Dans un premier temps, il a fallu mettre au point la réalisation d'éprouvettes en fonte GS ferritique d'épaisseur voisine de 5 mm, et ce dans des conditions industrielles. Dans un second temps, il a fallu optimiser les paramètres du procédé de galvanisation industriel afin d'obtenir des revêtements satisfaisants avec l'alliage Microzinc® D4 sur la fonte GS. Enfin, nous avons caractérisé le comportement en fatigue de ces matériaux obtenus dans des conditions industrielles. Nous en sommes donc, en ce qui concerne l'étude du comportement en fatigue, au constat de ce que donnent les conditions industrielles de production et de traitement des pièces minces en fonte GS ferritique galvanisées.

c) Protocole et choix expérimentaux

Obtention et caractérisation de la FGS ferritique

L'obtention d'une matrice ferritique pour des éprouvettes minces n'est pas chose facile, car la vitesse de refroidissement est rapide ce qui entraine plutôt la formation de perlite. Il est nécessaire, dans ces conditions, d'augmenter fortement la teneur en silicium. Cependant, afin de rester dans les limites de composition imposées par les constructeurs automobile et de ne pas affecter la température de transition fragile-ductile des pièces [134], cette teneur a été limitée à 3wt.%. La composition de la fonte a été mesurée par un spectromètre à décharge luminescente Leco 850-A sur des médailles prélevées au moment de la coulée des pièces. Les résultats obtenus ne prennent pas en compte la post-inoculation pratiquée dans le moule.

Des essais de résilience Charpy V sous 300 J ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques de 10 x 10 mm² de section et de 55 mm de long avec une entaille en V de 0,2 mm. Ces éprouvettes ont été prélevées dans les descentes de coulée des grappes de pièces minces.

Des éprouvettes de flexion parallélépipédiques de 5x25x240 mm³ ont été coulées dans des moules de sable siliceux à prise chimique. La microstructure des pièces a été contrôlée par microscopie optique et au Microscope Electronique à Balayage (MEB) Hitachi S-3600N. L'examen fractographique des éprouvettes rompues a également été réalisé au MEB.

Grenaillage et galvanisation

Plusieurs étapes sont nécessaires avant de pouvoir galvaniser des pièces brutes de coulée. Tout d'abord, il est nécessaire de procéder à un grenaillage de dessablage qui permet également d'éliminer la couche d'oxyde superficielle qui empêche la fixation du zinc lors de la galvanisation à chaud. Il est réalisé avec de la grenaille sphérique S460 (\emptyset 1,2 mm) assurant une énergie importante lors de l'impact. Ce grenaillage, assez violent, crée sur la surface des pièces de nombreux creux et bosses qui occasionnent une forte rugosité de la surface. Dans le but d'éviter un sur-grenaillage, cette étape doit être soigneusement contrôlée.

Pour diminuer la rugosité, on utiliseensuite une seconde grenaille plus fine S170 (\emptyset 0,5 mm) qui a pour fonction de lisser le relief laissé par le premier grenaillage. Ces deux grenaillages ont également pour effet d'écrouir la surface des éprouvettes, d'y introduire des contraintes résiduelles de compression et de réaliser ainsi un traitement favorable à la tenue en fatigue.

Dans le souci de coller à la réalité industrielle, ces deux étapes de grenaillage ont été réalisées en utilisant la grenailleuse à tablier retourneur (Figure 111) mise à disposition de EC Lille par ICA sur son site de Dendermonde (Belgique). La grenaille est projetée à l'aide d'une turbine sur un lot de pièces. Les pièces sont brassées en continu au moyen d'un tapis tournant, afin d'assurer un grenaillage uniforme ou tout du moins régulier. Toutes les pièces de notre étude sont grenaillées simultanément. La grenaille projetée est ensuite récupérée en partie basse de la grenailleuse et remontée en partie haute via des godets. Cela assure, par la même occasion, une quantité constante de grenaille pour alimenter la turbine. Les vitesses de projection des grenailles ont été fixées à $V_{S460} = 70 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_{S170} = 80 \text{ m.s}^{-1}$.

Des mesures de rugosité ont été effectuées sur deux types de profilomètre Mitutoyo, l'un fixe SV 2000N, et l'autre portatif SJ200. Les paramètres de rugosité ont été calculés avec le logiciel Surpak conformément aux normes ISO 4287, 4288 and 13565-1. Les critères de rugosité retenus sont Ra et Rt.

Le protocole expérimental de galvanisation consiste à immerger les pièces dans le flux à 70°C pendant 4 minutes immédiatement après le grenaillage. Le flux est un mélange de chlorures, dont la composition a été optimisée par ICA pour permettre la galvanisation par Microzinq® D4. Les pièces sont ensuite placées dans une étuve afin de sécher le flux. La composition exacte du flux et ses conditions de séchage sont confidentielles. Finalement, les pièces sont plongées dans le bain de MICROZINQ[®] D4 à 430°C, pour une durée de trois minutes, avant de subir un refroidissement à l'air.

Les qualités du grenaillage et de la galvanisation sont intimement liées. Comme il n'existe pas de norme définissant la qualité de la galvanisation, l'analyse du résultat du traitement est évaluée par une observation visuelle du revêtement obtenu (absence de manque, aspect uniforme...). Les éprouvettes sont classées suivant leur aspect puis notées entre 0 et 10 (0 = mauvais ; 10 = excellent) par différentes personnes de l'équipe et une note moyenne est calculée.



Figure 111 : grenailleuse à tambour utilisée pour l'étude

Une observation au MEB d'une coupe de la surface permet d'évaluer l'impact du grenaillage et des autres traitements sur la peau de pièce et le revêtement. Nous avons suivi particulièrement la qualité du revêtement en termes d'épaisseur et de régularité et la microstructure de la surface, afin d'y détecter d'éventuels symptômes de sur-grenaillage. A titre d'exemple, la Figure 112 présente un état de surface caractéristique d'un sur-grenaillage. On y observe un écrasement des nodules de graphite et des replis de la matrice métallique. Ce type de défaut entraine non seulement des retenues du flux de galvanisation, ce qui cause des bulles dans le revêtement, mais aussi constitue des amorces de fissures qui affecteront la durée de vie en fatigue de la pièce.



Figure 112 : visualisation de défauts consécutifs à un sur-grenaillage. Ecrasement de nodules avec apparition de microfissures et emprisonnement d'une bulle de flux

Microindentation

Des mesures de microdureté Vickers (200 g) ont été réalisées sur des coupes d'éprouvettes ayant subi les traitements de grenaillage et de grenaillage + galvanisation. Une filiation a été réalisée du bord vers l'intérieur de la pièce, avec une mesure tous les 10 μ m. L'objectif est d'évaluer l'écrouissage du matériau en peau de pièce et son évolution avec la galvanisation.

Essais de fatigue

Grenaillage et galvanisation n'intervenant qu'en peau de pièces, une sollicitation mécanique de flexion a naturellement été choisie. De plus, ce mode de sollicitation permet de s'affranchir de la présence d'éventuels défauts du type retassure qui pourraient se situer au cœur des éprouvettes (Figure 113) car la fibre neutre n'est quasiment pas sollicitée. Par ailleurs, la flexion 4 points a été préférée à la flexion 3 points puisqu'elle conduit à un moment fléchissant constant entre les appuis centraux [135]. Cela signifie que sur toute cette zone la probabilité d'apparition d'une fissure est a priori identique. L'amorçage d'une fissure devrait donc pouvoir mettre en évidence les défauts de surface locaux du matériau étudié. La Figure 114 montre le banc de flexion 4 points, conçu et réalisé au laboratoire, utilisé sur une des machines de fatigue servohydrauliques du LML (ESH Testing). Comme l'avaient fait Zhai *et al.* [136], une traverse rotulée a été utilisée afin de compenser les éventuels défauts de parallélisme des éprouvettes.



Figure 113 : retassure observée en cœur de pièce



Figure 114 : banc de flexion 4 points a) schéma, b) montage sur la machine ESH

Le protocole expérimental choisi a consisté en un essai de fatigue par paliers croissants successifs à contrainte imposée (rapport de contrainte $R_{\sigma} = 0,2$). Les essais ont été réalisés à une fréquence de 7 Hz avec une sollicitation en cycles triangulaires. Chaque palier a une durée de 500 000 cycles et est caractérisé par le niveau de contrainte en peau de pièce entre appuis. Le premier palier correspond à une contrainte maximale de 350 MPa ou 400 MPa et le niveau de contrainte maximal est augmenté de 50 MPa entre deux paliers successifs (Figure 115). Le critère de ruine choisi est la rupture complète de l'éprouvette.

Ces essais ont été réalisés sur trois lots (brut de fonderie, grenaillé, grenaillé + galvanisé), chacun comprenant quatre éprouvettes.



Figure 115 : essai par paliers successifs croissants. Chaque palier dure 500 000 cycles et la contrainte maximale est augmentée de 50 MPa à chaque palier (rapport de contrainte $R_{\sigma} = 0,2$)

d) Résultats et discussion

Composition et microstructure de la fonte

Le Tableau 29 donne la composition de la fonte utilisée pour réaliser les éprouvettes. C'est une composition classique d'une fonte à matrice ferritique avec une teneur en silicium très élevée. Toutefois, les essais de résilience ont vérifié que la température de transition est voisine de - 40°C, ce qui est suffisamment faible pour les utilisations envisagées.

 Tableau 29 : composition chimique de la fonte

Eléments	С	Si	Mn	Mg	S
Wt.%	3,60	3,10	0,01	0,03	0,016

La Figure 116 présente une micrographie de la matrice d'une éprouvette. Cette matrice est essentiellement ferritique avec un peu de perlite résiduelle. La quantité de perlite est variable dans la grappe de pièces, mais elle est voisine de 10% en moyenne et toujours inférieure à 20%. Cette structure est tout à fait conforme aux exigences industrielles.



Figure 116 : micrographie de la fonte GS ferritique avec ici environ 5% de perlite résiduelle

Grenaillage et galvanisation

Afin d'optimiser le traitement de grenaillage en vue d'obtenir le meilleur résultat en termes d'aspect après galvanisation, trois durées de grenaillage avec chaque type de grenaille ont été appliquées (4, 6, 8 min pour la S460 et 5, 10, 15 min pour la S170). Il est à noter qu'à ce stade, l'effet du grenaillage sur le comportement en fatigue n'est pas encore considéré, mais aura de façon certaine un effet.

Les mesures de la rugosité des pièces après les différents traitements de grenaillage sont données dans le Tableau 30. On observe de façon logique une nette diminution de la rugosité de la surface entre les pièces ayant subi simplement le premier grenaillage (S460) et celle ayant subi les deux grenaillages (S460 + S170). Cette diminution varie entre 12% et 35% selon que l'on considère le paramètre R_a ou le paramètre R_t .

	R _a (μm)	Variation	R _t (μm)	Variation
S460 (4')	16,4	220/	114	250/
S460 (4')+S170 (10')	11	- 55%	73,7	- 55%
S460 (6')	13,7	1.79/	93,4	1 ⊑ 0/
S460 (6')+S170 (10')	12	- 1270	79,8	- 15%
S460 (8')	14,5	20%	99,5	1 / 0/
S460 (8')+S170 (10')	11,6	- 20%	86	- 14%

Tableau 30 : mesures des paramètres de rugosité R_a et R_t pour les différents grenaillages

Le Tableau 31 présente les notes (sur 10) attribuées à l'aspect des revêtements obtenus par galvanisation après les différents traitements de grenaillage. On observe de façon générale une amélioration de l'aspect de surface avec la durée totale du grenaillage. Cependant, comme nous l'avons vu sur la Figure 112, des grenaillages prolongés peuvent entrainer la formation de replis de matière et de bulles de flux dans le revêtement [126].

	S460	4 min	6 min	8 min
S170				
5 min		3	2	5
10 min		3	8	6
15 min		6	6	8

Tableau 31 : notes d'aspect de la galvanisation (de 1 à 10)

Les conditions de traitement retenues sont de 6 min avec la grenaille de S460 + 10 min avec la S170. Elles permettent d'obtenir un bon état de surface tout en limitant les temps de traitement afin de minimiser les effets du sur-grenaillage et d'améliorer la productivité.

Les mesures de micro-dureté Vickers, réalisées sur deux éprouvettes distinctes, l'une galvanisée et l'autre seulement grenaillée, sont présentées Figure 117. Dans les deux cas, les mesures sont réalisées dans l'acier, sans prendre en compte le revêtement de galvanisation. Ces profils de micro-dureté permettent de constater un écrouissage décroissant sur une centaine de microns, que l'éprouvette soit galvanisée ou non. Ces mesures montrent que l'écrouissage n'est pas affecté de façon notable par la galvanisation. Par contre, nous ne pouvons pas en déduire que les contraintes résiduelles n'ont pas été modifiées par cette galvanisation à chaud. Il serait pertinent de réaliser pour la suite de l'étude des mesures de contraintes superficielles afin de conclure sur ce point.



Figure 117 : mesures de micro-dureté effectuées sur une coupe depuis la surface de l'acier jusqu'à 400 µm de profondeur

Essais de fatigue

Au total, 12 essais ont été menés à ce jour jusqu'à rupture complète de l'échantillon. Les résultats obtenus pour les éprouvettes brutes de fonderie, grenaillées et grenaillées + galvanisées sont résumés dans le Tableau 32.

Les éprouvettes brutes de fonderie rompent toutes au cours du premier palier, pour quelques centaines de milliers de cycles. Les éprouvettes grenaillées et grenaillées + galvanisées atteignent des niveaux variables avant leur rupture mais généralement supérieurs à ceux du lot d'éprouvettes brutes.

On constate que les ruptures se sont produites sur des types de défauts différents. La Figure 119 illustre quelques uns d'entre eux. Ces derniers ont également des tailles variables que nous avons quantifiées relativement en trois catégories (gros : + de 1 mm, moyen : entre 500 µm et 1 mm et petit : - de 500µm). On constate qu'il existe une corrélation, somme toute assez logique, entre le palier atteint à la rupture et la taille du défaut sur lequel s'est amorcée la rupture. Dans le cas du plus gros défaut (essai 12), la rupture se produit au premier palier (400 MPa), ce qui correspond au niveau obtenu sur les éprouvettes brutes de fonderie (non grenaillées et non galvanisées). Par contre, dans le cas où on n'observe pas de défaut sur le faciès de rupture, le palier atteint est de 750 MPa (essai 5).

Afin de comparer quantitativement la résistance en fatigue de ces différents lots d'éprouvettes, seuls les résultats des essais dont la rupture s'est produite sur des défauts de taille équivalente (moyen) ont été pris en considération. La Figure 118 montre que les résultats obtenus pour les éprouvettes grenaillées avec ou sans galvanisation sont très proches et supérieurs à ceux de la fonte brute. Ils confirment l'intérêt du grenaillage sur le comportement en fatigue de la fonte [124,125]. En ce qui concerne la galvanisation, cette opération ne semble pas avoir d'impact majeur sur le comportement en fatigue.

Dans ces conditions de fabrication industrielle, ce sont donc bien les défauts de fonderie qui paraissent avoir un rôle majeur sur la tenue en fatigue de ces éprouvettes. Nadot *et al.* [125] ont tiré des conclusions analogues de leurs essais de fatigue pratiqués avec des fontes industrielles.

No. Essai	niveau initial (MPa)	niveau final (MPa)	Nombre de cycles atteint au dernier palier	observations				
		brut	t de fonderie					
1	400	400	118 000	Rupture sous appuis				
2	400	400	254 000	Rupture sous appuis				
3	400	400	139 000	Fissures multiples				
4	350	350	318 000	Défaut moyen				
Grenaillé								
5	350	750	53 800	Aucun défaut visible				
6	400	600	115 259	Petit défaut				
7	400	450	466 702	Défaut moyen				
8	400	500	59 496	Défaut moyen				
grenaillé puis galvanisé								
9	350	450	439 400	Défaut moyen				
10	400	500	114 212	Défaut moyen				
11	400	500	153 542	Défaut moyen				
12	400	400	42 500	Gros défaut				

Tableau 32 : résultats des essais de fatigue en flexion 4 points



Figure 118 : localisation de la rupture sur défauts de même taille (▲ brute, ●.grenaillée, □ galvanisée)



Figure 119 : différents types de défauts observés au niveau des faciès de rupture : a) inclusion entourée de graphite, b) inclusion de plusieurs grains de sable, c) grain de sable

e) Conclusion et perspectives

Cette étude a présenté les premiers résultats relatifs au comportement en fatigue d'échantillons en fonte GS ferritique minces à l'état brut de coulée et après des traitements de grenaillage et de galvanisation.

L'optimisation des procédés industriels d'élaboration de la fonte GS de matrice ferritique et de sa galvanisation a d'abord été réalisée afin de réussir à obtenir une matrice proche de 100% de ferrite et de la galvaniser de façon correcte avec l'alliage Microzinc® D4.

Des essais de fatigue ont confirmé que le grenaillage améliore la tenue en fatigue des pièces moulées. La galvanisation, après grenaillage, n'affecte pas le comportement en fatigue de ce type d'éprouvettes minces. En effet, ces pièces issues d'un processus de fabrication industriel comportent des petits grains de sable incrustés en peau de pièce qui constituent des sites d'amorçage privilégié de fissures.

Dans le cadre d'une production industrielle de pièces minces, l'opération additionnelle de galvanisation avec un alliage Microzinq® D4 n'apparaît donc pas à ce stade de l'étude préjudiciable à leur tenue en fatigue.

Ces travaux se poursuivent actuellement, notamment dans le cadre d'un second stage de Master 2 Recherche de Mécanique (USTL – ECLille – ENSAM) réalisé par Richard Coquet. Pour s'affranchir de ces défauts et analyser plus finement les effets respectifs du grenaillage et de la galvanisation, la surface des éprouvettes sera préparée par usinage et éventuellement par polissage [137] avant les traitements de grenaillage et de galvanisation. Des mesures de contraintes résiduelles en surface et en profondeur [138] seront effectués afin de contrôler le niveau de contraintes résiduelles à chaque étape du processus. Le partenariat avec l'ER7 du Laboratoire de Mécanique de Lille, responsable des mesures de contraintes résiduelles par RX, à savoir Francine Roudet, Cosmin Gruescu et David Mercier, est établi et les mesures sont en cours.

Il nous faudra alors analyser l'origine des ruptures des éprouvettes afin de modifier les paramètres industriels pour améliorer le comportement en fatigue des pièces. La complexité de l'opération est grande du fait de la succession et de l'imbrication des opérations d'élaboration, de mise en forme et de traitement. Cette étude a donc de belles perspectives devant elle.

3) Conclusion

Ce dernier exemple illustre l'impact de tout un processus de fabrication sur le comportement en fatigue de pièces. Les exigences du cahier des charges industriel demandent d'optimiser chaque étape. Dans l'exemple abordé, nous avons pu cibler les défauts majeurs de cette suite d'opérations. Les conclusions à en tirer pour améliorer le comportement ne sont pas faciles. Améliorer le système de moulage et/ou modifier les paramètres du traitement de parachèvement auront un impact sur le prix de revient des pièces qu'il faudra justifier par un gain de performance notable.

A travers cette dernière activité j'ai pris en main la gestion d'une étude où je participe un peu moins à la partie expérimentale, mais où je gère les contacts avec et entre les différents partenaires et les échéances.

Ce thème illustre également la concordance d'intérêts entre différentes équipes. Les industriels ont besoin des compétences et des moyens des chercheurs universitaires. Ces derniers quant à eux peuvent mettre en œuvre leur savoir-faire pour régler des problèmes à caractère industriel et valider l'utilisation de traitements tout en développant les analyses pour en comprendre les mécanismes physiques mis en jeu.

Chapitre VII. Conclusion générale

Comment l'élaboration, la mise en forme et les traitements d'une pièce modifient ses propriétés d'usage ? Il serait bien prétentieux de ma part de vouloir répondre complètement à une question qui couvre un domaine de compétences aussi vaste. Dans ce manuscrit, j'ai repris quelques exemples de travaux qui illustrent cette interaction entre élaboration et traitement des pièces et les propriétés nécessaires à un moment ou un autre de leur vie. Ces études ont également été pour moi le moyen de développer différentes compétences et de me forger une expérience.

Aspect scientifique

Les performances auxquelles doit répondre une pièce sont définies par un cahier des charges. Celui-ci tente de traduire des exigences liées à l'utilisation de la pièce sous la forme de grandeurs quantifiables. Par ailleurs, la réalisation d'une pièce s'effectue par une suite d'opérations d'élaboration, de mise en forme et de traitements qui conduisent à définir un *état de pièce* donné, qui prend en compte les différents aspects de la composition chimique, de la microstructure et des propriétés mécaniques...

L'analyse préalable des mécanismes conduisant à cet *état de pièce* doit permettre d'identifier les paramètres influents. La mise au point du procédé de fabrication consiste finalement à optimiser ces paramètres influents afin d'obtenir le meilleur *état de pièce* au regard du cahier des charges initial. Au cours de différents exemples, nous avons montré comment les aspects liés à l'élaboration, à la mise en forme et aux traitements pouvaient affecter les propriétés d'usage des pièces produites.

Elaboration

Dans la première partie de ce document, j'ai évoqué spécialement l'influence de l'élaboration du matériau.

Dans le premier exemple, *l'état de la pièce*, caractérisé ici principalement par la microstructure du matériau, influence fortement le mécanisme de corrosion par l'aluminium liquide. La maîtrise de l'élaboration du matériau permet de contrôler cette microstructure et donc d'optimiser la propriété d'usage de la pièce de résistance à la corrosion par l'aluminium liquide. La résistance à la corrosion par l'aluminium liquide. La résistance à la corrosion par l'aluminium liquide. La résistance à la corrosion par l'aluminium liquide n'est pas une propriété définie par une grandeur normalisée comme les caractéristiques mécaniques par exemple. Nous avons toutefois trouvé dans la littérature des essais spécifiques capables de classer les matériaux pour cet usage et nous les avons mis en œuvre pour cette étude.

Dans le second exemple, un acier inoxydable recyclé, *l'état de la pièce* se caractérise par 3 entités : sa teneur en carbone, en chrome et par la présence d'inclusions. Le premier critère doit être inférieur à une valeur plafond, le second supérieur à une valeur plancher et le troisième ne doit pas influencer notablement le comportement mécanique du matériau. Tout le travail consiste à trouver les bons paramètres opératoires pour satisfaire aux exigences du cahier des charges, lui-même représentant le comportement de la pièce en utilisation, notamment, ici, la résistance de ces inox aux piqûres de corrosion. Ces exemples ont montré que la maîtrise du procédé d'élaboration, donc des compositions et des microstructures des matériaux, est un moyen efficace d'optimisation des propriétés d'usage des pièces.

Mise en forme

A travers deux autres exemples, j'ai tenté de montrer comment la mise en forme de la pièce impacte ses propriétés mécaniques.

Pour le premier, la forme de la pièce est imposée, il s'agit d'un vilebrequin. Mais au sein d'une même grappe de coulée, il existe des différences de vitesses de refroidissement entre les pièces du cœur et celles du bord du moule. Pourtant, toutes ces pièces doivent répondre au même cahier des charges. Il a donc fallu adapter la nuance de la fonte utilisée pour que ces pièces, à l'issue du procédé de mise en forme, finissent toutes par avoir une microstructure et des propriétés mécaniques qui satisfassent le cahier des charges du constructeur automobile.

Pour le second exemple, la mise en forme du matériau est capitale car elle définit également sa structure. En effet, la réalisation de mousse d'acier par l'utilisation de préformes permet de contrôler parfaitement la géométrie obtenue. Ainsi une géométrie de type cellules de Kelvin se rapproche de la forme de la mousse parfaite. Elle offre une densité optimale, une périodicité de la structure et finalement des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes. Toutefois la finesse de la structure envisagée a nécessité un travail conséquent de mise au point des conditions de mise en forme pour réussir des pièces saines.

Traitements

Deux nouveaux exemples ont montré l'influence du traitement sur les propriétés d'usage des pièces.

Pour le premier, le recuit de recristallisation en galvanisation en continu entraine la formation d'oxydes en surface des tôles qui affecte la mouillabilité du zinc. Le travail réalisé a mis en évidence la nature des oxydes formés dans les conditions industrielles. Il a également permis de comprendre la cinétique de formation de ces espèces.

Dans l'autre cas, les pièces déformées à froid qui subissent un taux d'écrouissage important présentent un comportement fragile lors de la galvanisation. Ce dernier est exacerbé par la présence d'étain dans le bain. Dans ce cas, le problème réside dans la solution à mettre en place pour éviter les fissures : doit-on supprimer l'étain ? Doit-on limiter les taux de déformation plastique des aciers à galvaniser ? Cette question sera débattue entre les parties prenantes (aciéristes et galvanisateurs) pour fixer des normes européennes pour ce traitement et pour se mettre à l'abri de toute catastrophe à venir.

Effet combiné

Le dernier exemple présenté a illustré l'impact de tout un processus de fabrication sur le comportement en fatigue de pièces en fonte GS ferritique galvanisées. Les exigences du cahier des charges industriel demandent d'optimiser chaque étape. Dans l'exemple abordé, nous avons pu cibler les défauts majeurs de cette suite d'opérations et observer que des paramètres opératoires avaient des effets croisés, comme dans le cas de l'intensité du grenaillage qui affecte la qualité du revêtement de galvanisation et la durée de vie en fatigue. Les conclusions à en tirer pour améliorer le comportement ne sont pas faciles. Améliorer le système de moulage et/ou modifier les paramètres de traitement de parachèvement auront une répercussion sur le prix de revient des pièces qu'il faudra justifier par un gain de performance notable.

Apports personnels

Pour conclure sur cet aspect scientifique, en participant à ces différentes études, je me suis forgé une bonne expérience de métallurgiste. En effet, ma formation initiale était orientée vers la caractérisation physicochimique des matériaux, la catalyse et le génie des procédés. Au cours de ces dix dernières années, je me suis investi avec passion sur des sujets à caractère métallurgique. J'ai eu la chance de travailler avec des métallurgistes confirmés qui m'ont formé « sur le tas ». Aujourd'hui, j'ai atteint un niveau de connaissances en métallurgie générale suffisant pour pouvoir aborder la plupart des problèmes dans le cadre d'une étude spécifique approfondie.

Cependant, je me suis particulièrement intéressé à la diffusion et aux transformations de phases. Je pense avoir dans ce domaine acquis une réelle compétence et j'ai été plusieurs fois consulté pour réaliser des expertises, des études ou donner des conseils sur le sujet. La caractérisation physicochimique des métaux est également une de mes spécialités et je maîtrise le MEB et la microanalyse EDS et WDS ainsi que la spectrométrie à décharge luminescente, notamment pour la caractérisation de la surface.

Expérience de la direction de recherche

Riches du point de vue scientifique, ces études l'ont également été du point de vue de la direction de recherche. J'aborderai cet aspect dans la suite sous les angles liés au contexte industriel et à la valorisation scientifique, au co-encadrement de jeunes chercheurs et aux responsabilités administratives.

Contexte industriel et valorisation scientifique

Dans le contexte industriel, les études conservent une structure classique avec analyse du problème, étude bibliographique, définition d'un programme expérimental, gestion de ressources matérielles et humaines. Cependant, il est impératif d'aboutir dans un temps relativement court à un résultat viable industriellement. Ce résultat, qui satisfait l'industriel, ne comble pas toujours le scientifique. Il existe donc parfois un dilemne entre recherche industrielle et recherche académique pour aller au-delà des constatations et expliquer les phénomènes rencontrés.

De plus, le rôle de l'enseignant-chercheur est de produire et diffuser la connaissance. Même si les sujets à caractère industriel sont très enrichissants et permettent souvent d'illustrer les cours sur un sujet donné, il n'en est pas toujours de même pour la production scientifique, au cœur de l'évaluation des chercheurs et des laboratoires. Il est donc important que nous respections un certain équilibre entre nos activités industrielles et académiques.

Pour la première étude présentée, qui concerne la corrosion par l'aluminium liquide, la composition du matériau a été optimisée, ce qui a répondu aux attentes de l'industriel. Cependant, j'ai souhaité prolonger ces travaux afin de mieux comprendre le mécanisme et la cinétique du phénomène et ces résultats ont été valorisés au niveau « scientifique » au congrès Matériaux 2006 (Dijon). En outre, une publication sur ce thème a été soumise à une revue internationale.

Pour la seconde, concernant le recyclage des aciers inox, elle a fait l'objet d'un stage de Master 2 Recherche pour lequel la partie thermodynamique et la simulation ont été particulièrement soignées et ont fait l'objet d'un développement théorique. Deux articles ont été publiés [40, 41] pour valoriser « scientifiquement » ces résultats.

A travers ces travaux, j'ai constaté que les résultats qui intéressent les industriels ne sont pas toujours directement publiables, mais qu'il est important de prolonger l'effort de recherche afin de les valoriser « scientifiquement », notamment pour acter et archiver de façon sûre les résultats. Il est alors également possible d'approfondir le débat et de faire connaître et reconnaître son travail par la communauté scientifique. Ainsi, c'est suite à une publication des travaux de notre équipe sur la galvanisation des fontes que l'entreprise ICA (Galva Power Group - Belgique) nous a contactés pour développer ce sujet.

Co-encadrement de master, de thèses, de post-doc

Dans le cadre des stages de Master 2 Recherche, des thèses et des post-docs, des ressources humaines sont mobilisées sur des périodes plus ou moins longues. Au cours d'une thèse, une étude est développée de façon beaucoup plus approfondie grâce à une ressource humaine stable pendant 3 ans. C'est le fonctionnement idéal pour réaliser une étude conséquente sur un sujet, car les fonctions et responsabilités d'un enseignant-chercheur ne lui permettent pas d'avancer aussi efficacement sur un sujet qu'un chercheur à plein temps. C'est donc un mode de fonctionnement qu'il me faudra développer et proposer systématiquement pour les études d'envergure que je mènerai dans le futur. Dans certains cas, la solution du post-doc est intéressante pour apporter ponctuellement des ressources humaines supplémentaires. Pour l'étude sur la fissuration des aciers, le budget (65 k \in) et les contraintes de temps ne nous permettaient pas d'envisager une thèse. Nous avons donc choisi d'embaucher un chercheur afin de réaliser l'étude dans le délai imparti (un an et demi).

Au niveau du co-encadrement de thèse, je retire deux expériences différentes. La première concerne la thèse de Jonathan Dairon qui s'est déroulée principalement dans notre laboratoire. J'ai partagé avec Jonathan mon bureau et j'ai suivi quasiment au quotidien la progression de l'étude. Le moral du thésard pouvant varier avec les résultats de ses expériences, l'encadrement peut prendre alors la forme de « coaching », pour employer une expression à la mode. C'est-à-dire qu'il ne s'agit pas seulement d'un accompagnement scientifique, mais d'une démarche permanente de recherche et de formation.

La seconde expérience concerne le co-encadrement de la thèse d'Amélie Ollivier-Leduc qui s'est déroulée au LGPM de l'Ecole Centrale Paris. Là, nos contacts ont été plus espacés dans le temps. Amélie est venue dans notre laboratoire développer l'analyse de l'extrême surface d'échantillons par spectrométrie à décharge luminescente, puis réaliser des mesures et nous avons régulièrement échangé sur l'avancée de son travail. Ici, mon encadrement a consisté à régulièrement l'amener à faire le point sur l'avancée de son travail et à donner un avis plus extérieur sur les essais réalisés dans les autres laboratoires. Cette thèse a également concrétisé une coopération avec le LGPM de EC Paris qui donnera suite à d'autres travaux communs je l'espère, tant nos centres d'intérêts sont voisins et nos compétences complémentaires.

L'expérience de l'encadrement du post-doc d'Anne-Lise Cristol est assez similaire à celle de l'encadrement de thèse de Jonathan, à ceci près que l'autonomie et l'assurance d'un chercheur confirmé sont plus grandes.

Responsabilités administratives

La responsabilité de l'activité galvanisation de notre équipe m'a aguerri à la gestion d'un projet d'une certaine envergure. J'ai appris à prendre des initiatives, gérer devis, budgets et ressources humaines et matérielles. Cela peut paraître simple, mais les subtilités dans la rédaction des contrats sont nombreuses, de l'ordre du détail comme le numéro de Siret ou l'étalement des paiements, jusqu'à des parties capitales comme la définition de la propriété des résultats de l'étude.

Finalement, à travers l'étude encore en cours sur le comportement en fatigue de la fonte galvanisée, je m'épanoui dans la gestion d'une étude où je participe un peu moins à la partie expérimentale, mais où je gère les contacts avec et entre les différents partenaires, qu'ils soient chercheurs, enseignants-chercheurs, dans des laboratoires universitaires ou industriels, en France ou à l'étranger.

Ce thème illustre également la concordance d'intérêts entre différentes équipes. Les industriels ont besoin des compétences et des moyens des chercheurs universitaires. Ces

derniers, quant à eux, peuvent mettre en œuvre leur savoir-faire pour régler des problèmes à caractère industriel, valider l'utilisation de traitements et en comprendre les mécanismes physiques mis en jeu.

Au cours de ces deux études, je me suis notamment exercé à regrouper et à mobiliser sur un même sujet des personnes provenant d'horizons différents, spécialistes de la mécanique de la déformation, de la simulation numérique par éléments finis, des mesures de contraintes résiduelles, de la fatigue, de l'élaboration de pièces, du traitement par grenaillage et par galvanisation... Au final, le résultat répond à un problème multidimensionnel et offre en outre un enrichissement mutuel.

Perspectives scientifiques

A court terme...

Dans le cadre de l'étude en cours sur la fissuration des aciers lors de la galvanisation nous devrions à court terme, je l'espère, évaluer l'effet des éléments d'alliage Sn, Bi et Pb sur la fissuration des aciers déformés à froid. Le dispositif de caractérisation du phénomène a été mis au point et les premiers résultats feront l'objet d'une présentation orale au congrès européen Intergalva 2009 en juin. Si nos travaux sont déjà bien connus au niveau français, cette communication nous fera mieux connaître au niveau européen, et nous prendrons des contacts pour participer à des programmes de recherche de ce niveau, comme le programme FAMEGA en 2007 ou les programme internationaux de type ILZRO.

De même, les premiers résultats de l'étude du comportement en fatigue de la fonte GS ferritique sont intéressants et une première publication a été soumise à Surface and Coating Technology. Mais cette étude ne fait que commencer, les paramètres d'élaboration et de traitement doivent encore faire l'objet d'une optimisation afin d'améliorer le comportement final de la pièce. L'originalité de cette étude est de faire appel à des compétences variées en élaboration, traitement de surface et fatigue. Ce dernier thème a fait l'objet de nombreux travaux au sein du LML, et s'inscrit dans le projet de l'ER3 : « micromécanismes de déformation, d'endommagement et de fatigue ». Après cette période de démarrage, je pense que la poursuite de cette étude - un travail conséquent - doit faire l'objet d'une thèse, d'autant plus qu'elle s'effectue dans le cadre du programme CISIT – CPER.

Une autre thématique phare du LML s'inscrit dans le cadre du pôle de compétitivité I-Trans : le freinage. Ce thème est regroupé avec les thèmes concernant l'étude de la surface au sein de l'ER 5 : « freinage contact surface », dont je fais partie. Au sein de cette ER, nous avons d'ores et déjà identifié un premier sujet d'étude concernant l'impact de la nature de la fonte utilisée pour les disques de frein sur le comportement en service, sujet qui permettra de mettre en œuvre nos compétences mutuelles. Une demande d'allocation de thèse a été déposée au LML et a été classée parmi celles proposées au ministère pour la campagne 2009 en cours.

Suite à la thèse d'Amélie Ollivier-Leduc, notre collaboration avec le LGPM de l'EC Paris dans le domaine de la galvanisation se poursuivra avec une nouvelle thèse à EC Paris sur le même thème. Elle se prolongera sur le thème de la corrosion par l'aluminium liquide avec le dépôt d'une publication cosignée sur le sujet. Elle prendra également forme pour le domaine de la tribologie. En effet, ce thème est étudié au laboratoire dans le cadre de l'ER 5 : « freinage contact surface » ainsi qu'au LGPM, notamment par Pierre Ponthiaux. Une thèse en co-direction est également en voie de démarrage.

Du côté de l'élaboration et de la mise en forme des matériaux métalliques, un accord cadre avec le Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF) a été signé et il prévoit notamment que notre collaboration sous la forme de thèse continue. De ce fait, pour faire suite à la thèse de Jonathan Dairon sur les mousses d'acier, une autre thèse CIFRE devrait démarrer à la rentrée prochaine. Nous avons proposé un sujet sur l'influence des défauts sur les propriétés mécaniques des pièces de fonderie qui développerait encore notre savoir et notre savoir faire dans le domaine et qui pourrait répondre également aux attentes de la profession.

Au mois de novembre 2008, j'ai rencontré différents chercheurs et organismes de financement de la recherche au Québec. Il ressort de ces rencontres une première étude en commun avec le Centre Universitaire de Recherche sur l'Aluminium (CURAL) basé à Chicoutimi (Québec - Canada). Christine Konigsecker, élève de 3^{ème} année de l'Ecole Centrale de Lille et du Master 2 Recherche de Mécanique (USTL - ECLille - ENSAM), va effectuer son stage de fin d'étude sur un sujet proposé en commun par nos deux équipes et financé par le groupe Rio Tinto Alcan (Québec - Canada). Il concerne l'optimisation de la consommation électrique d'une installation de réduction de l'alumine en aluminium métal, en travaillant sur le contact graphite – fonte de scellement des électrodes. En effet, les électrodes en graphite qui servent à passer le courant dans la charge sont assemblées à un connecteur en acier par l'intermédiaire d'une partie en fonte GL. Lors de sa solidification et de son refroidissement, le retrait du métal entraine la formation d'un vide entre le graphite et la partie en fonte. Ce phénomène perturbe bien évidement le passage du courant et nuit au rendement électrique de l'électrode. Le sujet de cette collaboration concerne la modélisation fine du comportement de la fonte lors du scellement de l'électrode afin d'améliorer le rendement électrique de l'installation. L'intérêt de cette collaboration est d'associer nos compétences et nos moyens. Notre contribution concerne l'élaboration de la fonte et la caractérisation de son comportement, notamment en ce qui concerne le phénomène de retrait et celle du CURAL, la simulation fine du remplissage et de la solidification. Ce stage de Master a de fortes chances de se poursuivre par une thèse en cotutelle à compter de janvier 2010.

A plus long terme...

Mes activités de recherche se résument ainsi en deux thèmes : élaboration de matériaux métalliques et réactivité des métaux. Ces thèmes trouvent leur place au sein des projets de deux ER du LML, à savoir l'ER5 : « freinage contact surface » et l'ER3 : « micro mécanismes d'endommagement, de déformation et de fatigue ».

Je compte poursuivre mon activité de recherche sur ces thèmes en étroite liaison avec l'industrie pour différentes raisons. D'abord, le contexte industriel me motive particulièrement et la perspective de voir déboucher les résultats de mes travaux sur des applications concrètes est très satisfaisante. D'autre part, il permet de traiter des sujets multidimensionnels et de faire travailler ensemble des chercheurs de différents horizons. Enfin, il me permet de travailler en prise directe sur l'environnement, domaine qui m'intéresse depuis toujours.

L'impact des procédés métallurgiques sur l'environnement est indéniable. Ils sont souvent voraces en énergie. Cependant, les métaux sont parmi les matériaux les plus facilement recyclables. La réduction de l'impact des procédés métallurgiques sur l'environnement et le recyclage des métaux sont des mines de sujets de recherches passionnant et au cœur des préoccupations actuelles de notre société. J'ai déjà commencé à travailler sur certains sujets de ce type, comme dans le cadre du recyclage des aciers inox et je souhaite développer particulièrement cet aspect dans les thèmes de recherche que j'aborderai dans le futur.

Par ailleurs, j'ai obtenu en 2008 l'agrément de l'ADEME pour la réalisation de bilans de gaz à effet de serre par la méthode Bilan Carbone®. Je suis donc reconnu officiellement pour cette activité et les entreprises qui travaillent avec moi bénéficient de subventions de l'ADEME. Cette préoccupation ayant un caractère mondial, les appels d'offre sont nombreux et les opportunités de collaborations internationales existent et peuvent être subventionnées.

Plus particulièrement dans le domaine de la production de matériaux pour l'industrie, j'aimerais développer une thématique sur l'élaboration de matériaux à partir d'un nouveau

gisement : les décharges. En effet, depuis des centaines d'années, nous entassons des matériaux, notamment métalliques, dans des décharges. Même si la plupart des gisements de minerais sont loin d'être épuisés, il est temps de considérer ces gisements si proches de chez nous. Cette idée fait son chemin depuis ma participation à des travaux de valorisation des métaux présents dans les mâchefers d'incinérateurs, avec la Société Baudelet S.A. (Blaringhem – France). Evidemment, toute l'approche de l'extraction et du traitement est à inventer, mais je suis convaincu que nous pourrions en retirer beaucoup de richesses et que ce thème serait largement suivi par les pouvoirs publics.

Pour conclure, j'ai tenté de montré, tout au long de ce manuscrit, mes capacités à « diriger des recherches ». Cette rédaction en vue d'obtenir l'HDR ainsi que mon entrée au LML ont été l'occasion d'une réflexion profonde sur l'orientation de ma carrière de chercheur et sa structuration. Elle a aiguisé ma motivation et, avec quelques cheveux blancs, elle m'a apporté maturité, recul et, tout compte fait, une petite dose de sérénité sur l'avenir de mon activité de recherche.

Chapitre VIII. Curriculum Vitae

David BALLOY

Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille Membre du Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR 8107)

> Ecole Centrale de Lille BP 48, 59651 Villeneuve d'Ascq Cedex <u>david.balloy@ec-lille.fr</u> - 03.20.33.53.74

Expériences professionnelles

1998 – 2008 : Maître de Conférences 62^{ème} section à l'Ecole Centrale de Lille (EC Lille)

1996 – 1998 : Attaché temporaire à l'enseignement et à la recherche EC Lille

Formation universitaire

 1993 – 1996 : Doctorat en Génie des Procédés Industriels UT Compiègne, <u>Thèse :</u> « étude et mise en œuvre de catalyseurs Co et Co+Ru déposés sur Al₂O₃ pour la synthèse de carburant diesel »

1991 – 1992 : DEA Sciences Pétrolières Institut Français du Pétrole (Rueil) – Univ. Paris VI

1989 – 1991 : Maîtrise de Sciences et Techniques en physico-chimie, économie et énergétique (Univ. Lille I)

Domaines de compétences

Caractérisation des matériaux

(MEB, EDS, WDS, spectromètre GDL, DRX, essais mécaniques, mesures thermiques...)

Elaboration et traitement de matériaux métalliques

(Fonderie et coulée sous vide)

Réactivité gaz-solide et liquide-solide

(Catalyse hétérogène, galvanisation, aluminisation)

Agréé par l'ADEME pour le Bilan Carbone™

(Diagnostic gaz à effet de serre)

Engagements

Membre élu du Conseil d'administration de l'EC Lille de 93 à 96 et depuis juin 2006

Participation au « **Pôle Fonderie** » de l'EC Lille, qui gère et utilise les équipements de caractérisation, d'élaboration et de coulée sous vide de l'établissement

Participation à la « **plate-forme technologique matériaux et procédés pour fonderie** », créée par le Rectorat de Lille et qui regroupe les Lycées Tech. de Maubeuge, Fourmies, Armentières et le Pôle Fonderie de l'EC Lille

Activité internationale : missions en Chine de 2003 à 2005 (recrutement de futurs élèves centraliens, représentation de EC Lille auprès des instances universitaires chinoises)

Reviewing pour Surface and Coating Technology

Activités sportives et associatives

Athlétisme : ancien sportif de haut niveau – Service militaire réalisé en 1992-1993 au Bataillon de Joinville à Fontainebleau

Trésorier de l'association de théâtre Allotrope

Principaux contrats et études depuis 2001

En cours :

Depuis 2009 : Etude Rio Tinto Alcan, un partenariat Université du Québec A Chicoutimi – LML pôle fonderie

- Simulation fine du retrait de la fonte de scellement et de son impact sur le rendement des électrodes de réduction de l'alumine en aluminium
- 1 Stage de Master 2 Recherche en 2009

Depuis 2007 : Contrat Galvazinc Association

- Fissuration des aciers lors de la galvanisation
- 1 Post-Doc en 2008

Depuis 2006 : Etude Galva Power Group (Belgique) - QIT (Canada)

- Etude du comportement en fatigue des fontes GS ferritiques galvanisées
- 2 stages de M2R Mécanique (USTL ECLille ENSAM) en 2007 et 2009
- 2 communications par poster (N°13 et 17)

Études terminées :

2005-2008 : Etude en partenariat avec le Centre Technique des Industries de la Fonderie

- Elaboration et caractérisation de mousses d'acier
- 1 thèse au LML convention Cifre de Jonathan Dairon soutenue le 20 décembre 2008
- 1 brevet en cours de dépôt

2005-2008 : Etude en partenariat avec le LGPM de l'Ecole Centrale de Paris

- Oxydation sélective de Si et Mn dans les aciers pour galvanisation en continu
- 1 thèse soutenue le 13 février 2009 par Amélie Olivier au LGPM de EC Paris

2004-2006 : Contrat GPG (Belgique) – Arbed (Luxembourg)

- Etude de la fissuration des aciers lors de leur galvanisation
- 1 stage de M2R Mécanique (USTL EC Lille ENSAM) en 2006

2003-2005 : Contrat Fonderie de Marly - ANVAR

- Effet du vide sur la maîtrise des basses teneurs en carbone dans les aciers Inox. Partenariat avec le Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF).
- 1 stage de M2R Mécanique (USTL EC Lille ENSAM) en 2005
- 2 publications (N°8 et 9)

2003-2004 : Contrat Fonderie de la Scarpe – ANVAR

- Elaboration d'une nuance de fonte spécifique à la tenue à la corrosion dans des bains d'aluminium liquide. Partenariat avec le Centre Régional Industriel de Fonderie de Gand -Belgique
- Assistance à la réalisation d'une pièce de 4 tonnes sur site industriel
- 1 communication en congrès ($N^{\circ}17$)

2001 : Contrat Française de Mécanique (FM) - PSA

- Optimisation des propriétés mécaniques de la fonte à graphite sphéroïdale utilisée pour la fabrication des vilebrequins de moteurs diesels.
- - 1 publication (N°4)

Contribution à la formation par la recherche

Co-encadrement de thèses :

2005-2008 : Thèse de Jonathan Dairon Ecole Centrale de Lille - LML

- **Sujet :** Développement d'une nouvelle technique d'élaboration de mousse d'acier par fonderie et caractérisation mécanique.
- Directeur de Thèse : Pr. Gérard Degallaix (LML)
- **Co-encadrants :** Jean-Charles Tissier (LML) ; David Balloy (LML)
- Convention CIFRE Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF)

2005-2008 Thèse d'Amélie Olivier Ecole Centrale de Paris

- **Sujet :** Etude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sue un acier ferritique.

- **Directeur de Thèse :** Pr. Jean-Bernard Guillot (LGPM-ECP)
- Co-encadrants : Marie-Laurence Giorgy (LGPM-ECP) ; David Balloy (LML)

Co-encadrement de stages de fin d'études

2009 : Master 2 Recherche Mécanique de Christine Konigsecker

- **Sujet :** Simulation fine du retrait de la fonte de scellement et de son impact sur le rendement des électrodes de réduction de l'alumine en aluminium.

- Co-encadrants : David Balloy, Jean-Charles Tissier et Daniel Marceaux (UQAC).

2009 : Master 2 Recherche Mécanique de Richard Coquet

- **Sujet :** Caractérisation de l'impact du grenaillage et de la galvanisation sur l'état de surface de la fonte GS ferritique.

- Co-encadrants : David Balloy, Philippe Quaegebeur, Christophe Niclaeys.

2007 : Master 2 Recherche Mécanique de Christophe Grosjean

- Sujet : Etude du comportement en fatigue de la fonte GS ferritique galvanisée

- **Co-encadrants :** David Balloy, Jean-Charles Tissier, Philippe Quaegebeur, Christophe Niclaeys.

2006 : Master 2 Recherche Mécanique de Nicolas Boucart

- **Sujet :** Modélisation thermomécanique de la galvanisation de pièces d'acier.
- Co-encadrants : David Balloy, Philippe Quaegebeur

2005 : Master 2 Recherche Mécanique de Jonathan Dairon

- Sujet : Effet du vide sur les basses teneurs en carbone dans les aciers inox
- **Co-encadrants :** Jean-Charles Tissier, David Balloy

2002 : Elève Ingénieur du CNAM de Gislain Bulteau

- **Sujet :** Contribution à la suppression du défaut de type « grain » en galvanisation à façon

- Co-encadrants : David Balloy, Jean-Charles Tissier
Encadrement et Co-encadrement de stages de Recherche

Elèves de l'Ecole Centrale de Lille en troisième année :

- Christine Konigsecker (08/09), Effet de l'étain pur sur le phénomène de fissuration des aciers déformés à froid.

- François-Xavier Lachaussée (05/06), Etude cinétique de la corrosion des fontes par l'aluminium liquide.

- Guillaume Fauchon (04/05), Etude de l'influence de la composition d'un bain de galvanisation sur les paramètres d'échange thermiques.

- Yann Grosskost, Jérôme Sadoun, (04/05), Contribution à la mise au point d'une nouvelle nuance de fonte à teneur élevée en Aluminium.

- Camille Lepecq (03/04), Etude du comportement thermique d'une pièce d'acier plongée dans un bain de galvanisation.

- Charpenay Renaud (03/04), Validation et optimisation d'un procédé de fluxage par huile organique : le procédé Centrale Lille.

- Damien Costet (02/03), Effet de la surface et de la massivité des pièces sur la formation de mattes de galvanisation.

- Michel Guy (02/03), Quantification des mattes générées pendant la galvanisation par un système de centrifugation de bains de zinc.

Thibaut Brière (02/03), Elaboration d'une nouvelle nuance de fonte à l'aluminium
Pierre Loiseau (02/03), Analyse comparatives des fontes au spectromètre à décharge luminescente et au spectromètre à étincelle.

- Luc Panaget (01/02), Etude du comportement thermique d'une pièce d'acier plongée dans un bain de galvanisation.

- Pierre René Houdart (01/02), Réalisation d'un programme d'analyse directe de la fonte grise par spectrométre.

- David Lebaillif (00/01), Réalisation par spectrométrie à décharge luminescente de profils de concentration dans des matériaux revêtus.

- Patrick Bouteille (98/99), Evolution des contraintes résiduelles due à la galvanisation dans une pièce en fonte – Application aux bras de suspension.

- Sébastien Claval (98/99), Rôle du flux sur la formation des grains.

- Benoit Vignat (97/98), Galvanisation des fontes et conséquences sur les propriétés mécaniques.

Elèves de Master Rev' Mat de l'Université de Lille I

- Nadia Deloula Boudiaf (08/09), Etude thermique d'un bain de galvanisation.

- Sylvie Bétrémieux et Jallal Eddine Lachkham (05-06), Effet de Sn et Bi sur le coefficient de convection du zinc liquide.

Elève de 3^{ème} année de l'IFMA de Clermont-Ferrand

- Guillaume Couverture (02-03), Contribution à la simulation numérique du phénomène de gangue.

Publications

Revues de Rang A

- Combined Analysis with WDS/EDS spectrometers in SEM BRIANT M., BALLOY D. European Physic Journal Applied Physics, Vol. 44 (2008) 37-42
- Study of the comportment of fatty acids and mineral oils on the surface of steel pieces during galvanization BALLOY D., DAUPHIN J.Y., TISSIER J.C. Surface and Coatings Technology, Vol. 202, No. 3 (2007) 479-485
- Preparation of a multilayered composite catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in a micro-chamber reactor GUILLOU L., BALLOY D., SUPIOT P., LECOURTOIS V. Applied Catalysis A, Vol. 324 (2007) 42-51
- 4. Improvements in the characteristics of nodular graphite cast iron for crankshafts BALLOY D, TISSIER J.C. Steel Research International (Scandinavian Journal of Metallurgy), Vol. 78, No. 2 (2007) 167-172
- Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbons synthesis BECHARA R., BALLOY D., VANHOVE D. Applied Catalysis A, Vol. 207, No. 1-2 (2001) 343-353
- Influence of the Characteristics of γaluminas on the Dispersion and the Reductibility of Supported Cobalt Catalysts BECHARA R., BALLOY D., DAUPHIN J.Y., GRIMBLOT J. Chemistry of Materials, Vol. 11, No. 7 (1999) 1703-1711
- Fischer-Tropsch synthesis on alumina supported cobalt catalysts BECHARA R., BALLOY D., VANHOVE D. Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique, Vol. 94, No. 11-12 (1997) 162-168

Revues de Rang B

8. Effet du vide sur la maîtrise des basses teneurs en carbone dans les aciers $Inox - 1^{e^{re}}$ Partie

TISSIER J.C, BALLOY D., DAIRON J., DORLENCOURT S., NININ J. Fonderie et Fondeurs d'Aujourd'hui, No. 7-8 (2005) 28-37

9. Effet du vide sur la maîtrise des basses teneurs en carbone dans les aciers Inox – 2^{ime} Partie

DAIRON J., DORLENCOURT S., BALLOY D., TISSIER J.C., NININ J. Fonderie et Fondeurs d'Aujourd'hui, No. 9 (2005) 26-39

- **10.** *Etude de revêtements de galvanisation par spectrométrie à décharge luminescente* BALLOY D., DAUPHIN J.Y., TISSIER J.C. Galvano-organo, No. 12 (2003) 772-776
- **11.** Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseur au cobalt déposé sur alumine BALLOY D., BECHARA R., VANHOVE D. Journal de Chimie Physique, Vol. 94 (1997) 1962-1968

12. Procédés catalytiques pour la synthèse des hydrocarbures à partir du mélange CO/H₂ BECHARA R., BALLOY D., VANHOVE D. Récents Progrès en Génie des Procédés, No. 55, Vol.11 (1997) 117-123

Communications scientifiques

Congrès internationaux avec actes

- 13. Influence of hot dip galvanisation on fatigue behavior of nodular graphite cast iron Niclaeys C., Balloy D., Quaegebeur P., Tissier J.C., Grosjean C., MATERIAiS 2009, 5th International Materials Symposium, Lisbonne (Portugal) 5 au 8 avril 2009, Full-Paper CD session 282,
- 14. Nitriding of aluminum alloyed with magnesium by a DECR nitrogen plasma BOUVIER Y., BALLOY D., MUTEL B., GRIMBLOT J., 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina (Italie) 22 au 27 Juin 2003, Full-Paper CD session 8, Po 8.24, Edited by R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi and F. Palumbo

15. Fischer-Tropsch reaction studies with supported cobalt catalyst

BECHARA R., BALLOY D., VANHOVE D., 5th Natural Gas Conversion Symposium, Giardini Naxos, Italy, September 20-25, 1998. Proceedings in "Studies in Surfaces Science and Catalysis", Vol. 119 (1999)

Conférence invitée

16. Analyses combinées WDS/EDS au MEB BALLOY D., Xème Colloque de la Société Française des Microscopies, Grenoble, 5-8 juin 2007, actes : p323

Congrès nationaux avec actes

- 17. Corrosion de matériaux industriels par l'aluminium liquide BALLOY D., TISSIER J.C., Matériaux 2006, Dijon, 13-17 novembre 2006, référence actes: CM-04-0231, p 104
- 18. Etude de la thermique de la galvanisation BALLOY D., DAUPHIN J.Y., VANDEWALLE Y., E. VITTECOQ, Matériaux 2002, Tours, 21-25 octobre 2002, référence actes : AF-02-014, p 182
- **19.** Etude du comportement en fatigue de la fonte à graphite spétoïdal à matrice métallique galvanisée à chaud par Microzinq[®],

GROSJEAN C., NICLAEYS C., BALLOY D., QUAEGEBEUR P., TISSIER J.-C., Colloque MECAMAT « Procédés de transformation des matériaux de structure », Aussois, 28 janvier -1^{er} février 2008

Congrès nationaux sans actes

20. Procédés catalytiques pour la synthèse des hydrocarbures à partir du mélange CO/H₂ BECHARA R., BALLOY D., VANHOVE D., 6^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, Paris, 24-26 septembre 1997 Autres journées et manifestations nationales

- 21. Analyse des fontes grises par spectrométrie à décharge luminescente
 D. BALLOY, J.C. TISSIER, Journée LECO de la spectrométrie Marne la Vallée, 29 octobre 2002
- 22. Les fontes GS vers les hautes caractéristiques
 D. BALLOY, F. BOTALLA, J.C. TISSIER, Forum de l'Association Technique de Fonderie – Bruay la Buissière, 18 octobre 2001
- 23. La galvanisation des fontes

BALLOY D., DAUPHIN J.Y., MARCY L. TISSIER J.C., Rencontres Technologiques Franco-belges, « Journée des traitements et revêtements de surface », Valenciennes, 5 mars 1998

24. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de Co/Al₂O₃. Relation structure - réactivité dans l'hydrogénation du CO

BECHARA R., BALLOY D., VANHOVE D., Groupe d'Etude sur la CATalyse GECAT, Colleville-sur-Mer, 17-20 juin 1997

- 25. Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseurs au cobalt déposé sur alumine BALLOY D., BECHARA R., VANHOVE D., 4^{ème} Colloque Franco-Maghrébin de Catalyse, Lille, 10-14 juin 1996
- 26. Transformation sélective du CO en hydrocarbures lourds sur catalyseurs à base de cobalt

BALLOY D., 4^{ème} Colloque des Doctorants de l'Intergroupe des Ecoles Centrales, Lille, 13 et 14 juin 1996

27. Caractérisation et aspects catalytiques pour la synthèse de Fischer-Tropsch des catalyseurs au cobalt déposé sur alumine

BALLOY D., VANHOVE D., BECHARA R., Journées Francophones des Jeunes Physico-chimistes, Lille, 16 - 18 juillet 1996

Enseignement

Ecole Centrale de Lille

Notre établissement est actuellement en réforme de ses enseignements des deux premières années du cycle d'ingénieur. Je distinguerai donc la période « jusqu'en 2008-2009 » et la période « après 2009-2010 ». Les volumes horaires sont donnés pour la dernière année scolaire.

Jusqu'en 2008-2009

1^{ère} année de cycle ingénieur

Génie des Procédés (36hTD) *Bilans de matière et d'énergie Equilibres liquide-vapeur* Génie des Matériaux (20h TD + 88hTP) Propriétés physiques et mécaniques des matériaux *Diagrammes d'équilibres solide-liquide et microstructures associées*

2^{ème} année de cycle ingénieur

Génie des Matériaux (20h TD + 58hTP)

Germination et croissance des phases Diagrammes de transformation – traitements thermiques Corrosion humide des métaux

Modules optionnels

Méthodes expérimentales en Science des matériaux : (2x17h ETD)

Pédagogie innovante (type apprentissage par problème) que nous avons développée autour de cours théoriques sur les techniques de caractérisation et de TP pendant lesquels les étudiants réalisent des échantillons qu'ils caractérisent par la suite avec les moyens du Laboratoire (Essais mécaniques, MEB, spectromètre, ...). Les thèmes abordés sont en relation avec nos travaux de recherche, ce qui a pour effet de motiver fortement les étudiants. Par exemple on procède à des fusions de fonte ou d'acier au four à induction et à des traitements par immersion dans des métaux liquides.

Choix des matériaux (17h ETD)

Egalement une pédagogie type apprentissage par problème, qui s'articule autour de cours sur les critères de choix des matériaux et l'étude de cas sur des objets spécialement préparés. Certains exemplaires sont démontables pour effectuer une analyse fonctionnelle et d'autres parties sont préparées pour être observée et analysées au MEB.

A partir de 2009-2010

Diplôme Ingénieur Central

1^{ère} année de cycle ingénieur

Phénomènes de transferts (chaleur et matière) (36h TD séminaire) *Thermodynamique et matière (8h de cours)*

2^{ème} année de cycle ingénieur

Science des Matériaux (3h cours + 84hTP)

Propriétés physiques et mécaniques des matériaux Diagrammes d'équilibres solide-liquide et microstructures associées Diagrammes de transformation – traitements thermiques Modules optionnels (électifs)

Le démarrage de ces modules est prévu pour 2010-2011. Chaque module représente 32h élève. Je suis responsable de la mise au point des modules suivants :

Méthodes expérimentales en Science des matériaux :

Choix des matériaux

Ruine des Matériaux 1 : Corrosion

Ruine des Matériaux 2 : Ruptures

Et des modules transversaux :

Production d'une pièce de A à Z Recyclage et valorisation des matériaux

Compte tenu de mes compétences en caractérisation des matériaux et revêtements, j'ai également été sollicité pour intervenir sur un module dédié aux moteurs.

3^{ème} année de cycle ingénieur

Les étudiants de troisième année sont séparés en 11 options d'approfondissement.

Choix des matériaux - critères de choix, indices de performance et étude de cas

options - Mécanique avancée (2h cours+ 4hTD)

- Génie des systèmes de production (2h C + 4hTD)

Diplôme ITEEM	ngénieur-Manageur (EC Lille- ESC Lille)
Génie des Matéria	ux
1 ^{ère} année (post ba	c) $(10h \text{ TD} + 20h \text{TP})$
Pro	priétés physiques et mécaniques des matériaux
Dia	grammes d'équilibres solide-liquide et microstructures associées
2 ^{ème} année (post b	ac)
Tra	itements thermiques (4hTD + 4hTP)
Cor	rosion humide des métaux (4h cours)
3 ^{ème} année (post b	ac)
Che	bix des matériaux (2h cours)
Init	iation à la fonderie (16h TP
Université de Lill	e 1
Master 2 l	Pro Traitements de Surface et Polymères Avancés
Che	bix des matériaux (2h cours + 4h TP)
Rev	vêtements (8h TP)
Mie	crographie (4hTP)
Licence P	co Eco Conception de Produits Innovants
Bila	an Carbone (2h Cours + 4hTP)
Che	bix des Matériaux ($2h \text{ cours} + 6h \text{ TD} + 4h\text{TP}$)
TP	fonderie (8h)

Ecole des Hautes Etudes Industrielles (HEI) Lille

5^{ème} année post bac Choix des matériaux (3h Cours + 9hTD + 8h TP)

Chapitre IX. Références bibliographiques

- [7] Mountford F.A., Glover T.J., Foundry Trade Journal, June 23 (1966) 849-852.
- [8] Alloy phase diagrammes, Vol.3 (1993) H. Backer Ed.
- [9] Parent-Simonin S., Margerie J.C., Fonderie, No. 343 (1975) 87-99.
- [10] Defrancq Ch., Van Eeghem J., De Sy A., Hommes et Fonderie, No. 47 (1974) 19.
- [11] Defrancq Ch., Van Eeghem J., De Sy A., La fonderie Belge, No. 4 (1970).
- [12] Laplanche H., La métallurgie, Vol. 102, No. 9 (1970) 499-512.

[13] Tissier J.C., Equilibres stables et métastables dans le système Fe-Zn-Al en relation avec les processus de galvanisation à 450°C, these de l'université de Lille Flandre Artois N° 799 22 novembre 1991.

[14] Chaur-Jeng Wang, Shih-Ming Chen, Surface and Coating Technology, No. 200 (2006) 6601-6605.

[15] Eremenko V.N., Lesnik N.D., Pestun T.S., Ryabov V.R., Institute of Materials Science, Academie of Science of the Ukrainian SSR. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya, No. 7, Vol. 127 (1973) 58-62.

[16]Naoi D., Kajihara M., Materials Science and Engineering A, No. 459 (2007) 375-382.

[17] Maitra T., Gupta S.P., Materials Characterization, No. 49 (2003) 293-311.

[18] Parent-Simonin S., Margerie J.C., Techniques de l'ingénieur, dossier M1145: traitement thermique des fontes.

[19] Laplanche H., La métallurgie, Vol 102, No. 9 (1970) 499-512.

[20] Etter T., Schultz P., Weber M., Metz J., Wimmler M., Löffler J.F., Uggowitzer P.J., Materials Science and Engineering A, No. 448 (2007) 1-6.

[21] Urena A., Rams J., Escalera M.D., Sanchez M., Composite Science and Technology, No. 65 (2005) 2025-2038.

[22] Gupta S.P., Materials Characterization, No. 49 (2003) 268-291.

[23] Panjan P., Cekada M., Dolinsek J., Vrtic B., Zalar A., Kek-Merl D., Vacuum, No. 82 (2008) 286-289.

[24] Alexandre J.L., Vasconcellos M.A.Z., Teixeira S.R., Baumvol I.J.R., Applied Physics A, No. 56 (1993) 113-118.

[25] Léger M.-T., « Les aciers inoxydables austéno-ferritiques à l'ordre du jour », réunion de la commission technique de la métallurgie des aciers du 31/03/1992.

[26] Aymard J.-P., Léger M.-T., « Manuel des aciers moulés » (1996) E.T.I.F.

[27] Masson J.-M., « Aciers moulés à l'azote », Fonderie et Fondeur d'Aujourd'hui, No. 163 (1997) 18-42.

^[1] Bénard J., Michel A., Philibert J., Talbot J., Métallurgie générale (1969) Masson Ed.

^[2] Norme NF EN 10283 « Aciers moulés résistant à la corrosion », Novembre 1998.

^[3] Bastien P., Daeschner S., Communication au XXIème congrès de l'Association technique de fonderie , 14 octobre 1947.

^[4] Podrzucki C., Kosowski A., Revue de Métallurgie, No. 2 (1968) 137-144.

^[5] Galkin V.I., Zhevtunov P.P., Solov'ev E.S., Russian casting production, No. 10 (1973) 406-407.

^[6] Gatto F., Hugony E., Rapporto Mese Aluminiuo, No. 11 (1982) 35-40.

[28] Vogt J.B., Degallaix S., Foct J., International Journal of Fatigue, Vol. 6, No. 4 (1984) 211-215.

[29] Léger M.-T., « Fusion et élaboration des aciers (fours à arcs, à induction, A.O.D.), Les micro-inclusions », Cyclatef Actifor 01F013, Briançon, 12 au 14 Juin 2001.

[30] Pratique des Matériaux Industriels, Dir. M. Colombié, Dunod (mise à jour permanente).

[31] Perrot P., Foct J., « Gaz autres que l'hydrogène dans le fer et les aciers », Les Techniques de l'Ingénieur, M 4275.

[32] Harashima K., Mizoguchi S., Matsuo M., Kyose A., I.S.I.J. International, Vol. 32, No1 (1992) 111-119.

[33] Kitamura T., Miyamoto K., Tsujino R., Mizoguchi S., I.S.I.J. International, Vol. 36, No. 4 (1996) 395-401.

[34] Kishimoto Y., Yamaguchi K., Sakuraya T., Fiji T., I.S.I.J. International, Vol. 33, No. 3 (1993) 391-399.

[35] Stouvenot F., Châtelain F., Huin D., 39th MWSP Conf. Proc., (1998) 283-288.

[36] Yano M., Harashima K., Azuma K., Kitamura S.Y., Inomoto T., Nagahama H., Nippon Steel Technical Report, N° 61 (1994) 15-21.

[37] Kleimt B., Cappel J., Hoffmann J., Sheng D.J., Landa S., La Revue de Métallurgie, No. 6 (2003) 584-593.

[38] Norme NF EN ISO 3651-1 « Détermination de la résistance à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables – Partie 1 : Aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques (duplex) – Essai de corrosion en milieu acide nitrique pas mesurage de la perte de masse (essai de Huey) », Août 1998.

[39] Harkness B., Nicholson A., Murray J.D., Journal of The Iron and Steel Institute, No. 9 (1971) 692-713.

[40] Balloy D., Tissier J.C., Dairon J., Dorlencourt S., Ninin J., Fonderie et Fondeur d'Aujourd'hui, N°7-8 (2005) 28-37.

[41] Dairon J., Dorlencourt S., Balloy D., Tissier J.C., Ninin J.; Fonderie et Fondeur d'Aujourd'hui, No. 9 (2005) 26-39.

[42] Trudel A., Gagné M., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 36, No. 5 (1997) 289-298.

[43] Shikida M., Matsumoto H.; Chuzo Kogaku, Vol. 70, No. 9 (1998) 629-634.

[44] Lacaze J., Boudot A., Gerval V., Oquab D., Santos H., Metallurgical and Material Transaction A, vol. 28A (1997) 2015-2025

[45] Fatahalla N., Al Hakim H.A., Abo El Ezz A., Mohammad M.; Metallkd Z., Vol. 89, No. 7 (1998) 507-513.

[46] Fatahalla N., Al Hakim H.A., Abo El Ezz A., Mohammad M.; Journal of Material Science No. 31 (1996) 4933-4937.

[47] Weber G., Faubert G., Rothwell M., Tagg A., Wirth D.J.; modern casting, No. 3 (1998) 48-51.

[48] NF EN 1563 octobre 1997.

[49] Walton C.F., Opar T.J., Iron casting handbook, Iron Casting Society Inc., Cleveland, Ohio, USA, 1981.

[50] Données non publiées de la Française de Mécanique.

[51] Loper C.R. Jr., Fondry management and technology, No. 9 (1996) 42-48.

[52] Igarashit Y., Okada S.; Int. J. Cast Metals Res., No. 11 (1998) 82-88.

[53] Sil'man G.I.; Metal Science and Heat Treatment, Vol. 38, No. 1-2 (1996) 84-87.

[54] Johnson W.C., Kovacs B.V., Metallurgical Transaction A, No. 9A,(1978) 219-29.

[55] Kovacs B.V., AFS Transactions, No. 98 (1981) 79-96.

[56] Pan E.N., Chen C.Y.; AFS Transactions, No.70 (1996) 845-858.

[57] Pan E.N., Lin C.N. Chiou H.S., AFS Transactions, No.129 (1995) 265-273.

[58] De Sy A., Foulon J., Les fontes au cuivre, Editions Centre d'information « cuivre, laitons, alliages, Paris (1963).

[59] Mampaey F., Xu Z.A., AFS Transactions, No.73 (1997) 95-103.

[60] Zhukov A.A.; Giessereiforschung Vol. 44, No.3 (1992) 106-112.

[61] Données internes FM non publiées (2002).

[62] Diffusion in metals, Metals reference book, 5th edition, C.J.Smithells Editor, Butterworth and Co. (1976) 860-871.

[63]Taha M.A., El-Mahallaway N.A., El-Benaway T., Hadla H.F.; Int. J. Cast. Metals Res., No. 12 (1999) 93-105.

[64] Lee S.-C., Usu C.-H., Chang C.-C., Feng H.P., Metall. Mater. Trans. A, No. 29A (1998) 2511-2521.

[65] Weaire D., Hutzler S., *The physics of Foam*, Oxford University Press, 1999 (réédition 2005).

[66] Banhart J., Progress in Materials Science, No. 46(2001) 359-632.

[67] Gergely V., Curran D.C., Clyne T.W., Global Symposium on Materials Processing & Manufacturing, Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals & Structures, Seattle, 17 – 21 February 2002, TMS ANNUAL MEETING.

[68] Gergely V., Curran D.C., Clyne T.W., Composites Science and Technology No. 63 (2003) 2301–2310.

[69] Conde Y., Despois J.-F., Goodall R., Marmottant A., Salvo L., San Marchi C., Mortensen A., Advanced Engineering Materials Vol. 8, No. 9 (2006) 795 - 803.

[70] Coleto J., Goñi J., Maudes J., Leizaola I., Fonderie Fondeur d'Aujourd'hui, No. 238 (2004) 12 - 21.

[71] Kuchek H.A., US Patent n° 3,236,706 (Issue date : 22^{nd} February 1966).

[72] Zwissler M., brevet allemand DE 197 25 210 (Publication le 11 mai 1998).

[73] Grote F., Busse P., Giesserei, Vol. 86, No. 10-12 (1999) 75 - 78.

[74] Chou K.-S., Song M.-A., Scripta Materialia, No. 46 (2002) 379 - 382.

[75] Ma L., Song Z., He D., Scripta Materialia, Vol. 41, No. 7 (1999) 785 - 789.

[76] Moualla H., Eigenfeld K., Girlich D., Giesserei, Vol. 92, No. 6 (2005) 30 - 37.

[77] Deshpande V.S., Fleck N.A., International Journal of Solids and Structures, No. 38 (2001) 6275 – 6305.

[78] Chiras S., Mumm D.R., Evans A.G., Wicks N., Hutchinson J.W., Dharmasena K., Wadley H.N.G., Fichter S., International Journal of Solids and Structures, No. 39 (2002) 4093 - 4115.

[79] Michaud V., Mortensen A., Composites : Part A, No. 32 (2001) 981 - 996.

[80] Ashby M.F., Evans A.G., Fleck N.A., Gibson L.J., Hutchinson J.W., Wadley H.N.G, Metal Foam: A desing guide, Butterworth-Heinemann Editors Elsevier (2000).

[81] *Cellular Solids – Structure and Properties* (2nd edition), L.J. Gibson, M.F. Ashby, (1997) Cambridge University Press.

[82] Andrews E., Sanders W., Gibson L.J., Materials Science and Engineering A, No. 270 (1999) 113 - 124.

[83] San Marchi C., Mortensen A., Acta Materialia, No. 49 (2001) 3959 – 3969.

[84] Zhou J., Shrotriya P., Soboyejo W.O., Mechanics of Materials, No. 36 (2004) 781 - 797.

[85] Gong L., Kyriakides S., Triantafyllidis N., Journal of Mechanics and Physics of solids, No. 53 (2005) 771 - 794.

[86] Dillard T., Caractérisation et simulation numérique du comportement mécanique des mousses de nickel : morphologie tridimensionnelle, réponse élastoplastique et rupture, thèse soutenue à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, mars 2004.

[87] Krishna B.V., Bose S., Bandyopadhyay A., Materials Science and Engineering A, No. 452 - 453 (2007) 178 - 188.

[89] Leijon W., Augustsson P.E., Olejford I., Surf. Eng., Vol. 4, No. 3 (1988) 250.

[90] Wagner C., Zeitschrift für Elektrochemie, No. 63 (1959) 772.

[91] Huin D., Flauder P., Leblond. J. B., Ox. of Metals, Vol. 64, No. 1-2 (2005) 131-167.

[92] Böhm, G., Kahlweit M., Acta Metallurgica, No. 12 (1964) 641.

[93] Oikawa H., Trans. Iron Steel Inst. Jpn, No.68 (1982) 1489.

[94] Kucera J., Mat. Sci. and Eng., No.52 (1982) 1-38.

[95] Mataigne J.M., Lamberigts M., Leroy V., Development in the annealing of steel sheets, Proceeding of the international symposium TMS Ferrous Metallurgy Committee, 1991 Fall meeting Cincinnati (1992) 511.

[96] Rugy H., Viefhaus, Surf. Sci., No. 173 (1986) 418-438.

[97] Philibert J., Diffusion et transport de matière dans les solides (1985).

[98] Uremura M., Yamamoto T., Fushimi K., Aoki Y., Shimizu K., Habazaki H., Corrosion Science, available only on line (2008).

[99] Tentardini E.K., Kwietniewski C., Perini F., Blanco E., Hubler R. Baumvol I.J.R., Surface and Coating Technology, No. 203 (2009) 1176-1181.

[100] Présentation de Rudd B. (Corus) à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[101] Présentation de Donnay B. (Arcelor Luxembourg) à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[102] Présentation Carpio J., Casado J.A., Alvarez J.A., Gutiérrez-Solana F. (Université de Cantabria, Espagne) à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[103] Présentation de Pinger T. (Université de technologie de AACHEN – Aix la Chapelle) à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[104] Présentation de Wen, Rudd B. (Corus R,D&T Swinden Technology Centre- Grande-Bretagne) à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[105] Présentation de James N. (ILZRO – Université de Plymouth) à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[106] Présentation de Völling, Bleck, Feldmann et Langenberg RWTH à EGGA Assembly 2007, Edinburg, 10-14 june 2007.

[107] Nicholas M.G., Old C.F., Journal of Material Science, No. 14 (1979) 1-18.

[108] Nies H., Schambil G., Stiefel B., Welding and Cutting, Vol. 6, No.5 (2007) 256-260.

[109] Westwood A.R.C., Preece C.M., Kamdar M.H., Fracture, Vol. 3, Editeur H. Leibowitz, Academic Press, Londre, 1971, p.589. d'après 107.

[110] Zalkin V.M., Sov. Mater. Sci., No. 4,(1968) 18, d'après 107.

[111] Kamdar M.H., Prog. Mater. Sci., No.15 (1973) 289, d'après [107].

[112] Zener C., « Fracture of Metals », ASM, Metals Park, Ohio, (1943) 3, d'après 107.

[113] Stroh A.N., Adv. Phys., No.6 (1957) 418. d'après [107].

[114] Petch N.J., « fracture », proceeding of the Swampscott Conference, (1959), edited by Averbach B.L. et al. (John Wiley, New York, 1959) p54, d'après [107].

[115] Winkler M., Proceeding of the EGGA Assembly, Edinburgh (2007) 106-110.

[116] Bétremieux S., Lachkham J. E. rapport de stage de laboratoire à ECLille (2007).

[117] Metals Reference Book 5th edition CJ Smithells editor (1976).

[118] Balloy D., Tissier J.C., Scandinavian Journal Of Metallurgy - Steel Research International, Vol. 78, No. 2, (2007) 167-172.

[119] Guillemer-Neel C., Bobet V., Clavel M., Material Science Engineering A, 272 (1999) 431-442.

^[88] Bordignon L., ISIJ International, Vol. 41, No. 2 (2001) 168-174.

[120] Labrecque C., Gagné M., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 37, No. 5 (1998) 343-378.

[121] www.sorelmetal.com/en/publi/Frset_publi.htm

[122] Kim J.H., Kim M.G., Key Eng. Mater., Vol. 933, No.8 (2000) 183-187.

[123] Asi O., Engineering Failure Analysis, Vol.13, Issue 8 (2006) 1260-1267.

[124] Yasuo Ochi, Kiyotaka Masaki, Takashi Matsumara, Takeshi Sekino, International Journal of fatigue, Vol. 23, No. 5 (2001) 441-448.

[125] Nadot Y., Denier V., Engineering Failure Analysis, 11 (2004) 485-499.

[126] Dauphin J.Y., Marcy L., Tissier J.C., La galvanisation des fontes, Document de synthèse, Ecole Centrale de Lille, Juillet 1995.

[127] Balloy D., Dauphin J.-Y., Tissier J.C., Surface and Coating Technology, Vol. 22, No. 3 (2007) 479-485.

[128] Reumont G., Vogt J. B., Iost A., Foct J., Surface and Coatings Technology, Vol. 139, No. 2-3 (2001) 265-271.

[129] Liu Z.T., Boisson M., Uwakweh O.N.C., Metallurgical and Materials Translations A, No. 27A (1996) 2904-2910.

[130] Rocha L.A., Barbosa M.A., Corrosion, No. 7 (1991) 536-541.

[131] Tang N.Y., Journal of Phase Equilibria, Vol. 17, No.5 (1996) 396-398.

[132] Horstmann D., Reaction between iron and molten zinc, Ed. Zinc Development association, London (1978) 20-32.

[133] Els-Botes A., Hattingh D.G., Surface Treatment V, 5th International Conference on Computer Methods and Experimental Measurements for surface Treatment Effects, Seville, Spain, 20-22 June 2001, 191-200.

[134] Komatsu S., Shiota T. et Nakamura K., Nippon Imono Kyokai, Vol. 60, No.7 (1988) 442-447.

[135] Jiang X.P., Man C.S., Shepard M.J., Zhai T., Material Science and Engineering A, No. 468-470 (2007) 137-143.

[136] Zhai T., Xu Y.G., Martin J.W., Wilkinson A.J., Briggs G.A.D., International Journal of Fatigue, 21 (1999) 889-894.

[137] Wang Q.Y., Bathias C., Rathery S., Berard J.Y., La revue de métallurgie- CIT/Science en genie des matériaux, No. 2 (1989) 221-226.

[138] Barrie R.L., Gabb T.P., Tlesman J., Kantzos P.T., Prescenzi A., Biles T., Bonacuz P.J., Material Science and Engineering A , No. 474 (2008) 71-81.