

Titre: Contribution à l'étude et au développement de nouvelles poudres
Title: de fonte

Auteur: Mathieu Boisvert
Author:

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Boisvert, M. (2016). Contribution à l'étude et au développement de nouvelles
Citation: poudres de fonte [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2448/>

 Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2448/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Gilles L'Espérance
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE ET AU DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES POUDRES DE
FONTE

MATHIEU BOISVERT

DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET DE GÉNIE INDUSTRIEL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

NOVEMBRE 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE ET AU DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES POUDRES DE
FONTE

présentée par : BOISVERT Mathieu

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophia Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. TURENNE Sylvain, Ph. D., président

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. BAÏLON Jean-Paul, D.Sc.A., membre

M. ST-LAURENT Sylvain, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

“Perfection is not attainable, but if we chase perfection we can catch excellence”

Vince Lombardi

À Zoé, si cela peut t’inspirer.

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mon directeur de recherche, Gilles L'Espérance. Non seulement as-tu toujours su m'orienter dans mes travaux et me donner ton avis qui souvent était clair, concis et éclairant, mais tu as su être un formateur au sens large du terme, autant pour ma carrière de chercheur qu'humainement. Merci pour ton soutien dans les défis que j'ai pu rencontrer au cours de ces années.

J'ai grandement apprécié côtoyer l'équipe du (CM)² au cours de mes années aux cycles supérieurs. Des gens agréables et respectueux avec qui j'ai pu échanger autant sur mes travaux, mes défis, que sur divers sujets. Merci à Éric Duchesne, Jean-Philippe Masse, Philippe Plamondon, Élise Campeau, Arslane Abdelkader Bouchemit, Nicole MacDonald, Olivier Sioui-Latulippe, Joannie Martin, Vincent Wuelfrath et aussi ceux qui ont été diplômés avant moi : Ian Baïlon-Poujol, Étienne Champagne, Patrick Boilard, Fabrice Bernier et Annie Bourdon.

Merci aux techniciennes Carole Massicotte et Josée Laviolette pour leur aide quasi quotidienne avec les équipements. La réalisation de mon doctorat n'aurait pas été possible sans avoir aussi eu accès aux équipements du laboratoire LAMPOUL de l'Université Laval. Merci à Carl Blais, le directeur du laboratoire, ainsi qu'à son équipe, notamment Bernard Tougas, Nicolas Giguère, Milad Mardan, Simon Gélinas et Amin Molavi Kakhki.

Je tiens aussi à remercier l'équipe de recherche et développement de Federal-Mogul à Waupun, WI, pour leur soutien au niveau du développement d'applications industrielles et plus particulièrement Denis Christopherson, Philippe Beaulieu et Jeremy Koth. Les réalisations que nous avons accomplies au cours de ces dernières années n'auraient pas été possibles sans l'accès privilégié à vos équipements et à vos connaissances pratiques du domaine.

Je me dois de souligner l'aide de ma famille, tout particulièrement mes parents, Suzanne Martel et Denis St-Pierre ainsi que mes beaux-parents Diane Letellier et Marc-André Villeneuve, notamment durant les derniers mois de mes études. Avec les charges supplémentaires de travail à accomplir, j'ai eu peu de temps à consacrer à mes autres obligations. Merci d'avoir été là pour moi et ma petite famille. Merci aussi à Pierre Lanthier, ta force et ta ténacité à travers les épreuves ont été un exemple qui me restera toute ma vie.

Enfin, ma femme, mon amour, mon amie, Marie-Michèle Lanthier, sans qui (et c'est peu dire) je n'aurais pas pu réaliser ce projet. Merci d'avoir tenu le fort durant mon absence, merci d'avoir pris soin de Zoé aussi bien que tu l'as fait. Tu as été présente avec moi dès le début de ce projet, et même bien avant. Tu as vécu avec moi les hauts et les bas que j'ai pu rencontrer et ton soutien n'a jamais faibli. Merci.

RÉSUMÉ

L'obtention de graphite libre dans des pièces fabriquées par métallurgie des poudres (M/P) est un défi auquel plusieurs chercheurs se sont attardés. En effet, la présence de graphite après frittage améliore l'usinabilité des pièces, permettant donc de réduire les coûts de production, et peut aussi engendrer une amélioration des propriétés tribologiques. L'approche utilisée dans cette thèse pour tenter d'obtenir du graphite libre après frittage est par l'utilisation de nouvelles poudres de fontes atomisées à l'eau. L'atomisation à l'eau étant un procédé de production de poudres relativement peu coûteux qui permet de grandes capacités de production, le transfert des découvertes de ce doctorat vers des applications industrielles sera donc économiquement plus favorable.

En plus de l'objectif d'obtenir du graphite libre après frittage, un autre aspect important des travaux est le contrôle de la morphologie du graphite libre après frittage. En effet, il est connu dans la littérature des fontes coulées/moulées que la morphologie du graphite influencera les propriétés des fontes, ce qui est aussi vrai pour les pièces de M/P. Les fontes ductiles, pour lesquelles le graphite est sous forme de nodules sphéroïdaux isolés les uns des autres, possèdent des propriétés mécaniques supérieures aux fontes grises pour lesquelles le graphite est sous forme lamellaire et continu dans la matrice. Les résultats présentés dans cette thèse montrent qu'il est possible, dans des mélanges contenant des poudres de fontes, d'avoir un contrôle sur la morphologie du graphite et donc sur les propriétés des pièces. Le contrôle de la morphologie du graphite a principalement été réalisé par le type de frittage et le phénomène de diffusion « uphill » du carbone causé par des gradients en silicium. En effet, pour les frittages en phase solide, tous les nodules de graphite sont présents à l'intérieur des grains de poudre après frittage. Pour les frittages en phase liquide, l'intensité de la diffusion « uphill » permet de conserver plus ou moins de graphite nodulaire à l'intérieur des régions riches en silicium, alors que le reste du graphite précipite sous forme lamellaire/vermiculaire dans les régions interparticulaires.

L'étude des poudres de fontes et la recherche des mécanismes régissant la morphologie du graphite dans les fontes coulées/moulées nous ont amenés à produire des poudres de fontes traitées au magnésium avant l'atomisation. Plusieurs résultats fondamentaux ont été obtenus de la caractérisation des poudres traitées au magnésium et de leur comparaison avec des poudres de

chimies similaires non traitées au magnésium. D'abord, il a été possible d'observer des bifilms d'oxyde de silicium dans la structure du graphite primaire d'une poudre de fonte grise hypereutectique. Il s'agit des premières images montrant la structure double de ces défauts, venant ainsi appuyer la théorie élaborée par le professeur John Campbell. Ensuite, il a été montré que le traitement au magnésium forme une atmosphère protectrice gazeuse autogénérée qui empêche l'oxydation de la surface du bain liquide et donc, la formation et l'entraînement des bifilms. Le rôle du magnésium sur la morphologie du graphite est de diminuer le soufre en solution en formant des précipités de sulfure de magnésium et ainsi d'augmenter l'énergie d'interface graphite-liquide. En réponse à cette grande énergie d'interface graphite-liquide, le graphite cherche à minimiser son ratio surface/volume, ce qui favorise la formation de graphite sphéroïdal. De plus, deux types de germination ont été observés dans la poudre de fonte hypereutectique traitée au magnésium. Le premier type est une germination hétérogène sur un nombre limité de particules faites de magnésium, d'aluminium, de silicium et d'oxygène. Le deuxième type est une germination homogène des nodules dans certaines régions du liquide plus riches en silicium. L'observation du centre réel tridimensionnel, en microscopie électronique en transmission en haute résolution, d'un des nodules ayant subi une germination homogène a permis de confirmer que le mode de croissance du graphite sphéroïdal se produit selon le modèle de la croissance en feuille de chou.

Finalement, il a été observé que toutes les poudres ayant été traitées au magnésium et atomisées à l'eau sont plus sphériques que des poudres d'alliages similaires non traités au magnésium. Le traitement au magnésium permet de diminuer le soufre en solution, ce qui augmente la tension de surface du liquide et donc, diminue le temps de sphéroïdisation. De plus, le magnésium en solution dans le liquide crée une atmosphère riche en magnésium autour des particules en cours d'atomisation. Cette couche gazeuse diminue le transfert thermique des particules avec l'environnement, ce qui augmente le temps de solidification et favorise la sphéroïdisation des particules. L'obtention de poudres plus rondes, atomisées à l'eau, est un avantage significatif quant à la réduction des coûts pour la production de poudres destinées au marché de la fabrication additive.

ABSTRACT

Obtaining free graphite in parts manufactured by powder metallurgy (P/M) is a challenge that many researchers have considered. Indeed, the presence of graphite after sintering improves the machinability of sintered parts, thus reducing the production costs, and can also generate improved the tribological properties of the parts. The approach used in this thesis to obtain free graphite is to use new water-atomized cast iron powders. Water atomization is a method for producing relatively inexpensive powders which permits high production capacities. Thus, the transfer of the discoveries made in this Ph.D. toward industrial applications will be more cost effective.

In addition to the objective of obtaining free graphite after sintering, another important aspect of this work is to control the morphology of graphite after sintering. Indeed, it is known in the cast iron literature that the graphite morphology influences the properties of the part, which is also true for P/M parts. Ductile cast irons contain spheroidal graphite nodules isolated from each other, and have superior mechanical properties compared to grey cast irons for which the graphite is lamellar. The results presented in this thesis show that it is possible, in mixtures made with cast iron powders, to control the morphology of graphite after sintering and therefore the properties of the parts. Controlling the morphology of graphite has primarily been achieved by the type of sintering used and a phenomenon called uphill diffusion of carbon caused by silicon gradients. For parts sintered in the solid state, all the graphite nodules are present inside the grains after sintering. For parts sintered in the liquid phase, the intensity of the uphill diffusion controls the amount of nodular graphite that will stay in the Si-rich areas, while the rest of the graphite precipitates are lamellar/vermicular and located in the interparticle areas.

The study of cast iron powders and that of the mechanisms governing the morphology of graphite in molded cast iron led us to produce cast iron powders treated with magnesium before atomization. The characterization of the Mg-treated powders and that of non Mg-treated powders with similar chemistries, led to several fundamental observations. First, it was possible to observe silicon oxide bifilms in the primary graphite structure of a hypereutectic gray cast iron powder. These observations are the first to show the double-sided structure of these defects, which supports the theory developed by Professor John Campbell. It was then shown that a magnesium

treatment of the melt forms a self-generated protective gas atmosphere that prevents oxidation of the surface of the melt, which hinders the formation and entrainment of oxide bifilms. The role of magnesium on the graphite morphology is to lower the dissolved sulfur content by forming MgS precipitates, which increases the graphite-liquid interface energy. In response to this high graphite-liquid interface energy, graphite seeks to minimize its surface/volume ratio, which favors the formation of spheroidal graphite. In addition, two types of nucleation were observed in the hypereutectic cast iron powder treated with magnesium. The first type is a heterogeneous nucleation that occurred on a limited number of particles made of magnesium, aluminum, silicon and oxygen. The second type is a homogeneous nucleation of nodules located in groups in areas of the melt that were rich in silicon during the atomization. The observation of the actual three-dimensional center of a graphite nodule, by high resolution transmission electron microscopy, that underwent a homogeneous nucleation event confirmed that the growth mode of spheroidal graphite occurs according the cabbage leaf model.

Finally, it was observed that all the water-atomized powders treated with magnesium are more spherical than powders with similar chemistries by that were not treated with magnesium. Magnesium reduces the dissolved sulfur content in the melt, which increases the surface tension and therefore, decreases the spheroidization time. In addition, the magnesium in solution in the melt creates a magnesium-rich atmosphere that surrounds the particles during the atomization. This gaseous layer reduces the thermal transfer of the particles with the environment, thereby increasing the solidification time and promoting the spheroidization of the particles. Obtaining rounder water-atomized powders is a significant advantage for the production of cost-effective powders for the additive manufacturing market.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXX
LISTE DES ANNEXES.....	XXXII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	5
2.1 Les bifilms	5
2.1.1 Structure et formation des bifilms	6
2.1.2 Preuves des bifilms dans la littérature.....	11
2.1.3 Critique de la théorie des bifilms	20
2.2 Le graphite dans les fontes coulées/moulées.....	22
2.2.1 Structure du graphite	22
2.2.2 Principaux types de graphite dans les fontes.....	25
2.2.3 Effet de la morphologie du graphite sur quelques propriétés des fontes non alliées	38
2.2.4 Le traitement au magnésium et l'inoculation.....	39
2.2.5 La solidification des fontes	50
2.2.6 Changements morphologiques du graphite.....	58

2.2.7 Graphitisation en phase solide.....	92
2.3 Les poudres de fonte.....	101
2.3.1 Broyage par jet et copeaux d'usinage	101
2.3.2 Poudres de fonte atomisées	103
CHAPITRE 3 DÉMARCHE ET ORGANISATION DE LA RECHERCHE.....	107
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : OBSERVATION OF NANOMETRIC SILICON OXIDE BIFILMS IN A WATER-ATOMIZED HYPEREUTECTIC CAST IRON POWDER	112
4.1 Abstract.....	112
4.2 Introduction	113
4.3 Experimental procedure.....	115
4.3.1 Alloy and water atomization	115
4.3.2 Characterization techniques and equipment.....	116
4.3.3 Thermodynamical calculations	117
4.4 Observations	117
4.5 Discussion.....	123
4.5.1 Origin of the silicon oxide bifilms	125
4.5.2 Consequences of the presence of bifilms	127
4.6 Conclusions	128
4.7 Acknowledgments	129
4.8 Funding.....	129
4.9 Conflict of interest.....	129
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : TREATMENT OF FERROUS MELTS FOR THE IMPROVEMENT OF THE SPHERICITY OF WATER ATOMIZED POWDERS	130
5.1 Abstract.....	130
5.2 Introduction	131

5.3 Experiments	134
5.3.1 Powder Production and Chemistry.....	134
5.3.2 Characterization Techniques and Equipment.....	137
5.3.3 Thermodynamical calculations	139
5.4 Results	139
5.4.1 Powder characteristics.....	139
5.4.2 Morphology of the particles	142
5.4.3 Internal porosities	150
5.5 Discussion.....	151
5.5.1 Mg Effect on the Morphology of the Particles.....	151
5.5.2 Internal porosities	156
5.5.3 Size Distribution.....	158
5.5.4 Parts Fabrication.....	159
5.6 Conclusions	160
5.7 Future Developments.....	161
5.8 Acknowledgments	162
5.9 Funding.....	162
5.10 Conflict of interest.....	162
CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : EVIDENCE FOR THE EFFECT OF MAGNESIUM ON THE NUCLEATION AND GROWTH OF SPHEROIDAL GRAPHITE IN A WATER-ATOMIZED HYPEREUTECTIC CAST IRON POWDER.....	163
6.1 Abstract.....	163
6.2 Introduction	164
6.3 Experimental.....	168
6.3.1 Water Atomization and Chemistry.....	168

6.3.2 Powder Treatments, Microstructural Characterization, and Equipment	169
6.3.3 Thermodynamical calculations	170
6.4 Observations and Results.....	171
6.4.1 Isolated Nodules	175
6.4.2 Nodule from a Group of Nodules.....	179
6.4.3 Solid State Graphitization	180
6.5 Discussion.....	183
6.5.1 Mg Gas Protective Atmosphere	184
6.5.2 Nucleation and Growth of Graphite	188
6.5.3 Relation with Casting and Molding Processes	192
6.6 Conclusions	193
6.7 Acknowledgments	194
6.8 Funding.....	195
6.9 Conflict of interest.....	195
CHAPITRE 7 ATOMISATIONS, TRAITEMENTS THERMIQUES ET FRITTAGES DE MÉLANGES CONTENANT DES POUDRES DE FONTE.....	196
7.1 Les poudres de fonte.....	198
7.1.1 Atomisations et traitements thermiques des poudres de fonte	198
7.1.2 Effet d'un traitement au magnésium	209
7.2 Frittages en phase liquide supersolidus (SLPS)	214
7.2.1 Mise en évidence de la diffusion « uphill » dans des mélanges avec des poudres de fontes 216	
7.2.2 Proposition d'un mécanisme de la diffusion « uphill » lors de frittages SLPS.....	228
7.2.3 Frittages supersolidus et magnésium.....	234
7.3 Frittage en phase solide	237

CHAPITRE 8	DISCUSSION GÉNÉRALE	240
8.1	Aspects appliqués	241
8.2	Découvertes fondamentales	244
CHAPITRE 9	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	249
RÉFÉRENCES		254
ANNEXES		277

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Comparaison des caractéristiques de plusieurs fontes et d'un acier [3].	38
Tableau 2.2 : Effets de différents éléments sur la graphitisation primaire et secondaire [146].	96
Table 5.1 : Nominal chemical composition of the as-atomized powders (wt pct).	136
Table 5.2 : Atomization parameters.	137
Table 5.3 : Size distribution, apparent density, flow and tap density of each screened powder.	141
Table 5.4 : Image analysis data for the six powders that were screened under 74 μm .	147
Table 6.1 : Intensity ratios (wt.%) and standard deviation (1σ) of 10 EDS spectra acquired in each of the two types of nodules observed in the hypereutectic cast iron powder treated with magnesium.	173
Tableau 7.1 : Informations comparatives sur la chimie des poudres de fontes hypereutectiques et les traitements thermiques de graphitisation utilisés pour générer les résultats de la Figure 7.5.	203
Tableau 7.2 : Valeurs numériques des distributions des indices de sphéricité des nodules présentés à la Figure 7.11.	211

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Représentation de l'entraînement des oxydes de surface dans le liquide [14].	6
Figure 2.2 : Schématisation de différents bifilms: (a) bifilm nouvellement formé, (b) bulles de gaz étant partie intégrante du bifilm, (c) liquide piégé dans un bifilm, (d) débris de surface entraînés dans un bifilm et (e) inclusions de sable entraînées dans un bifilm [7].	7
Figure 2.3 : Concept de vitesse critique d'écoulement d'un liquide émergeant dans un moule pour empêcher les turbulences de surface et l'entraînement des bifilms [7].	8
Figure 2.4 : Transfert d'aluminium liquide typiquement rencontré dans certaines fonderies [7].	9
Figure 2.5 : Étapes possibles du déroulement d'un bifilm [7].	10
Figure 2.6 : Aplatissement de bifilms par la croissance de dendrites : (a) action de poussée des dendrites à partir des parois du moule, (b) un bifilm aplani localisé dans la région interdendritique, après solidification [7].	10
Figure 2.7 : Micrographie en électrons secondaires de la surface de rupture montrant une image typique d'un demi-bifilm rencontré dans la littérature [17].	12
Figure 2.8 : Fissure contenant de l'oxygène dans un alliage d'aluminium A356 modifié au strontium [18].	12
Figure 2.9 : Observations de films d'oxydes à l'intérieur des intermétalliques β -Fe, sans montrer la structure double des bifilms; (a) [21] et (b) [20].	14
Figure 2.10 : (a) Résultats expérimentaux de Tynelius [25] sur l'évolution de la microporosité dans des alliages Al-Si (les nombres sur les courbes représentent le nombre de pores par cm^2) en fonction de la concentration en hydrogène et du taux de refroidissement (espacement des bras dendritiques) et (b) interprétation par la théorie des bifilms [7].	16
Figure 2.11 : Radiographies rayons-X d'échantillons RPT d'un même alliage d'aluminium liquide (Al-7Si-0.4Mg) montrant l'expansion des bifilms pour différentes pressions appliquées [31].	18

Figure 2.12 : Distributions de Weibull d'un alliage d'aluminium A356 pour des pièces coulées avec et sans turbulence de surface (« degassed » et « upgassed » respectivement) pour une concentration en hydrogène constante de 0.1 mL/ 100 g Al, (a) résistance mécanique et (b) allongement à la rupture [30].	19
Figure 2.13 : Structure hexagonale du graphite [41] et indices des directions cristallographiques à trois et à quatre indices dans le système hexagonal [42].	23
Figure 2.14 : Structure électronique du graphite [41].	23
Figure 2.15 : Défauts dans la structure du graphite, une lacune dans le plan basal et désorientations de plans basaux [41].	24
Figure 2.16 : Défauts de rotation des feuillets de graphite selon l'axe « c » [43].	24
Figure 2.17 : Graphite lamellaire dans une fonte grise [46].	26
Figure 2.18 : Les types de flocon de graphite rencontrés dans les fontes grises; microstructures typiques obtenues à un grossissement de 100X [48].	28
Figure 2.19 : Graphite nodulaire dans une fonte ductile [49].	29
Figure 2.20 : Fontes ductiles ayant différents pourcentages de nodularité, a) 99%, b) 80% et c) 50% (36X) [51].	30
Figure 2.21 : Micrographie optique d'une fonte à graphite vermiculaire (65X) [53].	31
Figure 2.22 : Orientations cristallographiques du graphite déterminées par EBSD pour (à gauche) du graphite vermiculaire et (à droite) du graphite « chunky » [54].	32
Figure 2.23 : Graphite en corail provenant d'une fonte de haute pureté solidifiée rapidement [56].	33
Figure 2.24 : Graphite Widmanstätten dans une fonte grise provoqué par une contamination au Pb [44].	34
Figure 2.25 : Exemple de graphite explosé près de la surface d'une fonte ductile [44].	35
Figure 2.26 : Microstructure d'une fonte malléable ferritique (100X) [61].	36

Figure 2.27 : Résultats de classification 2D d'un même nodule de graphite de revenu pour six différentes sections d'une reconstruction 3D; les couleurs présentent différents types de graphite normalement identifiés en 2D [67].	37
Figure 2.28 : Classification des techniques de traitement et alliages de magnésium pour la production de fonte ductile [70].	40
Figure 2.29 : Schéma de la technique du plongeur [70].	41
Figure 2.30 : Schéma de la technique du fil fourré utilisée dans un processus de coulée continue de fonte ductile [70].	42
Figure 2.31 : Schématisation d'un traitement par alliage de magnésium directement dans le moule [71].	42
Figure 2.32 : Fonte hypereutectique traitée avec un alliage FeSiMg, maintenue à 1500 °C pour différentes durées [73].	44
Figure 2.33 : Schématisation de la relation entre le magnésium et le soufre dans le liquide suite au traitement au Mg [72].	45
Figure 2.34 : Efficacité relative de différents inoculants dans une fonte ductile et visualisation du phénomène d'évanouissement de l'inoculant [52].	47
Figure 2.35 : Schématisation de régions couplées (en gris foncé) pour un eutectique, a) régulier et b) irrégulier [76].	54
Figure 2.36 : Schématisation de la solidification de l'eutectique avec graphite lamellaire, a) cellules eutectiques typiques, b) séquence de croissance d'une cellule [76].	56
Figure 2.37 : Croissance isotherme du graphite sphéroïdal dans une enveloppe d'austénite et progression de la croissance de l'eutectique [100].	57
Figure 2.38 : Photos optiques a) d'une section transversale d'un flocon de graphite et b) les deux côtés d'un même flocon de graphite venant d'un alliage eutectique Ni-C [43].	59
Figure 2.39 : Cartographies Auger d'un faciès de rupture d'une fonte grise contenant 0.02 %m S. Les cartographies ont été acquises sur la partie ferreuse d'une interface fer/graphite, a) image en électrons secondaires, b) oxygène, c) soufre et d) fer [57].	61

- Figure 2.40 : Deux simulations par calculs de dynamique moléculaire de l'incorporation d'un atome de soufre dans le réseau cristallin du graphite, a) configuration 1 (énergie de liaison de 869.7 kJ/mol) et b) configuration 2 (énergie de liaison de 955.9 kJ/mol) [109].62
- Figure 2.41 : Micrographie optique polarisée d'un cristal de graphite en forme de beigne observé dans une fonte de haute pureté contenant 3 %m C et 2 %m Si [114].63
- Figure 2.42 : Schématisation de la structure du graphite nodulaire constitué de sphérulites individuelles ayant germé à partir d'un point commun [43].64
- Figure 2.43 : Propriétés mécaniques, activité de l'oxygène (à 1420 °C) et nodularité (%) en fonction du temps après un traitement au magnésium d'une fonte contenant 3.51 %m C, 2.44 %m Si, 0.024 %m Mn, 0.008 %m S, 0.43 %m Cu, 0.711 %m Ni et 0.042 %m Mg (la valeur en magnésium la plus élevée mesurée après la coulée) [126].69
- Figure 2.44 : Nodularité du graphite en fonction de l'activité de l'oxygène pour deux fontes hypereutectiques traitées au magnésium ayant des chimies légèrement différentes. Une faible activité de l'oxygène est obtenue pour de grande quantité de magnésium [127].70
- Figure 2.45 : Formation du graphite lamellaire dans les fontes grises en présence de bifilms, a) formation sur le bifilm du germe servant à la germination du graphite (ex : MnS), b) formation additionnelle de germes sur les bifilms lors de l'inoculation, c) germination du graphite sur les germes présents sur les bifilms, d) croissance du graphite provoquant le redressement des bifilms [23].71
- Figure 2.46 : Effet d'un traitement au magnésium sur la présence de bifilms dans une fonte ductile, a) présence de bifilms avant le traitement au magnésium, b et c) destruction des bifilms de SiO₂ par le magnésium, laissant alors les germes pour le graphite en suspension dans le liquide et du silicium en solution, c) germination du graphite à plusieurs endroits sur la surface des germes et e) croissance des sphéroïdes de graphite [23].72
- Figure 2.47 : Formation du graphite vermiculaire dans une fonte traitée avec une quantité limitée de magnésium, a) présence de bifilms avant le traitement au magnésium, b) élimination de la majeure partie des bifilms, sauf celle attachée aux germes pour le graphite, c) germination du graphite sur les sections des germes qui sont exposées au liquide lors de l'inoculation et d) croissance du graphite unidirectionnellement [23].72

Figure 2.48 : Taux de croissance qualitatifs de différentes interfaces graphite/liquide en fonction de la sursaturation (taux de refroidissement); ΔC_r^b et ΔC_r^p sont les sursaturations nécessaires pour les transitions de rugosité cinétiques pour les interfaces basales et prismatiques respectivement, ΔC_{fst} est la sursaturations nécessaire pour le changement de la morphologie lamellaire à sphéroïdale [128].	74
Figure 2.49 : Microstructures d'un alliage Ni - 3 %m C a) refroidi à 40 K/s et b) trempé à l'huile (taux de refroidissement plus rapide qu'en a), mais la valeur numérique n'a pas été donnée) [128].	75
Figure 2.50 : Différentes étapes de la croissance du graphite nodulaire [128].	76
Figure 2.51 : Images HRTEM de graphite d'une fonte ductile [109].	77
Figure 2.52 : Schématisation de la croissance favorisée des nanotubes de carbone en présence de soufre [131].	79
Figure 2.53 : Résultat d'une cartographie d'orientation cristallographique automatisée au MET, a) identification des phases (graphite en rouge et ferrite en vert) et b) cartographie de l'orientation cristalline projetée le long de la direction normale de l'échantillon [138].	80
Figure 2.54 : Micrographie montrant un exemple de graphite dégénéré (secteur dit « en parachute » dans l'encadré rouge) dans une région riche en cérium de l'échantillon Fe-C-2%Ce traité sous vide ainsi que du graphite nodulaire (en haut au milieu de l'image) [134].	82
Figure 2.55 : Images MET d'un secteur de graphite explosé de l'échantillon Fe-C-2%Ce traité sous vide, a) le contour du secteur présente un contraste différent de l'intérieur et b) schématisation de l'orientation cristalline [134].	82
Figure 2.56 : Schématisation du mécanisme de l'action du cérium sur la morphologie du graphite dans les fontes [134].	83
Figure 2.57 : Schématisation d'une dendrite feuilletée, a) vue de dessus et b) vue de côté [108], [139].	84

Figure 2.58 : Fronts de croissance de couches de graphène dans une fonte à graphite vermiculaire à partir des rebords des faces prismatiques du graphite; les flèches pointent dans la direction de la croissance [108].	85
Figure 2.59 : Modèle moléculaire d'un nanospiroïde à deux couches vu selon trois principaux axes [142].	87
Figure 2.60 : Variation de l'énergie de la structure spiroïde/nanooignon en fonction de l'étape de transformation; intérieur vers l'extérieur (losanges bleus) et extérieur vers l'intérieur (ronds rouges) [141].	88
Figure 2.61 : Effet du diamètre du nanotube sur la valeur moyenne de la distance interplanare du plan basal et schématisation de la polygonisation des couches externes des plus gros nanotubes [143].	89
Figure 2.62 : Nodules de graphite extraits par attaque chimique profonde d'une fonte ductile hypereutectique: a) après trempe après un maintien de 5 s, d) trempe après un maintien de plus de 5 s et e) non trempé, refroidissement plus lent [49].	90
Figure 2.63 : Mise en évidence de la transition d'une mode de croissance sphéroïdal à vermiculaire dans une fonte en court de solidification ayant 0.02 %m Mg résiduel [145].	91
Figure 2.64 : Traitement thermique de graphitisation typique et schématisation des microstructures aux différentes étapes du traitement [146].	92
Figure 2.65 : Effet de la teneur en Si sur la ferritisation et la graphitisation d'une fonte malléable contenant 2.9%C et traitée au Mg (teneur en Mg non mentionnée), pour des pièces de 5 mm de diamètre; traitement effectué à 920 °C [155].	97
Figure 2.66 : Effet du Mg ou du Ce sur le temps de graphitisation/ferritisation de fontes contenant 2.9%C et 2.0%Si [155].	98
Figure 2.67 : Microstructure d'une fonte blanche traitée au Mg après ferritisation [158].	100
Figure 2.68 : Processus de sphéroïdisation du graphite dans un échantillon de poudre de fonte fritté, forgé, puis re-fritté [160].	102
Figure 2.69 : Échantillon traité selon le traitement de la Figure 2.68 et contenant 1.4 %m C [159].	102

- Figure 2.70 : Microstructures des échantillons contenant des poudres de fontes frittées à différentes températures; a) 1025 °C, b) 1100 °C et c) 1175 °C [161]. 103
- Figure 2.71 : La poudre de fonte hypoeutectique MIP, a) montrant sa morphologie et b) une section métallographique où du graphite libre peut être observé [164]. 104
- Figure 2.72 : Microstructure d'un mélange fait de 100% MIP et fritté à 1166 °C, a) section polie à faible grossissement et b) section attaquée chimiquement à plus fort grossissement [164]. 105
- Figure 2.73 : Microstructure d'un échantillon 100% Ato#2 fritté à 1220 °C [6]. 106
- Figure 2.74 : Microstructure à l'état atomisé d'une poudre de fonte ayant une composition nominale de 3.75 %m C, 2.23 %m Si et traitée au magnésium avant l'atomisation, a) avec halo de ferrite autour des nodules et b) sans ferrite [6]. 106
- Figure 4.1: Backscattered electron images acquired in a large (+25 mesh) as-atomized particle, top left corner shows an area that contains several graphite nodules (200X), and the main image shows a higher magnification micrograph of one nodule (5000X). 118
- Figure 4.2: (a) Bright-field (BF) TEM image of a primary graphite nodule from the as-atomized cast iron powder (2000X); the dashed rectangle indicates an area of interest discussed in the text. (b) Dark-field (DF) TEM image (2000X) of the graphite nodule presented in a); the dashed circle indicates the area from which the selected area electron diffraction (SAED) pattern was obtained, and the circle in the SAED pattern indicates the diffraction conditions used to obtain the DF image. 119
- Figure 4.3 : Higher magnification BF TEM image of the graphite nodule presented in Fig. 4.2 (25,000X) showing a multitude of small brighter spheres located inside the graphite (their diameter is less than 100 nm). The dashed rectangle highlights an area that contains some of these spheres, see an enlarged drawing of their outlines in the top left corner. The arrows point to additional brighter spheres located in many areas in the graphite (the image is slightly under focus to improve detail contours). 121
- Figure 4.4 : STEM image (camera length of 2 cm, 500,000X) of a silicon oxide area that forms the inner walls of a nanometric void surrounded by graphite. Top left corner: EDS spectra ("a" and "b") that were acquired less than 100 nm apart. 122

- Figure 4.5 : STEM image (camera length of 2 cm, 400,000X) of the graphite nodule presented in Fig. 2 that shows (see the dashed rectangle) an alignment of darker spheres that have brighter walls made of filaments of silicon oxide..... 123
- Figure 4.6 : FactSage equilibrium calculation results of the stability of 0.05 g of SiO₂ in 100 g of liquid cast iron (4.0 pct C, 2.25 pct Si, and 0.02 pct Mn) as a function of the temperature. 126
- Figure 5.1 : Backscattered electron micrographs (BSE) showing a top view of the six powders screened at a larger size distribution (“L”, -149+74 μ m) (150X), a) HCS-L, b) HCS_Mg-L, c) CI-L, d) CI_Mg-L, e) SS-L and f) SS_Mg-L..... 144
- Figure 5.2 : Backscattered electron micrographs (BSE) showing a cross section of the six powders screened at a smaller size distribution (“S”, -74 μ m) (350X), a) HCS-L, b) HCS_Mg-L, c) CI-L, d) CI_Mg-L, e) SS-L and f) SS_Mg-L; the dashed rectangle in Figure 5.2e indicates an area of interest discussed in the text. 145
- Figure 5.3 : Circularity (top) and roundness (bottom) frequency distributions for the six powders screened at a smaller size distribution (“S”, -74 μ m)..... 146
- Figure 5.4 : Distribution of circularity and roundness for every particle treated by image analysis for powders CI-S and CI_Mg-S; average (“A”) and median (“M”) data points for both powders are shown in bold font; examples of powder particle shapes are also shown to help illustrate the morphological changes that different circularity (C) and roundness (R) values induce (see the gray squared markers for the specific C and R values of these shapes)..... 149
- Figure 5.5 : Optical micrographs showing cross sections of powders a) SS-L (50X) and b) SS_Mg-L (50X); the amount and size of internal porosities is larger in powder SS-L than in powder SS_Mg-L, see the arrows for some examples; the dashed rectangle in Figure 5.5a indicates an area of interest discussed in the text. 150
- Figure 5.6 : Results of open system calculations of the mass fraction of Mg in the gas phase that surrounds a solidifying droplet during atomization; the reference atmosphere composition for each iteration was 100 wt pct Ar; the gaseous atmosphere and the droplets were drawn to scale to show their relative size..... 154
- Figure 5.7 : Nital-etched BSE micrographs of powders a) CI-S (8000X) and b) CI_Mg-S (8000X); the microstructure is made of cementite (brighter areas) and residual austenite

(darker areas); the microstructure of the Mg-treated powder (CI_Mg-S) is coarser than that of the untreated powder (CI-S), this indicates that the CI_Mg-S powder was subjected to a lower cooling rate during atomization.155

Figure 6.1 : SEM backscattered electron (BSE) images of three different types of graphite; a) irregular graphite nodules (powder that was not treated with Mg, more details are given in [239]), b) an isolated nodule that shows a heterogeneous nucleus in its center (powder treated with Mg) and, c) nodules that formed in a group and that do not appear to have heterogeneous nuclei (powder treated with Mg); the three micrographs were acquired at 800X.172

Figure 6.2 : TEM observations of the two types of nodules observed in the powder treated with magnesium; a) BF image of an isolated nodule that shows a heterogeneous nucleus in its center (3000X), b) BF image of a nodule formed in a group of nodules (2000X), c) DF image of the nodule presented in a) (6000X) and d) DF image of the nodule presented in b) (3000X); selected area electron diffraction (SAED) patterns in the top right corner of figures c) and d) show the diffraction conditions used to obtain the DF images.174

Figure 6.3 : STEM image (camera length of 2 cm, 80 000X) of the heterogeneous nucleus located in the center of the isolated nodule presented in Figure 6.2a. The nucleus is divided into two distinct areas: “spectrum a” is from the outer part of the nucleus on which graphite nucleated and is an oxide of Mg, Al and Si; the SAED pattern in the bottom right corner was acquired in the area identified as “spectrum a” and indicates that this structure is amorphous. “Spectrum b” points to the inner part of the nucleus and is Fe-rich; sulfur was not detected in this heterogeneous nucleus.177

Figure 6.4 : STEM images (camera length of 2 cm, 120 000X and 600 000X) of the graphite area located above the heterogeneous nucleus presented in Figure 6.3 that show multiple nanometric MgS precipitates embedded in graphite (see the white arrows for some examples); the area located inside the dashed square is enlarged in the thumbnail at the bottom right corner and shows the location where the EDS spectrum was acquired.178

Figure 6.5 : Images of a graphite nodule from a group of nodules; a) STEM image (camera length of 2 cm, 250 000X) that shows multiple nanometric MgS precipitates embedded in graphite (see the white arrows for some areas that contain numerous MgS precipitates); b) high

resolution BF image (400 000X) of the very central area of the nodule highlighted by a dashed square in Figure 6.5a showing a structure that appears to be formed as a result of wrapping of the atomic basal planes around themselves. 180

Figure 6.6 : Graphite precipitates formed in the solid state during graphitization heat treatments; a) and b) TEM BF images (50 000X) of the early stages of the precipitation of graphite after quenching in water from 650 °C; c) and d) BSE images (3000X) of the powders after a complete graphitization heat treatment; a) and c) are from a non Mg-treated powder; b) and d) are from a powder that was treated with Mg; graphite nodules in the Mg-treated powder are more spherical. 183

Figure 6.7 : Results of open system thermodynamical calculations, at 1500 °C, of the composition (Mg) and amount of gas evolved over 100 grams of a cast iron melt treated with magnesium; the balance of the composition of the gas phase is argon, which is the initial inert gas phase included in the calculations. 186

Figure 6.8 : EDS spectra acquired on polished pure iron surfaces, one spectrum is from the as-polished state and the other spectrum is from the surface than was exposed to the atmosphere on top of the melt in the tundish during the atomization; magnesium gas evaporated from the melt after the Mg treatment and deposited on the polished iron surface. 188

Figure 7.1 : Graphique de la composition chimique en carbone (%m C) et en silicium (%m Si) des différentes poudres de fonte atomisées durant le doctorat. 198

Figure 7.2 : Microstructures de poudres avec graphite libre (rangée du haut : état atomisé; rangée du bas : traitées avec un même profil thermique) (200X); a,d) 1.1 %m C, 1.1 %m Si, b,e) 1.9 %m C, 2.49 %m Si et c,f) 4.0 %m C, 2.38 %m Si. 200

Figure 7.3 : Diagramme d'équilibre Fe-C(graphite) et diagramme pseudo-binaire Fe-C(graphite)-x%Si calculés avec FactSage (tracés avec la base de données SGTE). 201

Figure 7.4 : Évolution de la température eutectique et de la solubilité maximale du carbone dans l'austénite en fonction de la teneur en silicium (lecture graphique de diagrammes pseudo-binaires Fe-C(graphite)-x%Si tracés avec FactSage et la base de données SGTE). 202

- Figure 7.5 : Effet de différents traitements thermiques et compositions chimiques des poudres de fontes hypereutectiques sur a) le pourcentage volumique de graphite et b) la microdureté de la matrice.203
- Figure 7.6 : Micrographies optiques obtenues suite au traitement de graphitisation #1 pour a) la poudre A (16.8 %vol graphite, 192 HV50 (200X)), b) la poudre B (17.1 %vol graphite, 270 HV50 (200X)), c) la poudre C (16.4 %vol graphite, 200 HV50 (200X)) et d) la poudre D (16.6 %vol graphite, 212 HV50 (200X)).205
- Figure 7.7 : Micrographies optiques obtenues suite au traitement de graphitisation #4 pour a) la poudre A (15.5 %vol graphite, 180 HV50 (200X)) et b) la poudre B (18.4 %vol graphite, 245 HV50 (200X)).206
- Figure 7.8 : Micrographies optiques de la poudre A obtenues par a) traitement thermique #2 (14.3 %vol graphite, 190 HV50 (200X)) et b) traitement thermique #3 (20.4 %vol graphite, 170 HV50 (200X)).206
- Figure 7.9 : Images en électrons rétrodiffusés de la poudre B après graphitisation, a) traitement thermique #2 avec un maintien à une température intermédiaire lors du refroidissement (16.1 %vol graphite, 297 HV50 (2000X)) et b) traitement thermique #3 sans maintien à une température intermédiaire (20.0 %vol graphite, 242 HV50 (2000X)).208
- Figure 7.10 : Comparaison de l'effet d'un traitement au magnésium sur la morphologie des nodules de graphite ayant précipités en phase solide lors du traitement thermique #2 (voir le Tableau 7.1), a) Poudre A (3000X) et b) Poudre de composition similaire à A et traitée avec 0.22 %m Mg (3000X).209
- Figure 7.11 : Distributions des indices de sphéricité des nodules de graphite présentés à la Figure 7.10, a) circularité et b) rondeur.210
- Figure 7.12 : Particule de poudre traitée au magnésium et contenant des éléments d'alliages pour laquelle le graphite a préférentiellement précipité vers sa surface (200X).212
- Figure 7.13 : Barres TRS de mélanges frittés en même temps contenant différentes quantités de poudre de fonte; a) quantité de poudre de fonte la plus grande, b) 75% de la quantité en a), c) 50% de la quantité en a) et d) 25% de la quantité en a) (toutes les images ont été prises à 50X).215

Figure 7.14 : Profil de concentration en carbone obtenu par analyses de combustion [250], [252].

.....217

Figure 7.15 : Micrographies optiques de mélanges ayant différents gradients initiaux en Si; a-c) $\Delta Si = 2.3$, $\%Si_{nom} = 0.69$; d-f) $\Delta Si = 1.5$, $\%Si_{nom} = 0.45$; g-i) $\Delta Si = 1.2$, $\%Si_{nom} = 1.45$; j-l) $\Delta Si = 0.4$, $\%Si_{nom} = 1.21$. Toutes les images ont été prises à 100X, tous les refroidissements ont été faits au four et le carbone nominal est aussi le même pour tous les mélanges. Colonne de gauche (T_1) : traitement ayant dépassé la température eutectique (T_e), sans maintien (temps t_1); colonne du centre (T_2) : traitement ayant dépassé la température du traitement T_1 , sans maintien ($t_2 = t_1$); colonne de droite (T_3) : même température le traitement T_2 , mais avec un maintien (t_3) à haute température.220

Figure 7.16 : Profils EDS de la concentration en silicium dans différents échantillons présentés à la Figure 7.15 (pour le traitement #2, colonne du centre) obtenus dans des régions où du graphite nodulaire est encore présent; a) $\Delta Si = 2.3$, $\%Si_{nom} = 0.69$ (400X); b) $\Delta Si = 1.5$, $\%Si_{nom} = 0.45$ (400X); c) $\Delta Si = 1.2$, $\%Si_{nom} = 1.45$ (400X); d) $\Delta Si = 0.4$, $\%Si_{nom} = 1.21$ (400X).221

Figure 7.17 : Évolution du pourcentage de densification pour a) les trois traitements thermiques de la Figure 7.15 pour les mélanges ayant un $\Delta Si = 1.2$ et $\Delta Si = 0.4$ et b) les 4 mélanges de la Figure 7.15 ayant subi le traitement thermique #2 en fonction du ΔSi et c) les 4 mélanges de la Figure 7.15 ayant subi le traitement thermique #2 en fonction du $\%Si$ nominal.222

Figure 7.18 : Pourcentage de phase liquide à l'équilibre pour différentes teneurs en Si à différentes températures pour une teneur en carbone constante de 2.03 %m (calculé à l'aide de FactSage et la base de données SGTE).222

Figure 7.19 : Micrographies optiques d'échantillons trempés à l'eau en cours de frittage, les flèches rouges pointent vers les régions de phase liquide; a) $\Delta Si = 2.3$, $\%Si_{nom} = 0.69$, trempé peu de temps après la formation du liquide (200X), b) $\Delta Si = 0.4$, $\%Si_{nom} = 1.21$, même traitement qu'en a) (200X), c) $\Delta Si = 2.3$, $\%Si_{nom} = 0.69$, trempé 20 minutes après la formation du liquide à la même température qu'en a) (100X), d) $\Delta Si = 0.4$, $\%Si_{nom} = 1.21$, même traitement qu'en c) (100X).224

- Figure 7.20 : Schématisation de la modélisation dans DICTRA; a) situation de départ réelle et b) modèle de la situation.....226
- Figure 7.21 : Résultats des calculs DICTRA pour un alliage similaire à celui ayant un ΔSi de 2.3, de la Figure 7.15 pour différents temps de diffusion, mais avec 1.8 %m C dans le système : a) 10 s (1102 °C), b) 467.1 s (1178 °C, apparition de la phase liquide), c) 3500 s (1200 °C) et d) 30000 s (1200 °C).227
- Figure 7.22 : Schématisation du processus de formation de la phase liquide lors du frittage d'un mélange d'une poudre de fonte et d'une poudre de fer présentée à l'aide du diagramme d'équilibre Fe-C(graphite) dans la région de solubilité maximale de l'austénite; flèche menant au point A : enrichissement en carbone de la poudre de fer lors de la chauffe; point A : atteinte de la solubilité maximale du carbone dans l'austénite; point B : formation de la phase liquide à une température donnée; point C : la phase liquide formée est riche en carbone et diminue donc le carbone restant en solution dans l'austénite.....229
- Figure 7.23 : Échantillons trempés à l'eau en cours de frittage ayant les mêmes pourcentages de carbone et de silicium nominaux ainsi que le même ΔSi initial de 2.3; a) A₁, quantité de graphite ajoutée au mélange de x (100X) et b) A₂, quantité de graphite ajoutée au mélange de 3x (100X); les flèches rouges pointent vers la phase liquide.231
- Figure 7.24 : Profils EDS de la concentration en silicium et en carbone d'une poche de liquide isolée à l'intérieur d'un grain de l'échantillon présenté à la Figure 7.19 (1500X); les flèches rouges pointent vers la poche de liquide, les flèches jaunes pointent vers la phase liquide aux joints de grains et les flèches bleues montrent la direction des gradients en silicium.233
- Figure 7.25 : Mélanges de poudres contenant des poudres de fonte frittées lors d'un même traitement de frittage supersolidus; a) poudre de fonte non traitée au magnésium (100X) et b) poudre de fonte traitée au magnésium (100X).....235
- Figure 7.26 : Micrographies optiques d'un mélange de poudre de fonte hypoeutectique avec ajout de 4 %m de FeSiMg fritté en phase liquide supersolidus; a) rampe de montée en température lente (10 °C/min) (100X) et b) échantillon introduit directement dans le four à haute température (200X).236

Figure 7.27 : Micrographies optiques de mélanges contenant des poudres de fonte ayant été frittés en phase solide; a) mélange non optimisé (50X) et b) mélange optimisé qui contient environ 4 %vol de graphite libre après frittage (50X).....238

Figure 7.28 : Résultats d'usure de guides de soupape suite à différents tests. Chaque barre représente un essai, les barres hachurées représentent des tests pour lesquels les conditions ont été plus agressives.239

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

%abs	Pourcentage absolu
%at	Pourcentage atomique
%m	Pourcentage massique (pourcentage poids)
%vol	Pourcentage volumique
ΔG	Différence d'énergie libre de Gibbs
ΔP^*	Pression critique de fracture du liquide
γ_{LG}	Énergie de surface liquide/gaz
γ_{SG}	Énergie de surface solide/gaz
γ_{SL}	Énergie de surface (ou d'interface) solide/liquide
θ_C	Angle de contact
ρ	Densité (f = finale, i = initiale)
C	Circularité
D_{C_aus}	Coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite
EDS	« Energy dispersive spectrometry »
EBSD	« Electron backscatter diffraction »
FIB	« Focused ion beam » (faisceau ionique focalisé)
FA	Fabrication additive (« additive manufacturing », AM)
HV50	« Vickers hardness 50 kgf » (dureté Vickers)
HRTEM	« High resolution transmission electron microscopy »
M/P	Métallurgie des poudres
mbar	Millibar
MEB	Microscopie électronique à balayage

MET	Microscopie électronique en transmission
P_e	Pression locale dans le liquide
P_i	Pression interne du gaz dans une bulle
R	Rondeur
r^*	Rayon critique
RPT	« Reduced Pressure Test »
SIMS	« Secondary ion mass spectrometry » (Spectrométrie de masse des ions secondaires)
SLPS	« Supersolidus Liquid Phase Sintering » (Frittage en phase liquide supersolidus)
TRS	« transverse rupture strength » (Résistance transversale à rupture)
WDS	« Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy »
wt pct	« Weight percent » (pourcentage poids)
y_c	Fraction de carbure décomposée

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A - TREATMENT OF MELT FOR ATOMIZATION TECHNOLOGY (PATENT APPLICATION NO. 15/295,733)	277
ANNEXE B - FREE GRAPHITE CONTAINING POWDERS (PATENT APPLICATION NO. 62/409244)	326
ANNEXE C - SELF GENERATED PROTECTIVE ATMOSPHERE FOR LIQUID METALS (PATENT APPLICATION NO. 62/409192).....	360
ANNEXE D - EXEMPLE DE CODE DE CALCUL DICTRA	399

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

De nos jours, les fontes grises et ductiles représentent plus de 70% du tonnage total de pièces coulées dans le monde [1]. Leur vaste gamme de propriétés physiques et mécaniques permettent à ces matériaux d'être utilisés dans des applications diverses. Les fontes sont des alliages à base de fer qui contiennent généralement plus de 2 %m carbone et au moins 0.5 %m silicium. Le silicium, un élément graphitisant, permet d'augmenter l'activité chimique du carbone en solution dans le fer et ainsi de favoriser la précipitation de graphite dans le matériau, soit lors de la solidification ou par précipitation à l'état solide par des traitements thermiques. La présence de graphite libre dans les fontes est l'un des aspects importants leur procurant leurs propriétés particulières. En outre, le graphite est un lubrifiant naturel qui améliore l'usinabilité et apporte une lubricité accrue, ce qui peut aider à la résistance à l'usure. En plus de ces avantages que procure le graphite, les fontes ont aussi, de par leur grande teneur en carbone, des points de fusion relativement bas pour faciliter leur fusion et leur coulabilité. Les fontes avec graphite peuvent être classifiées en trois grandes catégories. D'abord, les fontes grises pour lesquelles le graphite est sous forme lamellaire et est fortement interconnecté. Les fontes ductiles qui, typiquement par un traitement au magnésium du liquide, contiennent plusieurs nodules de graphite sphériques isolés les uns des autres. Il y a aussi les fontes compactes, faites de graphite vermiculaire, une forme intermédiaire entre les lamelles des fontes grises et les nodules des fontes ductiles. Il est d'ailleurs bien établi que ces différentes morphologies du graphite influencent les propriétés des pièces, procurant alors des avantages à certains types de fonte par rapport aux autres en fonction de l'application d'intérêt [2]. Par exemple, les fontes grises possèdent une meilleur usinabilité, mais les fontes ductiles possèdent une meilleur limite élastique, tout cela étant une conséquence de la morphologie de leur graphite [3].

La métallurgie des poudres (M/P) est un procédé de fabrication de pièces qui a plusieurs avantages, notamment une grande capacité de production et la possibilité de créer des microstructures uniques de par les différents mélanges de poudres possibles, ce qui n'est pas nécessairement réalisable en fonderie, par exemple. La M/P est considérée comme un procédé qui est près des cotes finales, ce qui signifie que les pièces produites nécessitent moins d'opérations secondaires d'usinage que d'autres procédés. Il est ainsi possible de fabriquer des pièces de

précision, ayant par exemple une tolérance de l'ordre de 0.1%, directement par pressage et frittage [4]. Même si la M/P est un procédé nécessitant peu d'usinage, des opérations de ce genre sont tout de même souvent nécessaires. En effet, la présence de trous perpendiculaires à l'axe de pressage ainsi que des filets pour la présence de vis sont impossibles à obtenir directement lors du pressage des mélanges de poudres. Il est estimé qu'environ 40 à 50% des pièces fabriquées par M/P doivent subir des opérations d'usinage [5] et les coûts reliés à l'usinage de pièces faites par M/P dépendent de la complexité de ces pièces et de l'usinabilité des matériaux. Plus un matériau s'usinerait facilement, moins les coûts seraient importants. Dans un contexte de production industrielle et de compétitivité entre fabricants de pièces, la réduction des coûts de production est primordiale. Pour ces raisons, l'idée d'obtenir du graphite libre dans des pièces fabriquées par M/P est attrayante. Évidemment, nous ne sommes pas les premiers à avoir tenté d'obtenir du graphite libre dans des pièces faites par M/P, mais l'approche des poudres de fonte est relativement nouvelle. Une revue de la littérature plus exhaustive des poudres de fonte sera présentée au chapitre 2.3.

Des essais de frittages supersolidus faits par le passé avec des poudres de fonte ont permis de déterminer que du graphite libre pouvait être obtenu dans les pièces finales [6], sans nécessairement pouvoir en contrôler la morphologie. Tel que décrit précédemment, la morphologie du graphite dans les fontes coulées/moulées a un impact considérable sur les propriétés finales des pièces, ce qui est aussi vrai pour les pièces fabriquées par M/P. Un des objectifs de ce projet de doctorat était de déterminer dans quelle mesure la morphologie du graphite dans les pièces frittées faites avec des poudres de fonte pouvait être contrôlée. Le point de départ a donc été d'investiguer les mécanismes de formation et de transformation du graphite primaire lors de la solidification des fontes grises comparativement aux fontes ductiles. Le changement d'une morphologie lamellaire à nodulaire par un traitement au magnésium est majeur et il était considéré que la compréhension des mécanismes en jeu pourrait nous aider à mieux contrôler la morphologie du graphite après frittage. Une littérature plus qu'abondante existe sur ce sujet mais, à ce jour, aucun consensus sur les mécanismes intervenant dans le changement morphologique du graphite n'a été atteint. Des poudres de fontes hypereutectiques avec et sans traitement au magnésium ont donc été atomisées dans des conditions où du graphite primaire est formé directement lors de l'atomisation. L'étude de la structure du graphite primaire obtenu dans ces deux poudres a donné lieu à des observations fondamentales qui sont le sujet de

deux articles présentés dans cette thèse. La première découverte est l'observation de bifilms nanométriques d'oxyde de silicium à l'intérieur de la structure du graphite. Il a été déterminé que ces bifilms sont responsables de la structure irrégulière du graphite de la poudre sans magnésium. L'observation de bifilms est capitale étant donné qu'il s'agit des premières images montrant la structure double de ces défauts. La théorie des bifilms permet d'expliquer plusieurs situations de défaillance des matériaux pour lesquelles les explications par les théories conventionnelles n'étaient pas convaincantes. Cette théorie fût développée uniquement basée sur des preuves indirectes sans jamais que la structure double des bifilms, un point essentiel de la théorie, ne soit observée [7]. La preuve que les bifilms sont bien réels apporte une contribution significative à cette théorie et donnera probablement lieu à de futures études sur leur présence et de leurs effets dans d'autres matériaux. Le Chapitre 4 présente l'article dans lequel les observations des bifilms sont montrées. Deux types de graphite nodulaire ont été observés dans la poudre de fonte hypereutectique traitée au magnésium, soit des nodules en groupe et des nodules isolés. L'utilisation du FIB (« focused ion beam »), conjuguée à des observations à haute résolution au microscope électronique en transmission (MET) du centre de ces nodules, ont permis d'obtenir de nouvelles indications de l'effet du magnésium sur la morphologie du graphite. L'article relatant ces observations est présenté au Chapitre 6.

De nombreuses poudres de fonte ont été développées dans le cadre de ce projet de doctorat et plusieurs d'entre elles ont été traitées au magnésium. Une morphologie plus sphérique des particules de toutes les poudres traitées au magnésium a été observée. La création de particules plus rondes, par atomisation à l'eau, est une découverte pouvant avoir des répercussions significatives. En effet, depuis quelques années, la fabrication additive (FA) est en plein essor et de nombreux procédés sont développés et raffinés pour rendre cette technologie plus fiable, efficace et rentable. Considérant qu'actuellement une partie importante des coûts associés à la FA sont liés à la matière première, c'est-à-dire aux poudres [8], des économies au niveau de la production de poudres pour la FA seraient bénéfiques à la croissance de ce marché. Présentement, la grande majorité des poudres destinées à la FA sont produites par atomisation au gaz puisque ces poudres sont plus sphériques et contiennent moins d'oxydes de surface, ce qui leur procure une densité apparente et une fluidité accrue.

La production de poudres par atomisation à l'eau destinées à la FA a été étudiée par plusieurs chercheurs, principalement pour des raisons économiques. En effet, les poudres atomisées à l'eau

sont estimées être de 3 à 9 fois moins dispendieuses que les poudres atomisées au gaz [4]. Par contre, les poudres atomisées à l'eau sont généralement plus irrégulières de par le plus grand taux de refroidissement que pour l'atomisation au gaz, ce qui n'est pas souhaité pour des procédés de FA. Ainsi, comme un traitement au magnésium du liquide avant atomisation à l'eau a le potentiel de créer des particules plus sphériques, ceci permettrait donc de créer des poudres dont le coût serait beaucoup plus abordable pour des applications en FA. Le Chapitre 5 présente l'article de l'effet d'un traitement au magnésium sur la morphologie des particules pour trois types d'alliages: un acier haut carbone allié au silicium, une fonte hypereutectique et un acier inoxydable 304.

La majeure partie du temps consacré à ce projet de doctorat l'a été sur le développement de procédés de mise en œuvre des nouvelles poudres de fonte. Ces poudres offrent une vaste gamme de possibilités sur la façon de les utiliser. Elles peuvent constituer une fraction (ex : 20%) ou la totalité (près de 100%) d'un mélange de poudres, ce qui procure une grande flexibilité du design de nouveaux matériaux. Les poudres de fonte peuvent être aussi mélangées avec des poudres de différentes variétés, allant du fer pur à des poudres fortement alliées, et cela en plus des différentes chimies propres que peuvent avoir les poudres de fonte. De plus, les frittages peuvent être faits en phase solide ou en présence d'une phase liquide, ce qui permet de générer des microstructures et des propriétés uniques. Principalement, deux défis de taille ont été rencontrés durant ce projet et plusieurs années de recherche ont été nécessaires à la résolution de ces problèmes. Essentiellement, les deux problèmes majeurs ont été la génération, lors de frittages avec une phase liquide, d'un gaz qui limitait la densification des pièces, et la mauvaise qualité du frittage pour les pièces frittées en phase solide. La compréhension des mécanismes présentés dans les articles de cette thèse a été utile pour élucider ces problèmes, mais une grande partie des travaux et des résultats est devenue de l'information confidentielle et les procédés complets d'atomisation et de fabrication des pièces ne seront pas divulgués. Néanmoins, plusieurs résultats intéressants seront montrés dans cette thèse. Un phénomène de diffusion important, à savoir la diffusion à remonte-pente (« uphill diffusion »), est un mécanisme qui s'est avéré utile au contrôle de la morphologie du graphite lors du frittage et sera présenté au Chapitre 7.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Les bifilms

La grande majorité des pièces métalliques passent inévitablement, à un moment ou l'autre de leur procédé de fabrication, par l'état liquide. L'exemple le plus commun étant les pièces de fonderies, pour lesquelles une masse de métal en fusion est coulée dans un moule. Les pièces coulées ne sont bien évidemment pas parfaites et peuvent contenir des défauts tels que les retraits de solidification, porosités, inclusions, déchirures à chaud, fissuration à froid, etc. Plusieurs théories et mécanismes ont été proposés au fil des années pour expliquer et tenter de contrôler ces défauts, puisqu'ils ont un impact majeur sur les propriétés et la durée de vie de ces pièces. Cependant, des incohérences au niveau des hypothèses de certaines de ces théories ne permettent pas d'expliquer les observations expérimentales. Par exemple, la présence de porosités dans les pièces coulées est généralement expliquée par la précipitation de gaz en solution lors du refroidissement par un mécanisme de germination hétérogène sur des inclusions [9]–[11]. Même si la germination hétérogène est reconnue comme un mécanisme bien réel dans plusieurs situations (par exemple, le début de la solidification d'une pièce coulée sur les bords du moule), Campbell [12] calcula que la solidification ne peut pas intrinsèquement produire des défauts tels que des pores, même en considérant des événements de germination hétérogène sur des substrats énergétiquement favorables. Basé sur ces observations et calculs, Campbell a donc proposé une théorie basée sur la présence d'un nouveau type de défauts qu'il nomma bifilms. La structure hypothétique de ces bifilms permet d'expliquer, notamment, la présence de pores dans les pièces coulées ainsi que d'autres propriétés des matériaux qui jusqu'à maintenant, avaient des lacunes dans l'explication de leur origine [13]. La section 2.1.1 présente les bases de la théorie des bifilms, ce qui aidera à mettre en contexte les évidences actuelles de l'existence des bifilms. En effet, ceux-ci n'ont jamais, jusqu'à avant la publication de l'article présenté au Chapitre 4, été directement observés.

2.1.1 Structure et formation des bifilms

Les bifilms sont des défauts qui proviennent de mauvaises pratiques de coulée, provoquant des turbulences importantes de la surface du liquide. La source principale des oxydes qui formeront les bifilms est l'oxydation de la surface du bain liquide lors de la fusion, avant la coulée. Dans la majorité des cas, les bifilms sont des oxydes étant donné que la majorité des métaux sont sensibles à l'oxydation, mais la théorie n'exclut pas des bifilms de nature différente en fonction de l'alliage coulé (ex : nitrures, carbures, borures, etc.). Par exemple, dans le cas d'un alliage d'aluminium, la surface du bain liquide est recouverte d'un mince film d'alumine (Al_2O_3) qui, de par la température qui est localement élevée, possède une certaine flexibilité. Lorsque des turbulences de surface sont imposées au liquide, des vagues se forment et le film d'oxyde de surface peut alors être recourbé sur lui-même et entraîné à l'intérieur du liquide. Une représentation de ce processus est à la Figure 2.1.

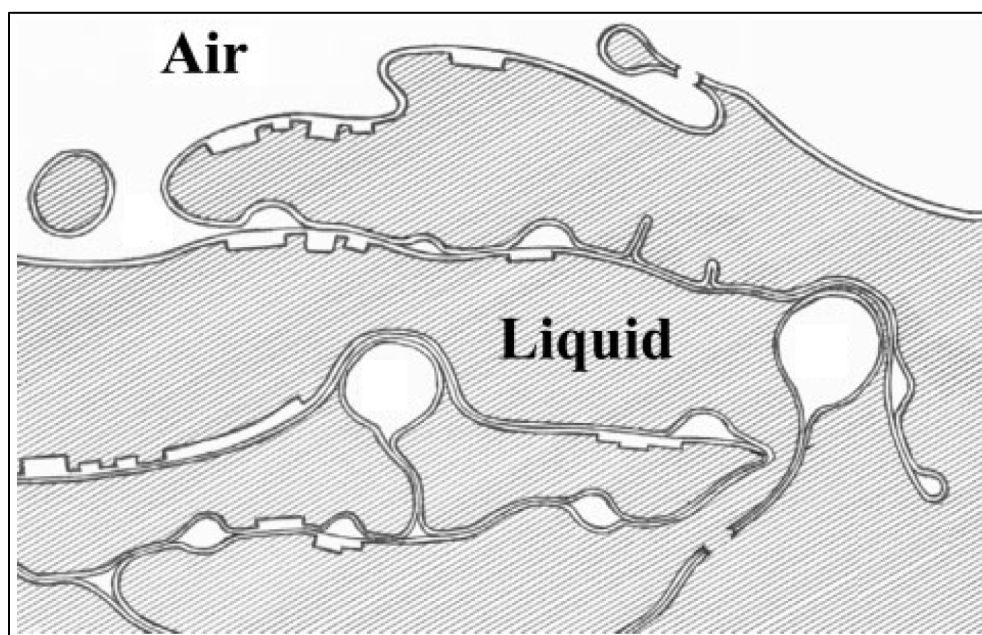


Figure 2.1: Représentation de l'entraînement des oxydes de surface dans le liquide [14].

Il est estimé qu'il peut y avoir une grande variation de l'épaisseur du film d'oxyde (et donc des bifilms) en fonction du temps disponible pour la croissance du film d'oxyde à la surface du bain liquide et de la cinétique de croissance de ces oxydes. Il a néanmoins été spéculé que les films

d'oxyde peuvent être très minces, de l'ordre de 20 nm [7]. Les bifilms peuvent entraîner avec eux d'autres défauts tels que des bulles de gaz, des débris et même des inclusions de sable provenant du moule, si la coulée avait été effectuée en moule de sable. La Figure 2.2 schématise l'allure possible de différents bifilms.

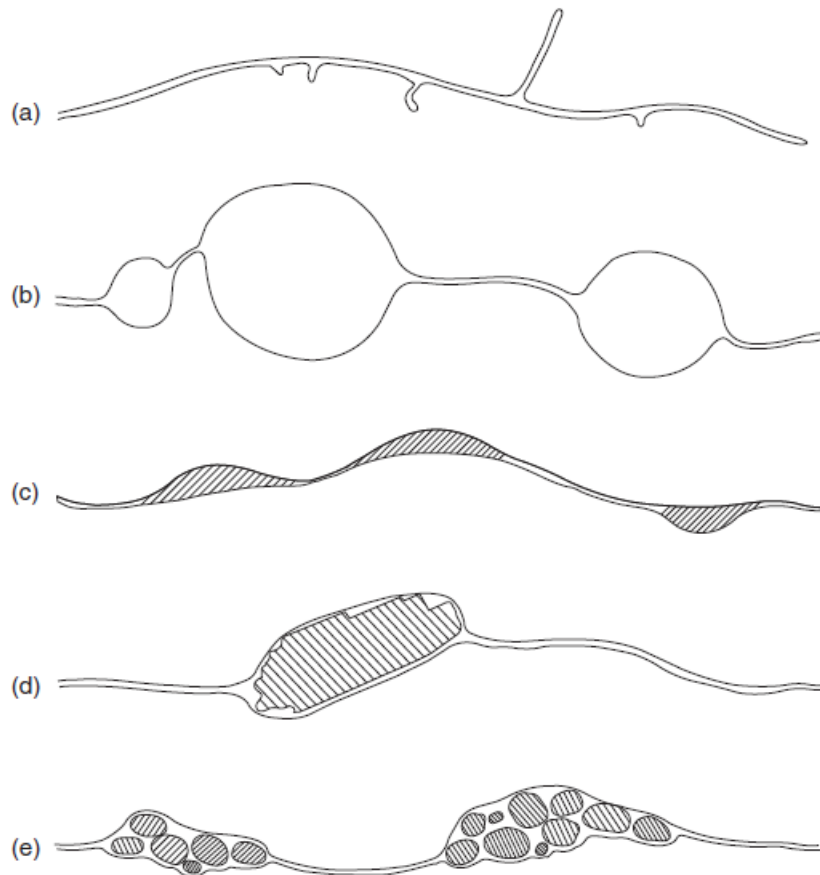


Figure 2.2 : Schématisation de différents bifilms: (a) bifilm nouvellement formé, (b) bulles de gaz étant partie intégrante du bifilm, (c) liquide piégé dans un bifilm, (d) débris de surface entraînés dans un bifilm et (e) inclusions de sable entraînées dans un bifilm [7].

L'intensité des turbulences typiquement rencontrées dans les processus de coulée est pratiquement toujours trop grande pour empêcher la formation et l'entraînement des bifilms. Si la vitesse de l'écoulement du liquide est trop grande (supérieure à une certaine vitesse critique), le

liquide pourra momentanément et localement être surélevé par rapport au niveau général de la surface et retombera sous l'action de la gravité, piégeant alors une partie de la surface. La Figure 2.3 montre ce processus. La vitesse critique (en m/s) pour différents liquides peut être estimée à l'aide de l'équation 2.1 [7] où γ est la tension de surface (en N/m), g est l'accélération gravitationnelle (9.81 m/s^2) et ρ est la densité du liquide (en kg/m^3). Par exemple, la vitesse critique pour le fer est de 0.45 m/s et de 0.50 m/s pour l'aluminium. Ces vitesses critiques peuvent aussi être converties en hauteurs critiques en convertissant l'énergie cinétique en énergie potentielle. Les hauteurs critiques calculées de la chute du fer et l'aluminium liquide sont donc de 10.4 et 12.5 mm respectivement. Au-delà de ces hauteurs, l'entraînement des bifilms dans le liquide est attendu. Considérant qu'une situation comme celle présentée à la Figure 2.4 est typique de ce qui peut être rencontré dans certaines fonderies (chute du métal liquide de plus d'un mètre), les bifilms sont donc, de façon générale, probablement présents dans le liquide.

$$V_{crit} = 2(\gamma g / \rho)^{1/4} \quad (\text{Équation 2.1})$$

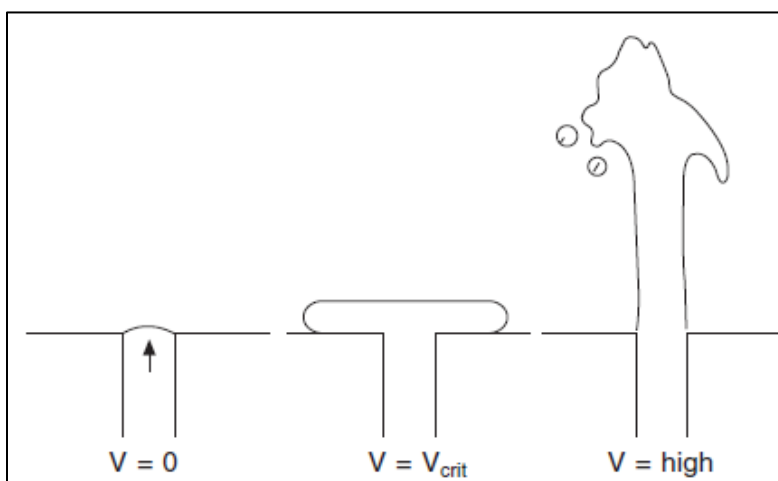


Figure 2.3 : Concept de vitesse critique d'écoulement d'un liquide émergeant dans un moule pour empêcher les turbulences de surface et l'entraînement des bifilms [7].



Figure 2.4 : Transfert d'aluminium liquide typiquement rencontré dans certaines fonderies [7].

Le processus de recourbement du film d'oxyde sur lui-même est un aspect important de la théorie. En effet, la face du film d'oxyde en contact avec le liquide est en contact parfait avec celui-ci, puisque le film d'oxyde s'est formé, atome par atome, sur la surface du liquide. La face du film exposé à l'environnement n'a jamais été en contact avec le liquide. Ainsi, lorsque deux côtés de la face externe du film sont repliés ensemble, le lien mécanique entre ces deux faces est faible, voire inexistant. Ce qui rend les bifilms si critiques aux propriétés mécaniques de pièces, c'est que leur entrainement dans le liquide est comparable à l'introduction de fissures préexistantes à la solidification. Par contre, une fois introduits dans le liquide, à cause des turbulences dans la masse, les bifilms seront probablement sous une forme très compacte, étant complètement repliés sur eux-mêmes. Si les bifilms conservaient cette configuration, cela pourrait limiter leurs effets néfastes sur les propriétés des pièces. Mais cette morphologie repliée des bifilms, qui en apparence diminue leur impact négatif, cache une réalité différente. En effet, les bifilms repliés peuvent être très petits et ne sont pas tous captés par les systèmes de filtration [14]. Une fois passé le système de filtration et les turbulences de la masse apaisées, lorsque la pièce coulée se solidifie, les bifilms peuvent se déplier et prendre de l'expansion. La Figure 2.5 présente un schéma d'un bifilm se dépliant. Qui plus est, la croissance de solides tels que les dendrites peut aider au processus de déroulement et aplanir la surface des bifilms. Une large

surface, ayant de faibles propriétés mécaniques, est ainsi créée dans les pièces (voir la Figure 2.6). Il est aussi possible que les alliages précipitant des intermétalliques puissent se servir des bifilms comme substrats, la croissance de ces intermétalliques ayant donc aussi pour effet de dérouler les bifilms. Ces bifilms, ayant une section interne de faible résistance mécanique, se retrouvent donc dans les pièces solidifiées, diminuant ainsi leurs propriétés mécaniques.

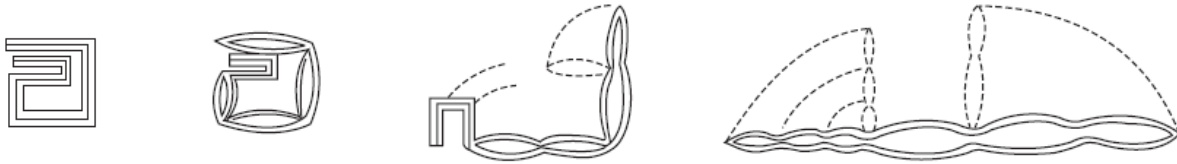


Figure 2.5 : Étapes possibles du déroulement d'un bifilm [7].

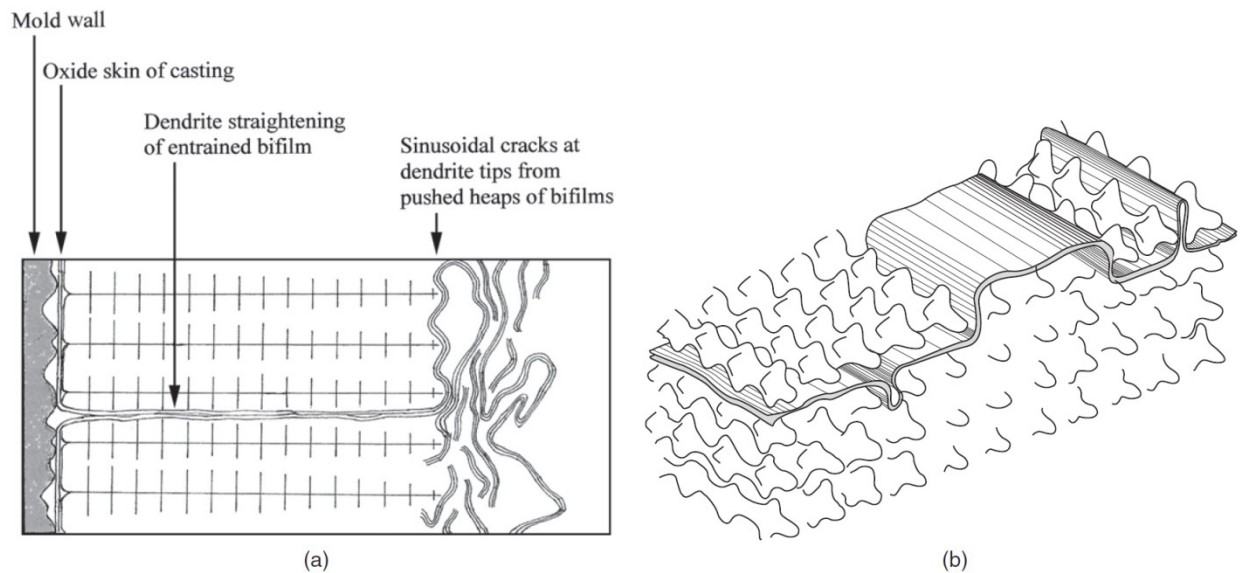


Figure 2.6 : Aplatissement de bifilms par la croissance de dendrites : (a) action de poussée des dendrites à partir des parois du moule, (b) un bifilm aplani localisé dans la région interdendritique, après solidification [7].

2.1.2 Preuves des bifilms dans la littérature

La théorie des bifilms exposée à la section 2.1.1 est logique et les mécanismes présentés semblent probables. Quelles sont alors les preuves expérimentales qui démontrent l'existence des bifilms? En fait, la théorie des bifilms est fréquemment utilisée pour expliquer les résultats de plusieurs études, mais les observations fournies sont toutes indirectes. Bien sûr, des images montrant des films d'oxydes dans plusieurs matériaux ont été présentées, mais la structure double des bifilms (un point central de la théorie) n'a jamais été observée. Cela peut être expliqué par le fait que les bifilms ont une épaisseur très fine et, même si les bifilms peuvent en théorie couvrir de grandes surfaces, leur distribution spatiale est hétérogène. De plus, la fraction volumique de bifilms peut varier d'une pièce à l'autre puisque la quantité de bifilms dans les pièces dépend des turbulences imposées au liquide, qui ne sont en général pas bien contrôlées.

Plusieurs études portent sur les effets des bifilms sur les propriétés mécaniques et de fatigue des pièces [15]–[17]. Dans plusieurs cas, l'observation des faciès de rupture montre la présence de régions étendues d'oxydes qui sont identifiées comme étant des bifilms. L'explication la plus commune est que cette large surface d'oxyde est en fait l'un des côtés du bifilm qui a été ouvert en deux lors de la rupture, confirmant ainsi l'hypothèse que la résistance de l'intérieur du bifilm est faible. La Figure 2.7 présente un exemple de faciès de rupture qui contient un bifilm typiquement rencontré dans la littérature. L'aspect double de la structure du bifilm n'est jamais présenté, la structure double du bifilm étant considérée comme détruite par l'essai. Des sections métallographiques présentant des porosités allongées et des films d'oxydes sont aussi souvent montrées comme preuve des bifilms dans la littérature [15], [18], [19]. Par exemple, la Figure 2.8 montre une fissure dans laquelle de l'oxygène a été détecté. Cette fissure contient aussi certaines régions ayant une apparence plus près d'un pore que d'une fissure. Cependant, l'aspect de la structure double des bifilms n'est pas très évident sur les images qui sont présentées et les observations n'ont pas été approfondies pour caractériser plus en détails ce genre de défaut.

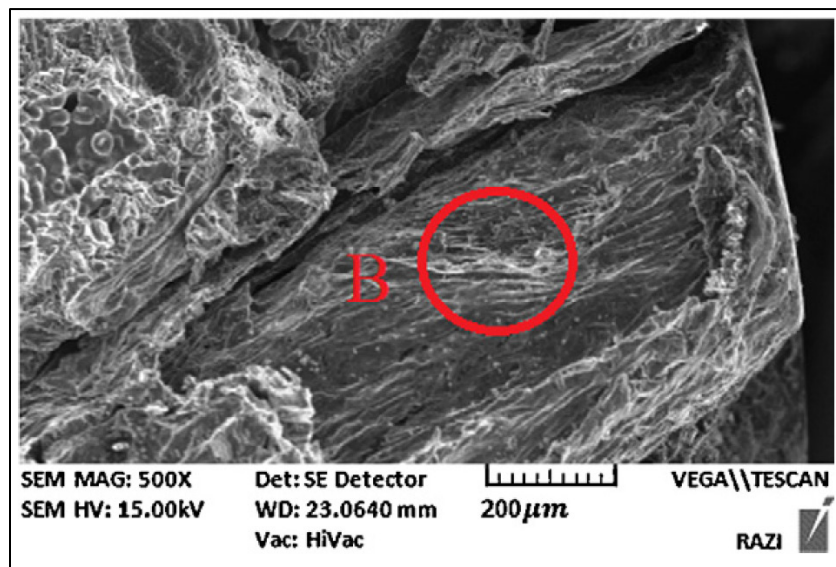


Figure 2.7 : Micrographie en électrons secondaires de la surface de rupture montrant une image typique d'un demi-bifilm rencontré dans la littérature [17].

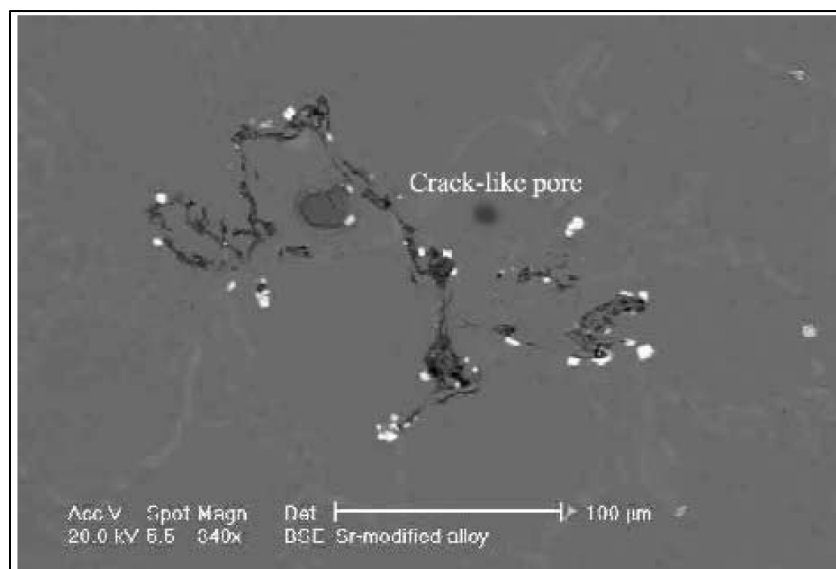


Figure 2.8 : Fissure contenant de l'oxygène dans un alliage d'aluminium A356 modifié au strontium [18].

D'autres exemples de preuves de l'existence des bifilms attribuent la précipitation d'intermétalliques sur ceux-ci. L'intermétallique β -Fe dans les alliages d'aluminium est fréquemment utilisé pour illustrer le rôle des bifilms [20]–[22]. En effet, le fer est une impureté souvent rencontrée dans les alliages d'aluminium et forme généralement des intermétalliques, principalement les α -Fe qui ont une morphologie du type « caractères chinois » et les β -Fe qui ont une morphologie en forme de plaque. Ces intermétalliques, particulièrement les β -Fe, sont considérés avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques, principalement dû à leur nature fragile. Il est proposé que la nature fragile des β -Fe provienne de la présence de bifilms sur lesquels les β -Fe ont précipité et que sans la présence de bifilms, les β -Fe ne présenteraient pas un caractère aussi fragile. Miller *et al.* [21] ont ainsi produit des alliages d'aluminium Al-Si-Fe-Mg-Mn dans lesquels des β -Fe ont précipité, tout en contrôlant l'intensité des turbulences lors de la coulée. Ils ont observé par des sections métallographiques que les β -Fe formés dans les alliages coulés avec de fortes turbulences étaient fissurés, alors que ceux coulés sans turbulence ne l'étaient pas. Des films d'oxydes à l'intérieur des β -Fe ont été observés, mais la structure double des bifilms n'a encore une fois pas été observée. Des exemples provenant de deux études différentes sont à la Figure 2.9. D'une façon similaire aux mécanismes de la précipitation d'intermétalliques sur les bifilms, la théorie des bifilms a aussi été utilisée pour expliquer les différentes morphologies du graphite dans les fontes coulées/moulées [23]. Cela sera revu plus en détail à la section 2.2.5.

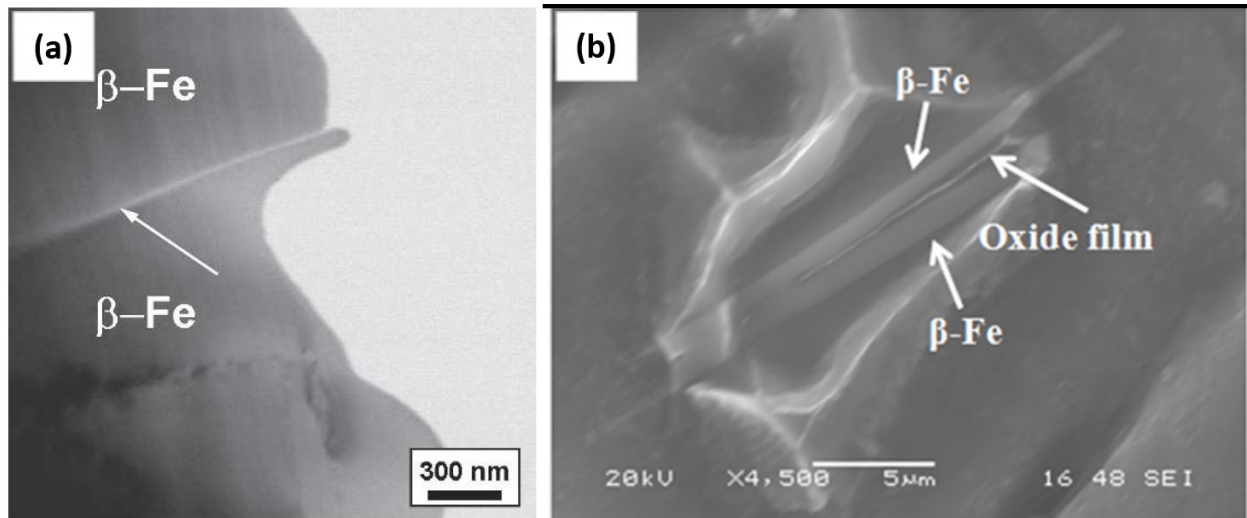


Figure 2.9 : Observations de films d'oxydes à l'intérieur des intermétalliques β -Fe, sans montrer la structure double des bifilms; (a) [21] et (b) [20].

Il a été mentionné que la théorie des bifilms propose une nouvelle approche pour l'explication de la présence de porosités dans les pièces solidifiées. Selon Campbell [7], le fondateur de la théorie des bifilms, les porosités dans les pièces coulées ne proviennent pas d'événements de germination (homogène ou hétérogène) lors de la solidification ou de microporosités causées par le retrait de solidification, mais sont plutôt causées par les bifilms, le gaz allant précipiter à l'intérieur de la section interne des bifilms. Ses calculs montrent que les pressions internes développées lors de la solidification sont simplement trop faibles pour compenser la pression naturelle du liquide, même dans des conditions extrêmement favorables à une germination hétérogène des bulles. L'idée est que les bulles de gaz dans le liquide doivent être formées un atome à la fois, par des fluctuations thermiques statistiques, et stabilisées à l'atteinte d'un certain rayon critique. Les bulles ayant un rayon plus petit que le rayon critique (r^*) finiront par disparaître. À l'aide des équations 2.2 et 2.3 (γ étant l'énergie d'interface liquide/bulle, A et V la surface et le volume de la bulle respectivement, P_e la pression locale dans le liquide et P_i la pression interne du gaz dans la bulle) et de données expérimentales [7], [24], la pression critique de fracture du liquide (ΔP^*) peut être calculée. Par exemple, pour le fer liquide ayant l'énergie de surface de 1.9 N/m et une bulle d'un rayon critique de 0.28 nm (approximativement le diamètre d'un atome, soit la taille d'environ 8 lacunes), la pression critique calculée est de 16 GPa [12]. Bien sûr, ces valeurs considèrent une germination homogène des bulles, mais même en

considérant une germination hétérogène sur un substrat favorable à la germination d'une bulle, les pressions sont encore de 10^3 à 10^4 fois plus élevées que celles développées lors de la solidification [12]. Selon ces calculs, la germination des bulles dans le liquide n'est pas possible; l'hypothèse de l'ouverture de la section interne des bifilms semble donc plus réaliste.

$$\Delta G = \gamma A + P_e V - P_i V = 4\gamma\pi r^2 + (4/3)\pi r^3 \Delta P \quad (\text{Équation 2.2})$$

$$\Delta P^* = \frac{2\gamma}{r^*} \quad (\text{Équation 2.3})$$

Campbell [7] réinterpréta les données de Tynelius [25] sur l'évolution de la microporosité d'alliages de fonderie Al-Si à l'aide de sa théorie des bifilms. La Figure 2.10a présente les données expérimentales du nombre de pores par cm^2 (nombre à l'intérieur de la figure) en fonction de la concentration en hydrogène et du taux de refroidissement (donné par l'espacement des bras des dendrites). La Figure 2.10b présente une interprétation des données de la Figure 2.10a par la théorie des bifilms. Pour une faible concentration en hydrogène et un taux de refroidissement rapide (en bas, à gauche), il y a peu de gaz disponible pour gonfler les bifilms, en plus du court temps de solidification, qui limite le déroulement/démêlement des bifilms. La section interne des bifilms est donc encore fermée et peu de pores sont alors visibles. Si la quantité d'hydrogène est faible, mais que la vitesse de solidification est lente (en haut, à gauche), les bifilms ont alors plus de temps pour se dérouler/démêler et le gaz peut diffuser dans leur section interne, les gonflant alors légèrement. Le nombre de pores observé est alors plus grand. Lorsque la vitesse de refroidissement est grande, mais que la quantité d'hydrogène est élevée (en bas, à droite), les bifilms se seront rapidement gonflés, mais ne seront pas complètement déroulés/démêlés, ce qui donnera alors des pièces contenant en apparence plusieurs pores. Finalement, pour une grande quantité d'hydrogène et un temps de solidification élevé, les bifilms sont complètement gonflés, les pièces présentant alors peu de gros pores.

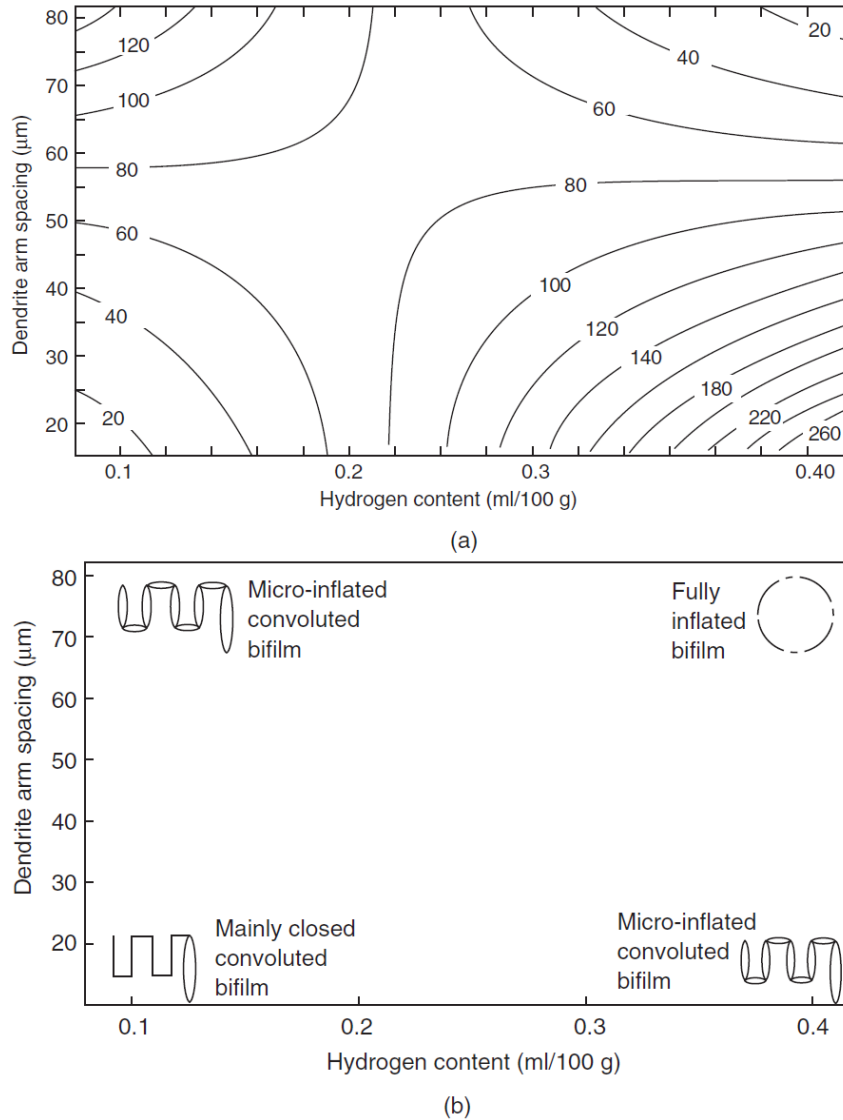


Figure 2.10 : (a) Résultats expérimentaux de Tynelius [25] sur l'évolution de la microporosité dans des alliages Al-Si (les nombres sur les courbes représentent le nombre de pores par cm^2) en fonction de la concentration en hydrogène et du taux de refroidissement (espacement des bras dendritiques) et (b) interprétation par la théorie des bifilms [7].

Le « Reduced Pressure Test » (RPT) est une technique souvent employée dans les fonderies pour estimer le taux d'hydrogène dans les alliages d'aluminium, mais la technique fût adaptée pour mesurer la qualité des métaux liquides (principalement l'aluminium) en terme de quantité de bifilms [26], [27]. L'idée est que la solidification d'un échantillon de liquide soumis à pression réduite force l'expansion du gaz à l'intérieur de la section interne des bifilms. À partir de ces

échantillons, un indice des bifilms a été développé et consiste en la somme de la longueur des porosités observées sur une section polie d'un échantillon de 90 g s'étant solidifié sous une pression de 100 mbar [27], [28]. Typiquement, un alliage ayant un indice des bifilms d'environ 3 mm représente un liquide de bonne qualité, alors que ceux ayant subi de fortes turbulences peuvent avoir des indices des bifilms de 300 mm et plus [28]. La Figure 2.11 présente des radiographies rayons X d'échantillons prélevés d'un même liquide (Al-7Si-0.4Mg), mais obtenu avec une variante du RPT pour lequel la pression a été changée pour chaque échantillon lors de la solidification. L'espace entre les bifilms prend de l'expansion plus la pression imposée est basse, ce qui est interprété comme une observation de l'effet des bifilms et une confirmation de l'hypothèse de la faible résistance de l'intérieur de ces bifilms.

L'utilisation de l'indice des bifilms dans plusieurs études a permis d'obtenir des conclusions intéressantes de l'effet des bifilms sur les propriétés des pièces [22], [29]. Par exemple, Nozari [22] a évalué les propriétés mécaniques d'alliages Al-Si-Mg-Fe en imposant divers niveaux de turbulence. Il a été montré qu'une augmentation des turbulences augmente l'indice des bifilms et diminue les propriétés mécaniques des pièces. Dispinar [30], a exposé que pour un alliage A356 (Al-Si-Mg-Fe) l'indice des bifilms varie en fonction du nombre de bifilms, indépendamment de la concentration en hydrogène. Il conclut donc que les propriétés mécaniques des pièces sont plus sensibles à la quantité de bifilms qu'à la concentration d'hydrogène. La Figure 2.12 présente les distributions Weibull pour la résistance mécanique et l'allongement à la rupture des différentes pièces évaluées. La teneur en hydrogène était la même pour tous les essais de la Figure 2.12, soit 0.1 mL/100 g Al. Un traitement de gazage (« upgassed ») n'est pas turbulent, mais un traitement de dégazage rotatif (« degassed ») provoque des turbulences de la surface du liquide. Un grand module de Weibull (une pente élevée) signifie une plus grande reproductibilité des essais. Il y a donc un effet significatif de l'indice des bifilms, indicatif de la turbulence imposée, sur la qualité des pièces produites.

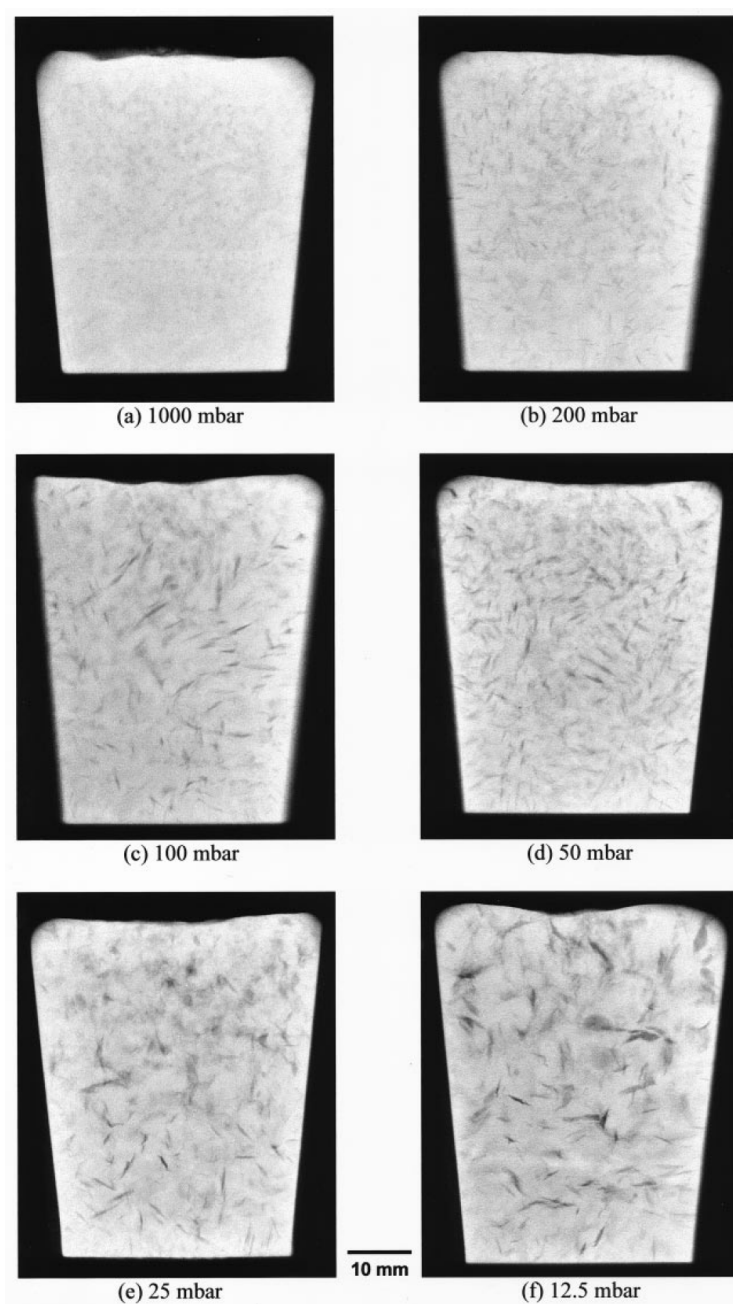


Figure 2.11 : Radiographies rayons-X d'échantillons RPT d'un même alliage d'aluminium liquide (Al-7Si-0.4Mg) montrant l'expansion des bifilms pour différentes pressions appliquées [31].

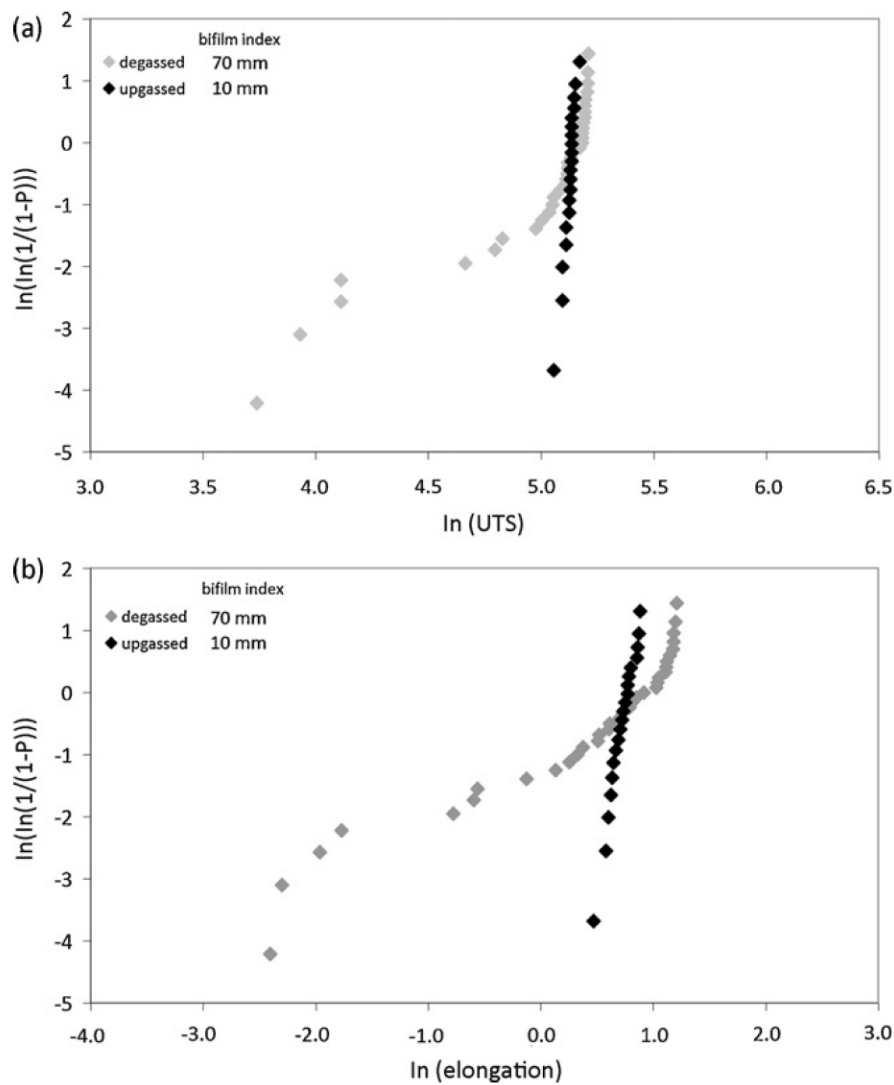


Figure 2.12 : Distributions de Weibull d'un alliage d'aluminium A356 pour des pièces coulées avec et sans turbulence de surface (« degassed » et « upgassed » respectivement) pour une concentration en hydrogène constante de 0.1 mL/ 100 g Al, (a) résistance mécanique et (b) allongement à la rupture [30].

2.1.3 Critique de la théorie des bifilms

Il est clair que la théorie des bifilms possède un potentiel pour expliquer différents phénomènes. Cependant, la théorie étant encore relativement nouvelle, considérant surtout que les bifilms n'ont jamais été directement observés, cela a mené quelques auteurs à extrapoler un peu loin leurs hypothèses de l'effet des bifilms pour expliquer leurs observations. Par exemple, il a été émis comme hypothèse que les bifilms pourraient avoir des effets plus importants sur les propriétés des pièces que la microstructure [13]. Cette affirmation n'est pas banale, considérant la très grande quantité d'études ayant conclu que la microstructure a un effet considérable sur les propriétés mécaniques, comme par exemple l'effet de différentes proportions de ferrite/perlite/bainite/martensite d'un même alliage sur la résistance mécanique, pour ne citer que celui-là [32]. Campbell [33] a même été jusqu'à mentionner que l'élimination complète des bifilms pourrait procurer des matériaux ayant une résistance près de leur résistance théorique. Un autre exemple est l'affirmation que les bifilms sont responsables de la cavitation lors de déformations à l'état solide, stipulant que les joints de grains sont très résistants et que l'initiation de leur décohésion ne devrait pas se produire sans la présence locale des bifilms [34], [35]. Les évidences présentées pour supporter cette hypothèse sont basées sur la réinterprétation de résultats de la littérature. Par exemple, Zhang et Field [36] ont observé que la cavitation intergranulaire dans un alliage de nickel 617 se produit à certains joints, mais pas à d'autres. Wu et Sandstrom [37] ont trouvé que la cavitation aux joints de grains dans un acier 12Cr-Mo-V se produisait si rapidement qu'ils ont supposé que des pores étaient déjà présents, le processus de glissement ne faisant qu'ouvrir les pores. Ces preuves de l'effet des bifilms sur la cavitation sont relativement faibles. Des observations directes, ou du moins, de nouvelles expériences pour tenter d'observer ces bifilms lors d'événements de cavitation ne sont pas présentées et/ou proposées.

Toutefois, Campbell a clairement mentionné dans la préface de son livre *Complete Casting Handbook* [7] que bien qu'il pense que les bifilms sont bien réels et ont un effet important sur les propriétés des pièces métalliques, la théorie contient plusieurs hypothèses qui peuvent paraître spéculatives. Néanmoins, il semble que les efforts fournis pour la mise en pratique d'expériences permettant l'observation des bifilms, considérant l'importance probable de ceux-ci, n'ont pas été à la hauteur de ce qui aurait pu être fait. En effet, la technique du RPT a bien permis l'observation de l'ouverture de porosités dans le liquide lors de la solidification, mais une caractérisation plus avancée sur ces échantillons aurait bonifié les résultats. Par exemple, une étude approfondie d'un

échantillon RPT, pour lequel l'ouverture des pores aurait été observée, aurait pu être sujet à la fabrication de plusieurs échantillons FIB/MET et ainsi démontrer l'existence des bifilms. Cela n'a pas été fait, ni même proposé. D'autres ont aussi critiqué la théorie des bifilms en tentant de contrôler le procédé de coulée de façon à créer ou non des bifilms dans les pièces. Par exemple, Kaplan et Fuchs [38], [39] ont évalué l'effet de différents paramètres, tels que l'atmosphère, des turbulences, de la filtration et d'un pressage isostatique à chaud sur un alliage de nickel IN100. Ils ont conclu, entre autres, que les propriétés de traction n'étaient pas beaucoup influencées par les turbulences et qu'il n'y avait pas de preuve de la présence de bifilms dans les échantillons de leur étude. Par contre, Campbell a critiqué les travaux de Kaplan et Fuchs dans une lettre à l'éditeur [40] en spécifiant que la matière de base utilisée contenait probablement déjà des bifilms et que la technique utilisée n'était pas appropriée pour limiter les turbulences et l'entraînement des bifilms.

La théorie entourant l'explication de l'origine des bifilms et de leurs conséquences sur les propriétés des matériaux contient beaucoup d'hypothèses qui devraient être vérifiées. De plus, la théorie est sensée s'appliquer à plusieurs matériaux (acier, fontes, alliage de nickel, aluminium, etc.), ce qui n'est possiblement pas le cas. Le talon d'Achille de la théorie est que les bifilms n'ont jamais été observés, ce qui donne lieu à plusieurs hypothèses sans vérification expérimentale. Si cette théorie présente bien un aspect fondamental des propriétés des matériaux, il est impératif de prouver leur existence, au moins pour un cas de figure. C'est exactement ce qui est présenté au Chapitre 4 de cette thèse, où des bifilms d'oxydes de silicium qui contiennent des pores micro- et nanométriques sont observés à l'intérieur de la structure du graphite primaire d'une poudre de fonte hypereutectique. La preuve de l'existence des bifilms dans un type de matériau (une poudre de fonte) n'est que le point de départ vers l'obtention de preuves expérimentales de leur présence dans d'autres types de matériaux et de leurs effets sur les propriétés mécaniques des pièces.

2.2 Le graphite dans les fontes coulées/moulées

Les fontes sont des alliages principalement constitués de trois éléments, le fer, le carbone pour la formation de graphite (2 %m C et plus) et le silicium comme élément graphitisant (typiquement entre 0.5 et 3.0 %m Si). La forme la plus commune est la fonte grise, pour laquelle le graphite est présent sous forme de lamelles (ou flocons) dans la matrice ferreuse. Une large gamme de fontes existe, chacune ayant des propriétés distinctes. Les propriétés des fontes sont contrôlées par deux principaux facteurs : la microstructure de la matrice et la morphologie du graphite. Dans cette section, seulement la morphologie du graphite sera d'intérêt, puisqu'un des objectifs de cette thèse est de comprendre les mécanismes qui gouvernent la forme du graphite et voir comment ils s'appliquent pour les pièces fabriquées par M/P qui contiennent des poudres de fonte.

2.2.1 Structure du graphite

Le graphite que l'on retrouve dans les fontes est constitué d'atomes de carbone ayant adopté une structure cristalline hexagonale, ayant une séquence d'empilement des feuillets de graphite (aussi nommés graphène) du type –ABABABA–. Il existe une structure rhomboédrique du graphite faite d'un empilement du type –ABCABCABCA–, mais cette structure est thermodynamiquement instable et retournera vers une forme hexagonale si elle est chauffée à plus de 1300 °C [41]. La Figure 2.13 présente la structure cristalline hexagonale du graphite avec les paramètres de maille « a » et « c » ainsi que les plans et les directions les plus communes; le plan (0001) est nommé le plan basal. À noter qu'à cause des règles d'extinction pour une structure hexagonale, le plan basal du graphite sur les clichés de diffraction électronique est indexé comme étant le (0002) ou, en notation à trois indices, comme le (002). La Figure 2.14 présente la structure électronique du graphite dite hybridée sp^2 (contrairement au diamant qui lui est hybridé sp^3). Les liaisons dans le plan d'hybridation sp^2 sont des liaisons covalentes (liaisons sigma, σ). Ces liaisons sont de forte intensité (524 kJ/mol), comparativement aux liaisons Pi (π) qui sont de type Van der Waals (7 kJ/mol) et situées perpendiculairement aux plans des liaisons σ . Ainsi, à l'intérieur des feuillets de graphite, les liaisons chimiques sont très fortes, ce qui assure l'intégrité des feuillets individuels. Par contre, les forces entre les feuillets sont très faibles,

graphite. Il peut aussi y avoir des défauts d'empilement ou de désorientation des plans, comme sur la Figure 2.15. Des dislocations coin et vis ainsi que des macles sont aussi souvent rencontrées dans le graphite. Un autre type de défaut est celui de la rotation, selon l'axe « c », des feuillets les uns par rapport aux autres (voir la Figure 2.16).

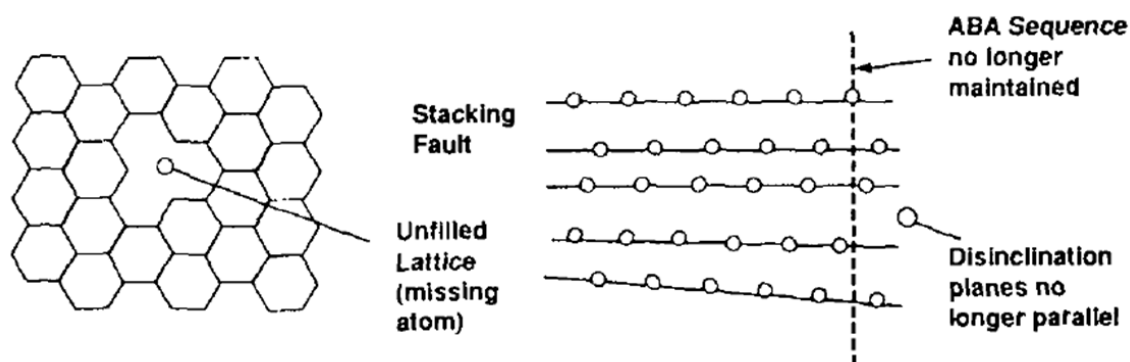


Figure 2.15 : Défauts dans la structure du graphite, une lacune dans le plan basal et désorientations de plans basaux [41].

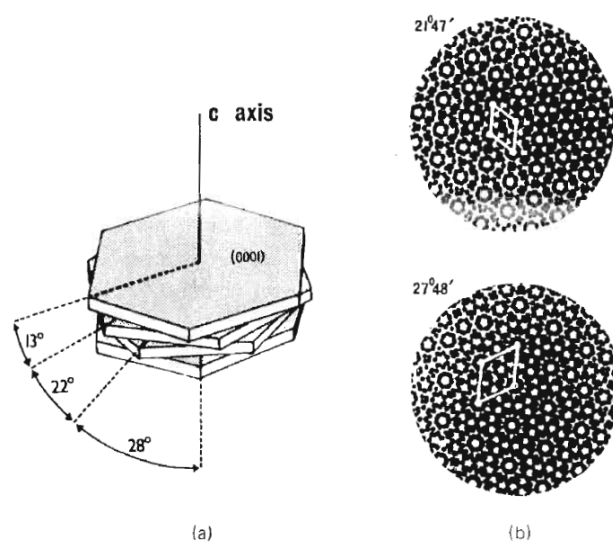


Figure 2.16 : Défauts de rotation des feuillets de graphite selon l'axe « c » [43].

Dans la plupart des cas les matériaux graphitiques sont polycristallins [41] et en fonction de la taille et de l'orientation des cristaux les uns par rapport aux autres, différentes morphologies (et donc différentes propriétés des pièces) peuvent être obtenues. Lors de la formation du graphite, soit dans un état pur par des procédés industriels comme pour la production de graphite pyrolytique ou lors de l'élaboration des fontes, les paramètres du procédé ainsi que les impuretés influenceront l'ordonnement et la structure des cristaux de graphite. Dans le cas des fontes coulées/moulées, il est connu que plusieurs types de graphite peuvent être formés, les plus courants étant le graphite lamellaire, vermiculaire et sphéroïdal. Il est aussi possible d'inclure le graphite de revenu des fontes malléables qui est obtenu non pas lors de la solidification, mais par un traitement thermique de graphitisation durant lequel la cémentite se transforme en graphite et en ferrite. À ces types s'ajoutent aussi d'autres formes moins fréquemment mentionnées, telles que le graphite explosé, en corail, « chunky » et Widmanstätten [44]. Des exemples de chacun de ces types sont présentés à la section 2.2.2. Nous verrons aussi que jusqu'à un certain point, la définition des différents types de graphites n'est pas toujours aussi claire que souhaitée, car l'historique des classifications établies ainsi que les techniques de caractérisation utilisées peuvent avoir conduit à des problèmes de définition pour certaines morphologies.

2.2.2 Principaux types de graphite dans les fontes

Les fontes peuvent soit se solidifier selon le diagramme d'équilibre stable (Fe-Graphite) ou métastable (Fe-Fe₃C). En fonction de la composition chimique et de la vitesse de refroidissement, l'un et/ou l'autre de ces systèmes sera effectif. Les fontes contiennent typiquement du Si, puisque celui-ci agit comme élément graphitisant et favorise une solidification selon le diagramme Fe-Graphite. Si la vitesse de refroidissement est élevée, ou encore si des éléments favorisant la formation de carbures sont présents, ce seront des carbures qui seront obtenus au détriment du graphite. Parmi les éléments favorisant la graphitisation on retrouve principalement le carbone (C), l'étain (Sn), le silicium (Si), l'aluminium (Al), le cuivre (Cu) et le nickel (Ni), alors que les éléments carburigènes sont principalement le vanadium (V), le molybdène (Mo), le chrome (Cr) et le manganèse (Mn) [2]. Il y a aussi les éléments présents en plus faibles quantités (S, O, Mg, N, B, Se, Ti, Pb, etc.) qui ne sont classifiés ni comme graphitisant ou formant des carbures. Par contre, ces éléments peuvent avoir une grande influence sur la morphologie du graphite [2].

L'effet de quelques-uns de ces éléments sera abordé dans la description des mécanismes influençant la morphologie du graphite à la section 2.2.5.

2.2.2.1 Le graphite lamellaire

Le graphite lamellaire, ou en flocon, se retrouve dans les fontes grises qui sont les fontes les plus communes. En effet, il s'agit principalement d'alliages Fe-C-Si avec un peu de Mn selon la microstructure de la matrice désirée (0.1%Mn pour une matrice ferritique et jusqu'à 1.2%Mn pour une matrice perlitique). Du soufre et du phosphore sont aussi présents en faibles quantités comme impuretés résiduelles (moins de 0.1%P et 0.25%S). Les intervalles de compositions typiques des fontes grises se situent entre 2.5-4.0 %C, 1.0-3.0 %Si, 0.2-1.0 %Mn, 0.002-0.1 %P et 0.02-0.25 %S [45]. Le graphite des fontes grises est sous forme lamellaire et un exemple est présenté à la Figure 2.17. Cependant, plusieurs facteurs influenceront l'allure des flocons de graphite générés lors de la solidification. En effet, les flocons de graphite des fontes grises sont classifiés en 5 types, de A à E, montrés à la Figure 2.18.



Figure 2.17 : Graphite lamellaire dans une fonte grise [46].

Type A : Les flocons ont une distribution aléatoire et se retrouvent dans les fontes ayant subi un minimum de surfusion. Lors de la coulée de fontes grises, c'est ce genre de microstructure qui est visée.

Type B : Le graphite de type B est distribué en forme de rosette. Ces rosettes se forment dans les fontes ayant une composition près de celle de l'eutectique. Le type B est associé à une plus grande surfusion que le type A.

Type C : On retrouve ce genre de flocons dans les fontes grises hypereutectiques. Le graphite de type C précipite lors de la solidification de la phase primaire de l'alliage. Les gros flocons de graphite primaires sont souvent appelés graphite de sursaturation (« kish graphite ») [43].

Types D et E : Ce graphite se forme lorsque la surfusion est assez importante, mais insuffisante pour former des carbures. Il porte aussi le nom de graphite de surfusion (« undercooled graphite » [47]). Ces deux types se retrouvent dans les zones interdendritiques. Le graphite de type D est distribué de façon aléatoire et le type E possède une orientation préférentielle. Les éléments tels que le Ti et l'Al vont promouvoir des types de graphite de grande surfusion. La matrice des fontes où le graphite est typique d'une grande surfusion est souvent ferritique. En effet, la formation de graphite à structure fine, réduit la distance de diffusion du carbone qui peut alors aller précipiter sur le graphite voisin déjà présent.

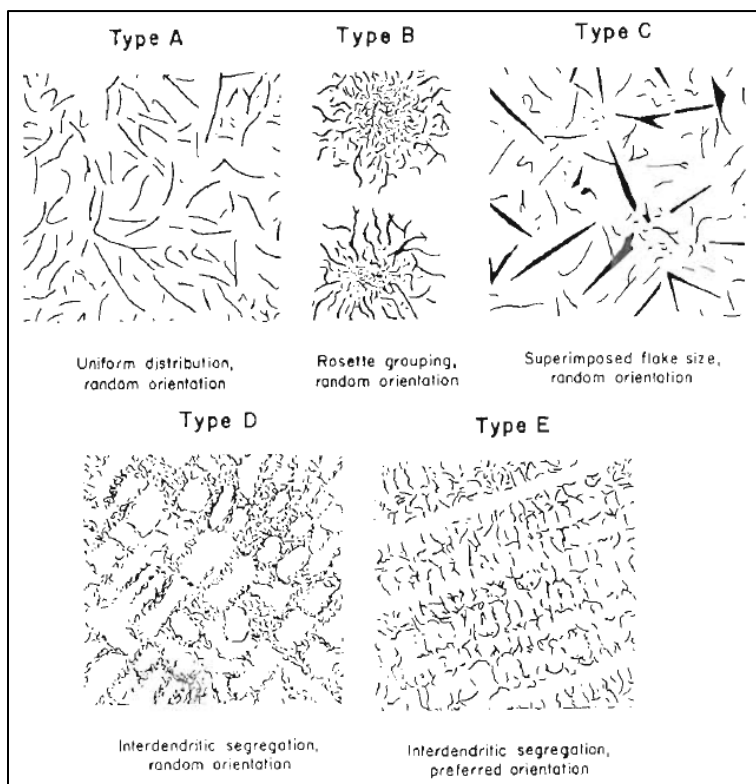


Figure 2.18 : Les types de flocon de graphite rencontrés dans les fontes grises; microstructures typiques obtenues à un grossissement de 100X [48].

2.2.2.2 Le graphite sphéroïdal

L'ajout de certains éléments, le plus connu étant le magnésium, à la fonte liquide permet de modifier la morphologie du graphite lamellaire vers du graphite sphéroïdal, ce qui donne alors une fonte ductile. Les fontes ductiles sont aussi appelées fontes à graphite sphéroïdal ou fontes nodulaires. La Figure 2.19 présente la microstructure typique d'une fonte ductile.

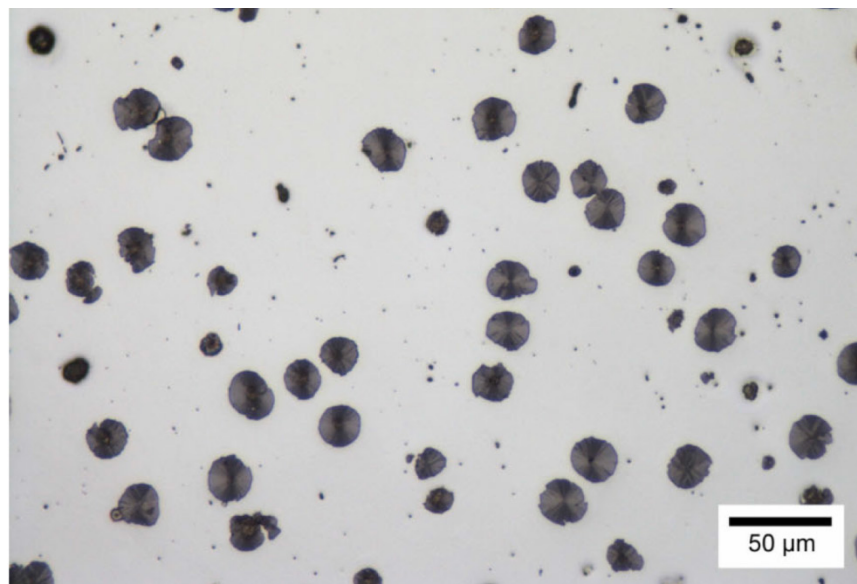


Figure 2.19 : Graphite nodulaire dans une fonte ductile [49].

La production de fonte ductile nécessite l'utilisation de matière première de plus haute pureté que pour la production des fontes grises. Afin de ne pas altérer la sphéricité des nodules, le niveau d'impuretés et principalement de soufre et d'oxygène doit être bas [50]. Les intervalles de composition chimique des fontes ductiles non alliées (qui sont habituellement hypereutectiques) sont les suivants : 3.6-3.8%C, 1.8-2.8%Si, 0.15-1.0%Mn, 0.03-0.07%Cr, 0.05-0.20%Ni, 0.01-0.10%Mo, 0.15-1.0%Cu, 0.03%P max, 0.002%S max, 0.005-0.2%Ce et 0.03-0.06%Mg [50].

Si le traitement de sphéroïdisation du graphite n'est pas réalisé adéquatement, seulement une fraction du graphite sera nodulaire. Par analyse d'images, il est possible de déterminer le pourcentage de nodularité du graphite des fontes ductiles, ce qui aura un impact sur les propriétés des pièces coulées. Des exemples de différents niveaux de nodularité dans des fontes ayant été traitées avec du magnésium sont montrés à la Figure 2.20. La diminution de la quantité de graphite sphéroïdal caractérisée par la baisse de nodularité indique que la fraction de graphite restante est du type vermiculaire, une morphologie retrouvée dans les fontes dites compactées, décrites à la section 2.2.2.3.

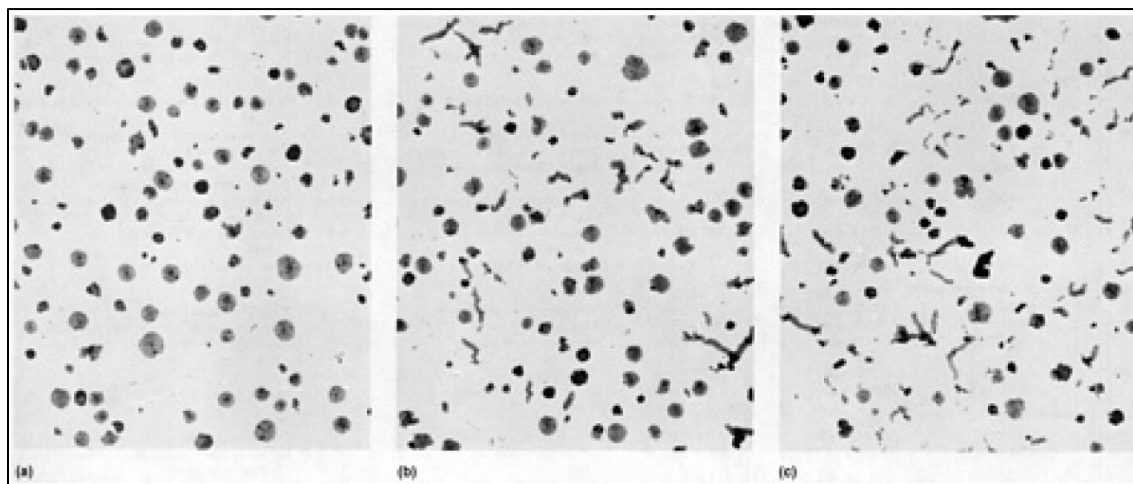


Figure 2.20 : Fontes ductiles ayant différents pourcentages de nodularité, a) 99%, b) 80% et c) 50% (36X) [51].

2.2.2.3 Le graphite vermiculaire

Les fontes à graphite vermiculaire sont aussi appelées fontes à graphite compacté, quasi-flocons ou encore semi-ductiles. La Figure 2.21 présente la microstructure typique d'une fonte à graphite vermiculaire. Ces fontes sont généralement produites en traitant le liquide avec moins de Mg/Ce que les quantités requises pour la production de fontes ductiles, et/ou en ajoutant simultanément au traitement du Mg des éléments antisphéroïdisants tels que le Ti [52]. Les intervalles de compositions des fontes à graphite vermiculaire sont très similaires à ceux des fontes grises, sauf pour la teneur en soufre qui doit être plus basse : 2.5-4.0 %C, 1.0-3.0 %Si, 0.2-1.0 %Mn, 0.01-1.0 %P et 0.01-0.03 %S [48].

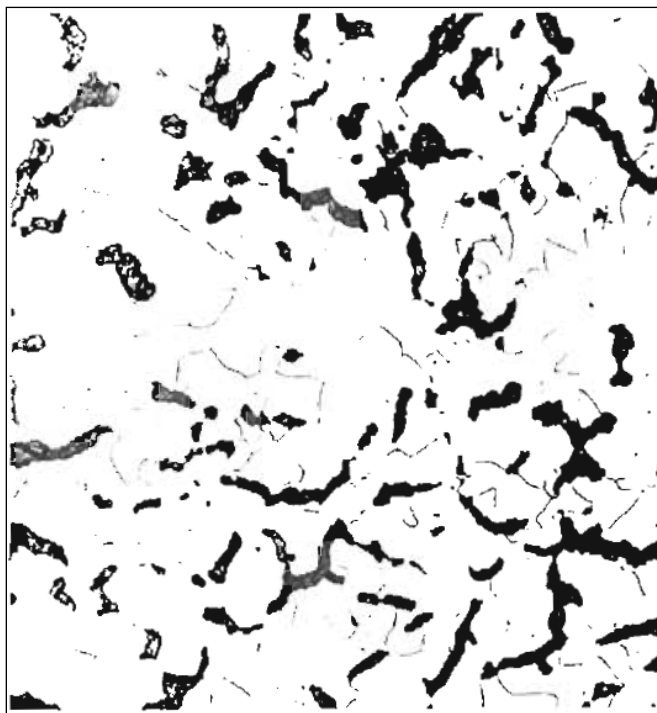


Figure 2.21 : Micrographie optique d'une fonte à graphite vermiculaire (65X) [53].

Pour qu'une fonte soit considérée comme à graphite vermiculaire, elle doit avoir au moins 80% de son graphite sous forme vermiculaire, et donc moins de 20% de graphite sphéroïdal. Aucun graphite en flocons n'est permis [53]. Comme la morphologie du graphite vermiculaire est intermédiaire entre le graphite nodulaire et lamellaire, les propriétés sont aussi intermédiaires entre ces deux types de fontes. En effet, les fontes à graphite vermiculaire possèdent des propriétés mécaniques qui sont près de celles des fontes ductiles, avec un plus grand allongement à la rupture que les fontes grises et ont aussi de bonnes conductivités thermiques. Il est donc possible de substituer la fonte à graphite vermiculaire à la fonte grise dans des applications où la fonte ductile est moins appropriée, notamment à cause de sa plus faible coulabilité [53].

2.2.2.4 Le graphite « chunky »

Le graphite « chunky » est une forme dégénérée du graphite sphéroïdal qu'on retrouve souvent dans les pièces aux sections plus larges. Le graphite « chunky » peut parfois être confondu avec le graphite vermiculaire, puisque les deux types ont des allures assez similaires, comme le montre

la Figure 2.22. Par contre, des différences de propriétés entre ces deux types ont été observées. Holmgren *et al.* [54] ont déterminé que l'orientation cristallographique du graphite a une influence significative sur la conduction thermique des fontes. Par exemple, la conductivité thermique à température ambiante d'une fonte à graphite « chunky » est similaire à celle d'une fonte ductile, environ 29 W/mK, alors que la conductivité thermique d'une fonte à graphite vermiculaire est d'environ 34 W/mK et celle d'une fonte grise de 57 W/mK. Des analyses par « electron backscatter diffraction » (EBSD) ont montré que le plan basal du graphite « chunky » est préférentiellement orienté perpendiculairement à l'axe des filaments de graphite, contrairement à celui du graphite vermiculaire, qui lui est préférentiellement orienté parallèlement à l'axe des filaments de graphite (Figure 2.22). Ainsi, même si le graphite « chunky » se présente souvent en réseau interconnecté, c'est l'orientation du plan basal qui influence le plus sa conductibilité thermique.

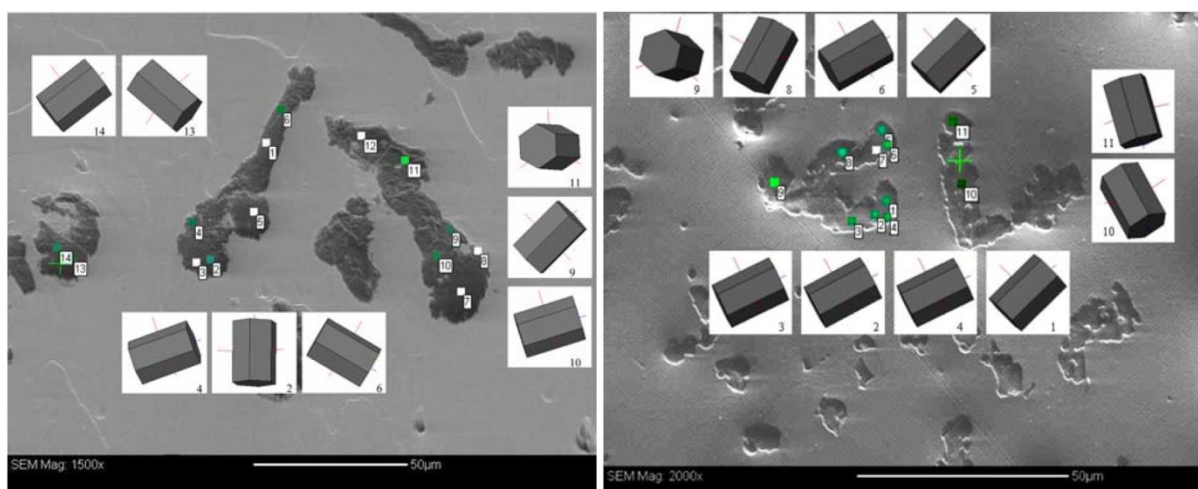


Figure 2.22 : Orientations cristallographiques du graphite déterminées par EBSD pour (à gauche) du graphite vermiculaire et (à droite) du graphite « chunky » [54].

2.2.2.5 Le graphite en corail

Le graphite en corail est principalement rencontré dans les fontes de haute pureté qui ont été solidifiées rapidement. Ce type de graphite possède une apparence très similaire au graphite vermiculaire, mais est tout de même différent. Selon Lux (commentaires présentés à la suite d'un

article de Double [43]), la principale différence entre ces deux structures est que le graphite en corail fait partie d'une cellule eutectique et est interconnecté, alors que le graphite vermiculaire ne l'est pas. La Figure 2.23 présente une micrographie du graphite en corail. Cependant, d'autres auteurs ont apporté des précisions qui montrent bien les limites des techniques de caractérisation de la morphologie du graphite qui sont parfois utilisées. En effet, Chuang *et al.* [55] ont obtenu une quantification en 3D de la distribution de graphite vermiculaire par des analyses tomographiques au synchrotron, et ont trouvé que ce type de graphite peut avoir plutôt une structure de type « corail » qui peut couvrir plusieurs centaines de microns dans la matrice de fer, ce qui est contraire à la définition donnée par Lux.



Figure 2.23 : Graphite en corail provenant d'une fonte de haute pureté solidifiée rapidement [56].

Le graphite en corail est aussi en apparence assez similaire au graphite lamellaire de type D (voir la Figure 2.18), mais possède plus de branches en forme de barre comparativement à ce dernier, qui possède des branches s'apparentant plus à des flocons [57].

2.2.2.6 Le graphite Widmanstätten

Le graphite Widmanstätten ou « spiky graphite », est une forme de graphite apparaissant lorsqu'il y a une contamination au plomb [58], [59]. Il est pensé que le plomb contamine la surface de croissance du graphite, ne laissant que quelques directions possibles pour sa croissance. La Figure 2.24 présente une micrographie du graphite Widmanstätten.

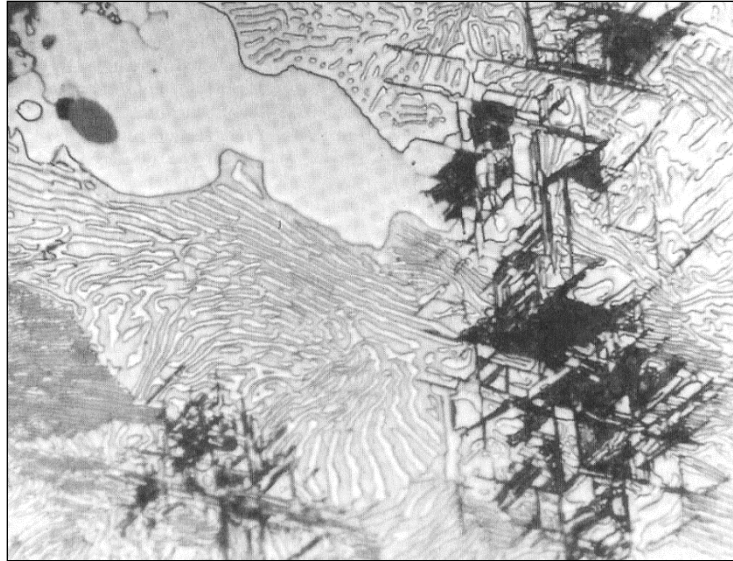


Figure 2.24 : Graphite Widmanstätten dans une fonte grise provoqué par une contamination au Pb [44].

2.2.2.7 Le graphite explosé

Le graphite explosé est un défaut pouvant être rencontré dans les fontes ductiles. Il est généralement retrouvé près de la surface des fontes coulées et dans les sections épaisses des fontes hypereutectiques ayant un carbone équivalent supérieur à 4.5 %m C. La Figure 2.25 en présente un exemple.

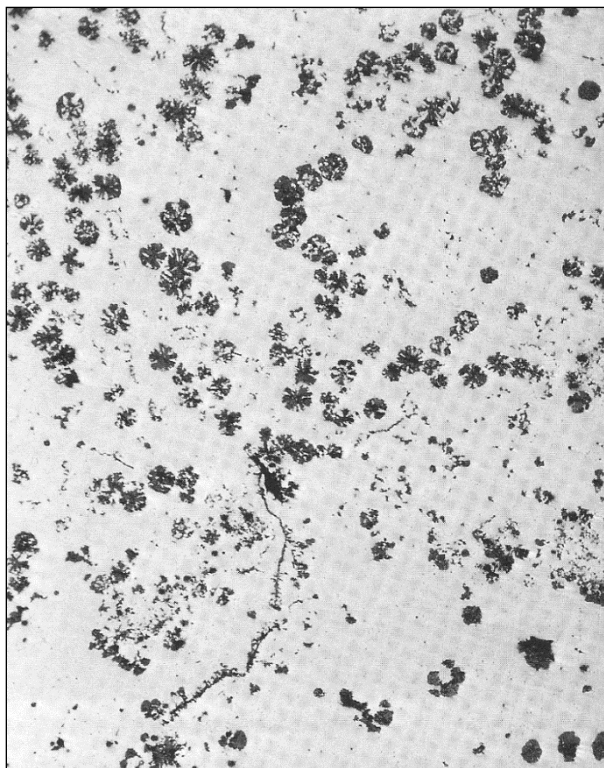


Figure 2.25 : Exemple de graphite explosé près de la surface d'une fonte ductile [44].

Il a été rapporté dans la littérature que le graphite explosé se développe après que les nodules de graphite primaire aient atteint une taille de quelques dizaines de microns de diamètre. Ghergu *et al.* [60] ont proposé un modèle de croissance qui stipule que la transition de graphite nodulaire à graphite explosé provient d'une extension latérale de la croissance du graphite à la surface des nodules sphériques par l'adsorption du Mg et/ou du Ce. Voir aussi une discussion plus récente sur la proposition d'un mécanisme de formation du graphite explosé à la section 2.2.6.2.4.

2.2.2.8 Le graphite de revenu

Les fontes malléables sont produites par le traitement thermique de fontes blanches, c'est-à-dire des fontes où tout le carbone est sous forme de cémentite. Le graphite dans les fontes malléables se nomme graphite de revenu (« temper graphite ») puisqu'il est produit à l'état solide par graphitisation de la cémentite. Le graphite est sous forme d'amas isolés, mais ayant une morphologie assez irrégulière et non pas aussi lisse que les nodules de graphite dans les fontes ductiles (Figure 2.26).

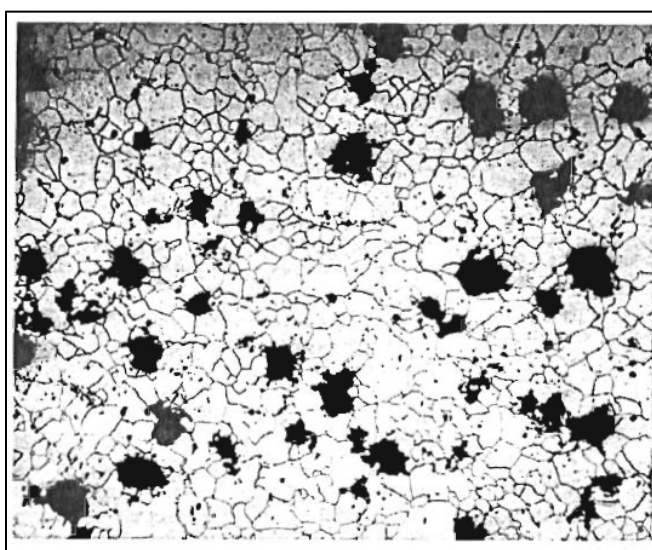


Figure 2.26 : Microstructure d'une fonte malléable ferritique (100X) [61].

Les fontes blanches peuvent être traitées au magnésium avant la coulée. Certains auteurs ont alors constaté une accélération du traitement de graphitisation, sans mentionner la morphologie du graphite obtenue [62], alors que d'autres ont aussi constaté que le graphite de revenu est plus sphérique [63]–[65]. Par contre, la fonte blanche obtenue par Fargues contient des nodules de graphite primaire et il n'est pas clair si de nouveaux nodules se sont formés suite au revenu ou si ceux déjà présents ont tout simplement grossi.

2.2.2.9 Commentaire sur l'identification des différents types de graphite

Les classifications des différents types de graphite ont été développées par l'utilisation d'images provenant de sections métallographiques, donc en 2D. Pour des morphologies simples, la détermination de caractéristiques de base des morphologies 3D peuvent être obtenues par des images 2D. Par contre, pour des morphologies plus complexes et irrégulières présentant peu de symétries, les résultats sont rarement fiables [66]. De plus, un même nodule de graphite ayant une morphologie complexe pourra être identifié comme appartenant à différent type de graphite en fonction de l'endroit où le nodule est sectionné. La Figure 2.27 présente une reconstruction 3D d'un nodule de graphite de revenu obtenue par tomographie au faisceau ionique focalisé ainsi que six sections 2D prises du modèle 3D. Il est clair que les classifications 2D typiques ne peuvent pas correctement identifier la morphologie de ce genre de nodule et que plusieurs types de graphite peuvent être associés à un même nodule en fonction de l'emplacement de la section transversale.

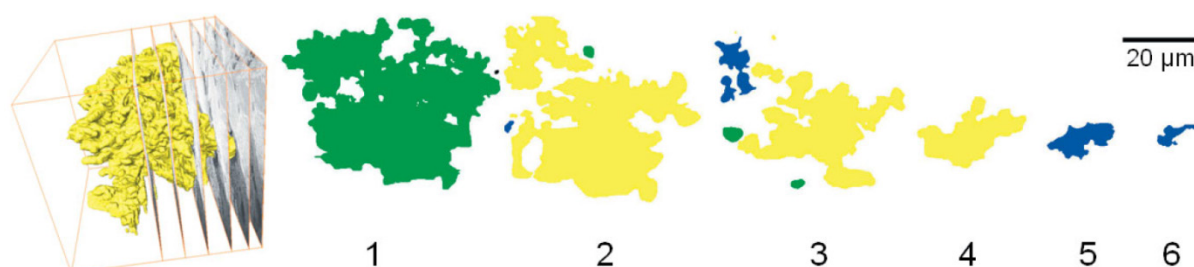


Figure 2.27 : Résultats de classification 2D d'un même nodule de graphite de revenu pour six différentes sections d'une reconstruction 3D; les couleurs présentent différents types de graphite normalement identifiés en 2D [67].

2.2.3 Effet de la morphologie du graphite sur quelques propriétés des fontes non alliées

Les différentes morphologies du graphite que l'on retrouve dans les fontes ont un impact sur les propriétés des pièces. Le Tableau 2.1 présente quelques-unes de ces propriétés et montre comment elles peuvent varier d'une fonte à l'autre, incluant aussi une comparaison avec un acier coulé contenant 0.3 %m C.

Tableau 2.1 : Comparaison des caractéristiques de plusieurs fontes et d'un acier [3].

Caractéristique	Fonte Ductile	Fonte Malléable	Fonte Grise	Acier Coulé 0.3 %m C	Fonte Blanche
Coulabilité	?				
Usinabilité					N.D.
Amortissement des vibrations					
Durcissement de la surface					N.D.
Module d'élasticité					N.D.
Résistance à l'impact					N.D.
Résistance à la corrosion					
Résistance / poids					N.D.
Résistance à l'usure					
Coût					
Élevé Bas					

La fonte ductile possède de très bonnes propriétés mécaniques et sa résistance à l'impact est la meilleure des différentes fontes. Cela est attribuable à la forme sphérique de son graphite, qui est discontinu dans la matrice. Par opposition, la fonte grise qui possède du graphite lamellaire interconnecté possède de moindres propriétés mécaniques. En effet, la résistance entre les

feuillets de graphite est faible, ce qui limite la résilience des fontes grises par effet d'entaille du bout des lamelles de graphite. Par contre, dans des situations où l'usinabilité est importante, les fontes grises sont les plus performantes. La morphologie allongée du graphite lamellaire assure une lubrification améliorée durant l'usinage comparativement aux nodules isolés des fontes ductiles.

Le Tableau 2.1 n'indique pas la conductivité thermique des différents alliages, différence importante entre les différentes fontes ayant été soulignée à la section 2.2.2.4. Pour résumer, la conductibilité thermique des fontes grises est la meilleure, étant donné que les plans basaux du graphite lamellaire sont parallèles à l'axe des lamelles de graphite, favorisant la conduction de la chaleur. La moins bonne conductivité thermique appartient à la fonte ductile, puisque son graphite est sous forme de sphères isolées. Aussi, le Tableau 2.1 présente la fonte ductile comme ayant une très bonne coulabilité, par contre d'autres sources ont mentionné le contraire [53]. C'est d'ailleurs l'un des avantages évoqués des fontes à graphite vermiculaire, qui ont des propriétés mécaniques intermédiaires entre les fontes grises et ductiles, puisque celles-ci ont une meilleure coulabilité que les fontes ductiles. Les fontes à graphite vermiculaire ne sont pas incluses dans le Tableau 2.1.

2.2.4 Le traitement au magnésium et l'inoculation

La transformation de la fonte grise en fonte ductile est généralement obtenue par un traitement au magnésium du liquide. Le traitement au Mg est effectué avant le traitement d'inoculation, qui est un traitement ayant pour but de promouvoir la formation du graphite [68]; la section 2.2.4.3 en traite plus en détails. Les mécanismes plus spécifiques de l'action du Mg sur la germination et la croissance du graphite seront abordés à la section 2.2.5, mais il est tout même important de présenter certaines informations sur la façon dont le traitement au magnésium est typiquement réalisé et certains effets qui lui sont reliés.

Tout d'abord, il y a quelques difficultés techniques à considérer lors d'un traitement au Mg. En effet, le Mg possède une densité plus faible (1.74 g/cm^3) que la fonte, il est gazeux à la température de la fonte liquide et sa solubilité dans le fer est faible. Le traitement au Mg provoque typiquement des flammes et de la fumée, ce qui rend le procédé relativement violent. Des techniques appropriées sont nécessaires pour effectuer ce traitement, et quelques-unes seront

présentées ci-dessous. Un autre point à considérer est que l'effet du Mg s'estompe avec le temps, un phénomène connu sous le nom d'évanouissement du Mg (« Mg fading ») qui sera présenté à la section 2.2.4.2.

2.2.4.1 Techniques de traitement au magnésium

L'ajout du Mg dans la fonte liquide se fait normalement entre 1450 °C et 1510 °C et il peut être introduit sous plusieurs formes. L'utilisation de magnésium métallique est une possibilité, mais la réaction est plus violente. Pour cette raison, le Mg est généralement introduit sous forme d'alliage, réduisant ainsi l'intensité de la réaction. Typiquement, l'alliage est soit un ferrosilicium qui contient entre 3 et 15 %m Mg (« light master alloy ») ou un alliage Ni-Mg ou Cu-Mg à des teneurs entre 4 et 15 %m Mg (« heavy master alloy ») [69], [70]. La Figure 2.28 présente les différentes techniques et alliages utilisés pour la production de fonte ductile.

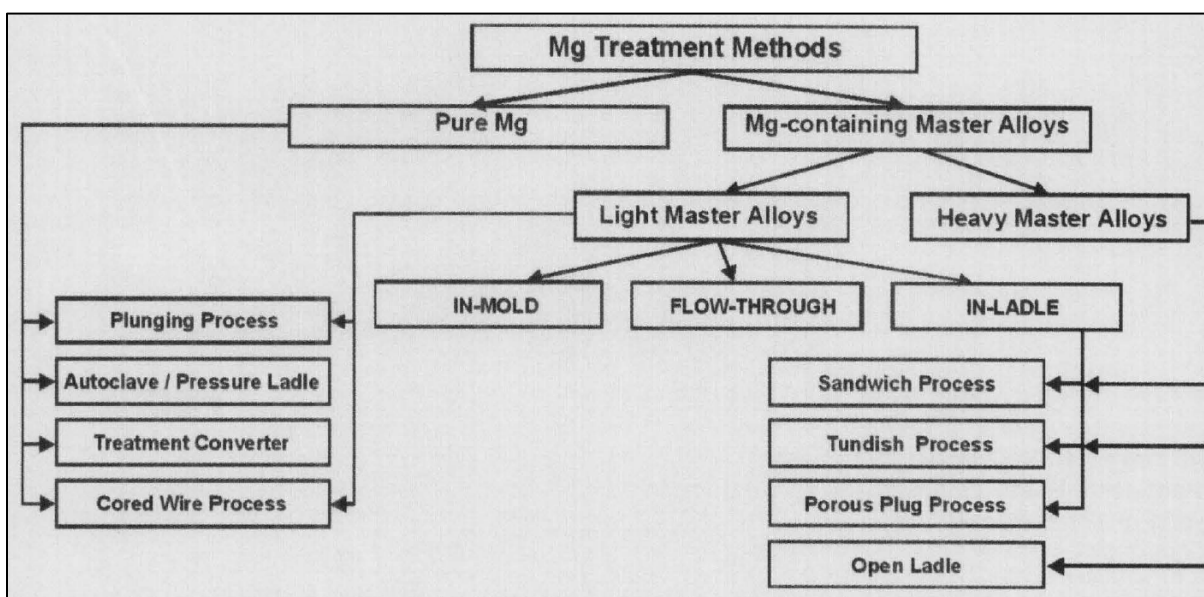


Figure 2.28 : Classification des techniques de traitement et alliages de magnésium pour la production de fonte ductile [70].

En 2002, il a été estimé qu'environ 40% de la production de fonte ductile mondiale utilisait du magnésium pur comme agent traitant, soit sous forme de lingots, de briquettes, de pastilles ou de

poudre [70]. Un des avantages du Mg pur est qu'en fonction de l'alliage désiré et des matières premières utilisées, il n'y a pas d'ajout de Si, Ni ou Cu à l'alliage. Par contre, l'un des désavantages est que la réaction est plus violente et que des équipements plus sophistiqués doivent être utilisés. Par exemple, la Figure 2.29 présente un schéma de la technique du plongeur pour laquelle une cloche réfractaire trouée contenant le Mg est plongée profondément dans la fonte liquide, le temps que le Mg fasse son effet. Un désavantage de cette technique est que la masse introduite dans le liquide entraîne une diminution significative de la température.

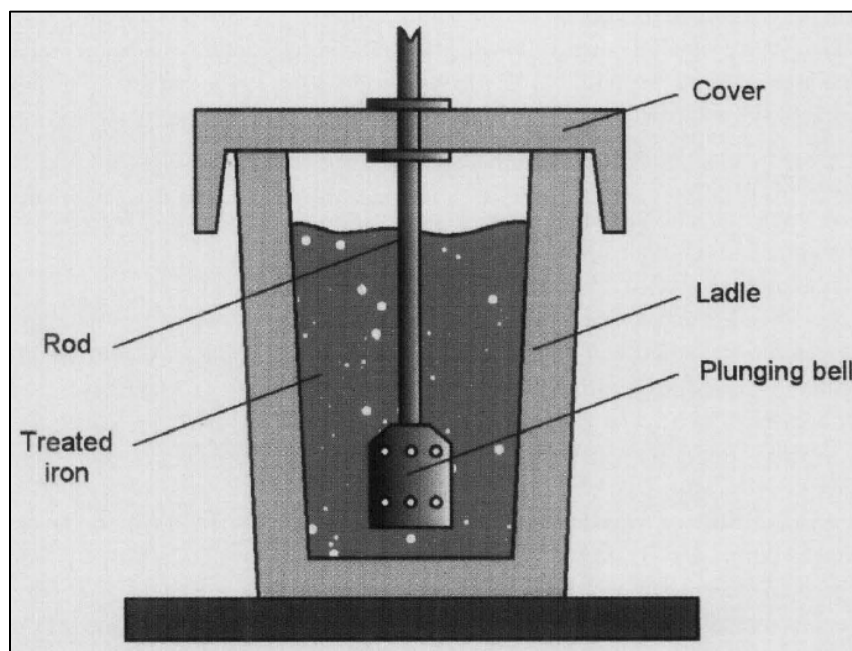


Figure 2.29 : Schéma de la technique du plongeur [70].

Une autre technique est celle du fil-fourré, pour laquelle le Mg est graduellement introduit par un système automatique de distribution du fil. Le fil contient le Mg en son centre et est typiquement fait d'acier à bas carbone. Cette technique permet de traiter des lots de fonte liquide assez petits, soit jusqu'à des masses de 50 tonnes. Le traitement peut être effectué dans les poches de coulées, qui se déplacent vers la station de traitement, ou encore être inclus dans un procédé de coulée en continu tel que présenté à la Figure 2.30.

La Figure 2.31 présente un schéma d'un traitement par alliage de magnésium directement dans le moule. L'alliage est placé dans une chambre de réaction qui fait partie du système de coulée et sera alors en contact avec le liquide juste avant d'entrer dans le moule. Le recouvrement du Mg est maximisé avec cette technique (plus de 70%, voir la définition à la section 2.2.4.2) et les pertes thermiques sont minimisées. Par contre, les risques d'impuretés sont élevés, et il est préférable d'avoir un liquide déjà bas en soufre avant la coulée et d'utiliser un système de filtration à l'entrée du moule [71].

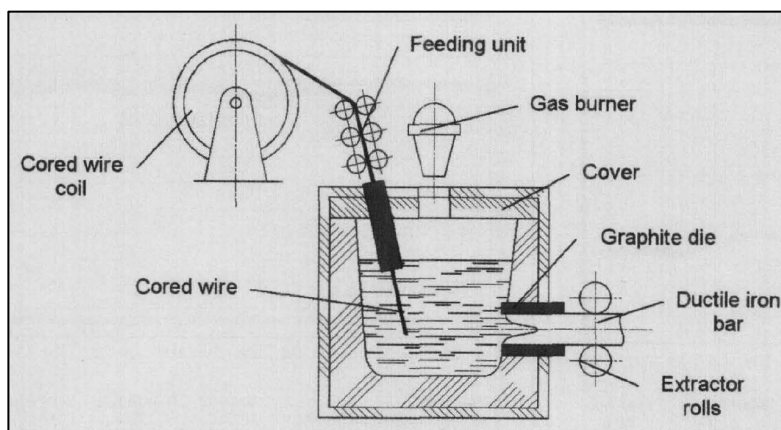


Figure 2.30 : Schéma de la technique du fil fourré utilisée dans un processus de coulée continue de fonte ductile [70].

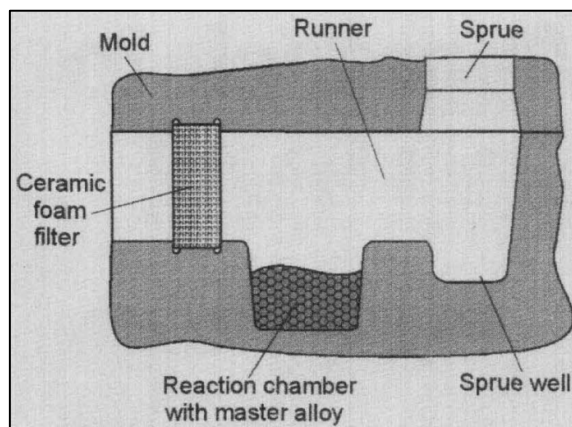


Figure 2.31 : Schématisation d'un traitement par alliage de magnésium directement dans le moule [71].

2.2.4.2 L'évanouissement du magnésium

Le taux de soufre initial dans la fonte (évalué en trempant une partie du liquide avant le traitement et en effectuant une analyse spectroscopique) et la température de traitement influencent la teneur finale en Mg. On peut exprimer le taux de recouvrement du Mg par la formule suivante [52]:

$$\% \text{Recouvrement} = \left[\frac{(\% \text{ final de Mg restant})}{(\% \text{ Mg ajouté}) - \frac{3}{4}(\% \text{S initial})} \right] * 100 \quad (\text{Équation 2.4})$$

Le recouvrement est fonction de la technique de traitement utilisée et varie typiquement entre 40% et 60%. Le recouvrement est un outil aidant à prévoir la quantité de Mg total à ajouter à une fonte en fonction de la teneur initiale en soufre, pour que celle-ci donne du graphite sphéroïdal. Il est généralement accepté que le liquide doit avoir une teneur résiduelle en magnésium située entre 0.03% et 0.06% pour produire une fonte à graphite sphéroïdal [50]. Il faut par ailleurs porter attention aux valeurs mesurées de magnésium résiduel, car les techniques utilisées pour déterminer ces valeurs ne distinguent pas le Mg libre du Mg lié, comme le MgS par exemple [72]. Même si le recouvrement aide à prévoir la bonne quantité de Mg à ajouter pour y parvenir, il est important de se rappeler que l'effet du Mg s'estompe avec le temps, c'est le phénomène d'évanouissement du Mg (« Mg fading »). La Figure 2.32 présente un exemple de la perte en magnésium résiduel sur la sphéricité des nodules de graphite.

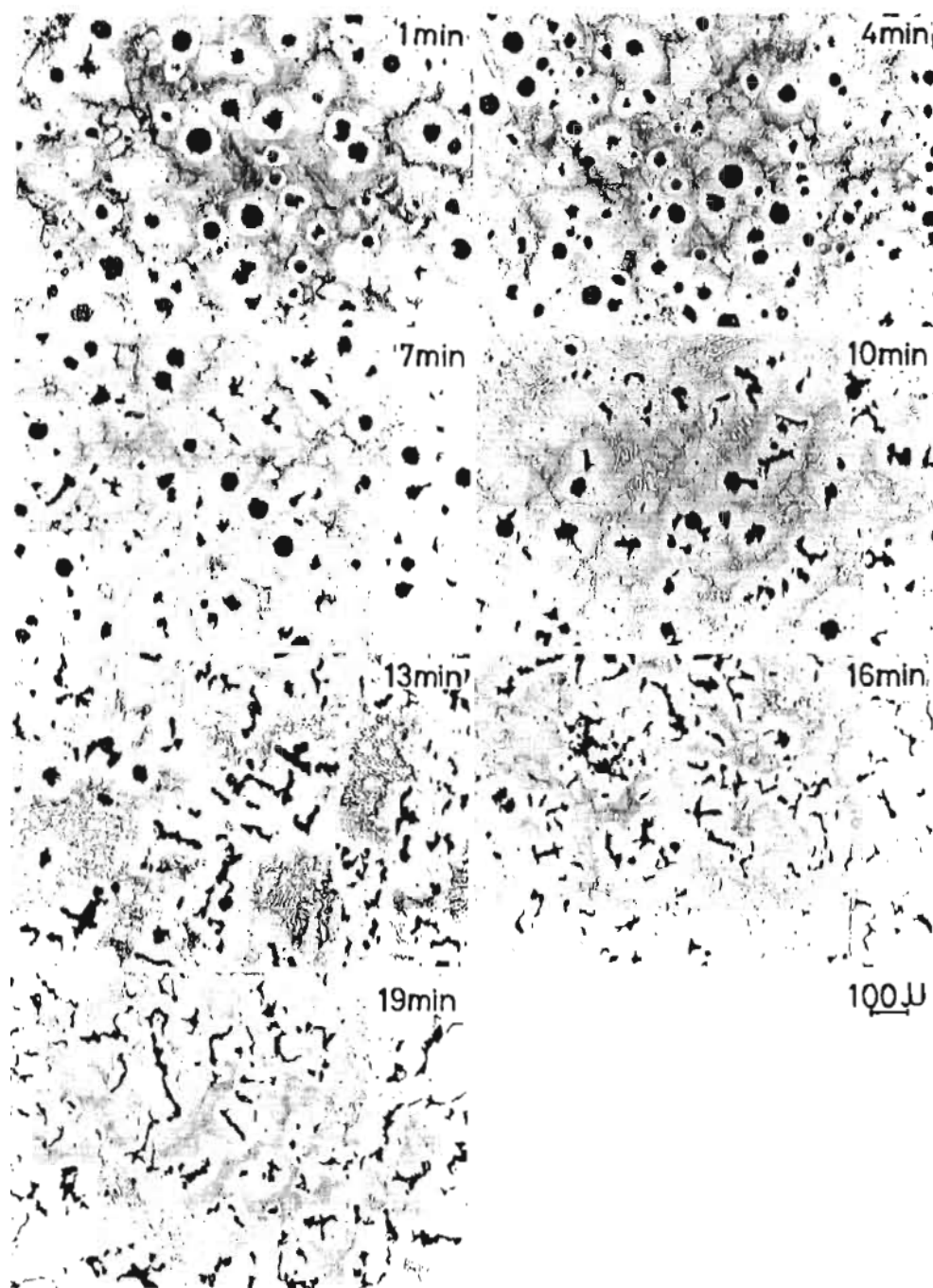


Figure 2.32 : Fonte hypereutectique traitée avec un alliage FeSiMg, maintenue à 1500 °C pour différentes durées [73].

Une explication des mécanismes de l'évanouissement du Mg est qu'il est le résultat de sa réaction avec le S et l'O dans le liquide ainsi qu'avec l'atmosphère, et de sa séparation du liquide vers le

laitier [72]. Plus la température du liquide est élevée, plus la perte en Mg est rapide. L'effet d'agitation du liquide est un autre facteur important accélérant l'évanouissement du Mg. Aussi, le type de réfractaire utilisé semble avoir un effet sur la perte en Mg. L'évanouissement est plus grand pour des réfractaires riches en SiO_2 et est moindre pour des réfractaires riches en MgO . Une atmosphère inerte à la surface du bain liquide aide aussi à limiter le taux de perte en Mg [74]. Lee [75] a montré qu'avec un bon équipement de stabilisation de la température et d'isolation de la fonte, il est possible de maintenir une fonte traitée au Mg pour plus de trois heures (comparativement à environ 15 à 20 minutes dans des conditions typiques d'opération) et tout de même obtenir du graphite sphéroïdal lors de la coulée. Loper [72] a montré qu'il y a une réaugmentation de la teneur en soufre suite à l'évanouissement du Mg et que cela semble se produire dans un intervalle entre 0.005%Mg et 0.02%Mg. La Figure 2.33 résume schématiquement les résultats obtenus qui mettent en relief ce phénomène.

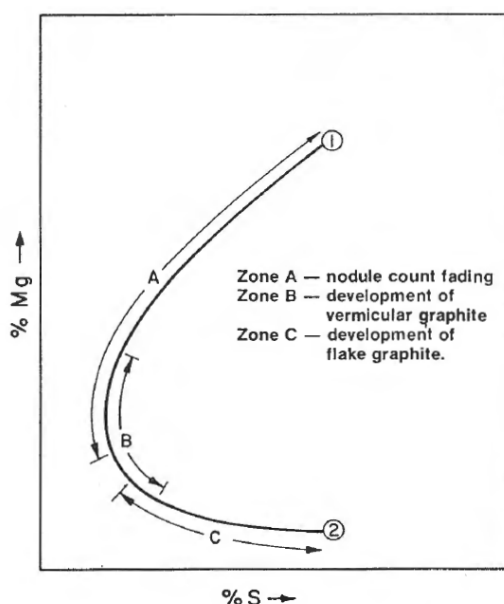


Figure 2.33 : Schématisation de la relation entre le magnésium et le soufre dans le liquide suite au traitement au Mg [72].

Le point #1 ci-dessus représente les teneurs en Mg et S de la fonte immédiatement après le traitement au Mg. La région A est associée à l'évanouissement de l'inoculant, pour lequel une

baisse du nombre de nodules est observée. La région *B* représente la continuation de l'évanouissement du Mg. La région *C* représente la dissociation des MgS restant dans le liquide selon la réaction $\text{MgS} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{S}$. Cette « nouvelle » source de Mg continue de s'évanouir, mais le soufre demeure libre dans le liquide, générant ainsi du graphite vermiculaire et/ou lamellaire. Selon Loper [72], le ratio Mg:S doit être au moins égal à 3 :1 pour générer du graphite 100% sphéroïdal.

L'évanouissement du Mg ne semble pas être un phénomène s'appliquant seulement à la fonte liquide, car un processus similaire a été observé lors du revenu de fontes blanches traitées au magnésium (voir les détails de la graphitisation à l'état solide à la section 2.2.7). En effet, Salgia et Banerjee [65] ont observé une perte en Mg résiduel lors de traitements thermiques de fontes blanches traitées au Mg, mais il a été impossible de déterminer si le Mg était sous forme élémentaire ou lié chimiquement. Par contre, il semble que le Mg ait été perdu avant le début de la graphitisation. Cela ne semble pas avoir affecté la morphologie plus sphérique des nodules de graphite obtenus en phase solide, contrairement au cas de l'évanouissement du Mg pour la fonte liquide.

2.2.4.3 L'inoculation

L'inoculation réfère au traitement du liquide qui facilite la formation de graphite (primaire ou eutectique) lors de la solidification de la fonte [68]. La plupart des fontes grises sont de composition hypoeutectique et l'inoculation de ces fontes est nécessaire pour initier la solidification de l'eutectique austénite-graphite lamellaire. Il est généralement accepté que chaque évènement de germination donnera naissance à une cellule eutectique [76]. Les fontes ductiles, quant à elles, sont généralement hypereutectiques et l'inoculation servira alors à initier la formation du graphite proeutectique ainsi que la solidification de l'eutectique austénite-graphite à de plus hautes températures [77]. Puisque les nodules de graphite dans les fontes ductiles sont isolés, c'est dire qu'ils proviennent tous d'un évènement individuel de germination [76].

Une analyse thermodynamique du phénomène de germination montre que la germination hétérogène est énergétiquement plus favorable qu'une germination homogène. Ainsi, la présence d'un substrat quelconque dans le liquide fournit une surface où une nouvelle phase aura la

possibilité de précipiter [78]. Des expériences par une technique d'émulsion par goutte réalisée avec des fontes hypoeutectiques, eutectiques et hypereutectiques ont permis de déterminer que l'austénite primaire a un faible potentiel de germination pour le graphite (et les carbures), mais que le graphite est un germe efficace pour l'austénite. Donc, la germination du graphite dans les fontes requiert soit la présence préalable de graphite ou un autre substrat énergétiquement efficace [77].

Plusieurs types d'inoculants existent : du graphite cristallin, du ferrosilicium commercial (FeSi), du FeSi plus d'autres éléments comme du Sr et du Ba, des SiC, etc. [77], [79]. Cependant, ils n'ont pas tous la même efficacité à générer du graphite. La Figure 2.34 présente l'efficacité de différentes substances servant à l'inoculation des fontes ductiles. On constate aussi pour chacune de ces substances le phénomène d'évanouissement de l'inoculant en fonction du temps (qui est à distinguer du phénomène d'évanouissement du magnésium, qui lui concerne la morphologie du graphite).

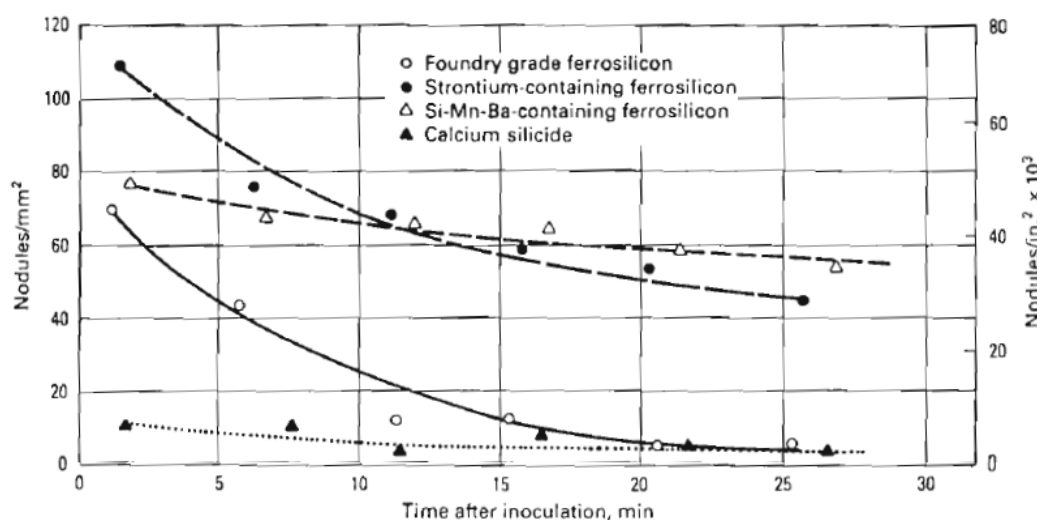


Figure 2.34 : Efficacité relative de différents inoculants dans une fonte ductile et visualisation du phénomène d'évanouissement de l'inoculant [52].

L'efficacité des inoculants, et donc les mécanismes régissant leurs effets, dépendent de plusieurs facteurs qui font intervenir la chimie de l'inoculant, la chimie du liquide et les paramètres du procédé (température du liquide, niveau d'agitation, etc.) [77]. Comme les mécanismes peuvent

varier considérablement d'un inoculant à l'autre, seulement certains cas de figure seront présentés, ci-dessous : l'effet des particules hétérogènes et la dissolution des particules riches en Si. En effet ces deux mécanismes principaux donnent une bonne idée du fonctionnement d'un inoculant.

2.2.4.3.1 *Les particules hétérogènes (les germes)*

L'ajout d'un inoculant dans le liquide permet la formation de particules étrangères qui serviront de germes hétérogènes en diminuant la surfusion nécessaire à la solidification [80]. Les inoculants de chimies différentes (contenant du Sr, Ba, Ca, etc.) généreront des particules hétérogènes variées, d'où la différence d'efficacité des différents inoculants. L'efficacité d'un germe dépend de deux critères : il doit y avoir une similarité des structures cristallographiques entre le germe et le graphite, et les conditions liées aux énergies d'interfaces avec le liquide doivent être respectées [77], [81]. Les particules identifiées comme des germes dans les fontes ductiles sont bien connues étant donné la facilité relative à les caractériser, puisqu'elles se retrouvent au centre des nodules de graphite [81]–[84]. Le cas des fontes à graphite lamellaire est plus complexe, car l'origine des cellules eutectiques est plus difficile à cerner. En effet, il ne semble pas y avoir d'étude ayant définitivement identifié les germes à l'origine des cellules eutectiques austénite/graphite lamellaire [77]. Selon Wallace [85], plusieurs particules pourraient d'ailleurs servir de germe au graphite lamellaire (SiO_2 , Al_4C_3 , BN, etc.). Par contre, certaines observations tendent à montrer que le MnS pourrait être un des acteurs dans la germination du graphite lamellaire [86].

Plusieurs études [81], [84], [87], [88] ont montré que la germination du graphite sphéroïdal se produit sur une particule de sulfure, d'oxyde ou de nitrure formée lors de l'inoculation. À noter que le MnS ne semble pas être un germe pour le graphite sphéroïdal [89]. Les observations réalisées par Jacobs [84], [90] ont révélé des signes de germes ayant une structure duplexe, faite d'un cœur de sulfure et d'une couche d'oxyde. De plus, il a observé que les inclusions présentes dans la matrice contiennent les mêmes éléments que ceux présents dans les nodules de graphite, ce qui implique qu'elles n'ont pas été efficaces pour la germination du graphite. Selon Skaland [81], le traitement au Mg introduit dans le liquide une large gamme de particules (ex.: MgS, enstatite ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$) et fostérite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$)). Cependant, la structure cristallographique de

ces particules ne concorde pas bien avec le graphite et elles n'agiront probablement pas comme des germes efficaces. Lors de l'inoculation subséquente au traitement au Mg, le ferrosilicium, qui contient de aussi de l'aluminium ainsi que d'autres éléments ($Me = Ca, Ba, Sr, \text{etc.}$), altérera plusieurs de ces inclusions en formant des silicates à structure hexagonale du type $MeO.SiO_2$ ou $MeO.Al_2O_3.2SiO_2$ à la surface des inclusions d'oxydes déjà présentes. Le plan (001) de ces composés semble être un site énergétiquement favorable pour la germination du graphite.

D'autres études ont montré que la présence de Ce et de La dans les inoculants augmentait en fait la surfusion nécessaire à la germination du graphite, ce qui est l'inverse de l'effet souhaité, mais qu'en contrôlant les concentrations de ces deux éléments il est possible d'augmenter l'efficacité de l'inoculation [91], [92]. Le Ce et le La affectent les germes les plus efficaces en les rendant moins effectifs. Il faut donc atteindre une plus grande surfusion pour germer le graphite. À l'atteinte de cette plus haute surfusion, une grande quantité de germes seront disponibles (incluant ceux qui n'ont pas été affectés par le Ce et le La) et le graphite naîtra en même temps sur tous ces germes. Ainsi, un plus grand nombre de germes sont actifs, ce qui en fait un inoculant plus efficace.

Finalement, l'interaction des différents éléments dans un inoculant est complexe. Les mécanismes actifs de chaque situation doivent être étudiés individuellement, car ils pourraient être différents d'un inoculant à l'autre.

2.2.4.3.2 La dissolution d'une phase riche en Si

Le succès d'une inoculation au ferrosilicium est expliqué par certains par la présence de régions riches en Si autour des particules de FeSi se dissolvant [79], [93]. Ces régions, dans lesquelles la solubilité du carbone est faible, peuvent promouvoir la précipitation de graphite par la création d'une surfusion structurale. Même si Feest [94] a montré que la dissolution du FeSi dans le fer liquide se produit en quelques secondes, Fredriksson [93] a montré que lors de la dissolution des particules de FeSi, il y aura formation de particules de SiC (et possiblement aussi de graphite), mais qui sont transitoires et qui se redissolveront. Cette redissolution génèrera une distribution non homogène du C et du Si dans le liquide. L'interaction entre ces deux éléments (C et Si) dans le liquide augmentera l'activité du carbone, ce qui favorisera, lors de la solidification, la

précipitation du graphite. Fredriksson explique le phénomène d'évanouissement de l'inoculant par une homogénéisation du C et du Si par convection et diffusion dans le liquide.

L'utilisation de SiC directement comme inoculant reste controversée. Certains ont obtenu de meilleurs résultats [79], c'est-à-dire une plus grande densité de nodules qu'avec le FeSi, alors que d'autres semblent avoir obtenu le contraire [77]. Néanmoins, il est généralement accepté que les SiC généreront aussi lors de leur dissolution des régions de haute activité en carbone. La présence d'autres éléments dans le FeSi comparativement aux SiC qui n'en contiennent pas, est à la base de l'explication de Loper concernant la moins bonne efficacité des SiC qu'il a observée. En effet, les éléments d'addition au FeSi (Al, Ca, Ba, Sr, etc.) génèrent des particules hétérogènes où le graphite pourra germer, comme décrit à la section 2.2.4.3.1.

2.2.5 La solidification des fontes

Une fonte peut être soit hypoeutectique ou hypereutectique, principalement en fonction de sa composition en C et en Si. Normalement, la phase primaire lors de la solidification d'une fonte hypoeutectique est l'austénite alors que pour une fonte hypereutectique, c'est le graphite. Par contre, des conditions de solidification rapide changeront la microstructure d'équilibre et la germination et la croissance des phases présenteront donc des comportements différents. Ainsi, avant de présenter les différentes théories des changements morphologiques du graphite, il est important de revoir quelques notions de base de la solidification des fontes.

2.2.5.1 Germination des phases primaires

Il a été démontré que les inoculants qui sont efficaces pour augmenter le nombre de cellules eutectiques ont très peu d'effet sur la solidification des dendrites primaires d'austénite, mais que l'addition de certains éléments (Ti, V et Al) donne une augmentation du nombre et de la longueur des dendrites [57]. L'effet du Ti et du V a été attribué à la formation de carbures, de nitrures ou de carbonitrures servant de germes pour l'austénite, mais l'effet de l'Al n'a pas été expliqué [76]. La silice (SiO_2) semble aussi être un bon germe pour l'austénite puisqu'il y a un faible écart de réseau cristallographique entre ces deux phases [56]. La germination du graphite primaire dans les fontes hypereutectiques est grandement facilitée par l'inoculation des fontes, soit par la

formation de germes dans le liquide qui favoriseront la germination hétérogène et/ou par le changement de l'activité du C autour des particules d'inoculant se dissolvant par augmentation de la concentration locale en Si. Campbell [23] mentionne le potentiel accru des bifilms d'oxyde sur la germination du graphite; sa théorie sera revue plus en détails à la section 2.2.6.

2.2.5.2 Germination de l'eutectique austénite/graphite

La germination marque le début de la solidification. Le nombre de germes présents est fonction de la surfusion et de comment cette surfusion est obtenue. Si la surfusion provient d'une surchauffe du liquide, le nombre de cellules eutectiques est faible. Par contre, si la surfusion provient d'une augmentation de la vitesse de refroidissement, le nombre de cellules eutectiques est plus grand. Ceci a été expliqué par la destruction/agglomération des germes à plus haute température [95]. La description de la germination de l'eutectique austénite/graphite sphéroïdal est identique à celle du graphite primaire sphéroïdal, puisqu'il s'agit d'un eutectique divorcé [76]. Le phénomène de la croissance du graphite et de l'eutectique est discuté à la section suivante.

2.2.5.3 Processus de croissance

Le phénomène suivant la germination des phases primaires et/ou de l'eutectique est celui de la croissance de ces germes par le transfert d'atomes à partir du liquide vers l'interface solide/liquide. Les variables importantes affectant ce processus (et donc la microstructure formée) sont la structure de l'interface solide/liquide et les gradients thermiques et chimiques dans le liquide à partir de l'interface [56]. Les sections qui suivent présentent d'abord un résumé des notions importantes pour la compréhension du processus de solidification des fontes. Ensuite, quelques théories qui tentent d'expliquer les changements morphologiques du graphite observés dans les fontes seront abordées à la section 2.2.6.

2.2.5.3.1 Surfusion pour la croissance

La structure de l'interface (atomiquement lisse ou rugueuse) détermine la quantité de sites où les nouveaux atomes arrivant du liquide pourront se fixer. La force motrice de ce processus

d'incorporation des nouveaux atomes est donnée par la surfusion. Une surface ayant plusieurs défauts (des dislocations vis par exemple) facilitera le processus d'incorporation des nouveaux atomes et abaissera donc la surfusion nécessaire à la croissance du solide (surfusion cinétique). La surfusion dans le liquide nécessaire à la solidification peut être générée soit par une surfusion thermique et/ou une surfusion structurale [96].

Il y a plusieurs atomes en solution dans les fontes qui génèrent de grandes surfusions structurales, comme le P, Si, Mn, Mo et le S [56]. Les surfusions peuvent être suffisantes pour modifier le processus de solidification et mener à une instabilité de l'interface planaire, ce qui modifiera la morphologie des phases en croissance. En fonction de la composition chimique, du ratio du gradient de température sur le taux de croissance des phases et/ou du taux de refroidissement, une grande variété de morphologies de graphite peuvent être obtenues (lamellaire, sphéroïdal, compacté, etc.) [76]. Des expériences de solidification directionnelle ont montré qu'une vitesse de refroidissement plus élevée pouvait créer une interface austénite/liquide plus irrégulière et changer la morphologie du graphite de lamellaire à vermiculaire [97].

2.2.5.3.2 Nature facettée et non facettée des phases

Dans le cas de la croissance des fontes, les deux phases en présence dans l'eutectique sont l'austénite et le graphite. Le graphite possède une grande entropie de fusion comparativement à l'austénite [56] et les matériaux ayant de grandes entropies de fusion ont des structures dites facettées, comparativement à des structures non facettées pour les matériaux à plus faible entropie de fusion. Les matériaux non facettés ont des surfusions de croissance plus basses et ont aussi des taux de croissance plus isotropes (qui forment les dendrites par exemple).

2.2.5.3.3 Eutectique irrégulier

Si les deux phases d'un eutectique sont de nature différente, l'une facettée et l'autre non facettée, cela donnera souvent lieu à un eutectique irrégulier. Ceci est dû au fait que la phase facettée croîtra préférentiellement dans une direction, déterminée par des plans atomiques spécifiques. L'eutectique austénite/graphite des fontes est classifié comme un eutectique irrégulier [98]. La croissance des eutectiques irréguliers, sous des conditions de croissance données, donnera lieu à

une très large gamme d'espacements et d'orientations des phases à cause de la croissance préférentielle de la phase facettée dans une direction cristallographique qui n'est possiblement pas parallèle à celle de l'extraction de chaleur. À noter que l'eutectique austénite/cémentite est un eutectique régulier.

2.2.5.3.4 Régions couplées

Il n'y a pas seulement les alliages de composition nominale eutectique qui peuvent se solidifier avec une microstructure complètement eutectique. Les conditions de croissance peuvent aussi avoir un effet (dans une situation hors équilibre par exemple). Si la vitesse de croissance est rapide, on pourra observer des dendrites dans des alliages ayant une composition eutectique exacte. Par contre, des microstructures purement eutectiques ne seront obtenues que dans les alliages hypereutectiques [76].

Pour comprendre ce phénomène, il faut étudier les mécanismes de croissance de phases en concurrence (« competing phases »). Parce que les caractéristiques de croissance des dendrites et des eutectiques ne sont pas les mêmes, il est possible que la solidification eutectique soit plus rapide que celle des dendrites primaires. Inversement, si l'une des phases est facettée (comme dans le cas du graphite des fontes), la croissance de cette phase (et de l'eutectique) sera peut-être plus lente pour une surfusion donnée. Ainsi, les dendrites de l'autre phase pourront croître plus rapidement que l'eutectique, même si la composition est eutectique.

La température d'une interface solide/liquide lors d'une croissance eutectique est fonction du taux de solidification [76]. Par la relation suivante (équation 2.5), à chaque point sous la température eutectique du diagramme de la Figure 2.35, est associé un taux de solidification (vitesse d'avance de l'interface solide/liquide), R . Dans l'équation 2.5, k est une constante du matériau et ϕ est une constante de régulation ayant une valeur proche de l'unité pour les eutectiques réguliers.

$$\Delta T = \frac{(\phi + 1/\phi)}{2} k \sqrt{R} \quad (\text{Équation 2.5})$$

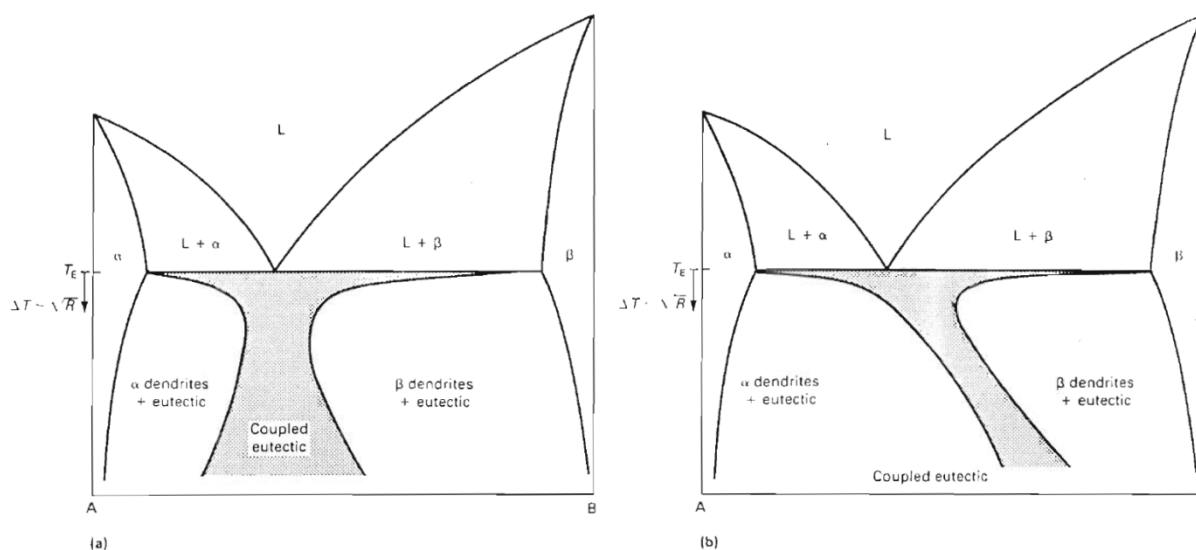


Figure 2.35 : Schématisation de régions couplées (en gris foncé) pour un eutectique, a) régulier et b) irrégulier [76]

La région couplée représente donc la région où la composition est dépendante du taux de solidification dans laquelle l'eutectique croîtra plus rapidement (ou avec moins de surfusion) que les dendrites des phases primaires, donc la possibilité d'obtenir une microstructure complètement eutectique. À l'extérieur de cette zone, la microstructure est constituée d'une phase primaire et d'eutectique. Ainsi, si les dendrites primaires d'austénite doivent être évitées, une fonte de composition hypereutectique devra être sélectionnée pour des procédés où les taux de solidification sont très grands.

2.2.5.3.5 Austénite primaire

Dans un alliage hypoeutectique, la première phase à précipiter sera l'austénite. Dans les fontes, les atomes en solution s'accumulent à l'interface et créent une surfusion structurale, ce qui déstabilise l'interface solide/liquide. Si le gradient de température est fort, cela augmentera la tendance à une croissance cellulaire (par exemple, dans le cas des soudures). La formation de grains équiaxes est favorisée par les plus basses températures de coulée, une bonne germination hétérogène et un faible gradient thermique [76].

Les phénomènes importants se produisant derrière le front de solidification des dendrites sont le regroupement/grossissement (« coarsening ») des dendrites secondaires et la ségrégation interdendritique [56]. Le regroupement se produit lors de la croissance, à cause des processus de diffusion qui sont régis par la tension de surface. Plusieurs mécanismes, incluant la disparition des bras secondaires, peuvent être actifs à différents stades de la solidification. L'espacement entre les dendrites dans l'alliage solidifié dépend principalement du temps local de solidification à partir du début de la solidification.

La micro ségrégation est affectée par le regroupement; en fait, il la diminue. Pour certains éléments la micro ségrégation peut être très prononcée, et la concentration peut augmenter par un facteur de 8 dans les derniers 10% de solidification [56]. Initialement, la ségrégation interdendritique peut créer dans le liquide les conditions nécessaires à la transformation eutectique. Dans les étapes subséquentes, les éléments mineurs peuvent suffisamment ségréger pour changer la morphologie du graphite ou créer assez de surfusion structurale pour générer une nouvelle germination eutectique ou encore former des carbures intercellulaires. Par exemple, le Ti augmente la longueur des dendrites d'austénite et leur surface effective. Ceci est attribuable à la formation de TiN ou de Ti(CN) qui agissent comme germes hétérogènes pour l'austénite. Si une trop grande quantité de Ti est présente, le Ti réagira avec le S au lieu du Mn, ce qui formera des particules de TiS qui ne sont pas aussi efficaces que les MnS pour germer le graphite lamellaire. Conséquemment, la réaction eutectique est retardée, ce qui permet une plus grande croissance d'austénite primaire [99].

2.2.5.3.6 *Le graphite primaire*

Contrairement à l'austénite, la croissance du graphite est contrôlée par les différents taux de croissance de ses plans, donc à la vitesse à laquelle les interfaces liquide/solide peuvent incorporer les nouveaux atomes. L'austénite, elle, croît à un taux contrôlé par la diffusion, où chaque atome trouve une place sur l'interface [56]. Les deux directions de croissance du graphite sont « a » et « c » [76] et chaque face contient des défauts qui permettent d'accélérer la croissance, mais cette croissance reste tout de même anisotropique.

Il est possible d'observer le phénomène de flottaison du graphite dans les fontes ductiles et les fontes compactées [56], c'est-à-dire le déplacement du graphite vers la surface du liquide à cause

de sa plus faible densité. Ces deux morphologies de graphite se développent lorsque l'interface solide/liquide est instable, créant ainsi du graphite qui n'est pas interconnecté comme le graphite lamellaire pourrait l'être. Comme pour l'austénite, les atomes en solution ont un effet déstabilisant sur l'interface solide/liquide d'une phase facettée, mais l'énergie de surface et la cinétique de l'interface ne sont pas les mêmes [56]. Il en résulte donc une grande possibilité de morphologies différentes du graphite.

2.2.5.3.7 Eutectique avec graphite lamellaire

L'eutectique austénite/graphite lamellaire se solidifie par la formation de colonies (cellules) plus ou moins sphériques. Il est généralement accepté que chaque cellule est le produit d'un événement de germination. Les cellules sont faites de graphite interconnecté entouré d'austénite. La phase qui mène lors de la croissance de l'eutectique est le graphite (« leading phase ») [76]. L'espacement entre les flocons de graphite est déterminé par les mêmes paramètres que pour une solidification d'un eutectique régulier, et les ramifications se produisent en réponse aux instabilités des interfaces. Les instabilités des interfaces sont déterminées par les changements locaux des compositions chimiques, la convection, les orientations cristallographiques qui sont différentes de la direction d'extraction de chaleur et les changements de gradient de température. Les variations de structure des flocons de graphite sont classifiées de type A à E, comme décrit à la section 2.2.2.1.

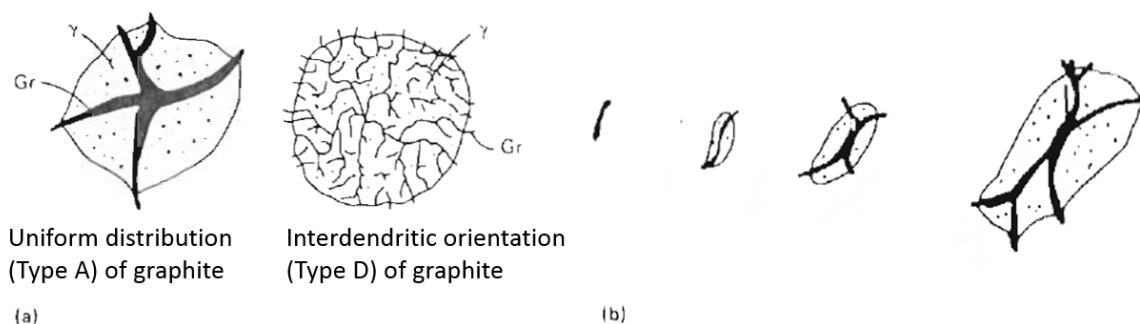


Figure 2.36 : Schématisation de la solidification de l'eutectique avec graphite lamellaire, a) cellules eutectiques typiques, b) séquence de croissance d'une cellule [76].

2.2.5.3.8 Eutectique avec graphite sphéroïdal

La croissance de l'eutectique avec graphite sphéroïdal est plus compliquée et est moins bien comprise que pour le graphite en flocon, même si plusieurs théories ont été proposées [76]. L'eutectique austénite/graphite sphéroïdal est un eutectique divorcé. Il est généralement accepté que la croissance de cet eutectique débute avec la germination et la croissance des sphéroïdes dans le liquide, suivi par l'encapsulation de ces sphéroïdes dans des enveloppes d'austénite. Le schéma à la Figure 2.37 montre cette progression.

Le graphite germe et puis croît en appauvrissant le liquide en carbone dans son entourage. Ceci génère des conditions pour la germination et la croissance de l'austénite autour des sphéroïdes. Une fois l'enveloppe d'austénite formée, la croissance subséquente des sphéroïdes ne peut se faire que par diffusion du carbone à partir du liquide par la couche d'austénite solide vers les sphéroïdes [76]. Le graphite sphéroïdal n'est pas parfaitement sphérique. En fonction du taux de refroidissement et de la composition chimique, une déviation significative d'une forme de sphère peut être obtenue.

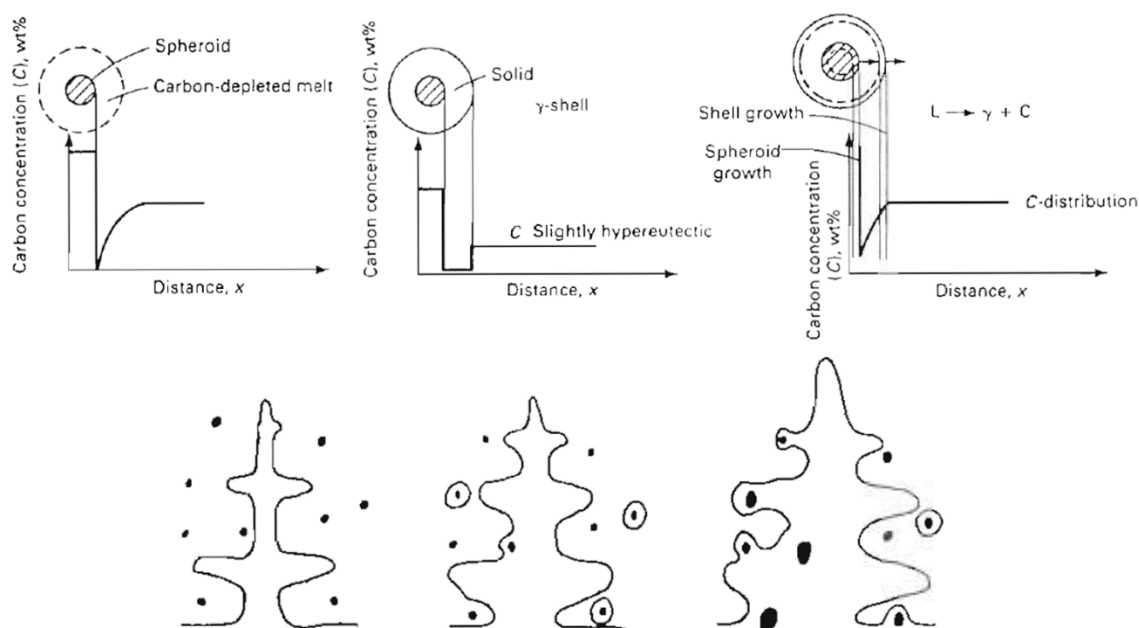


Figure 2.37 : Croissance isotherme du graphite sphéroïdal dans une enveloppe d'austénite et progression de la croissance de l'eutectique [100].

2.2.6 Changements morphologiques du graphite

Les sections précédentes montrent bien que les différentes morphologies du graphite dans les fontes peuvent être assez variées et que plusieurs éléments viennent modifier l'allure du graphite et donc les propriétés des pièces coulées. Cette section présente quelques-unes des théories les plus importantes qui tentent d'expliquer ces différentes morphologies du graphite. Une branche majeure de l'étude du graphite dans les fontes est celle de l'explication de l'origine de la transformation du graphite lamellaire en graphite nodulaire par l'ajout de magnésium. En effet, plusieurs théories ont été élaborées au cours des années, considérant que l'étude de fontes coulées/moulées est assez ancienne et que la fonte ductile fut découverte dans les années 1940 [101]. Malgré tous ces efforts, un consensus sur les mécanismes de formation du graphite nodulaire n'a toujours pas été atteint. Les observations présentées au Chapitre 6 de cette thèse apportent des évidences supplémentaires de l'effet d'un traitement au magnésium sur la structure du graphite nodulaire, ce qui pourra éventuellement contribuer à une théorie plus complète de la morphologie du graphite dans les fontes.

2.2.6.1 Croissance du graphite lamellaire

Dans des conditions d'équilibre, la loi de Gibbs-Curie-Wulff stipule que pour les phases cristallines, plus l'énergie de surface d'un plan est grande, moins la vitesse de croissance dans la direction normale à cette face est élevée [102]. Selon la règle de Bravais, le taux de croissance dans la direction normale à un plan est inversement proportionnel à la densité surfacique des atomes de ce plan [76]. Donc, dans des conditions d'équilibre, les plans cristallographiques ayant les plus grandes densités surfaciques auront les taux de croissance normaux les plus faibles. Cela implique que dans le cas du graphite, les faces des plans $\{10\bar{1}0\}$ croîtront plus rapidement que le plan basal, résultant donc en une croissance dans la direction « a » du graphite plus favorable que dans la direction « c ». Le cas du graphite lamellaire des fontes grises représente bien cette différence intrinsèque des taux de croissance plus élevés selon les plans les moins denses.

La Figure 2.38 présente des photos optiques d'un flocon de graphite provenant d'un alliage eutectique Ni-C. L'étude des alliages Ni-C et Co-C est utile à la compréhension de la structure du graphite puisque ces alliages, tout comme pour les fontes, forment du graphite lors de la

solidification, mais sont moins susceptibles à la formation de carbures. On remarque que les deux côtés du flocon (bordés par les plans basaux) n'ont pas le même aspect. Chacun des côtés du flocon montre la présence de petites marques qui ne sont pas continues dans la section du flocon, organisées en couches et en terrasses décrivant une structure laminée parallèle à la surface du flocon. Une analyse plus détaillée au microscope électronique en transmission (MET) montre qu'il s'agit de macles selon des axes qui sont dans le plan basal des feuillets de graphite [43]. De plus, les flocons semblent contenir des défauts de rotation des feuillets selon l'axe « c » du graphite [103]. Des clichés de diffraction ont montré que les rotations préférentielles selon l'axe « c » correspondent à des angles de 13.2° , 21.8° et 27.8° selon la position symétrique de 60° . Ces angles ne sont pas directement reliés à la symétrie hexagonale des plans basaux du graphite, mais correspondraient à des configurations dans lesquelles les atomes de carbone ont de grandes densités de sites ayant des coordinations similaires, ce qui produit des motifs d'interférences de Moiré. Ces motifs correspondent à des configurations de basses énergies et peuvent donc être relativement stables [104].

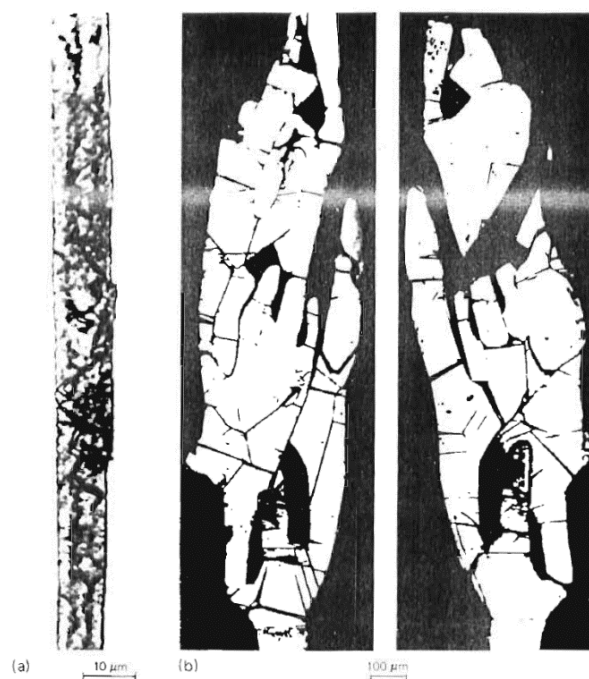


Figure 2.38 : Photos optiques a) d'une section transversale d'un flocon de graphite et b) les deux côtés d'un même flocon de graphite venant d'un alliage eutectique Ni-C [43].

Double et Hellawell [43] ont aussi observé deux configurations de macles à plusieurs reprises au MET, une faisant intervenir un angle de $20^{\circ}48'$ selon la famille d'axe $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et l'autre à un angle de $35^{\circ}12'$ selon la famille d'axe $\langle \bar{2}110 \rangle$. Les défauts observés dans les flocons de graphite peuvent expliquer comment ces flocons sont capables de croître d'une façon quasi continue dans le long du plan basal et avoir aussi une certaine liberté pour changer d'orientation lors de leur croissance. Les fautes de rotation permettent une croissance selon la direction de forte densité atomique tout en permettant aussi une ramification dans de multiples directions, alors que la flexion des flocons à l'extérieur de leur plan est accomplie par la formation de joints de macle/inclinaison [43].

La croissance dans la direction « a » semble être la plus favorable d'un point de vue énergétique, mais comment expliquer l'épaississement des lamelles, et donc une certaine croissance dans la direction « c »? Les différentes études de la structure du graphite des fontes grises et ductiles semblent indiquer que la présence de S et d'O dans le liquide est un facteur nécessaire à la formation de graphite lamellaire. Franklin et Stark [105] ont détecté par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) que le soufre et l'oxygène se retrouvent principalement aux interface graphite/matrice, mais que l'oxygène semble aussi être présent à l'intérieur des flocons de graphite. Park et Verhoeven [57] ont aussi déterminé par des analyses en microscopie Auger que l'interface entre le fer et les lamelles de graphite est recouverte d'une couche de S en plus de la présence d'O (voir la Figure 2.39). Par contre, ils n'ont pas détecté la présence de S et d'O dans le graphite. Selon les observations de Park et Verhoeven, l'oxygène, contrairement au soufre, ne ségrégue pas à l'interface solide/liquide, mais plutôt à l'interface graphite/fer solide lors du refroidissement. Basé sur des observations similaires en microscopie Auger par Johnson [106], Double et Hellawell [107] ont imaginé un mécanisme de l'action des impuretés sur la croissance du graphite dans la direction « c ». Comme les faces prismatiques du graphite (direction « a ») sont plus énergétiques, l'adsorption des impuretés y est donc plus probable que sur le plan basal. L'introduction de ces impuretés dans le réseau du graphite semble être un événement relativement rare, le S et l'O n'ayant pas été détectés dans le graphite par les analyses Auger. Ainsi, la modification du réseau cristallin du graphite se fait localement à l'occasion, mais la structure à longue distance n'est pas complètement changée. L'accumulation d'impuretés, notamment le S, sur les bords du flocon est alors distribuée entre le métal liquide et le plan basal du graphite, alors que la croissance principale se poursuit selon l'axe « a ». L'introduction

aléatoire des impuretés et des défauts dans le réseau du graphite favorise donc localement la croissance selon l'axe « c » qui, une fois un nouveau plan entamé, peut à son tour croître dans la direction « a » au-dessus du plan initial formant ainsi l'épaississement des flocons de graphite. Basé sur cette description, un mécanisme possible de croissance dans la direction « c » semble donc être par la présence de dislocations vis ou par germination 2D sur les feuillets de graphite [108]. De plus, Muhmond *et al.* [109] ont montré par des calculs de dynamique moléculaire que l'incorporation d'impuretés dans le réseau du graphite, telles que le S, permet d'étendre la croissance dans la direction « c » (voir la Figure 2.40). La présence de défauts dans les feuillets de graphite (ex : structure pentagonale ou heptagonale) auront aussi cet effet [110].

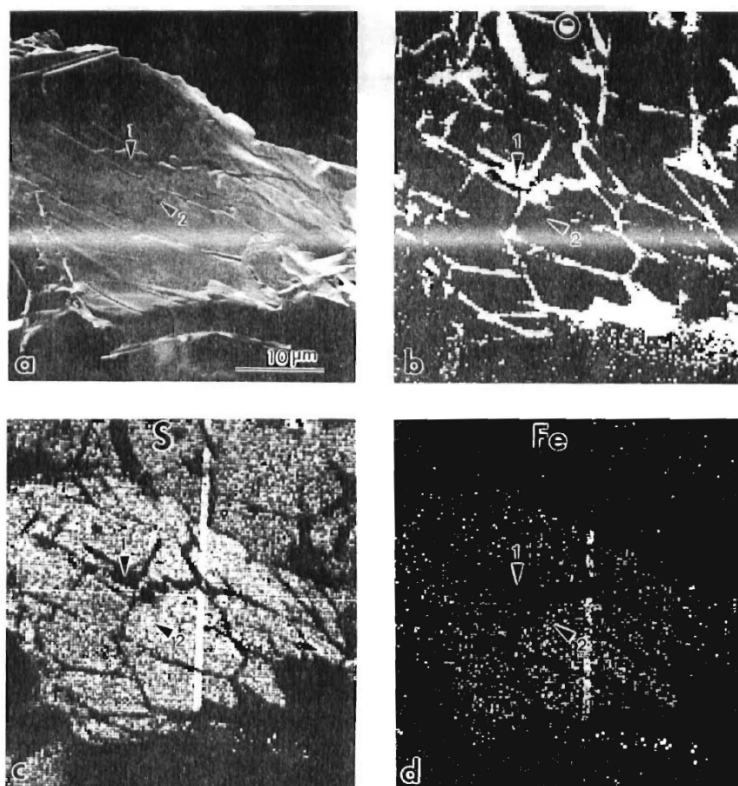


Figure 2.39 : Cartographies Auger d'un faciès de rupture d'une fonte grise contenant 0.02 %m S. Les cartographies ont été acquises sur la partie ferreuse d'une interface fer/graphite, a) image en électrons secondaires, b) oxygène, c) soufre et d) fer [57].

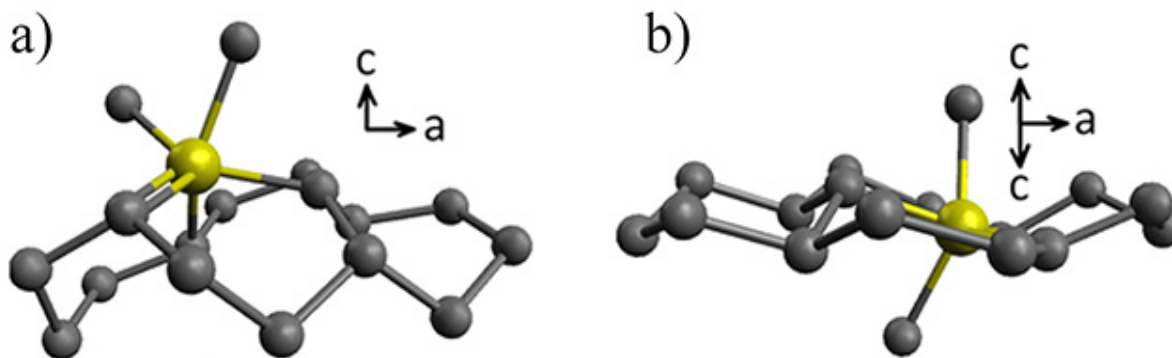


Figure 2.40 : Deux simulations par calculs de dynamique moléculaire de l'incorporation d'un atome de soufre dans le réseau cristallin du graphite, a) configuration 1 (énergie de liaison de 869.7 kJ/mol) et b) configuration 2 (énergie de liaison de 955.9 kJ/mol) [109].

2.2.6.2 Conditions favorisant la formation du graphite sphéroïdal

Quels sont les mécanismes qui permettent la transformation du graphite lamellaire, typiquement rencontré dans les fontes grises, en graphite sphéroïdal? Différentes explications et théories ont été proposées et certaines d'entre elles sont revues dans cette section. D'abord, mentionnons que la transformation de lamellaire à sphéroïdal la plus marquée est obtenue par l'ajout de magnésium au liquide, typiquement de 0.1 à 0.2 %m (qui dépend du calcul du recouvrement discuté à la section 2.2.4.2). Le cérium est un autre élément pouvant favoriser la formation de graphite sphéroïdal [111]. Une courbure progressive des précipités de graphite a aussi été observée avec une augmentation de la pureté [112], [113], sans ajout de magnésium ou de cérium (voir la Figure 2.41). Ainsi, une explication plus générale de la formation de graphite nodulaire doit tenir compte de ces différents aspects pour être en accord avec les données expérimentales. Voici quelques théories de la formation du graphite nodulaire dans les fontes, incluant aussi des hypothèses sur les modes de croissance possibles de ce graphite.

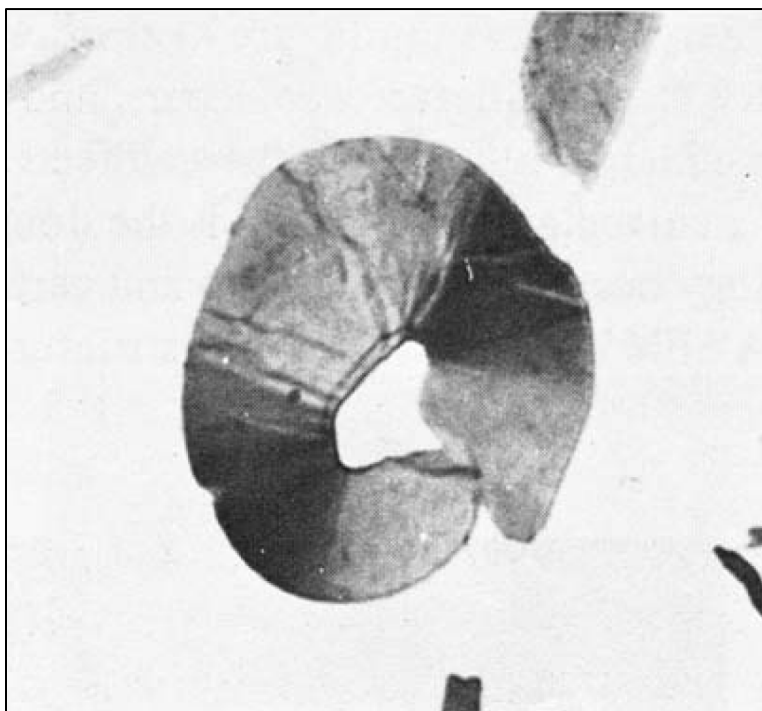


Figure 2.41 : Micrographie optique polarisée d'un cristal de graphite en forme de beigne observé dans une fonte de haute pureté contenant 3 %m C et 2 %m Si [114].

L'observation de secteurs coniques par lumière polarisée sur une section polie de graphite nodulaire est à l'origine du concept de sphérulites [115]. Ces sphérulites sont pensées être des cristaux distincts émanant d'un point commun de germination et qui vont croître simultanément pour former le graphite nodulaire (voir une schématisation à la Figure 2.42). Un des premiers mécanismes de l'effet du Mg sur le changement du mode de croissance qui génère les sphérulites a été proposé par Minkoff [116] et stipule que le magnésium sera adsorbé sur les faces du graphite, ce qui entravera le développement de dislocations vis provoquant la formation de branches donnant lieu aux sphérulites. Il n'y a pas de preuve expérimentale que le Mg est adsorbé sur les faces du graphite et considérant les observations de la croissance de cristaux courbés dans des fontes de haute pureté, le mécanisme proposé par Minkoff ne permet pas d'expliquer la formation du graphite nodulaire. Double et Hellawell [117] ont proposé le concept de croissance du graphite par hélice conique pour expliquer l'allure des différentes morphologies du graphite qu'ils ont observé, mais n'ont pas donné d'explication quant au traitement au Mg qui permet d'obtenir cette morphologie. Une schématisation des sphérulites ayant crû par hélice conique

pour donner du graphite nodulaire est présentée à la Figure 2.42. Sadocha et Gruzleski [112] ont proposé un mécanisme pour expliquer la courbure des plans de graphite observée dans les fontes de haute pureté. Leur hypothèse est que les impuretés empêchent la formation de défauts tels que les macles et les joints et que la courbure des plans de graphite est son mode de croissance « naturel ». Par exemple, les impuretés vont limiter le mouvement des dislocations ou, en se liant chimiquement aux feuillets de graphite, vont limiter l'habilité du graphite à se courber. Mais des preuves expérimentales de ces mécanismes n'ont pas été présentées.

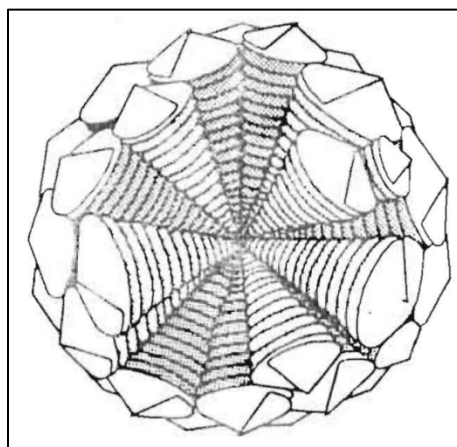


Figure 2.42 : Schématisation de la structure du graphite nodulaire constitué de sphérulites individuelles ayant germé à partir d'un point commun [43].

2.2.6.2.1 Impuretés de soufre

L'effet des impuretés sur la tension de surface du liquide comme facteur important de la morphologie du graphite a été considéré très tôt après la découverte de la fonte ductile [118]. Différentes techniques de mesure des tensions de surfaces et énergies d'interface liquide/graphite existent, mais la plus utilisée pour les métaux liquides est la technique de la goutte sessile (« sessile drop ») [119]. Le principe de cette technique est qu'en plaçant une goutte de liquide de l'alliage étudié (par exemple une fonte) sur une surface pour laquelle on connaît son énergie de surface (énergie solide/gaz, γ_{SG}), par exemple un substrat de graphite, la forme de la goutte permettra de calculer la tension de surface du liquide (aussi désigné comme l'énergie de surface liquide/gaz, γ_{LG}). Ensuite, avec l'angle de contact (θ_c) que fait la goutte avec la surface solide et

en utilisant l'équation de Young (voir l'équation 2.6), l'énergie d'interface solide/liquide (γ_{SL}) peut être calculée.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C \quad (\text{Équation 2.6})$$

Parmi les premiers auteurs à avoir traité de l'effet de la tension de surface sur la morphologie du graphite, Gruetterie et Marincek [118] et Kozakevitch *et al.* [120] ont émis comme hypothèse que le S et l'O dissous dans la fonte liquide abaissent la tension de surface des fontes et jouent un rôle sur la morphologie du graphite. Kozakevitch *et al.* ont trouvé que les valeurs des tensions de surface des fontes nodulaires traitée au Mg étudiées étaient en moyenne de 1338 dyne/cm (1.34 N/m) pour des valeurs en soufre assez faibles (variant entre 0.002 et 0.006 %m S). Par contre, ils ont aussi analysé une fonte non traitée au Mg et n'ayant pas de graphite nodulaire qui contenait 0.008 %m S qui avait une tension de surface de 1148 dyne/cm (1.15 N/m). Kozakevitch *et al.* ont conclu que bien que le soufre ait un effet significatif sur la tension de surface et certainement sur la morphologie du graphite, cette faible différence en soufre ne pouvait pas à elle seule expliquer la formation de graphite nodulaire et qu'il est plus probable que l'adsorption inégale de soufre sur les différentes faces du graphite influence les vitesses de croissance du graphite dans différentes directions. D'autres ont aussi conclu que les impuretés avaient un effet sur la tension de surface des fontes et sur la morphologie du graphite. Pour Sawyer et Wallace [121], trois énergies d'interface sont importantes pour la détermination de la morphologie du graphite soit, en leurs termes, l'énergie graphite « c »/matrice, graphite/graphite et graphite « a »/matrice. Ils ont conclu que le graphite nodulaire pouvait être obtenu pour des gammes limitées des trois énergies d'interface et que le graphite nodulaire pouvait redevenir instable si une ou plusieurs des trois énergies d'interface était trop grande. Par contre, leurs hypothèses de l'absorption d'impuretés (principalement Sb, Pb, Ti, Te, Bi, S et O) aux interfaces fer/graphite ainsi que leurs valeurs des énergies d'interface manquent de support expérimental. Selcuk et Kirkwood [111] ont investigué le rôle de l'énergie de surface sur la morphologie du graphite dans des fontes traitées au Mg et au Ce à l'aide de la technique de la goutte sessile effectuée sous vide. Ils ont remarqué une diminution de l'énergie de surface dans le temps de la fonte traitée au magnésium. La valeur initiale (0 minute) de l'énergie de surface était d'environ 1500 mN/m pour 0.038 %m Mg et 60 minutes plus tard, l'énergie de surface avait diminué à environ 1150 mN/m pour une valeur inférieure à 0.01 %m Mg. Une baisse de l'énergie d'interface liquide/graphite a aussi été

observée. Ils ont expliqué cette baisse de l'énergie de surface et d'interface dans le temps par la décomposition des sulfures et l'évaporation du magnésium. Les sulfures, une fois décomposés, retournent le soufre en solution et celui-ci peut alors se retrouver aux interfaces liquide/graphite, ce qui favorise la formation de graphite lamellaire. McSwain et Bates [122] ont évalué la relation entre les énergies de surface et d'interface graphite/liquide en considérant l'orientation cristalline du substrat de graphite. Ils ont conclu que l'effet d'un traitement au magnésium augmentait significativement plus l'énergie d'interface graphite « a »/liquide que graphite « c »/liquide. En effet, les mesures effectuées à 1200 °C montrent qu'un traitement au magnésium permet d'augmenter l'énergie d'interface liquide/graphite de 1270 à 1460 mN/m pour le plan basal (« c ») et de 846 à 1721 mN/m pour le plan prismatique (« a ») comparativement à une fonte sans magnésium. Il semble donc que le soufre s'adsorbe préférentiellement sur les plans prismatiques du graphite. Basé sur ces valeurs, ils ont émis l'hypothèse que l'effet de cette augmentation de l'énergie d'interface est favorable à un mode de croissance du graphite selon l'axe « c », ce qui expliquerait la transformation du graphite lamellaire à nodulaire.

Les expériences de goutte sessile sont généralement menées à l'aide de petits échantillons usinés à partir de pièces plus larges ayant été préalablement coulées. Ainsi, pour les fontes ductiles, le traitement au magnésium n'a pas été effectué lors des expériences de goutte sessile, ce qui pourrait générer de la variabilité sur les valeurs mesurées. De plus, la taille des échantillons, leur chimie (surtout les éléments en trace non mesurés), l'atmosphère dans le four (sous vide ou gaz inerte), l'orientation des plans du substrat ainsi que la température maximale de l'essai et le taux de chauffe peuvent avoir influencé les valeurs absolues des énergies de surface et d'interface. Cependant, d'une façon comparative, il est clair que la présence de soufre abaisse les énergies de surface et d'interface, ce qui pourrait expliquer les changements morphologiques du graphite dans les fontes. D'ailleurs, l'effet du soufre sur la tension de surface n'a pas seulement été observé dans les fontes (alliage Fe-C-Si), mais aussi dans d'autres matériaux comme les alliages Fe-C (sans Si) [123] et les aciers inoxydables [124].

2.2.6.2.2 *Impuretés d'oxygène*

L'oxygène est aussi souvent cité comme étant un élément responsable de la transformation du graphite nodulaire en graphite lamellaire [125]. La mesure de l'activité de l'oxygène dans la fonte

liquide avant la coulée a été identifiée comme un bon indicateur de la morphologie du graphite qui sera obtenue et qui est plus précis que la quantité de magnésium résiduel [126]. De plus, industriellement, la mesure de l'activité de l'oxygène est beaucoup plus rapide et se fait avant la coulée, laissant ainsi l'option de pouvoir ajuster la chimie en temps réel. L'oxygène dans les fontes peut être présent sous deux formes, soit en solution ou lié chimiquement sous forme d'oxyde. L'oxygène en solution ne peut pas être mesuré directement, il s'agit plutôt d'une mesure d'activité. La teneur en oxygène dissous est alors obtenue par calcul en considérant les éléments présents dans le liquide et principalement les coefficients d'interaction. La solubilité de l'oxygène dans la fonte liquide est fonction des éléments en présence et de la température. Par exemple, prenons le cas de l'oxyde de silicium. La réaction d'équilibre est donnée par l'équation 2.7 qui indique que le silicium et l'oxygène en solution peuvent se combiner pour former du SiO₂ solide.



En prenant l'équation du changement de l'énergie de Gibbs de l'équation 2.7, et en considérant que la variation d'énergie de Gibbs est 0 à l'équilibre, il est possible d'obtenir la variation de l'activité d'oxygène en fonction des activités des autres composants. En substituant les activités pour la concentration de l'élément multipliée par son coefficient d'interaction, il est possible d'obtenir une équation qui représente la variation de l'activité de l'oxygène en fonction de la température (voir la forme de l'équation 2.8, où la constante C change en fonction des éléments en présence) [126].

$$\log a_o = \text{coefficient} \frac{1}{T} + C \quad (\text{Équation 2.8})$$

Comme l'activité de l'oxygène change significativement avec la température, les mesures expérimentales sont la plupart du temps recalculées pour une même température de référence (par exemple à 1420 °C dans l'article de Mampaey *et al.* [126]). Dans le cas des fontes ductiles, le traitement au magnésium change la réaction d'oxydation pour celle où le magnésium en solution est maintenant l'élément qui réagit avec l'oxygène dissous pour former du MgO solide. Cependant, les valeurs calculées théoriquement sont largement inférieures aux valeurs mesurées. Par exemple, pour une teneur en magnésium dissous de 0.05 %m, la quantité d'oxygène en

solution calculée à 1420 °C est de 0.008 ppm, alors que la valeur mesurée est plutôt de 0.04 ppm [126]. Mampaey *et al.* expliquent cette différence par le fait que ces calculs sont valides pour un équilibre entre des composants purs et présents en quantités suffisantes, ce qui n'est possiblement pas le cas expérimentalement. Leurs mesures ont montré que la fonte, avant le traitement au magnésium, contient environ 0.7 ppm d'oxygène en solution en équilibre avec le SiO₂ (voir l'équilibre de l'équation 2.7). Ils ont aussi déterminé que l'activité réelle du MgO semble être d'environ 0.3 et n'est pas constante puisque celui-ci peut se décomposer dans le temps, laissant alors le magnésium s'évaporer et l'oxygène retourner en solution. Il est aussi important de noter que selon Mampaey *et al.* [126], la réaction de l'oxygène dissous avec le carbone en solution pour former du CO gazeux est théoriquement possible, mais qu'expérimentalement, le taux de réaction semble être trop faible, ce qui explique la relativement grande quantité d'oxygène en solution mesurée. La Figure 2.43 présente l'évolution dans le temps des propriétés mécaniques, de l'activité de l'oxygène (recalculée à 1420 °C) et de la morphologie du graphite obtenue après la coulée (% nodularité) d'une fonte hypereutectique traitée au magnésium. On constate une forte corrélation entre la nodularité et l'activité de l'oxygène.

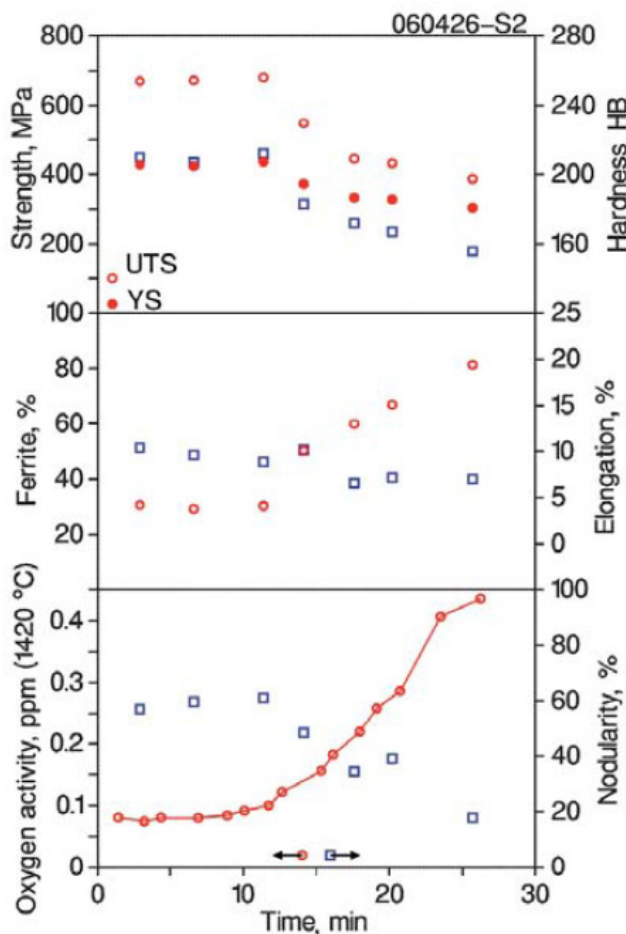


Figure 2.43 : Propriétés mécaniques, activité de l'oxygène (à 1420 °C) et nodularité (%) en fonction du temps après un traitement au magnésium d'une fonte contenant 3.51 %m C, 2.44 %m Si, 0.024 %m Mn, 0.008 %m S, 0.43 %m Cu, 0.711 %m Ni et 0.042 %m Mg (la valeur en magnésium la plus élevée mesurée après la coulée) [126].

Il est reconnu qu'une trop grande quantité de magnésium ajouté affectera la nodularité [2]. Mampaey *et al.* [127] ont aussi observé ce phénomène. En effet, une très grande quantité de magnésium ajouté abaisse fortement l'activité de l'oxygène, mais diminue la nodularité (voir la Figure 2.44). Ils émettent comme hypothèse que la présence d'inclusions non métalliques riches en magnésium pourrait être à l'origine de cette diminution de la nodularité. Par contre, aucune observation expérimentale n'a été présentée. Les travaux de Mampaey *et al.* [127] ont aussi

montré que la gamme d'activité de l'oxygène pour obtenir une grande nodularité est plus large si la teneur en soufre de la fonte est plus basse.

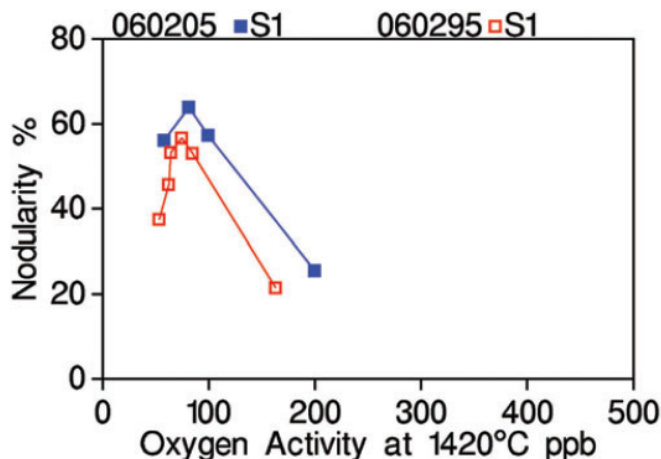


Figure 2.44 : Nodularité du graphite en fonction de l'activité de l'oxygène pour deux fontes hypereutectiques traitées au magnésium ayant des chimies légèrement différentes. Une faible activité de l'oxygène est obtenue pour de grande quantité de magnésium [127].

2.2.6.2.3 Rôle des bifilms sur la morphologie du graphite

La section 2.1 a introduit le concept des bifilms et leur rôle probable sur les propriétés de différents alliages métalliques coulés. Le concept des bifilms fut aussi utilisé pour expliquer les différentes morphologies du graphite que l'on retrouve dans les fontes [23]. L'article présenté au Chapitre 4 présente les premières observations directes des bifilms, venant fortement appuyer la théorie proposée par Campbell [7]. De plus, il s'avère que ces observations ont été réalisées à l'aide d'une poudre de fonte hypereutectique dans laquelle les bifilms se retrouvent au centre des nodules de graphite primaire. Ceci vient appuyer le mécanisme de l'effet des bifilms sur la morphologie du graphite proposé par Campbell [23]. Par contre, nous verrons que l'article présenté au Chapitre 6 apporte de nouvelles observations de l'effet du magnésium sur la morphologie du graphite et propose une nouvelle explication de l'effet du magnésium sur la présence de bifilms dans les fontes.

Pour Campbell, les fontes grises contiennent une grande population de bifilms (principalement de SiO_2) provenant de l'oxydation de la surface du bain liquide et de l'entraînement de ces oxydes par les turbulences de surface lors de la coulée. Dans les fontes grises, il est proposé que ces bifilms de SiO_2 agissent probablement comme substrat pour la formation des germes favorables à la germination du graphite. Ainsi, lorsque la température du liquide commence à baisser et atteint la température de formation du graphite, celui-ci germera sur les germes présents sur les bifilms (ex : MnS). Le graphite, lors de sa croissance subséquente, utilisera les bifilms comme substrat. La croissance dans la direction « a » du graphite forcera aussi le redressement des bifilms. La Figure 2.45 présente une schématisation de la formation du graphite lamellaire dans les fontes grises en présence de bifilms selon Campbell.

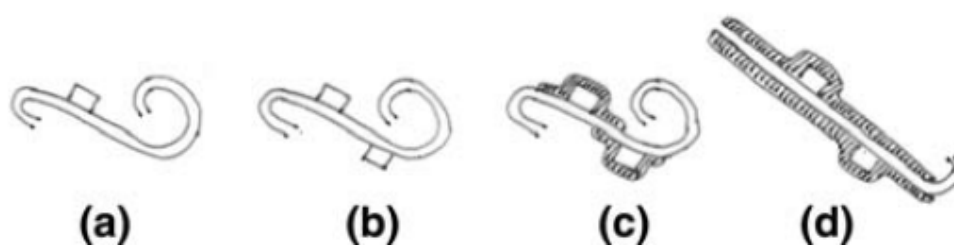


Figure 2.45 : Formation du graphite lamellaire dans les fontes grises en présence de bifilms, a) formation sur le bifilm du germe servant à la germination du graphite (ex : MnS), b) formation additionnelle de germes sur les bifilms lors de l'inoculation, c) germination du graphite sur les germes présents sur les bifilms, d) croissance du graphite provoquant le redressement des bifilms [23].

Campbell [23] affirme que l'effet d'un traitement au magnésium permet la réaction de celui-ci avec les bifilms de SiO_2 en suspension dans la fonte liquide. En effet, le magnésium réagira avec le SiO_2 pour former du MgO et du silicium qui retournera en solution. Le magnésium agit donc comme un destructeur de bifilm, laissant ainsi en suspension des oxydes (MgO) ayant une morphologie plus compacte et fermée qu'un bifilm. La Figure 2.46 présente une schématisation de l'effet du magnésium sur la formation de graphite nodulaire. Lorsque la quantité de magnésium ajouté au liquide est limitée, du graphite vermiculaire est formé. Campbell explique

ce phénomène par le fait qu'une fraction des bifilms de SiO_2 ne sera pas détruite par le magnésium, laissant alors une section des germes couverte par les bifilms, rendant cette partie inactive pour la germination du graphite. La Figure 2.47 présente le mécanisme de formation du graphite vermiculaire proposé par Campbell.

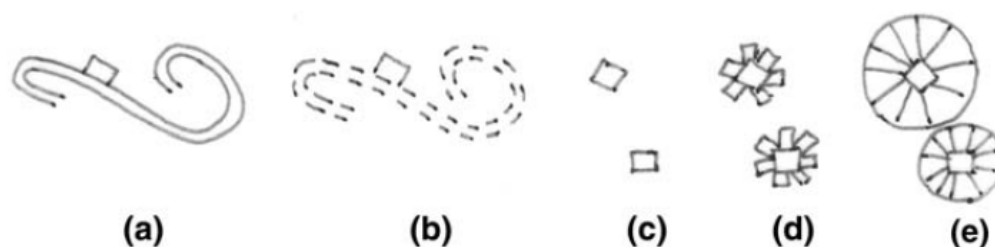


Figure 2.46 : Effet d'un traitement au magnésium sur la présence de bifilms dans une fonte ductile, a) présence de bifilms avant le traitement au magnésium, b et c) destruction des bifilms de SiO_2 par le magnésium, laissant alors les germes pour le graphite en suspension dans le liquide et du silicium en solution, c) germination du graphite à plusieurs endroits sur la surface des germes et e) croissance des sphéroïdes de graphite [23].

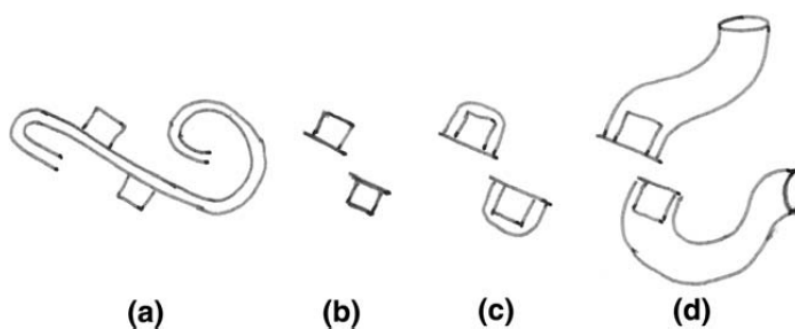


Figure 2.47 : Formation du graphite vermiculaire dans une fonte traitée avec une quantité limitée de magnésium, a) présence de bifilms avant le traitement au magnésium, b) élimination de la majeure partie des bifilms, sauf celle attachée aux germes pour le graphite, c) germination du graphite sur les sections des germes qui sont exposées au liquide lors de l'inoculation et d) croissance du graphite unidirectionnellement [23].

L'article présenté au Chapitre 4 présente des preuves de la présence de bifilms de SiO_2 dans une poudre de fonte grise hypereutectique et ayant agi comme substrat pour la croissance du graphite primaire, ce qui donne une certaine crédibilité à la théorie de Campbell. Par contre, les preuves présentées par Campbell [23] pour supporter ses hypothèses sur les mécanismes de l'action des bifilms sur la croissance des différents types de graphite dans les fontes sont faibles. Campbell semble affirmer que la croissance du graphite lamellaire dans les fontes grises se fait dans la direction « a » et que le graphite redressera les bifilms lors de la croissance (les bifilms ont donc une certaine flexibilité dans le liquide puisqu'ils ont une épaisseur de quelques nanomètres et sont soumis à des conditions de températures élevées). Selon la théorie de Campbell, la croissance du graphite dicte donc la morphologie lamellaire macroscopique pouvant être observée après la solidification et pas nécessairement l'inverse. Par contre, en l'absence de bifilms (par l'action du magnésium), le graphite croît sous forme de nodule. Si la croissance du graphite dicte la morphologie des fontes grises, pourquoi est-ce différent en l'absence de bifilms? Campbell n'offre pas la réponse à cette question. Son modèle de la croissance du graphite vermiculaire stipule que la majeure partie des bifilms est détruite par le magnésium, sauf les parties où des germes leur sont attachés. Qu'elle est la raison spécifique de la non-destruction des bifilms en contact avec les germes? Ici aussi, Campbell n'offre pas d'explication valable.

2.2.6.2.4 Théories et observations plus récentes de la croissance du graphite primaire dans les solutions métalliques

Récemment, au cours des trois à quatre dernières années, plusieurs auteurs ont publié de nouvelles observations et ont proposé de nouveaux mécanismes de la croissance du graphite dans les solutions métalliques, notamment dans les fontes (alliages Fe-Si-C), les alliages Fe-C et les alliages Ni-C. Amini et Abbaschian [128] ont étudié l'effet du taux de solidification sur la morphologie du graphite dans des alliages Ni-C de haute pureté par des expériences de refroidissement en lévitation électromagnétique. Ils ont montré que les différents taux de croissance selon les directions « c » et « a » du graphite étaient influencés par la vitesse de solidification et le degré de sursaturation. Pour de faibles vitesses de solidification, les plans basal et prismatique du graphite sont facettés et la croissance se produit par germination 2D et migration des atomes de carbone vers les rebords du graphite. En augmentant le taux de

refroidissement (et donc le niveau de sursaturation), il y aura atteinte d'une valeur critique où l'interface pourra croître en continu, contrôlée par un mécanisme de diffusion du carbone, donnant alors du graphite nodulaire. L'effet des différents taux de sursaturation (taux de croissance) sur la morphologie du graphite est présenté à la Figure 2.48. La Figure 2.49 présente les microstructures d'un même alliage de nickel ayant subi des taux de refroidissement différents. On remarque bien la morphologie plus sphérique de l'alliage refroidi plus rapidement.

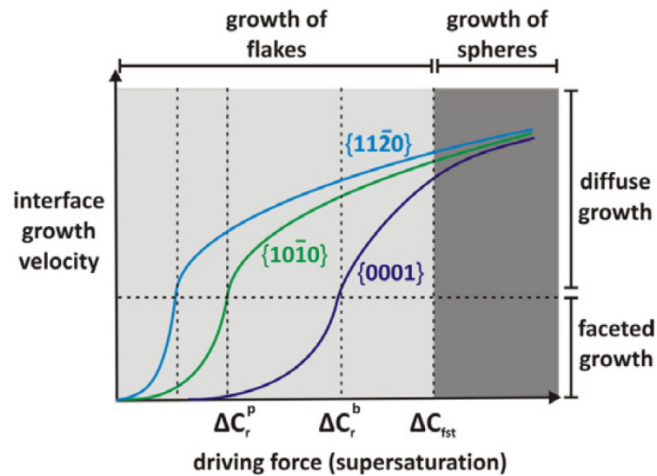


Figure 2.48 : Taux de croissance qualitatifs de différentes interfaces graphite/liquide en fonction de la sursaturation (taux de refroidissement); ΔC_r^b et ΔC_r^p sont les sursaturations nécessaires pour les transitions de rugosité cinétiques pour les interfaces basales et prismatiques respectivement, ΔC_{fst} est la sursaturations nécessaire pour le changement de la morphologie lamellaire à sphéroïdale [128].

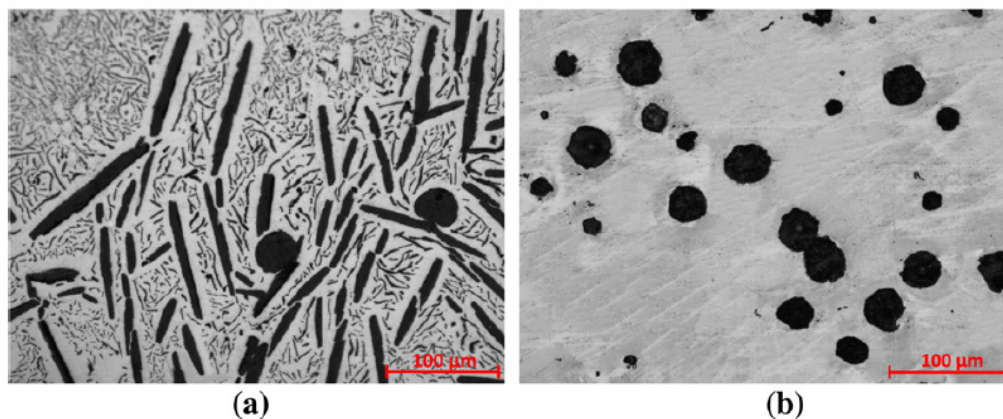


Figure 2.49 : Microstructures d'un alliage Ni - 3 %m C a) refroidi à 40 K/s et b) trempé à l'huile (taux de refroidissement plus rapide qu'en a), mais la valeur numérique n'a pas été donnée [128].

Amini et Abbaschian ont effectué des observations détaillées des nodules de graphite et ont proposé que différents mécanismes puissent être actifs en fonction de l'étape de croissance du graphite lors de la solidification. Pour des taux de refroidissement rapides, les deux interfaces croissent rapidement et la probabilité de formation de défauts dans le graphite est grande (étape 1 de la Figure 2.50). Une fois que le graphite a atteint une certaine taille, le taux de croissance diminue et les interfaces deviennent moins rugueuses et commencent à former des facettes légèrement courbées. À cette étape, la probabilité de former des défauts dans le graphite est aussi relativement élevée puisque ces facettes doivent se conformer à la morphologie déjà présente du nodule de graphite. Plusieurs facettes à la surface du nodule de l'étape 1 finiront par se rencontrer en cours de croissance. À partir de ces joints, de nouvelles marches pourront se développer et croître circonférentiellement sur la surface du nodule, produisant alors un style en feuille de chou (étape 2 de la Figure 2.50). Une fois que la sursaturation est largement diminuée, des piliers de graphite se formeront et pourront croître radialement, indépendamment les uns des autres, à la surface du nodule (étape 3 de la Figure 2.50). À cette étape, en fonction des conditions locales de croissance, du graphite lamellaire pourrait alors croître à partir du graphite nodulaire.

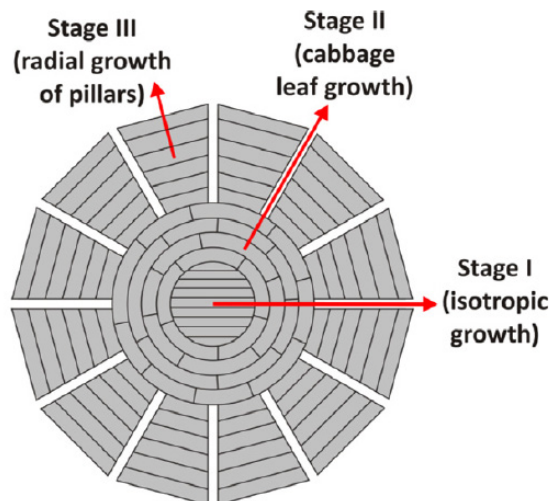


Figure 2.50 : Différentes étapes de la croissance du graphite nodulaire [128].

Les observations présentées par Amini et Abbaschian sont intéressantes et leur modèle semble pouvoir expliquer leurs résultats. Cependant, il n'est pas évident que ce modèle s'applique entièrement à la croissance du graphite dans d'autres alliages. En effet, les alliages Fe-C et les fontes auront tendance à former de la cémentite pour des taux de refroidissement très élevés, ce qui est différent des alliages Ni-C. De plus, il est clair que les impuretés (S et O) ainsi qu'un traitement au magnésium changent la morphologie du graphite, et ce pour un même taux de refroidissement. L'étude d'alliages Ni-C de hautes puretés ne permet pas de répondre aux questions concernant l'effet du S, O et Mg sur la morphologie du graphite.

Muhmond et Fredriksson [109] ont étudié l'effet de l'ajout de petites quantités de plusieurs éléments (S, F, O, N, P, B et Se) sur la morphologie du graphite dans des alliages Fe-C et Fe-C-Si. Ils ont conclu que certains de ces éléments viennent s'incorporer au réseau du graphite et changent son mode de croissance. Ils appuient leurs observations par des calculs de dynamique moléculaire qui montrent comment les plans de graphène se courbent et se lient par l'incorporation de ces éléments dans le réseau cristallin (voir par exemple la Figure 2.40 pour l'effet de l'incorporation du soufre dans le graphite). Par exemple, ils ont déterminé que l'effet du soufre sur la stabilisation du graphite lamellaire n'est pas dû au fait d'une diminution de l'énergie de surface par effet surfactant entre le graphite et le liquide, mais qu'il vient plutôt stabiliser le plan basal par des liaisons covalentes. Les calculs de dynamique moléculaire présentés dans

l'article de Muhmond et Fredriksson semblent justes, puisque le logiciel calcule l'équilibre réel de la structure créée dans l'interface utilisateur. Cependant, cela ne prouve pas que ces atomes soient effectivement incorporés à la structure du graphite lors de la solidification. Muhmond et Fredriksson ont utilisée des mesures des distances interplanaires du graphite par des images obtenues par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) similaires à celles de la Figure 2.51 pour du graphite sphéroïdal. Selon Muhmond et Fredriksson, ces images présentent des distances interplanaires du plan basal du graphite variant entre 0.426 et 0.440 nm, soit des valeurs largement supérieures à la distance théorique de 0.3354 nm. Ils expliquent que ces larges distances interplanaires témoignent d'une grande quantité de défauts dans la structure du graphite, ce qui permet la courbure des plans et donc l'obtention d'une morphologie macroscopique nodulaire. De plus, les autres images HRTEM présentées dans leur article [109] montrent aussi des distances interplanaires plus importantes que la valeur théorique et ils expliquent ces observations par la présence, dans le réseau du graphite, d'éléments étrangers comme le soufre.

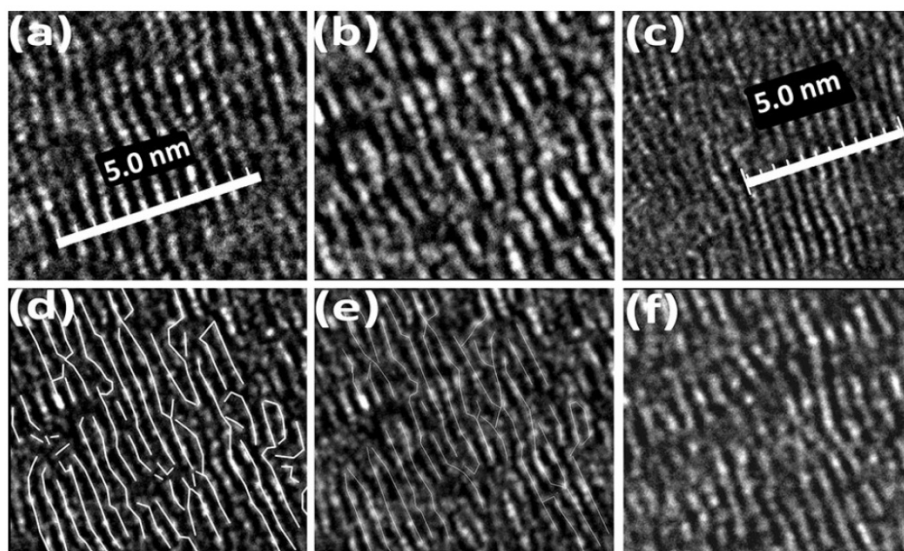


Figure 2.51 : Images HRTEM de graphite d'une fonte ductile [109].

La littérature du graphite nodulaire est vaste et plusieurs auteurs ont caractérisé les distances interplanaires du plan basal par HRTEM et aucun résultat similaire à ceux présentés à la Figure

2.51 n'a été publié [129], [130]. L'apparence des plans de graphite de la Figure 2.51 est très irrégulière et ne correspond pas à ce qui est normalement observé dans du graphite de fonte ductile. Muhmond & Fredriksson ont fourni peu de détails sur leurs méthodes expérimentales, mais il semble que les échantillons aient été soumis à un procédé d'amincissement ionique à l'argon suivant la préparation au FIB. Il s'agit d'une technique connue pour enlever la couche amorphe sur les échantillons provenant du FIB et qui normalement améliore la qualité des images. Peut-être que cette étape de préparation des échantillons a été mal exécutée et que les échantillons ont été endommagés (l'énergie des liaisons Pi (π) entre les plans basaux du graphite sont de type Van der Waals et donc de faible intensité, 7 kJ/mol [41]), ce qui expliquerait que tous leurs échantillons (incluant la référence de fonte ductile) montrent des distances interplanaires du plan basal supérieures à 0.3354 nm.

Leur suggestion que le soufre est incorporé dans la structure du graphite lors de sa croissance, ce qui changerait les distances interplanaires, est discutable. D'abord, aucune analyse chimique du graphite n'a été présentée (EDS ou EELS), ce qui aurait pu appuyer leur hypothèse. Ensuite, en s'appuyant sur la littérature sur la croissance des nanotubes de carbone, il est possible de montrer qu'au moins dans un cas de croissance de graphite en présence de soufre, celui-ci n'est pas incorporé à la structure du graphite. En effet, le soufre enrichit plutôt la surface de particules de fer agissant alors comme un catalyseur amélioré pour la croissance des nanotubes de carbone [131] (voir la Figure 2.52). Dans cette situation, le soufre n'est pas incorporé à la structure du nanotube de carbone. À noter que des nanotubes dopés au soufre existent, mais ils proviennent d'opérations secondaires faites sur des nanotubes déjà produits [132], [133].

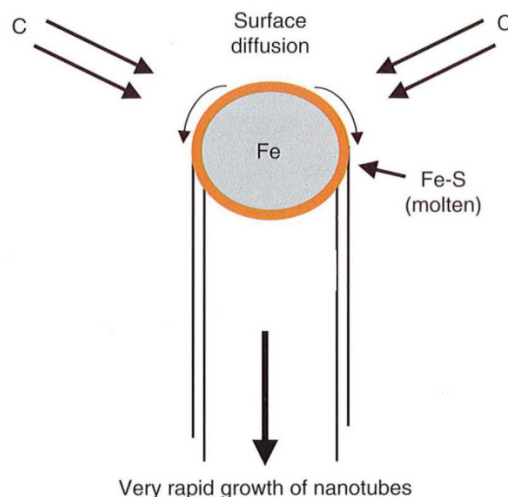


Figure 2.52 : Schématisation de la croissance favorisée des nanotubes de carbone en présence de soufre [131].

Theuwissen [134], suite à plusieurs observations au MET de différents types de graphite, a proposé que toutes les morphologies du graphite observées dans les fontes sont obtenues par différents empilements de blocs élémentaires de graphite le long de l'axe « c ». Ces blocs de graphite, obtenus par un mécanisme de germination et croissance en 2D similaire à celui proposé par Amini et Abbaschian [128], sont estimés avoir une épaisseur d'environ 10 à 100 nm et une longueur de quelques microns (K Theuwissen, Lacaze, & Laffont, 2016). La morphologie finale du graphite est associée à la présence de défauts cristallins créés durant la croissance telle que les macles, les désorientations et les fautes de rotations. Par exemple, l'étude du graphite nodulaire d'une fonte ductile a permis de déterminer que les nodules de graphite sont construits par des blocs allongés dans la direction « a » et empilés radialement dans la direction « c », formant alors des secteurs coniques [135]. Des observations par cartographie d'orientation cristallographique automatisée ont montré que plusieurs secteurs coniques émanent d'un germe hétérogène central et que ces secteurs présentent plusieurs domaines d'orientations différentes. La croissance du graphite dans un secteur ne semble pas toujours être régulière et des défauts cristallins peuvent être présents. La Figure 2.53 présente le résultat de ce genre de cartographie pour du graphite sphéroïdal. Ces résultats ont amené Theuwissen *et al.* à rejeter le modèle de croissance en hélice conique de Double et Hellawell [43] et à plutôt proposer que la formation d'une grande quantité de macles entre les différents secteurs assure l'aspect sphéroïdal. Ils stipulent que les macles sont

significativement plus présentes dans le graphite sphéroïdal que le graphite lamellaire et que le soufre et l'oxygène doivent donc limiter la formation des macles [135]. La croissance des différents secteurs à la surface du germe les amènera éventuellement en contact les uns avec les autres, générant alors inévitablement des grandes désorientations entre les secteurs coniques [136]. Des observations au MEB de nodules de graphite d'une fonte ductile obtenus par attaque chimique prolongée ont montré que la surface du graphite s'apparentait à un enroulement du type feuilles de chou (similaire au modèle de Sadocha et Gruzleski [112]). Theuwissen *et al.* considèrent que cette structure est le résultat de la croissance à l'état solide suivant la formation des enveloppes d'austénite autour des nodules de graphite [137].

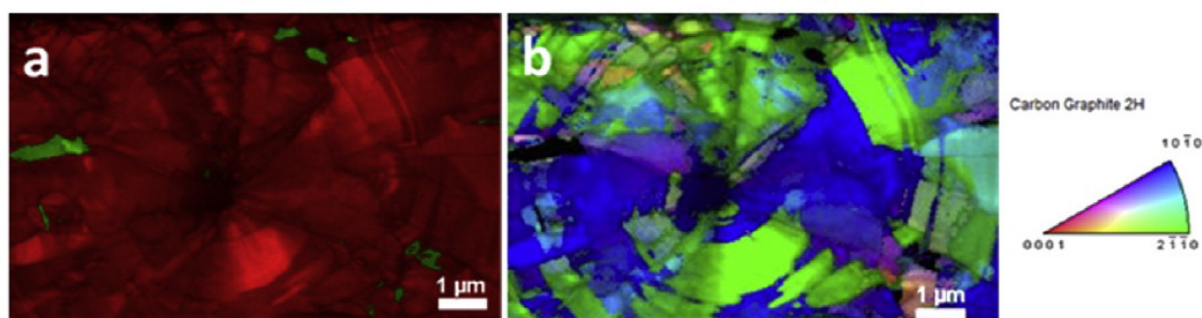


Figure 2.53 : Résultat d'une cartographie d'orientation cristallographique automatisée au MET, a) identification des phases (graphite en rouge et ferrite en vert) et b) cartographie de l'orientation cristalline projetée le long de la direction normale de l'échantillon [138].

Theuwissen a aussi étudié l'effet de différents éléments sur la morphologie du graphite dans des alliages synthétiques Fe-C-X [134]. En utilisant des matières de base de haute pureté et un creuset de graphite, il a été possible de précipiter du graphite primaire par refroidissement lent et un maintien à 1180 °C sans ajout de silicium. Ainsi, l'étude de l'effet des différents éléments sur la croissance du graphite primaire s'est réalisée dans des systèmes moins complexes que les fontes industrielles. Un des éléments d'intérêt étudié par Theuwissen est le cérium, puisque celui-ci est connu pour sa capacité à former du graphite nodulaire, tout comme le magnésium. Le magnésium n'a pas été étudié par Theuwissen, mais il avance que les mécanismes de l'effet du cérium sur la nodularité du graphite doivent être similaires à ceux du magnésium. Theuwissen a

ajouté 2 %m Ce à du fer contenant environ 4.8 %m carbone. Cette teneur en cérium est largement supérieure à ce qui est typiquement ajouté pour la production de fonte ductile (de 0.02 à 0.05 %m), puisque l'objectif était d'étudier les morphologies dégénérées du graphite telle que le graphite explosé. Deux séries d'expériences ont été réalisées, une sous air et l'autre sous vide (entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar). La morphologie du graphite de l'échantillon Fe-C-2%Ce obtenu sous air est lamellaire. Les flocons sont mêmes plus épais et moins longs que ceux obtenus sans ajout de cérium. Par contre, la morphologie du graphite de l'échantillon obtenu sous vide est celle de sphéroïdes incomplets, soit du graphite dégénéré (voir la Figure 2.54). Pour Theuwissen, cela indique que l'effet sphéroïdisant du cérium est lié à la diminution de la teneur en oxygène. Theuwissen n'a pas considéré le soufre dans son analyse, même si cet élément est souvent identifié comme un acteur important de la morphologie du graphite dans les fontes. En effet, il mentionne que les grilles utilisées pour supporter des échantillons MET sont faits de molybdène et qu'en analyses EDS, la raie Mo $L\alpha$ est convoluée avec celle du S $K\alpha$, rendant ainsi la détection du soufre impossible. De plus, il assume que la pureté de ses échantillons est assez grande et que le soufre ne devrait pas être présent.

Le cérium est un élément qui réagit fortement avec l'oxygène pour former des oxydes (par exemple, CeO, CeO₂ et/ou Ce₂O₃) et des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont montré de nombreuses inclusions riches en cérium et oxygène dans la matrice et le graphite explosé [134]. Theuwissen a observé un secteur de graphite dégénéré au MET et il semble que le contour de ce secteur ait une structure cristalline différente de celle du centre (voir la Figure 2.55). Basé sur ces observations, Theuwissen [134] a proposé un mécanisme de l'action de cérium sur la morphologie du graphite qui est résumé à la Figure 2.56.

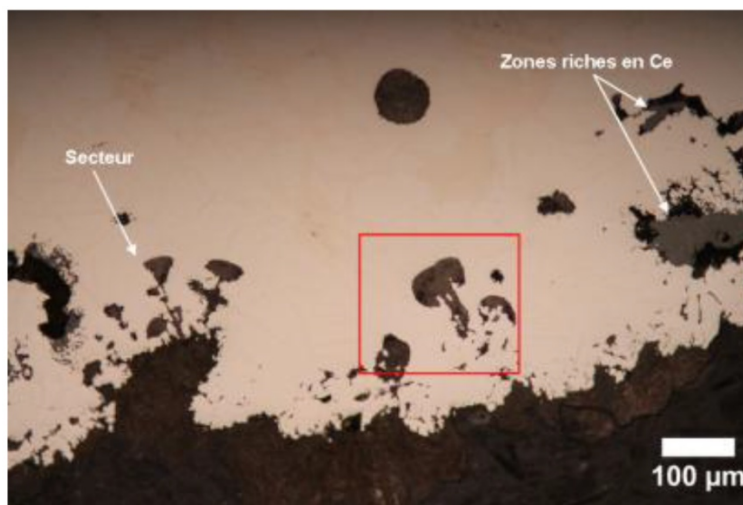


Figure 2.54 : Micrographie montrant un exemple de graphite dégénéré (secteur dit « en parachute » dans l'encadré rouge) dans une région riche en cérium de l'échantillon Fe-C-2%Ce traité sous vide ainsi que du graphite nodulaire (en haut au milieu de l'image) [134].

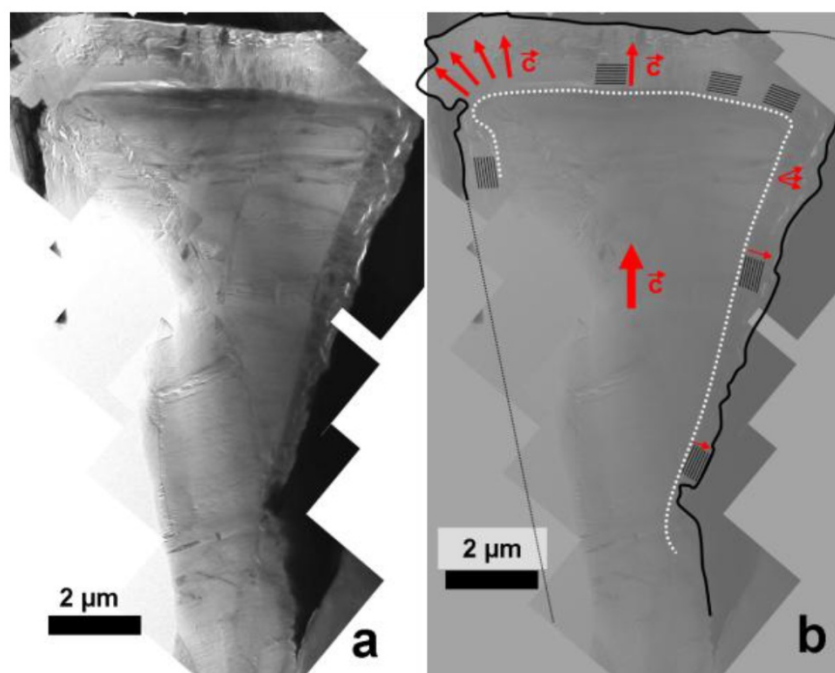


Figure 2.55 : Images MET d'un secteur de graphite explosé de l'échantillon Fe-C-2%Ce traité sous vide, a) le contour du secteur présente un contraste différent de l'intérieur et b) schématisation de l'orientation cristalline [134].

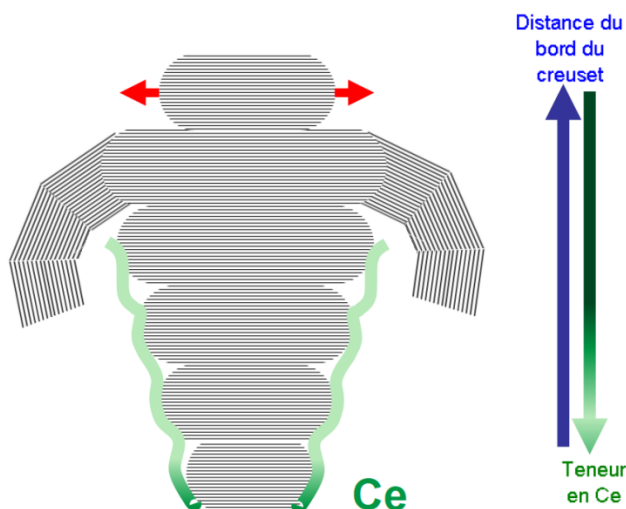


Figure 2.56 : Schématisation du mécanisme de l'action du cérium sur la morphologie du graphite dans les fontes [134].

Pour Theuwissen, toutes les morphologies du graphite observées dans les fontes sont basées sur l'assemblage de blocs élémentaires de graphite. Dans le cas du graphite des fontes traitées au cérium, il est proposé que l'action du cérium soit multiple. D'abord, le cérium agirait comme désoxydant, ce qui favorise la formation de macles et donc la morphologie nodulaire. Par contre, si la quantité de cérium est trop grande, tel qu'observé dans les régions riches en cérium de l'échantillon Fe-C-2%Ce, celui-ci pourra bloquer le développement latéral (direction « a ») des blocs de graphite, ce qui favorise une croissance dans la direction « c » par le développement de nouveaux blocs de graphite. Cette nouvelle germination de blocs pourrait être favorisée par la présence de cérium ou des oxydes de cérium. Par exemple, les distances interréticulaires des plans (100) du Ce_2O_3 (hexagonal) sont de 0.337 nm, soit très près de celle du plan basal du graphite (0.3354 nm). Lorsque la quantité locale de cérium diminue, l'expansion latérale des blocs de graphite peut se poursuivre, ce qui crée la morphologie « en parachute » schématisée à la Figure 2.56.

Il n'y a pas de preuve directe que l'oxygène empêche la formation des macles dans le graphite. Il est probable que le cérium soit oxydé à la surface de l'échantillon et réintroduit dans le liquide à la façon des bifilms (voir le chapitre 2.1). Des bifilms d'oxyde de cérium pourraient ainsi être en partie responsables du changement morphologique du graphite. Par contre, il est dommage que

l'effet du soufre ait été complètement écarté de l'analyse de Theuwissen, puisque que cet élément est reconnu pour avoir un effet significatif sur la morphologie du graphite. Le cérium a aussi un effet sur le soufre, et donc possiblement sur la tension de surface, ce qui pourrait être une des causes de la courbure des blocs de graphite (présence d'une plus grande quantité de macles) en présence de cérium donnant alors du graphite nodulaire.

Stefanescu *et al.* [108] ont aussi proposé que les morphologies du graphite dans les fontes proviennent toutes de différents assemblages de blocs de graphite de base. Ces assemblages croîtront radialement à partir d'un centre commun sous forme de dendrites feuilletées (voir la Figure 2.57). Les blocs de base sont décrits par Stefanescu *et al.* comme des plaquettes hexagonales facettées avec des épaisseurs de l'ordre nanométrique (direction « c ») et de largeurs de l'ordre micrométrique (direction « a »). Durant la solidification, l'épaississement des plaquettes se produit par addition de couches de graphène qui germent sur les rebords prismatiques du graphite tel que présenté à la Figure 2.58.

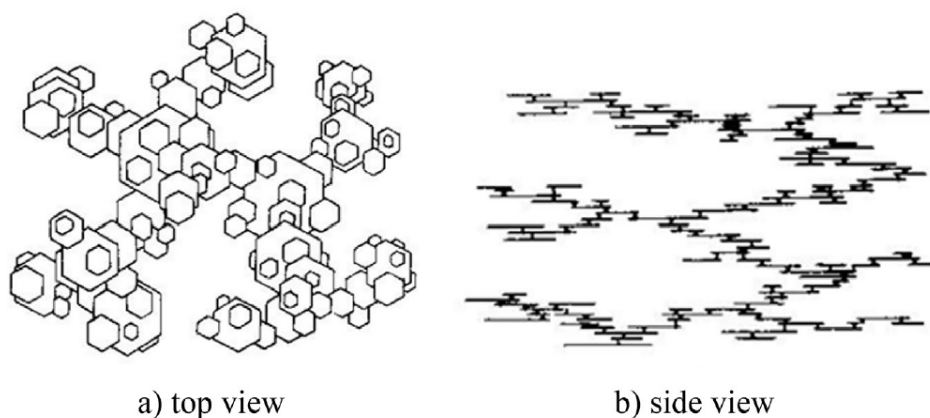


Figure 2.57 : Schématisation d'une dendrite feuilletée, a) vue de dessus et b) vue de côté [108], [139].

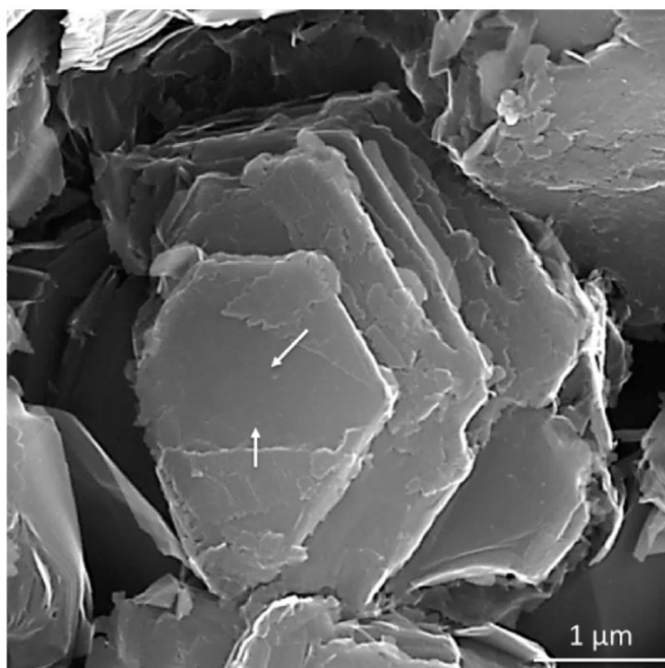


Figure 2.58 : Fronts de croissance de couches de graphène dans une fonte à graphite vermiculaire à partir des rebords des faces prismatiques du graphite; les flèches pointent dans la direction de la croissance [108].

Dans les liquides qui contiennent des éléments actifs en surface (S, O, N), les plaquettes de graphite vont initialement croître parallèles les unes aux autres, puis se développer en cristaux en couches et en dendrites feuilletées avec la dimension dans la direction « a » significativement plus grande que celle dans la direction « c ». La direction « c » des plaquettes de graphite est perpendiculaire au rayon de l'agrégat, ce qui donne le graphite lamellaire. En ajoutant un peu de magnésium, la surfusion structurale est augmentée, ce qui déstabilise les faces (0001), créant alors une interface graphite/liquide plus rugueuse. Les plaquettes formeront alors des branchements qui pourront croître dans différentes directions. L'empilement des plaquettes dans la direction « c » devient plus important et des agrégats avec une apparence granuleuse sont produits. Une courbure des plaquettes pourrait être possible par l'attachement du magnésium, similaire à ce que Muhmond et Fredriksson [109] ont proposé. Des groupes de plaquettes avec différentes orientations apparaissent, ce qui donne le graphite vermiculaire. Pour des concentrations plus grandes en magnésium, l'empilement des plaquettes change de direction ayant maintenant la direction « c » parallèle au rayon de l'agrégat. Ceci produit un secteur

conique qui peut occuper tout le volume, donnant alors le graphite sphéroïdal, ou qui peut être partiel et former le graphite explosé. Le graphite « chunky » est obtenu par une succession de secteurs coniques croissant au-dessus des autres.

Pour Stefanescu *et al.* [108], la morphologie du graphite qui croît lors de la solidification des fontes est influencée par différents mécanismes dont : 1) une augmentation de la surfusion à l'interface graphite/liquide par l'attachement d'impuretés (Mg, Ce, O) et le rejet de certains éléments dans le liquide (Mg, Bi, Pb, Sn); 2) une diminution de la surfusion à l'interface graphite/liquide par une baisse de l'énergie de surface par l'adsorption d'éléments actifs en surface (S, O); 3) un changement du plan d'habitat du graphite (courbure des feuillets de graphène) par l'attachement d'éléments (voir le mécanisme proposé par Muhmond et Fredriksson [109]). Cependant, cette liste est un peu un méli-mélo des différents mécanismes retrouvés dans la littérature et est seulement une description générique sans critique ou preuve spécifique pour chacun d'eux. Par exemple, le Mg et l'O se retrouvent listés pour plusieurs mécanismes, mais est-ce vraiment le cas? Le modèle des plaquettes de graphite est plausible, mais ils n'expliquent pas les raisons spécifiques des changements morphologiques du graphite. Stefanescu *et al.* émettent aussi un commentaire sur l'aspect de croissance en feuille de chou pouvant être observé avec certains nodules de fonte ductile, un modèle de croissance qui avait été proposé par Sadocha et Gruzleski [112]. Pour Stefanescu *et al.*, cette structure s'est formée lors de la croissance du graphite en phase solide (une fois l'enveloppe d'austénite complétée) et ils mentionnent qu'il n'y a aucune preuve de la croissance du graphite par emballage/enroulement des feuillets de graphène [108]. Ils reconnaissent par contre l'existence des nanooignons qui sont des structures nanométriques de feuillets de graphène courbés et concentriques. Les nanooignons sont formés, par exemple, dans un MET en exposant du graphite amorphe à un bombardement électronique [140]. Pour Stefanescu *et al.*, ce procédé est assez différent de la solidification d'une fonte et ne devrait alors pas s'appliquer dans le cas présent.

Par contre, le cas de la croissance des nanooignons peut être utile à l'étude de la croissance du graphite dans les fontes. C'est d'ailleurs un aspect important de l'article présenté au Chapitre 6. Quelques modes de croissance des nanooignons ont été proposés (et plus d'un mécanisme est probablement actif), mais un mécanisme intéressant est celui débutant par l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. La Figure 2.59 présente un nanospiroïde à deux couches vu selon trois principaux axes. Un aspect intéressant de ce modèle est que le bord extérieur est relevé

comme pour s'exposer à une croissance du type boule de neige et se mettre à l'abri de l'auto-terminaison en réagissant avec sa propre surface. Suivant la formation des nanospiroïdes, des transformations de la structure formée doivent se produire afin d'arriver à la structure des nanooignons. La présence de défauts et de dislocations de la structure permet aux atomes de carbone d'être mobiles et à la structure de se réorganiser en une structure de plus basse énergie. Dontsova [141] a étudié les changements énergiques de différents processus de transformation des spiroïdes et a déterminé que les transformations (croisements, dissociations et annihilations de dislocations) de l'extérieur vers l'intérieur du spiroïde sont plus énergétiquement favorables que l'inverse (voir la Figure 2.60).

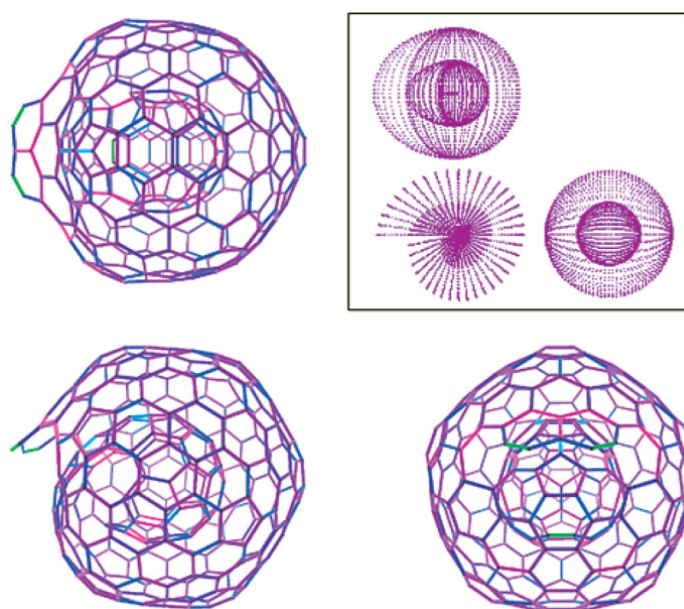


Figure 2.59 : Modèle moléculaire d'un nanospiroïde à deux couches vu selon trois principaux axes [142].

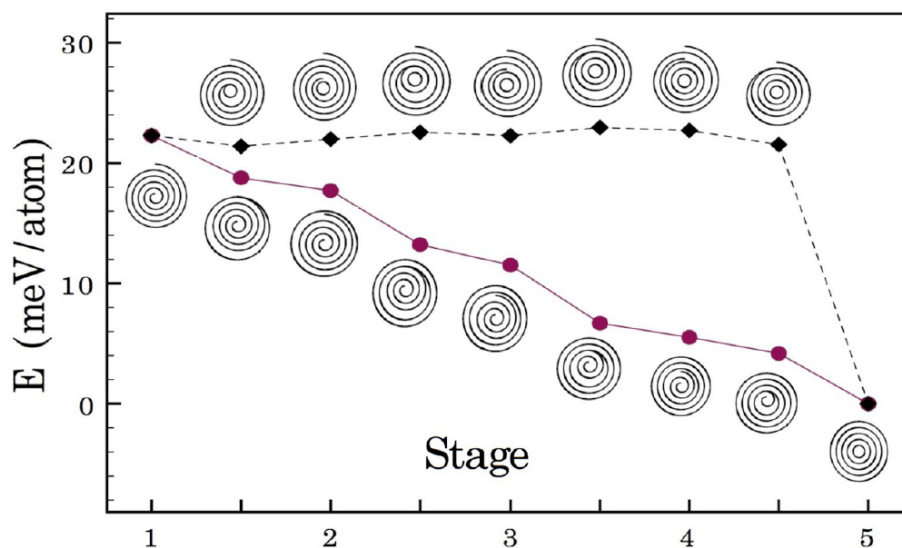


Figure 2.60 : Variation de l'énergie de la structure spiroïde/nanooignon en fonction de l'étape de transformation; intérieur vers l'extérieur (losanges bleus) et extérieur vers l'intérieur (ronds rouges) [141].

À plus grande échelle, ce genre d'enroulement pourrait se produire autour d'un germe hétérogène, mais pour lequel plus d'un plan de graphène pourrait croître simultanément. Et ceci, en plus d'avoir plusieurs points de germination autour d'un même germe hétérogène. Ce mécanisme se rapproche ainsi du modèle proposé par Sadocha et Gruzleski [112]. Les changements de structure des spiroïdes en nanooignons décrits à la Figure 2.60 ne doivent sûrement pas uniquement survenir pour ce genre de matériaux et le graphite des fontes doit aussi très probablement subir des changements en cours de solidification. C'est un des aspects qui est peu traité dans la littérature, les différents modèles proposés assumant toujours une structure fixe suite à la solidification. Les concepts des plaquettes de graphite de Stefanescu *et al.* [108] et des blocs de Theuwissen sont possiblement à revoir afin d'inclure un aspect variable/accommodation de la structure du graphite suite à la solidification. Un exemple simple des changements possibles du graphite est la polygonisation des nanotubes de carbone. Pour des nanotubes ayant peu de couches, les plans de graphène sont courbés et la distance interplanare est variable. Par contre, pour les nanotubes ayant plusieurs couches, les couches externes peuvent être polygonalisées et des secteurs similaires aux sphérulites du graphite des fontes ductiles peuvent être observés (voir la Figure 2.61).

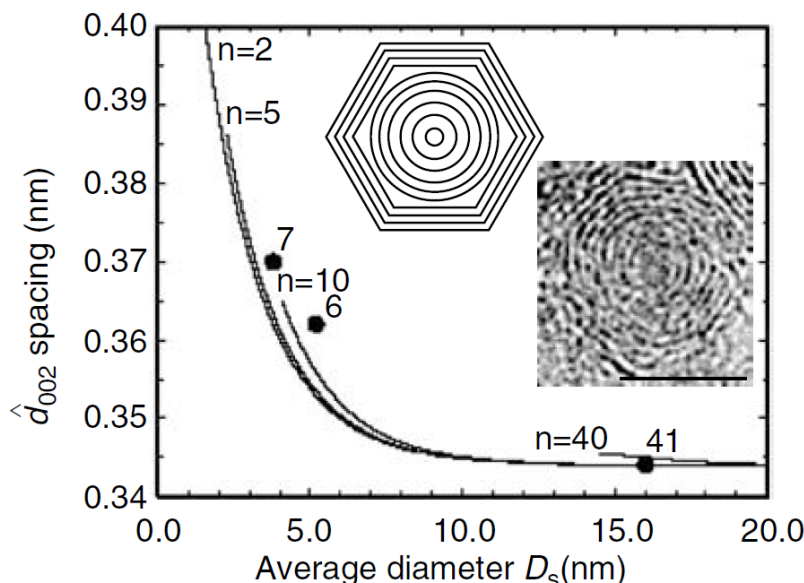


Figure 2.61 : Effet du diamètre du nanotube sur la valeur moyenne de la distance interplanaire du plan basal et schématisation de la polygonisation des couches externes des plus gros nanotubes [143].

De plus, récemment, les travaux de Qing et al. [49], [144] ont montré, par des expériences de trempes contrôlées d'une fonte ductile hypereutectique, l'évolution des nodules de graphite peu de temps après leur germination. Après avoir extrait les nodules par attaque profonde, ils ont observé que les nodules venant tout juste de se former possèdent une surface sur laquelle des rebords/marches sont présents. Ces rebords sont faits de feuillets de graphène recourbés qui enveloppent les nodules. Plus les nodules grossissent, plus l'aspect de la surface du nodule change, et des écarts se forment. Ces écarts divisent les nodules de graphite en sous-structures coniques orientées radialement. Selon leurs observations, il semble qu'initialement, les feuillets de graphène vont croître circonférentiellement autour des nodules et que plusieurs points d'origine sont possibles sur un même nodule, leur croissance se développant simultanément. Lors des premiers instants de la formation des nodules, ceux-ci étant très petits, ils accommoderont facilement une couverture totale de leur surface. La formation des écarts débute à partir d'une certaine taille et ceux-ci s'amplifieront au fur et à mesure de la croissance des nodules. La Figure 2.62 présente trois exemples de la surface des nodules en cours de croissance. Il est à noter que le nodule de la Figure 2.62a s'est développé en étant entièrement en contact avec la phase liquide,

ce qui vient contredire une des affirmations de Stefanescu *et al.* [108] présentées ci-dessus concernant le mécanisme de croissance en feuilles de chou. Il semble ainsi plus clair que le mode de croissance du graphite peut varier en fonction de l'étape de solidification à laquelle la pièce est rendue. De plus, d'autres variables viendront aussi affecter la morphologie finale du graphite, telles que l'enrichissement du liquide en impuretés au fur et à mesure que la fraction de solide augmente et/ou la perte en magnésium lors de la solidification. Par exemple, la Figure 2.63 présente une fonte à graphite vermiculaire ayant été trempée en cours de solidification dans laquelle le graphite s'est d'abord développé en sphéroïdes. Par contre, à partir d'une fraction de solide d'environ 50%, celui-ci a évolué vers une morphologie plus vermiculaire. La quantité de magnésium résiduelle dans cette fonte est de 0.02 %m Mg.

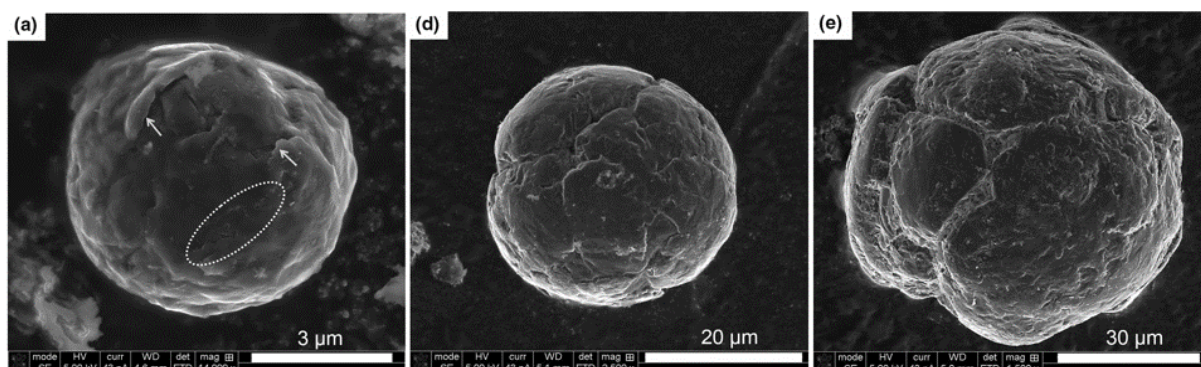


Figure 2.62 : Nodules de graphite extraits par attaque chimique profonde d'une fonte ductile hypereutectique: a) après trempe après un maintien de 5 s, d) trempe après un maintien de plus de 5 s et e) non trempé, refroidissement plus lent [49].

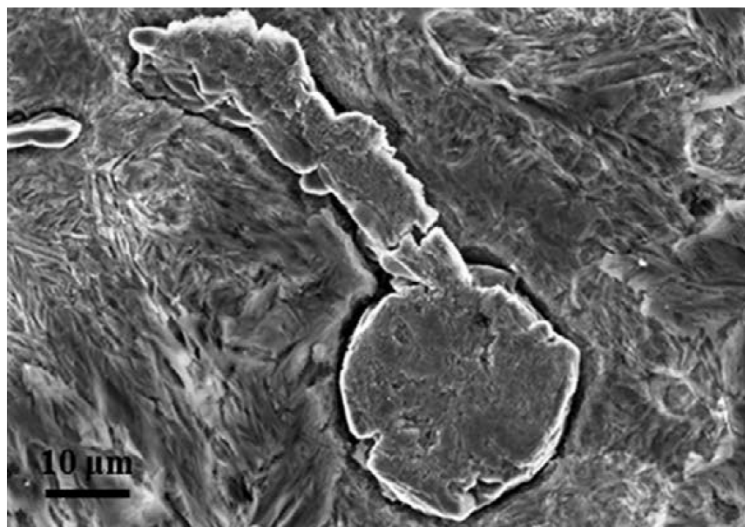


Figure 2.63 : Mise en évidence de la transition d'un mode de croissance sphéroïdal à vermiculaire dans une fonte en court de solidification ayant 0.02 %m Mg résiduel [145].

La combinaison des notions des dernières figures vient fournir une explication possible pour réconcilier le mécanisme de l'enroulement des plans de graphite (donc une courbure continue lors de la croissance) avec la structure en secteurs bien droits et définis observée dans le graphite des fontes ductile par exemple. Des preuves expérimentales supplémentaires de l'enroulement des plans de graphite provenant d'une fonte permettraient d'appuyer plus fortement ce mécanisme de croissance. L'article présenté au Chapitre 6 contient des observations qui pointent dans cette direction. Finalement, Stefanescu *et al.* [108] mentionnaient à la fin de leur article qu'encore plusieurs détails des mécanismes des changements morphologiques du graphite, particulièrement l'effet du magnésium, sont encore à explorer. L'article présenté au Chapitre 6 pourra aussi apporter quelques pistes de réponses à ces questions.

2.2.7 Graphitisation en phase solide

Cette section présente les phénomènes se produisant lors du traitement thermique des fontes malléables dans le but d'y faire précipiter le graphite de revenu. Un traitement typique de graphitisation est divisé en deux étapes, une première où il y a dissolution des carbures, et une deuxième où l'austénite se transforme en graphite et en ferrite et/ou perlite [48]. La Figure 2.64 présente un traitement thermique typique de graphitisation avec les microstructures associées aux différentes étapes du traitement.

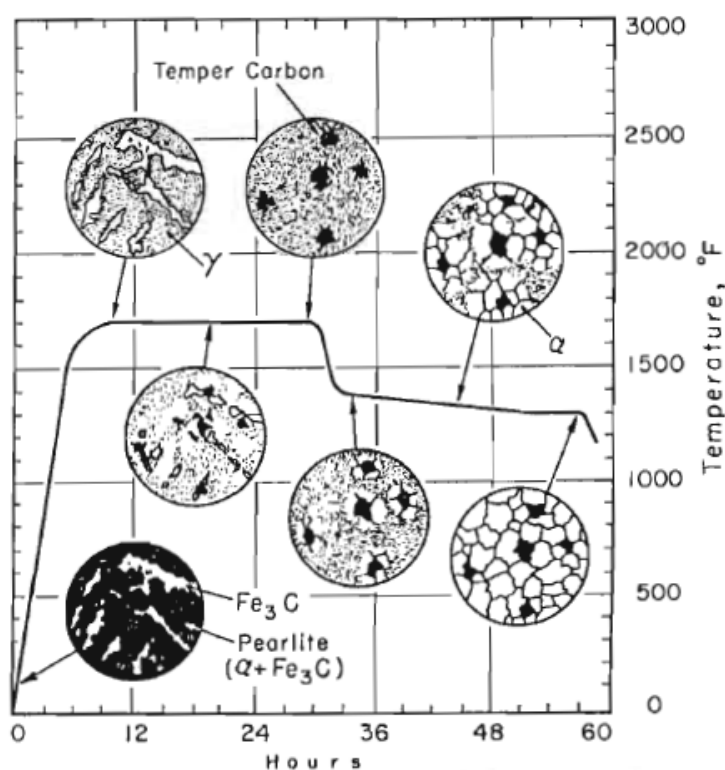


Figure 2.64 : Traitement thermique de graphitisation typique et schématisation des microstructures aux différentes étapes du traitement [146].

Les fabricants de fontes malléables doivent être attentifs lors de l'élaboration de leurs fontes, car les traitements de graphitisation sont généralement longs, de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures [56]. Ainsi, les fabricants doivent porter une attention spéciale aux facteurs qui influencent le temps total de traitement ainsi qu'à ceux qui contrôlent la microstructure,

particulièrement le nombre et la forme des amas de graphite de revenu (« temper graphite clusters »). S'il y a un nombre insuffisant d'amas de graphite créés lors de la première étape du traitement de graphitisation, les propriétés mécaniques ne seront pas optimales et la seconde étape du traitement de graphitisation sera longue (à cause du plus grand parcours de diffusion que doivent franchir les atomes de carbone avant de précipiter en graphite). S'il y a trop de centres de germination, les nodules seront alignés le long des anciens joints avec la cémentite ce qui n'est pas désiré.

2.2.7.1 Cinétique de graphitisation

La cinétique de la première étape de graphitisation a été étudiée pour plusieurs fontes de compositions différentes [147]–[149]. Le taux de graphitisation dépend beaucoup de la composition de la fonte. Cependant, pour toutes les fontes, la graphitisation est un processus de germination et croissance ayant une cinétique globale qui peut être décrite par l'équation 2.9 [56]:

$$y_c = 1 - \exp\left(-t/k\right)^n \quad (\text{Équation 2.9})$$

Dans cette équation, y_c est la fraction de carbure décomposée après un temps t . La variable k est fonction de la température et n est une constante. La réaction de graphitisation commence par la germination du graphite, qui se produit préférentiellement aux interfaces cémentite/austénite saturées en carbone [150]. Mais la germination peut aussi se produire sur d'autres particules présentes dans la pièce (ex : FeS [146], AlN [151], h-BN [152], etc.). Une germination plus importante est favorisée si la température de traitement est élevée. Mais une trop haute température de traitement peut provoquer des distorsions des pièces. De hautes teneurs en C et en Si améliorent l'efficacité de la graphitisation et de la germination, mais il faut tout de même que la fonte puisse avoir été coulée avec une structure blanche, c'est-à-dire sans graphite primaire.

La graphitisation se poursuit par la croissance des germes de graphite. Cette croissance dépend de la diffusion du carbone dans la matrice et du taux de décomposition de la cémentite. Il ne semble pas y avoir d'unanimité en ce qui concerne le processus de graphitisation de la cémentite. Kubota [153] a répertorié les conclusions de plusieurs études sur la cinétique de graphitisation de la

cémentite et une grande diversité de résultats est constatée. Les différentes étapes contrôlant le processus de graphitisation ont été identifiées comme étant :

- La diffusion du Fe et du Si s'éloignant du centre de germination du graphite.
- La diffusion du carbone.
- Le taux de croissance du graphite.
- Le taux de dissolution de la cémentite.

Ashton [154] a même identifié différents mécanismes en fonction du pourcentage de cémentite dissous atteint. Kubota [153] est arrivé à la conclusion que la présence de porosités dans la pièce influence le taux de dissolution de la cémentite et que ce facteur doit être inclus dans l'équation de la cinétique globale de graphitisation. Cependant, un modèle simple de croissance basé sur la diffusion du carbone permet d'identifier les facteurs importants dans le processus de graphitisation [56]. L'équation 2.7 présente les variables qui influencent le temps de graphitisation, où V est le volume de cémentite, C est la teneur en carbone de la cémentite, D_{C_aus} est le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite, $C_2 - C_1$ est le gradient de concentration en carbone dans l'austénite et x est la distance entre la cémentite et le graphite.

$$t \propto \frac{VC}{(C_2 - C_1) D_{C_aus}} x^2 \quad (\text{Équation 2.10})$$

Cette relation montre qu'il est possible de réduire le temps total de graphitisation en augmentant le coefficient de diffusion (c'est-à-dire en augmentant la température) et en minimisant x , par exemple en augmentant la vitesse de refroidissement lors de la coulée, ce qui produira une microstructure de fonte blanche Fe-Fe₃C plus fine [56]. Fargues [155], dans une étude de graphitisation des fontes malléables traitées au magnésium, a montré l'évolution de la taille des nodules de graphite en fonction du diamètre des échantillons. Plus une pièce possède un diamètre important, plus la microstructure est grossière et plus les nodules formés lors de la graphitisation seront gros et moins nombreux.

2.2.7.2 Effets de certains éléments en addition sur la graphitisation

Zhukov [156], a interprété thermodynamiquement le phénomène de graphitisation des fontes. Généralement, les éléments en addition dans les fontes peuvent avoir deux effets possibles, lorsqu'ils en ont. Soit ils stabilisent la cémentite et retardent la graphitisation, soit ils aident à la graphitisation. Zhukov [156] a représenté schématiquement les courbes d'énergie libre pour trois situations pouvant survenir lors de la graphitisation de la cémentite. L'ajout d'un élément comme le Si abaisse l'énergie libre de l'austénite, mais ne change pas celle de la cémentite. Ceci a pour effet d'augmenter la différence d'énergie libre (ΔG) entre la cémentite et l'austénite en lien avec le graphite, ce qui favorise la décomposition de la cémentite. L'ajout d'un élément comme le Cr stabilise plutôt la cémentite, sa courbe de l'énergie libre étant abaissée, mais laisse inchangée celle de l'austénite. Dans cette situation, la différence d'énergie libre est réduite et la graphitisation est retardée, voire impossible.

Les effets de divers éléments sur la graphitisation (primaire et secondaire, reliée aux étapes 1 et 2 ci-haut) de la cémentite ont été répertoriés [146]. Les conclusions pour quelques éléments sont résumées au Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Effets de différents éléments sur la graphitisation primaire et secondaire [146].

Élément	Effet sur la graphitisation primaire	1 ^{ère} étape de graphitisation solide	2 ^e étape de graphitisation solide	Nombre de nodules
Al	+++ (à plus de 0.1%)	++ (jusqu'à 0.2-0.3%)	++ (jusqu'à 0.05%)	+++
B	++ (pour de faibles quantités)	+++ (jusqu'à 0.03%)	+++ (jusqu'à 0.03%)	+++
		--- (si plus de 0.03%)	--- (si plus de 0.03%)	
Ca	+++	++	++	+++
C	+++	++	++	N.D.
Cr	--	--- (si plus de 0.05%)	--- (si plus de 0.05%)	N.D.
Mg	--	-- (si plus de 0.1%)	-- (si plus de 0.1%)	--
Mn	Négligeable	-	---	Négligeable
Mo	--	-- (si plus de 0.1%)	-- (si plus de 0.1%)	--
Ni	++	++	++	+
Si	+++	+++	++	+++
S	--	--	---	-- (si inférieur à 0.2%)
V	--	---	---	-- (si inférieur à 0.2%)
+++ = favorise fortement, ++ = favorise, + = favorise faiblement, N.D. = non disponible, - = diminue/retarde faiblement, -- = diminue/retarde et --- = diminue/retarde fortement				

Les données du Tableau 2.2 montrent que la cinétique de l'effet des éléments sur la graphitisation peut être complexe et est différente en fonction de l'élément étudié. Quelques commentaires additionnels sont présentés aux sous-sections suivantes concernant deux éléments d'intérêt dans cette thèse, soit le Si et le Mg.

2.2.7.2.1 Effet du Si sur la graphitisation

Il est bien établi que le Si augmente l'activité du carbone en solution dans le fer, ce qui en fait un bon élément graphitisant. Fargues [155] a montré l'effet de l'augmentation de la teneur en Si d'une fonte contenant 2.9%C (et traitée au Mg) sur le temps total de ferritisation (obtention d'une matrice 100% ferritique) et sur le temps total de graphitisation (décomposition de 100% de la cémentite) (voir la Figure 2.65).

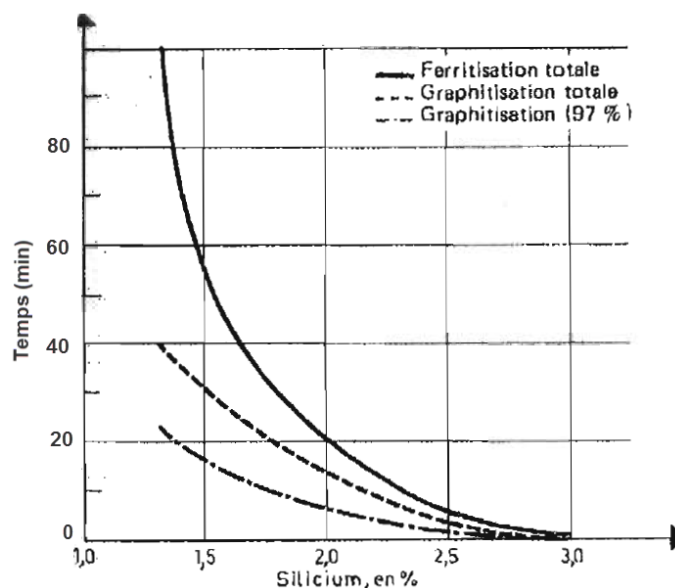


Figure 2.65 : Effet de la teneur en Si sur la ferritisation et la graphitisation d'une fonte malléable contenant 2.9%C et traitée au Mg (teneur en Mg non mentionnée), pour des pièces de 5 mm de diamètre; traitement effectué à 920 °C [155].

On remarque que le Si possède un fort potentiel de graphitisation, ce qui semble confirmer les valeurs du Tableau 2.2. Par contre, le Si semble surtout être effectif à réduire le temps de traitement à partir d'une teneur d'environ 1.5%Si. Il est à noter que si des pièces ayant des diamètres supérieurs à 5 mm doivent être graphitisées/ferritisées, les temps de traitement seront plus longs. Le Si peut aussi être efficace à la graphitisation des aciers (ayant des teneurs en carbone plus basses que les fontes). Par exemple, Inam *et al.* [157] ont étudié l'effet de la microstructure de départ avant des traitements de graphitisation d'un acier contenant 0.39 %m C,

1.86 %m Si et 1.38 %m Al. Ils ont trouvé que la ferrite/perlite, la bainite et la martensite peuvent toutes générer du graphite lors du traitement thermique. De plus, ils ont trouvé que la distribution spatiale des nodules était plus homogène avec une microstructure de départ bainitique.

2.2.7.2.2 Les fontes malléables traitées au magnésium (et au Ce)

Fargues [155] a évalué l'effet de l'ajout de Mg et de Ce sur la graphitisation d'une fonte contenant 2.9%C et 2.0%Si. La Figure 2.66 présente l'effet de la variation de ces éléments sur les temps totaux de graphitisation/ferritisation pour des échantillons de 5 mm de diamètre (la température de traitement n'était pas indiquée).

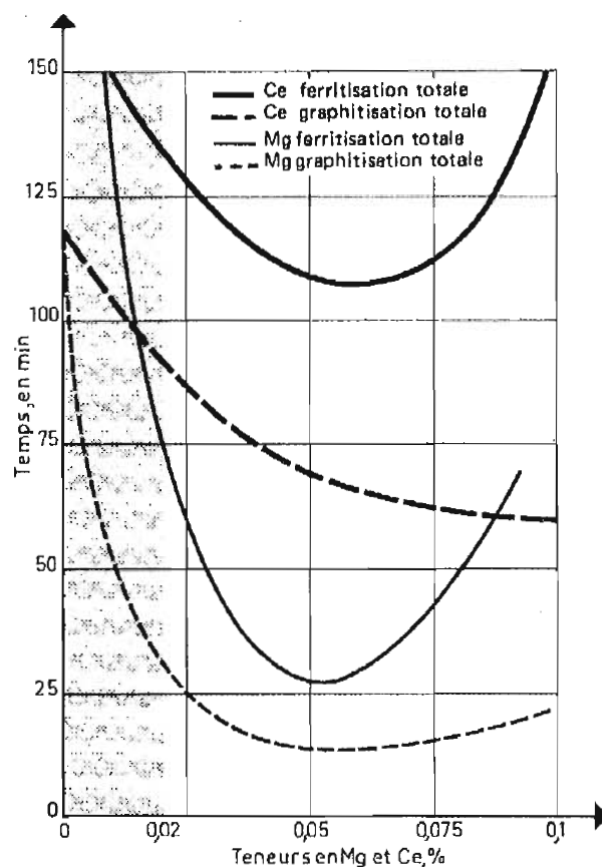


Figure 2.66 : Effet du Mg ou du Ce sur le temps de graphitisation/ferritisation de fontes contenant 2.9%C et 2.0%Si [155].

On remarque qu'une quantité optimale de Mg et de Ce (environ 0.05%) est nécessaire pour réduire le temps des traitements. Fargues n'a cependant pas fourni d'hypothèse de mécanisme permettant d'interpréter l'effet du Mg et du Ce sur la graphitisation. Par contre, d'autres auteurs [62], [64] ont aussi constaté une accélération du traitement de graphitisation par l'ajout de Mg. Pour Rémy [64], le traitement au Mg permet d'augmenter les quantités de C et de Si, sans faire apparaître de graphite primaire, ce qui serait néfaste aux propriétés mécaniques des pièces. Comme les quantités de C et de Si sont plus élevées, cela résulte en un traitement de graphitisation total moins long, ou alors l'utilisation d'une température plus basse. Ces résultats contredisent les données de l'effet du Mg du Tableau 2.2. Par contre, la source des données du Tableau 2.2 ne fournissait pas de détails sur les échantillons utilisés pour obtenir ces résultats, ce qui rend difficile la comparaison avec les données des autres auteurs.

Fargues [155] remarque aussi que les fontes traitées au Mg forment des nodules de graphite plus sphéroïdaux, mais il y avait des nodules de graphite primaire dans leur fonte avant le traitement thermique et il n'est pas clair si les nodules plus sphériques ont été obtenus par une nouvelle germination et/ou une croissance de ceux déjà présents. Par contre, Salgia [65] mentionne que les nodules de graphite étaient plus sphériques dans une fonte blanche traitée au Mg et qui ne contenait pas de nodules primaires après solidification. Snezhnoy [158] discute brièvement de nodules plus sphériques observés dans une fonte blanche traitée au Mg après graphitisation. Il attribue cette ressemblance morphologique avec les fontes ductiles coulées/moulées à l'effet des énergies d'interfaces qui sont plus grandes après un traitement au Mg. La Figure 2.67 présente la microstructure d'une fonte blanche traitée au Mg après ferritisation.

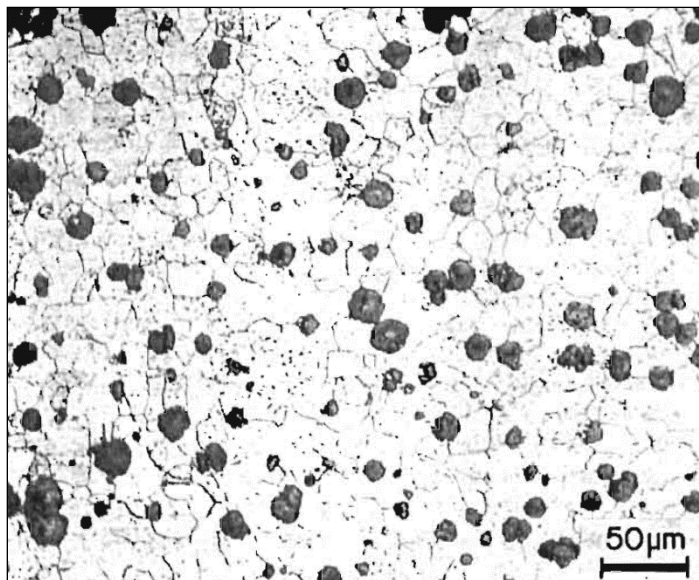


Figure 2.67 : Microstructure d'une fonte blanche traitée au Mg après ferritisation [158].

La formation de nodules de graphite plus sphériques par graphitisation à l'état solide a été observée dans nos poudres de fonte traitées au magnésium. Les nodules, après graphitisation complète des poudres, ont été étudiés par analyse d'image et des trempes à l'eau figeant les premiers instants de la graphitisation ont été effectuées. Ces observations font partie de la discussion des mécanismes de l'effet du magnésium sur la morphologie du graphite qui est présenté dans l'article du Chapitre 6.

2.3 Les poudres de fonte

La littérature sur les poudres de fonte est assez limitée, surtout si l'on considère seulement les applications de pressage et frittage conventionnelles normalement utilisées en M/P. Par conséquent, cette revue de littérature est assez brève, mentionnant seulement les articles importants pour le genre d'expériences ayant été faites durant le doctorat. Ce chapitre est divisé en deux sections : une première qui traite d'expériences pour lesquelles les poudres de fonte proviennent de la pulvérisation de copeaux d'usinage de fontes coulées/moulées, donc une matière première assez différente des poudres de fontes atomisées, dont les expériences sont rapportées dans la deuxième section.

2.3.1 Broyage par jet et copeaux d'usinage

Akechi *et al.* [159] et Hanawa *et al.* [160] ont étudié le frittage en phase solide de mélanges faits à partir de poudres obtenues de copeaux d'usinage de fonte coulées/moulées. Pour eux, la clé du frittage de ces poudres et du contrôle de la morphologie du graphite passe par l'ajustement du taux de carbone. En effet, le pourcentage total de carbone dans le mélange doit être inférieur à la solubilité maximale du carbone dans l'austénite à la température de frittage. Ainsi, tout le graphite doit se dissoudre lors du frittage, et cela dépend de la composition nominale en silicium. Par exemple, en présence de 2.5 %m Si, le taux de carbone ne doit pas dépasser 1.4 %m C [159]. Pour arriver à avoir une poudre ayant le bon taux de carbone, ils ont utilisé une technique de broyeur à marteaux et d'un collecteur de poussières qui enlève la poudre de graphite qui se sépare de la fonte durant l'opération.

Lors du frittage, une fois que tout le graphite est en solution, la morphologie des pores évolue. Dans leur processus, il s'agit d'une étape importante, puisque le graphite ira re-précipiter dans les pores lors du refroidissement. Ainsi, des pores relativement ronds donneront une microstructure similaire à une fonte ductile, même si les copeaux de fonte utilisés provenaient d'une fonte grise [159]. Le contrôle de la morphologie des pores peut être accentué à l'aide d'une opération de forgeage; le processus est présenté à la Figure 2.68. Un exemple de microstructure obtenue après le traitement décrit à la Figure 2.68 est présenté à la Figure 2.69. La résistance à la traction de cet échantillon est rapportée être de 1049 MPa [159].

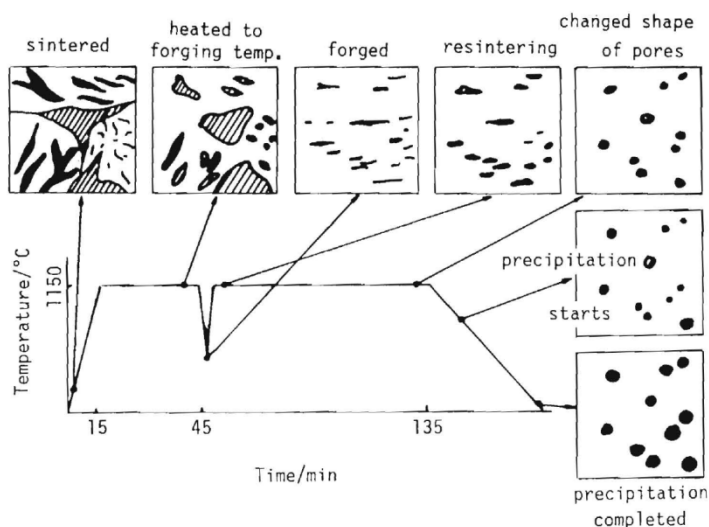


Figure 2.68 : Processus de sphéroïdisation du graphite dans un échantillon de poudre de fonte fritté, forgé, puis re-fritté [160].

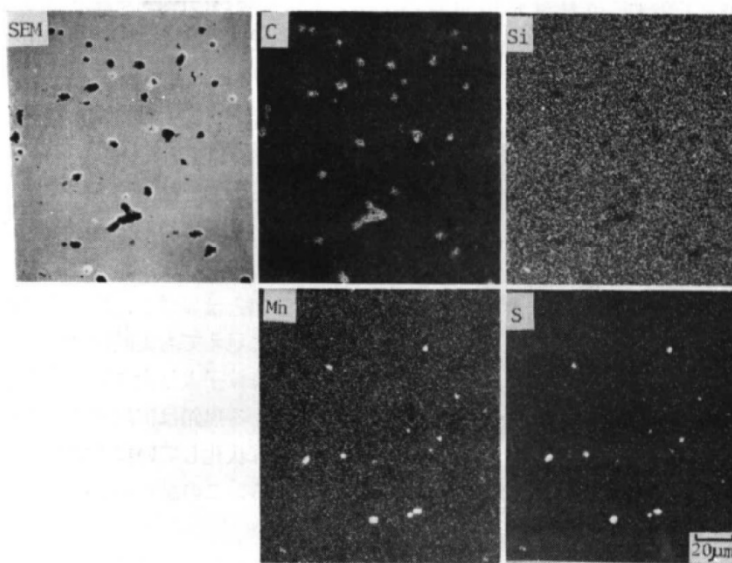


Figure 2.69 : Échantillon traité selon le traitement de la Figure 2.68 et contenant 1.4 %m C [159].

Emadi *et al.* [161] ont étudié le frittage en phase solide de poudres de fonte obtenues par broyage par jet sur une cible (« target jet milling »). La composition nominale de la poudre étudiée est de 3.4 %m C et de 2.1 %m Si. Trois températures de frittage ont été évaluées (1025, 1100 et 1175 °C, après 30 minutes dans une atmosphère d'argon), et les microstructures sont présentées à la

Figure 2.70. La dureté la plus élevée a été de 96 HB et obtenue pour la plus haute température de frittage. La présence de graphite libre après frittage n'est pas discutée par Emadi *et al.*

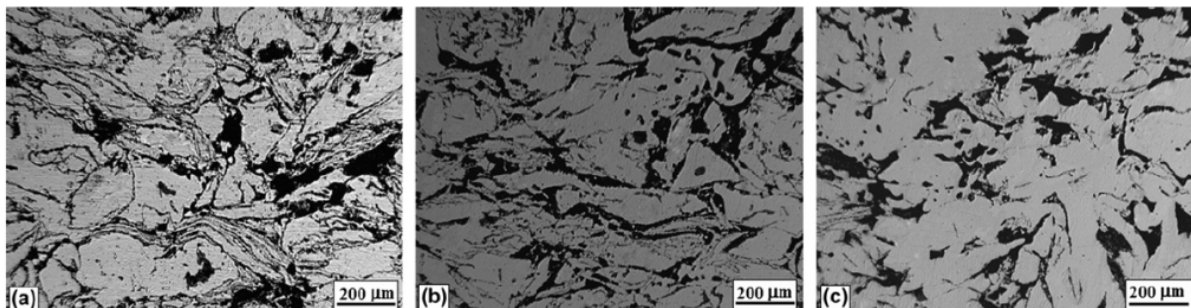


Figure 2.70 : Microstructures des échantillons contenant des poudres de fontes frittées à différentes températures; a) 1025 °C, b) 1100 °C et c) 1175 °C [161].

2.3.2 Poudres de fonte atomisées

Deux articles ont été relevés concernant l'atomisation de poudres de fontes par des techniques différentes de l'atomisation à l'eau. D'abord, celui de Yang *et al.* [162] qui ont atomisé une poudre de fonte grise par atomisation au gaz à haute pression, de composition nominale de 3.88 %m C et 1.1 %m Si. Ils ont déterminé que les taux de refroidissement étaient trop élevés pour la formation de graphite, puisqu'ils n'en ont pas observé. Aucun traitement thermique n'a été fait avec ces poudres. Oloyede *et al.* [163] ont atomisé une poudre de fonte de composition nominale de 2.70 %m C et 2.83 %m Si par une technique de chute dans un tube (« drop-tube »). Le graphite n'a pas été observé dans cette poudre et les auteurs ont montré qu'une augmentation de la vitesse de solidification (reliée à la taille des particules) changeait la finesse de la microstructure et les phases en présence, ce qui résulte en une augmentation de la dureté des particules.

Chagnon *et al.* [164] ont développé une poudre de fonte hypoeutectique atomisée à l'eau et ayant une composition nominale de 2 %m C et 1 %m Si, la MIP (« Malleable Iron Powder »). Contrairement aux autres auteurs cités ci-dessus, Chagnon *et al.* ont traité thermiquement la poudre atomisée pour y faire précipiter du graphite et l'ont par la suite utilisée dans des mélanges

pour des expériences de frittage en phase liquide. La Figure 2.71 présente la microstructure de la MIP.

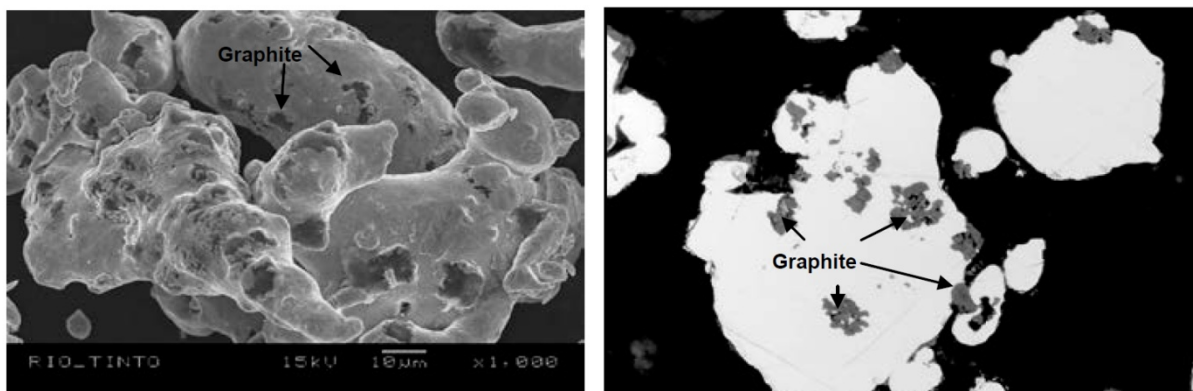


Figure 2.71 : La poudre de fonte hypoeutectique MIP, a) montrant sa morphologie et b) une section métallographique où du graphite libre peut être observé [164].

Les mélanges de poudres contenant de la MIP contiennent généralement une très grande fraction de MIP (plus de 99 %m). Par exemple, un mélange fait à 100% de MIP (plus 0.75 %m d'Acarwax, un lubrifiant) ayant été pressé à une densité à vert de 6.6 g/cm^3 a été fritté dans une atmosphère de 90%N₂/10%H₂ à une température maximale de 1166 °C. Le profil thermique de frittage dure environ 2 heures, dont 1 heure près de la température maximale. La particularité du profil de frittage de la MIP est que les rampes de montée et descente en température près de la température maximale sont très lentes (1 °C/min), afin de favoriser l'échappement des gaz en présence dans la phase liquide et de maximiser la densification des pièces. Ce traitement a permis d'obtenir une densité finale de 7.58 g/cm^3 , avec un changement dimensionnel de -4.18% et une résistance en flexion trois points de 795 MPa. La microstructure de cette pièce est présentée à Figure 2.72 et contient un peu de graphite sous forme de courtes lamelles dans une matrice perlitique.

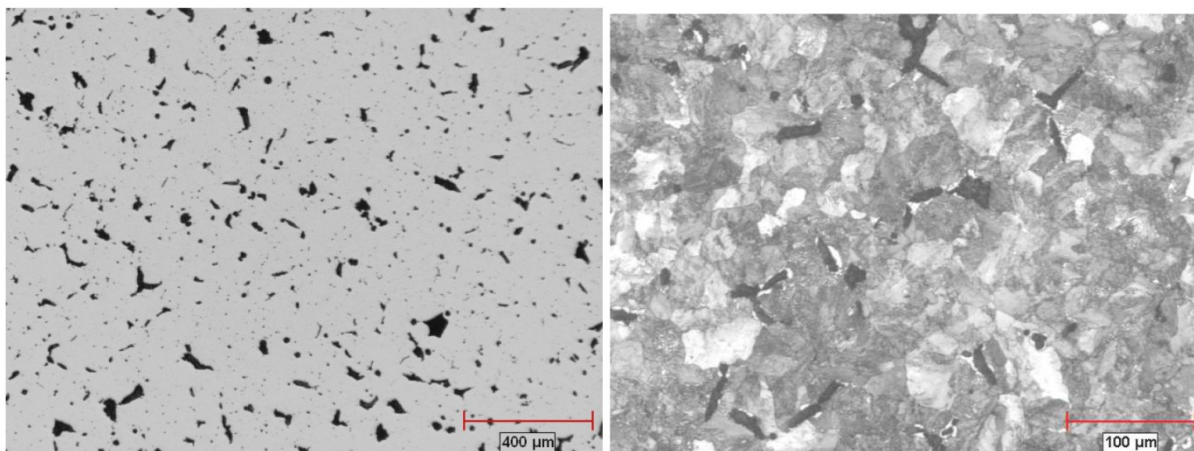


Figure 2.72 : Microstructure d'un mélange fait de 100% MIP et fritté à 1166 °C, a) section polie à faible grossissement et b) section attaquée chimiquement à plus fort grossissement [164].

Finalement, Bourdon [6] a étudié le comportement en frittage en phase liquide de plusieurs mélanges, notamment celui fait de 100% de la poudre Ato#2 qui contient 1.63 %m C et 2.52 %m Si. Ce mélange a été fritté à 1220 °C dans une atmosphère d'azote pour un temps total de traitement d'environ 2.5 heures. La densité ainsi obtenue était de 7.33 g/cm³ et la microstructure est composée de perlite, de ferrite et de graphite interparticulaire (voir la Figure 2.73).

Aussi, Bourdon est la première à avoir fait une atomisation à l'eau d'une poudre de fonte traitée au magnésium. Le graphite primaire dans certaines particules de cette poudre est bien sphéroïdal, mais il n'avait pas été caractérisé plus en détails. La Figure 2.74 présente la microstructure de cette poudre.

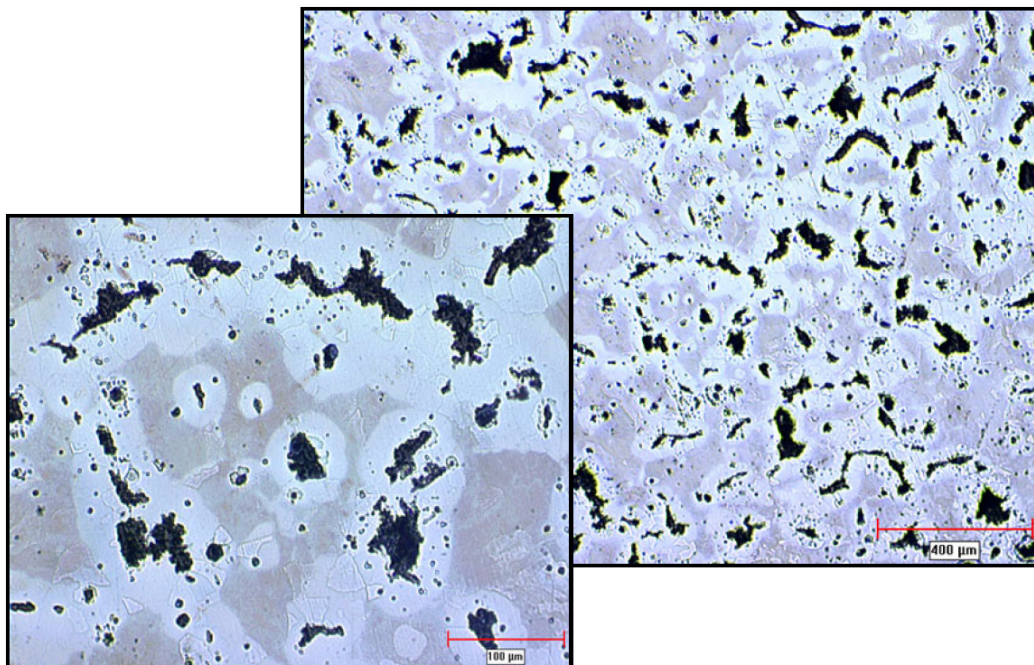


Figure 2.73 : Microstructure d'un échantillon 100% Ato#2 fritté à 1220 °C [6].

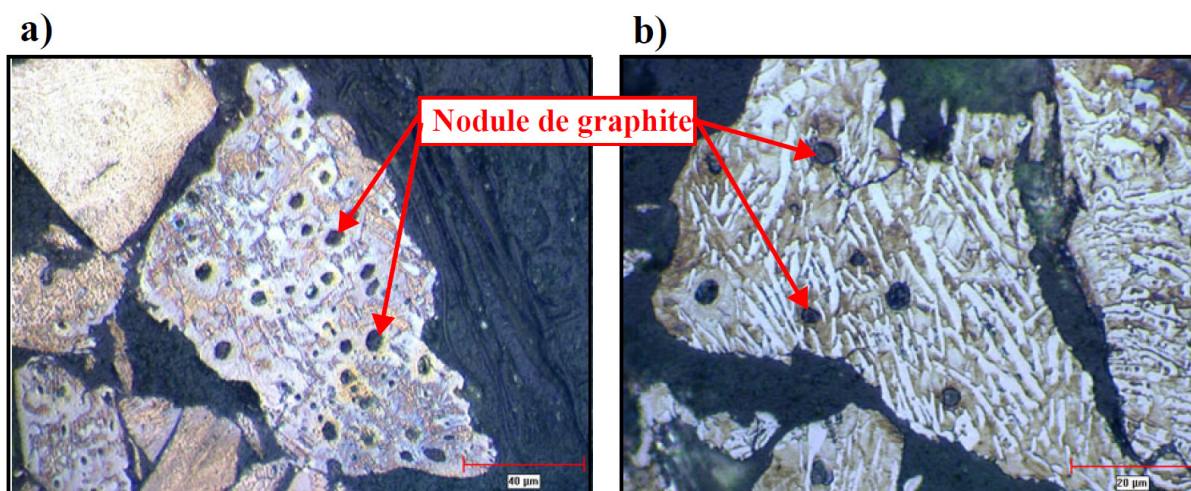


Figure 2.74 : Microstructure à l'état atomisé d'une poudre de fonte ayant une composition nominale de 3.75 %m C, 2.23 %m Si et traitée au magnésium avant l'atomisation, a) avec halo de ferrite autour des nodules et b) sans ferrite [6].

CHAPITRE 3 DÉMARCHE ET ORGANISATION DE LA RECHERCHE

L'objectif initial principal de ce projet était l'obtention de pièces frittées ayant une microstructure de fonte, c'est-à-dire contenant du graphite libre. Comme les propriétés mécaniques des fontes ductiles sont supérieures aux autres types de fonte, un des objectifs additionnels était aussi d'obtenir du graphite nodulaire dans les pièces frittées, par opposition au graphite lamellaire ou vermiculaire. L'approche qui avait été sélectionnée avant mon implication dans ce projet était par l'utilisation de nouvelles poudres de fontes ductiles atomisées à l'eau. Différentes approches avaient alors déjà été évaluées et des résultats intéressants avaient été obtenus par des frittages supersolidus de ces poudres de fonte [6]. Cependant, la morphologie du graphite obtenue suite à ces frittages était toujours du type lamellaire/vermiculaire, même si le graphite initialement présent dans la poudre avant frittage était sous forme de nodules isolés. C'est à cette étape que j'ai repris le projet des poudres de fonte. Mes premiers travaux ont été orientés dans la même lignée que les derniers résultats obtenus par Bourdon, question de me familiariser avec les équipements et les techniques de base de préparation des mélanges et des frittages (tamisage, broyage, mélanges, pressage, frittage, caractérisation optique et en microscopie électronique (balayage et transmission)). Plus de détails sur les particularités de chacune de ces techniques peuvent être retrouvés dans les références [6], [165], [166], les même équipements ayant été utilisés dans le cadre de ce projet.

Rapidement, les poudres disponibles ont montré leurs limites et plusieurs variables ne m'étaient pas accessibles afin de tester mes hypothèses sur les mécanismes responsables de l'absence de nodularité du graphite après frittage supersolidus. Jusqu'à maintenant, une étude systématique de l'effet d'un traitement au magnésium pour une même chimie en carbone et en silicium n'avait pas été réalisée. Ainsi, six nouvelles poudres de fonte ayant différents pourcentages de carbone et de silicium ont été atomisées. La moitié des poudres a été traitée au magnésium, fournissant ainsi trois couples de chimies similaires, chacun ayant une poudre avec et l'autre sans Mg. Comme un des objectifs du projet était de contrôler la morphologie du graphite dans les pièces frittées, l'étude des mécanismes de formation du graphite primaire dans les fontes grises et nodulaires était pertinente. La littérature offre une vaste quantité d'articles et de théories tentant d'expliquer les mécanismes de formation du graphite sphéroïdal dans les pièces coulées, mais nous nous

sommes rapidement rendus compte qu'aucun consensus n'avait été atteint sur ce sujet. Les nouvelles atomisations de poudres de fonte devenaient alors une bonne opportunité pour générer des résultats novateurs pour l'étude des changements morphologiques du graphite causés par le traitement au magnésium. En effet, la littérature sur les poudres de fonte est très limitée et les techniques d'atomisation (à l'eau ou au gaz) ne semblent pas avoir été utilisées pour l'étude des mécanismes responsables de la morphologie du graphite. De plus, aucune référence sur une poudre de fonte ductile n'a été trouvée. Ainsi, pour nous assurer d'obtenir du graphite primaire dans les poudres hypereutectiques atomisées, la pression d'eau lors de l'atomisation fut abaissée à la plus basse valeur disponible, permettant ainsi l'obtention d'une bonne fraction de poudre très grossière. L'idée était que le taux de refroidissement de ces plus grosses particules allait être plus faible, laissant alors le temps à une partie du graphite primaire de précipiter, ce qui fut effectivement le cas.

Suite aux atomisations, la première étape essentielle a été de caractériser les poudres de fonte à l'état atomisé ainsi que graphitisé. En effet, les poudres de fonte contiennent peu de graphite (et dans la plupart des cas il n'y en a tout simplement pas). Les poudres atomisées sont généralement peu compressibles, surtout les poudres hypereutectiques qui contiennent une grande fraction de cémentite, et un traitement de graphitisation permet d'augmenter la compressibilité de ces poudres. Plusieurs observations intéressantes ont été obtenues de cette caractérisation initiale des poudres atomisées et graphitisées. D'abord, la comparaison de la morphologie des poudres traitées versus celles non traitées au magnésium a montré que les poudres ayant subi un traitement au magnésium étaient toutes plus sphériques. Cette plus grande sphéricité des particules était même facilement observable à l'œil pour les poudres les plus grossières. C'était la première fois qu'un lien entre le traitement au magnésium et la morphologie des particules était fait. Deuxièmement, il a été observé que les plus grosses particules des deux poudres hypereutectiques contenaient quelques nodules de graphite primaire. La particularité de ces nodules est que leur morphologie était très différente selon que la poudre était traitée au magnésium ou non. Les nodules dans les poudres traitées au magnésium étaient sphériques alors que ceux dans les poudres non traitées au magnésium étaient irréguliers. Nous avons donc atteint un de nos objectifs, à savoir l'obtention de nodules de graphite de morphologies différentes suite aux premiers instants de leur germination et croissance dans le liquide. De plus, il est à noter que la poudre de fonte hypereutectique traitée au magnésium contenait aussi quelques régions dans

lesquelles des nodules sphériques s'étaient formés en groupes. Ces nodules ont la particularité qu'ils ne semblent pas contenir de germes hétérogènes, contrairement aux autres nodules de cette poudre. Une troisième observation intéressante fut celle des différences morphologiques des nodules ayant précipité à l'état solide lors de traitements thermiques de graphitisation. Les nodules de la poudre traitée au magnésium étaient aussi plus ronds que ceux de la poudre sans magnésium. Afin de comprendre les mécanismes causant ces différences, des trempes à l'eau en cours de traitement thermique de graphitisation ont été réalisées, nous permettant alors de figer les premiers instants de la germination et croissance en phase solide de ces nodules. De plus, afin d'éliminer toute possibilité de variabilité du profil thermique sur la croissance du graphite en phase solide, les deux poudres de fonte hypereutectiques ont été traitées simultanément dans le même four et trempées à l'eau au même moment. Conséquemment, les poudres se sont mélangées dans le récipient d'eau lors de la trempe. Comme les poudres sélectionnées étaient grossières (+25 mesh) et que leur morphologie était très différente (sphériques vs irrégulières), elles ont pu facilement être séparées après les trempes. Cette particularité de la morphologie des poudres traitées au magnésium fut explorée plus en détails. En effet, des atomisations supplémentaires de matériaux différents des poudres de fonte ont été réalisées, à savoir un acier haut carbone allié au silicium ainsi qu'un acier inoxydable 304. Dans tous les cas, les poudres traitées au magnésium étaient plus sphériques que celles non traitées et c'est ce qui est présenté dans l'article du Chapitre 5.

La caractérisation de la structure fine des trois types de graphite primaire (deux dans la poudre traitée au magnésium et un dans la poudre sans magnésium), ainsi que des nodules venant de la graphitisation à l'état solide, a donné lieu à deux des articles présentés dans cette thèse. En effet, le premier article est le résultat d'observations au MET d'un nodule de graphite de la poudre de fonte hypereutectique sans magnésium dans lequel des bifilms d'oxyde de silicium ont été observés. Selon la littérature des bifilms, il s'agit de la première observation directe de la structure double des bifilms, un élément fondamental de la théorie de Campbell [7]. L'analyse des différentes étapes du procédé d'atomisation ainsi que des calculs thermodynamiques effectués avec FactSage ont permis de confirmer les mécanismes de formation et d'entraînement des bifilms d'oxyde de silicium. L'article du Chapitre 4 présente ces résultats. L'article présenté au Chapitre 6 est en quelque sorte la suite de l'article du Chapitre 4. En effet, l'analyse de la structure fine des nodules de la poudre de fonte hypereutectique traitée au magnésium a d'abord

permis de contribuer à la compréhension générale de la formation du graphite sphéroïdal, et est donc aussi applicable aux pièces de fonderie. De plus, il a aussi été possible de mettre en relation le traitement au magnésium et son effet sur la présence des bifilms. En effet, il semble que le traitement au magnésium, par la génération d'une grande quantité de gaz qui est expulsée du liquide, permet de limiter la formation et l'entraînement des bifilms dans le liquide. Cette hypothèse fut vérifiée par des calculs thermodynamiques ainsi qu'expérimentalement par une atomisation additionnelle d'une poudre de fonte hypereutectique traitée au magnésium. Lors de l'atomisation, nous avons réussi à capter le dégagement gazeux au-dessus du liquide pour vérifier la nature du gaz et confirmer par la suite, au MEB, la présence d'un dépôt de magnésium. L'utilisation de la métallurgie de poudres (poudres de fonte atomisées à l'eau) a permis de figer les premiers instants de la germination et de la croissance des nodules de graphite primaires, ce qui n'avait jusqu'à maintenant pas été possible par l'utilisation de procédés plus conventionnels. Ces microstructures uniques ainsi que la grande accessibilité aux appareils de caractérisation comme le MEB-FEG et le MET, ont fourni les conditions nécessaires aux découvertes présentées dans cette thèse.

L'objectif principal du projet étant la fabrication de pièces pour le développement de nouvelles applications, les efforts de recherche ont majoritairement été consacrés au développement de mélanges afin d'arriver à l'obtention de pièces contenant du graphite libre (et ayant aussi les autres propriétés nécessaires au développement industriel de nouveaux produits). Par contre, les aspects plus fondamentaux du projet ont aussi toujours été d'intérêt. Les travaux ont donc porté simultanément sur les deux fronts. Les travaux de développement de mélanges pour des applications industrielles ont toujours suivi le même modèle, à savoir le design d'une série avec des objectifs précis comportant typiquement entre 6 et 20 mélanges. Les poudres étaient donc mélangées, pressées et les pièces étaient par la suite frittées. L'analyse des microstructures (à l'optique, au MEB et parfois au MET) a été l'approche utilisée pour déterminer si nos objectifs de la série de mélanges avaient été atteints. Dans la majorité des cas, nos objectifs étaient définis en termes de microstructure à atteindre, à savoir une certaine quantité de graphite ayant une certaine morphologie. Des tests supplémentaires, de propriétés mécaniques par exemple, ne sont venus que plus tard, une fois que nous avons atteint, du moins en partie, la microstructure désirée. Des essais en milieu industriel ont aussi réalisés à la fin du projet, ce qui a donné des résultats encore plus pertinents pour le développement, justement, d'applications d'industrielles.

Suivant chaque série d'expériences, un rapport était rédigé et nous avions à chaque deux semaines, un appel conférence avec nos partenaires industriels pour discuter des résultats et des travaux futurs.

Aussi, d'un point de vue valorisation des travaux, nous nous sommes toujours posé la question à savoir si nos découvertes et observations avaient un potentiel économique quelconque. De ce questionnement, nous avons déterminé (nous, nos partenaires industriels et nos avocats) que trois demandes de brevets pouvaient être rédigées à partir de nos travaux. Ces demandes de brevets sont présentées aux annexes A à C de cette thèse.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : OBSERVATION OF NANOMETRIC SILICON OXIDE BIFILMS IN A WATER-ATOMIZED HYPEREUTECTIC CAST IRON POWDER

Article accepté pour publication dans Metallurgical and Materials Transactions B le 10 mai 2016. Publié en ligne le 27 juin 2016: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11663-016-0730-X>.

Mathieu Boisvert^{a,*}, Denis Christopherson^b, Gilles L'Espérance^a

a: Materials Engineering Program, École Polytechnique de Montréal, 2900 Édouard-Montpetit blvd., H3T 1J4 Montréal, Canada

b : Federal-Mogul Corporation, Valve Seats and Guides, 401 Industrial Avenue, Waupun, Wisconsin, United States, 53963

4.1 Abstract

This study investigated the reasons for the irregular structure of primary graphite nodules that were formed in a hypereutectic cast iron powder during water atomization. The graphite nodules contain a significant amount of micron-sized pores and multiple nanometric voids that formed from silicon oxide bifilms. The bifilms theory is often used to explain the mechanisms responsible for the presence of pores in castings. However, even if many results presented in the literature tend to corroborate the existence of bifilms, to this date, only indirect evidences of their existence were presented. The observations presented in this paper are the first to show the double-sided nature of these defects. These observations support the bifilms theory and give an explanation for the presence of porosities in castings. The bifilms were used as substrate for graphite growth during solidification. The irregular structure of the graphite nodules is a consequence of the rather random structure of the bifilms that were introduced in the melt as a result of turbulences on the surface of the melt during pouring. The confirmation of the existence of bifilms can contribute to the understanding of the mechanical properties of various metallic parts.

4.2 Introduction

Casting processes have been used for many years and still today, numerous alloys (bronzes, cast irons, steels, magnesium, and aluminum alloys to name a few) are extensively cast. However, even with such experience of casting metals, defects such as hot tearing, cold cracking, and porosities are often present in the final parts [7]. It is known that porosities are detrimental to the mechanical properties and can act as potential initiators for fatigue cracks [167]–[170]. Several variables can influence the amount and size of porosities (thermal field, flow field, solid fraction, alloy composition, etc.), and one of the main factors to consider is the enrichment of the interdendritic liquid by the solute elements that can form a gas as the solidification progresses. Considerable efforts were made to model the formation of pores during the solidification process of Al-Si alloys and were summarized in Reference [171]. It was concluded that all of the models provided were inaccurate to predict the amount and size of porosities in more complex industrial conditions. The effect of the hydrogen content on gas porosities in aluminum alloys is especially important, as there is a wide difference in hydrogen solubility between the liquid and the solid. According to the Laplace equation, a pore will form when the hydrogen pressure in the melt is equal to the sum of the atmospheric, metallosstatic, and surface tension pressures [172]. Homogeneous nucleation is unlikely and heterogeneous nucleation on various nonwetted surfaces is the accepted general mechanism of pores nucleation during solidification [9]–[11].

However, divergences between the predicted amount and size of porosities based on the heterogeneous nucleation theory and the experimental results were observed [173]. Campbell [7], [12] calculated the stresses required for the nucleation of a pore of a radius of 0.28 nm (the size of about 8 vacancies) in liquid aluminum and liquid iron to be close to 7 and 16 GPa, respectively. Given those values, even a heterogeneous nucleation event on the worst possible wetting substrate will require values that are still 10^3 to 10^4 times larger than those developed during solidification [12]. Other than the heterogeneous nucleation mechanism, the presence of pores in castings can be explained by the entrainment of surface defects that are caused by uncontrolled melting and casting practices. Campbell [7], [12], [14] elaborated a theory which stipulates that a thin layer (an oxide most of the time) is present on the surface of the liquid metals and will, at each stirring of the melt, be folded to form a structure called a bifilm. These bifilms are then entrained in the liquid by turbulences where they will remain during

solidification. The model specifies that the gap that forms the inner section of the bifilms is unbounded and thus weak, and only a small stress is required to separate the two sides. During solidification, because the temperature is high, these bifilms can have some flexibility and can be straightened by the growth of dendrites and/or intermetallics, which make the bifilms act as large weak areas in the final castings. The bifilms are thought to be responsible for a wide range of problems encountered in castings, such as hot tearing, cold cracking, fatigue initiation, and even corrosion in some cases [13]. It is also supposed that the bifilms could entrain with them small and large bubbles filled with gases, which would explain the existence of voids and pores in castings.

The bifilms concept was used in many publications to explain the results that were obtained. Dispinar and Campbell [26] proposed that porosities in aluminum alloys are initiated by bifilms, in which the dissolved hydrogen can easily precipitate and inflate the cavities located inside the bifilms. To quantify the quality of a melt, a bifilm index was developed and consists of the total length of pores on a sectioned surface obtained from a sample that solidified in vacuum [27]. The lower applied pressure forces the expansion of the gas contained in the inner section of the bifilms, creating larger porosities. Using this method, a direct effect of the turbulences produced during pouring and the bifilm index was established. On average, a good product shows a bifilm index of about 3 mm and poor quality castings poured with severe turbulence can have an index as large as 300 mm or more [28]. It was demonstrated that in aluminum melts, the correlation among the bifilm index, the porosities, and the mechanical properties is more significant than the generally accepted correlation with the hydrogen content [30], [174], [175]. Other authors also reported lower mechanical properties of aluminum alloys that were poured in more turbulent conditions [17].

Lower mechanical properties of various alloys were also attributed to the presence of bifilms. In the case of Al-Si alloys, Fe is almost always present as an impurity, which precipitates as iron-rich intermetallic phases during solidification. These phases, particularly β -Fe because of its plate-like morphology, were identified as brittle and the cause of crack initiation [176]. Miller *et al.* [21] showed that the alloys that were cast using turbulent conditions had cracks in the β -Fe phases, but such cracks were not observed in alloys that were cast in controlled and nonturbulent conditions. Other authors [20], [177] also confirmed the presence of oxides that were thought to be bifilms in the center of β -Fe, but the double-sided nature of the bifilms was not observed.

Campbell and Tiryakioglu [19] determined that the presence of oxide bifilms, caused by the turbulent pouring of the melt, were responsible for the failure of Ni-base superalloy turbine blades. Bifilms were also central in an attempt to explain the different graphite morphologies observed in cast irons [23]. In all these studies, direct observations of bifilms were not presented.

If casting conditions are controlled to limit surface turbulences and the entrainment of oxide bifilms, it was predicted that improved properties would be obtained [7]. Puhakka [178], [179], by changing the regular mold filling system to a naturally pressurized one to avoid reoxidation and surface turbulence, was able to obtain significant improvements of the quality of his castings. For instance, in Reference [179], he obtained a casting of carbon steel (ASTM A216 WCB) that was clean, without surface inclusions, shrinkage, or tearing and that was perfectly leak-tight without rework or repair operations. In Reference [178], a super duplex stainless steel casting (ASTM A890 Grade 6A) that has mechanical properties and a corrosion resistance that exceed industry guideline requirements was obtained without secondary refining processes. These improvements were attributed to the absence of oxide bifilms.

The issue with the bifilm theory is that even if many results tend to validate their presence in different alloys, only indirect observations were presented so far. The double-sided nature of the bifilms, which is a key feature of the theory, was never directly observed. In this paper, for the first time, observations of silicon oxide bifilms that contain porosities located inside their double-sided structure are presented. These observations were made as part of an investigation for the reasons for the irregular morphology of primary graphite nodules obtained in a water-atomized hypereutectic cast iron powder.

4.3 Experimental procedure

4.3.1 Alloy and water atomization

16 kg of a hypereutectic cast iron powder was water-atomized in a laboratory-scale water atomizer. The crucible used is mainly composed of alumina, and the heating process of the furnace is by induction. The raw materials used were ingots of cast iron Sorelmetal F-10, chunks of pure silicon (99.98 wt pct Si) with a maximum size of 2 cm, and pieces of pure graphite rod (99.9995 wt pct C) from Alfa Aesar. The silicon was added at the surface of the melt, and it

rapidly dissolved into the liquid. The atomization was completed within 15 minutes after the addition of silicon. The atomization temperature was measured with a thermocouple (from the company Minco, model 1968) a few minutes before atomization directly in the crucible and was in the range of $1773\text{ K} \pm 20\text{ K}$ ($1500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) when poured. The selected water pressure was 2.6 MPa, which is in the lower end of the available pressure range. The objective was to obtain a coarser powder size distribution, which would provide a slightly lower cooling rate to favor the growth of primary graphite nodules during atomization. The melt was poured in 3 to 4 steps in a tundish of about 30 cm in diameter, which was heated with propane to about 1473 K (1200 °C). During pouring, the melt fell approximately 30 cm from the crucible to the tundish, which created a significant amount of turbulence. Throughout the atomization process, a flow of argon gas was projected on the surface of the melt in the crucible and in the surroundings of the tundish to limit oxidation. The atomization nozzle had a diameter of 5 mm. Following atomization, the particles were dried in an oven at 353 K (80 °C) for about 12 hours in air. The chemical composition of the as-atomized hypereutectic cast iron powder is 4.00 wt pct C, 2.25 wt pct Si, 0.02 wt pct Mn, and 0.012 wt pct S.

The very high cooling rates obtained during water atomization (which can be of the order of 10^5 K/s [4]) were allowed to freeze the very first moments of the nucleation and growth of primary graphite nodules.

4.3.2 Characterization techniques and equipment

The as-atomized powders were screened at +25 mesh (+707 microns) since only the larger particles contain the primary graphite nodules. The particles were then mounted in bakelite and polished with SiC abrasion papers and diamond paste. Scanning electron microscopy (SEM) observations were performed with a JEOL JSM7600-TFE equipped with a thermoassisted field emission gun. A sample for transmission electron microscopy (TEM) was prepared with a focused ion beam (FIB, Hitachi model FB2000A). The FIB provides the possibility to precisely select the area where a TEM sample will be extracted. Thus, it was possible to prepare a TEM sample of the graphite nodule of interest that was previously observed in the SEM. The FIB uses high-energy gallium ions (30 kV) to carve, extract, and thin down the area of interest. Thus, a

consequence of using FIB to prepare TEM samples is that gallium may be implanted on the surface of the sample during the process and further detected in the TEM. TEM observations were performed with a JEOL JEM-2100F (operated at 200 keV) equipped with an energy-dispersive x-ray spectrometer (EDS, Oxford model 6498 with a resolution of 136 eV at 5.9 keV) and a Fischione detector for scanning transmission electron microscopy (STEM). STEM images in this study were obtained with a camera length of 2 cm, giving inner and outer collection angles of 69.40 and 409.87 mrad, respectively, providing chemical contrast images (areas with larger atomic number will appear brighter) [180].

4.3.3 Thermodynamical calculations

Thermodynamical calculations were performed using the FactSage software (version 6.4), which is a fully integrated database computing system in chemical thermodynamics [181]. This study uses three different databases: SGTE (Scientific Group Thermodata Europe, 2011 version) for metallic solutions, SGPS for the gas phase and pure substances and compounds (which contains 3411 pure substances and compounds), and FToxid for oxide solutions. Access to SGTE and SGPS databases was provided through the Centre for Research in Computational Thermochemistry, the CRCT.

4.4 Observations

The microstructure of the as-atomized powder is made of an intimate mixture of cementite and residual austenite with a small number of graphite nodules. A few martensite needles were also observed in the austenitic areas. Figure 4.1 presents backscattered electron images of graphite nodules observed in the as-atomized powders after screening. The diameter of the graphite nodules is in the range of 10 to 15 μm , and their number density is in the order of 7000 nodules/ cm^2 . All the nodules that were observed have an irregular morphology, and the reasons for this structure were investigated.

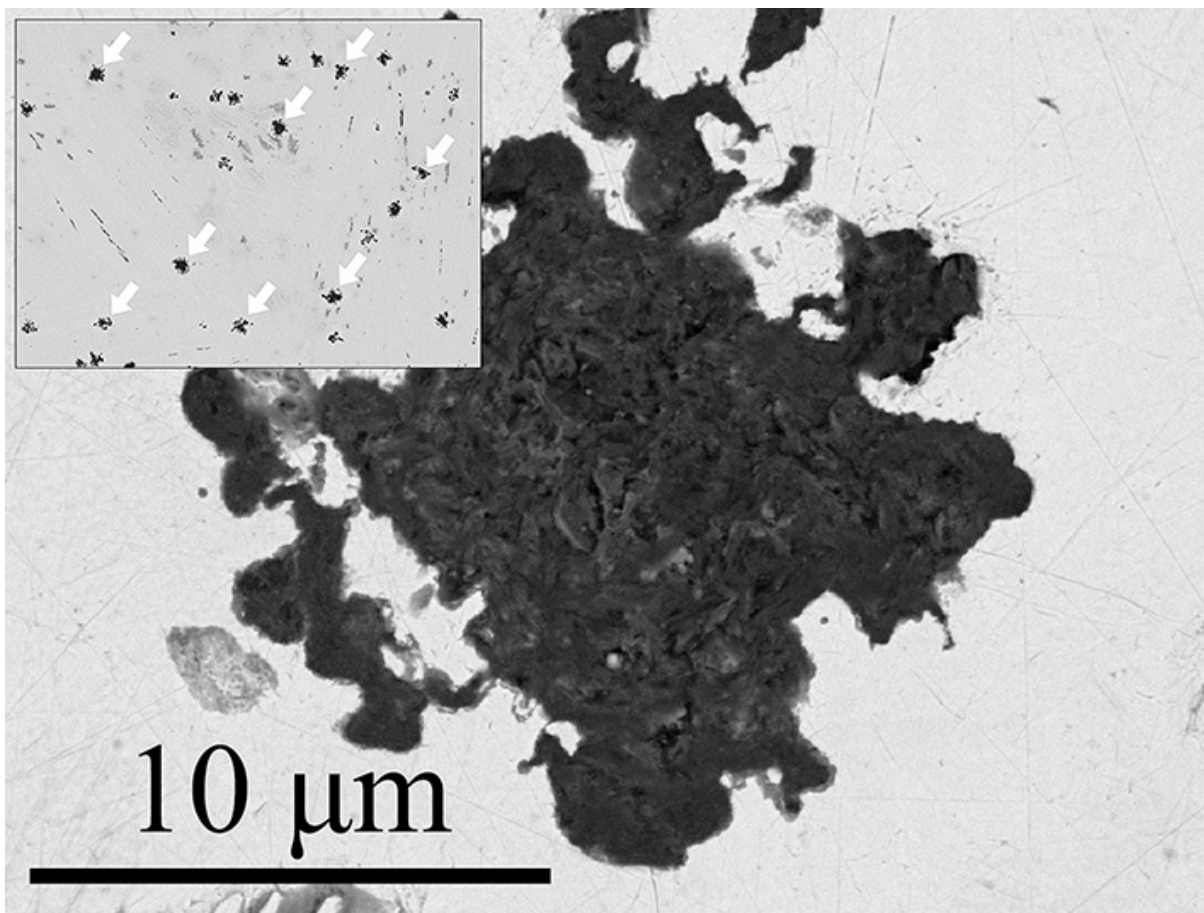


Figure 4.1: Backscattered electron images acquired in a large (+25 mesh) as-atomized particle, top left corner shows an area that contains several graphite nodules (200X), and the main image shows a higher magnification micrograph of one nodule (5000X).

In the SEM, secondary and backscattered electron images of the nodules were acquired in addition to EDS spot analyses in the center of the graphite nodules. The elemental analyses probed a volume of graphite of about $2 \mu\text{m}^3$, and only carbon was detected. The causes of the irregular morphology of the graphite nodules could not be determined with the SEM. TEM observations are needed to further investigate the reasons for the irregular graphite structure.

Figure 4.2 presents low-magnification bright-field (BF) and dark-field (DF) images of the graphite nodule prepared with the FIB. The graphite structure is tormented, does not seem to have a coherent long range structure, and contains large micron-sized voids. The DF image indicates that the orientation of the basal plane changes direction over a very short distance (of the order of

hundreds of nanometers). This is not typical of the unconstrained growth of a crystal in a liquid phase (i.e., the growth of dendrites), even for the large undercooling that was created during water atomization.

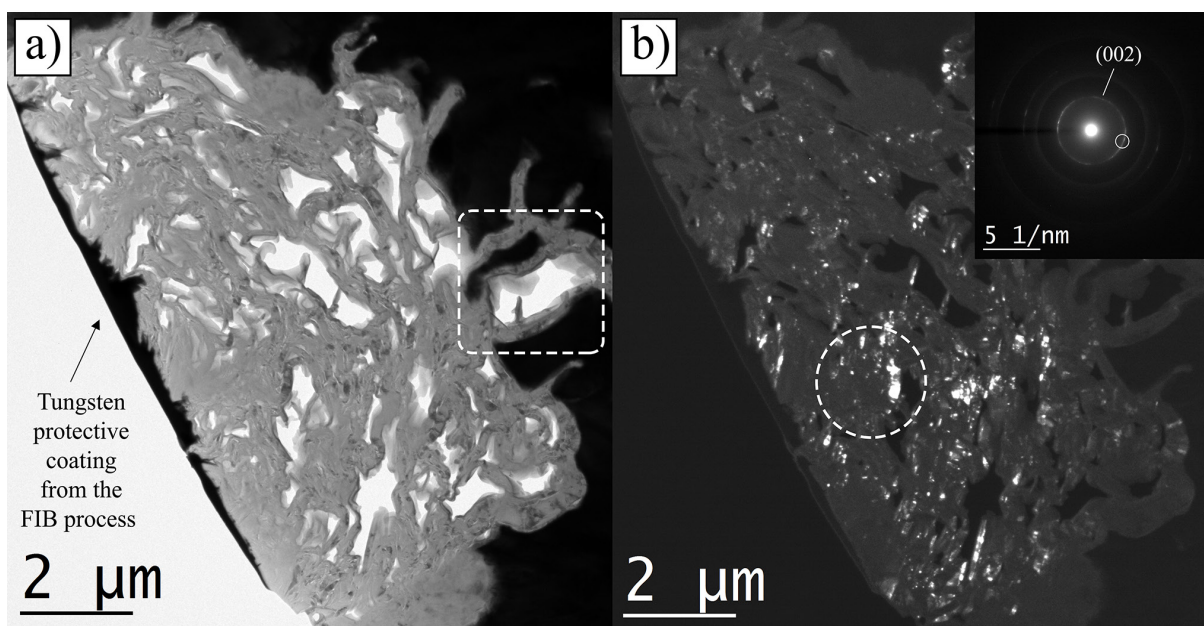


Figure 4.2: (a) Bright-field (BF) TEM image of a primary graphite nodule from the as-atomized cast iron powder (2000X); the dashed rectangle indicates an area of interest discussed in the text. (b) Dark-field (DF) TEM image (2000X) of the graphite nodule presented in a); the dashed circle indicates the area from which the selected area electron diffraction (SAED) pattern was obtained, and the circle in the SAED pattern indicates the diffraction conditions used to obtain the DF image.

Figure 4.3 shows a bright-field image obtained at a higher magnification. Some of the larger pores that were observed in Figure 4.2 are also clearly visible in Figure 4.3, but many different details that were not apparent in Figure 4.2 are now visible. The interesting observation is that a multitude of very small brighter spheres are dispersed in many areas inside the graphite, see the dashed rectangle and the arrows in Figure 4.3. Tilting the sample did not change the contrast of these spheres, so that their brighter gray level comes from a variation of the mass thickness of the

sample. Note that these features are not coming from damage caused by the FIB since the spheres are embedded in the graphite and cannot be caused by surface defects in the FIB.

Figure 4.4 presents a Z contrast STEM image that shows a relatively large silicon oxide area (about 30 nm wide, see the arrow of spectrum “a”). EDS spectra of the large silicon oxide area and those of the graphite are presented in the top left corner of Figure 4.4. Detection of copper and gallium is an artifact, copper is coming from the copper grid used to support the sample, and gallium is coming from the FIB beam. Thinner silicon oxide filaments, that form the inner walls of the area identified as the center of a darker sphere shown in Figure 4.4, are connected to the large silicon oxide area. Many darker spheres were observed and have sizes and shapes which are very similar to that of the brighter spheres shown in Figure 4.3. From that, it is determined that the darker spheres shown in Figure 4.4 are the same features as those identified as the brighter spheres shown in Figure 4.3. The contrast between these spheres shown in Figures 4.3 and 4.4 is inverted since the Z contrast in Figure 4.4 shows smaller atomic number areas darker and that in Figure 4.3 shows lower mass-thickness areas brighter. Therefore, it is deduced that the spheres are nanometric voids (that are probably filled with a gas) and have walls made of silicon oxides filaments. Figure 4.5 shows another Z contrast STEM image that shows the alignment of many nanometric voids present between two silicon oxide filaments (see the dashed rectangle in Figure 4.5). This image clearly shows how the silicon oxide films could be arranged in a way to form, in their inner section, the nanometric voids. The structure of these oxide films and nanometric void closely resembles the description of bifilms found in the literature.

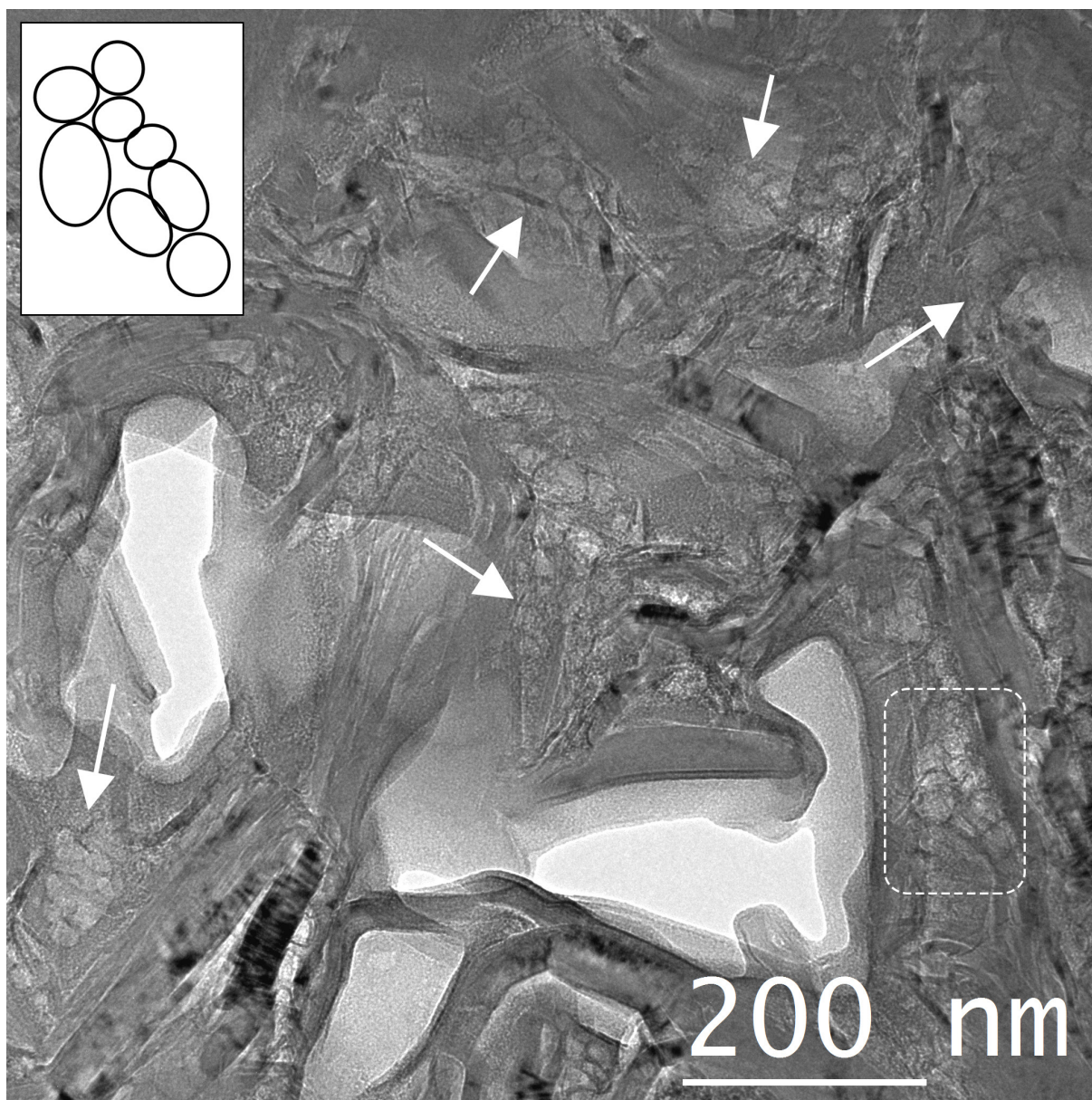


Figure 4.3 : Higher magnification BF TEM image of the graphite nodule presented in Fig. 4.2 (25,000X) showing a multitude of small brighter spheres located inside the graphite (their diameter is less than 100 nm). The dashed rectangle highlights an area that contains some of these spheres, see an enlarged drawing of their outlines in the top left corner. The arrows point to additional brighter spheres located in many areas in the graphite (the image is slightly under focus to improve detail contours).

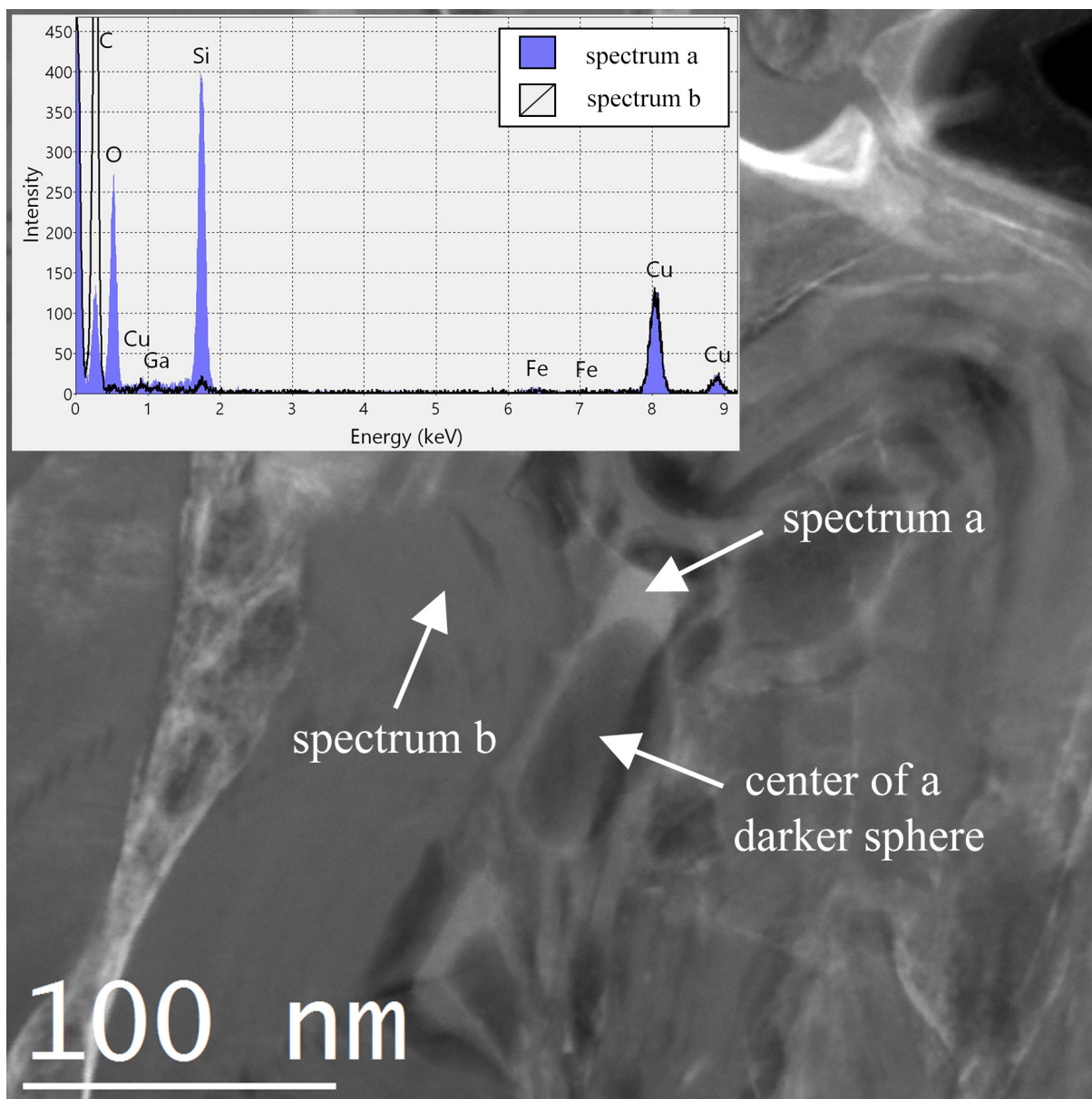


Figure 4.4 : STEM image (camera length of 2 cm, 500,000X) of a silicon oxide area that forms the inner walls of a nanometric void surrounded by graphite. Top left corner: EDS spectra (“a” and “b”) that were acquired less than 100 nm apart.

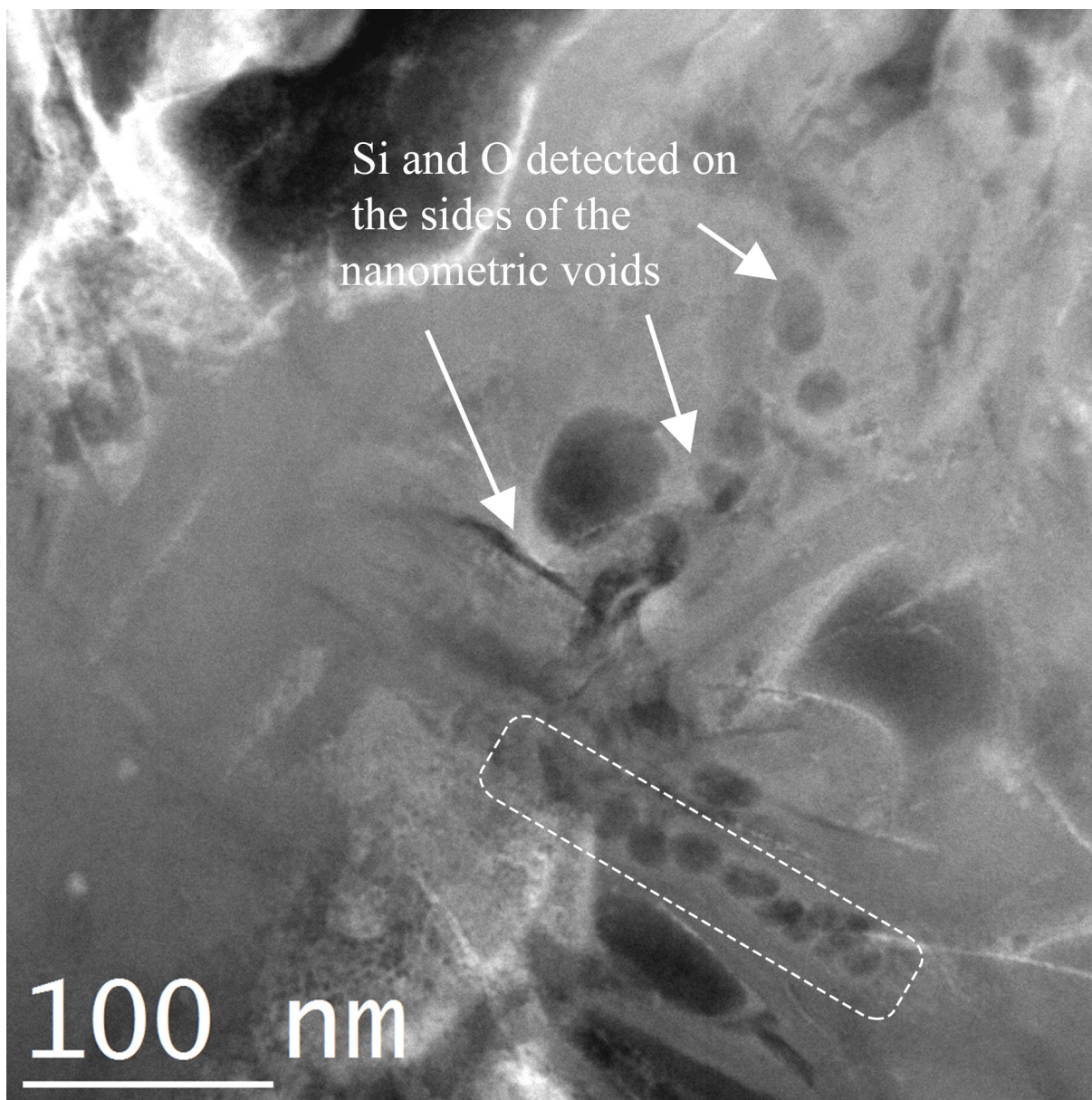


Figure 4.5 : STEM image (camera length of 2 cm, 400,000X) of the graphite nodule presented in Fig. 2 that shows (see the dashed rectangle) an alignment of darker spheres that have brighter walls made of filaments of silicon oxide.

4.5 Discussion

The SEM observations showed that the primary graphite nodules in the hypereutectic cast iron powder are irregular. The TEM observations showed the presence of micron-sized pores,

nanometric voids, and silicon oxide bifilms in the graphite structure. The presence of pores in the graphite nodule can be explained in the following way.

According to the Fe-C(graphite)-2.25 wt pct Si pseudobinary phase diagram, graphite is the first phase to form during the solidification of a hypereutectic cast iron alloy. The supply of carbon to form the primary graphite nodules must come from the liquid phase, and there must be a continuous contact between the growing graphite and the liquid. The dashed rectangle in Figure 4.2(a) shows a pore located at the extremity of the nodule. Just on top of the pore in the rectangle in Figure 4.2(a), there is an iron-rich area that is surrounded by graphite. This part of the sample is representative of a continuous growth of the graphite into the liquid, as the remaining liquid at the end of the solidification formed the iron-rich matrix in contact with the graphite. It therefore appears that these porosities were present in the melt before the graphite started to grow around them. If gases were dissolved in the liquid, gas porosities may have formed at the end of the solidification, not at the beginning. Consequently, the presence of pores from a gas precipitation mechanism should not be observed inside the graphite nodule. In addition, considering that the cooling rate was very large, gas precipitation during solidification is even less probable.

Homogenous nucleation of graphite is unlikely, even at the large undercooling typical of water atomization. The primary graphite nodules must have precipitated on heterogeneous nuclei during solidification. Past studies indicated that the nuclei for graphite in gray cast iron could be of different nature such as Al_4C_3 , BN, MnS, and complex oxysulfides [86], [182]. Usually, these inclusions have sizes that can be measured on a micron scale, but none of these were observed in the present study in nodules of the cast iron powder. A large undercooling will favor a large number of different nuclei for the precipitation of graphite, including silica. It was concluded by De Sy [183] that silica is present in liquid cast iron and is correlated to graphite nucleation potential, but observations of these particles as nucleation site for graphite were not shown. In this study, it was observed that silicon oxide bifilms are present everywhere in the graphite structure and are forming the inner walls of the nanometric voids present in the graphite.

It is proposed that the network of silicon oxide bifilms acted as heterogeneous nuclei for the nucleation and growth of graphite during solidification. The micron-sized pores and nanometric voids we observed are gas bubbles that were trapped between the surface oxide films and were entrained in the melt together with the bifilms. The very fast growing rate of the graphite, which

is a consequence of the fast cooling rate during water atomization, did not let the graphite unravel and/or straighten the bifilms. On the contrary, the solidification conditions forced the graphite to follow the rather random structure of the bifilms, which explains the irregular structure of the graphite nodule. The melt was never in contact with the interior of the micron-sized pores and nanometric voids, which explains the presence of pores in the graphite structure.

4.5.1 Origin of the silicon oxide bifilms

In the crucible, the system configuration for the argon protective atmosphere was optimal. In addition, the temperature of the melt was high enough so that any oxide formed on the surface of the melt would have been reduced by the carbon in solution to form carbon monoxide (this was confirmed by thermodynamical calculations with FactSage). When the melt was poured in the tundish, the gas protection was possibly altered because the equipment configuration changed to allow the tilting of the crucible, which could have limited the Ar gas flow supply on top of the tundish. The melt started to cool during pouring, but not extensively. The exact temperature of the melt in the tundish was not measured, but it can be estimated to be between the casting temperature [about 1773 K (1500 °C)] and that of the tundish [about 1473 K (1200 °C)].

Thermodynamical calculations of the oxidation of a melt, which has the same composition as the cast iron presented in this paper, was performed at a temperature of 1673 K (1400 °C). The mass of each stable oxide phase was determined as a function of the oxygen partial pressure in equilibrium in the system. The results show that the first solid phase to form is SiO₂ (tridymite). In practice, the film of tridymite that first formed on the surface of the melt in the tundish was probably very thin, since the oxygen in contact with the melt was limited by the oxide film itself. This limited the thickening of the oxide film during the pouring process. The surface of the melt was probably cooler than the bulk and thus provided conditions that favored the stabilization of tridymite, even if the bulk temperature was still high.

As presented in the experimental procedure section, pouring liquid in the tundish was performed in 3 to 4 steps as the liquid was atomized. The distance the melt traveled between the crucible and the tundish is about 30 cm of free fall, which is larger than the calculated distance to limit surface turbulence during casting [7]. The considerable turbulence that occurred during pouring is thus

expected to entrain the surface oxide films into the melt, forming the bifilms that were observed. Figure 4.6 shows that tridymite starts to be stable in the bulk of the melt at a temperature of 1581 K (1308 °C). Figure 4.6 also shows that graphite will precipitate at a lower temperature [1555 K (1282 °C)] than that of the stabilization of tridymite in the carbon-rich melt. This confirms that SiO₂ (tridymite) was in suspension in the melt before graphite started to precipitate, and it supports the observation that silicon oxide acted as the substrate for the nucleation and growth of graphite.

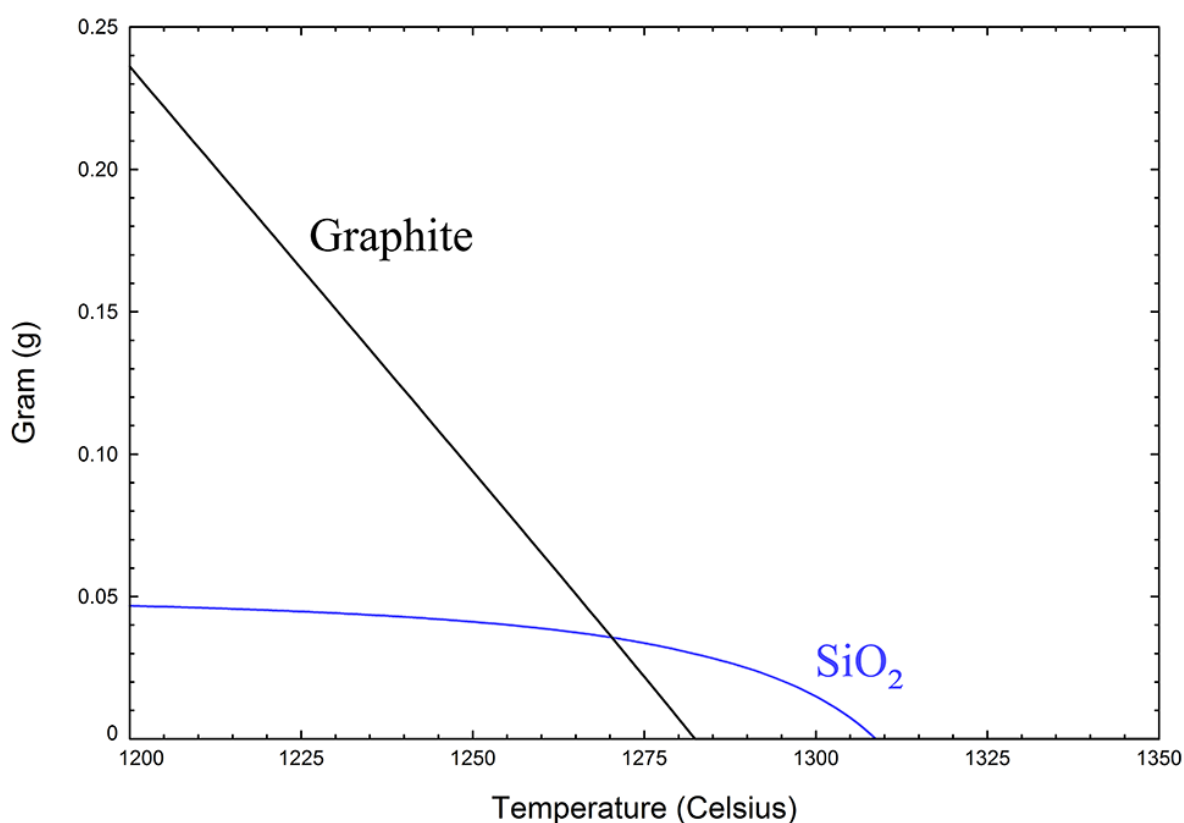


Figure 4.6 : FactSage equilibrium calculation results of the stability of 0.05 g of SiO₂ in 100 g of liquid cast iron (4.0 pct C, 2.25 pct Si, and 0.02 pct Mn) as a function of the temperature.

4.5.2 Consequences of the presence of bifilms

The deleterious effect of porosities on the mechanical and fatigue properties of metal parts is common knowledge, but the scientific literature is less clear on the origin of these porosities. The observations presented in this paper showed that porosities, at least in some cases, could be caused by bifilms that trapped gas bubbles in their inner section and which were then entrained into the melt by surface turbulences. The theory developed around the concept of bifilms [7] stipulates that bifilms are not only responsible for porosities but are also the cause of many defects that will influence the resistance and the rupture mechanism of metallic materials. For instance, the dashed rectangle shown in Figure 4.5 shows an area in which nanometric voids are aligned inside silicon oxide walls. This area has all the appearances of the structure of a bifilm, and the center of the structure is weak and could act as a preexisting crack in the solidified part, which will result in lower mechanical properties.

The bifilm observations presented in this paper were obtained in a water-atomized hypereutectic cast iron powder. Water atomization is significantly different than conventional casting processes, for which larger parts with slower cooling rates are obtained. However, it was determined that the bifilms were formed during the turbulent pouring of the melt into the tundish. The pouring action that was used is not specific to water atomization, and it represents one processing step of many casting processes. In addition, turbulence on the surface of a melt that causes the entrainment of bifilms can also be present in other processes that do not involve pouring such as selective laser melting (SLM) used in additive manufacturing. Furthermore, the thermodynamical calculations showed that carbon provided a protection against the formation of solid oxides on the surface of the melt in the crucible (at higher temperature), by forming carbon monoxide gas instead. If it was not for the protection provided by the large carbon content of the liquid, the amount of bifilms in the cast iron powder would have been larger. Other alloys which are more prone to oxidation, such as aluminum alloys and stainless steels, will not benefit from a carbon protection as it is the case for cast iron materials. It is therefore expected that surface turbulences during the casting process of these alloys will lead to the formation of relatively large amounts of bifilms and inferior properties of parts.

4.6 Conclusions

This study investigated the reasons for the irregular structure of primary graphite nodules observed in an as-atomized hypereutectic cast iron powder. From the observations presented in this paper, the following conclusions can be made:

- Evidence for bifilms of the type proposed by Campbell [7] was presented. TEM images showed the double-sided structure of the bifilms. The bifilms are made of silicon oxide and were observed in the primary graphite nodules of the as-atomized powder.
- It is proposed that oxide films were formed on top of the melt in the tundish and folded and entrained in the liquid during the turbulent pouring stage of the atomization process. During pouring, cavities filled with gas were formed in between the oxide films, resulting in the nanometric voids and micron-sized pores observed in the graphite nodule. These pores were not formed in the melt during solidification, but are external defects introduced during pouring.
- Thermodynamical calculations showed that silicon oxide is stable in a high carbon content cast iron melt below a temperature of 1581 K (1308 °C). Calculations also showed that graphite precipitated at temperatures lower than 1581 K (1308 °C), which is consistent with the nucleation and growth of graphite on the silicon oxide bifilms in suspension in the melt.
- The irregular structure of the silicon oxide bifilms dictated the morphology of the graphite nodules. The significant undercooling provided by water atomization and the very short time available for solidification forced the graphite to adopt the shape and distribution of the randomly oriented silicon oxide bifilms, preventing their straightening. Only the side of the bifilms that was in contact with the melt could have precipitated graphite, which explains the observation of pores and voids in the graphite structure.
- Water atomization is significantly different to conventional casting processes. However, the melting and pouring stages used in this study are very similar. Considering that bifilms were formed and entrained by the turbulence during these steps, it is very likely that bifilms would also be created in other casting processes.

- For alloy systems that are more prone to oxidation than cast irons, such as aluminum alloys and stainless steels, the presence of bifilms is expected.
- The observations presented in this paper provide evidence to support the bifilms theory. The presence of bifilms in cast materials is often associated with casting defects responsible for the premature rupture of metallic materials.

4.7 Acknowledgments

The authors thank their collaborators for their technical assistance for the work presented in this paper: the members of the laboratory LAMPOUL directed by Carl Blais, professor at Université Laval, for the powder atomizations, and Jean-Phillipe Masse from the Center for Characterization and Microscopy of Materials, the (CM)², for his help with TEM observations.

4.8 Funding

The authors would like to acknowledge the financial support of Federal-Mogul Powertrain and AUTO21, a multi-disciplinary, auto-related research and development (R&D) initiative established by the Canadian Networks of Centres of Excellence (NCE) program. AUTO21 is funded by a blend of federal, provincial, and industry support.

4.9 Conflict of interest

The authors confirm that there is no conflict of interest.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : TREATMENT OF FERROUS MELTS FOR THE IMPROVEMENT OF THE SPHERICITY OF WATER ATOMIZED POWDERS

Article accepté pour publication dans « Materials & Design » le 21 décembre 2016,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.059>

Mathieu Boisvert^{a,*}, Denis Christopherson^b, Philippe Beaulieu^b, Gilles L'Espérance^a

a: Materials Engineering Program, École Polytechnique de Montréal, 2900 Édouard-Montpetit
blvd., H3T 1J4, Montréal, Canada

b : Federal-Mogul Corporation, Valve Seats and Guides, 401 Industrial Avenue, Waupun,
Wisconsin, United States, 53963

5.1 Abstract

This study investigated the effect of a magnesium treatment of ferrous melts before water atomization on powder properties such as their shapes, flows, and apparent and tap densities. Three different ferrous alloys were studied, a high carbon steel alloyed with silicon, a hypereutectic cast iron, and a 304 stainless steel. All the powders that were treated with Mg were more spherical and contained fewer and smaller internal pores. All the Mg-treated powders had better flow and larger apparent and tap densities. The improved sphericity of the Mg-treated particles is caused by a larger solidification time and a smaller spheroidization time of the droplets. The larger solidification time is the result of the creation of a continuously renewed insulating Mg gas layer during solidification of the droplets. The smaller spheroidization time is a result of a larger surface tension of the melt from the reaction of Mg with dissolved sulfur. The decreased amount and size of internal porosities is also caused by the larger surface tension of the melt. This new technology is highly cost-effective and can benefit to the development of the additive manufacturing market.

5.2 Introduction

In recent years, the numerous advantages of additive manufacturing (AM) compared to more conventional processes have led to a significant growth of AM processes. The continuous reduction in the price of the equipment, their improved reliability and the increasing number of available processes point to a significant growth of the AM market that could almost double by 2017 compared to the market value of 2012, reaching about 3,475 million dollars [184]. A wide range of materials can be used in AM such as polymers, composites, ceramics, and metallic powders. Some examples of AM processes are selective laser sintering (SLS), laser engineered net shaping (LENS), electron beam melting (EBM), selective laser melting (SLM), laser metal deposition (LMD), and 3D printing to name a few. Each of these processes are either classified as powder-bed or powder-fed systems. For powder-bed systems, a blade is used for spreading the powder from a reservoir to the top of the build space. Powder-fed systems use the same feedstock as the powder-bed systems, but the material is added through a nozzle and is being melted and/or deposited directly on the part that is being constructed. Even though AM provides many novel opportunities, there is a lot of development that needs to be made for larger scale production. The variation in properties from machine-to-machine as well as across machine types are issues that need to be addressed [185], [186]. Different avenues are investigated, including better process controls and sensors for real time data acquisition [184], the development of physics-based models to improve the prediction of microstructures and properties and an increased amount of available alloys [185].

For both powder-bed and powder-fed systems, the ideal powder characteristics that are sought are a spherical morphology, a controlled size distribution and a smooth surface [186], [187]. The main requirement being the flowability since the powders must be able to be distributed with precision and repeatability; the powder mass flow rate is a significant factor to porosity [188], [189]. Indeed, these characteristics will also impact on how well the particles will pack together, which in turn influence the minimum part layer and the final density of the parts [190]. Powders with a high apparent density will provide parts with larger final densities, which will result in overall better properties [191]. For these reasons, powder feedstocks used in AM processes are typically gas atomized (GA) as the powders are more spherical and contain less oxides. However, the cost of GA powders is substantial, especially compared to water atomized powders (WA).

Moreover, the required powder size distribution is specific to the AM process of interest. For instance, the preferred size distribution for the EBM process is typically between 45 and 105 μm , for powder-fed processes it is between 45 and 150 μm and for most laser AM processes the preferred size distribution is between 10 and 45 μm [188]. Powder particles smaller than 10 μm are usually removed as they negatively impact flow [188]. This additional step is costly and increases the price of GA powder feedstocks for AM applications compared to that of GA powder feedstocks for metal injection moulding (MIM) applications. Other processes were developed to produce more spherical powders, for instance plasma spheroidization which heats existing powders in plasma to increase their sphericity [192], [193]. Another technique is the liquid-solid (LS) method that takes advantage of the low wettability of metals droplets mixed with a particular solid powder that depends on the metal to be spheroidize. Spheroidization occurs as a result of the influence of interfacial and surface tension between the liquid droplet and the solid powder [194], [195]. These two examples are secondary operations that necessitate the raw materials to already be in the form of powder, which increases the cost of these processes. There is also a concern of contamination with the solid powder material in the LS method as well has interrogations on the possibility of larger scale production and control over the right size distribution for various AM processes. Considering that currently, a major part of the production cost of AM parts is material related [8], economy on the production of the powder feedstocks would have a considerable impact on the cost-effectiveness of AM processes.

Some authors studied the possibility of using WA powders in AM processes since the production cost of WA powders is estimated to be 3 to 9 times lower than that of GA powders [4]. WA powders are more irregular than GA powders since the solidification rate is larger and they also contain more oxides as a result of the reaction with the oxygen in water [196]. Nonetheless, parts made with WA powders with final properties equivalent to those produced with GA powders were obtained. For instance, Pinkerton and Li [197]–[201] investigated the differences between GA and WA powders of 316L stainless steel and H13 tool steel using the direct laser deposition (DLD) powder-fed system. They showed that parts made with WA powders have superior surface finish, deposition uniformity and bonding between layers, compared to those made with GA powders under the same experimental conditions. In their experiments, the differences between GA and WA powders were attributed to an increased vaporization of the WA powders, a hotter melt pool and more powerful Marangoni flows. It was concluded that these differences

were caused by a lower reflectivity and a greater surface area to volume ratio of the WA powders. However, the main issue was that deposition rates for WA powders were about 10 times lower than those obtained with GA powders. Differences between GA and WA powders were also investigated in powder-bed systems. Li et al. [202], using 316L stainless steel powders in a SLM process, found that GA powders densified more than WA powders and the difference was attributed to the lower oxygen content and larger packing density of the GA powders. Olakanmi [203] performed SLS trials with 5 different aluminum powders of various shapes that were atomized using different methods (air, water and gas atomized). A strong correlation between the sintered density and the bed density was established and was explained by the different degree of sphericity and amount of surface oxides. Parts made with WA powders densified less since the powder bed density was lower (apparent densities of about 1.0 g/cm^3 for the WA powder compared to about 1.4 g/cm^3 for the GA powder). Irrinki et al. [204] did SLM experiments with WA and GA 17-4 PH stainless steel powders and obtained superior densification and mechanical properties for the GA powder processed at low energy density (80 J/mm^3). They explained their results by the larger packing density and a lower oxide content of GA powders. They also found that similar results can be obtained with larger WA powders if the energy density is increased (104 J/mm^3). However, a significant variation of the properties of the parts with relatively large densities was observed. This phenomenon appears to depend on the type of powder that was used, but work to explain these results is still ongoing.

Techniques to improve the quality of WA powders for applications that require more spherical particles were developed. Seki et al. [205] and Okamoto, Sawayama and Seki [206] investigated the possibility of using high pressure water atomization (HPWA) for the production of fine ferrous powders (under $10 \text{ }\mu\text{m}$) for MIM applications. It was shown that their V-jet nozzle allowed the production of fine powders with flow properties equivalent to those produced by the carbonyl process. However, even if the powders were described as having a near spherical shape, the images that were presented in their paper also showed particles that are irregular. Moreover, as stated earlier, the fine size distribution needed for MIM applications does not apply for most of AM processes [188]. Larger particles produced with this process will probably not be spherical enough for AM applications as small particles are in general more spherical than larger ones [207]. Schade, Murphy and Walton [208] developed a process specifically aimed at the production of WA powders for AM. Although the exact process was not disclosed, they

described it as a combination of HPWA to produce a high yield of fine powders and different steps to remove the more irregular particles such as classifying, dry and wet spiral separation, magnetic and frictional separation. Using such processes on a WA iron powder, they were able to increase the apparent density from 3.51 to 4.20 g/cm³ and to improve the flow from 20.1 to 15.1 seconds as the number of irregular powders was lowered. However, the size distribution of the powder at the end of the process and a comparison with the size distribution of the initial atomized powder was not given. In addition, the yield after removing the irregular particles was not discussed. From the aspect ratio distribution curves included in the paper, it can be estimated that about 50% of the initial powder was removed by the different classifying techniques, which lowers the cost-effectiveness of this process.

In this paper, a novel technique for the production of ferrous WA powders for AM applications is presented. The technique uses a magnesium treatment of the melt before the atomization which creates conditions that favor the direct formation of more spherical powders. The amount of added magnesium is very low. Furthermore, additional steps are not required after the atomization to increase the sphericity of the powders, making the process highly cost-effective. Finally, it was observed that the magnesium treatment lowers the amount of internal porosities in the powders, an issue that was shown to cause defects and lower the properties of AM parts [209]–[216]. This paper includes results for three different ferrous alloys and a discussion of the mechanisms responsible for the improvement of the sphericity and the lower content of internal porosities. It is expected that these improvements can be obtained in other chemical systems and other atomization processes.

5.3 Experiments

5.3.1 Powder Production and Chemistry

Three types of alloy are presented in this paper and each type was produced with and without a magnesium treatment of the melt before water atomization. The alloy identified as “HCS” is a high carbon steel alloyed with silicon, the alloy identified as “CI” is a hypereutectic cast iron and the one identified as “SS” is a 304 stainless steel. The powders that were treated with magnesium are identified with a “_Mg” at the end of their name. The as-atomized nominal chemical

compositions are presented in Table 5.1 and were analysed by atomic absorption spectroscopy, except for three elements that were obtained by combustion analysis, carbon and sulfur were measured with an Eltra CS-800 device and oxygen was measured with an Eltra ON 900 device. The amount of magnesium in solution in the as-atomized powders HCS_Mg and CI_Mg was analysed by quantitative wavelength-dispersive spectrometry analysis (WDS) and the results show that the concentration is very low. For instance, the average amount of Mg in powder CI_Mg is 0.004 wt pct, which is near the detection limit of the WDS technique. For these reasons, the reported values for Mg presented in Table 5.1 are the amounts that were added to the melt before the atomization. For each alloy, the raw materials were melted in an induction furnace and then water atomized to create powders in a laboratory-scale water atomizer. Different temperatures and water pressures were used for each alloy type, see the experimental parameters in Table 5.2. For alloy types HCS and CI, the raw materials were pieces of iron that contain 0.50 wt pct Mn, ingots of cast iron Sorelmetal F-10, chunks of pure silicon (99.98 wt pct Si) and small amounts of pure graphite rod (99.9995 wt pct C) from Alfa Aesar. The magnesium in alloys HCS_Mg and CI_Mg was added as pure Mg pellets (99.95 wt pct) from Goodfellow and were contained in an ANSI 1005 steel pipe with holes along its length. The pipe was submerged into the melt in the crucible about 15 minutes before the atomization. For alloy type SS, the raw material was a three-inch diameter 304 stainless steel billet. The Mg in alloy SS_Mg was added as pieces of NiMg (15 wt pct Mg, from KBM Affilips B.V.) with sizes between 4 and 50 mm and were incorporated directly on top of the melt in the crucible about 15 minutes before the atomization. The atomization temperatures were measured with a thermocouple (Minco, model 1968) a few minutes prior to atomization, directly in the crucible. The temperatures were not measured after pouring in the tundish or during atomization, but it can be estimated that they were in the range of ± 20 K from the last measurement in the crucible. To limit the loss of heat during pouring, the tundish was heated with propane to about 1473 K. Throughout the melting atomization process, a flow of argon gas was projected on the surface of the melt in the crucible and in the tundish to limit oxidation. Following each atomization, the particles were dried in an oven at 353 K for about 12 hours in air.

Table 5.1 : Nominal chemical composition of the as-atomized powders (wt pct).

Powder	C	Si	Mg*	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	S	O	Fe
HCS	1.40	1.05	-	-	-	0.35	-	-	0.012	1.28	bal.
HCS_Mg	1.34	1.12	0.18	-	-	0.36	-	-	0.011	0.72	bal.
CI	4.00	2.25	-	-	-	0.02	-	-	0.012	0.42	bal.
CI_Mg	4.08	2.38	0.22	-	-	0.03	--	-	0.006	0.31	bal.
SS	0.06	0.28	-	17.32	9.64	1.24	0.23	0.44	0.026	0.51	bal.
SS_Mg	0.06	0.29	0.15	17.34	9.46	1.27	0.23	0.45	0.026	0.68	bal.

* wt pct Mg is the amount added to the melt.

The atomization temperature was larger than that of the liquidus for each powder. The difference between the atomization temperature (T_a) and the liquidus temperature (T_l) is designated as ΔT_{a-l} . ΔT_{a-l} values presented in Table 5.2 were obtained with the help of thermodynamical calculations. For powders CI and CI_Mg, ΔT_{a-l} can be defined either by the temperature at which primary graphite starts to precipitate (the lower temperature) or, since the amount of graphite is very low according to the pseudo-binary Fe - 2.3 wt pct Si - C(graphite) phase diagram, ΔT_{a-l} can also be calculated from the temperature at which austenite starts to form (the larger ΔT_{a-l} value within the parentheses).

Table 5.2 : Atomization parameters.

Powder	Atomization Temperature (K)	ΔT_{a-l} (K)	Atomization nozzle (mm)	Water pressure (MPa)	Mass produced (kg)
HCS/HCS_Mg	1823±20	115	5	4.5	15.5 / 19.0
CI/CI_Mg	1773±20	217 (340)*	5	2.6	16.0 / 16.7
SS/SS_Mg	1913±20	195	5	7.5	19.7 / 19.7

* The lower ΔT_{a-l} value was calculated from the liquidus (precipitation of primary graphite) and the larger one from the eutectic temperature at which austenite starts to form.

5.3.2 Characterization Techniques and Equipment

The as-atomized size distributions are very different from one alloy to the other since the atomization parameters were different. For instance, more than 70% of the as-atomized powder particles for alloys CI and CI_Mg are larger than 250 μm and of those particles, more than 10% are larger than 1.2 mm. On the contrary, more than 85% of the as-atomized powder particles for alloys SS and SS_Mg are under 250 μm . For comparison purposes and as additive manufacturing processes typically use smaller particles, each powder was screened under 149 μm . This portion was subsequently screened into two ranges, the first one is for particles smaller than 149 μm and larger than 74 μm (larger range denoted by “L”) and the second range for particles smaller than 74 μm (smaller range denoted by “S”). These ranges were used to evaluate the effect of the magnesium treatment as a function of the particle size.

Particle size distributions were obtained with a Beckman–Coulter LS200 particle size analyzer from which the d_{10} , d_{50} and d_{90} of each powder were calculated using the Fraunhofer model. Flow rates and apparent densities were measured with a Hall flow unit according to the MPIF standard test methods 3 and 4 respectively and the tap densities were measured with a Quantachrome Autotap device according to the MPIF standard test methods 46 [217]. The powders were mounted in bakelite and polished with SiC abrasion papers and diamond paste to observe their cross sections. Optical micrographs were obtained with a Zeiss Axioplan microscope. Scanning

electron microscopy (SEM) observations were performed with a JEOL JSM7600-TFE built with a thermal-assisted field emission gun. This SEM is equipped with an Everhart-Thornley secondary electron (SEI) detector for topographic images and a backscattered electrons (BSE) detector for chemically contrasted images. This SEM is also equipped with an energy-dispersive x-ray spectrometer (EDS, Oxford model 51-XXM1146) and a wavelength-dispersive spectrometer (WDS, Oxford model Wave700). Image analysis of the powder particles was performed using BSE micrographs and treated with the Image-J software [218] using two built-in shape indicators. The circularity is defined as $4\pi \times ([Area] / [Perimeter]^2)$ and the roundness is defined as $4 \times ([Area] / (\pi \times [Major\ axis]^2))$ which is also equivalent to the inverse of the aspect ratio, defined as $[Major\ axis] / [Minor\ axis]$. For both the circularity and the roundness, the values are bounded between 0.0 and 1.0, where a value of 1.0 indicates a perfect circle. Particles on the edges of the images and those with a diameter under 10 μm were not included in the analyses. When necessary, manual adjustments of the threshold images were carried, especially to remove large oxide fragments that were still present in these images and to separate individual particles that were touching as a result of the image processing made with the Image-J software. Enclosed internal porosities were filled and were therefore not considered in the image analysis.

5.3.3 Thermodynamical calculations

Thermodynamical calculations were performed using the FactSage software (version 7.0), which is a fully integrated database computing system in chemical thermodynamics [181]. This study uses two different databases: FSstel for metallic solutions (it contains 140 completely assessed binary alloy systems, about 100 ternary and 20 quaternary systems based on these elements: Al, B, Bi, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Mo, N, O, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, and Zr) and FactPS for the gas phase and pure substances and compounds (which contains 4868 pure substances and compounds). FactSage equilibrium calculations of the liquidus of each alloy were performed to estimate the ΔT_{a-l} that was used for the atomization process (see Table 5.2).

5.4 Results

5.4.1 Powder characteristics

5.4.1.1 Size distribution

Each powder was screened into two size distributions, “L” (-149+74 μm) and “S” (-74 μm) and each powder subset was analysed for its size distribution, flow, and apparent and tap densities; Table 5.3 presents these values. For the three different types of alloy and for both size distributions, the Mg-treated powders are slightly smaller than those that were not treated with Mg, especially comparing the d_{50} and d_{90} .

5.4.1.2 Apparent density

The Mg-treated powders all have larger apparent densities and the effect is more pronounced for the larger size distribution (“L”) of alloys HCS and CI. The more significant apparent density improvement is for the powders HCS-L and HCS_Mg-L for which the apparent density increased from 2.93 to 3.50 g/cm^3 respectively, an increase of 19.5%. The apparent densities of powders with a smaller size distribution (“S”) were also improved, the larger improvement being for alloys HCS-S and HCS_Mg-S with an increase of 13.6%. The lowest improvement was for alloys

SS-L and SS_Mg-L, which increased by 4.2% with the Mg treatment. The apparent density standard deviation for all powders was 0.02 g/cm³ or lower.

5.4.1.3 Tap density

The Mg treatment improved the tap density of all the powders analysed. Powders HCS and HCS_Mg showed the largest tap density improvement, with an increase of 14.6% for the larger size distribution (“L”) and an increase of 10.9% for the smaller size distribution (“S”).

5.4.1.4 Flow

The flow is defined by the time for 50 grams of powder to flow through a standard cone with an orifice diameter of 2.54 mm. The flow of all the powders analysed in this study was improved by the Mg treatment. For instance, the flow of powders HCS-L and HCS_Mg-L went from 30.5 to 23.6 seconds, an improvement of 22.5% and that of powders SS-S and SS_Mg-S went from 21.2 to 19.3 seconds, an improvement of 9.0%. Moreover, for alloys HCS and CI, the smaller untreated powders did not flow at all, but the Mg treated powders did flow; the flow of powder CI_Mg-S is 20.5 seconds, which is close to one of the better flow measured in this study, a significant improvement from a powder that did not flow when not treated with Mg.

Table 5.3 : Size distribution, apparent density, flow and tap density of each screened powder.

Powder	d10	d50 (μm)	d90	Apparent density (g/cm^3)	Flow (s)	Tap density (g/cm^3)
HCS-L	84	151	280	2.93	30.5	3.64
HCS_Mg-L	84	137	250	3.50	23.6	4.17
HCS-S	21	63	115	3.02*	no flow	3.92
HCS_Mg-S	24	58	99	3.43	26.9	4.35
CI-L	89	142	269	3.78	21.4	4.44
CI_Mg-L	92	134	224	4.04	18.7	4.55
CI-S	30	64	114	3.52*	no flow	4.26
CI_Mg-S	32	60	88	3.70	20.5	4.55
SS-L	79	123	213	2.92	30.5	3.57
SS_Mg-L	81	123	198	3.05	28.4	3.70
SS-S	24	57	97	3.73	21.2	4.44
SS_Mg-S	19	50	89	3.93	19.3	4.65

* A continuous slight tapping on the border of the cone was necessary for the powder to flow. This could have slightly increased the measured apparent density since the flow was not as continuous as for the other powders.

5.4.2 Morphology of the particles

Figure 5.1 presents a top view of the six loose powders that were screened to a larger size distribution (“L”). Observations of the loose powders screened to a smaller size distribution (“S”) were similar to those of the larger size distribution and are thus not included here. Figure 5.2 presents cross sections of the powders screened to a smaller size distribution. Since similar observations were obtained with the larger particles and that the image analysis was performed on images similar to those presented in Figure 5.2, cross sections of the powders screened with the larger size distribution are not presented (except for the analysis of the internal porosity of powders SS-L and SS_Mg-L presented in Figure 5.5). At first sight, the Mg-treated powders all look more spherical than the powders that were not treated with Mg. Powders SS-L and SS_Mg-L also present a larger amount of smaller particles than the other powders since the atomization water pressure was significantly larger. Powders HCS-L and CI-L are more elongated than powder SS-L, which appears more compact and to have a more irregular surface that contain satellites. Note that the powders were not subjected to any reducing heat treatment (in a hydrogen-rich atmosphere for instance), which explains the presence of surface oxides on all the powders. EDS analyses showed that the surface oxides are mostly made of iron and that magnesium oxides are not present; except for a few, very small, Mg-rich oxide particles in some areas on the powder surface.

Figure 5.2 presents a cross section of the six powders that were screened with the smaller size distribution (“S”). These images show the same trend as in Figure 5.1, namely that the Mg-treated powders are more spherical. Since smaller particles are in general more spherical than larger ones [207] and that typical additive manufacturing processes use smaller powders, the image analysis of the morphology of the particles was performed on the smaller screened size distribution (“S”) with micrographs similar to those presented in Figure 5.2. Any improvement of the sphericity (circularity and/or roundness) of the smaller particles should be equal or better for the larger ones. Figure 5.3 presents the frequency distributions for the circularity (C) and roundness (R) indicators for the six powders screened at a smaller size distribution (“S”). It is obvious from these graphs that for each type of alloy, the Mg-treated powders are more spherical than the powders that were not treated with Mg. For both the circularity and the roundness, the number of particles with values closer to 1.0 increased with the Mg treatment, as the shape

indicator distributions for the Mg-treated powders are displaced towards larger values. Numeric data extracted from these frequency distributions are presented in Table 5.4.

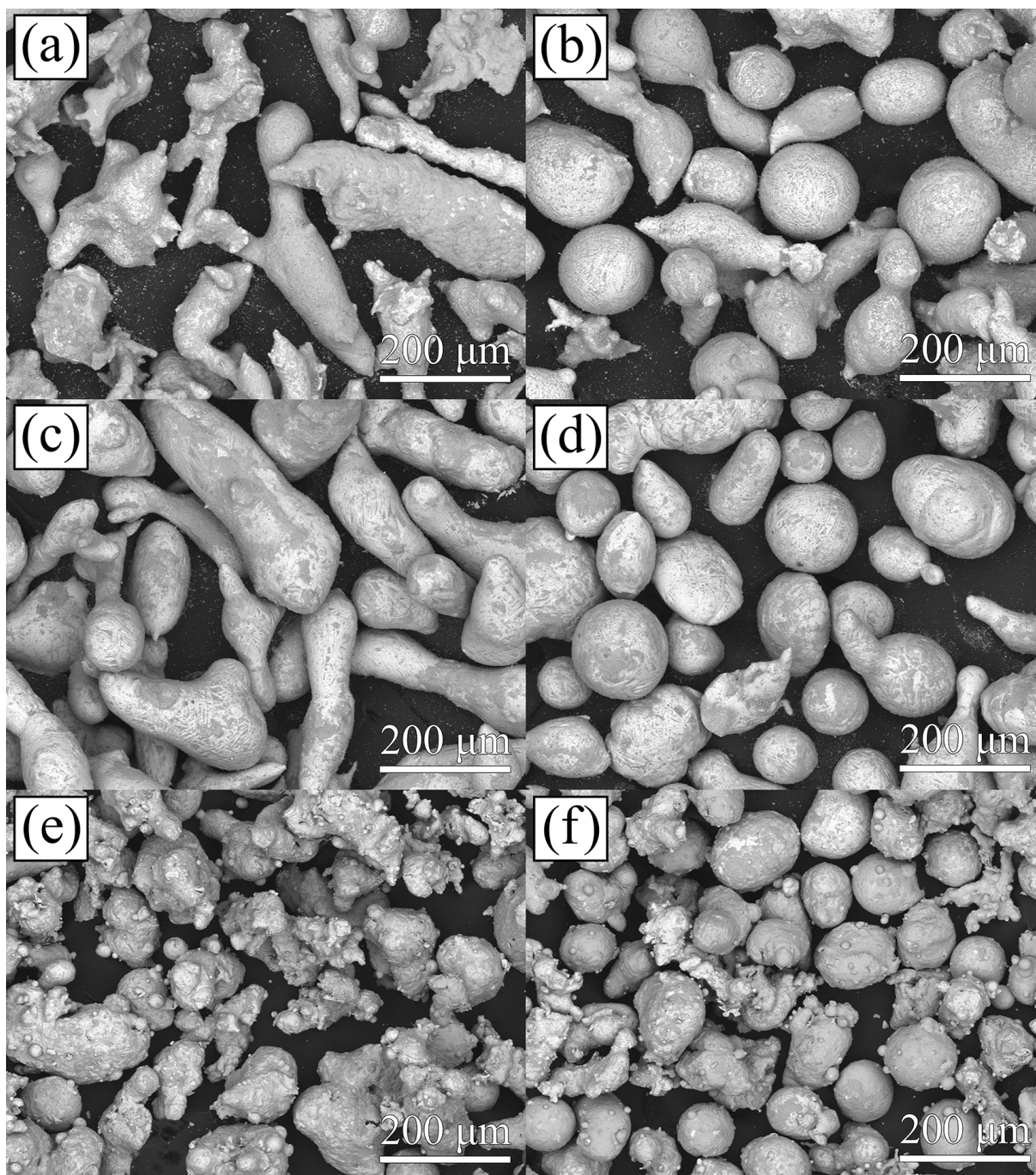


Figure 5.1 : Backscattered electron micrographs (BSE) showing a top view of the six powders screened at a larger size distribution (“L”, $-149+74\ \mu\text{m}$) (150X), a) HCS-L, b) HCS_Mg-L, c) CI-L, d) CI_Mg-L, e) SS-L and f) SS_Mg-L.

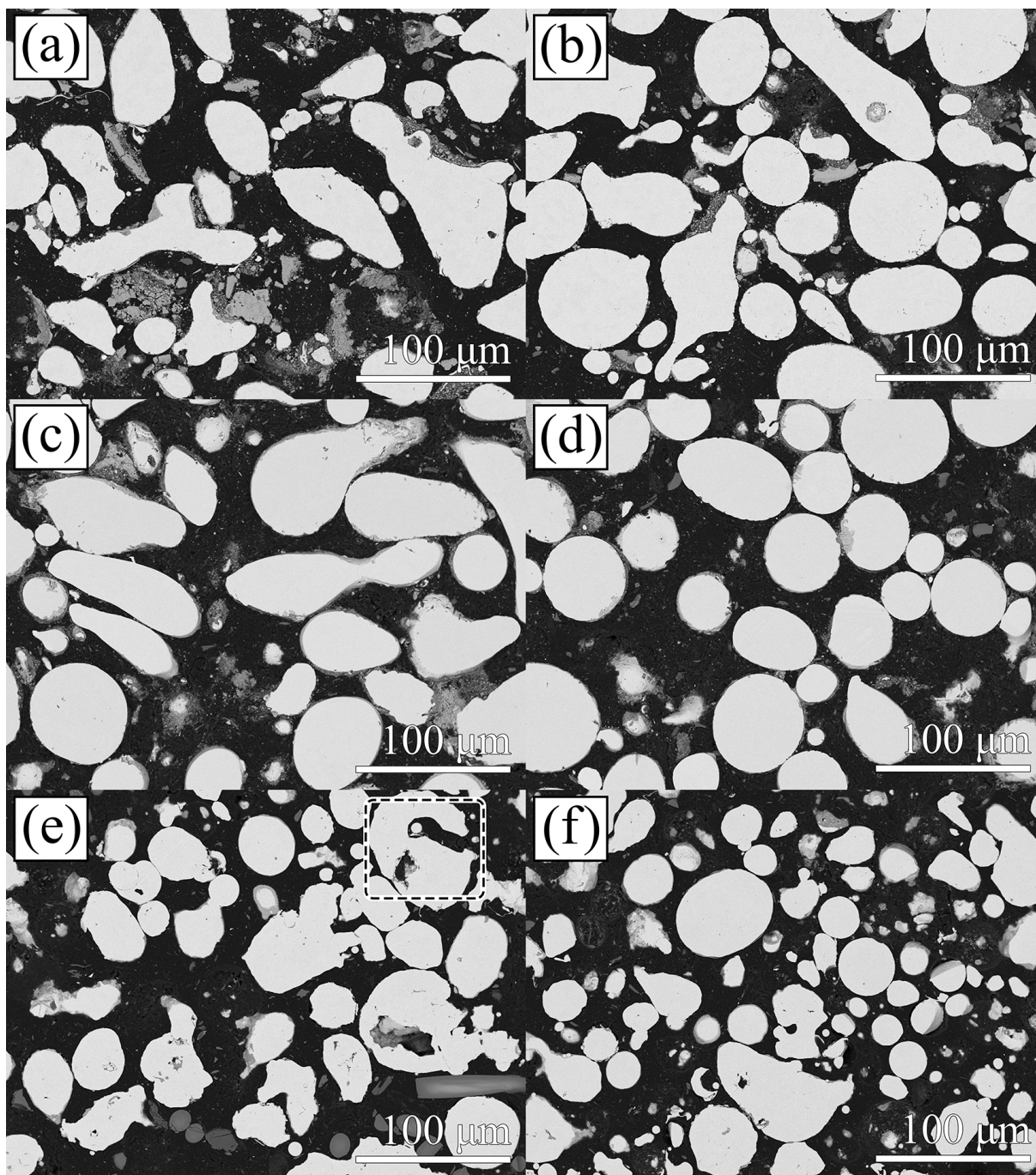


Figure 5.2 : Backscattered electron micrographs (BSE) showing a cross section of the six powders screened at a smaller size distribution (“S”, $-74\ \mu\text{m}$) (350X), a) HCS-L, b) HCS_Mg-L, c) CI-L, d) CI_Mg-L, e) SS-L and f) SS_Mg-L; the dashed rectangle in Figure 5.2e indicates an area of interest discussed in the text.

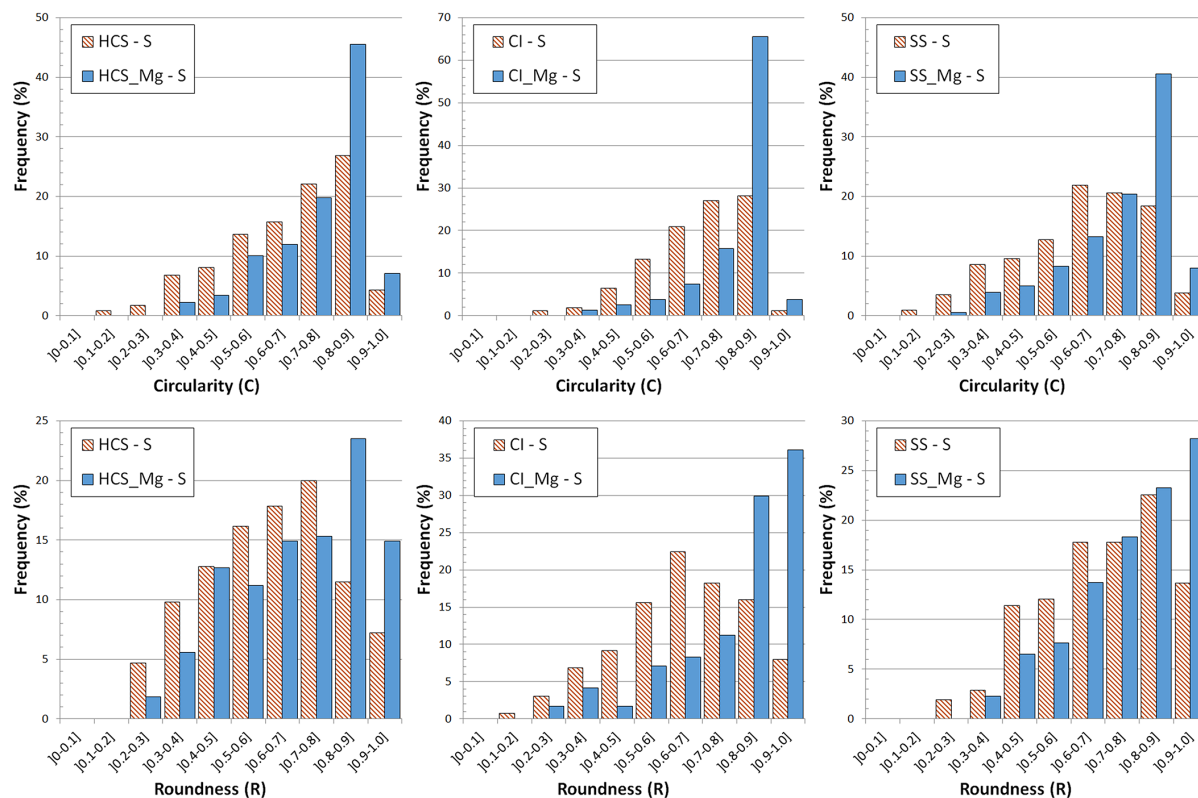


Figure 5.3 : Circularity (top) and roundness (bottom) frequency distributions for the six powders screened at a smaller size distribution (“S”, -74 μm).

Table 5.4 : Image analysis data for the six powders that were screened under 74 μm .

Powder	# of particles analysed	Circularity (C)			Roundness (R)		
		Average	Median	Abs% increase in]0.8-1.0]	Average	Median	Abs% increase in]0.8-1.0]
HCS-S	235	0.68	0.71	-	0.62	0.63	-
HCS_Mg-S	268	0.76	0.81	21.5	0.70	0.72	19.7
CI-S	263	0.70	0.72	-	0.65	0.67	-
CI_Mg-S	241	0.80	0.84	40.0	0.80	0.86	42.0
SS-S	315	0.65	0.67	-	0.70	0.73	-
SS_Mg-S	362	0.75	0.79	26.4	0.77	0.80	15.3

Table 5.4 shows that for each type of alloy, the average and the median values of both indicators (C and R) are larger for the Mg-treated powders. For AM applications, the improvement of the median of the distribution is more important than the average as it indicates a larger number of particles with greater indicator values. The larger median circularity improvement was obtained for the alloy SS and went from 0.67 to 0.79, an increase of 17.9%. The larger median roundness improvement was obtained for the alloy CI and went from 0.67 to 0.86, an increase of 28.4%. Furthermore, apparent and tap densities and flow of the powders should be more significantly improved if the number of particles that have indicator values close to 1.0 is increased. Thus, Table 5.4 also presents the absolute percentage increase of the number of particles in the]0.8-1.0] indicator range. For instance, powder CI_Mg-S showed an increase of the number of particles of about 40% for both the circularity and the roundness, meaning that the shape of almost half of the particles was changed to a shape closer to that of a sphere. The effect of this larger number of more spherical particles was especially reflected in the flow of the powder that went from an absence of flow to a value of 20.5 seconds (see Table 5.3). The lowest improvement of the number of particles in the range]0.8-1.0] is for the roundness of powder SS_Mg-S, which

increased by 15.3%. Even if this value seems low, it still appears to have a significant effect on the properties of the powder as all the properties improved (see values in Table 5.3). For example, the flow went from 21.2 seconds to 19.3 seconds, an improvement of 9.0%.

The circularity and roundness are indicators of the sphericity of the particles, but they are not describing identical changes in the particle shape. The circularity is more sensitive to surface/contour irregularities and the roundness better characterizes the elongation of the particles. However, these two indicators are not completely independent, as high circularity and low roundness particles were not observed. Evidently, at some point, a less elongated particle will naturally have a larger area/perimeter² ratio and the circularity will consequently increase. To better illustrate the improvement of the circularity and roundness of the particles, a chart of the distribution of the circularity and the roundness of each particle of powders CI-S and CI_Mg-S is presented in Figure 5.4. Powders of alloys HCS and SS showed a similar trend as that of alloy CI, but are not presented in this paper. In addition, to help visualize how variations of the circularity and roundness influence the shape of the powders, drawings that represent the shape of different powders were added to the chart (see the gray markers for the specific C and R values of these drawings). The data points that represent the average (“A”) and median (“M”) of the distributions are also included. Figure 5.4 shows that the distribution of the particles that were not treated with Mg is wider than that of the treated one. The Mg treatment caused a displacement of a number of particles toward larger circularity and roundness values. Drawings of the particles on the chart clearly show an increase of the sphericity of the powders.

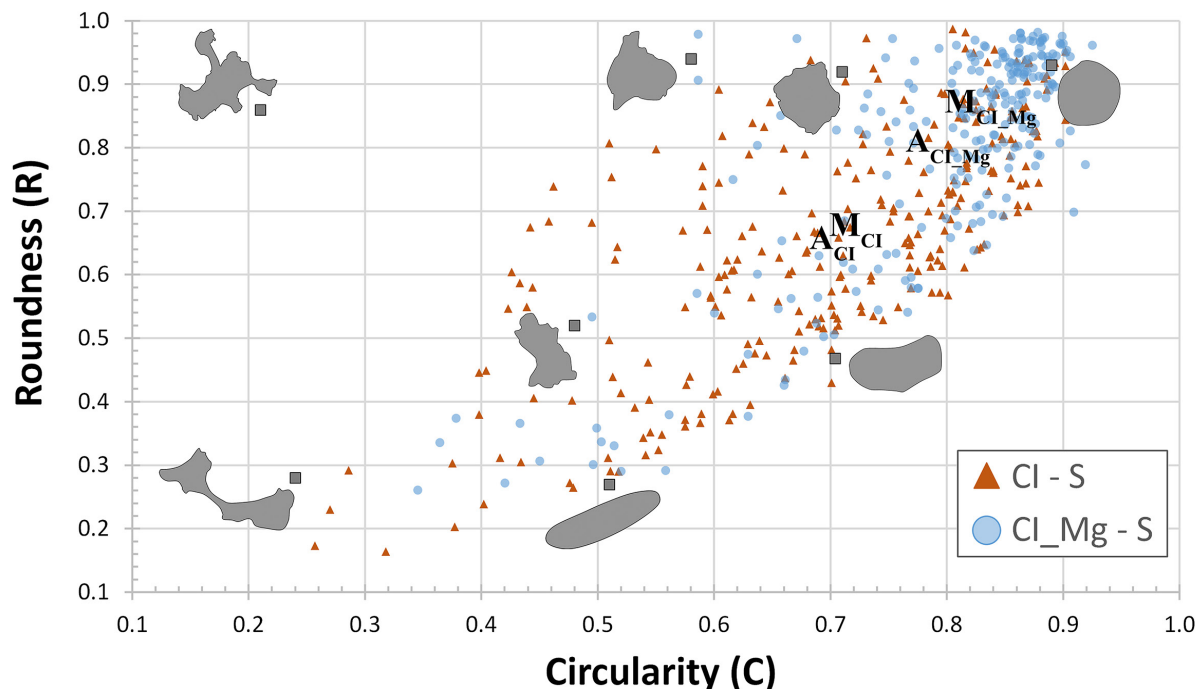


Figure 5.4 : Distribution of circularity and roundness for every particle treated by image analysis for powders CI-S and CI_Mg-S; average (“A”) and median (“M”) data points for both powders are shown in bold font; examples of powder particle shapes are also shown to help illustrate the morphological changes that different circularity (C) and roundness (R) values induce (see the gray squared markers for the specific C and R values of these shapes).

The data presented in Table 5.4 show that the effect of the Mg treatment was not identical for each alloy type. For instance, the absolute percentage increase of the number of particles in the range $]0.8-1.0]$, for both the circularity and the roundness, is about 40% for powder CI_Mg-S compared to about 20% for powder HCS_Mg-S. Moreover, the difference between the effect of Mg on the circularity and the roundness is larger for powder SS_Mg-S. Thus, the absolute percentage increase of the number of particles in the range $]0.8-1.0]$ is about twice as much (26.4%) for the circularity compared to that of the roundness (15.3%). Nevertheless, the properties of powder SS_Mg-S were all improved (see Table 5.3). Some of these variations are probably the result of differences in the chemistries, atomization parameters, and size distributions (even if the powders were screened) of the different types of alloys. In addition, the amount of internal porosities is different, especially for alloy SS, which can affect the powder

properties. For these reasons, a comparison of the particle morphology and powder properties between the three types of alloys is difficult to make and would require additional powders produced with more identical parameters. Nevertheless, the results show that the Mg treatment of the melt before atomization improved the sphericity of the particles, which in turn improved the flow and apparent and tap densities of the three types of alloys we investigated.

5.4.3 Internal porosities

Metallographic cross sections showed that the amount and size of internal porosities is lower in the Mg-treated powders. The effect was more pronounced for the larger size distribution (“L”, - 149+74 μm) powders and for the alloy type SS. Untreated alloys HCS and CI contained few internal pores and the effect of Mg on the amount and size of internal porosities was not very obvious for these powders. Figure 5.5 presents optical micrographs of cross sections of powders SS-L and SS_Mg-L that show the lower amount and size of internal pores as well as the more spherical appearance of the Mg treated powder.

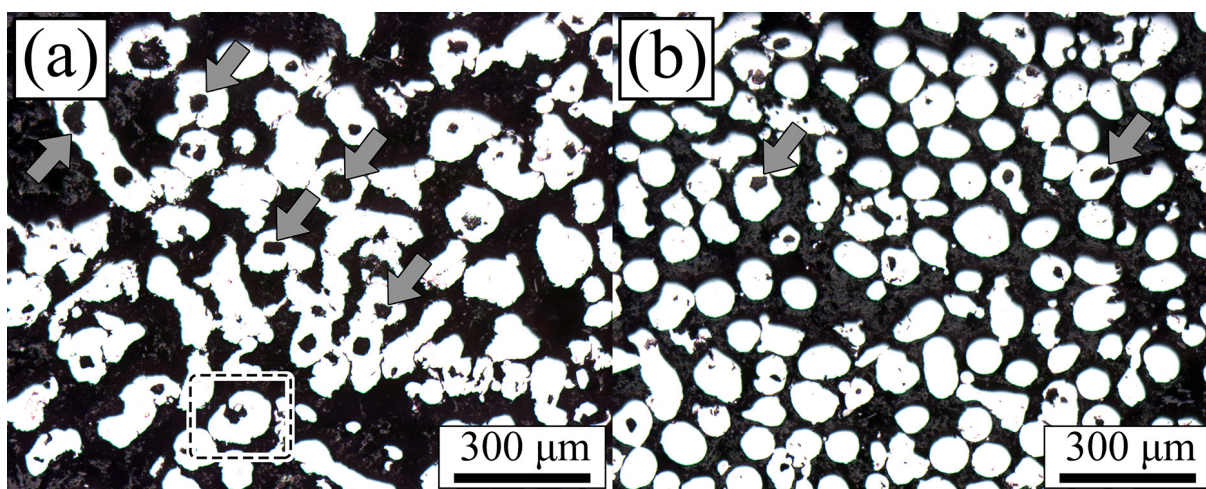


Figure 5.5 : Optical micrographs showing cross sections of powders a) SS-L (50X) and b) SS_Mg-L (50X); the amount and size of internal porosities is larger in powder SS-L than in powder SS_Mg-L, see the arrows for some examples; the dashed rectangle in Figure 5.5a indicates an area of interest discussed in the text.

5.5 Discussion

5.5.1 Mg Effect on the Morphology of the Particles

The results presented in section 3 showed that the sphericity, densities and flow of the three types of powders we studied were improved by a Mg treatment of the melt before atomization. The shape of atomized particles is generally explained by the difference between the solidification time (τ_{sol}) and the spheroidization time (τ_{sph}) [219]. If $\tau_{\text{sol}} < \tau_{\text{sph}}$, the particles will solidify before they can spheroidize and will be more irregular. Equations for τ_{sph} generally include a ratio of the viscosity to the surface tension of the melt [207], [219], [220], indicating that a lower viscosity and/or larger surface tension will decrease τ_{sph} . At this point, it is not clear if the magnesium influenced favorably the viscosity and/or the surface tension. The equation for τ_{sol} involves variables such as the $\Delta T_{\text{a-l}}$, the liquidus temperature, and the latent heat of fusion [207]. The Mg treatment would not be expected to affect these parameters to an extent that τ_{sol} would be significantly different to that of the untreated chemically equivalent powder. However, the heat transfer coefficient between the particle and the environment, which is typically included in the τ_{sol} equation, could have been influenced by the Mg treatment. The following text describes how.

Magnesium is a gas at the temperature of liquid iron. The solubility of Mg in liquid iron is low, but not zero. Over time, the Mg in solution will evolve and the phenomenon is best described by Henry's law, i.e. the amount of dissolved gas in a melt is proportional to its equilibrium partial pressure in the gas phase in the system. When Mg is introduced in the melt, the reaction is known to be powerful, as most of the added Mg vanishes in the surrounding atmosphere. A fraction of the added Mg will stay in liquid solution and will equilibrate with the gas phase on top of the melt. Experimentally, this system is not closed and the natural flow of air in the room will continuously renew the gas phase on top the melt, which will gradually decrease the amount of Mg in solution. This phenomenon is known as Mg fading and since the atomizations were performed within about 15 minutes after adding Mg, which is well within the times typically used for the production of ductile iron castings [72], a significant amount of Mg was still in solution in the melt during the atomizations. To confirm that there is Mg gas generated by the melt after the Mg treatment, an additional atomization of a cast iron powder treated with Mg was carried out during which a pure iron polished surface was exposed for a few seconds to the atmosphere on top of the melt in the tundish, as the melt was atomized. The iron surface was later analysed by

EDS in a SEM and Mg was clearly deposited on the polished iron surface, demonstrating that a significant amount of Mg gas was ejected from the melt during pouring. The solubility of Mg eventually reaches almost zero in the solid, as the solidification progresses. Consequently, Mg gas is ejected during the solidification of the droplets.

Thermodynamical calculations were helpful to estimate the degree of Mg gas that is ejected from the droplets during their solidification. However, since these calculations assume equilibrium conditions, some assumptions are needed to approximate the behaviour of a system that evolves dynamically. To do so, 100 g of a composition identical to alloy CI_Mg was selected for the calculations (similar results were also obtained for alloys HCS_Mg and SS_Mg). To mimic the initial Mg treatment, the initial melt composition was equilibrated with a pure argon gas phase so that a realistic amount of Mg in solution is obtained. The density of the melt was estimated to be 6.63 g/cm^3 at 1773 K [221], which equals a volume of 15.08 cm^3 . To represent the real situation, it was estimated that the initial mass of Ar to add for the calculation would be the mass that provide, at 1773 K, five times the volume of the melt. This was calculated to be 0.021 g of Ar (i.e.: 75.40 cm^3). The resulting equilibrium melt composition was 4.08 wt pct C, 2.38 wt pct Si, 0.030 wt pct Mn, 0.00011 wt pct S, and 0.053 wt pct Mg. The results also showed that 0.01035 g of solid MgS were formed; the presence of MgS precipitates in the as-atomized powders was confirmed by SEM and TEM observations. The calculated gas phase was discarded and the melt and solid MgS were then used for the droplets solidification calculations.

An amount of 100 g was kept to calculate the droplet solidification process. Obviously, the atomized droplets were considerably lighter than 100 g, but since the actual droplets are very small, it was considered that the diffusion of the elements toward the droplet surface was not a limiting step, which increases the reliability of thermodynamic calculations. It was also confirmed that the same relative calculated results are obtained with smaller masses. To determine the amount of Mg gas that was ejected from the melt as it cools down, open system calculations were performed. Such calculations allow to remove the gas phase after each equilibrium calculation iteration which, in this case, simulates the change of atmosphere that surrounds the solidifying droplets during their fall in the atomization chamber. 251 iterations were performed between 1773 K and 1523 K (i.e. a cooling of 1 K per iteration) and 0.000127 g of Ar were added at each iteration to replace the previous equilibrated gas phase. The mass of Ar added at each iteration was selected to correspond to a volume of gas equal to 3% of the volume

of the droplet at 1773 K. This represents a thin gas layer equal to approximately 1% of the radius of a spherical droplet. This thin layer of gas around the droplets was certainly displaced very frequently during atomization as the particles were moving in a high water pressure stream.

Figure 5.6 presents the evolution of the amount of Mg gas in the atmosphere that surrounds the droplets during the atomization. Early during the solidification, the atmosphere close to the droplet is mostly constituted of Mg gas, up to 84.4 wt pct Mg at 1772 K. The Mg gas that is ejected from the droplet increases the local volume of gas throughout the solidification. The results showed that the volume of gas increased by about 10 times at 1772 K from the volume of Ar used for the calculations and was still almost twice that amount at 1672 K. This increase in the volume of gas can be seen as a self-generated protective atmosphere for the droplets. A consequence of this large amount of Mg gas is that it creates an insulating layer that limits the heat transfer from the droplet to the environment. The time to complete the solidification thus becomes larger and the probability of reaching τ_{sph} is increased. This gas layer therefore lowers the cooling rate and a coarser microstructure is expected.

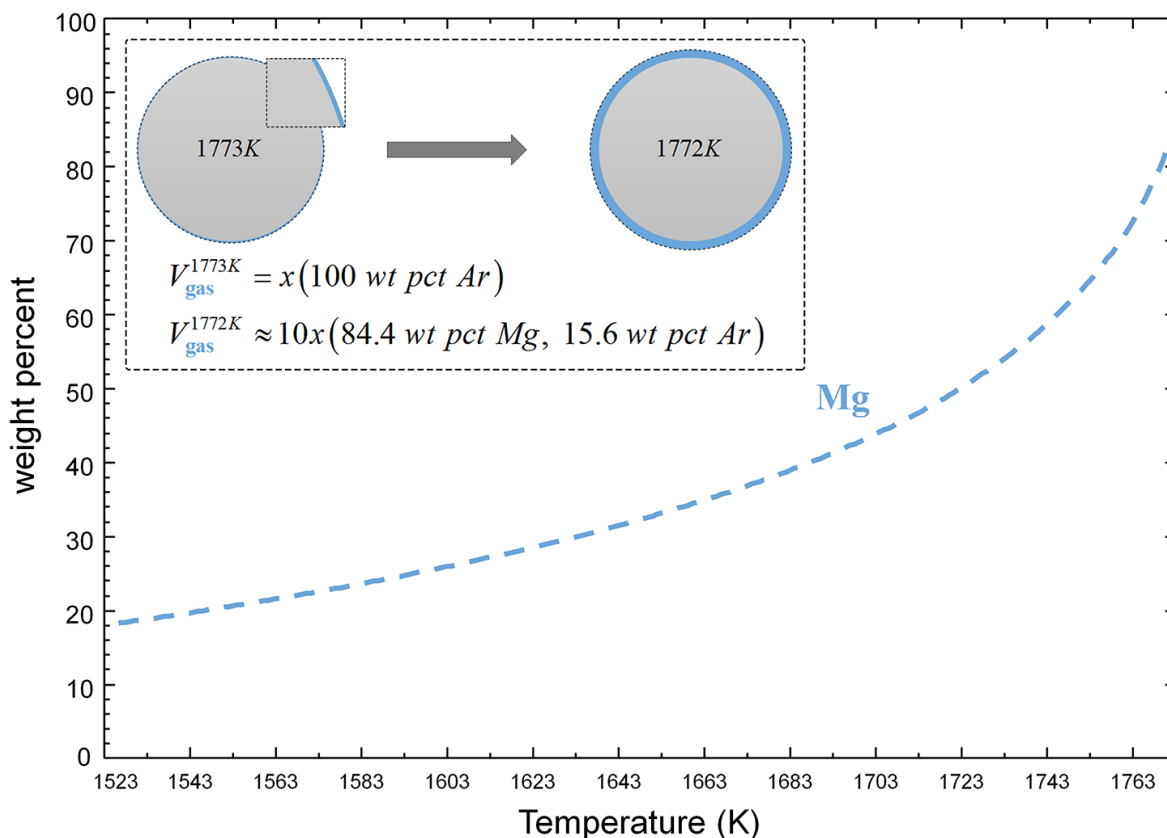


Figure 5.6 : Results of open system calculations of the mass fraction of Mg in the gas phase that surrounds a solidifying droplet during atomization; the reference atmosphere composition for each iteration was 100 wt pct Ar; the gaseous atmosphere and the droplets were drawn to scale to show their relative size.

Alloy type CI is a hypereutectic cast iron and the as-atomized microstructure is a eutectic constituent that formed from the reaction $L \rightarrow \text{cementite} + \text{austenite}$. This microstructure is particularly useful to determine subtle changes in the cooling rate, as it is naturally fine. Powders from the smaller size distribution range (“S”) are less likely to present a wide variation of the cooling rate from powder to powder because of their more similar shapes and sizes compared to the larger particles. Figure 5.7 shows an example of the overall trend that was observed, namely that the microstructure of Mg-treated powders is coarser. This indicates that the cooling rate of the Mg-treated powders was lower than that of the untreated powders.

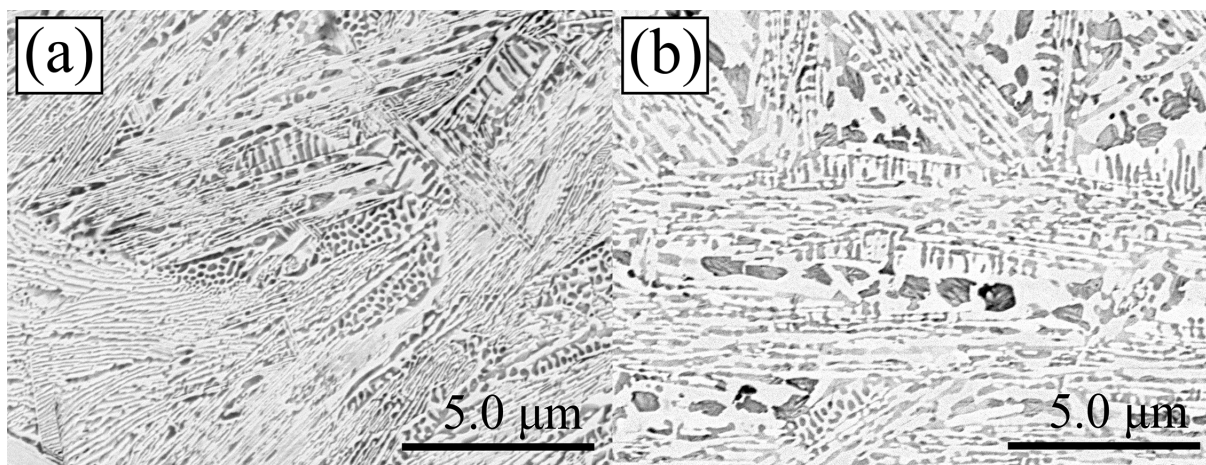


Figure 5.7 : Nital-etched BSE micrographs of powders a) CI-S (8000X) and b) CI_Mg-S (8000X); the microstructure is made of cementite (brighter areas) and residual austenite (darker areas); the microstructure of the Mg-treated powder (CI_Mg-S) is coarser than that of the untreated powder (CI-S), this indicates that the CI_Mg-S powder was subjected to a lower cooling rate during atomization.

The thermodynamical calculations also showed that solid MgS was formed in the liquid and consequently, that the dissolved sulfur mass in the melt was lowered; from 0.006 to 0.0001 wt pct S according to the thermodynamical calculations for alloy CI_Mg. It is well established that sulfur is a surfactant that lowers the surface tension of iron-rich melts [111], [124], [222], [223]. For instance, the surface tension of Fe - 16 wt pct Cr - S melts was lowered from 1634 to 1352 mN/m by increasing the sulfur content from 0.0003 to 0.0270 wt pct S [222] and from about 1900 to 1400 mN/m for the Fe-C-S melts for an increase in sulfur content from 0.001 to 0.030 wt pct S [223]. It was shown by Bergquist [224] that diffusion of sulfur toward the surface of an iron droplet during water atomization is not limited by diffusion and that the small amount of dissolved sulfur in the melt (about 0.01 wt pct S) is enough to form a continuous monolayer of sulfur on the droplets surface. Because of the precipitation of solid MgS, the Mg-treated powders probably did not contain enough dissolved sulfur to cover the surface of the droplets, which increased the surface tension and the sphericity of the particles. According to the estimations of Bergquist [224], the minimum droplet diameter of a melt that contains 0.0001 wt pct S for which the number of sulfur atoms in the bulk is sufficient to completely cover the surface is about 350 μm . The droplets that have a smaller diameter do not contain enough sulfur to completely cover

their surface. If, for any reason, enough sulfur was still available in the Mg-treated melt to diffuse toward the particle surface, the Mg gas that is ejected would have disrupted this sulfur monolayer and keep the surface tension large enough to lead to the formation of more spherical droplets.

A Mg treatment might have also lowered the viscosity and play a role in decreasing τ_{sph} , but the viscosities were not measured in this study. However, the viscosity is known to be a bulk property and small changes in the dissolved sulfur content are not known to significantly change the viscosity [225]. The only study found on the effect of a Mg treatment on the viscosity of a melt was done by Wang and Overfelt [226]. They showed that at a lower temperature (1573 K) the viscosity of a gray cast iron melt (without Mg) was slightly larger than that of a ductile cast iron melt (with Mg); about 4.6 mPa·s compared to 3.8 mPa·s for the Mg-treated melt. However, at high temperature (1673 K), the viscosities of both cast irons were basically the same. For these reasons, and since the atomization were performed at high temperature (see Table 5.2), it can be concluded that the more spherical morphology of the Mg-treated powders is mostly caused by an increase of the surface tension and not a decrease of the viscosity. The formation of a solid oxide film on the surface of the solidifying droplets is also thought to favor the creation of more irregular particles [220], [227], as the film inhibit the capacity of the droplets to spheroidize. However, some authors found that surface oxides should not alter the spheroidization of the droplets [207], [228] as they were able to produced spherical WA particles of alloys that are prone to the formation of an oxide shell during atomization. Anyhow, while it is difficult to study the early oxide film formation of WA powders, it can be considered that the Mg gas that is ejected from the droplets during solidification would have altered/disrupted the oxide film and thus favor more spherical particles.

5.5.2 Internal porosities

Different theories attempted to explain the presence of pores in atomized powders, such as interdendritic solidification shrinkage, the release of a gas due to a difference in solubility between the liquid and the solid, and the adsorption of gas atoms on the surface of the droplet followed by the thermomigration of vacancies [229]. However, looking at the amount, morphology and size of the internal porosities shown in Figure 5.5a, a more probable mechanism that can explain the presence of pores in the powders studied would be the mechanical

entrapment of the atomization fluids [229], [230]. The dashed rectangles presented in Figure 5.2e and Figure 5.5a show examples of filaments of melt in the process of folding on themselves which will lead to internal porosities. It is assumed that the other enclosed porosities in the powders come from similar events for which the process of forming internal porosities was completed.

It was shown in section 5.5.1 that the Mg treatment increased the surface tension of iron-rich melts, which controlled the shape of the atomized particles. A similar conclusion of the effect of surface tension on the morphology of water-atomized copper alloys was obtained by Klar and Fesko [228]. In their study, they presented a mechanism of atomized particle formation and their model will be used to discuss the present results. The atomization model is divided into four stages; 1 - initiation of disturbances on the liquid metal stream, 2 - detachment of waves or fragments and formation of ligaments, 3 - breakdown of ligaments, and 4 - collision and coalescence. According to their observations, high surface tension alloys favored a more rapid spheroidization (in stages 2 and 3) compared to the lower surface tension alloys. This is important since an earlier and faster spheroidization of the filaments will reduce their ability to curve and to fold on themselves in the turbulent atomizing atmosphere before their solidification is completed. Since the internal pores are thought to be formed by the curvature of the filaments, an early spheroidization of the particles from the Mg treatment will limit this phenomenon.

The presence of a solid oxide film on the surface of the untreated droplets could also increase the amount of internal porosities. As the welding between two oxidized surfaces is more difficult than that of two metallic surfaces, the possible absence of oxide films on the surface of the Mg-treated droplets at the beginning of the atomization will favor the closing and welding of the internal faces that form the pores. This would limit the amount and size of internal porosities. Another factor to consider is the solubility of the gas that is trapped in the pores. As shown by Janowski [231], gases that are soluble in the melt and, to a lesser extent, in the solid will limit the formation and virtually eliminate hollow particles, as the gas they contain can diffuse out of the droplets. Mg is soluble in iron-rich melts and in austenite. If the gas phase inside the pores is composed of soluble gases such as Mg, these pores can be eliminated, or at least have smaller sizes.

The lower amount of internal porosities in alloys HCS and CI compared to the SS alloy is interesting. One possibility to explain these observations is that the large carbon content of alloy types HCS and CI lowered the viscosity of these alloys compared to that of the alloy type SS, which changes the dynamic of filament breakage during the atomization. The water pressures used for alloy types HCS and CI were also lower than that for the alloy type SS, which could have limited the entrapment of the atomization fluids inside the curved filaments. Another possibility is that the larger carbon content of alloy types HCS and CI could have provided some protection against oxidation, at high temperature in the early stages of atomization, by creating carbon monoxide instead of a solid oxide shell. This would have improved the probability of closing the internal faces of the porosities. However, further investigation is needed to understand in detail the reasons for these differences.

5.5.3 Size Distribution

It was observed that the size distribution of the Mg-treated powders of the three types of alloys are all smaller than that of the untreated powders. It was also determined, in section 4.1, that the Mg treatment increased the surface tension of the melt, while other parameters were kept unchanged for a given type of alloy (ΔT_{a-l} , viscosity, bulk chemical composition, water pressure, etc.). According to our results, a larger surface tension decreases the particle size. However, most of the mass median particle size (d_{50}) models for atomized powders available in the literature state that the size distribution of atomized powders increases with an increase of surface tension [223], [232]. Looking at the different models summarized in [232], a large number of possible effects of the surface tension are proposed, having exponent values ranging from -0.15 to 0.8. The model proposed by Persson et al. [223] states that an increase of the surface tension and viscosity increases the size distribution, with exponent values of 0.45 and 0.90 respectively. However, the surface tension and viscosity data that were used to build this model were quoted from the literature and not measured experimentally in their study. Moreover, estimations needed to be made for the viscosities of Fe-C-S systems at the atomization temperature (1823 K) since data were not available in the literature. They mentioned that consistent data were not published for the Fe-S system at 1823 K, as opposite conclusions were found on the effect of sulfur on the viscosity. They concluded that the influence of the surface tension and viscosity on the d_{50} should

be considered as provisional, since there is a relatively large variation in the literature. In their study, iron-rich alloys with different chemical compositions were used, but the atomization temperature was fixed. Obviously, this changed the ΔT_{a-l} of each alloy, but this parameter was not considered in the model. The authors mentioned that the ΔT_{a-l} could serve as an alternative mechanism to the viscosity and surface tension, for which larger values ΔT_{a-l} values would provide a decrease of the particle size. Considering that the viscosity and surface tension data used are somewhat doubtful, the conclusion that a lower surface tension creates smaller particles is difficult to support. Since the Mg treatment increased the surface tension without affecting the viscosity, a strong argument can be made that an increase of the surface tension will in fact decrease the size distribution of the particles.

However, other factors may have influenced the smaller size distribution of the Mg-treated powders. Stage 4 of the atomization model proposed by Klar and Fesko [228] describes collision events that lead to larger and more irregular particles. Because of the larger water pressure used for alloys SS and SS_Mg, the particles are more irregular and rough than those of alloy types HCS and CI. It is clear in Figure 5.1e and Figure 5.1f that the particles of the alloy SS have many satellites that formed from collisions in stage 4 of the atomization process. However, the particles of the alloy SS_Mg shown in Figure 5.1f and Figure 5.2f present a lower amount of satellites and the particles are more regular. The Mg treatment seems to have limited the amount of collisions between the smaller and larger particles, possibly as a result of the insulating gas layer formed from the ejected Mg. The presence of collisions that bonded the particles together could have increased the size distribution of the untreated powders and made the particles more irregular. Finally, the Fraunhofer model used with our particle size analyzer considers particles to be spherical. The irregular morphology of the untreated powders could have increased the measured size distributions [233], thereby making the Mg-treated powder particles appear smaller. Nonetheless, further investigation is needed to assess the exact mechanism responsible for the observed lower size distribution of the Mg-treated powders.

5.5.4 Parts Fabrication

Powders that were treated with Mg were used in typical pressed and sintered experiments after they were milled and heat treated. Preliminary results showed that the Mg content in the Mg-

treated powders was either very low or zero and that noticeable differences on the sintering quality and the microstructures were not observed. This indicates that Mg does not impact the manufacturing of parts. For instance, if sintering involves a liquid phase, the surface tension of the liquid during sintering is not expected to be large, as it was during the atomization. Furthermore, it should provide favorable wetting that will lead to high quality parts.

5.6 Conclusions

This study investigated the effect of a magnesium treatment of the melt on the properties of three different types of ferrous alloys that were water atomized: a high carbon steel alloyed with silicon (HCS), a hypereutectic cast iron (CI) and a 304 stainless steel (SS). Each powder was screened into two different size distributions, “S” for particles smaller than 74 μm and “L” for particles between 74 and 149 μm . From the observations presented in this paper, the following conclusions can be made:

1. The sphericity of the three types of alloys that were treated with Mg was significantly improved for both size distributions. These more spherical particles provided powders with better flow and larger apparent and tap densities. Powder HCS_Mg-L showed the most important overall improvement with a better flow (22.6%), a larger apparent density (19.5%) and a larger tap density (14.6%). Powder CI-S did not flow, but powder CI_Mg-S showed one of the best flow measured in this study with 20.5 s.
2. There is more than one operating mechanism to explain the effect of Mg on the improvement of the powder properties. First, the Mg lowered the amount of dissolved sulfur in the melt by forming solid MgS precipitates, which increased the surface tension of the melt and decreased the spheroidization time (τ_{sph}) of the droplets. Secondly, Mg gas ejected from the droplets during their solidification, created an insulating gas layer that lowered the heat transfer and increased the solidification time (τ_{sol}). This dual effect of the Mg on τ_{sol} and τ_{sph} fostered the spheroidization of the droplets.
3. The larger surface tension of the melt caused a relatively early breakage of the melt filaments during atomization and a more rapid spheroidization of the droplets. This

limited the ability of the filaments to curve and fold on themselves, which decreased the size and amount of internal porosities in the Mg-treated powders.

4. The size distributions of the Mg-treated powders were smaller than that of the untreated powders. It appears that a larger surface tension can decrease the particle size, which is contrary to what is found in the literature. Providing that the melt temperature is high enough, the Mg treatment has the advantage of increasing the surface tension of ferrous alloys, without changing the viscosity. This new technology could therefore provide a way to distinguish the effect of surface tension and viscosity and revisit the different mass median particle size (d_{50}) models for atomized ferrous powders.
5. The Mg treatment had the ability to lower the number of satellites on the surface of the atomized powders. This effect is attributed to the Mg gas ejected from the droplets during their solidification, which limited welding of the smaller particles to the larger ones.
6. The amount of Mg in solution in the as-atomized powder is very low and is not expected to negatively impact the fabrication of parts made from these powders.
7. The amount of Mg added to the melt to have an effect on the powder properties is very low (0.18 wt pct Mg on average). Atomization parameters were not optimized to produce more spherical powders and secondary operations to remove the irregular particles were not performed. Still, a significantly large number of more spherical particles were obtained. This makes the Mg treatment process highly cost-effective and should provide new opportunities for the improvement of existing feedstocks and for the development of new powders for the additive manufacturing market.

5.7 Future Developments

The advantages of a Mg treatment of ferrous melts before water atomization are not limited to this specific process and powders produced by other atomization techniques could also benefit from this new technology. For instance, internal porosities and the presence of satellites are known problems for gas-atomized powders and these defects could probably be reduced with a treatment of the melt similar to the one presented in this paper. It is planned to evaluate such treatment for gas-atomized powders. In addition, the mechanisms responsible for the different improvements reported in this paper were also identified as possibly active in other chemical

systems such as in titanium alloys and aluminum alloys. It is also planned to further investigate the effect of a similar treatment of the melt for these other alloys.

5.8 Acknowledgments

The authors wish to acknowledge Bernard Tougas, Nicolas Giguère, Milad Mardan, Simon Gélinas and Amin Molavi Kakhki of the LAMPOUL laboratory directed by Carl Blais, professor at Université Laval, for the invaluable help during the powder atomizations.

5.9 Funding

The authors would like to acknowledge the financial support of Federal-Mogul Powertrain and AUTO21, a multi-disciplinary, auto-related research and development (R&D) initiative established by the Canadian Networks of Centres of Excellence (NCE) program.

5.10 Conflict of interest

The authors of this article are inventors in a patent pending application that discloses a technology to improve the sphericity of atomized particles (patent application number: 15/295,733).

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : EVIDENCE FOR THE EFFECT OF MAGNESIUM ON THE NUCLEATION AND GROWTH OF SPHEROIDAL GRAPHITE IN A WATER-ATOMIZED HYPEREUTECTIC CAST IRON POWDER

Article soumis pour publication dans « Acta Materialia », le 22 décembre 2016.

Mathieu Boisvert^{a,*}, Denis Christopherson^b, Philippe Beaulieu^b, Gilles L'Espérance^a

a: Materials Engineering Program, École Polytechnique de Montréal, 2900 Édouard-Montpetit blvd., H3T 1J4, Montréal, Canada

b : Federal-Mogul Corporation, Valve Seats and Guides, 401 Industrial Avenue, Waupun, WI, United States, 53963

6.1 Abstract

This study investigated the effects of a magnesium treatment of the melt on the morphology of graphite precipitates in a water atomized hypereutectic cast iron powder. This work extends the characterization of primary irregular graphite nodules that were observed in a similar cast iron powder for which silicon oxide bifilms were observed in the graphite structure [Metall. Mater. Trans. B 2016;47:2971–8]. The magnesium-treated powder presents two distinct populations of spherical nodules, one that nucleated on heterogeneous particles and the other that resulted from homogeneous nucleation events. Observations of the actual 3D center of a nodule formed as the result of homogeneous nucleation provided the evidence that, shortly after nucleation, spheroidal graphite grows according to the cabbage leaf model. Magnesium forms a protective gas atmosphere over the melt which protects it against oxidation during pouring and hinders the formation of oxide bifilms. Solid-state graphitization heat treatments of the as-atomized powders showed that the morphology of the nodules that grew in the solid-state is controlled by the graphite-matrix interface energy, which is regulated by the dissolved sulfur content. The results presented in this research can contribute to the understanding of the graphite morphology in larger cast iron castings.

6.2 Introduction

The understanding of the reasons for the modification of graphite morphology in cast irons has been a subject of considerable interest since the discovery of the effect of magnesium on the production of spheroidal graphite in the 1940's [101]. The apparent simplicity of the main composition of cast irons (Fe, C and Si) hides a very complex system in which trace elements have a major impact on the graphite morphology and the final properties of the parts. For instance, the amount of residual Mg typically required to obtain spheroidal graphite is known to be between 0.03 and 0.06 wt.% [2]. Even though foundrymen became proficient at producing nodular cast irons, an agreement on the fundamental mechanisms responsible for the change in graphite morphology has still not been reached.

Not only is the effect of trace elements (S, O, Mg, Ce, Ti, etc.) not entirely understood, but the growth mode of spherical graphite is still open to debate. It is well accepted that lamellar graphite predominantly grows in the prismatic direction ("a") and less in the basal direction ("c"), which provides an elongated morphology [107]. It was observed in grey cast irons that sulfur and oxygen are often located at the interface between graphite and the matrix, but it is not the case for nodular graphite [57], [105]. Unlike lamellar graphite, the basal plane in spheroidal graphite is observed to be oriented perpendicularly to the radius of the nodules which indicates that primary growth may be in the "c" direction, via the cone-helix model for instance [117]. However, other spheroidal graphite growth models such as the cabbage leaf model [112], [114] consider the growth to mainly occur in the "a" direction. Many different papers have been published over the years that proposed associations between experimental observations and various growth models to explain the transition from lamellar to spheroidal graphite, especially with the effect of Mg. Some of these proposals are summarized in the following paragraphs.

One of the most noticeable features of spheroidal graphite is the presence of heterogeneous nuclei of different nature (sulfides [90], [234], [235], oxides [81], [90], [235], nitrides [83], [236] and phosphides [237]) in the center of the nodules. The effectiveness of the heterogeneous particles on the nucleation of graphite depends on the registry between the crystal structure of the particle and graphite. The smaller the registry, the less undercooling is necessary to nucleate graphite and the more effective is the particle to act as a heterogeneous nucleation site [238]. Even if Mg is detected in most nuclei, it was determined that Mg compounds formed after the Mg

treatment are not very effective to nucleate graphite [238]. The inoculation performed after the Mg treatment introduces new elements in the melt (Ca, Sr, Ba, Al, etc.) that increases the graphite nucleation potential of these Mg compounds [238]. However, the presence of these heterogeneous nuclei that contain Mg in the center of spheroidal graphite nodules does not offer an explanation of a possible mechanism as to why Mg promotes the spheroidal morphology.

Minkoff and Nixon [116] suggested, based on SEM observations of graphite nodules after deep etching, that Mg is adsorbed on the growing graphite crystal surfaces. They proposed that Mg atoms impede the development of screw dislocations which promotes the formation of individual sectors of graphite called the spherulites, giving rise to nodular graphite. However, experimental evidences of the presence of Mg on the graphite surface were never presented. Instead, other authors postulated that impurities such as S and O lower the surface tension of the melt and the graphite-liquid interface energy, and stabilize the lamellar morphology; Mg then acts as a scavenger and thus enables spheroidal growth. For Keverian et al. [113], the larger surface tension of Mg treated melts causes an increase of the undercooling that leads to the growth of graphite in a supersaturated melt and which favors spherulitic growth. Selcuk and Kirkwood [111], using sessile drop experiments, showed that as Mg evaporates, the surface tension of cast iron melts is decreased (initial value of 1500 mN/m for 0.038 wt.% Mg which decreased to 1150 mN/m for 0.010 wt.% Mg after 60 minutes at 1200 °C), leading to lamellar graphite. They suggested that graphite nucleates as small flakes that can bend by twinning to form spherulites according to the cone-helix model [117]. Sadocha and Gruzleski [112], [114] studied vacuum treated high purity cast iron melts and found that graphite precipitates will curve with an increase of the purity. They proposed that lamellar and nodular graphite both grow in the “a” direction, but that S and O are chemically bounded in lamellar graphite, thereby hindering its ability to curve. Since they were not sure about the exact mechanism, they also mentioned the possibility that the spherical morphology could be a direct response to the larger surface tension, the driving force being the minimization of the surface to volume ratio. Their growth model for spheroidal graphite is referred to as the cabbage leaf model.

The results presented in these studies showed a larger effect of sulfur on the surface tension than that of oxygen. Although oxygen is often considered as an impurity that affects the morphology of graphite in cast irons, the mechanism for the effect of oxygen is not clear [125]. However, a strong correlation between the measured oxygen activity and the morphology of graphite was

established by Mampaey *et al.* [126], [127] as they showed that by increasing the amount of Mg, the activity of oxygen in the melt is decreased and that the graphite nodularity is improved after solidification. They argued that for the production of ductile cast irons, the measurement of the oxygen activity is the preferred quality control technique as it is rapid and it can be performed before casting, which is not the case for the analysis of the residual Mg content. Mampaey *et al.* [127] also showed that the range of oxygen activity to obtain spheroidal graphite is larger when the sulfur content of the melt is low, but they did not propose an explanation for this phenomenon. Muhmond and Fredriksson [109] also studied the effect of many elements, including S and O, on the graphite morphology in ultra-pure cast iron alloys. Using molecular dynamic calculations and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), they offered an explanation for the effect of trace elements on the graphite morphology. According to them, the various impurities create covalent bonds with graphite, which lower its ability to bend and stabilize the flake morphology. One consequence of the presence of impurities on the graphite structure is that the basal interlayer spacing is increased, which is what they observed in TEM. Muhmond and Fredriksson also observed a larger basal interlayer spacing in a spheroidal graphite nodule obtained from a typical ductile cast iron. They explained this larger interlayer spacing by the presence of a large population of defects (bends, twists and vacancies) in the graphite structure, which are necessary to accommodate the spherical morphology. However, the interlayer basal spacing values that were reported for the spheroidal graphite ranged from 0.426 to 0.44 nm, which is significantly larger than the theoretical distance of 0.3354 nm [41]. Moreover, other authors have published HRTEM observations of graphite from cast irons and did not observe basal distances that far from the theoretical value [129], [130].

Oxygen in solution in cast iron melts is often detected in excess of its solubility [126], [183] and Campbell [23] explained this phenomenon by the presence of double oxide films, called bifilms, introduced in the melt by surface turbulences. Bifilms in cast irons are made of silicon oxide and it is suggested that their presence and amount are the only factors for the different graphite morphologies. Recently, silica bifilms were observed in the structure of a primary graphite nodule in a water atomized hypereutectic cast iron powder [239], which reinforces Campbell's hypothesis. According to Campbell, heterogeneous nuclei for graphite (ex: MnS) form on bifilms in suspension in the melt and these bifilms subsequently act as substrates for the growth of graphite. Campbell states that lamellar graphite predominantly grows in the "a" direction, which

leads to the straightening of the bifilms. The effect of Mg is to react with the silica bifilms, thereby eliminating them, which allows graphite to grow as spheroids. This model, therefore, suggest that the natural growth of graphite is spheroidal. It is then surprising that graphite forces the straightening of the bifilms to form lamellar graphite in grey cast irons. Other mechanisms must be active to explain graphite morphology in cast irons, which are not discussed by Campbell.

Other authors attempted to explain the different graphite morphologies in cast irons based on the arrangement of elementary blocks of graphite. Based on SEM observations of numerous graphite precipitates, Stefanescu *et al.* [108] assert that all graphite morphologies in cast irons come from the assembly of hexagonal platelets that have thicknesses of the order of nanometers (in the “c” direction) and micrometer lengths expanded in the “a” direction. Stefanescu *et al.* refer to these structures as foliated dendrites, but they do not explain the reasons why the platelets would be stacked differently for the different morphologies of graphite. Theuwissen [134] carried out TEM observations, including automated crystal orientation mappings (ACOM), on several types of graphite and also concluded that they are all made from elementary blocks stacked on each other. For instance, in spheroidal graphite, these blocks are stacked radially in the “c” direction creating conical sectors. Theuwissen *et al.* [137], [138] showed that the density of defects (twins, misorientations and rotations) is larger in spheroidal graphite than in lamellar graphite. They proposed that the presence of S and O in lamellar graphite probably limits the formation of defects, but they did not suggest a more detailed mechanism. Both Stefanescu and Theuwissen reported observations on the surface of spheroidal graphite nodules of structures that appear to be formed following the cabbage leaf growth model. They also mentioned that this structure cannot be formed in the liquid and was obtained from solid state growth after the austenite envelopes were formed [108], [137]. However, Qing *et al.* [49], [144] carried out controlled quenching experiments of a ductile hypereutectic cast iron and showed the gradual evolution of the primary nodules shortly after nucleation. Qing *et al.* demonstrated that the cabbage leaf growth model is effective in the early moment of the growth of graphite and, as the nodules become larger, gaps are formed on the surface, leading to the development of individual conical sectors. These observations challenge the models of Stefanescu *et al.* [108] and Theuwissen *et al.* [137].

Clearly, the growth mode of graphite in cast irons is still a fundamental topic of research in metallurgy. The observations presented in this paper were obtained with water-atomized

hypereutectic cast iron powders including one powder treated with Mg. Even if the cooling rates in water atomization are considerably larger than in conventional casting, observations of the mechanisms of the effect of Mg on the production of spheroidal graphite in a cast iron powder can contribute to the understanding of the transformation of lamellar to spheroidal graphite in larger ductile cast iron parts. This paper presents new evidences for the role of magnesium, sulfur and oxygen on the graphite morphology in cast irons.

6.3 Experimental

6.3.1 Water Atomization and Chemistry

16.7 kg of a hypereutectic cast iron melt was treated with 0.22 wt.% Mg and water-atomized in a laboratory-scale water atomizer. The atomization technique, equipment and parameters are the same as those used to produce the hypereutectic cast iron powder that was not treated with Mg, the details of which can be found in [239]. The Mg treatment was performed by placing pure Mg pellets (99.95 wt.%) from Goodfellow in an ANSI 1005 steel pipe with holes along its length. The pipe was submerged into the melt in the crucible at a temperature of 1500 ± 20 °C. The inoculation was performed about 10 minutes after the Mg treatment by placing chunks of pure silicon (99.98 wt.% Si) with a maximum size of 2 cm directly on the surface of the melt. The silicon rapidly dissolved into the liquid and the atomization was performed about 5 minutes after the inoculation at a temperature of 1500 ± 20 °C. To limit oxidation, an argon gas flow was projected on the surface of the melt, in the crucible and in the tundish, throughout the melting and atomization process for both powders.

For the as-atomized powders, carbon, silicon and manganese were analysed by atomic absorption spectroscopy and carbon and sulfur were measured by combustion analysis with an Eltra CS-800 device. The amount of magnesium in solution in the as-atomized Mg-treated powder was analysed by quantitative wavelength-dispersive spectrometry analysis (WDS). The results showed that the concentration was very low, the average amount detected being 0.004 wt.%, which is near the detection limit of the WDS technique. The chemical composition of the as-atomized hypereutectic cast iron powder treated with magnesium is 4.08 wt.% C, 2.38 wt.% Si, 0.03 wt.% Mn, 0.006 wt.% S and a residual amount of magnesium, and that of the similar powder

that was not treated with magnesium is 4.00 wt.% C, 2.25 wt.% Si, 0.02 wt.% Mn and 0.012 wt.% S.

6.3.2 Powder Treatments, Microstructural Characterization, and Equipment

The very high cooling rates obtained during water atomization (which can be of the order of 10^5 °C/s [4]), allowed to freeze the very first moments of the nucleation and growth of primary graphite nodules. The as-atomized powders were screened at +25 mesh (+707 microns) since only the larger particles contain the primary graphite nodules. The particles were then mounted in bakelite and polished with SiC abrasion papers and diamond paste. Scanning electron microscopy (SEM) observations were performed with a JEOL JSM7600-TFE equipped with an Everhart-Thornley secondary electron (SEI) detector for topographic images, a backscattered electron (BSE) detector for chemically contrasted images, a silicon drift energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS, Oxford model 51-XXM1146) and a wavelength-dispersive spectrometer (WDS, Oxford model Wave700) for chemical analyses. Samples for transmission electron microscopy (TEM) were prepared with a focused ion beam (FIB, Hitachi model FB2000A) and the TEM observations (using bright field (BF), dark field (DF) and scanning transmission electron microscopy (STEM) imaging modes) were performed with a JEOL JEM-2100F operated at 200 keV. Some samples were etched with nital (3%) for an extended period of time (about 5 minutes) before the focused ion beam (FIB) preparation to increase the possibility that the nodules that are still attached to the matrix are the larger ones. This procedure increased the probability that the actual three-dimensional (3D) center of the spherical nodules that are still attached to the matrix was not previously removed. More details on the characterization techniques and equipment can be found in [239].

About 30 EDS spot chemical analyses were performed in the center of each graphite nodule type. These analyses were performed in a JEOL SEM model JSM840A, equipped with an Oxford EDS detector model 7663. The experimental conditions were an accelerating voltage of 10 keV, a beam current of 2 nA and a live time of 60 s. Intensity ratios were obtained by extracting the intensity of the main X-ray line for each element of interest and by subtracting the background.

Graphitization heat treatments of the two as-atomized hypereutectic cast iron powders (with and without magnesium) were carried out. The powders were always treated at the same time in the same furnace, thus experiencing the exact same thermal profile. Two different heat treatments were used to generate the results presented in this paper. The first heat treatment, which led to complete graphitization of the powders, involved a heating rate of 15 °C/min until 1100 °C, holding for 1 hour at high temperature, and a cooling at a rate of 10 °C/min in the furnace. The second heat treatment used a heating rate of 15 °C/min up to 650 °C when the powders were quenched in water. All heat treatments were performed in nitrogen.

Image analysis to determine the morphology of the graphite nodules that formed in the solid state was performed using BSE micrographs and the Image-J software [218] by using two built-in shape indicators: The circularity, defined as $4\pi \times ([\text{Area}] / [\text{Perimeter}]^2)$, and the roundness, defined as $4 \times ([\text{Area}] / (\pi \times [\text{Major axis}]^2))$, which is also equivalent to the inverse of the aspect ratio, defined as $[\text{Major axis}] / [\text{Minor axis}]$. For both the circularity and the roundness, the values are bounded between 0.0 and 1.0, where a value of 1.0 indicates a perfect circle.

6.3.3 Thermodynamical calculations

Thermodynamical calculations were performed using the FactSage software (version 7.0), which is a fully integrated database computing system in chemical thermodynamics [181]. This study uses three different databases: FSstel for metallic solutions (it contains 140 completely assessed binary alloy systems, about 100 ternary and 20 quaternary systems based on these elements: Al, B, Bi, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Mo, N, O, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, and Zr), FToxid for oxide solutions of 20 different elements and FactPS for the gas phase and pure substances and compounds (which contains 4868 pure substances and compounds). FactSage was used for open system equilibrium calculations that allowed removing and replacing the gas phase after each equilibrium calculation iteration. This can be used to approximate the evolution of dynamical systems, such as melt degassing, by thermodynamical calculations.

6.4 Observations and Results

The two as-atomized hypereutectic cast iron powders presented in this study have the same overall microstructure made of an intimate mixture of cementite and residual austenite and a few martensite needles in the austenitic areas. Only the larger particles contain a small number of primary graphite nodules. Figure 6.1 presents three different types of nodules that were observed in the two cast iron powders. Figure 6.1a shows irregular graphite nodules that were observed in the powder that was not treated with magnesium and Figure 6.1b and Figure 6.1c show spherical nodules that were observed in the powder treated with magnesium. The difference in graphite morphology between the nodules of the powder treated with Mg and those of the powder without Mg is obvious, indicating that the magnesium treatment had a significant effect of the primary graphite morphology. Two populations of spherical nodules in the Mg-treated powder are observed; those that are isolated and have large inter nodule distances, estimated to be about 600 μm on average (Figure 6.1b) and those formed in groups located in very few small areas near the surface of the powders (Figure 6.1c). The number density varies greatly between the three types of nodules presented in Figure 6.1. The irregular graphite precipitates in Figure 6.1a have a number density of about 7000 nodules/ cm^2 and that of the isolated spherical nodules in Figure 6.1b is about 350 nodules/ cm^2 , so that there is about 20 times less nodules in the Mg-treated powder than in the non Mg-treated powder obtained with similar atomization parameters. The number of nodules in the groups of nodules is significantly larger, with a local surface number density of more than 10^6 nodules/ cm^2 . However, those areas are rare so that these nodules do not account for much in the total number of nodules in the Mg-treated powder.

The presence of nanometric silicon oxide bifilm networks in the primary graphite structure of the non Mg-treated powder are responsible for the rather random morphology of the graphite nodules [239]. The bifilms acted as substrates for the growth of graphite during the solidification of the droplets. Since the number of isolated nodules in the Mg-treated powder is far less than the number of irregular nodules in the non Mg-treated powder, it appears that there is a smaller number of substrates for the nucleation and growth of graphite in the Mg-treated powder. Moreover, even if the melting and pouring processes were the same, it does not appear that oxide

bifilms are present in the graphite structure and the nodules in the Mg-treated powder are spherical with smooth contours.

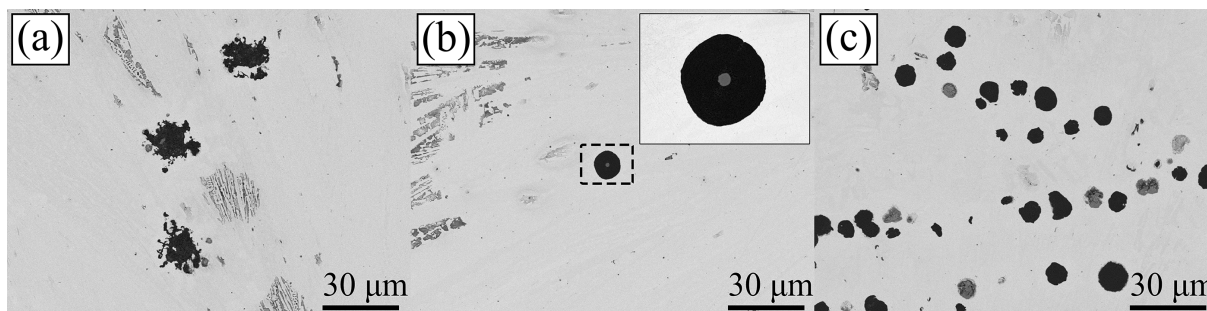


Figure 6.1 : SEM backscattered electron (BSE) images of three different types of graphite; a) irregular graphite nodules (powder that was not treated with Mg, more details are given in [239]), b) an isolated nodule that shows a heterogeneous nucleus in its center (powder treated with Mg) and, c) nodules that formed in a group and that do not appear to have heterogeneous nuclei (powder treated with Mg); the three micrographs were acquired at 800X.

SEM observations of numerous cross sections of isolated nodules showed that many of them have a heterogeneous nucleus in their center (see the center of the isolated nodule presented in Figure 6.1b). Those that did not present such particles in their center could just have been polished off, leaving nodules for which the actual 3D center was destroyed. The center of 30 nodules of both types present in the Mg-treated powder were analysed by EDS spot chemical analyses in the SEM. Of the 30 spectra for the isolate nodules, ten had a clear signal of elements from a heterogeneous nucleus (Mg, Al, Si, and O) and were treated for intensity ratios calculations; ten spectra were also treated for the nodules formed in groups, the results are presented in Table 6.1.

The isolated nodules show larger magnesium, aluminum, and silicon concentrations than the nodules located in groups. Sulfur was not detected in both nodules types. The oxygen signal is also significantly stronger in the isolated nodules, which confirms the presence of heterogeneous oxide nuclei in the isolated nodules. Table 6.1 shows that oxygen seems to also be present in the nodules that formed in groups. However, oxygen can often be detected in SEM as the preparation techniques for bulk samples can cause oxygen adsorption on the surface of the samples. The

presence of summation artefacts [240] of two C K α X-rays is another possibility to explain the detection of oxygen in these nodules. The sum of the energy of two C K α X-rays is 0.554 keV, which is very close to 0.525 keV, the energy of O K α . On the other hand, EDS analyses in the SEM of the irregular nodules in the non Mg-treated powder showed results that were similar to those obtained for the nodules located in groups [239]. TEM observations were necessary to detect the silicon oxide bifilms and according to the TEM observations presented in Figure 6.2, nodules that formed in groups do not contain oxides. Additional TEM observations of the nodules of the Mg-treated powders were carried out to further investigate the reasons for the differences between the three different types of nodules presented in Figure 6.1.

Table 6.1 : Intensity ratios (wt.%) and standard deviation (1σ) of 10 EDS spectra acquired in each of the two types of nodules observed in the hypereutectic cast iron powder treated with magnesium.

X-Ray lines	X-Ray energies (keV)	Isolated graphite nodules (wt.% $\pm 1\sigma$)	Nodules located in groups (wt.% $\pm 1\sigma$)
C Kα	0.277	84.5 $\pm$ 18.4	97.3 $\pm$ 0.8
O Kα	0.525	4.2 $\pm$ 6.2	1.7 $\pm$ 0.2
Fe Lα	0.704	0.3 $\pm$ 0.3	0.6 $\pm$ 0.4
Mg Kα	1.254	3.4 $\pm$ 3.3	0.1 $\pm$ 0.1
Al Kα	1.487	1.0 $\pm$ 1.0	0.1 $\pm$ 0.0
Si Kα	1.740	6.5 $\pm$ 8.1	0.3 $\pm$ 0.3

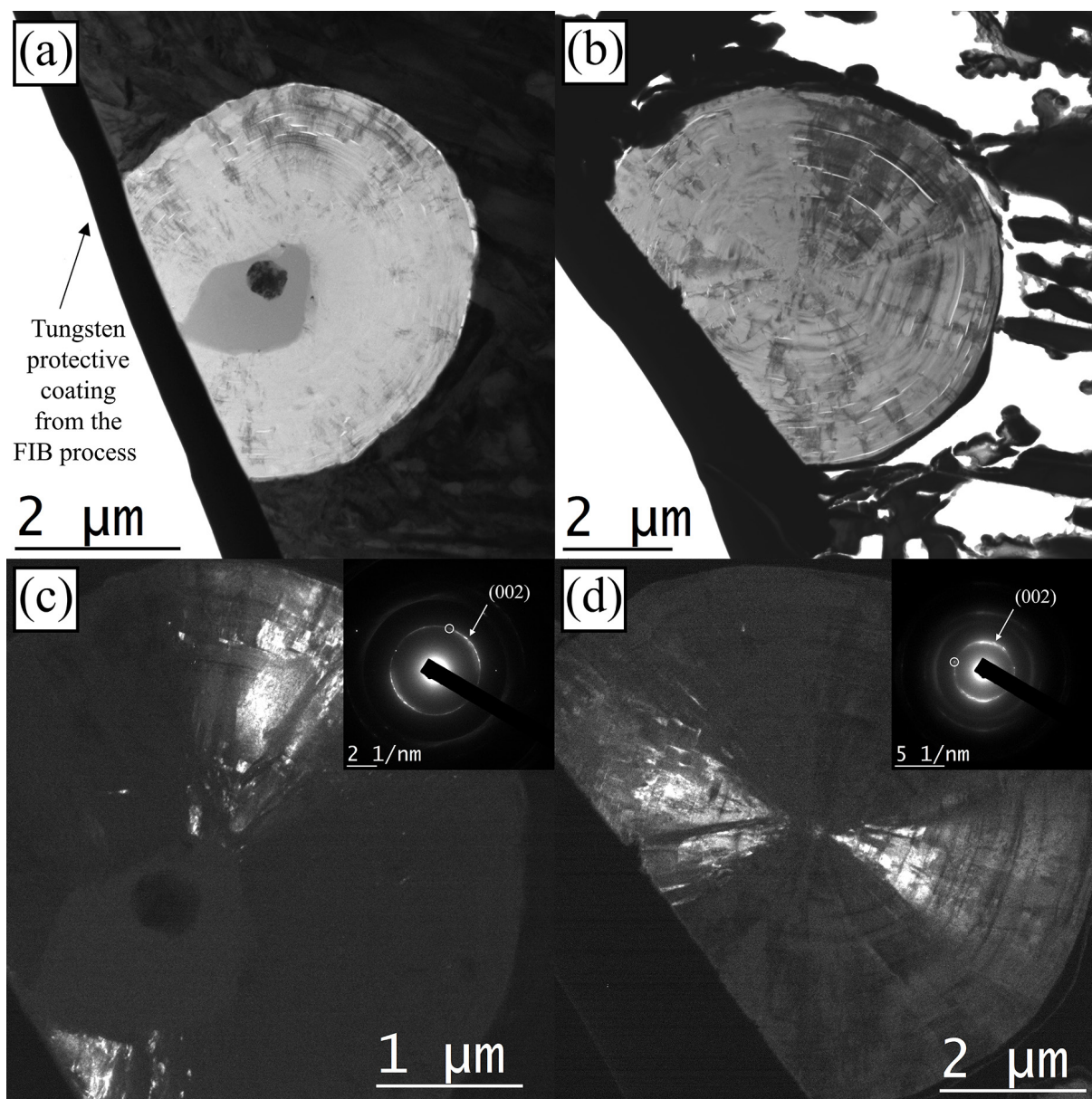


Figure 6.2 : TEM observations of the two types of nodules observed in the powder treated with magnesium; a) BF image of an isolated nodule that shows a heterogeneous nucleus in its center (3000X), b) BF image of a nodule formed in a group of nodules (2000X), c) DF image of the nodule presented in a) (6000X) and d) DF image of the nodule presented in b) (3000X); selected area electron diffraction (SAED) patterns in the top right corner of figures c) and d) show the diffraction conditions used to obtain the DF images.

Figure 6.2 presents low-magnification bright field (BF) and dark field (DF) images of the two types of nodules observed in the powder treated with magnesium. Both types of nodules (Figure 6.2a and Figure 6.2b) are spherical, which is very different from the irregular graphite nodules observed in the powder that was not treated with magnesium [239]. The two nodules presented in Figure 6.2 do not contain pores, neither do they appear to contain silicon oxide bifilms as in the irregular nodules [239]. Figure 6.2a confirms that there is a heterogeneous nucleus in the center of this isolated nodule. Moreover, it appears that the heterogeneous particle is constituted of two distinct areas, an inner and outer part; more details on the heterogeneous nucleus are presented in section 6.4.1. Figure 6.2b shows that a heterogeneous particle is not observed in the nodule that formed in a group of nodules. This is consistent with the EDS analyses performed with the SEM that showed that all such nodules do not have heterogeneous nuclei similar to those present in the isolated nodules; a more detailed characterization of the structure of this type of nodules is presented in section 6.4.2.

The DF images show that both spherical nodules are organized with their basal planes oriented perpendicularly to their radius, which creates conical sectors known as spherulites (see Figure 6.2c and Figure 6.2d). In Figure 6.2c, the spherulites converge toward the central heterogeneous nucleus, indicating that the spherulites started to grow on the surface of the nucleus. However, at this point, it is not possible to distinguish the growth mode of the spheroidal graphite, i.e. either similar to the cone-helix or the cabbage leaf model. Figure 6.2d also shows convergence of the spherulites toward the center of the nodule, but since a heterogeneous particle is not present, the apexes of the cones meet in an area of about 200 nm in diameter. This indicates that this TEM sample was thinned down in the FIB to a thickness located very close to the actual 3D center of the nodule, thereby supporting the fact that heterogeneous nuclei are not present for these nodules.

6.4.1 Isolated Nodules

Figure 6.3 is a Z contrast STEM image that presents a closer view of the heterogeneous particle observed in the center of the isolated nodules (Figure 6.2a). The double structure of the heterogeneous particle is clearly visible in Figure 6.3. The nucleus is divided into an inner and an outer part, the inner part appears brighter as it contains heavier elements (Fe) than the outer part.

EDS spot chemical analyses were performed in the two sections of the nucleus; the spectra are shown in the top left corner of Figure 6.3. The inner nucleus mostly contains iron and small amounts of Si, Mg, Al and O (see spectrum b). The outer part of the nucleus seems to have nucleated on the inner part and contains Mg, Si, Al and O and does not contain iron (see spectrum a). Selected area electron diffraction (SAED) patterns acquired from the inner and outer parts of the nucleus showed that the inner part is crystalline and that the outer part is amorphous, as shown by the SAED pattern in the bottom right corner in Figure 6.3. Only the outer part of the nucleus acted as a substrate for the nucleation of graphite during the atomization. Sulfur was not detected in either the inner part or the outer part.

Figure 6.4 is another Z contrast STEM image of the isolated nodule, but was acquired in the area just above the heterogeneous nucleus presented in Figure 6.3. This area of the nodule contains several MgS precipitates with sizes varying from 10 to 20 nm. These MgS are present in different areas of the nodule, but are often located in groups. Moreover, most of the MgS precipitates are located at about 500 nm from the nucleus and have a morphology that looks elongated along the circumference of the nodule, just as if they had been deformed during the growth of graphite. From the shape of the MgS precipitates and from its spatial distribution in relation with the graphite structure, it seems that these MgS precipitates did not act as nuclei for the growth of graphite, but were in fact trapped in graphite during its growth.

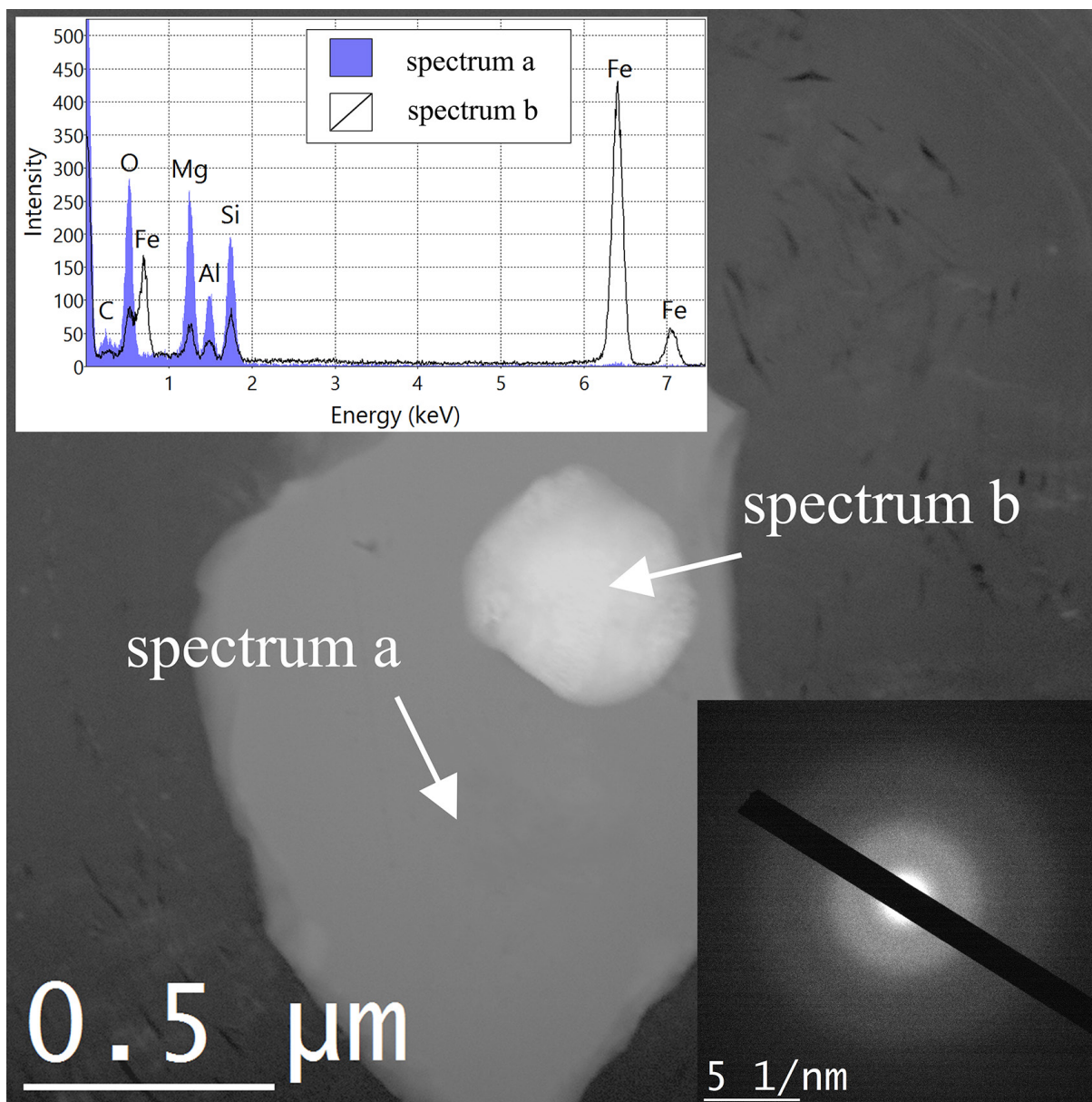


Figure 6.3 : STEM image (camera length of 2 cm, 80 000X) of the heterogeneous nucleus located in the center of the isolated nodule presented in Figure 6.2a. The nucleus is divided into two distinct areas: “spectrum a” is from the outer part of the nucleus on which graphite nucleated and is an oxide of Mg, Al and Si; the SAED pattern in the bottom right corner was acquired in the area identified as “spectrum a” and indicates that this structure is amorphous. “Spectrum b” points to the inner part of the nucleus and is Fe-rich; sulfur was not detected in this heterogeneous nucleus.

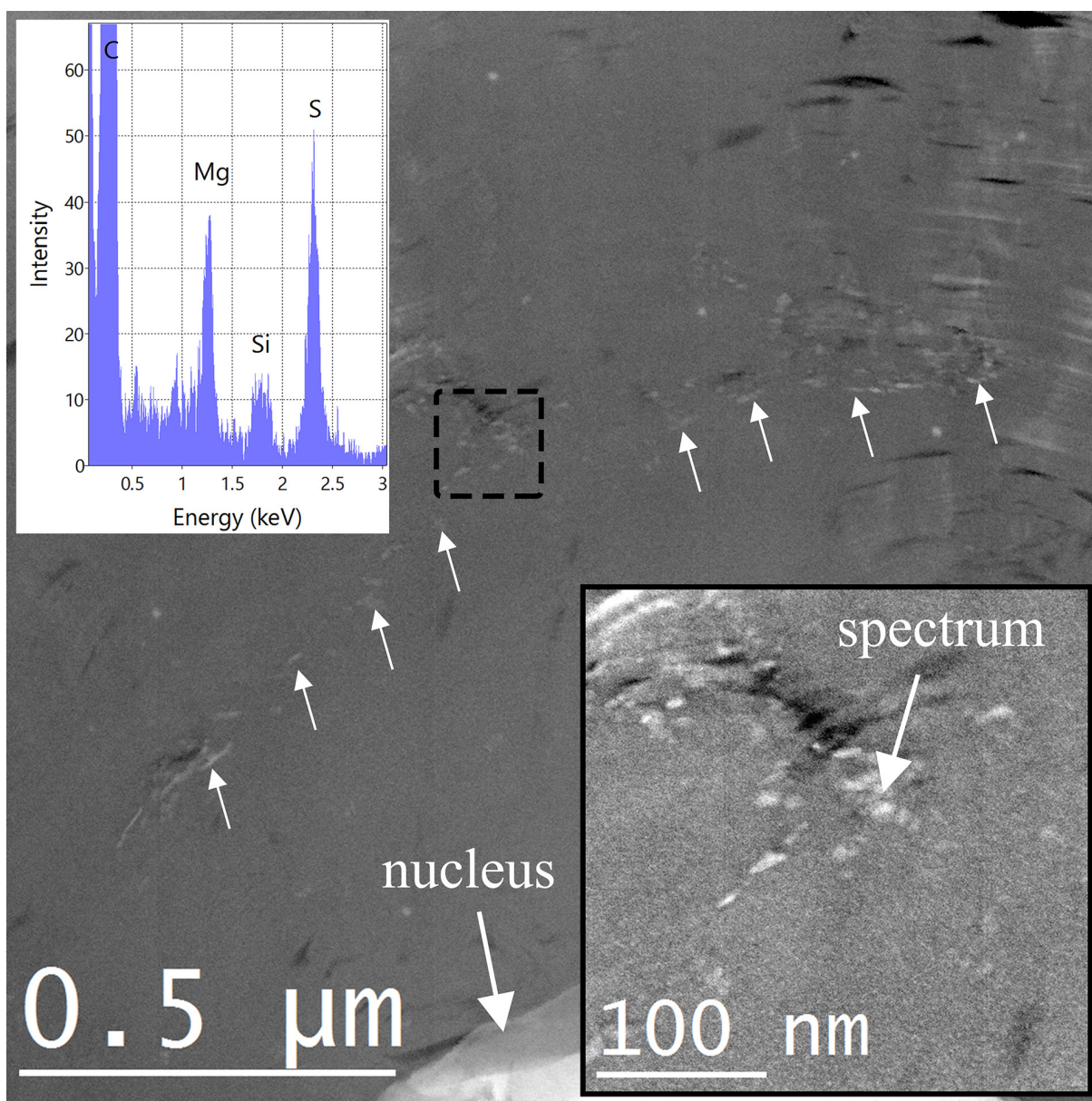


Figure 6.4 : STEM images (camera length of 2 cm, 120 000X and 600 000X) of the graphite area located above the heterogeneous nucleus presented in Figure 6.3 that show multiple nanometric MgS precipitates embedded in graphite (see the white arrows for some examples); the area located inside the dashed square is enlarged in the thumbnail at the bottom right corner and shows the location where the EDS spectrum was acquired.

6.4.2 Nodule from a Group of Nodules

Figure 6.5a is a Z contrast STEM image that shows a higher magnification view of the center of the nodule formed in a group of nodules (Figure 6.2b). As previously pointed out, the nodules that formed in groups do not have heterogeneous nuclei in their center and the higher magnification images in Figure 6.5 confirm this. There are areas in this nodule that contain a large number of nanometric MgS precipitates, including a group of MgS close to the center of the nodule (see the arrows and the spectrum in Figure 6.5a; note that the copper signal comes from the copper grid used to support the sample). However, the MgS precipitates close to the center of the nodule do not appear as if they acted as nuclei for graphite.

Indeed, Figure 6.5b is a BF HRTEM image that shows the basal atomic planes in the very central area of a nodule from a group of nodules. Figure 6.5b clearly shows that these basal atomic planes are curved around the central area that is only about 25 nm in diameter. A heterogeneous particle was not observed or detected and EDS analyses of this very central area showed only the presence of carbon. Figure 6.5b shows that the crystallinity of the central part of the nodule is not as perfect as the rest of the surrounding area and appears to contain amorphous areas. The atomic basal planes originate from the central area of Figure 6.5b and were wrapped around themselves during their growth. According to the observations presented so far, it appears that Figure 6.5b shows the actual 3D center of the nodule formed in a group of nodules. Since only carbon is detected, this nodule is established to be the result of a homogeneous nucleation event. Specific conditions probably occurred in these few small areas that contain groups of nodules so that homogeneous nucleation was possible; this will be discussed in section 6.5. The basal interlayer spacing of the nodule formed in a group of nodules was measured with HRTEM images similar to that of Figure 6.5b. On average, the basal interlayer spacing is 0.3425 nm with a standard deviation of 0.014 nm, which is very close to the theoretical distance of 0.3354 nm for the basal plane of graphite [41].

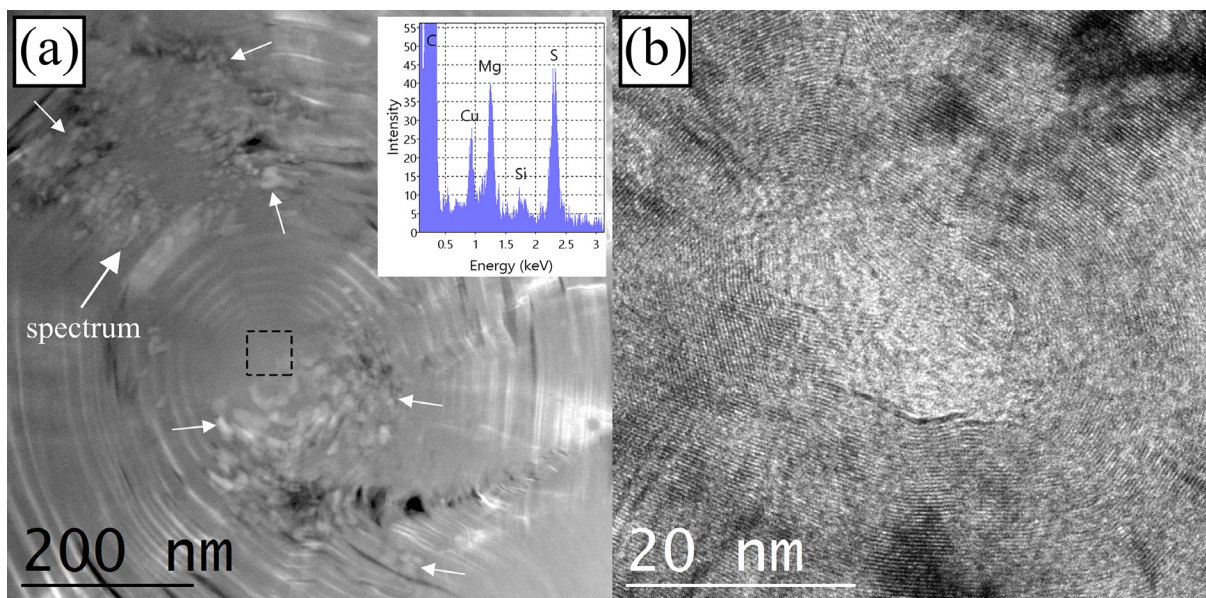


Figure 6.5 : Images of a graphite nodule from a group of nodules; a) STEM image (camera length of 2 cm, 250 000X) that shows multiple nanometric MgS precipitates embedded in graphite (see the white arrows for some areas that contain numerous MgS precipitates); b) high resolution BF image (400 000X) of the very central area of the nodule highlighted by a dashed square in Figure 6.5a showing a structure that appears to be formed as a result of wrapping of the atomic basal planes around themselves.

6.4.3 Solid State Graphitization

Because of the large cooling rates obtained during water atomization, the as-atomized microstructure of the hypereutectic cast iron powders is in a non-equilibrium state. If subjected to a heat treatment, the cementite will decompose into graphite and austenite. This is favored by the presence of silicon in the powder, which is a strong graphitizer [241]. Moreover, silicon is not soluble in cementite and is thus mostly concentrated in the austenitic areas in the as-atomized microstructure. This locally increases the silicon content compared to the nominal composition and promotes the graphitization of cementite.

The powders were subjected to two graphitization heat treatments to study the effect of a magnesium treatment on the morphology of the graphite precipitates formed in the solid state. The first heat treatment used a high-temperature holding and a slow cooling rate and the second

heat treatment used the same heating rate as the first heat treatment, but the powders were quenched in water when a temperature of 650 °C was reached (see section 6.3.2 for more details). For both heat treatments, the powders were treated at the same time in the same furnace and also quenched simultaneously (for the second heat treatment), thus experiencing the exact same thermal profile.

Figure 6.6a and Figure 6.6b present BF TEM images of one nodule of each powder after the water quench graphitization heat treatment. The water quench treatment performed from 650 °C was able to freeze the first moments of the nucleation and growth of graphite precipitates, which have diameters of about only 350 nm. For both powders, the graphite precipitates nucleated at the interface between cementite and austenite and graphite grew into the austenitic area. The graphite precipitates formed in the non Mg-treated powder are irregular, but the ones in the Mg-treated powder are spherical. EDS spot chemical analyses were performed, in the TEM, in various locations of the graphite-austenite interface and a few spectra showed the presence of sulfur for the non Mg-treated powder. However, sulfur and magnesium were not detected at the interface between graphite and austenite for the powder treated with Mg. The basal interlayer spacing of the graphite precipitates obtained after quenching was measured for both powders and the values are quite similar for the two powders; 0.3686 nm with a standard deviation of 0.014 nm for the irregular graphite and 0.3633 nm with a standard deviation of 0.011 nm for the graphite precipitates in the Mg-treated powder. Some iron-rich particles were present in the graphite of the non Mg-treated powder. These are probably matrix fragments that were embedded into graphite during its growth. For both nodules that grew in the solid state, oxide bifilms like those observed in the primary graphite precipitates of the as-atomized powder that was not treated with Mg [239] were not observed. Silicon oxide bifilms are therefore not the cause for the more irregular morphology of the graphite precipitates presented in Figure 6.6a.

Figure 6.6c and Figure 6.6d present BSE images obtained with the SEM for both powders after a complete graphitization heat treatment (i.e. the treatment with a slow cooling rate). Note that the darker grey areas in Figure 6.6c and Figure 6.6d are small cavities left behind after those graphite nodules were pulled out during polishing. The shape of graphite precipitates in both powders is quite different, even if they have a similar chemistry and were treated with the same thermal profile. An image analysis of 10 fields per powder acquired at 8000X showed that the median circularity and roundness values were 0.57 and 0.56 respectively for the powder not treated with

Mg, and were increased to 0.70 and 0.73 for the powder treated with Mg. This is an increase of about 30% for each sphericity indicator. Also, it was determined that the average surface area of the precipitates in the non Mg-treated powder is $1.3 \mu\text{m}^2$ (for 176 graphite precipitates) and $1.9 \mu\text{m}^2$ (for 128 graphite precipitates) for the Mg-treated powder. Thus, there is less graphite precipitates after a complete graphitization heat treatment in the Mg-treated powder but they are rounder and larger than those in the non Mg-treated powder.

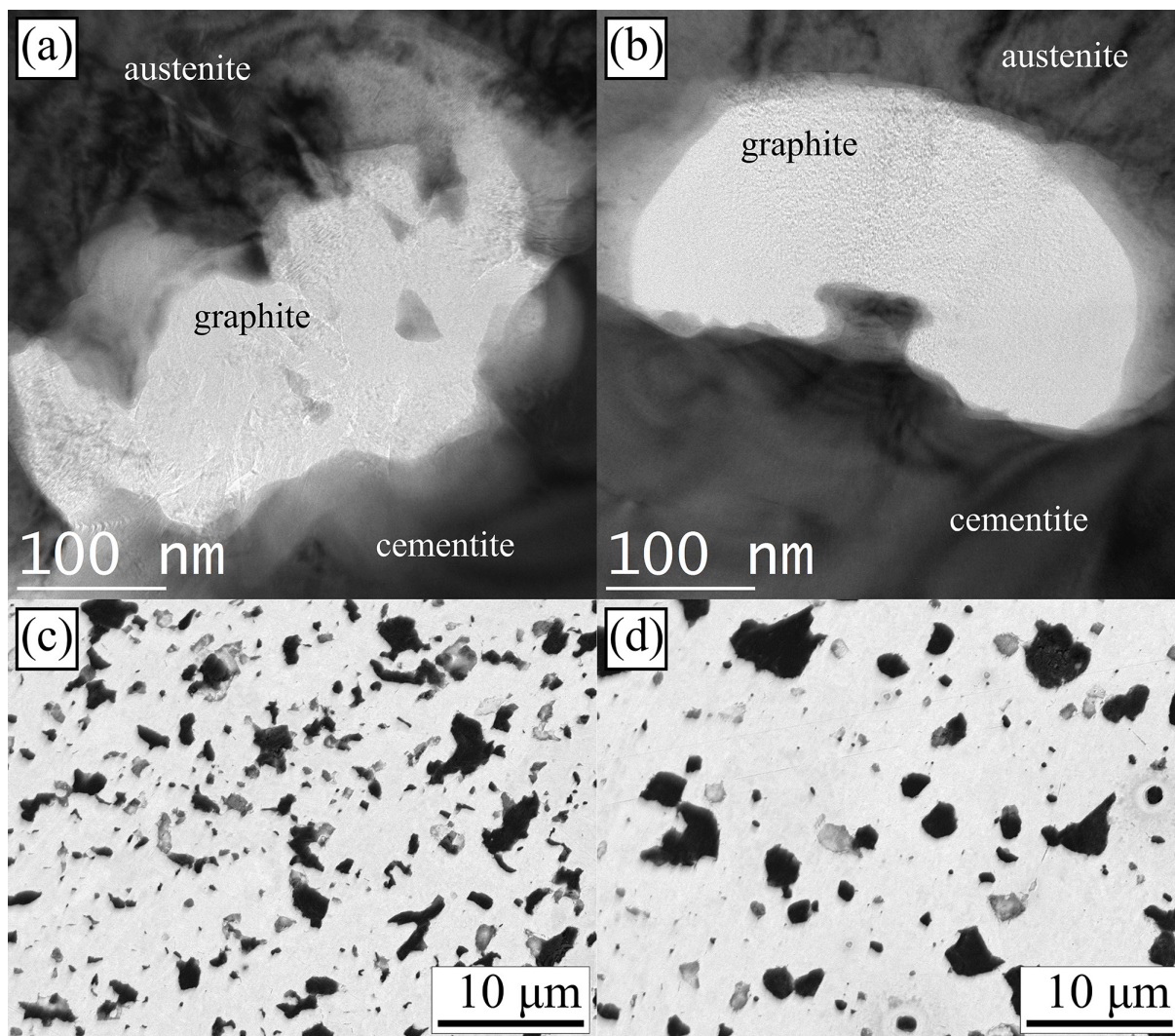


Figure 6.6 : Graphite precipitates formed in the solid state during graphitization heat treatments; a) and b) TEM BF images (50 000X) of the early stages of the precipitation of graphite after quenching in water from 650 °C; c) and d) BSE images (3000X) of the powders after a complete graphitization heat treatment; a) and c) are from a non Mg-treated powder; b) and d) are from a powder that was treated with Mg; graphite nodules in the Mg-treated powder are more spherical.

6.5 Discussion

The observations presented in section 6.4 showed many differences between the different types of graphite in the two water atomized hypereutectic cast iron powders. These observations are discussed below to explain the various graphite precipitates that were encountered. Particularly,

the effect of magnesium on the presence of oxides, the role of oxygen and sulfur on the graphite morphology, and the spheroidal graphite growth mode are discussed.

6.5.1 Mg Gas Protective Atmosphere

The SEM observations showed that there is about 20 times less nodules in the Mg-treated powder than in the powder that was not treated with Mg (excluding the special case of the nodules formed in groups discussed later). The TEM observations confirmed that the heterogeneous nucleus in isolated nodules is made of Mg, Al, Si and O, and that oxide bifilms were not present in the graphite structure. Instead, the heterogeneous particle in the center of the isolated nodule was dense and was probably formed very rapidly during cooling since its structure is amorphous. The fact that graphite nucleated on an amorphous substrate is the result of the very large undercooling conditions in water atomization. This confirms that the number of heterogeneous nuclei available in the melt was low, since any heterogeneous particle would have acted as a substrate for the nucleation and growth of graphite in these conditions. The presence of aluminum in the nucleus can be explained by the fact that the crucible was made of alumina. Thermodynamical calculations made with FactSage showed that at 1500 °C showed that the C-rich melt will dissolve a fraction of alumina, so that about 0.05 wt.% Al is in solution in the melt (which explains the presence of Al in the system). The excess oxygen reacted with carbon and evaporated as CO_(g).

It was previously determined, for the powder not treated with Mg, that silicon oxide films were formed on top of the melt in the tundish and that bifilms were created when these oxide films were entrained in the liquid during the pouring stage of the atomization process [239]. Thermodynamical calculations of the oxidation of a melt treated with Mg were performed with the FactSage software. The results showed that magnesium monoxide (MgO) could have formed on the surface of the melt in the crucible and in the tundish, similar to the formation of SiO₂ for the non Mg-treated powder [239]. Moreover, MgO could have formed in the crucible at high temperature (1500 °C), which was not the case for SiO₂ (it was shown to be stable in cast irons at temperature lower 1308 °C). Based on these calculations and the mechanism for the formation and entrainment of bifilms described in [239], a large population of MgO bifilms should have

been observed in the primary graphite of the as-atomized powder treated with Mg and the number of isolated nodules should have been significantly larger, but this was not the case.

Another mechanism must be operative to prevent the formation of the expected oxides on the surface of the melt. Magnesium is a gas at the temperature of liquid cast iron and when Mg is introduced in the melt, the reaction is known to be powerful, as most of the Mg quickly evaporates in the surrounding atmosphere. In this experiment, the treatment was carried out in the crucible, before pouring the melt into the tundish. The solubility of Mg in liquid iron is low, but not zero. Over time, the Mg in solution evolves as described by Henry's law, i.e. the amount of dissolved gas in a melt is proportional to its equilibrium partial pressure in the gas phase in the system. Experimentally, the system is not closed and the natural flow of air in the room will continuously renew the gas phase on top of the melt, which will gradually decrease the amount of Mg in solution in the melt. This phenomenon is known as Mg fading and since the atomization was performed within about 15 minutes after adding Mg, which is well within the times typically used for the production of ductile iron castings [72], a significant amount of Mg was still in solution in the melt before its atomization. The solubility of Mg eventually reaches almost zero in the solid, as the solidification progresses, which explains that the amount of Mg in solution detected in the solidified powder was very low (0.004 wt.% on average). The typical residual Mg content values reported in the ductile cast iron literature are between 0.03 and 0.06 wt.% [2]. However, the chemical analysis technique typically used is not capable of separating Mg in solution and Mg compounds such as MgS [72], indicating that the actual Mg in solution is probably lower than the reported values.

As the melt is held at high temperatures, Mg evaporates, but this process is not linear in time. Open system thermodynamical calculations were helpful to estimate the degree of Mg gas ($\text{Mg}_{(g)}$) that is ejected from the melt over time. First, a cast iron melt was created at 1500 °C in FactSage, which has the same composition as the cast iron of this study and contains an initial residual Mg content of 0.056 wt.%; the technique used to calculate such composition is explained in detail in [242]. Then, open system calculations were performed at a constant temperature of 1500 °C. The objective was to evaluate the evolution of the amount as well as the composition of the gas formed on top of the melt in the crucible and in the tundish during pouring. The calculations were performed for 100 grams of melt and the mass of argon added for each iteration was selected to correspond to the volume of 100 grams of melt at 1500 °C. These calculations simulate the

process over time by considering that for each iteration a new volume of pure argon gas, equal to the volume of the melt, replaces the previous gas phase and a new equilibrium is calculated. The results of the calculations are presented in Figure 6.7.

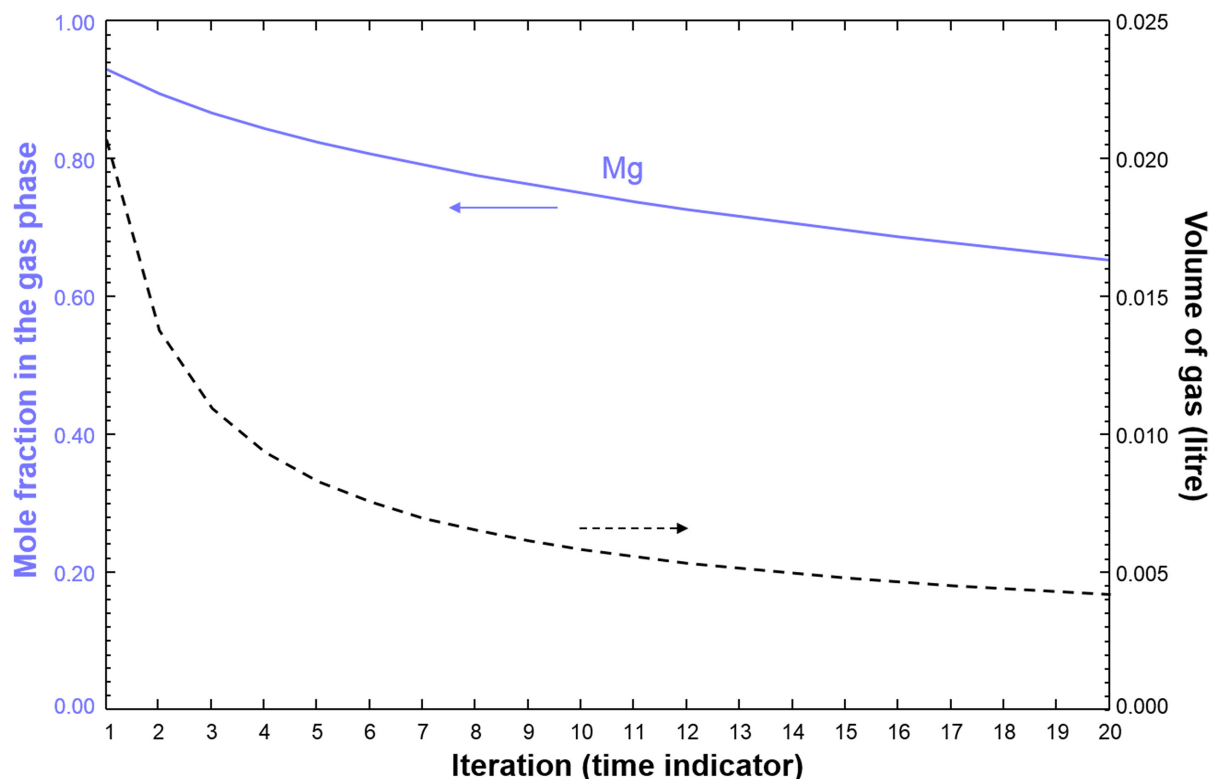


Figure 6.7 : Results of open system thermodynamical calculations, at 1500 °C, of the composition (Mg) and amount of gas evolved over 100 grams of a cast iron melt treated with magnesium; the balance of the composition of the gas phase is argon, which is the initial inert gas phase included in the calculations.

Figure 6.7 shows that the amount of Mg(g) formed from the Mg in solution in the melt shortly after the Mg treatment is substantial. For instance, the gas generated for the second open system calculation iteration contains 89 at.% Mg and its volume is about 10 times the initial volume of gas (and thus about 10 times the volume of melt). This sudden increase in the local amount of Mg(g) certainly displaced the atmosphere previously present on top of the melt. Consequently, the bursting Mg(g) acts as a protective atmosphere for the melt and pushes away the oxygen present in

the surrounding atmosphere, which prevents the oxidation of the surface of the melt and the formation of bifilms. Moreover, as shown in Figure 6.7, this effect can last for some time, as the amount of Mg in solution in the melt is gradually decreased. Even if argon gas was projected on top of the melt in the crucible and in the tundish, it was not sufficient to limit the oxidation of the melt, as silicon oxide bifilms were formed in the powder that was not treated with Mg. To confirm that there is a large amount of $\text{Mg}_{(g)}$ generated over the melt in the tundish, an additional atomization of a hypereutectic cast iron powder treated with Mg was carried out during which a pure iron polished surface was exposed for a few seconds to the atmosphere on top of the melt in the tundish as the melt was atomized. The iron surface was later analysed by EDS in a SEM, see the spectra in Figure 6.8. Mg was clearly deposited on the polished iron surface, demonstrating that a significant amount of $\text{Mg}_{(g)}$ was ejected from the melt during pouring. Note that the melt contained copper and that Na is present in the clay and in the tundish material used, which explains their presence on the iron surface. Oxygen is also present on the spectrum since the elements must have been oxidized at high temperature.

The solubility of oxygen in cast iron melts is low, the oxygen activities being in the range of 0.03 to 0.10 ppm for grey cast iron [125]. The observations presented in this paper and in Reference [239] showed that oxygen in cast iron mainly comes from surface oxides that are entrained in the melt by surface turbulences, which forms suspensions of oxide bifilms. It is known that oxygen in cast iron is often measured in excess of its theoretical solubility [126], so that the presence of entrained oxide bifilms may explain this observation. When a Mg treatment is performed, the $\text{Mg}_{(g)}$ atmosphere pushes away the oxygen of the surrounding atmosphere and less oxides can be dragged in the melt, lowering the oxygen activity values. Even though strong correlations between oxygen activity and nodularity of graphite were observed [126], [127], our findings indicate that oxygen in solution does not participate in the graphite morphology transformation mechanism.

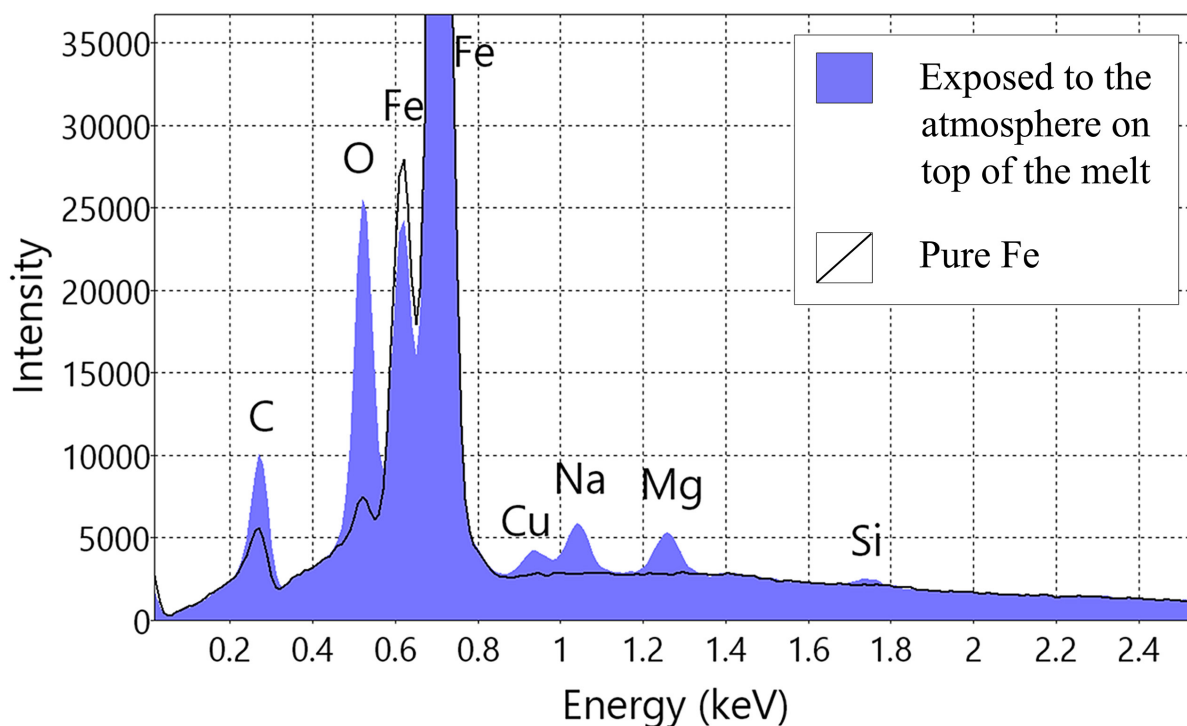


Figure 6.8 : EDS spectra acquired on polished pure iron surfaces, one spectrum is from the as-polished state and the other spectrum is from the surface than was exposed to the atmosphere on top of the melt in the tundish during the atomization; magnesium gas evaporated from the melt after the Mg treatment and deposited on the polished iron surface.

6.5.2 Nucleation and Growth of Graphite

Based on the thermodynamical calculations performed with FactSage, MgS precipitates were formed immediately after the Mg treatment as a result of the reaction of Mg with dissolved sulfur at high temperature in the crucible. The inoculation with pure Si was performed after the Mg treatment, about 5 minutes before the atomization, thus in a melt containing a small amount of dissolved sulfur. This also supports the fact that silicon oxides were not present in the melt in the crucible, since the protective Mg_(g) atmosphere was already effective when Si was added. It was thermodynamically determined that MgO is the first oxide that would have formed if the surface of the Mg-treated melt had oxidized (see section 6.5.1). If entrained in the melt, the calculations showed that MgO is stable and would not have reacted with Si and/or Al to form the mixed oxides observed in the center of the isolated nodules. However, the Si content of the melt is about

50 times larger than that of Mg and Al, and SiO₂ is expected to form when the surface has been depleted in Mg and Al. SiO₂ will then be entrained in the melt and react with Mg and Al to form the heterogeneous nuclei observed.

Oxygen and sulfur are often cited together as impurities that affect the graphite morphology in cast irons [108], [111], [137], but their respective role is not entirely explained. The present results show that the formation of MgS precipitates and that of heterogeneous oxide nuclei originate from different events, which also explains their different sizes. The few heterogeneous oxide particles observed in the isolated nodules of the Mg-treated powder are from scarce larger surface oxides that were entrained in the melt during pouring and reacted with Mg and Al in the melt; MgS precipitates formed in the melt from the reaction of dissolved Mg with S. The amount of surface oxides in the Mg-treated powder is smaller than that in the powder that was not treated with Mg, a consequence of the presence of a protective Mg_(g) atmosphere. Since the cooling rate during atomization was very large and that solidification occurred very rapidly, agglomeration of the sulfurs and oxides did not have time to occur, so that the mixed nuclei that contain S and O that are typically observed in the graphite nodules of ductile cast iron castings were not formed. The large cooling rates during water atomization also explain the amorphous structure of the oxide particles. The nanometric MgS precipitates (that have sizes between 10 and 20 nm) are not large enough to nucleate graphite, even in this highly undercooled melt.

When graphite nucleated on the heterogeneous oxide particles, there were many MgS precipitates in the melt and these MgS precipitates can be seen embedded in the graphite structure in Figure 6.4 and Figure 6.5. It is well established that sulfur is a surfactant that lowers the surface tension of iron-rich melts [111], [123], [124]. As the environment in which the spheroidal nodules were formed contained many MgS precipitates, the local dissolved sulfur content was low, implying that the local surface tension and the graphite-liquid interface energy were high. It was observed that the morphology of the MgS precipitates is elongated along the circumference of the nodule, indicating that they were deformed during the growth of graphite, supporting the view that the growth mode was of the cabbage leaf type. However, the large heterogeneous nucleus (diameter of about 1 μm) such as the one presented in Figure 6.3 and Figure 6.4, makes it difficult to identify the graphite nucleating spot(s) and determine if the graphite layers grew in a continuous manner around the heterogeneous particle.

It was shown that the nodules formed in groups do not have a heterogeneous particle in their center. The fact that MgS precipitates were embedded into the graphite structure lowered the local dissolved sulfur content, thereby increasing the surface tension. The nodules that were formed in groups appear to be the result of homogeneous nucleation events that were formed in a highly undercooled area of the melt. Areas that contain groups of nodules are rare and located only near the surface of the larger particles. The exact mechanism responsible for the formation of groups of nodules is not entirely clear at this stage. One possibility is that Si-rich areas were formed in the melt during the dissolution of the inoculant (which was pure Si). Indeed, when Si was added in the crucible, its dissolution created areas richer in Si that were favorable to the nucleation and growth of graphite [77], [243], even at high temperatures. As Si in the melt is homogenized, graphite nodules can be re-dissolved, since the carbon solubility in the melt will increase as the amount of Si decreases. Thus, the group of nodules areas are vestiges of the inoculant dissolution, which acted as preferred zones for the growth of graphite during atomization. Nonetheless, even if the exact mechanism for the formation of groups of nodules has not been identified yet, Figure 6.5b clearly shows that the basal atomic planes are wrapping around themselves in an area of about 25 nm in diameter and that only carbon was detected in this area. It was estimated that an undercooling of 250 °C is necessary to homogeneously nucleate graphite in an hypereutectic cast iron alloy [238], [244]. Equation 6.1 shows the formula for the calculation of the critical radius for homogeneous nucleation [78]. Using typical values for cast iron alloys: $1.5\text{E-}4 \text{ J/cm}^2$ for the graphite-liquid interfacial energy (γ_{SL}), 1553 K for the melting temperature (T_{m}), 126000 J/kg for the latent heat of fusion (L_{v}), a liquid density of 0.007 kg/cm^3 , and 250 K for the undercooling (ΔT) in equation 6.1, the critical radius for homogeneous nucleation is calculated to be 21 nm. This is in the order of what is shown in Figure 6.5b and is another confirmation that the nodules in groups of nodules formed as a result of homogeneous nucleation events. Figure 6.5b therefore presents an area that must be very close to the actual 3D center of the nodule and shows that the growth mode in the first moments of the nucleation and growth of graphite follows the cabbage leaf model. The conditions for the growth of the isolated nodules are not that different from those of the nodules formed in groups and should also have followed the cabbage leaf growth model. However, wrapping of the graphite layers occurred around a much larger heterogeneous particle (about one micron), which makes observations such as those presented in Figure 6.5b very difficult. These observations support the finding of Qing

[49], [144] which also concluded that spheroidal graphite grows according to the cabbage leaf growth model. Recent models [108], [137] that involve the stacking of elementary blocs of graphite to explain the various morphologies of graphite in cast irons are also challenged by the results presented in this paper.

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{L_V\Delta T} \quad (\text{Équation 6.1})$$

In terms of the understanding of the role of bifilms and sulfur in solution on the morphology of graphite, two situations were described so far. The first situation presents graphite nodules that are irregular and contain both oxide bifilms and sulfur in solution in the melt [239], so that it is not possible to conclude on the respective role of bifilms and sulfur. The second situation presents spheroidal graphite nodules, but do not contain oxide bifilms or sulfur in solution in the melt, so that we cannot conclude. Therefore, a third situation is required to determine if irregular graphite can be obtained in the presence of dissolved sulfur and without the presence of oxide bifilms. The analysis of the graphite precipitates that grew in the solid state during graphitization heat treatments will help to establish the main factors that control the graphite morphology in these cast iron powders.

The powders that were quenched in water from 650 °C during a graphitization heat treatment showed the first moments of the formation of graphite precipitates in the solid state. Figure 6.6 shows that the graphite of the non Mg-treated powder is irregular (Figure 6.6a), but the graphite of the Mg-treated powder is spherical (Figure 6.6b). Oxide bifilms were not observed in the graphite structure for both powders and are therefore not the cause for the more irregular morphology of the nodule of Figure 6.6a. In addition, small amounts of sulfur were detected in some areas of the graphite-matrix interface for the nodules of the powder quenched in water that was not treated with Mg; sulfur was not detected in similar areas of the powder that was treated with Mg. This provides additional evidence that sulfur is concentrated at the graphite-matrix interfaces and lowers the surface tension, which favors a more irregular morphology of the nodule that grew in the solid state. After a complete graphitization of the powders, it was shown that the nodules (with diameters larger than 10 µm) in the Mg-treated powder were rounder, but also larger and less numerous (Figure 6.6d) than those in the non Mg-treated powder (Figure 6.6c). Again, HRTEM observations confirmed that oxide bifilms were not present in the graphite

nodules presented in Figure 6.6c and Figure 6.6d. With a high graphite-matrix interface energy, as it is the case for the Mg-treated powder, the system will tend to minimize the surface/volume (S/V) ratio of the growing graphite precipitates, which explains the differences presented in figures 6c and 6d. The mechanism is probably of the Ostwald ripening type, a phenomenon that is known to be accentuated for larger surface tensions (or interfacial energies) [245]. The fact that the interface energy is lower in the non Mg-treated powder, the driving force to lower the S/V ratio is weaker and graphite is allowed to grow in various directions, in a more random fashion in the solid iron-rich matrix; this can be observed for the nodule in Figure 6.6a. For the Mg-treated powder, the driving force to minimize the S/V ratio is stronger and graphite organizes itself to do so, resulting in larger, less numerous and more spherical precipitates.

6.5.3 Relation with Casting and Molding Processes

When sulfur is present in the melt, the graphite-liquid interface energy will be low enough so that graphite does not have to minimize its surface of contact with the melt. Graphite is free to grow in the melt and the lamellar morphology is stabilized. Spheroidal graphite is formed in high graphite-liquid interface energy conditions and will bend/curve to minimize its S/V ratio. As Mg evaporates from the melt, the stability of MgS is altered and they will decompose. Consequently, sulfur gradually returns into solution, lowering the surface tension and altering the graphite morphology. As the protection of Mg gas is also lowered, more oxidation could take place on the surface of the melt which increases the probability that entrainment of oxide bifilms will occur as a result of surface turbulences. Bifilms may serve as substrate for the growth of graphite, which can modify their morphology. The critical parameter, however, is the lower surface tension caused by dissolved sulfur, which explains the more gradual transition between spheroidal and lamellar graphite, such as the vermicular morphology.

The evolution of graphite morphology during complete solidification experiments of castings was not studied in this research, as the powder solidified quickly, freezing the first moments of the nucleation and growth of graphite. There are also other differences between the experiments presented in this study and other experiments reported in the literature that are closer to the practices used in the industry. First, there was a projection of argon gas on top of the melt in the crucible and in the tundish, which limited the available oxygen near the melt surface. In a

situation without an additional argon gas protection, as the volume of ejected $\text{Mg}_{(g)}$ gradually diminishes, oxygen can have access to the melt and form oxides on its surface, including Mg-rich oxides often referred as dross [246], [247]. Another aspect to consider is the step of the casting/atomization process at which the magnesium treatment is executed. The Mg treatment for the atomization presented in this paper was carried out in the crucible, before pouring. Silicon oxides that may have formed in the crucible were automatically reduced by carbon, as the temperature was high [239]. However, had the Mg treatment been performed later in the process (in the mold as in the case of castings for example [71]), after oxide bifilms were formed, magnesium would have simply reacted with the silicon oxides already in suspension and Mg-rich oxides would have remained in the melt.

6.6 Conclusions

The detailed nano/microstructural observations of two hypereutectic water-atomized cast iron powders presented in this paper contributed to a better understanding of various phenomena controlling the graphite morphology in cast irons. In particular, the mechanisms of the effects of magnesium, sulfur and oxygen, and the operative spheroidal graphite growth mode during the early moments of the nucleation and growth were discussed. More specifically, the following conclusions can be made:

- The Mg treatment generates a Mg gas atmosphere that protects the surface of the melt from oxidation, which in turn hinders the formation of oxide bifilms.
- When some oxidation of the surface of the melt occurs, the dissolved Mg and Al in the melt react with the entrained oxides and create denser and more compact particles on which graphite can nucleate during the atomization.
- Mg in solution in the melt reacts with dissolved sulfur to form nanometric MgS precipitates. This locally increases the surface tension of the melt and also creates a high graphite-matrix interface energy in the solidified powder.
- Nanometric MgO were not observed in the graphite structure, which supports the view that the presence of dissolved oxygen in the melt is not the cause for the stabilization of

the lamellar graphite morphology; sulfur is the dissolved impurity that alters the graphite morphology.

- The accumulation of sulfur at the graphite/liquid and graphite/solid interfaces lowers the interfacial energy. The driving force for the formation of spheroidal graphite is the reduction of the S/V ratio, a consequence of the larger interfacial energy caused by the formation of MgS precipitates.
- The driving force for the formation of spheroidal graphite is the reduction of the S/V ratio, a consequence of the larger graphite-liquid interface energy.
- Graphite nodules that formed in groups result from homogeneous nucleation events.
- The graphite growth mode of the primary spheroidal nodules during the early moments of their nucleation and growth is consistent with the cabbage leaf model [112], [114].
- Oxide bifilms were responsible for the rather irregular morphology of primary graphite nodules in the non Mg-treated powder [239]. However, such bifilms were not observed in the irregular graphite precipitates that were formed in the solid state; in this case sulfur is the cause for the irregular morphology of these nodules. Oxide bifilms may be present in the melt and in the lamellar graphite structure, but it is not a necessary condition for the lamellar morphology.
- The present results can also contribute to a better understanding of the various graphite morphologies in larger cast iron castings that solidify at lower cooling rates.

6.7 Acknowledgments

The authors wish to acknowledge Bernard Tougas, Nicolas Giguère, Milad Mardan, Simon Gélinas and Amin Molavi Kakhki of the LAMPOUL laboratory directed by Carl Blais, professor at Université Laval and Arslane Abdelkader Bouchemit from the Center for Characterization and Microscopy of Materials, the (CM)², for the invaluable help during the powder atomizations. The authors also want to thank Jean-Phillipe Masse from the (CM)², for his help with TEM observations.

6.8 Funding

The authors would like to acknowledge the financial support of Federal-Mogul Powertrain and AUTO21 (C502-CPM), a multi-disciplinary, auto-related research and development (R&D) initiative established by the Canadian Networks of Centres of Excellence (NCE) program.

6.9 Conflict of interest

The authors confirm that there is no conflict of interest.

CHAPITRE 7 ATOMISATIONS, TRAITEMENTS THERMIQUES ET FRITTAGES DE MÉLANGES CONTENANT DES POUDRES DE FONTE

Ce chapitre présente les résultats de ce qui a constitué la majeure partie des travaux réalisés durant le doctorat. Plusieurs observations intéressantes y sont présentées, mais considérant l'information confidentielle rattachée à ces résultats, la rédaction d'articles scientifiques de qualité devenait, à court terme, difficile. Il était tout de même important de présenter certains des résultats qui montrent un aperçu du travail accompli en termes de développement des poudres de fontes, de leur traitement, de la conception des mélanges et du frittage de ceux-ci. Par définition, les poudres qui contiennent une quantité de carbone inférieure à 2.0 %m C ne sont évidemment pas des poudres de fonte. Cependant, ces poudres ont tout de même un potentiel à pouvoir former du graphite libre lors d'un traitement thermique. Pour simplifier, toutes les poudres de ce chapitre seront identifiées comme des poudres de fonte.

Les notions de plusieurs types de fontes différentes qui ont été présentées au chapitre 2.2 interviennent aux diverses étapes de ce procédé de fabrication de pièces par métallurgie des poudres. Par exemple, suite à l'atomisation de poudres de fontes hypereutectiques, une microstructure similaire à celle d'une fonte blanche (présence de cémentite au lieu du graphite) peut être obtenue à cause des très grandes vitesses de solidification. Les poudres de fonte hypereutectiques plus grossières et traitées au magnésium contiennent des nodules de graphite primaire sphéroïdaux, tout comme les fontes ductiles coulées/moulées. Suivant l'atomisation, les poudres doivent subir un traitement thermique de graphitisation pour augmenter la quantité de graphite et les rendre plus compressibles en créant une microstructure s'apparentant aux fontes malléables (présence de graphite de revenu (« temper graphite ») et de ferrite). La phase liquide formée lors du frittage supersolidus (SLPS) de mélanges contenant des poudres de fonte est riche en carbone et du graphite précipite souvent à partir de ce liquide lors de la solidification. La morphologie du graphite est alors plutôt allongée et est similaire au graphite lamellaire des fontes grises et/ou au graphite vermiculaire des fontes compactes.

Ce chapitre est séparé en différentes sections. D'abord, il y aura présentation des poudres de fonte, incluant quelques microstructures à l'état atomisé et graphitisé. Quelques particularités des

poudres de fontes traitées au magnésium, à savoir leur morphologie plus sphérique ainsi que la morphologie plus sphérique du graphite, suivront. Puis, des microstructures de pièces frittées en phase liquide SLPS montrant le type de microstructure qu'il est possible d'obtenir pour des mélanges contenant des poudres de fontes seront présentées. L'analyse de la microstructure des pièces frittées a permis de mettre en lumière un phénomène de diffusion « uphill » du carbone causé par la présence de gradients en silicium. La diffusion « uphill » est bien connue en métallurgie, mais il s'agit d'une des premières observations du genre en métallurgie des poudres. Les mécanismes de la diffusion « uphill » et de leurs conséquences sur la rétention des nodules de graphite à l'intérieur des particules de poudres de fonte lors de frittages SLPS sont présentés à la section 7.2.1. La section 7.3 présente des résultats de frittage de mélanges ayant été frittés en phase solide, ce qui permet d'obtenir des microstructures uniques et différentes des celles obtenues par frittage SLPS, ce qui élargit aussi la gamme possible d'applications des poudres de fonte.

Voici quelques chiffres qui permettent de mieux mettre en contexte les résultats présentés dans ce chapitre. Au total, il y a eu 24 atomisations de poudres de fontes différentes, en plus de quatre autres poudres expérimentales utilisées pour les expériences de frittage, mais qui ne sont pas des poudres de fonte. Chacune des poudres de fonte a subi plusieurs types de traitements de broyage, de traitements thermiques et de traitements chimiques afin d'étudier le comportement de la précipitation en phase solide du graphite. De plus, ces différents traitements ont permis d'optimiser différentes propriétés des poudres pour les mélanges (compressibilité, résistance à vert, granulométrie, etc.). Ces poudres de fonte ont été utilisées dans plusieurs mélanges, dont 232 ont été répertoriés dans des séries bien définies (chacun des mélanges comportait entre 5 et 12 barres de type TRS (« transverse rupture strength »)). Les mélanges évalués comportaient une grande variation de la quantité de poudres de fontes, allant d'un minimum de 10 %m à 100 %m, en plus de pouvoir contenir une ou plusieurs poudres de fonte dans un même mélange. Les autres principales variables des mélanges ont été la nature des poudres de base, les granulométries et le carbone nominal. Chacun de ces mélanges a ensuite été fritté dans différentes conditions (différents profils thermiques et température maximale atteinte), en plus de trempes à l'eau en cours de frittage pour étudier l'évolution de la microstructure. Des traitements thermiques secondaires après frittage ont aussi été réalisés pour certains mélanges.

7.1 Les poudres de fonte

7.1.1 Atomisations et traitements thermiques des poudres de fonte

La Figure 7.1 présente les chimies des différentes poudres de fonte ayant été atomisées durant le doctorat. Les points ayant un pourtour orange représentent les poudres contenant des éléments d'alliage différents du carbone et du silicium (les éléments d'alliage spécifiques ainsi que leurs teneurs ne sont pas présentés). Les poudres ayant subi un traitement au magnésium avant d'être atomisées sont représentées par un cercle vert.

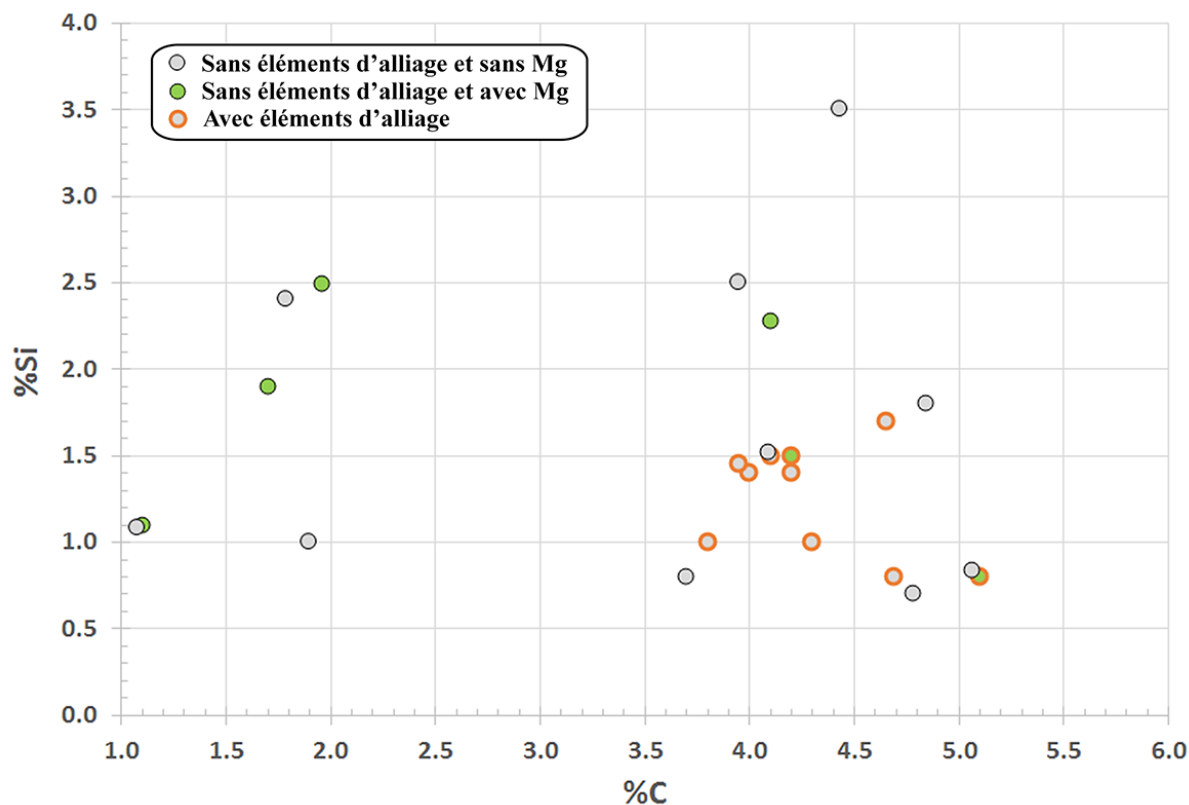


Figure 7.1 : Graphique de la composition chimique en carbone (%m C) et en silicium (%m Si) des différentes poudres de fonte atomisées durant le doctorat.

Suite à l'atomisation, à cause du refroidissement rapide, la vaste majorité des poudres de fonte ne contiennent pas de graphite. En fait, seulement les poudres hypereutectiques les plus grossières

présentent des régions de graphite primaire (voir les articles présentés aux Chapitre 4 et Chapitre 6). Par contre, un traitement thermique de graphitisation permet de transformer la microstructure atomisée en une microstructure qui contient du graphite libre. Le silicium étant un élément graphitisant, celui-ci permet d'augmenter l'activité chimique du carbone en solution et former du graphite. Plus la quantité de silicium et/ou de carbone est grande, plus la graphitisation est facile. Par exemple, la Figure 7.2 présente la microstructure à l'état atomisé (*a* à *c*) et après un même traitement de graphitisation (*d* à *f*) de trois poudres ayant des compositions en carbone et en silicium différentes. La poudre ayant une composition de 1.1 %m C et 1.1 %m Si (*a* et *d*) avait une microstructure atomisée d'austénite résiduelle et de martensite. Comme les teneurs en carbone et en silicium sont relativement faibles, le traitement de graphitisation a mené à peu de graphite libre (voir la région pointée par la flèche à la Figure 7.2d), un peu de ferrite et surtout des régions de perlite. Une augmentation de la quantité de carbone et de silicium à 1.9 %m C, 2.49 %m Si (*b* et *e*), a changé la microstructure atomisée pour une microstructure surtout constituée d'austénite résiduelle ayant moins de martensite et comportant un réseau de cémentite dans les régions interdendritiques. La graphitisation de cet alliage plus riche en carbone et en silicium a été plus aisée que l'alliage présenté en *a* et *c* et contient plus de nodules de graphite ainsi qu'une matrice entièrement ferritique (voir la Figure 7.2e). Puis, pour la poudre ayant une composition de 4.0 %m C, 2.38 %m Si (*c* et *f*), la microstructure atomisée est constituée d'environ 50% de cémentite et 50% d'austénite résiduelle avec un peu de martensite. La microstructure graphitisée contient environ 20 %vol de graphite et la matrice est entièrement ferritique. Les grandes teneurs en carbone et en silicium de cette poudre ont même permis d'obtenir, dans une expérience de graphitisation complémentaire, une graphitisation complète pour un traitement 10 fois plus court que celui employé pour générer les microstructures de la Figure 7.2, ce qui ne fut pas possible pour les poudres ayant des teneurs en carbone et en silicium plus faibles.

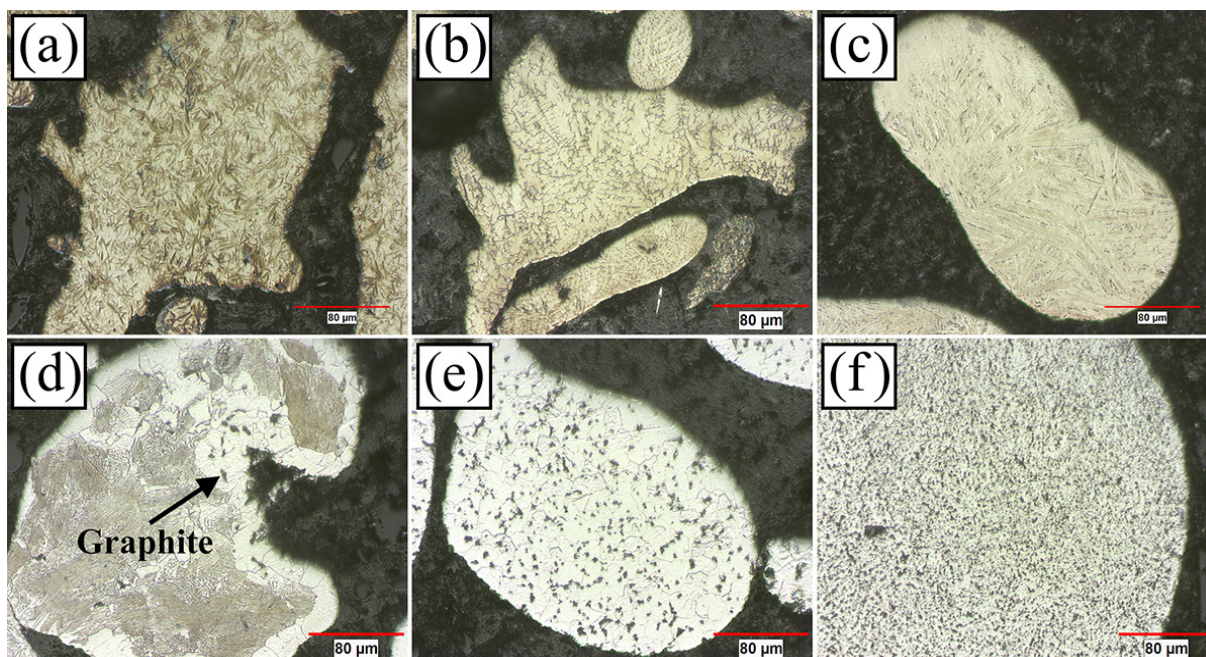


Figure 7.2 : Microstructures de poudres avec graphite libre (rangée du haut : état atomisé; rangée du bas : traitées avec un même profil thermique) (200X); a,d) 1.1 %m C, 1.1 %m Si, b,e) 1.9 %m C, 2.49 %m Si et c,f) 4.0 %m C, 2.38 %m Si.

La présence de silicium change l'allure du diagramme de phase Fe-C(graphite) principalement en abaissant la solubilité maximale du carbone dans l'austénite ainsi qu'en diminuant la teneur en carbone du point eutectique. Des calculs d'équilibre réalisés avec FactSage ont permis de déterminer l'évolution de la solubilité maximale du carbone dans l'austénite en fonction de la teneur en silicium. La Figure 7.3 présente l'effet de l'ajout de 2.5 %m Si sur le diagramme d'équilibre Fe-C(graphite). On remarque aussi que la température eutectique augmente légèrement avec une augmentation de la teneur en silicium. La Figure 7.4 a été construite à l'aide des valeurs lues sur des diagrammes similaires à ceux présentés à la Figure 7.3 pour plusieurs teneurs intermédiaires en silicium.

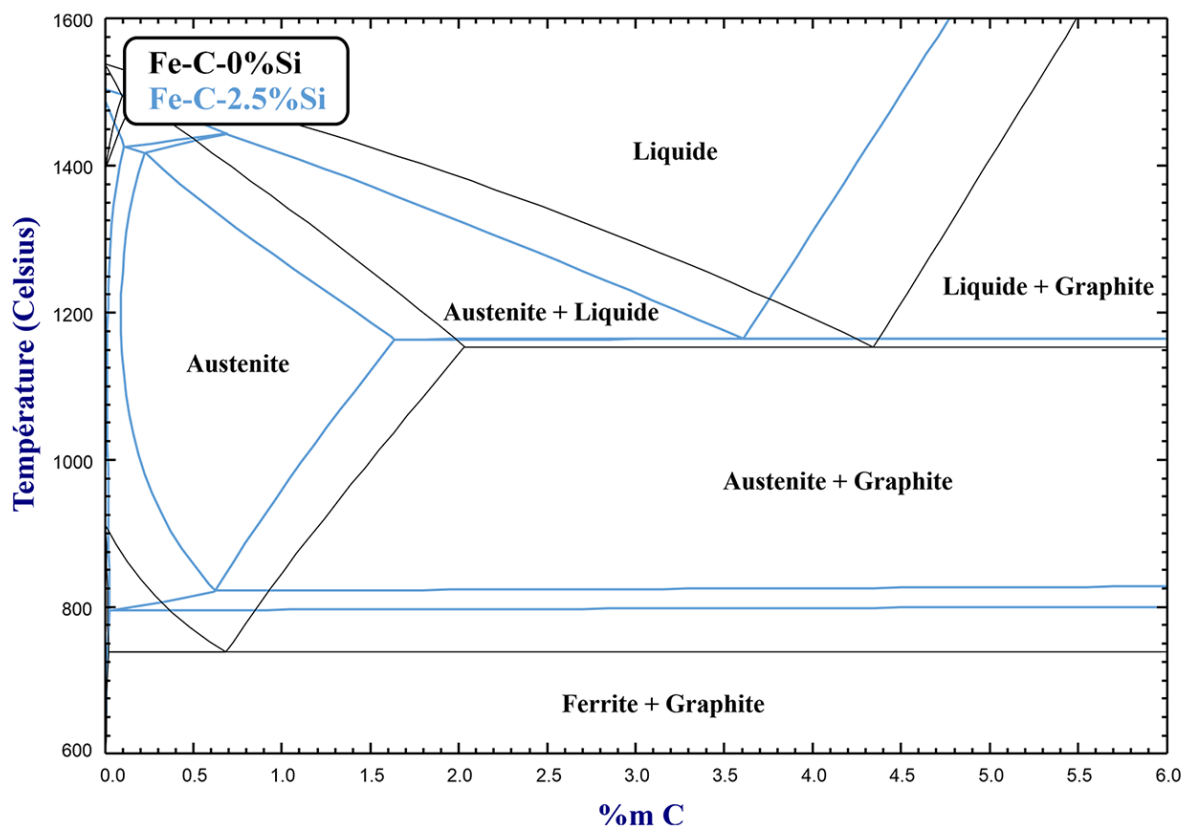


Figure 7.3 : Diagramme d'équilibre Fe-C(graphite) et diagramme pseudo-binaire Fe-C(graphite)-x%Si calculés avec FactSage (tracés avec la base de données SGTE).

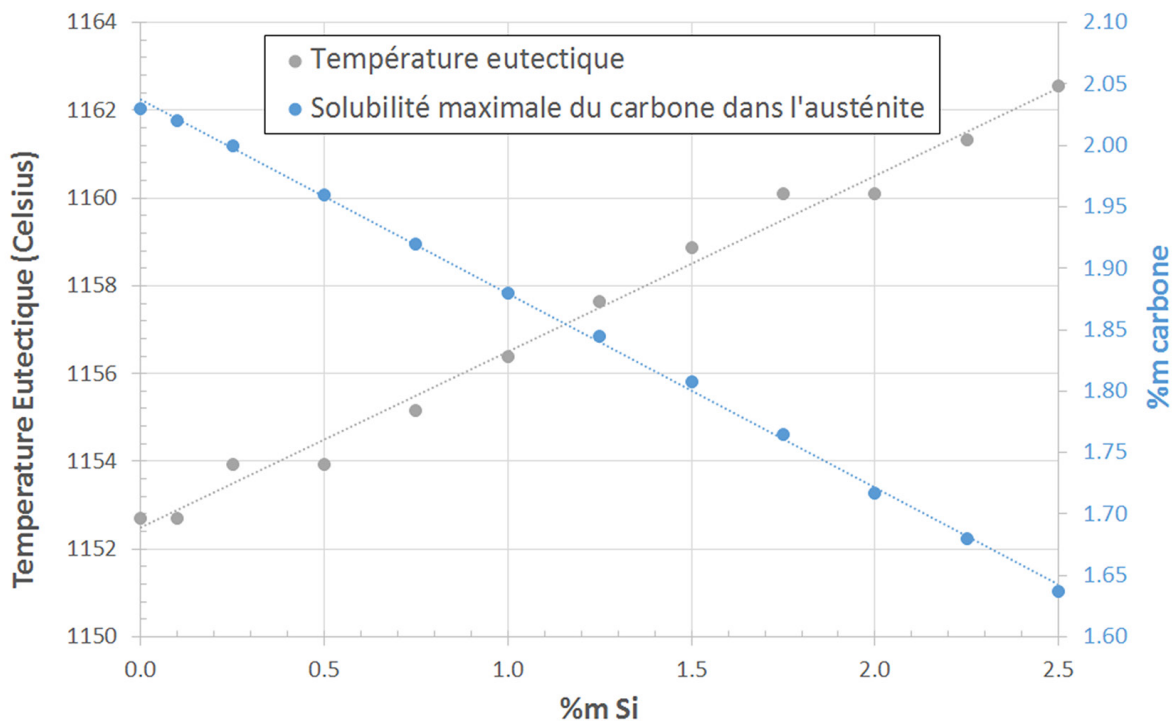


Figure 7.4 : Évolution de la température eutectique et de la solubilité maximale du carbone dans l'austénite en fonction de la teneur en silicium (lecture graphique de diagrammes pseudo-binaires Fe-C(graphite)-x%Si tracés avec FactSage et la base de données SGTE).

En général, plus la solubilité du carbone dans l'austénite est faible, plus la formation de graphite lors du traitement de graphitisation des poudres de fonte est facilitée. Par contre, certains éléments d'alliage auront plutôt tendance à augmenter la solubilité du carbone dans l'austénite, même en présence de silicium. Ainsi, les poudres de fonte contenant des éléments d'alliage autres que le silicium auront un comportement différent lors de la graphitisation de celles qui n'en contiennent pas, et ce pour une même teneur en silicium. La Figure 7.5a présente le pourcentage volumique de graphite mesuré par analyse d'images obtenues en électrons rétrodiffusés pour quatre poudres de fonte hypereutectiques différentes ayant été graphitisées à l'aide de quatre traitements thermiques de graphitisation différents. La Figure 7.5b présente la dureté Vickers (HV50) de ces mêmes poudres suite aux différents traitements. La chimie des poudres de fontes étudiées ainsi que les traitements thermiques utilisés sont présentées d'une façon comparative au Tableau 7.1.

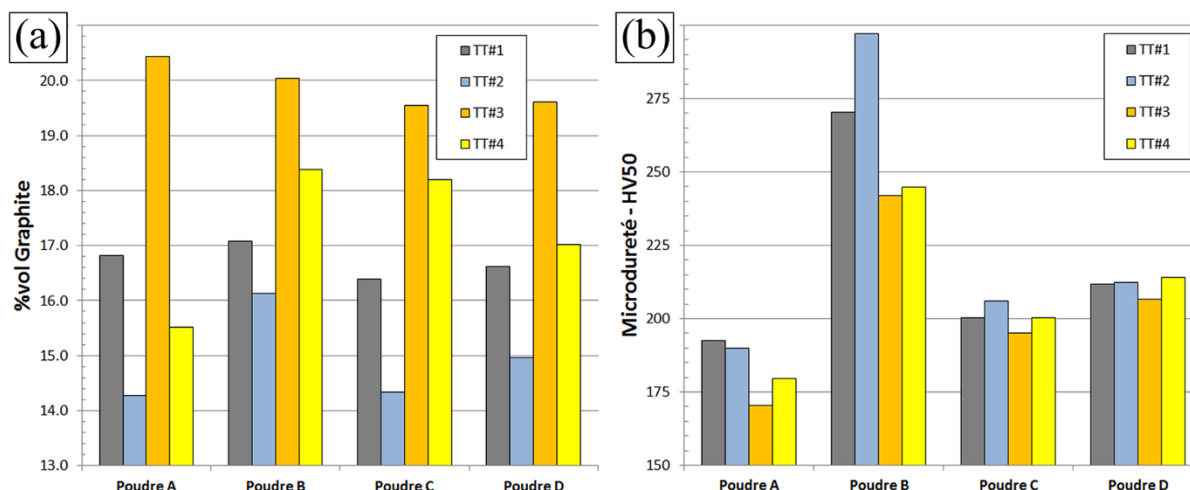


Figure 7.5 : Effet de différents traitements thermiques et compositions chimiques des poudres de fontes hypereutectiques sur a) le pourcentage volumique de graphite et b) la microdureté de la matrice.

Tableau 7.1 : Informations comparatives sur la chimie des poudres de fontes hypereutectiques et les traitements thermiques de graphitisation utilisés pour générer les résultats de la Figure 7.5.

Poudre	%m Si	%m C	%m éléments d'alliage	Traitement thermique	Temps total	T max	Plateau	Taux de Refroid.
A				#1			-	
B				#2			oui	
C				#3			-	
D				#4			-	
Élevé Bas								

La température maximale atteinte a été la même pour les quatre traitements de graphitisation du Tableau 7.1 (une température pour laquelle toutes les phases sont solides, donc qui est inférieure à la température eutectique). Tous les refroidissements se sont faits en continu, sauf pour le #3 pour lequel un taux de refroidissement constant a été imposé. Seulement le traitement #2

comportait un plateau lors du refroidissement (maintien en température d'au moins 20 minutes dans la région « austénite + graphite » du diagramme d'équilibre au-dessus de la température de l'eutectoïde). Le temps total pour les traitements #2 et #3 a été le même. Le traitement de graphitisation #1 est le plus court des quatre traitements étudiés et le taux de refroidissement a été dans la moyenne de ceux employés. Ces conditions ne maximisent pas la précipitation du graphite puisque qu'une quantité de graphite significativement plus grande a pu être obtenue avec le traitement #3. Le traitement #1 est celui pour lequel la variation du %vol de graphite est la plus faible entre les quatre poudres étudiées. La Figure 7.6 présente la microstructure des poudres suite au traitement #1.

On remarque à la Figure 7.6 que même si le %vol de graphite est pratiquement le même entre les quatre poudres après le traitement #1, la taille des nodules n'est pas la même. La présence d'éléments d'alliage semble avoir favorisé la formation d'un plus grand nombre de plus petits nodules. Aussi, il faut considérer que la teneur en carbone des quatre poudres n'est pas la même, la plus faible étant pour la poudre sans éléments d'alliage, ce qui influence la quantité de graphite pouvant être formée. Évidemment, la microdureté des poudres graphitisées de la Figure 7.6 est proportionnelle à la quantité d'éléments d'alliage en plus d'un possible effet de la présence de carbures résiduels n'ayant pas été graphitisés. Le pourcentage volumique de graphite obtenu après un même traitement de graphitisation dépend de la chimie de la poudre. Par exemple, la plus grande différence de pourcentage volumique de graphite mesurée pour un même traitement est de 2.9 %vol pour le traitement thermique #4 entre les poudres A (15.5 %vol) et B (18.4 %vol) (voir la Figure 7.7). Les poudres A et B sont les deux poudres avec la plus grande différence de composition chimique. Par contre, le %vol de graphite semble être fonction du profil thermique utilisé. Par exemple, la Figure 7.8 présente les micrographies de la poudre A après avoir été graphitisée par les traitements #2 et #3. Ces micrographies sont celles montrant la plus grande différence de pourcentage volumique de graphite mesurée pour une même poudre, qui est de 6.2 %vol.

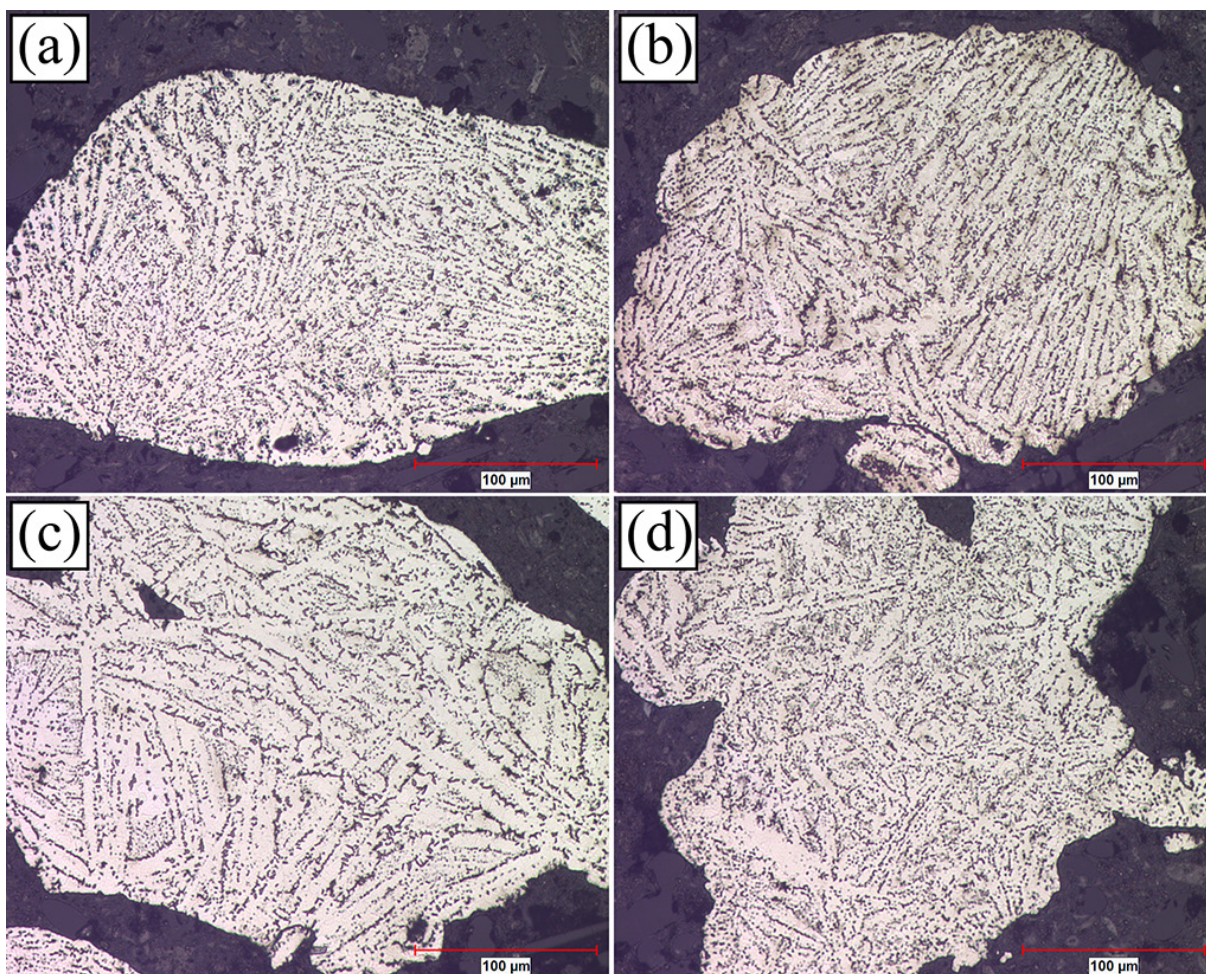


Figure 7.6 : Micrographies optiques obtenues suite au traitement de graphitisation #1 pour a) la poudre A (16.8 %vol graphite, 192 HV50 (200X)), b) la poudre B (17.1 %vol graphite, 270 HV50 (200X)), c) la poudre C (16.4 %vol graphite, 200 HV50 (200X)) et d) la poudre D (16.6 %vol graphite, 212 HV50 (200X)).

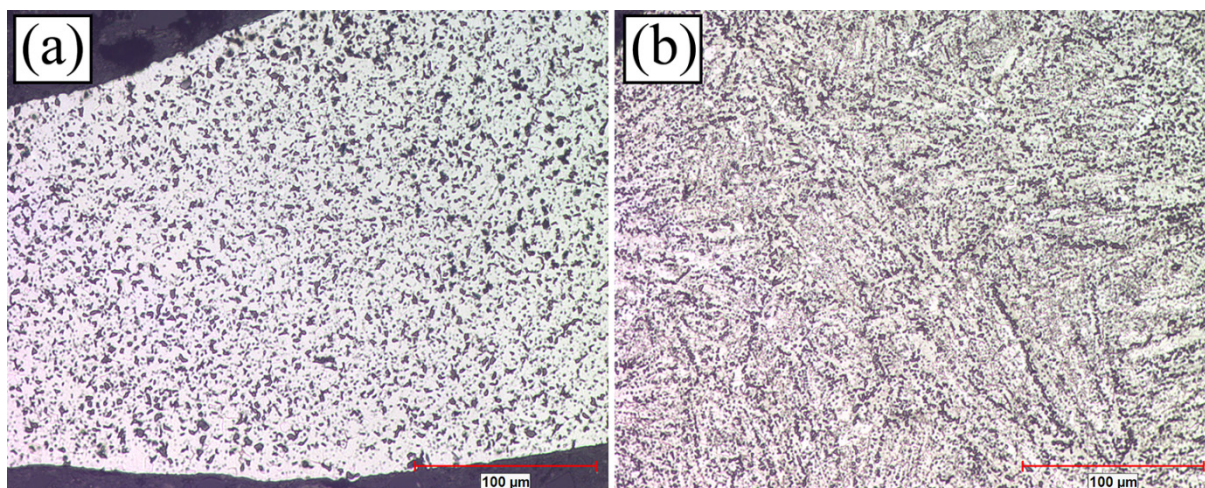


Figure 7.7 : Micrographies optiques obtenues suite au traitement de graphitisation #4 pour a) la poudre A (15.5 %vol graphite, 180 HV50 (200X)) et b) la poudre B (18.4 %vol graphite, 245 HV50 (200X)).

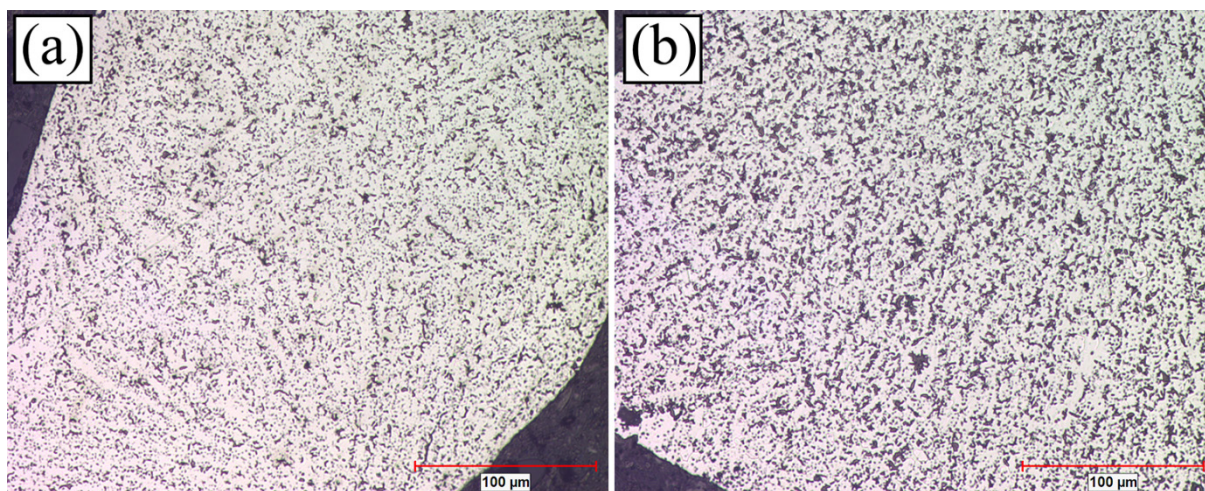


Figure 7.8 : Micrographies optiques de la poudre A obtenues par a) traitement thermique #2 (14.3 %vol graphite, 190 HV50 (200X)) et b) traitement thermique #3 (20.4 %vol graphite, 170 HV50 (200X)).

Selon les données de la Figure 7.5, pour chacune des poudres de fontes hypereutectiques, le traitement #2 est celui ayant donné le %vol de graphite le plus faible et le #3 est celui pour lequel le %vol de graphite est le plus élevé. Le temps total de traitement ainsi que la température

maximale atteinte ont été les mêmes pour les traitements #2 et #3. Par contre, le taux de refroidissement du traitement #2 était plus rapide que celui du traitement #3, mais le traitement #2 comportait un plateau (maintien en température) dans la région « austénite + graphite » du diagramme d'équilibre. Clairement, cette pratique utilisée dans le passé n'est pas recommandée pour maximiser le %vol de graphite d'une poudre de fonte hypereutectique. Un taux de refroidissement plus faible et constant semble plutôt être favorable à la précipitation du graphite. L'optimisation de la précipitation du graphite durant le traitement thermique #3 met aussi en lumière l'effet sphéroïdisant du silicium et anti-sphéroïdisant des éléments d'alliage des poudres B, C et D. En effet, la poudre A est celle qui contient la plus grande quantité de silicium sans autres éléments d'alliage et est aussi la poudre pour laquelle la teneur en carbone est la plus faible, et c'est tout de même la poudre A qui contient le plus grand %vol de graphite.

Même si l'effet d'un maintien en température dans la région « austénite + graphite » du diagramme d'équilibre n'a pas favorisé l'augmentation du %vol de graphite (voir le traitement #2 du Tableau 7.1), ce plateau semble tout de même avoir permis de modifier les conditions de croissance du graphite, changeant ainsi, pour certaines poudres, la morphologie des nodules. Par exemple, la Figure 7.9 montre que les nodules de graphite de la poudre B sont plus lamellaires suite au traitement thermique #2 (avec un maintien à une température intermédiaire lors de refroidissement) que ceux obtenus suite au traitement thermique #3 (sans maintien). Ce changement de morphologie peut être interprété de la façon suivante : lors du maintien en température au-dessus du point eutectoïde, l'austénite avait encore une solubilité en carbone assez grande et comme la température était aussi assez élevée, la diffusion du carbone était favorisée. Le temps passé à cette température constante a donc probablement permis, par un phénomène de dissolution/reprécipitation, aux atomes de carbone de se réorganiser et d'aller faire croître le graphite dans sa direction cristallographique « a ». À cette température constante, l'accommodement par diffusion de la matrice ferreuse devenait aussi plus probable. Le traitement #3 (sans maintien lors du refroidissement) n'a pas permis d'avoir autant d'évènements de dissolution/reprécipitation, puisque la solubilité du carbone dans l'austénite était en constante diminution lors du refroidissement. Ainsi, un plus grand nombre de nodules sont présents et puisqu'une croissance préférentielle du graphite était moins favorisée, ceux-ci paraissent en général plus isotropes.

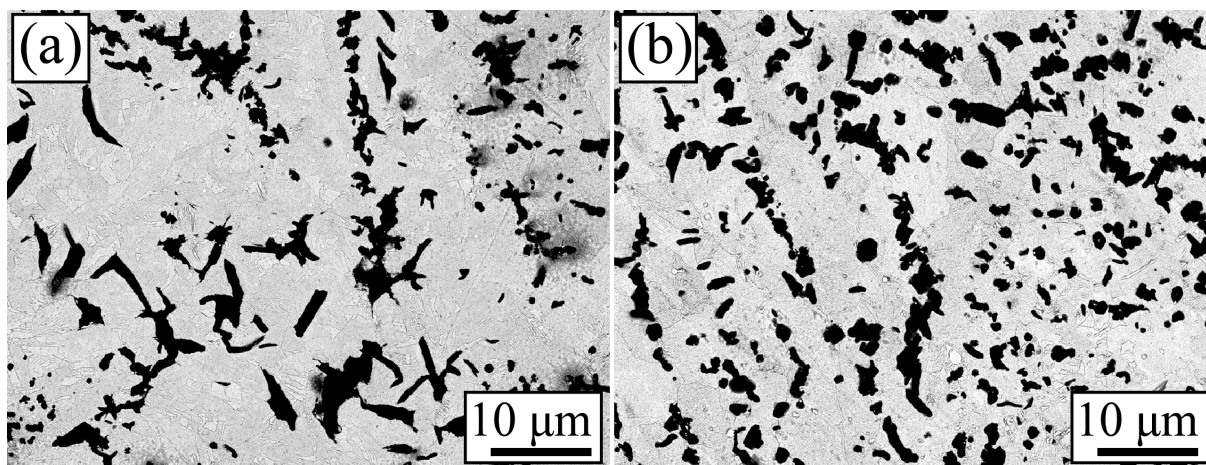


Figure 7.9 : Images en électrons rétrodiffusés de la poudre B après graphitisation, a) traitement thermique #2 avec un maintien à une température intermédiaire lors du refroidissement (16.1 %vol graphite, 297 HV50 (2000X)) et b) traitement thermique #3 sans maintien à une température intermédiaire (20.0 %vol graphite, 242 HV50 (2000X)).

7.1.2 Effet d'un traitement au magnésium

La Figure 7.9 montre que le profil thermique de graphitisation peut avoir un effet sur la morphologie du graphite. Cependant, un effet encore plus marqué sur la morphologie du graphite de poudres de fonte hypereutectiques fut obtenu par un traitement au magnésium du liquide avant l'atomisation. La Figure 7.10 présente des images en électrons rétrodiffusés de la poudre A traitée avec le traitement thermique de graphitisation #2 (voir le Tableau 7.1) ainsi qu'une poudre de composition chimique équivalente à la poudre A, mais ayant été traitée avec 0.22 %m de magnésium avant l'atomisation et ayant subi le même traitement thermique de graphitisation que la poudre sans magnésium.

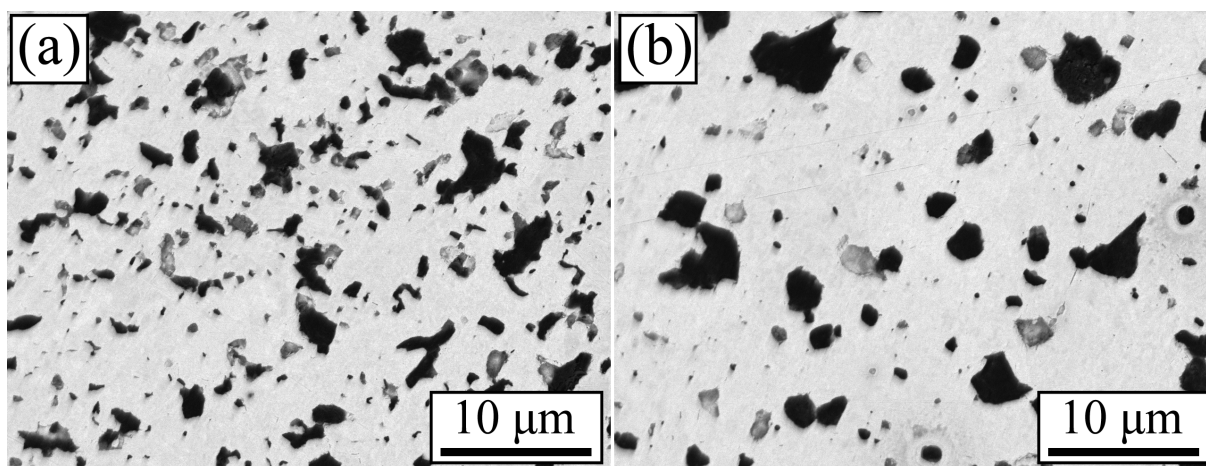


Figure 7.10 : Comparaison de l'effet d'un traitement au magnésium sur la morphologie des nodules de graphite ayant précipités en phase solide lors du traitement thermique #2 (voir le Tableau 7.1), a) Poudre A (3000X) et b) Poudre de composition similaire à A et traitée avec 0.22 %m Mg (3000X).

Une analyse d'images des nodules de chacune de ces poudres a été effectuée en utilisant deux indicateurs de sphéricité, soit la circularité (C) et la rondeur (R). La circularité et la rondeur sont définis entre 0 et 1, une valeur de 1 représente un cercle parfait. Ces indices sont inclus dans le logiciel ImageJ [218], logiciel avec lequel les analyses d'images ont été réalisées (voir les équations 7.1 et 7.2).

$$C = 4\pi \left([aire] / [perimètre]^2 \right) \quad (\text{Équation 7.1})$$

$$R = 4 \left([aire] / \left(\pi * [axe\ majeur]^2 \right) \right) \quad (\text{Équation 7.2})$$

La Figure 7.11 présente les distributions des indices de sphéricité (C et R) pour les poudres A et A traitée au magnésium. Ces graphiques montrent clairement que les nodules de graphite ayant précipité lors du traitement de graphitisation de la poudre traitée au magnésium sont plus sphériques. Le Tableau 7.2 présente des valeurs numériques obtenues à partir des données de la Figure 7.11 et qui confirment la plus grande sphéricité des particules de la poudre A+Mg.

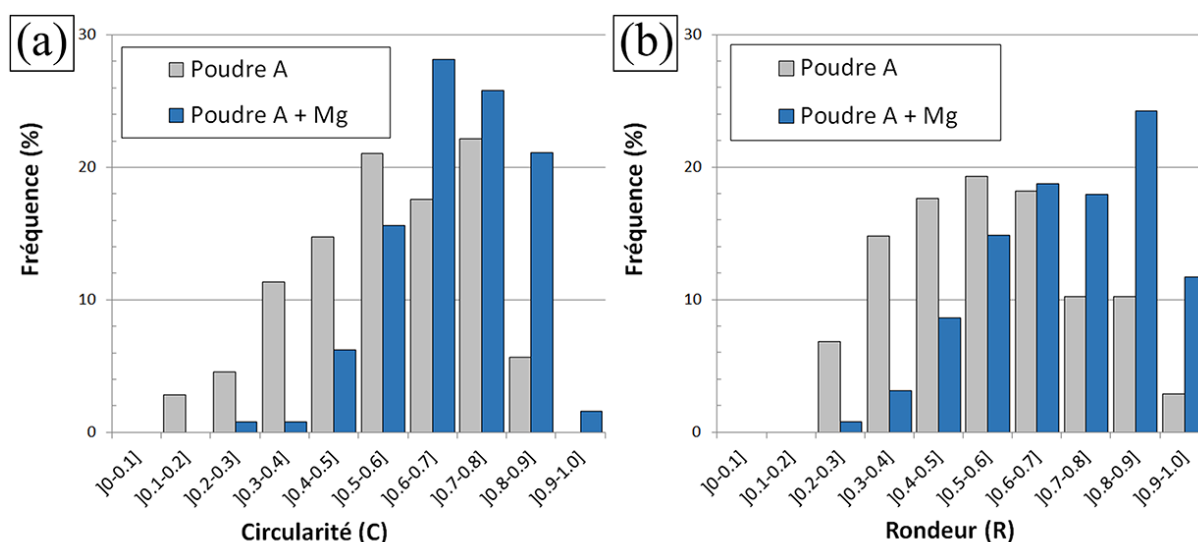


Figure 7.11 : Distributions des indices de sphéricité des nodules de graphite présentés à la Figure 7.10, a) circularité et b) rondeur.

Tableau 7.2 : Valeurs numériques des distributions des indices de sphéricité des nodules présentés à la Figure 7.11.

Données	Circularité (C)		Rondeur (R)	
	Poudre A	Poudre A + Mg	Poudre A	Poudre A + Mg
Nombre de nodules analysés	176	128	176	128
Moyenne	0.57	0.69	0.57	0.71
Médiane	0.57	0.70	0.56	0.73
Écart type	0.17	0.13	0.18	0.16
%absolu de nodules dans l'intervalle]0.7-1.0]	27.8	48.4	23.3	53.9

Évidemment, comme le traitement thermique employé peut influencer la morphologie du graphite, les valeurs absolues du Tableau 7.2 peuvent changer en fonction du traitement imposé. Néanmoins, il est clair que le traitement au magnésium permet d'obtenir des nodules de graphite plus ronds qu'une poudre non-traitée au magnésium. Une analyse plus détaillée des mécanismes menant à la formation de nodules de graphite plus sphériques est présentée dans l'article du Chapitre 6. De plus, il avait aussi été observé, comme mentionné aux chapitres précédents, que les particules des poudres traitées au magnésium étaient plus sphériques. Les mécanismes de l'effet du magnésium ont été attribués à sa réaction avec le soufre, qui augmente la tension de surface et abaisse le temps de sphéroïdisation par la création d'une couche de $Mg_{(g)}$ qui diminue le transfert thermique. De plus, du magnésium gazeux est éjecté des particules en cours de solidification, ce qui crée une couche isolante et augmente le temps de solidification. Un temps de sphéroïdisation plus court et un temps de solidification plus long favorisent la formation d'une morphologie plus ronde des particules. Plus de détails peuvent être trouvés au Chapitre 5 et à l'annexe A.

Aussi, il a été observé qu'en présence de certains éléments d'alliage et pour certaines conditions de traitement thermique de graphitisation, une grande fraction du graphite a précipité en surface des particules ayant été traitée au magnésium. Ceci peut être attribué à la plus grande énergie d'interface graphite-matrice, ce qui fait en sorte que le graphite minimisera son ratio surface/volume. Une façon efficace de diminuer la surface en contact avec la matrice est de

précipiter en surface de la particule, c'est ce qui est présenté à la Figure 7.12. Cependant, ce n'est pas un cas généralisé de la précipitation du graphite dans les poudres de fontes traitées au Mg.

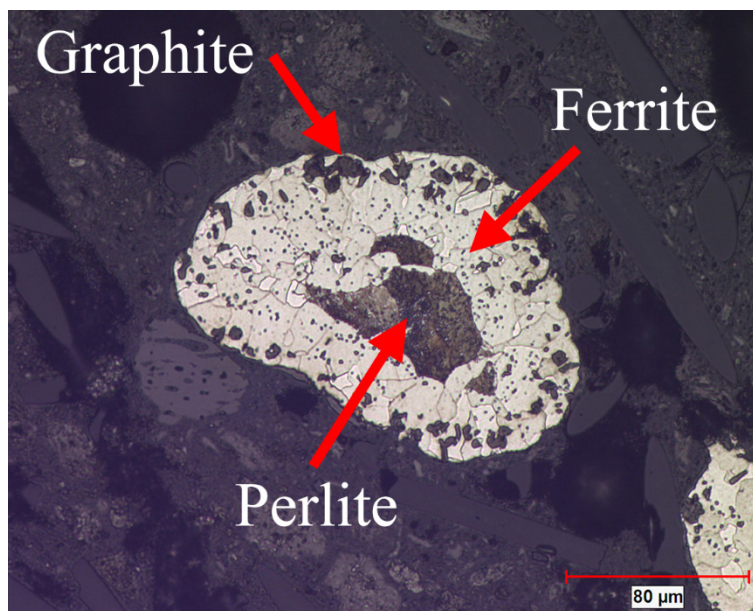


Figure 7.12 : Particule de poudre traitée au magnésium et contenant des éléments d'alliages pour laquelle le graphite a préférentiellement précipité vers sa surface (200X).

7.1.2.1 Analyse du magnésium en solution

Il est reconnu que la quantité résiduelle de magnésium pour générer du graphite nodulaire dans les fontes ductiles doit typiquement être entre 0.03 et 0.06 %m [2]. Cependant, même si ces valeurs semblent prédire convenablement la morphologie du graphite pour les fontes coulées/moulées, elles ne fournissent pas pour autant d'explications sur les mécanismes en jeu. Les analyses pour obtenir ces valeurs sont normalement effectuées sur des échantillons ayant un certain volume et sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon [248]. Ainsi, la présence de composés de magnésium (par exemple des précipités de MgS) contribue aux valeurs de magnésium résiduel mesurées et non pas seulement la valeur du magnésium en solution (solide ou liquide). De plus, comme la matière de base est sous forme de poudre, les techniques typiquement utilisées pour mesurer le magnésium résiduel (par exemple, l'analyse thermique et l'analyse par étincelle) ne se réalisent pas facilement, voire pas du tout. Des valeurs plus globales

du magnésium résiduel dans des poudres de fonte traitées au magnésium ont été obtenues par Bourdon [6] par des analyses spectroscopiques d'absorption atomique, mais il est mentionné que ces valeurs ne correspondent pas aux analyses obtenues par microsonde. En effet, Bourdon mentionne que ses analyses à la microsonde ont révélé que le magnésium n'est pas distribué uniformément dans les particules et que des régions plus riches que les concentrations globales obtenues par analyses spectroscopiques ont été observées. Ces régions pourraient très bien être des régions riches en composés de magnésium, notamment des sulfures et des oxydes, mais cela ne fut pas discuté par Bourdon.

Cette distinction est importante, puisque la détermination des mécanismes de l'effet du Mg sur la morphologie du graphite et la sphéricité des poudres atomisées passe par l'identification du rôle précis du magnésium. Les analyses par spectroscopie d'absorption atomique n'ont pas été concluantes et des analyses par activation neutronique n'ont pas fonctionné (ils ont mentionné que le manganèse dans nos échantillons interférait avec le Mg). La technique ayant donné les résultats les plus concluants est celle de la quantification WDS au MEB. En effet, cette technique semble avoir une limite de détection assez basse (théoriquement de l'ordre de 0.01 %m [240]) ce qui a permis d'obtenir un faible signal dans certaines poudres ayant été traitées au Mg. Pour maximiser les chances de détection du magnésium, les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées : une tension d'accélération de 20 keV, un courant de 118 nA et un temps d'acquisition de 60 secondes. De plus, une optimisation du détecteur a été effectuée avant les analyses sur un standard de magnésium. À l'état atomisé, la quantité de magnésium détectée dans une poudre de fonte hypereutectique atomisée est de 0.004 ± 0.005 %m. Une fois graphitisée, la quantité de Mg détectée dans cette même poudre a été de 0.002 ± 0.002 %m. Pour comparaison, le signal de Mg détecté pour une poudre de fonte hypereutectique non traitée au Mg à l'état atomisé ayant été analysée dans les mêmes conditions a été de 0.001 ± 0.001 %m. Il semble donc y avoir une faible quantité de magnésium en solution solide et que cette quantité diminue lors du traitement thermique de graphitisation pour la poudre traitée au Mg. Par contre, il reste que ces quantités sont très faibles et que ces valeurs sont obtenues pour des poudres pour lesquelles le refroidissement a été très rapide. La probabilité d'avoir conservé du Mg en solution dans la phase solide est plus grande que pour les pièces de fonderie qui sont sujettes à des taux de refroidissement largement plus faibles. Ainsi, les valeurs de Mg résiduel typiquement retrouvées dans la littérature sont difficilement réconciliables avec un mécanisme permettant l'obtention

d'une morphologie plus sphérique du graphite, voir l'article du Chapitre 6 pour une discussion de ces mécanismes.

7.2 Frittages en phase liquide supersolidus (SLPS)

Une partie importante des travaux réalisés durant le doctorat a porté sur le frittage supersolidus (« supersolidus liquid phase sintering », SLPS) de mélanges contenant des poudres de fontes. Plusieurs essais ont été réalisés en mélangeant différentes poudres de fonte (en différentes proportions), différentes poudres de base, différents additifs en plus d'utiliser différentes conditions de frittage. L'objectif était bien sûr le contrôle de la microstructure, notamment le contrôle de la morphologie du graphite. Par contre, un problème que nous avons longtemps eu et qui a significativement limité l'avancée des travaux est la génération d'un gaz, lors du frittage, qui reste piégé dans la pièce limitant ainsi la densification. La Figure 7.13 présente un exemple d'essais non réussis pour lequel de grosses porosités étaient présentes.

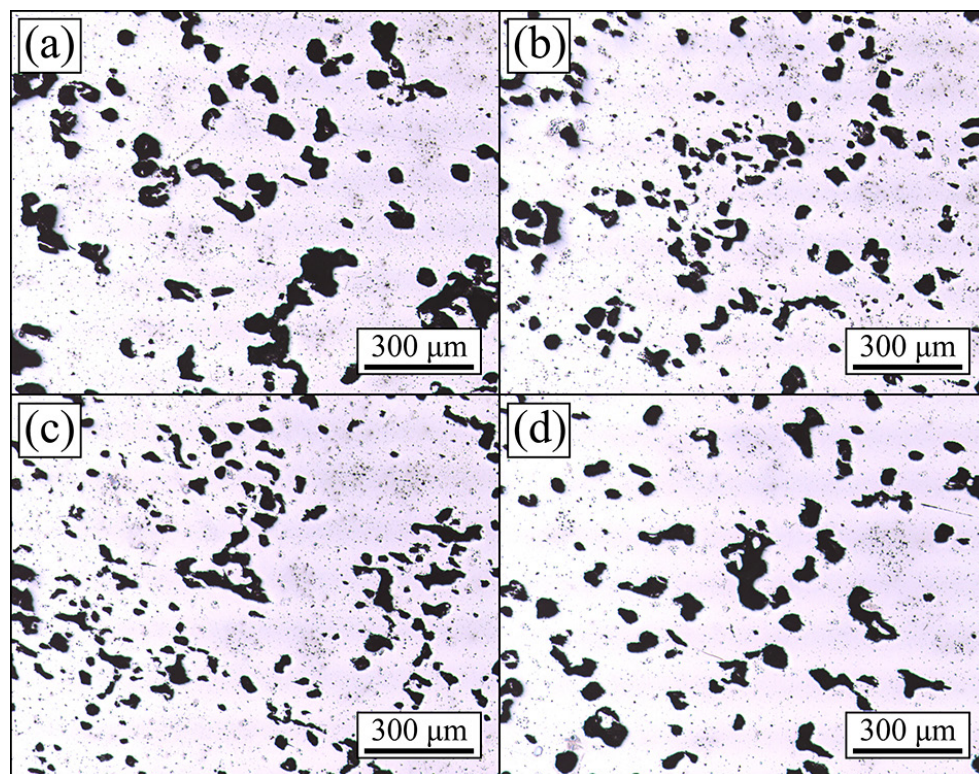


Figure 7.13 : Barres TRS de mélanges frittés en même temps contenant différentes quantités de poudre de fonte; a) quantité de poudre de fonte la plus grande, b) 75% de la quantité en a), c) 50% de la quantité en a) et d) 25% de la quantité en a) (toutes les images ont été prises à 50X).

On constate à la Figure 7.13 que dans cet essai, même en réduisant par un facteur de 4 la quantité de poudre de fonte, le problème des larges porosités était toujours présent. Cependant, après avoir trouvé une solution à ce problème, ce qui demanda un temps très considérable, de plus grandes densités ont pu être obtenues. Suite à cette avancée, de nouvelles expériences ont pu être réalisées, ce qui a permis de mettre en lumière un phénomène connu en métallurgie conventionnelle, mais peu (voire pas) abordé en métallurgie des poudres, soit le phénomène de diffusion « uphill ».

7.2.1 Mise en évidence de la diffusion « uphill » dans des mélanges avec des poudres de fontes

Les lois de Fick sont généralement utilisées pour décrire la diffusion des éléments dans des systèmes binaires et sont formulées en tenant compte des gradients de concentration des éléments [249]. Par contre, pour des systèmes constitués de plus de deux éléments, il n'est plus forcément vrai que la diffusion se produit vers les régions de plus basses concentrations, même pour une région monophasée [250], [251]. Dans certains systèmes, l'écart de comportement d'une solution idéale peut être assez important pour que le gradient de concentration soit de signe opposé à celui du gradient de potentiel chimique, donnant alors lieu à la diffusion « uphill », un phénomène pour lequel un élément peut être transporté vers les régions les plus riches de son propre gradient de composition. La diffusion « uphill » a été observée dans plusieurs systèmes, notamment dans des mélanges de gaz idéaux tel que le $\text{CH}_4\text{-Ar-H}_2$ [252], dans des verres comme le mélange $\text{K}_2\text{O-SrO-SiO}_2$ [252], le système Fe-Mg-Ca dans le grenat (une pierre précieuse) [252] et les alliages métalliques suivants : Co-Ni-Fe [253], Co-Ni-Pt [253], Cu-Ni-Zn-Mn [254], Fe-Ni-Al [254] et le Ni-Al-Cr [255]. Mais, un système très important en ce qui a trait à la mise en évidence de la diffusion « uphill » est le système Fe-C-Si , qui est justement le système d'intérêt dans cette thèse.

En effet, Darken [250], [251] a, en 1949, fait une démonstration convaincante avec le système Fe-C-Si de la nécessité d'utiliser les gradients de potentiel chimique comme force motrice de la diffusion et non pas les gradients de concentration. Dans l'une de ses expériences, Darken a soudé deux barres d'acier de composition chimique différente, l'une à 0.48 %m C et 3.8 %m Si et l'autre à 0.45 %m C et 0.05 %m Si. Les barres ont par la suite été maintenues à 1050 °C pendant 13 jours. Elles ont ensuite été trempées puis les profils de concentration du C et du Si ont été déterminés. La Figure 7.14 présente le profil de concentration en carbone obtenu par Darken. Le carbone a diffusé du côté gauche vers le côté droit, donc du côté de plus haute teneur en Si vers celui en ayant moins, même si le gradient initial en carbone était pratiquement nul. L'activité en carbone au point A de la Figure 7.14 est de 0.30, alors qu'il est de 0.29 au point B, confirmant alors que la diffusion se produit selon le gradient de potentiel chimique.

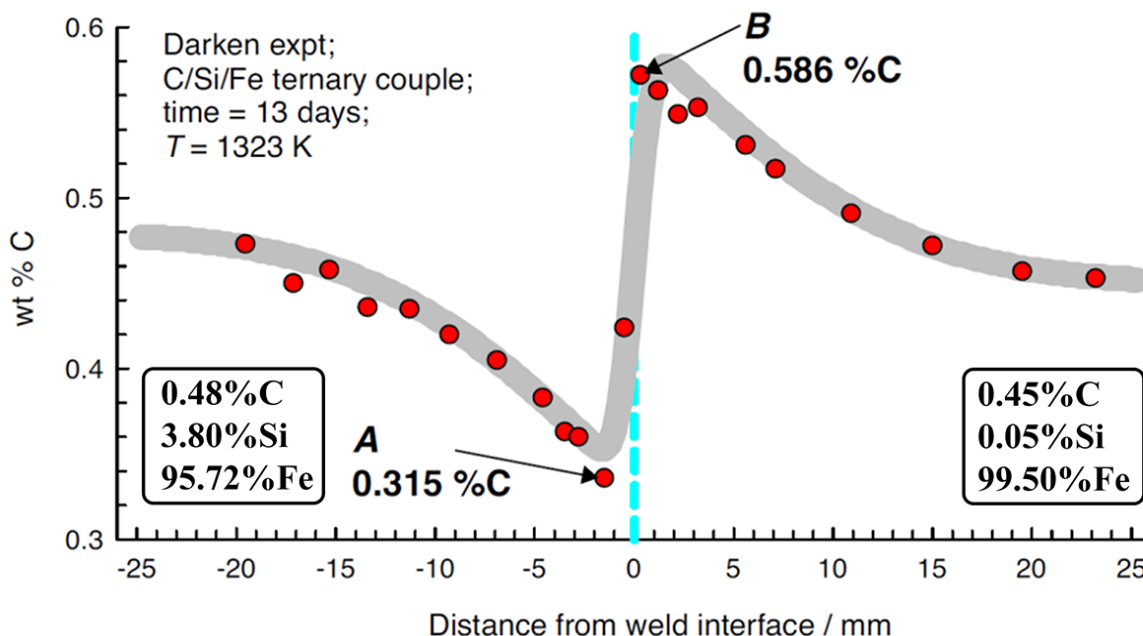


Figure 7.14 : Profil de concentration en carbone obtenu par analyses de combustion [250], [252].

Il est donc évident que des phénomènes de diffusion « uphill » se produiront lors du frittage de mélanges contenant des poudres de fonte, puisque le système est constitué de régions hétérogènes composées de Fe, de C et de Si. Par contre, la situation est en plusieurs points différente de l'expérience de Darken. D'abord, l'échelle du système est beaucoup plus petite, la tailles des particules de poudres étant de l'ordre de 100 à 150 μm et non de 5 mm tel que présenté à la Figure 7.14. La composition en carbone dans notre système est aussi largement plus grande que celle évaluée par Darken (0.46 %m C en moyenne), en plus de la présence d'une phase supplémentaire, le graphite. Finalement, la température de nos essais est plus élevée, ce qui provoque aussi l'apparition d'une phase liquide, ce qui n'était pas le cas dans l'expérience de Darken.

Une série d'expériences dans laquelle la mise en évidence de la diffusion « uphill » lors du frittage SLPS de quatre mélanges avec des poudres de fonte est présentée à la Figure 7.15. Dans cette expérience, quatre mélanges ayant des gradients en Si initiaux différents (2.3 %, 1.5 %, 1.2 % et 0.4 %) ont été frittés suivant trois profils thermiques distincts. Le premier traitement thermique considère une rampe de chauffe contrôlée jusqu'à l'atteinte d'une température maximale dépassant la température eutectique puis refroidissement au four sans maintien à haute

température. Le deuxième traitement est similaire au premier, mais la température maximale était plus élevée avant un refroidissement au four. Le troisième traitement est similaire au deuxième, mais avec un maintien à haute température. Il y a donc une accentuation de la diffusion des éléments, soit par une température plus élevée ou un temps plus long à haute température, du traitement #1 au #3. Tous les mélanges contiennent la même teneur en carbone nominale, mais cela implique que les quantités de graphite ajouté sont différentes, étant donné que plus ou moins de graphite est déjà inclus dans les poudres de fonte. Évidemment, les concentrations nominales en silicium diffèrent d'un mélange à l'autre. La composition nominale des quatre mélanges est hypoeutectique.

Suite au traitement thermique #1, les quatre microstructures sont assez similaires (Figure 7.15a, Figure 7.15d, Figure 7.15g et Figure 7.15i). Elles présentent toutes une matrice perlitique, quelques régions ferritiques, là où le silicium a diffusé davantage et des régions de graphite nodulaire qui proviennent des particules de poudre de fonte plus riches en C et en Si; à noter que le terme nodulaire ne signifie pas graphite sphéroïdal, mais plutôt nodules de graphite ayant précipité lors d'un traitement de graphitisation. Par contre, des différences entre les quatre mélanges peuvent être observées pour le traitement #2. Le mélange ayant un ΔSi de 2.3 (Figure 7.15b) montre une matrice majoritairement perlitique avec plusieurs régions de graphite nodulaire ainsi qu'un peu de graphite vermiculaire venant de la solidification de la phase liquide. Le mélange ayant un ΔSi de 1.5 (Figure 7.15e) présente une microstructure similaire à celle de la Figure 7.15b, mais avec moins de régions de graphite nodulaire et plus de graphite vermiculaire. Le mélange ayant un ΔSi de 1.2 (Figure 7.15h) est similaire à celui de la Figure 7.15e, mais avec moins de régions de graphite nodulaire et un graphite plus lamellaire que vermiculaire. Il est à noter que la Figure 7.15h peut être trompeuse, puisque la région de ferrite-graphite est assez volumineuse. Ces régions (poudres de fonte faites de ferrite-graphite nodulaire) sont rares et celle-ci en était une facilement identifiable étant donné sa plus grande taille. Enfin, le mélange ayant un ΔSi de 0.4 (Figure 7.15k) est similaire à celui de la Figure 7.15h, mais les régions de ferrite nodulaire sont encore plus rares et plus petites. Les microstructures des mélanges ayant des ΔSi de 1.2 et 0.4 contiennent plus de ferrite étant donné leur plus grande teneur nominale en Si.

La Figure 7.16 présente des profils de concentration EDS obtenus dans les échantillons du traitement #2 de la Figure 7.15. Ces profils montrent bien que le graphite nodulaire est présent à

l'intérieur des régions les plus riches en Si. Les résultats montrent aussi que pour le traitement #2, peu importe le gradient initial en Si, les régions de graphite nodulaire sont toujours présentes. Par contre, elles sont de moins en moins nombreuses et de plus en plus petites avec un plus faible gradient en Si. Ainsi, la diffusion du Si semble être le facteur important de la conservation des régions de graphite nodulaire. Dans un contexte ayant pour objectif le contrôle de la morphologie du graphite lors du frittage, il s'agit d'une observation importante qui pourrait être exploitée pour obtenir plus de graphite nodulaire dans les pièces après frittage.

La Figure 7.17 présente différentes données du pourcentage de densification ($((\rho_f - \rho_i)/\rho_i) \cdot 100$) des mélanges de la Figure 7.15. La Figure 7.17a présente les pourcentages de densification de deux mélanges, celui ayant un ΔSi de 1.2 et l'autre ayant un ΔSi de 0.4, pour les trois profils thermiques utilisés. Les traitements #1 et #2 montrent que le mélange ayant un ΔSi de 0.4 a densifié plus rapidement que celui ayant un ΔSi de 1.2. Par contre, suite au traitement #3, les pourcentages de densification des deux mélanges sont pratiquement les mêmes. La Figure 7.17b montre une forte corrélation entre le pourcentage de densification et le ΔSi : plus le ΔSi est faible, plus la densification est importante pour un même traitement. La Figure 7.17b montre qu'il n'y a pas de corrélation entre le pourcentage de densification et le %Si nominal. De plus, il est généralement reconnu qu'une plus grande teneur en Si augmente la quantité de phase liquide pour une même concentration de C dans la région austénite-liquide du diagramme Fe-C-Si (voir quelques exemples calculés avec FactSage à la Figure 7.18, la valeur de 2.03 %m C sélectionnée est la solubilité maximale du carbone dans l'austénite pour le système binaire Fe-C). Théoriquement, un %Si nominal plus élevé devrait donner une plus grande quantité de phase liquide, ce qui aurait dû se traduire par un pourcentage de densification plus grand, mais cela n'est pas le cas.

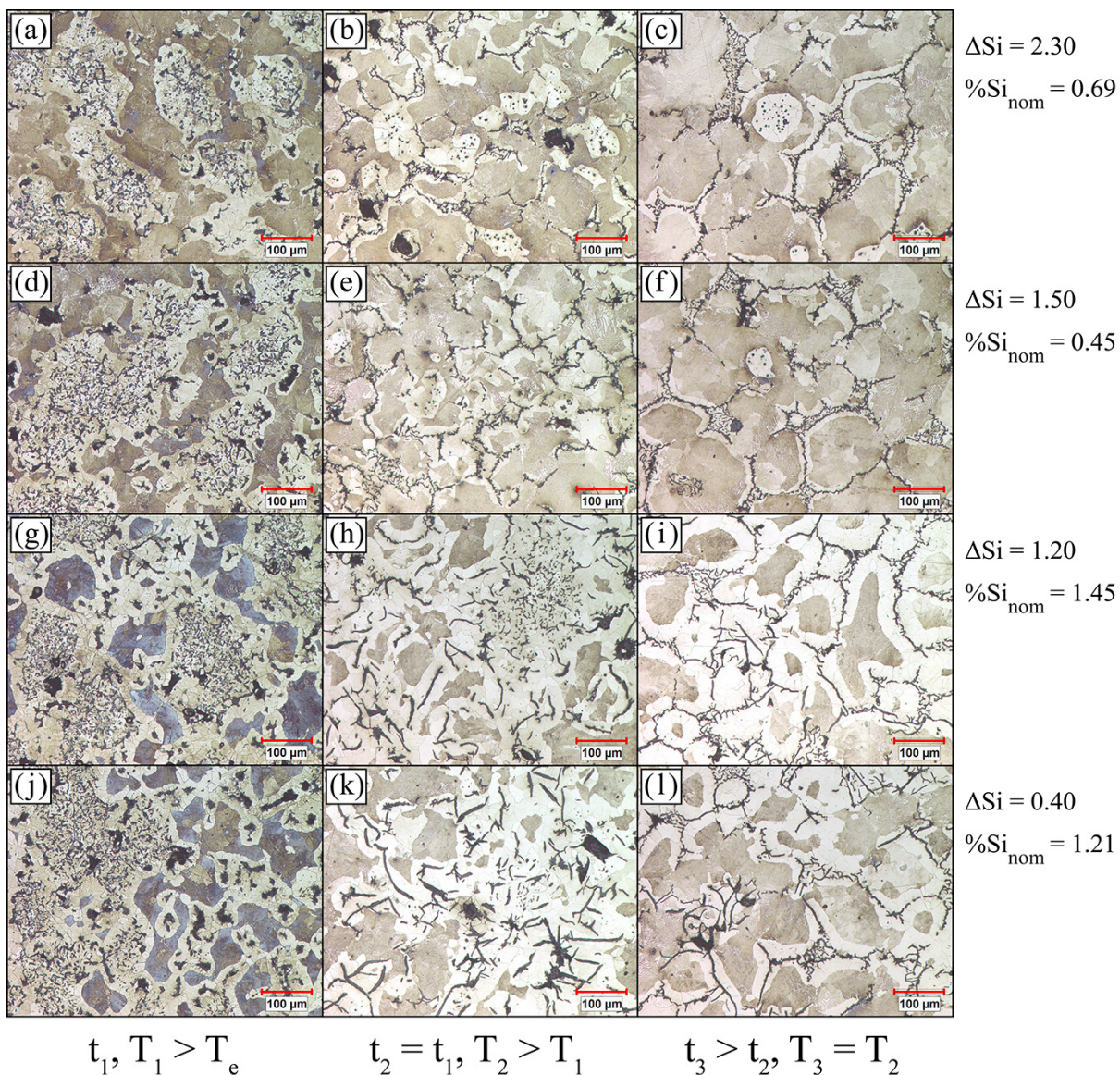


Figure 7.15 : Micrographies optiques de mélanges ayant différents gradients initiaux en Si; a-c) $\Delta Si = 2.3$, $\%Si_{nom} = 0.69$; d-f) $\Delta Si = 1.5$, $\%Si_{nom} = 0.45$; g-i) $\Delta Si = 1.2$, $\%Si_{nom} = 1.45$; j-l) $\Delta Si = 0.4$, $\%Si_{nom} = 1.21$. Toutes les images ont été prises à 100X, tous les refroidissements ont été faits au four et le carbone nominal est aussi le même pour tous les mélanges. Colonne de gauche (T_1) : traitement ayant dépassé la température eutectique (T_e), sans maintien (temps t_1); colonne du centre (T_2) : traitement ayant dépassé la température du traitement T_1 , sans maintien ($t_2 = t_1$); colonne de droite (T_3) : même température le traitement T_2 , mais avec un maintien (t_3) à haute température.

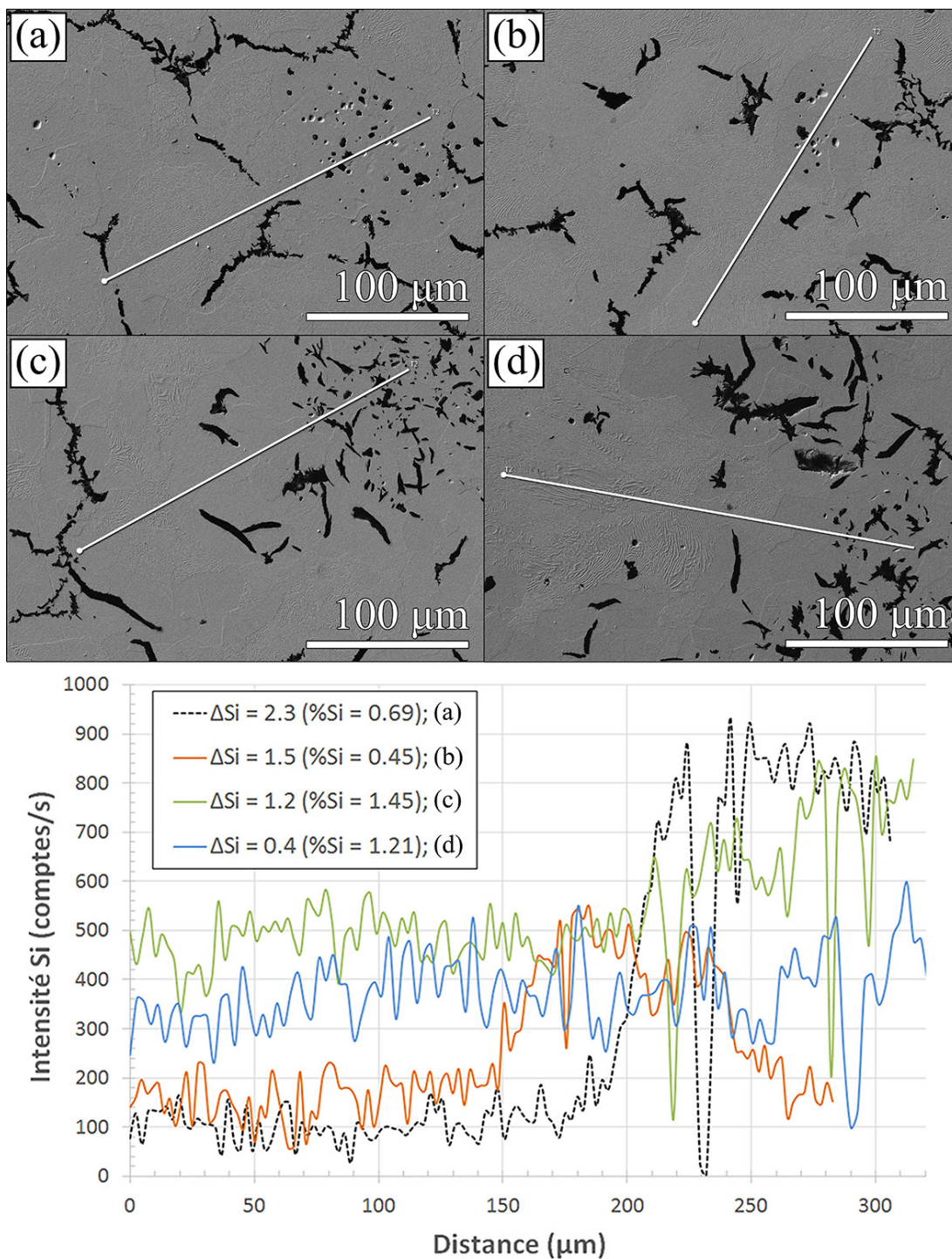


Figure 7.16 : Profils EDS de la concentration en silicium dans différents échantillons présentés à la Figure 7.15 (pour le traitement #2, colonne du centre) obtenus dans des régions où du graphite nodulaire est encore présent; a) $\Delta\text{Si} = 2.3$, %Si_{nom} = 0.69 (400X); b) $\Delta\text{Si} = 1.5$, %Si_{nom} = 0.45 (400X); c) $\Delta\text{Si} = 1.2$, %Si_{nom} = 1.45 (400X); d) $\Delta\text{Si} = 0.4$, %Si_{nom} = 1.21 (400X).

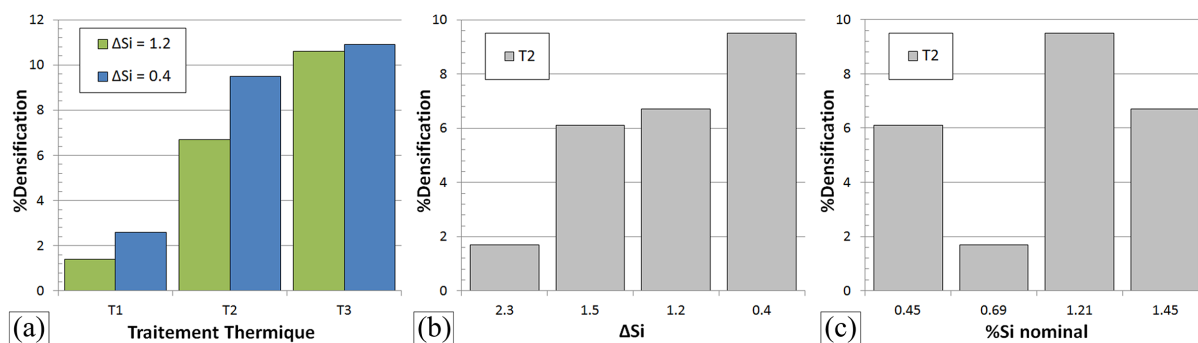


Figure 7.17 : Évolution du pourcentage de densification pour a) les trois traitements thermiques de la Figure 7.15 pour les mélanges ayant un $\Delta Si = 1.2$ et $\Delta Si = 0.4$ et b) les 4 mélanges de la Figure 7.15 ayant subi le traitement thermique #2 en fonction du ΔSi et c) les 4 mélanges de la Figure 7.15 ayant subi le traitement thermique #2 en fonction du %Si nominal.

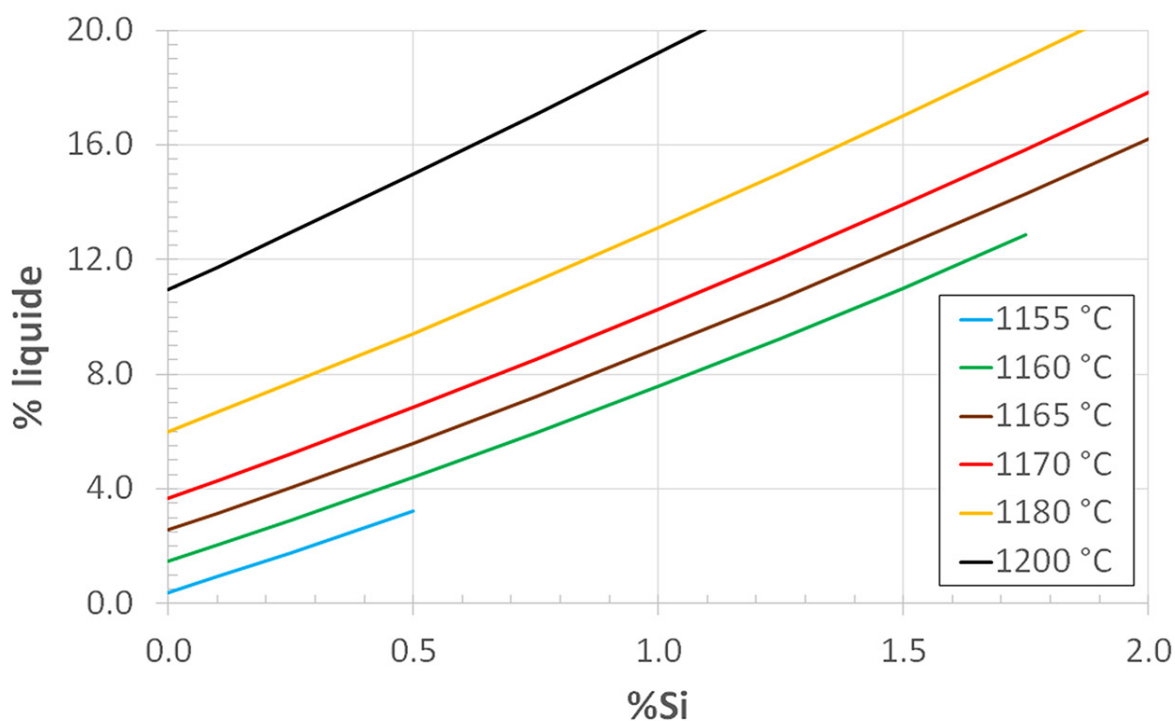


Figure 7.18 : Pourcentage de phase liquide à l'équilibre pour différentes teneurs en Si à différentes températures pour une teneur en carbone constante de 2.03 %m (calculé à l'aide de FactSage et la base de données SGTE).

Ainsi, un faible ΔSi permet d'obtenir une densification plus rapide et donc une formation de phase liquide plus rapide lors du frittage. Un facteur important qui permet d'augmenter la quantité de liquide est bien sûr la quantité de carbone. Même si le pourcentage de carbone nominal est le même pour tous les mélanges, il a été observé que du graphite nodulaire est encore présent dans les régions riches en silicium après frittage. L'hypothèse est alors qu'une partie du graphite nodulaire ne se dissout pas à la température maximale de frittage, même si en théorie, à l'équilibre, la composition nominale de tous ces mélanges aurait dû se retrouver dans la région biphasée austénite-liquide et que tout le graphite soit dissout.

Par contre, le graphite nodulaire dans les régions plus riches en silicium aurait-il pu simplement précipiter dans ces régions lors du refroidissement, ou en restait-il réellement encore à haute température? Pour répondre à cette question et mettre en évidence les mécanismes en jeu, des trempes à l'eau en cours de frittage des mélanges présentés à la Figure 7.15 ont été réalisées et les micrographies sont présentées à la Figure 7.19. Les Figure 7.19a et Figure 7.19c sont des micrographies de l'échantillon ayant un ΔSi de 2.3 pour deux traitements thermiques différents. Le premier est une trempe à l'eau immédiatement après le début de la formation de la phase liquide et le deuxième est aussi une trempe à l'eau, mais après un maintien de 20 minutes à la même température que pour le premier traitement. Les Figure 7.19b et Figure 7.19d présentent les micrographies de l'échantillon ayant un ΔSi de 0.4 pour les deux mêmes traitements thermiques. On remarque que suite à la trempe pour le premier traitement, il reste des régions de graphite nodulaire qui n'ont pas été dissoutes avant la trempe, et ce pour les deux échantillons ayant des ΔSi différents. De plus, la formation de la phase liquide s'est produite dans la poudre de base et non dans la poudre riche en C et en Si. Après un maintien à haute température, l'échantillon ayant un ΔSi initial de 2.3 présente encore des petites régions de graphite nodulaire non dissous (cela a été vérifié par des analyses EDS au MEB), alors que l'échantillon ayant un ΔSi initial de 0.4 ne présente plus de régions de graphite nodulaire. Par contre, comme la composition nominale en silicium de l'échantillon présenté à la Figure 7.19d est plus grande que celle de l'échantillon de la Figure 7.19c, la phase liquide contient une grande quantité de silicium. Ceci a permis la précipitation de nodules de graphite irréguliers dans la phase liquide lors de la trempe, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon de la Figure 7.19c.

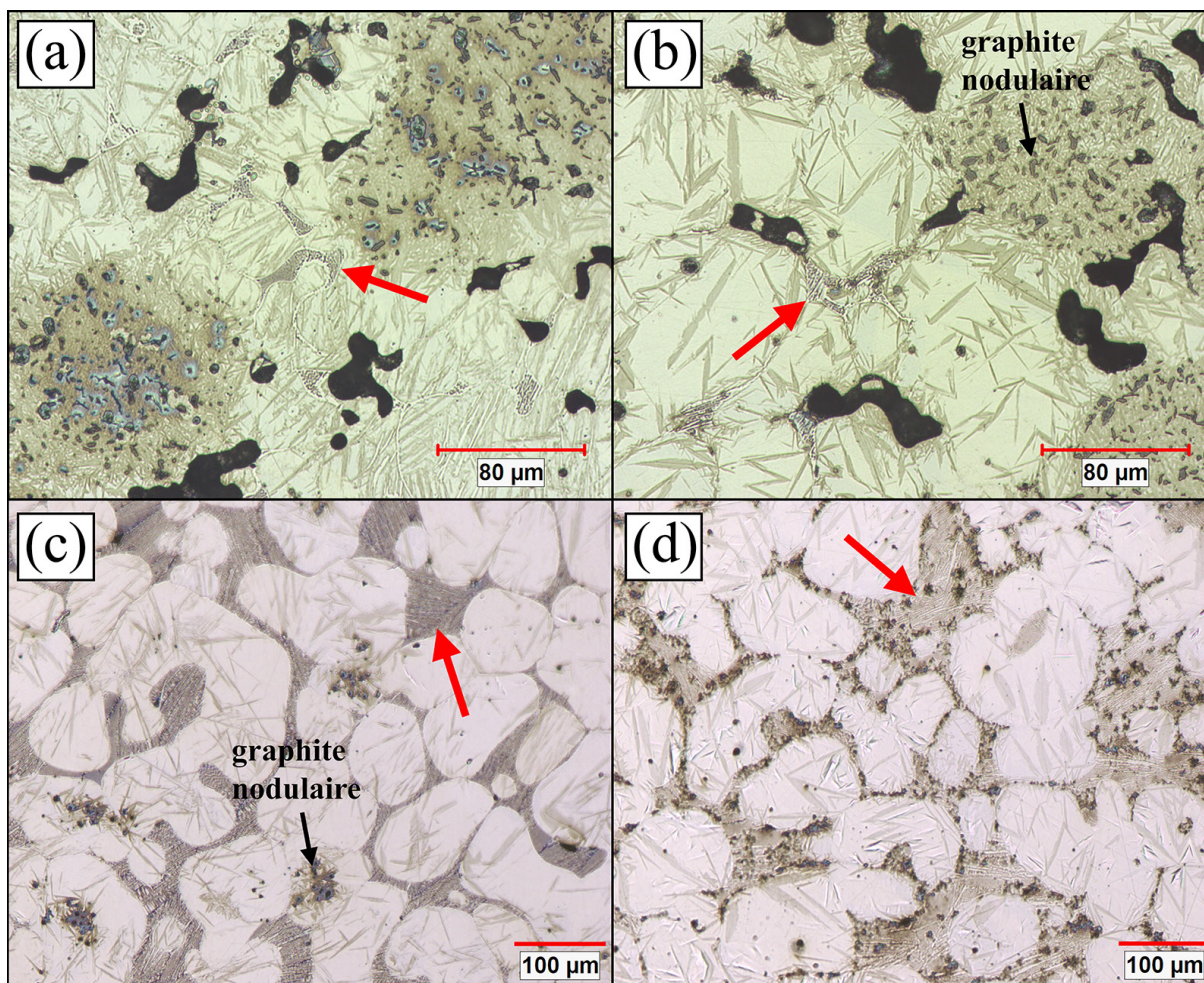


Figure 7.19 : Micrographies optiques d'échantillons trempés à l'eau en cours de frittage, les flèches rouges pointent vers les régions de phase liquide; a) $\Delta\text{Si} = 2.3$, $\%\text{Si}_{\text{nom}} = 0.69$, trempé peu de temps après la formation du liquide (200X), b) $\Delta\text{Si} = 0.4$, $\%\text{Si}_{\text{nom}} = 1.21$, même traitement qu'en a) (200X), c) $\Delta\text{Si} = 2.3$, $\%\text{Si}_{\text{nom}} = 0.69$, trempé 20 minutes après la formation du liquide à la même température qu'en a) (100X), d) $\Delta\text{Si} = 0.4$, $\%\text{Si}_{\text{nom}} = 1.21$, même traitement qu'en c) (100X).

Techniquement, à l'équilibre, les compositions en C et Si de ces mélanges ne devraient pas avoir permis la conservation de régions de graphite libre, surtout après un long maintien à haute température; seulement l'austénite et la phase liquide devraient être présentes. Il est bien connu que le graphite se dissout facilement dans des mélanges de poudres ferreuses souvent utilisés (comme un FC-0208 par exemple), si bien qu'il ne peut pas s'agir d'un problème de cinétique.

De plus, le graphite de l'échantillon ayant un ΔSi de 0.4 s'est, lui, complètement dissous lors du frittage. Le carbone se retrouve dans les sites interstitiels de l'austénite et la diffusion du carbone dans l'austénite est assez rapide, il ne s'agit donc pas, non plus, d'une simple situation de diffusion. La conservation des régions de graphite nodulaire lors du frittage semble être largement influencée par le gradient en silicium et donc par un effet de diffusion « uphill ».

7.2.1.1 Calculs DICTRA

Pour étudier la diffusion « uphill » dans le système Fe-C-Si, l'analyse de l'évolution des profils de diffusion du C et du Si est nécessaire. Certains profils EDS de diffusion du Si ont été présentés à la Figure 7.16 et ont clairement montré l'effet de la rétention des régions riches en Si sur la conservation du graphite nodulaire lors du frittage. Par contre, pour comprendre les mécanismes en jeu, l'évolution des profils de concentration en carbone est aussi importante. Il n'est cependant pas facile de quantifier expérimentalement la concentration en carbone d'un profil de diffusion. En effet, la quantification au MEB du carbone (EDS ou WDS) n'est pas très précise car les rayons X de carbone peuvent être fortement absorbés et il y a aussi des risques de contamination de carbone lors des analyses. De plus, le carbone diffuse rapidement dans le fer ($D_0 = 8E-7 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1100 °C) alors que le silicium diffuse environ 100 fois plus lentement ($D_0 = 1E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1100 °C) [249]. Ainsi, un refroidissement lent des échantillons n'est pas adéquat, le carbone quitterait alors les régions d'intérêt. Une trempe à l'eau permet de figer la microstructure, mais le carbone pourrait former d'autres phases (comme des carbures) et donc ne restera pas nécessairement en solution dans l'austénite. Ainsi, l'utilisation d'un logiciel de calcul de diffusion a été nécessaire pour démontrer l'effet de la diffusion « uphill ». Un logiciel qui permet les calculs de diffusion et qui est reconnu pour permettre de considérer la diffusion « uphill » du carbone dans le système Fe-C-Si est DICTRA, un logiciel compagnon de Thermo-Calc utilisé pour des calculs thermodynamiques.

De nombreux calculs DICTRA ont été effectués et pour arriver à des résultats qui convergent, plusieurs simplifications ont dû être apportées au modèle. La Figure 7.20a présente la schématisation de la situation réelle. Il n'a pas été possible d'inclure la présence de graphite dans le système, mais des calculs ont été réalisés en fixant l'activité du carbone à 1.0 à l'extrémité gauche du modèle (flux constant de carbone). La fixation de l'activité du carbone a permis de

déterminer qu'après un certain temps, la solubilité maximale du carbone dans le système est atteinte et que le pourcentage de carbone dans le système reste constant. Par contre, avec ce modèle, il n'a pas été possible de faire précipiter la phase liquide. Ceci est un aspect important, puisque la phase liquide est riche en carbone et sa présence doit influencer la distribution du carbone dans le reste de la pièce. Le modèle qui a permis la formation d'une phase liquide en cours de simulation est celui de la Figure 7.20b. Pour ce modèle, la quantité de carbone dans le système a été fixée constante dès le départ, le reste de la simulation permettant seulement de réorganiser la distribution du carbone. Aussi, DICTRA impose que nous déterminions d'avance l'emplacement de la formation de la phase liquide. Selon les observations expérimentales, principalement celles de la Figure 7.19, l'extrémité droite du modèle a été sélectionnée, puisque la phase liquide s'est formée dans la poudre de base. Les résultats des calculs DICTRA de la Figure 7.21 représentent une situation similaire à celle du mélange de la Figure 7.15 ayant un ΔSi de 2.3.

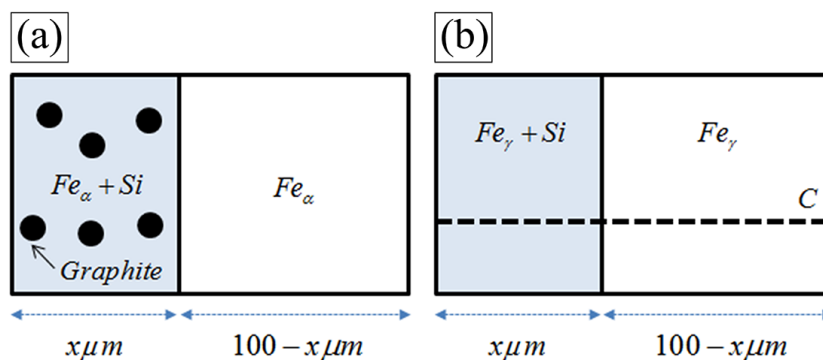


Figure 7.20 : Schématisation de la modélisation dans DICTRA; a) situation de départ réelle et b) modèle de la situation.

La simulation de la Figure 7.21 a été réalisée avec une teneur constante de 1.8 %m C, un ΔSi initial de 2.3 et un profil thermique ayant une température de départ de 1100 °C, une rampe de montée de 10 °C/min jusqu'à une température maximale de 1200 °C. Dans les premières secondes (Figure 7.21a), la distribution spatiale du carbone change pour accommoder le profil du silicium (le silicium diffusant significativement plus lentement, celui-ci n'a pas encore diffusé). À l'extrême droite de la Figure 7.21b, le pourcentage de carbone augmente soudainement à une

valeur supérieure à 4.0 %m C, ce qui témoigne de la présence d'une phase liquide. La Figure 7.21b montre ainsi que la phase liquide riche en carbone s'est formée après 467.1 secondes (à une température de 1178 °C), dans la région la moins concentrée en Si. Au fur et à mesure que la diffusion progresse, la quantité de phase liquide augmente légèrement et finit par se stabiliser. Par contre, la diffusion du Si continue et celui-ci s'homogénéisera éventuellement après une longue période. Le Si a donc été efficace à repousser suffisamment le carbone dans la poudre de base (100 %m Fe dans ce cas-ci) pour que la phase liquide puisse se former à cet endroit et non pas dans la région riche en Si. Le détail du fichier de calcul pour cette simulation est disponible à l'annexe D.

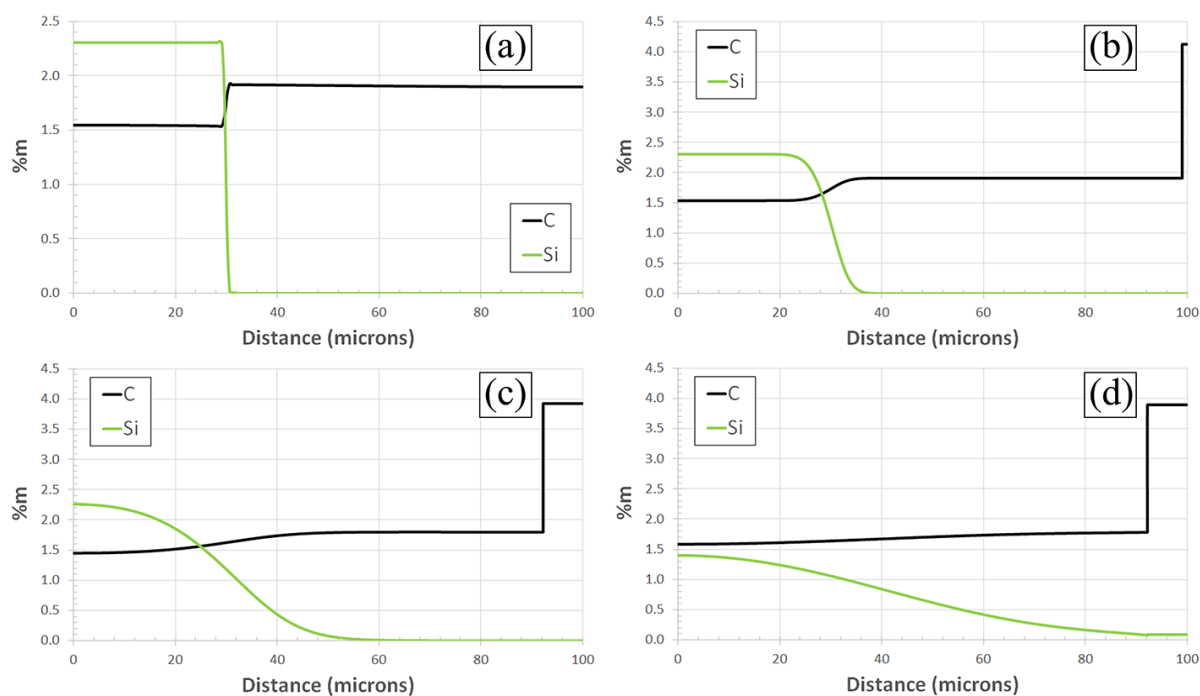


Figure 7.21 : Résultats des calculs DICTRA pour un alliage similaire à celui ayant un ΔSi de 2.3, de la Figure 7.15 pour différents temps de diffusion, mais avec 1.8 %m C dans le système : a) 10 s (1102 °C), b) 467.1 s (1178 °C, apparition de la phase liquide), c) 3500 s (1200 °C) et d) 30000 s (1200 °C).

Même si plusieurs aspects de la situation réelle n'ont pas pu être inclus dans le modèle, les calculs ont tout de même permis de conclure qu'il est effectivement possible de former la phase

liquide riche en carbone dans la poudre de base, par l'action de diffusion « uphill » du carbone causé par un gradient en Si (un ΔSi 2.3 a été utilisé pour ces calculs). Suivant ces résultats une explication plus complète des mécanismes de la diffusion « uphill » sur la rétention du graphite nodulaire est donnée à la section 7.2.2.

7.2.2 Proposition d'un mécanisme de la diffusion « uphill » lors de frittages SLPS

L'explication de la conservation des régions de graphite nodulaire dans les régions riches en Si lors de frittage SLPS n'a pas pu être déterminée à l'aide des calculs DICTRA. Cependant, la confirmation de la formation de la phase liquide dans la poudre de base par l'action de la diffusion « uphill » du carbone permet de proposer un mécanisme plus complet pour expliquer les observations obtenues lors de frittages SLPS de mélanges avec des poudres de fonte. La Figure 7.22 présente une schématisation du processus proposé de la formation de la phase liquide.

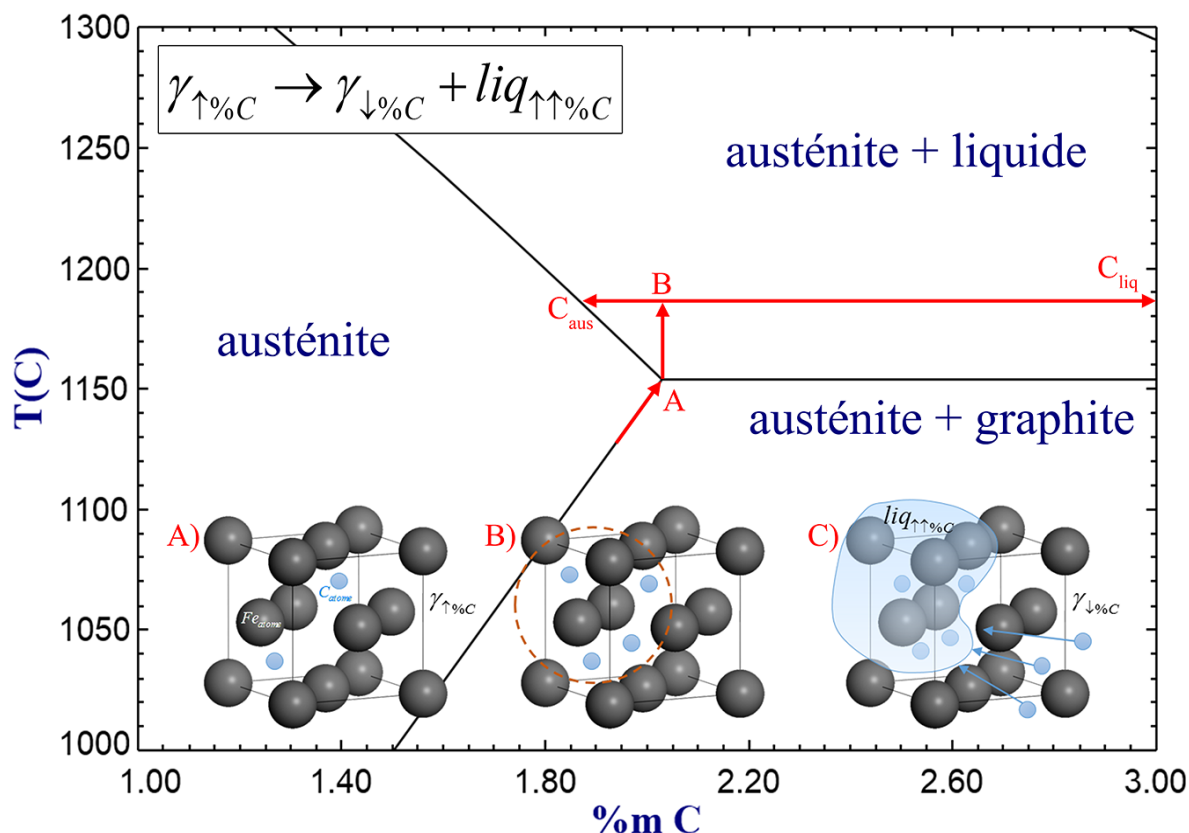


Figure 7.22 : Schématisation du processus de formation de la phase liquide lors du frittage d'un mélange d'une poudre de fonte et d'une poudre de fer présentée à l'aide du diagramme d'équilibre Fe-C(graphite) dans la région de solubilité maximale de l'austénite; flèche menant au point A : enrichissement en carbone de la poudre de fer lors de la chauffe; point A : atteinte de la solubilité maximale du carbone dans l'austénite; point B : formation de la phase liquide à une température donnée; point C : la phase liquide formée est riche en carbone et diminue donc le carbone restant en solution dans l'austénite.

En cours de frittage, le graphite ajouté et une partie du graphite nodulaire (principalement les nodules en périphérie des poudres de fonte) sont dissous suivant l'évolution de la solubilité du carbone dans l'austénite (la flèche rouge pointant vers le point A dans la Figure 7.22). À l'atteinte de la solubilité maximale (le point A), une augmentation de la température au-delà de la température eutectique engendre la germination de la phase liquide (transition du point A vers le point B), ce qui résulte en une phase liquide riche en carbone en équilibre avec une austénite ayant moins de carbone en solution que sa solubilité maximale (point C). Ce processus est bien

connu et le diagramme d'équilibre le représente convenablement. Cependant, en présence de silicium, la température du point eutectique est légèrement plus élevée que celle du système binaire Fe-C. Ainsi, à température et concentration en carbone constantes, même si le Si augmente la quantité de phase liquide dans la région austénite-liquide, le liquide se forme à plus haute température que dans un système sans Si (voir la Figure 7.3). Il est donc normal que le premier liquide se forme dans la poudre de base (contenant moins de Si). Par contre, une augmentation subséquente de la température aurait dû faire en sorte que la solubilité maximale locale du carbone dans les régions riches en silicium soit atteinte et qu'une phase liquide se forme dans ces régions, mais cela n'a pas été le cas. Ceci est causé par la diffusion « uphill » du carbone induit par le gradient de concentration en Si. À la température maximale de frittage, tout le système est saturé en carbone (i.e. la solubilité maximale du carbone est atteinte dans les différentes régions en fonction du pourcentage local en Si, voir les valeurs de la Figure 7.4) et la dissolution du graphite nodulaire restant est arrêtée. De plus, puisque le gradient de Si force le carbone à vouloir quitter les régions riches en Si, la création d'un germe riche en carbone (point B de la Figure 7.22) pour la formation d'une phase liquide locale dans les régions riches en Si n'est pas possible. Tant que le gradient en Si n'est pas significativement diminué, la dissolution du graphite ne peut pas se produire et le carbone du graphite nodulaire ne peut pas participer à augmenter la quantité de phase liquide.

Ce concept a été vérifié expérimentalement par une expérience supplémentaire. Deux mélanges similaires contenant des poudres de fonte différentes ont été élaborés (identifiés par les descriptifs A₁ et A₂). Les mélanges A₁ et A₂ ont, au plus, 0.1% de différence entre leur pourcentage de carbone et de silicium nominal et leur ΔSi initial qui est en moyenne de 2.3. Les deux échantillons ont été frittés en même temps dans le même four et trempés simultanément après avoir passé un certain temps à une température ayant dépassé la température eutectique (donc, en présence d'une phase liquide). La différence entre les deux mélanges est que le mélange A₂ contient 3 fois plus de graphite ajouté que le mélange A₁. Le graphite ajouté étant situé dans les régions interparticulaires, il pourra facilement être dissous par la phase liquide lors de son déplacement vers les régions interparticulaires, augmentant alors la quantité de liquide puisque la concentration locale en carbone sera plus grande. La Figure 7.23 présente bien le phénomène prévu, à savoir une plus grande quantité de liquide dans l'échantillon A₂. Dans le cas de l'échantillon A₁, le carbone/graphite sous forme nodulaire n'a pas accès à la phase liquide. Un

cas normal de diffusion « uphill » (du type de l'expérience de Darken [250]) ferait en sorte que le graphite nodulaire voudrait quand même se dissoudre, pour que le carbone puisse diffuser vers les régions de plus basse concentration en Si. Cependant, comme la solubilité maximale locale du carbone a été atteinte partout et qu'il y a un gradient négatif du carbone entre les régions riches et pauvres en Si, le graphite ne peut pas se dissoudre tant que le gradient en Si est élevé. Lorsque le profil de concentration en Si devient plus homogène, la solubilité du carbone dans l'austénite devient elle aussi homogène et le carbone pourra alors diffuser jusqu'à la phase liquide et augmenter la quantité de liquide. Il a aussi été observé que la distribution spatiale du Si est plus homogène dans l'échantillon A₂, démontrant ainsi que la présence de la phase liquide favorise la diffusion du Si.

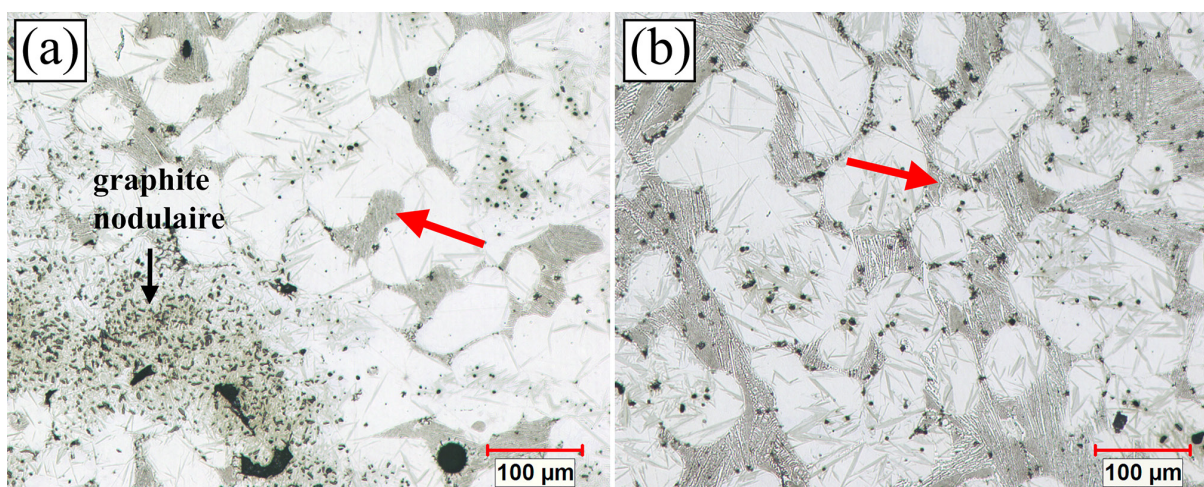


Figure 7.23 : Échantillons trempés à l'eau en cours de frittage ayant les mêmes pourcentages de carbone et de silicium nominaux ainsi que le même ΔSi initial de 2.3; a) A₁, quantité de graphite ajoutée au mélange de x (100X) et b) A₂, quantité de graphite ajoutée au mélange de $3x$ (100X); les flèches rouges pointent vers la phase liquide.

La formation de la phase liquide dans la poudre de base se produit normalement aux joints de grains, un endroit thermodynamiquement favorable à la formation de nouvelles phases. Une fois la phase liquide formée, elle se répand dans la pièce, incluant les régions interparticulaires. C'est à ce moment que la diffusion du Si des poudres de fonte vers les grains de poudre de base s'accroît. En effet, la phase liquide crée un milieu continu avec une bonne surface de contact

entre les poudres de fonte et les grains de poudre de base. Le réseau de phase liquide agit donc comme un réseau distributeur de Si dans les grains de la poudre de base, ce qui accélère la diffusion du Si. Ce phénomène ne pouvait pas, au moment où les calculs ont été effectués, être simulé avec DICTRA. Le fait que la phase liquide initialement formée dans la poudre de base se répande dans la pièce et agisse comme un réseau distributeur de Si peut forcer la formation de poches de liquide à l'intérieur des grains, isolés du réseau de phase liquide initialement formé. En effet, la poudre de base était saturée en carbone avant la formation de la phase liquide. Suite à la fusion de la poudre de base, l'austénite en équilibre avec la phase liquide était plus pauvre en carbone (voir le point C de la Figure 7.22). Par contre, une fois que le Si commence à significativement diffuser des régions des poudres de fonte vers les gains de la poudre de base, le grain de poudre de base se retrouve encerclé par la phase liquide plus riche en Si. Dans cette situation aussi, la diffusion « uphill » sera active et le carbone voudra s'éloigner du front de diffusion du Si. Par contre, le carbone n'ayant nulle part où aller, étant complètement encerclé par le Si, il n'a pas d'autre choix que de diffuser vers le centre du grain. Ainsi, la concentration en carbone au centre du grain est forcée d'augmenter et peut même atteindre un niveau dépassant la solubilité maximale du carbone en solution dans l'austénite, ce qui crée une poche de liquide locale, isolée du réseau de phase liquide.

La Figure 7.24 présente une région d'un échantillon trempé en cours de frittage qui montre une poche de liquide isolée à l'intérieur d'un grain de la poudre de base et aussi le réseau de phase liquide entourant le grain. Un profil EDS de concentration du carbone et du silicium est aussi présenté à la Figure 7.24. Les flèches bleues pointent dans la direction du gradient en Si sur trois sections du profil. Il est clair que le réseau intergranulaire de phase liquide agit comme un distributeur de Si et que la poche de liquide s'est formée au centre du grain, là où le carbone a été repoussé par l'action de la diffusion « uphill » causée par la diffusion du Si.

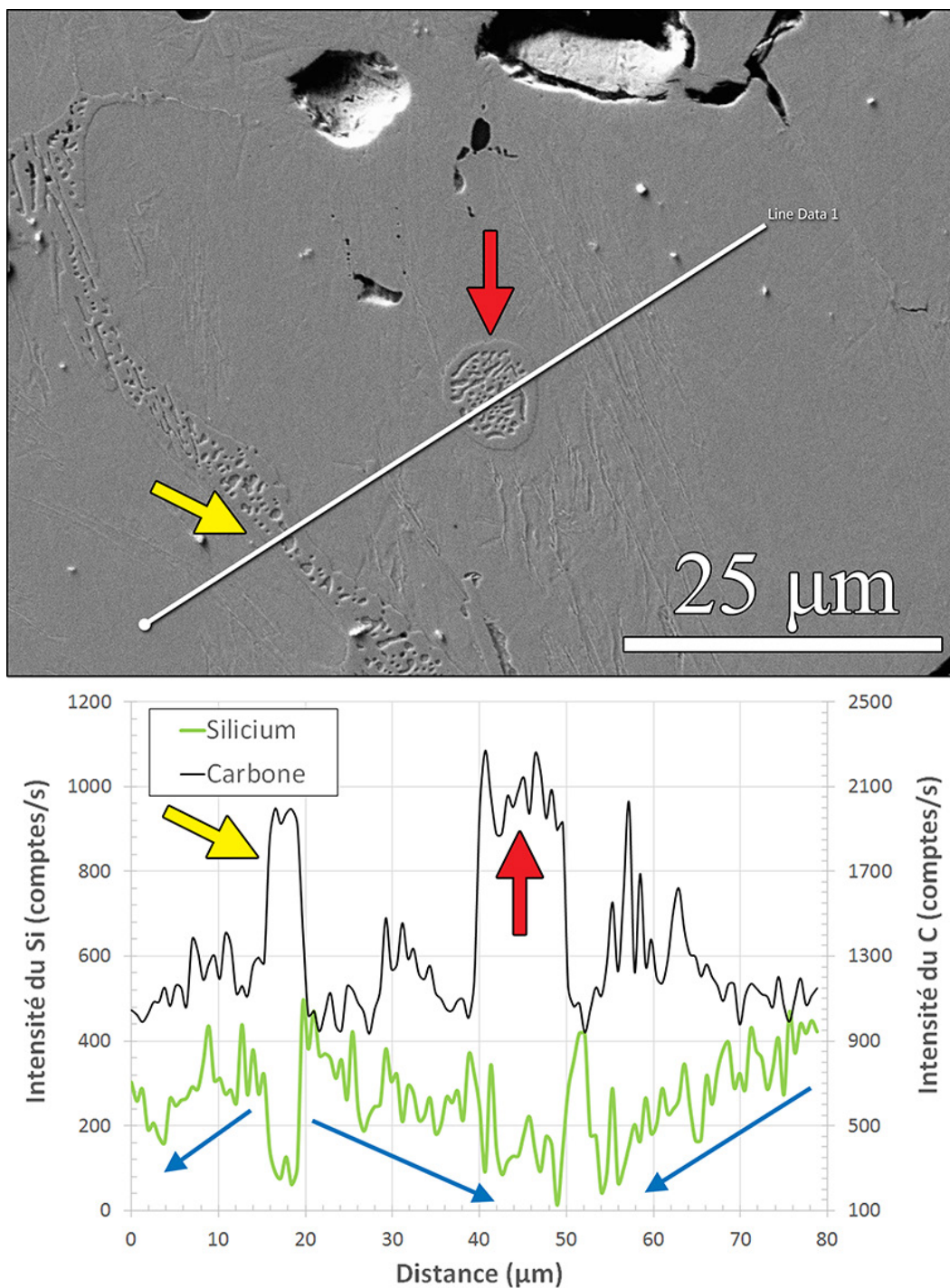


Figure 7.24 : Profils EDS de la concentration en silicium et en carbone d'une poche de liquide isolée à l'intérieur d'un grain de l'échantillon présenté à la Figure 7.19 (1500X); les flèches rouges pointent vers la poche de liquide, les flèches jaunes pointent vers la phase liquide aux joints de grains et les flèches bleues montrent la direction des gradients en silicium.

7.2.3 Frittages supersolidus et magnésium

7.2.3.1 Frittages SLPS avec des poudres traitées au magnésium

Afin de vérifier si le comportement des poudres traitées au magnésium lors du frittage était similaire à celui des poudres non traitées, quelques essais comparatifs ont été effectués. En général, il a été observé que les différences sont faibles entre les mélanges faits avec les deux types de poudres de fonte.

La Figure 7.25 présente deux mélanges de même composition, frittés dans les mêmes conditions (SLPS avec refroidissement au four), mais l'un des mélanges a été fait avec une poudre non traitée au Mg et l'autre avec une poudre ayant été traitée au Mg lors de l'atomisation. La microstructure des deux pièces est similaire : une matrice perlitique, du graphite vermiculaire venant de la phase liquide et entouré de ferrite, et quelques régions de ferrite et de graphite nodulaire (les régions de poudre de fonte). Une différence qui a été observée entre ces deux pièces est que les régions de poudre de fonte traitée au Mg (Figure 7.25b) contiennent légèrement moins de graphite nodulaire que ces mêmes régions dans la pièce faite de la poudre non traitée au Mg (Figure 7.25a). Le pourcentage de densification de ces pièces a aussi été légèrement différent, soit 7.4% pour la pièce avec la poudre sans Mg et 10.8% pour la pièce avec la poudre traitée au Mg. Par contre, ces mêmes mélanges frittés dans d'autres conditions ont donné le résultat opposé, c'est-à-dire que le mélange fait de la poudre de fonte non traitée au Mg a densifié plus que celui fait avec la poudre traitée au Mg. Des travaux futurs supplémentaires sont nécessaires pour déterminer les subtilités des différences de comportement entre une poudre traitée au Mg et une non traitée au Mg, incluant aussi une étude de la variation de l'effet en fonction de la chimie de la poudre de fonte, de la chimie du mélange et des conditions de frittage.

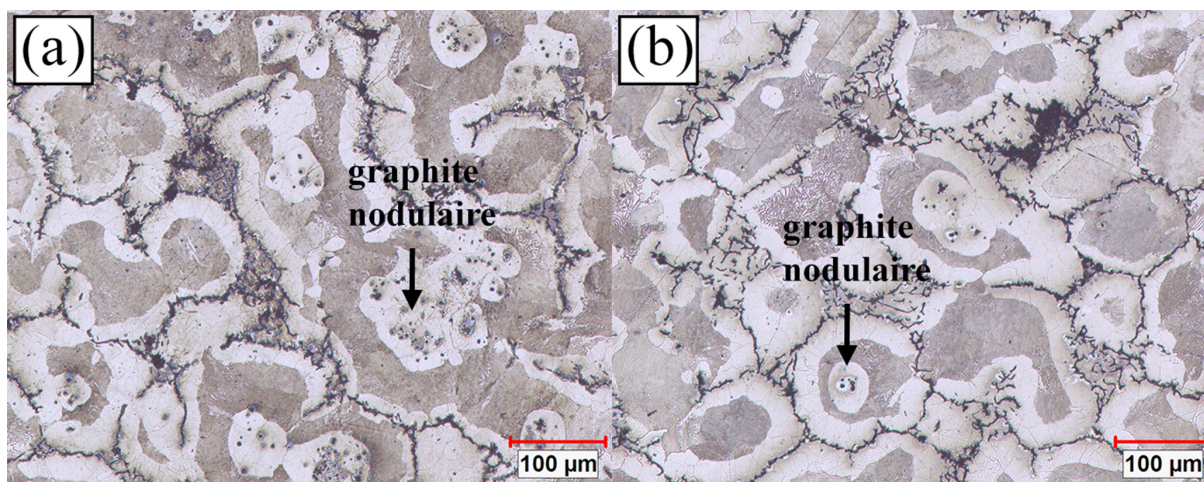


Figure 7.25 : Mélanges de poudres contenant des poudres de fonte frittés lors d'un même traitement de frittage supersolidus; a) poudre de fonte non traitée au magnésium (100X) et b) poudre de fonte traitée au magnésium (100X).

7.2.3.2 Frittage SLPS avec traitement au Mg in situ

Dans l'objectif d'obtenir du graphite nodulaire dans une pièce frittée, un des premiers essais à avoir été réalisé a été celui d'inclure directement dans le mélange une poudre de ferromagnésium (FeSiMg) afin de reproduire, à petite échelle, le traitement au magnésium durant le frittage. Le mélange d'intérêt était constitué de 96 %m d'une poudre de fonte hypoeutectique et de 4 %m de FeSiMg (elle-même faite de 44.8 %m Si et de 3.65 %m Mg; donc ces mélanges contenaient une composition nominale de 4.18 %m Si et 0.146 %m Mg), tamisé à -400 mesh (moins de 37 µm).

Deux profils thermiques de frittage ont été évalués. Le premier avait une rampe de montée en température de 10 °C/min jusqu'à une température supérieure à celle du point eutectique et le deuxième était une insertion directe de l'échantillon à la température maximale de traitement qui est la même que pour le premier traitement. Pour les deux traitements, le temps passé à la température de frittage a été de 20 minutes, puis les échantillons ont été poussés à l'extérieur de la zone chaude, subissant ainsi un refroidissement relativement rapide.

La Figure 7.26a présente la microstructure de l'échantillon fritté selon le premier traitement thermique et est constituée d'une grande fraction de ferrite (étant donné que la teneur en Si est

grande avec une composition nominale de 4.18 %m Si), de régions de perlite, et de graphite venant de la phase liquide. Certaines régions ont une morphologie relativement sphérique (voir le cercle rouge dans la Figure 7.26a), probablement causée par une tension de surface du liquide relativement élevée mais pas suffisante pour générer du graphite sphéroïdal. La microstructure du deuxième échantillon est particulière (Figure 7.26b). En effet, lors du frittage, la phase liquide s'est retrouvée à l'extérieur de l'échantillon, là où du graphite nodulaire similaire à celui retrouvé dans les fontes ductiles coulées/moulées a précipité. La chauffe rapide de l'échantillon a probablement fait en sorte qu'une partie du magnésium s'est volatilisé et, combiné avec une tension de surface élevée du liquide, celui-ci a été expulsé de la barre. La tension de surface de ce liquide riche en C et en Si étant grande, du graphite nodulaire a été formé. Dans le cas de la chauffe plus lente, la réaction n'a pas été aussi violente et une partie du Mg s'est probablement oxydée avant la formation de la phase liquide. Ainsi, il semble être possible de produire du graphite nodulaire par métallurgie des poudres, similaire à celui des fontes ductiles en fonderie. Toutefois, ce graphite ne se retrouve pas dans les pièces frittées, mais à l'extérieur de celles-ci.

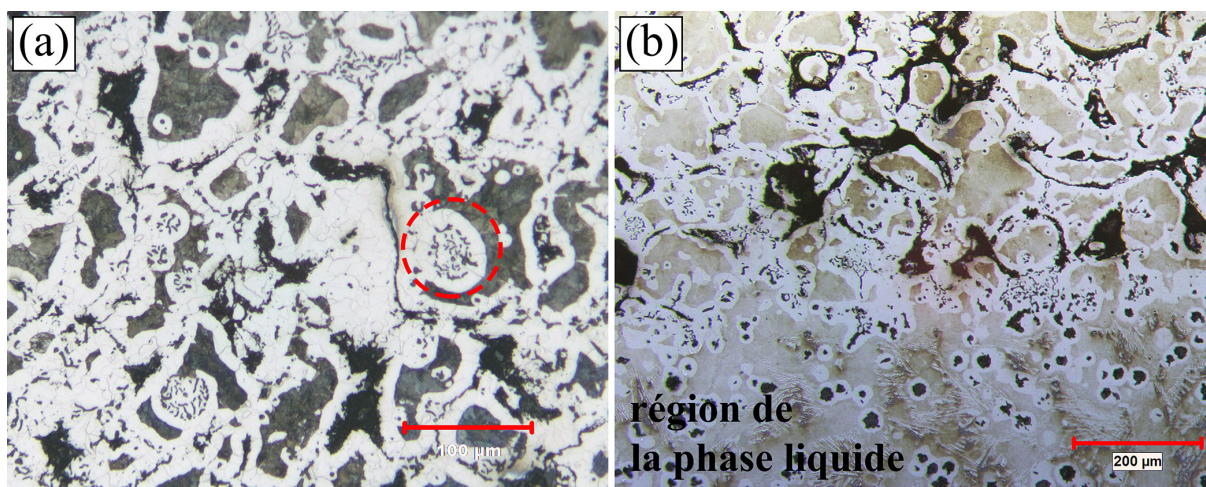


Figure 7.26 : Micrographies optiques d'un mélange de poudre de fonte hypoeutectique avec ajout de 4 %m de FeSiMg fritté en phase liquide supersolidus; a) rampe de montée en température lente (10 °C/min) (100X) et b) échantillon introduit directement dans le four à haute température (200X).

7.3 Frittage en phase solide

Initialement, l'objectif du projet était de développer des mélanges de poudres de fonte frittés en phase liquide pour lesquels la morphologie du graphite pouvait être contrôlée. Cependant, nos travaux avec nos partenaires industriels ont montré l'intérêt de développer des mélanges contenant des poudres de fonte, mais frittés en phase solide. En effet, les pièces frittées en phase liquide subissent une grande densification, mais aussi beaucoup de distorsion. Pour certaines applications, la présence de graphite libre dans les pièces après frittage pourrait être bénéfique aux propriétés d'usinage et comme lubrification lors de sollicitations en usure. Une des applications visées est les guides de soupape (« valve guide »). Ces pièces sont soumises à de nombreux cycles de va-et-vient, mais sous des forces de faible intensité. La présence d'une phase liquide dans ces pièces lors du frittage n'est pas possible étant donné les distorsions et changements dimensionnels importants de ce genre de frittage.

Ainsi, des mélanges de poudres ont été développés afin de respecter les contraintes liées à l'application d'intérêt (compressibilité des mélanges, résistance à vert, retour élastique lors de l'éjection des pièces, distorsion et changement dimensionnel). Plusieurs problèmes ont été rencontrés en cours de développement de ces pièces contenant des poudres de fonte frittées en phase solide. Notamment, la qualité du frittage des poudres de fonte avec la matrice (c'est-à-dire l'autre poudre présente en plus grande quantité) a été un défi de taille et plusieurs itérations ont été nécessaires pour atteindre une microstructure adéquate.

La Figure 7.27a présente la microstructure à l'état poli d'un mélange qui contient des poudres de fonte et qui montre bien le manque de cohésion et de frittage entre les particules qui contiennent du graphite libre et les autres poudres ferreuses qui composent la matrice. La Figure 7.27b présente la microstructure, à l'état poli, d'un mélange de composition similaire à celui de la Figure 7.27a. On remarque que le problème de cohésion entre les poudres de fonte et la matrice a été corrigé. Ceci permet ainsi d'obtenir une pièce frittée avec une résistance supérieure, nécessaire pour l'application visée.

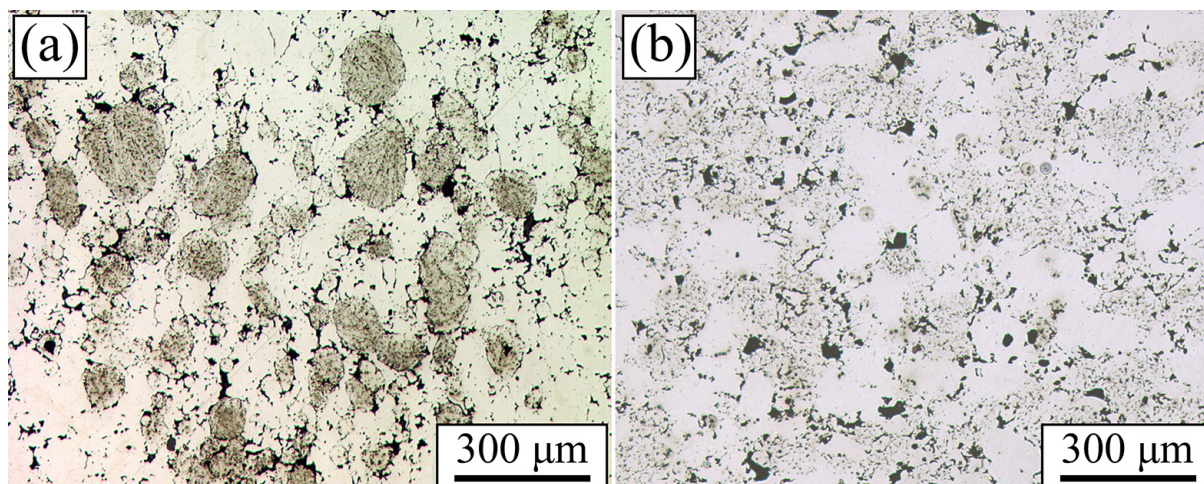


Figure 7.27 : Micrographies optiques de mélanges contenant des poudres de fonte ayant été frittés en phase solide; a) mélange non optimisé (50X) et b) mélange optimisé qui contient environ 4 %vol de graphite libre après frittage (50X).

Des guides de soupape d'un des nouveaux matériaux contenant des poudres de fonte ont été pressés chez l'un de nos partenaires industriels, et testés à l'aide d'un appareil fait spécialement pour évaluer la durabilité des guides de soupape. Ce nouveau matériau a été comparé à deux autres matériaux différents et commercialement disponibles. Différents indicateurs de la performance des matériaux pour les guides de soupape sont obtenus suite à ces tests (par exemple, l'évolution du coefficient de friction et la force à laquelle l'usure devient significative pour les tests où la force augmente dans le temps), mais l'un des plus importants est la mesure de l'usure des guides après les essais. Les résultats sont présentés à la Figure 7.28. De ces résultats, il est clair que le matériau contenant des poudres de fonte performe mieux que les matériaux actuellement disponibles, ce qui est très prometteur.

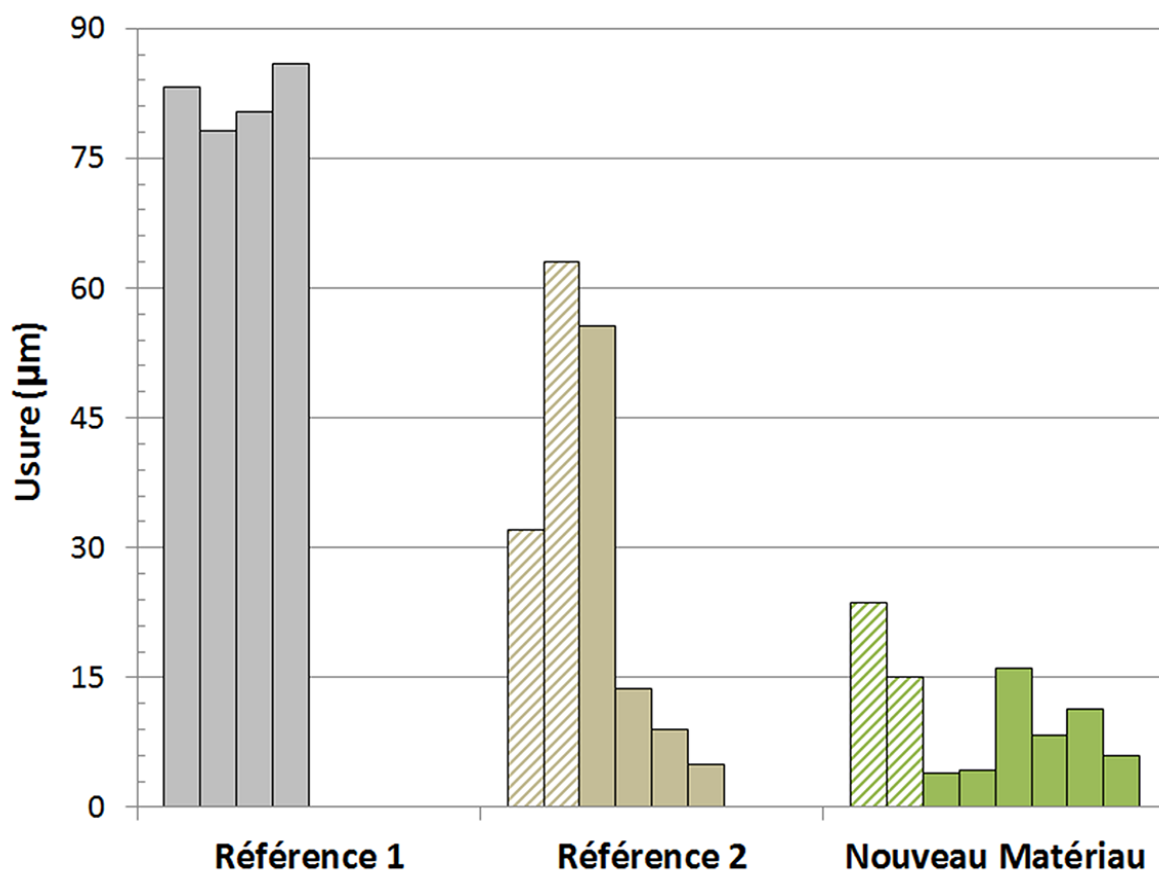


Figure 7.28 : Résultats d'usure de guides de soupape suite à différents tests. Chaque barre représente un essai, les barres hachurées représentent des tests pour lesquels les conditions ont été plus agressives.

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

Visant à atteindre l'objectif principal de ce projet, à savoir l'obtention de pièces frittées avec du graphite libre ainsi que le contrôle de la morphologie de ce graphite, plusieurs aspects de la métallurgie des poudres ainsi que de la métallurgie en générale ont été abordés. Pour arriver à la fabrication de pièces faites à partir de nouvelles poudres de fontes, je suis intervenu à toutes les étapes nécessaires au développement de nouveaux matériaux par métallurgie des poudres. En effet, le processus itératif de développement a impliqué le design théorique des alliages (calculs thermodynamiques et cinétiques), la recherche des matières premières adéquates pour les atomisations, la réalisation des atomisations incluant l'estimation de l'effet des paramètres sur la chimie, la taille et la morphologie des particules, le traitement des poudres (chimique, mécanique et thermique) et la conception des mélanges et des pièces (choix des poudres, des paramètres de pressage et de frittage). Évidemment, pour la plupart de ces étapes, une caractérisation fine de la microstructure des poudres et des pièces obtenues était essentielle. Étant un ingénieur métallurgiste, ma compréhension des propriétés des matériaux passe par l'analyse de la microstructure. En effet, les succès rencontrés durant ce projet ont inévitablement passé par la compréhension de l'effet du procédé sur la microstructure des matériaux, car cela permet de prévoir comment cette microstructure affectera les propriétés des pièces. Ainsi, par l'analyse de la microstructure, on peut inférer l'effet des paramètres du procédé sur les propriétés finales. Par exemple, c'est ce qui a été réalisé pour le développement d'un alliage pour l'application des guides de soupape (section 7.3). Nous cherchions à obtenir une microstructure avec du graphite libre à l'intérieur des grains de poudre, ce que nous avons estimé être essentiels à l'obtention d'une bonne résistance après un frittage en phase solide, ainsi que de bonnes propriétés tribologiques. Ne pas avoir eu à presser des guides de soupape de chacun des nouveaux mélanges pour évaluer leurs propriétés mécaniques et de friction a permis de sauver énormément de temps et cela a été possible grâce à la compréhension des facteurs affectant la microstructure. Les sections qui suivent présentent un peu plus de détails sur l'ensemble des travaux et comment l'analyse de la relation entre la microstructure et le procédé a permis d'arriver aux différentes conclusions de cette thèse. Les découvertes faites durant cette thèse sont discutées en deux parties, d'abord celles ayant des applications technologiques plus concrètes et ensuite celles qualifiées de plus fondamentales.

8.1 Aspects appliqués

Le contrôle de la morphologie du graphite dans les pièces frittées était l'objectif initial et principal de ce projet. La littérature scientifique présente peu d'articles ayant traité de la fabrication de pièces par l'utilisation de poudres de fonte. Une bonne partie de ce qui est publié concerne l'utilisation de copeaux d'usinage de fonte, ce qui est assez différent de l'atomisation d'une poudre de fonte. Hanawa *et al.* [160], par des frittages en phase solide et des traitements de forgeage, ont réussi à avoir un certain contrôle sur la morphologie du graphite, le rendant plus ou moins nodulaire. Selon eux, le graphite précipite dans les pores durant le traitement, résultant en du graphite intergranulaire. Emadi *et al.* [161] avaient obtenu des pièces frittées en phase solide faites à l'aide de copeaux de fonte grise pour lesquelles le graphite après frittage est lamellaire et entièrement situé dans les régions intergranulaires. Les travaux de Bourdon [6] concernant des frittages en phase liquide de mélanges faits entièrement de poudres de fontes hypoeutectiques atomisées à l'eau ont montré que les échantillons peuvent significativement densifier, mais que le graphite après frittage est vermiculaire. Il y a aussi les résultats de frittage en phase liquide de la poudre de fonte hypoeutectique commerciale de QMP, la MIP (« malleable iron powder ») [164]. Cette poudre contient 2 %m C et 1 %m Si et est typiquement utilisée à 100% au lieu d'être mélangée. La morphologie du graphite après frittage est sous forme d'amas isolés dans les régions intergranulaires. Par contre, ils n'ont pas présenté de mélange de poudre fait avec une fraction plus faible de MIP, et les profils thermiques de frittage de la MIP doivent être exécutés avec des rampes de montée et de descente en température très lente (environ 1 °C/min).

Les mélanges et traitements de frittage développés durant ce projet sont donc assez différents de ceux de la littérature. D'abord, plusieurs poudres de fontes hypereutectiques ont été utilisées, ce qui n'est pas le cas dans la littérature étudiée. Plusieurs mélanges complexes ont été élaborés, incluant des mélanges avec plusieurs poudres de fontes différentes et d'autres poudres d'alliages différents. Les conditions de frittage ont aussi été plus variées par rapport à celles présentées dans la littérature, notamment en comparaison avec le profil thermique de frittage de la MIP. En effet, plusieurs des mélanges développés durant ce doctorat ont été frittés dans des fours industriels ayant des rampes de montée et de descente en température supérieure à 1 °C/min. Aussi, contrairement à l'approche unique de frittage (soit en phase solide ou en phase liquide) de chacun des auteurs cités ci-dessus, les mélanges développés ont été frittés autant en phase liquide qu'en

phase solide, générant alors des microstructures uniques et différentes. D'un point de vue du contrôle de la morphologie du graphite, les frittages en phase liquide ont bien sûr permis de reproduire l'obtention de graphite vermiculaire que d'autres auteurs avaient observé. Mais en plus, il a été possible d'obtenir du graphite nodulaire par l'effet de diffusion « uphill » du carbone, influencée par le gradient en silicium, ce qui n'a jamais été rapporté auparavant. Les frittages en phase solide de poudres de fontes hypereutectiques sont aussi nouveaux. Les pièces obtenues par frittage en phase solide contiennent du graphite qui est entièrement nodulaire et situé à l'intérieur des grains de poudre, et non pas dans les régions interparticulaires, ce qui n'est pas mentionné dans la littérature.

Il a donc été possible de contrôler la morphologie du graphite dans les pièces frittées en sélectionnant judicieusement les poudres constituant les mélanges et en appliquant un traitement de frittage approprié au mélange sélectionné. En effet, les mélanges avec des poudres de fonte ayant été frittés en phase solide sont différents des mélanges ayant été frittés en phase liquide et, sans nécessairement exclure la possibilité de fritter l'un dans les conditions de l'autre, il est généralement le cas que ces mélanges doivent être différents afin d'obtenir des pièces de qualité.

L'analyse des causes des changements morphologiques du graphite dans les fontes coulées/moulées a donné lieu à plusieurs découvertes importantes (section 8.2). Les notions découlant de la compréhension de la modification du graphite lamellaire à nodulaire pour le contrôle du graphite lors du frittage sont par contre plus limitées. Il a été déterminé que la tension de surface du liquide et l'énergie d'interface graphite-liquide sont les facteurs importants du contrôle de la morphologie du graphite dans les pièces de fonderie. Cependant, en frittage en phase liquide, la phase liquide doit mouiller le solide pour créer une densification, ce qui n'est pas optimal lorsque la tension de surface du liquide est grande. Cependant, il a été observé que le graphite ayant précipité à l'état solide lors d'un traitement de graphitisation d'une poudre de fonte hypereutectique traitée au Mg est plus sphérique que pour une poudre n'ayant pas été traitée au Mg. Les conséquences de l'utilisation des poudres traitées au Mg dans des expériences de frittage ont été limitées et devraient être considérées pour des travaux futurs. Dans la même lignée, il est possible que le traitement au Mg, par l'action des plus grandes énergies d'interface, puisse favoriser la formation d'autres constituants (comme des carbures) plus sphériques dans les poudres atomisées et aussi après frittage, ce qui pourrait améliorer dans certaines situations les

propriétés mécaniques. Cet aspect serait intéressant à étudier plus en détails dans de futurs travaux.

Le traitement au Mg n'a pas seulement permis d'obtenir des nodules de graphite plus sphériques, mais aussi des particules de poudre atomisée à l'eau plus rondes. Ceci a même été vérifié pour trois types d'alliages différents : une fonte hypereutectique, un acier à haut carbone allié au silicium, et un acier inoxydable 304. L'article présenté au Chapitre 5 présente les détails des mécanismes de l'action du Mg sur la morphologie du graphite. Il a été déterminé que l'action de la plus grande tension de surface du liquide est, dans ce cas-ci aussi, responsable de la morphologie plus sphérique des particules. Il a aussi été déterminé qu'une couche de Mg gazeux se forme autour des particules de poudre en cours d'atomisation, ce qui diminue le transfert thermique et augmente le temps de solidification. Ce concept est novateur et n'a pas été répertorié dans la littérature. D'autres auteurs ont présenté des méthodes pour obtenir des particules atomisées à l'eau plus sphériques [208], mais plusieurs opérations de tamisage sont nécessaires, diminuant ainsi le rendement et la rentabilité du procédé. La technologie du traitement au Mg est peu coûteuse et permet l'obtention de particules plus sphériques directement après atomisation à l'eau. Les particules plus sphériques ainsi produites ont des écoulements et des densités apparentes plus favorables pour des applications en fabrication additive. Ainsi, une voie de recherche à développer est la fabrication de pièces avec des poudres traitées au Mg dans des applications de fabrication additive.

De plus, la technologie du traitement au Mg avant l'atomisation a permis de diminuer la porosité interne, un problème connu des poudres atomisées, incluant les poudres atomisées au gaz. Cette technologie pourrait ainsi être attrayante pour les poudres atomisées au gaz, ce qui pourra éventuellement être évalué. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés afin de prévoir si les mécanismes menant à la formation de particules plus sphériques dans le système ferreux traité au Mg pouvaient être actifs dans d'autres systèmes, et ce fut effectivement le cas. Par exemple, les alliages des systèmes Al-K et Ti-Ca pourraient être évalués dans de futurs travaux.

8.2 Découvertes fondamentales

Lors des premières atomisations de poudres de fontes hypereutectiques (avec et sans Mg), les paramètres d'atomisation avaient été ajustés pour produire des particules très grossières, l'objectif étant de maximiser la formation de graphite primaire afin d'étudier les mécanismes de l'action du Mg sur la formation du graphite sphéroïdal. Le graphite ayant précipité dans la poudre sans Mg était irrégulier et l'étude des raisons de cette morphologie a mené à l'observation de bifilms d'oxyde du silicium à l'intérieur de la structure du graphite. La présence de ces bifilms a été confirmée au MET, puisque ceux-ci sont très petits, ayant une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La particularité de l'observation de ces bifilms est qu'il s'agit des premières images montrant la structure double de ces défauts, un aspect fondamental de la théorie de Campbell [7]. La théorie des bifilms est souvent utilisée pour expliquer la présence de pores dans les pièces de fonderie ainsi que des phénomènes de rupture des matériaux tels que la déchirure à chaud et la fissuration à froid, mais tous les mécanismes proposés dans la théorie l'ont été sans preuve directe de l'existence de ces défauts. Les images de l'article du Chapitre 4 sont donc d'une importance capitale pour cette théorie, puisque qu'elles viennent appuyer les hypothèses sur le rôle des bifilms dans la théorie de la rupture des matériaux.

En rétrospective, les poudres de fontes hypereutectiques de granulométrie grossière ayant été atomisées à l'eau étaient vraiment le matériau idéal pour mettre en évidence l'existence des bifilms. En effet, les bifilms sont des défauts qui proviennent de l'entraînement dans le liquide de la couche d'oxyde de surface par des turbulences lors du transfert ou de la coulée du liquide. La théorie des bifilms proposait que ces bifilms sont distribués d'une façon hétérogène dans le liquide et que d'une pièce à l'autre, la population de bifilms n'est pas constante (étant donné qu'elle dépend des turbulences qui ne sont normalement pas contrôlées). Les bifilms étant d'une épaisseur nanométrique et possiblement étirés et étendus dans les pièces par la croissance des phases solides, leur localisation pour en faire des échantillons pour le MET n'avait jusqu'à maintenant pas été possible. Dans le cas des poudres de fontes hypereutectiques, la phase primaire qui a précipité lors de l'atomisation est le graphite. Comme les taux de refroidissement lors d'une atomisation à l'eau sont très élevés, le graphite s'est formé sur les substrats disponibles dans le liquide, sans en modifier leur morphologie. Dans le liquide, à cause des mouvements de convection, les bifilms sont condensés et repliés sur eux-mêmes. La précipitation du graphite a

donc permis d'identifier plusieurs régions qui contenaient des bifilms, sans en modifier leur morphologie. Le graphite étant une phase très contrastée d'avec le reste de la matrice ferreuse, il a été relativement facile de préparer un échantillon au FIB d'une tranche de ces nodules. L'autre avantage du graphite est qu'il est environ trois fois moins dense que le fer et donc, plus transparent aux électrons dans un MET. Ainsi, l'épaisseur de l'échantillon n'avait pas besoin d'être très mince pour observer un contraste entre le graphite et l'épaisseur nanométrique de la paroi des bifilms d'oxyde de silicium. L'ensemble de ces conditions a permis d'obtenir les premières images de la structure double des bifilms.

Campbell a développé la théorie des bifilms en émettant de nombreuses hypothèses sur les conséquences de l'existence de ces bifilms, et la présence de porosités dans les pièces de fonderie est une de celles-ci. Les images des bifilms que nous avons obtenues montrent la présence de pores dans le graphite et l'analyse du mécanisme de formation de ces pores indique que l'hypothèse que les bifilms en sont les responsables est fondée. Cependant, les hypothèses de Campbell ne sont pas toutes confirmées par l'observation des bifilms du Chapitre 4. Par exemple, Campbell stipule que les bifilms sont responsables de la décohésion des joints de grains lors du fluage ainsi que de certains types de corrosion [7], ce qui est loin d'être prouvé. Néanmoins, la confirmation de l'existence de la structure double des bifilms ouvre de nouvelles voies de recherche afin d'obtenir la confirmation de la présence et du rôle des bifilms sur les propriétés des matériaux. D'autres alliages obtenus par d'autres procédés de fabrication que l'atomisation à l'eau devraient être étudiés. Campbell a aussi mentionné que si les turbulences de surface sont minimisées durant la coulée, l'entraînement des bifilms sera limité et les propriétés devraient être améliorées, ce qui fut expérimentalement confirmé par Puhakka [178], [179]. Nos travaux nous ont aussi permis de trouver une autre technique pour minimiser la formation et l'entraînement des bifilms. En effet, nous avons observé un nombre de nodules primaires plus faible dans la poudre de fonte hypereutectique traitée au Mg que dans celle non traitée au Mg. Cela est une conséquence d'un nombre de germes/substrats plus faible pour la croissance du graphite. Comme ces germes/substrats étaient des bifilms d'oxyde de silicium dans la poudre non traitée au Mg, c'est donc que le Mg a empêché la formation des bifilms. L'article présenté au Chapitre 5 a fait la démonstration que suite au traitement au Mg, celui-ci crée une atmosphère protectrice qui se renouvelle automatiquement à la surface du liquide au fur et à mesure que le Mg s'évapore. Durant les premiers instants suivant le traitement au Mg, cette constante évaporation est assez

intense pour repousser l'oxygène de l'atmosphère environnante et prévenir la formation des oxydes de surface. Nous avons aussi utilisé lors de l'atomisation une projection gazeuse d'argon sur le liquide dans le creuset et le panier répartiteur, ce qui a probablement aidé à limiter la formation des oxydes. Par contre, la projection d'argon n'est pas, à elle seule, suffisante pour prévenir la formation des oxydes, puisque des bifilms d'oxyde de silicium ont été observés dans la poudre non traitée au Mg.

Ainsi, comme un traitement au Mg d'un alliage ferreux permet de diminuer la présence de bifilms et que les bifilms sont pensés être néfastes aux propriétés des pièces coulées (c'est d'ailleurs la raison avancée par Campbell pour expliquer que les fontes ductiles ont de meilleures propriétés mécaniques que les fontes grises), un traitement au Mg d'autres alliages avant la coulée devrait aussi augmenter les propriétés des pièces de fonderie. Nous avons élaboré un plan expérimental pour couler des pièces massives d'un acier inoxydable 304 ayant préalablement été traitées au Mg à l'aide du four servant aux atomisations à l'eau. Cependant, à cause de problèmes reliés à la configuration des équipements et à la taille des moules disponibles, ces expériences n'ont pas pu être réalisées. Nous planifions poursuivre l'étude de l'effet d'un traitement au Mg sur la présence de bifilms dans des pièces coulées lors de travaux futurs. De plus, tout comme pour les autres alliages pour lesquels un traitement similaire à celui du Mg pourrait être efficace pour augmenter la sphéricité des particules, nous pensons que le contrôle de la formation des bifilms par la création d'une atmosphère protectrice pourrait être efficace dans d'autres systèmes, notamment l'Al-K et le Ti-Ca. Plus de détails sont donnés à l'annexe C.

Finalement, une autre découverte fondamentale reliée aux travaux sur le traitement au Mg nous a permis d'obtenir des résultats novateurs en ce qui a trait aux mécanismes de l'effet du Mg sur la transformation du graphite lamellaire en graphite nodulaire, un problème encore d'actualité même si la fonte ductile a été inventée dans les années 1940 [101]. Il s'agit de la première étude ayant utilisé la technique de l'atomisation à l'eau pour figer les premiers instants de la germination et de la croissance du graphite dans deux fontes hypereutectiques, une grise (sans Mg) et une ductile (avec Mg). Nous avons mentionné que des bifilms d'oxyde de silicium ont été observés à l'intérieur de la structure du graphite de la poudre de fonte grise et que ces bifilms sont responsables de la morphologie irrégulière des nodules de graphite. Campbell a proposé que les bifilms (que ce soit leur absence ou leur présence) soient les uniques responsables des différentes morphologies du graphite retrouvées dans les fontes coulées/moulées [23]. Cependant,

même si les observations du graphite irrégulier de la poudre de fonte grise semblent confirmer les hypothèses de Campbell, une analyse plus détaillée de la morphologie des nodules de graphite dans les poudres de fonte grise et ductile indique que ce n'est pas le cas (voir l'article du Chapitre 6). En effet, l'observation des nodules de graphite primaire ainsi que ceux ayant précipité lors d'un traitement thermique de graphitisation en phase solide indique que le soufre est plutôt le responsable de la morphologie du graphite dans les fontes. En soi, cette conclusion n'est pas totalement nouvelle, puisque plusieurs auteurs avaient aussi identifié le soufre comme une impureté favorisant le graphite lamellaire [57], [109], [111]. Par contre, les observations expérimentales venant appuyer les détails du mécanisme proposé sont plus explicites que ce qui est présenté dans la littérature. Par exemple, le soufre et l'oxygène sont souvent cités ensemble comme étant des impuretés contrôlant la morphologie du graphite, mais nous avons montré que ce n'est pas le cas pour l'oxygène : l'oxygène dissous est en très faible quantité dans la fonte, en concentration de plusieurs ordres de grandeur plus faible que le soufre. Nous avons confirmé que les oxydes que nous avons observés dans le graphite primaire de la poudre traitée au Mg provenaient d'évènements d'entraînement des oxydes de surface et non pas de la précipitation à partir de l'oxygène dissous. De plus, le mécanisme qui stipule que le S et l'O se lient chimiquement au graphite, limitant sa capacité à se courber (ce qui expliquerait la morphologie lamellaire) n'a pas été confirmé par nos observations [109]. Selon nos conclusions, suite au traitement au Mg, celui-ci réagit avec le soufre en solution dans le liquide et augmente la tension de surface et l'énergie d'interface graphite-liquide, ce qui force le graphite à minimiser sa surface exposée au liquide. La morphologie permettant de minimiser le ratio surface/volume est la sphère, d'où la morphologie plus sphérique du graphite des fontes ductiles. Le soufre étant un surfactant, il abaisse l'énergie d'interface graphite-liquide, ce qui stabilise la morphologie lamellaire dans les fontes grises. Ainsi, le soufre n'est pas lié chimiquement par des liaisons covalentes avec le graphite tel que proposé par Muhmond et Fredriksson. La présence des bifilms qui ont influencé la morphologie du graphite dans la poudre de fonte grise n'est donc pas un cas généralisé de l'effet des bifilms sur la morphologie du graphite, mais bien une situation particulière, voire une exception.

Lors de l'atomisation de la poudre de fonte ductile, une combinaison spécifique des grands taux de solidification de l'atomisation à l'eau et de régions du liquide probablement plus concentrées en silicium, a favorisé la germination homogène de nodules de graphite dans certaines régions du

liquide. À l'aide de manipulations expérimentales exceptionnelles au FIB (combiné avec un peu de chance), un échantillon pour le MET pour lequel le centre tridimensionnel réel du nodule provenant d'un événement de germination homogène a été obtenu. Des images en haute résolution au MET du centre de ce nodule ont permis de déterminer que le mode de croissance du graphite nodulaire, à tout le moins durant les premiers instants de la germination et de la croissance du graphite, se produit conformément au modèle de la croissance en feuille de chou [49], [112], [114], par opposition à d'autres modèles comme la croissance en hélices coniques [117] et les blocs de croissance [108], [137]. Même si les observations de l'effet du Mg sur la formation du graphite sphéroïdal et la confirmation du mécanisme de croissance de ce type de graphite ont été obtenues à l'aide d'une poudre atomisée à l'eau, nous pensons que les conclusions peuvent aussi s'appliquer au graphite sphéroïdal des fontes ductiles coulées/moulées. Ceci ouvre donc la porte à de futures expériences pour expliquer l'effet d'autres éléments importants utilisés ou retrouvés lors la production des fontes ductiles coulées/moulées (Ca, Ti, La, Ce, Sb, Pb, etc.).

CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse de doctorat ont permis de faire plusieurs découvertes, autant sur des aspects fondamentaux que pratiques. Le point central de toutes ces découvertes a été la recherche d'une façon de contrôler la morphologie du graphite libre dans des pièces frittées contenant des poudres de fonte. La métallurgie conventionnelle des fontes est vaste, et plusieurs articles sont encore intéressants aujourd'hui et datent de plus de 50 ans [183], [250]. Cependant, l'approche de la métallurgie des poudres et de l'atomisation à l'eau combinées avec les techniques d'imagerie, de caractérisation et de calcul thermodynamique et cinétique actuelles nous ont permis d'observer et de comprendre plusieurs phénomènes métallurgiques sous un angle différent et de proposer des explications novatrices.

D'abord, l'atomisation à l'eau d'une poudre de fonte grise hypereutectique a permis de confirmer l'existence des bifilms, tel que proposé par Campbell [7]. Les points importants associés à cette observation sont :

- L'article du Chapitre 4 présente les premières images montrant la structure double de ces défauts. Il s'agit d'un point central de la théorie des bifilms, puisque les effets néfastes des bifilms sur les propriétés des pièces de fonderie sont attribués à la faible résistance de l'interface interne des bifilms. Jusqu'à maintenant, seulement des preuves indirectes de la présence et de la structure des bifilms avaient été présentées dans la littérature.
- Une des affirmations de la théorie de bifilms est qu'ils sont responsables de la présence des porosités dans les pièces de fonderie. Des pores ont été observés dans la structure du graphite primaire de la poudre de fonte grise et la cause de leur présence a été identifiée comme étant des bifilms d'oxyde de silicium. Les bifilms peuvent donc effectivement être une des causes de la présence de porosités dans les pièces de fonderie.
- Campbell a proposé que la morphologie du graphite dans les fontes coulées/moulées soit uniquement contrôlée par les bifilms (que ce soit leur absence ou leur présence) [23]. Même si les bifilms d'oxyde de silicium sont effectivement responsables de la morphologie irrégulière des nodules de graphite primaire dans la poudre de fonte grise, il

a été déterminé qu'il s'agit d'un cas particulier et non du mécanisme rencontré en fonderie ; le soufre est plutôt le responsable.

- La théorie des bifilms contient encore beaucoup d'affirmations par rapport au rôle des bifilms sur différentes propriétés des matériaux, notamment sur la déchirure à chaud, la fissuration à froid et la décohésion des joints de grains lors du fluage. Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ou infirmer ces hypothèses, les mécanismes pouvant être très différents pour chacune de ces situations.

Ensuite, une des approches que nous avons utilisées pour étudier les mécanismes de l'effet du magnésium sur la transformation du graphite lamellaire en graphite sphéroïdal a été de produire une poudre de fonte hypereutectique atomisée à l'eau et traitée au Mg. L'analyse de cette poudre et du graphite qu'elle contient a mené à plusieurs observations et découvertes. De plus, suivant ces résultats, d'autres poudres atomisées à l'eau et traitées au Mg ont été produites. Les principales conclusions de ces travaux sont :

- Le traitement au Mg avant l'atomisation permet de créer une atmosphère gazeuse qui émane du liquide et protège et empêche la formation d'oxydes en surface du liquide. L'absence d'oxydation limite donc la formation et l'entraînement des bifilms lors de la coulée.
- La formation d'une atmosphère protectrice de Mg autogénérée par le liquide est donc une technique qui pourrait permettre d'améliorer les propriétés des pièces de fonderie, si l'hypothèse que les bifilms sont néfastes à ces propriétés est vraie.
- L'analyse des mécanismes de la formation de cette atmosphère protectrice autogénérée a permis de mettre en lumière d'autres systèmes pour lesquels ce phénomène pourrait se produire. Une demande de brevet a été déposée à ce sujet et est disponible à l'annexe C de cette thèse.
- L'observation de précipités nanométriques de MgS dans la structure du graphite nodulaire de la poudre de fonte hypereutectique traitée au Mg confirme le rôle du soufre dissous sur la diminution de la tension de surface du liquide et de l'énergie d'interface graphite-liquide. Ainsi, en absence de soufre dissous, l'énergie d'interface graphite-liquide est

maximale et le graphite cherche à minimiser son ratio surface/volume provoquant ainsi la morphologie sphéroïdale.

- Les nodules sphéroïdaux organisés en groupes proviennent d'évènements de germination homogène. L'observation du centre tridimensionnel réel d'un de ces nodules a permis de confirmer que le mode de croissance des nodules de graphite sphéroïdaux, lors des premiers instants de la germination et de la croissance, se fait selon le modèle de la croissance en feuille de chou.
- La morphologie des particules des poudres atomisées à l'eau et traitées au Mg est plus sphérique que celle des poudres d'alliages similaires non traités au Mg. Le mécanisme par lequel cela se produit est celui de la formation de MgS , qui diminue la quantité de soufre en solution et donc, augmente de la tension de surface du liquide. Ceci favorise un temps de sphéroïdisation plus long.
- Il y a aussi un deuxième effet du traitement au Mg sur la morphologie des particules. En effet, le Mg en solution dans le liquide est éjecté des particules en cours de solidification, créant alors une atmosphère gazeuse de Mg entourant les particules. Cette atmosphère autorenouvelée en cours de solidification diminue le transfert thermique entre les gouttes de liquide et l'environnement, augmentant du coup le temps de solidification.
- La quantité de porosités internes dans les particules traitées au Mg est plus faible. Ceci est attribuable à une augmentation de la tension de surface du liquide qui favorise une sphéroïdisation plus rapide des filaments de liquide. Le phénomène de recourbement des filaments sur eux-mêmes limite donc la formation de particules creuses.
- Les distributions granulométriques des poudres atomisées montrent que les poudres traitées au Mg sont plus fines que celles d'alliages similaires non traités au Mg. Il a été déterminé que le traitement au Mg permet d'augmenter la tension de surface du liquide, sans pour autant en changer la viscosité. La plupart des modèles de la taille médiane des particules atomisées (D_{50}) distinguent difficilement les effets de la tension de surface et de la viscosité. La technologie du traitement au Mg donne l'occasion d'effectuer de nouvelles expériences et de revoir l'effet respectif de la tension de surface et de la viscosité dans ces modèles.

- Les mécanismes de la sphéroïdisation des poudres atomisées à l'eau montrent que les phénomènes en jeu peuvent se produire dans d'autres systèmes. De plus, cette technologie peut fournir des avantages pour d'autres procédés de production de poudre, notamment la réduction de la quantité de porosités internes pour les poudres atomisées au gaz. Une demande de brevet a été déposée à ce sujet et est disponible à l'annexe A de cette thèse.
- L'obtention de poudres plus rondes, atomisées à l'eau, est un avantage significatif de la réduction des coûts pour la production de poudres destinées au marché de la fabrication additive.

L'utilisation des poudres de fonte atomisées à l'eau dans des expériences de frittage (que ce soit en phase liquide ou en phase solide) a donné plusieurs résultats novateurs concernant le contrôle de la morphologie du graphite après frittage. Les principales conclusions de ces travaux sont :

- Du graphite vermiculaire est formé à partir de la phase liquide intergranulaire lors du refroidissement. Cette morphologie du graphite est associée à une meilleure usinabilité que le graphite nodulaire par exemple et aussi à une meilleure conduction de la chaleur. Des travaux futurs sur ces deux propriétés pourraient être éventuellement réalisés.
- Des phénomènes de diffusion « uphill » du carbone causés par des gradients en silicium ont été observés. Un impact de ce phénomène est que lors de frittages SLPS de mélanges de poudres présentant des gradients en Si, la phase liquide se formera dans la poudre ayant la plus faible quantité de Si.
- La diffusion « uphill » du carbone permet de conserver des régions de graphite nodulaire dans les régions riches en Si lors du frittage, pour autant que le gradient en Si soit présent. La conservation du graphite nodulaire se produit même si, selon le diagramme d'équilibre, tout le graphite aurait dû être dissous lors du frittage.
- Des frittages en phase solide de mélanges contenant des poudres de fontes hypereutectiques ont été effectués. La microstructure après frittage affiche des régions de graphite nodulaire entièrement localisées à l'intérieur des grains de poudre (aucun graphite interparticulaire n'est présent), ce qui permet l'atteinte d'une résistance mécanique supérieure.

- Des guides de soupape faits d'un mélange de poudres contenant des poudres de fontes hypereutectiques ont été développés et frittés dans des conditions industrielles. Les propriétés des pièces atteignent toutes les valeurs minimales requises pour que le mélange soit considéré comme un candidat pour la mise en marché. De plus, les propriétés tribologiques de ces pièces sont supérieures à celles de deux alliages de guides de soupape disponibles commercialement.
- Des poudres de fontes ayant des chimies très différentes ont été atomisées au cours de ce projet de doctorat. Certaines d'entre elles ont été utilisées plus que d'autres et ont donné des résultats nouveaux. Par contre, plusieurs autres applications restent encore à explorer pour lesquelles les poudres de fonte pourraient fournir des propriétés uniques et/ou améliorées. Dans cette optique, une demande de brevet a été déposée concernant de nouvelles chimies de poudres de fonte; la demande est disponible à l'annexe B de cette thèse.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Pribulova and P. Futas, “Cast iron production and its impact on the environment BT - 14th International Multidisciplinary Scientific Geoconference and EXPO, SGEM 2014, June 17, 2014 - June 26, 2014,” 2014, vol. 1, no. 5, pp. 121–128.
- [2] J. R. Davis and A. S. M. I. H. Committee, *ASM Specialty Handbook: Cast Irons*. ASM International, 1996.
- [3] SorelMetal, *Fonte à graphite sphéroïdal (fonte GS) : condensé pour les ingénieurs de projets*, 10e ed. Montréal, Québec, Canada: Rio Tinto Fer & Titane Inc. Consulté le 15 juin 2011, tiré de <http://www.sorelmetal.com/fr/publi/Deddi/Deddi-Fr.pdf>, 1990.
- [4] R. M. German, *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*. Princeton, 2005.
- [5] A. Salak, H. Danninger, and M. Selecka, *Machinability of Powder Metallurgy Steels*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2005.
- [6] A. Bourdon, “Développement d’un procédé de densification basé sur des poudres de fonte,” Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada, 2007.
- [7] J. Campbell, *Complete casting handbook: metal casting processes, metallurgy, techniques and design ; John Campbell*, vol. 1st. Oxford, UK: Elsevier, 2011.
- [8] D. Thomas and S. Gilbert, “Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing - A Literature Review and Discussion,” 2014.
- [9] L. Yao, S. Cockcroft, C. Reilly, and J. Zhu, “Factors affecting the nucleation kinetics of microporosity formation in aluminum alloy A356,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 1004–1016, 2012.
- [10] L. Liu, A. M. Samuel, and F. H. Samuel, “Influence of oxides on porosity formation in Sr-treated Al-Si casting alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1255–1267, Mar. 2003.
- [11] J. Zeng, D. Li, M. Kang, H. He, and Z. Hu, “Nanostructure of aluminum oxide inclusion and formation of hydrogen bubbles in molten aluminum,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 10, pp. 6948–6952, 2013.

- [12] J. Campbell, "The origin of Griffith cracks," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 42, no. 6, pp. 1091–1097, 2011.
- [13] J. Campbell, "The consolidation of metals: the origin of bifilms," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 96–106, 2016.
- [14] J. Campbell, "Entrainment defects," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 127–145, 2006.
- [15] A. K. M. B. Rashid and J. Campbell, "Oxide defects in a vacuum investment-cast ni-based turbine blade," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35, no. 7, pp. 2063–2071, 2004.
- [16] M. A. El-Sayed, H. A. G. Salem, A. Y. Kandeil, and W. D. Griffiths, "Effect of Holding Time Before Solidification on Double-oxide Film Defects and Mechanical Properties of Aluminum Alloys," *Metall. Mater. Trans. B (Process Metall. Mater. Process. Sci.)*, vol. 42, no. 6, pp. 1104–1109, Dec. 2011.
- [17] G. Eisaabadi Bozchaloei, N. Varahram, P. Davami, and S. K. Kim, "Effect of oxide bifilms on the mechanical properties of cast Al-7Si-0.3Mg alloy and the roll of runner height after filter on their formation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 548, pp. 99–105, 2012.
- [18] S. M. Miresmaeili, J. Campbell, S. G. Shabestari, and S. M. A. Boutorabi, "Precipitation of Sr-rich intermetallic particles and their influence on pore formation in Sr-modified A356 alloy," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 2341–2349, 2005.
- [19] J. Campbell and M. Tiryakioglu, "Bifilm defects in Ni-based alloy castings," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 43, no. 4, pp. 902–914, 2012.
- [20] K. Liu, X. Cao, and X.-G. Chen, "Effects of Iron-Rich Intermetallics on Tensile Deformation of Al-Cu 206 Cast Alloys," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 1566–1575, 2015.
- [21] D. N. Miller, L. Lu, and A. K. Dahle, "The role of oxides in the formation of primary iron intermetallics in an Al-11.6Si-0.37Mg alloy," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 873–878, 2006.
- [22] M. Asadian Nozari, R. Taghiabadi, M. Karimzadeh, and M. H. Ghoncheh, "Investigation

- on beneficial effects of beryllium on entrained oxide films, mechanical properties and casting reliability of Fe-rich Al-Si cast alloy,” *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 31, no. 4, pp. 506–512, 2015.
- [23] J. Campbell, “A Hypothesis for Cast Iron Microstructures,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 40, no. 6, pp. 786–801, 2009.
- [24] J. C. Fisher, “The Fracture of Liquids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 11, p. 1062, 1948.
- [25] K. E. Tynelius, “A parametric study of the evolution of microporosity in aluminum-silicon foundry alloys,” Drexel University, Ann Arbor, 1992.
- [26] D. Dispinar and J. Campbell, “Critical assessment of reduced pressure test. Part 1: Porosity phenomena,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 280–286, 2004.
- [27] D. Dispinar and J. Campbell, “Critical assessment of reduced pressure test. Part 2: Quantification,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 287–294, 2004.
- [28] D. Dispinar and J. Campbell, “Use of bifilm index as an assessment of liquid metal quality,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 5–17, Jan. 2006.
- [29] D. Dispinar, “Determination of Metal Quality of Aluminium and Its Alloys,” University of Birmingham (United Kingdom), Ann Arbor, 2005.
- [30] D. Dispinar, S. Akhtar, A. Nordmark, M. Di Sabatino, and L. Arnberg, “Degassing, hydrogen and porosity phenomena in A356,” *Mater. Sci. & Eng. A (Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.)*, vol. 527, no. 16–17, pp. 3719–3725, Jun. 2010.
- [31] S. Fox and J. Campbell, “Visualisation of oxide film defects during solidification of aluminium alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 43, no. 10, pp. 881–886, Oct. 2000.
- [32] R. W. K. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia, *Steels : microstructure and properties*, 2nd ed. E. Arnold ;co-published in the Americas by Halsted Press, 1995.
- [33] J. Campbell, “Hoyt memorial lecture - Stop pouring, start casting,” *Int. J. Met.*, vol. 6, no. 3, pp. 7–18, 2012.
- [34] J. Campbell, “Cavitation during superplastic forming,” *Materials (Basel)*, vol. 4, no. 7, pp. 1271–1286, 2011.

- [35] J. Campbell, "Cavitation in liquid and solid metals: Role of bifilms," *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 31, no. 5, pp. 565–572, 2015.
- [36] F. Zhang and D. P. Field, "Characterization of Creep-Damaged Grain Boundaries of Alloy 617," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 11, pp. 4927–4936, 2013.
- [37] R. Wu and R. Sandstrom, "Creep cavity nucleation and growth in 12Cr-Mo-V steel," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 6, pp. 579–588, 1995.
- [38] G. E. Fuchs and M. A. Kaplan, "Investigation of Oxide Bifilms in Investment Cast Superalloy IN100: Part I. Mechanical Properties," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 2346–2361, 2016.
- [39] M. A. Kaplan and G. E. Fuchs, "Investigation of Oxide Bifilms in Investment Cast Superalloy IN100: Part II. Characterization," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 2362–2375, 2016.
- [40] J. Campbell, "Letter to the Editor," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 8, pp. 3803–3805, 2016.
- [41] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes : Properties, Processing and Applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [42] C. S. Barrett, *Structure of metals : crystallographic methods, principles, and data*, 1st ed. New York ; London: McGraw-Hill, 1943.
- [43] D. D. Double and A. Hellawell, "GROWTH STRUCTURE OF VARIOUS FORMS OF GRAPHITE," in *Proc of the Int Symp on the Metall of Cast Iron, 2nd*, 1975, pp. 509–528.
- [44] ASM handbook, "Cast Irons," in *Inspection and Analysis of Cast Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 285–391.
- [45] ASM handbook, "Cast Irons," in *Metallurgy and Properties of Gray Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 32–53.
- [46] L. Wojnar, K. J. Kurzydłowski, and J. Szala, "Quantitative Image Analysis, Metallography and Microstructures," in *ASM Handbook, Vol.9, A*. International, Ed. 2004, pp. 403–427.
- [47] B. Dhindaw and J. D. Verhoeven, "NODULAR GRAPHITE FORMATION IN VACUUM MELTED HIGH PURITY Fe-C-Si ALLOYS," *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*,

- vol. 11 A, no. 6, pp. 1049–1057, 1980.
- [48] ASM handbook, “Cast Irons,” in *Classification and Basic Metallurgy of Cast Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 3–15.
 - [49] J. Qing, V. L. Richards, and D. C. Van Aken, “Examination of Spheroidal Graphite Growth and Austenite Solidification in Ductile Iron,” *Metall. Mater. Trans. A*, pp. 1–17, 2016.
 - [50] ASM handbook, “Cast Irons,” in *Metallurgy and Properties of Ductile Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 54–79.
 - [51] J. R. Davis, Ed., *Metals Handbook desk edition*, 2nd ed. CRC Press, 1998.
 - [52] ASM handbook, “Cast Irons,” in *Foundry Practice for Cast Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 133–154.
 - [53] ASM handbook, “Cast Irons,” in *Metallurgy and Properties of Compacted Graphite Iron*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 80–93.
 - [54] D. Holmgren, R. Kallbom, and I. L. Svensson, “Influences of the graphite growth direction on the thermal conductivity of cast iron,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 268–275, 2007.
 - [55] C. Chuang, D. Singh, P. Kenesei, J. Almer, J. Hryn, and R. Huff, “3D quantitative analysis of graphite morphology in high strength cast iron by high-energy X-ray tomography,” *Scr. Mater.*, vol. 106, pp. 5–8, 2015.
 - [56] R. Elliott, *Cast iron technology*. London ; Toronto: Butterworths, 1988.
 - [57] J. S. Park and J. D. Verhoeven, “Transitions between type A flake, type D flake, and coral graphite eutectic structures in cast irons,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 27 A, no. 9, pp. 2740–2753, 1996.
 - [58] C. R. Loper Jr. and J. Park, “Mechanism of Widmanstatten graphite formation in flake graphite cast irons,” 2003, vol. 16, no. 1–3, pp. 59–64.
 - [59] G. M. Goodrich, “Cast Iron Microstructure Anomalies and their Causes,” *Am. Foundrymen’s Soc.*, pp. 669–683, 1997.

- [60] R. Ghergu, L. Magnusson Aberg, and J. Lacaze, "A possible mechanism for the formation of exploded graphite in nodular cast irons," in *6th International Conference on Solidification and Gravity September 2, 2013 - September 5, 2013*, 2014, vol. 790–791, pp. 435–440.
- [61] ASM handbook, "Cast Irons," in *Metallurgy and Properties of Malleable Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 94–106.
- [62] S. Banerjee, "Kinetics of first stage graphitization in untreated, sulphur treated, and magnesium treated irons," *Iron Steel Inst. -- J.*, vol. 206, no. Part 3, pp. 278–282, 1968.
- [63] J. Fargues, "La fonte malléable traitée au magnésium et au cérium," Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris), Paris, 1978.
- [64] A. Remy and J. P. Houssiere, "Contribution to the Study of Malleable Cast-iron Treated with Magnesium. Title of translation:CONTRIBUTION A L'ETUDE DES FONTES MALLEABLES TRAITEES AU MAGNESIUM," *Mater. Tech.*, vol. 69, no. 6–7, pp. 199–204, 1981.
- [65] S. R. Salgia and S. Banerjee, "THE EFFECT OF MAGNESIUM LOSS AND ANNEALING ATMOSPHERE ON THE FIRST STAGE GRAPHITIZATION IN WHITE CAST IRONS," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 22, no. 2, pp. 25–28, 1969.
- [66] A. Velichko, C. Holzapfel, A. Siefers, K. Schladitz, and F. Mucklich, "Unambiguous classification of complex microstructures by their three-dimensional parameters applied to graphite in cast iron," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 9, pp. 1981–1990, 2008.
- [67] A. Velichko, C. Holzapfel, and F. Mucklich, "3D characterization of graphite morphologies in cast iron," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 9, no. 1–2, pp. 39–45, 2007.
- [68] I. Kay, "What is inoculation?," *Mod. Cast.*, vol. 94, no. 1, pp. 46–47, 2004.
- [69] J.-C. Margerie, "Élaboration des fontes (hormis les fontes malléables)," in *Mise en forme des métaux et fonderie*, vol. M760, Paris: Technique de l'ingénieur, 1995, pp. 1–18.
- [70] Y. S. Lerner and G. V Panteleev, "Magnesium Treatments in Ductile Iron Production - Part 1," *Foundry Manag. Technol.*, vol. 130, no. 12, p. 25, 2002.
- [71] Y. S. Lerner, "Magnesium Treatments in Ductile Iron Production - Part 2," *Foundry*

- Manag. Technol.*, vol. 131, no. 2, pp. 24–29, 2003.
- [72] C. R. Loper Jr., R. W. Heine, C. C. Wang, and L. Janowski, “Fading of Magnesium Treatment in Ductile Cast Irons,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, vol. 84, pp. 203–214, 1976.
 - [73] N. Tsutsumi, M. Imamura, and Y. Sakuma, “Analysis of the Fading Phenomena of Spheroidal Graphite in Magnesium Treated Iron Melt with Image Analyzing Computer,” *Rep. Cast. Res. Lab. Waseda Univ.*, no. 30, pp. 39–53, 1979.
 - [74] J. F. Janowak and C. R. Loper, “Process Variable Effects on Magnesium and Nodularity Fade in Molten Nodular Iron,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, vol. 79, pp. 594–599, 1971.
 - [75] R. S. Lee, “Extended Holding of Treated Nodular Iron,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, vol. 79, pp. 433–444, 1971.
 - [76] ASM handbook, “Cast Irons,” in *Solidification Characteristics of Cast Irons*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, pp. 16–31.
 - [77] C. R. Loper, “Inoculation of cast iron - Summary of current understanding,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, vol. 107, pp. 523–528, 1999.
 - [78] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.
 - [79] T. Benecke, S. Venkateswaran, W. D. Schubert, and B. Lux, “Investigation of the influence of silicon carbide in the production of ductile cast iron,” *Foundryman*, vol. 87, no. pt 10, pp. 355–360, 1994.
 - [80] C. R. Loper Jr, “Inoculation of cast iron,” vol. 124, no. 9, p. 4pp, 1996.
 - [81] T. Skaland, O. Grong, and T. Grong, “A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron. I. Inoculation Mechanisms,” *Metall. Trans. A (Physical Metall. Mater. Sci.)*, vol. 24A, no. 10, pp. 2321–2345, 1993.
 - [82] T. Kusakawa, S. Okimoto, K. Kobayashi, K. Ide, and H. Okita, “Inoculation Effects of Rare Earth Metals and Rare Earth Oxides to Spheroidal Graphite Cast Iron,” *Rep. Cast. Res. Lab. Waseda Univ.*, no. 39, pp. 25–32, 1988.
 - [83] J. K. Solberg and M. I. Onsoien, “Nuclei for Heterogeneous formation of Graphite

- Spheroids in Ductile Cast Iron,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 10, pp. 1238–1242, 2001.
- [84] M. H. Jacobs, T. J. Law, D. A. Melford, and M. J. Stowell, “Basic Processes Controlling the Nucleation of Graphite Nodules in Chill Cast Iron,” *Met. Technol.*, vol. 1, no. Part 2, pp. 490–500, 1974.
- [85] J. F. Wallace, “EFFECTS OF MINOR ELEMENTS ON THE STRUCTURE OF CAST IRONS,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, vol. 83, pp. 363–378, 1975.
- [86] A. Sommerfeld and B. Tonn, “Theory of graphite nucleation in lamellar graphite cast iron,” 2009, pp. 39–47.
- [87] G. X. Sun, C. R. Loper Jr., and D. P. I. L. U. S. A. Afs, “Titanium Carbonitrides in Cast Irons,” in *Transactions of the American Foundrymen’s Society, Proceedings of the Eighty-seventh Annual Meeting.*, 1983, vol. 91, pp. 639–646.
- [88] H. Nakae and Y. Igarashi, “Influence of Sulfur on Heterogeneous Nucleus of Spheroidal Graphite,” *Mater. Trans.*, vol. 43, no. 11, pp. 2826–2831, 2002.
- [89] M. Chisamera, I. Riposan, and M. Barstow, “S-Inoculation of Mg-Treated Cast Iron to Obtain CG Cast Iron and Improve Graphite Nucleation in DI,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, no. 104, p. 581, 1996.
- [90] M. H. Jacobs, T. J. Law, D. A. Melford, and M. J. Stowell, “Identification of Heterogeneous Nuclei for Graphite Spheroids in Chill-Cast Iron,” *Met. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 98–108, 1976.
- [91] M. I. Onsoien, O. Grong, T. Skaland, and S. O. Olsen, “Effects of Rare Earth Metals on Microstructure Evolution in Ductile Iron,” *Trans. Am. Foundrymen’s Soc.*, vol. 105, pp. 147–153, 1997.
- [92] M. I. Onsoien, O. Grong, T. Skaland, and K. Jorgensen, “Mechanisms of Graphite Formation in Ductile Cast Iron containing Rare Earth Metals,” *Mater. Sci. Technol. London*, vol. 15, no. 3, pp. 253–260, 1999.
- [93] H. Fredriksson, “INOCULATION OF IRON-BASE ALLOYS,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 65, no. 1, pp. 137–144, 1984.

- [94] E. A. Feest, G. McHugh, D. O. Morton, L. S. Welch, I. A. Cook, A. M. Metals Soc, and L. Metals Technology Group, "INOCULATION OF GREY CAST IRON," in *Solidification Technology in the Foundry and Cast House, Proceedings of an International Conference.*, 1983, pp. 232–239.
- [95] W. Patterson and D. Ammann, "Contribution to crystallization of flake iron graphite eutectic in cast iron (Beitrag zur Kristallisation des lamellaren Eisen-Graphit-Eutektikums in Gusseisen)," *Giesserei (Technisch-Wissenschaftliche Beihefte)*, no. 23, pp. 1247–1275, 1959.
- [96] D. M. Stefanescu, *Science and engineering of casting solidification*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
- [97] D. M. Stefanescu, "Solidification and modeling of cast iron-A short history of the defining moments," *Mater. Sci. & Eng. A (Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.)*, vol. 413–414, pp. 322–333, 2005.
- [98] ASM, *Casting*, vol. 15. Materials Park, Ohio: ASM International, 1998.
- [99] R. W. Heine and J. C. Loper, "ON DENTRITES AND EUTECTIC CELLS IN GRAY IRON," vol. 77, no. Compendex, pp. 185–191, 1969.
- [100] B. Lux, F. Mollard, and I. Minkoff, "ON THE FORMATION OF ENVELOPES AROUND GRAPHITE IN CAST IRON," no. Compendex, pp. 371–403, 1975.
- [101] K. D. Millis, "Invention of ductile iron...in Millis' own words," *Mod. Cast.*, vol. 88, no. 10, p. 41, 1998.
- [102] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science An Introduction*. Berlin, 2003.
- [103] D. D. Double and A. Hellawell, "STRUCTURE OF FLAKE GRAPHITE IN NI-C EUTECTIC ALLOY," vol. 17, no. 8, pp. 1071–1083, 1969.
- [104] J. H. Warner, M. H. Rummeli, T. Gemming, B. Buchner, and G. A. D. Briggs, "Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 9, no. Compendex, pp. 102–106, 2009.
- [105] S. E. Franklin and R. A. Stark, "Application of secondary ion mass spectrometry to study

- of graphite morphology in cast iron,” *Met. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 187–200, Apr. 1984.
- [106] W. C. Johnson and H. B. Smartt, “ROLE OF INTERPHASE BOUNDARY ADSORPTION IN THE FORMATION OF SPHEROIDAL GRAPHITE IN CAST IRON,” *Metall. Trans. A (Physical Metall. Mater. Sci.)*, vol. 8 A, no. 4, pp. 553–565, 1977.
- [107] D. D. Double and A. Hellawell, “Nucleation and growth of graphite - the modification of cast iron,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 2435–2442, 1995.
- [108] D. M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, and R. Suarez, “On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts,” *Acta Mater.*, vol. 107, pp. 102–126, Apr. 2016.
- [109] H. M. Muhmond and H. Fredriksson, “Relationship Between the Trace Elements and Graphite Growth Morphologies in Cast Iron,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 13, pp. 6187–6199, 2014.
- [110] O. V Yazyev and S. G. Louie, “Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 19, p. 195420, May 2010.
- [111] E. Selcuk and D. H. Kirkwood, “Surface Energies of Liquid Cast Irons containing Magnesium and Cerium,” *J. Iron Steel Inst.*, vol. 211, pp. 134–140, 1973.
- [112] J. P. Sadocha and J. E. Gruzleski, “Mechanism of Graphite Spheroid Formation in Pure Fe-C-Si Alloys,” *GEC J. Sci. Technol.*, pp. 443–459, 1975.
- [113] J. Keverian, H. F. Taylor, and J. Wulff, “Experiments on spherulite formation in cast iron,” *Am. Foundrym.*, vol. 23, no. 6, pp. 85–91, 1953.
- [114] J. E. Gruzleski, “On the growth of spherulitic graphite in nodular cast iron,” *Carbon N. Y.*, vol. 13, no. 3, pp. 167–173, 1975.
- [115] H. Morrogh and W. J. Williams, “Graphite formation in cast irons and in nickel carbon and cobalt carbon alloys,” *Iron Steel Inst. -- J.*, vol. 155, no. 3, pp. 321–371, 1947.
- [116] I. Minkoff and W. C. Nixon, “Scanning electron microscopy of graphite growth in iron and nickel alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 13, pp. 4848–4855, 1966.
- [117] D. D. Double and A. Hellawell, “Cone-Helix Growth Forms of Graphite,” *Acta Metall.*, vol. 22, no. 4, pp. 481–487, 1974.

- [118] K. Gruetteri and B. Marincek, "Influence of surface tension on graphite formation in cast iron," *Engineer*, vol. 198, no. 5162, pp. 914–915, 1954.
- [119] A. S. Dimitrov, P. A. Kralchevsky, A. D. Nikolov, H. Noshi, and M. Matsumoto, "Contact angle measurements with sessile drops and bubbles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, no. 1, pp. 279–282, 1991.
- [120] P. Kozakevitch, S. Chatel, G. Urbain, and M. Sage, "Surface stress and thermodynamic activity of sulphur in molten iron carbon sulphur alloys," *Rev. Metall.*, vol. 52, no. 2, pp. 139–160, 1955.
- [121] J. C. Sawyer and J. F. Wallace, "Effect of surface energy on graphite form in gray and ductile irons," *Cast Met. Res. J.*, vol. 5, no. 2, pp. 83–87, 1969.
- [122] R. H. McSwain and C. E. Bates, "Surface and Interfacial Energy Relationships Controlling Graphite Formation in Cast Iron," in *Proc of the Int Symp on the Metall of Cast Iron, 2nd*, 1975, pp. 423–442.
- [123] S. Jung, T. Ishikawa, S. Sekizuka, and H. Nakae, "Effects of sulfur on interfacial energy between Fe-C melt and graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 9–10, pp. 2227–2231, 2005.
- [124] Z. Li, K. Mukai, M. Zeze, and K. C. Mills, "Determination of the surface tension of liquid stainless steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 9, pp. 2191–2195, 2005.
- [125] J. Ekengård, A. Diószegi, and P. G. Jönsson, "A Study of Oxygen Activities Before the Start of Solidification of Cast Irons," *Int. J. Met.*, pp. 1–16, 2016.
- [126] F. Mampaey, D. Habets, F. Seutens, and J. Plessers, "The use of oxygen activity measurement to determine optimal properties of ductile iron during production," *Int. Foundry Res. / Giessereiforsch.*, vol. 60, no. 1, pp. 2–19, 2008.
- [127] F. Mampaey, D. Habets, J. Plessers, and F. Seutens, "On line oxygen activity measurements to determine optimal graphite form during compacted graphite iron production," *Int. J. Met.*, vol. 4, no. 2, pp. 25–43, 2010.
- [128] S. Amini and R. Abbaschian, "Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase," *Carbon N. Y.*, vol. 51, pp. 110–123, Jan. 2013.
- [129] J. P. Monchoux, C. Verdu, G. Thollet, R. Fougères, and A. Reynaud, "Morphological

- Changes of Graphite Spheroids during Heat Treatment of Ductile Cast Irons,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 20, pp. 4355–4362, 2001.
- [130] J. Lacaze, K. Theuwissen, L. Laffont, and M. Véron, “Misorientations in spheroidal graphite: some new insights about spheroidal graphite growth in cast irons,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 117, no. 1, pp. 1–6.
- [131] M. S. Motta, A. Moisala, I. a Kinloch, and a H. Windle, “The role of sulphur in the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition at high temperatures,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 5, pp. 2442–2449, 2008.
- [132] Y. C. Jeong, K. Lee, T. Kim, J. H. Kim, J. Park, Y. S. Cho, S. J. Yang, and C. R. Park, “Partially unzipped carbon nanotubes for high-rate and stable lithium-sulfur batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 3, pp. 819–826, 2016.
- [133] A. M. El-Sawy, I. M. Mosa, D. Su, C. J. Guild, S. Khalid, R. Joesten, J. F. Rusling, and S. L. Suib, “Controlling the Active Sites of Sulfur-Doped Carbon Nanotube-Graphene Nanolobes for Highly Efficient Oxygen Evolution and Reduction Catalysis,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 5, 2016.
- [134] K. Theuwissen, “Etude de l’influence des impuretés et des éléments à l’état de traces sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes,” Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2013.
- [135] K. Theuwissen, M.-C. Lafont, L. Laffont, B. Viguier, and J. Lacaze, “Microstructural characterization of graphite spheroids in ductile iron,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 65, no. 6, pp. 627–631, Dec. 2012.
- [136] K. Theuwissen, L. Laffont, M. Véron, and J. Lacaze, “Crystallography of graphite spheroids in cast iron,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 29, no. 1–2, pp. 12–16, Mar. 2016.
- [137] K. Theuwissen, J. Lacaze, and L. Laffont, “Structure of graphite precipitates in cast iron,” *Carbon N. Y.*, vol. 96, pp. 1120–1128, 2016.
- [138] K. Theuwissen, J. Lacaze, M. Veron, and L. Laffont, “Nano-scale orientation mapping of graphite in cast irons,” *Mater. Charact.*, vol. 95, pp. 187–191, 2014.
- [139] D. D. Saratovkin, “Dendritic crystallization,” no. 2d Ed, New York, NY, United States:

- Consultants Bureau Inc, 1959, p. 126.
- [140] D. Ugarte, “Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation,” *Nature*, vol. 359, no. 6397, pp. 707–709, Oct. 1992.
- [141] E. Dontsova, “Understanding of edge and screw dislocations in nanostructures by modeling and simulations,” University of Minnesota, Ann Arbor, 2013.
- [142] M. Ozawa, H. Goto, M. Kusunoki, and E. Ōsawa, “Continuously Growing Spiral Carbon Nanoparticles as the Intermediates in the Formation of Fullerenes and Nanoonions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 29, pp. 7135–7138, Jul. 2002.
- [143] S. Dimovski and Y. Gogotsi, “Graphite Whiskers, Cones, and Polyhedral Crystals,” in *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, 2006.
- [144] J. Qing, “On the spheroidal graphite growth and the austenite solidification in ductile irons,” Missouri University of Science and Technology, Ann Arbor, 2016.
- [145] G. Alonso, D. M. Stefanescu, P. Larrañaga, and R. Suarez, “Understanding compacted graphite iron solidification through interrupted solidification experiments,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 29, no. 1–2, pp. 2–11, Mar. 2016.
- [146] C. Malleable Founders’ Society, *Malleable iron castings*. Cleveland, Ohio: Malleable Founders Society, 1960.
- [147] J. Burke and W. S. Owen, “Kinetics of first-stage graphitization in iron-carbon-silicon alloys,” *Iron Steel Inst. -- J.*, vol. 176, no. Part 2, pp. 147–155, 1954.
- [148] S. Banerjee and J. C. R. Loper, “Studies on Graphitization of Conventionally and Isothermally Annealed White Cast Irons,” *AFS Cast Met. Res. J.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–10, 1967.
- [149] A. A. Hussein, L. I. El-Menawati, M. A. Kassem, and B. I. Yostos, “First Stage Graphitization of Subcritically Treated White Cast Iron,” in *Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, 1984, no. 34, p. xiii, 552 .
- [150] S. V Bhide and S. Banerjee, “On the Nucleation and Early Stages of Growth of Graphite during First Stage Graphitization,” *A. F. S. Cast Met. Res. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 4–10, 1975.

- [151] K. He, D. V Edmonds, M. J. W. Green, and P. E. Reynolds, “Graphitisation of Medium Carbon Steels,” in *Materials Science and Technology*, 2004, vol. 1, pp. 207–215.
- [152] T. Mega, R. Morimoto, M. Morita, and J. Shimomura, “Auger electron spectroscopy of boron nitride in hot-rolled graphitized steel sheet,” vol. 24, no. 6, pp. 375–379, 1996.
- [153] K. Kubota and S. Yamamoto, “KINETICS OF GRAPHITIZATION OF CEMENTITE,” *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 27, no. 5, pp. 328–340, 1986.
- [154] M. C. Ashton and R. H. Newall, “Kinetics of the isothermal precipitation of graphite in white cast irons,” vol. 7, no. 1, pp. 18–22, 1971.
- [155] J. Fargues and J.-C. Margerie, “Development of New Casting Alloys: Nodular Malleable Cast Iron. Title of translation: VERS LE DEVELOPPEMENT D’UN NOUVEL ALLIAGE DE FONDERIE: LA MALLEABLE A GRAPHITE SPHEROIDAL,” vol. 34, no. 390, pp. 205–221, 1979.
- [156] A. A. Zhukov, “News in Graphitization Theory - Thermodynamics of Graphitizing Iron Alloys,” *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 26, no. 11–12, pp. 849–856, 1984.
- [157] A. Inam, R. Brydson, and D. V Edmonds, “Effect of starting microstructure upon the nucleation sites and distribution of graphite particles during a graphitising anneal of an experimental medium-carbon machining steel,” *Mater. Charact.*, vol. 106, pp. 86–92, Aug. 2015.
- [158] R. L. Snezhnoy and A. A. Zhukov, “FACTORS AFFECTING GRAPHITE SHAPE IN CAST IRON,” no. Compendex, pp. 13–29, 1975.
- [159] K. Akechi, K. Hanawa, and T. Nakagawa, “NODULAR GRAPHITE IN SINTERED PRODUCTS OF CAST IRON SWARF POWDER, Fe-Si-C MIXED POWDERS, AND Ni-C MIXED POWDERS (2) - MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY,” *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 30, no. 1, pp. 29–35, 1983.
- [160] K. Hanawa, F. S. Dai, C. S. Sharma, T. Nakagawa, P. N. J. U. S. A. Metal Powder Industries Federation, and P. N. J. U. S. A. American Powder Metallurgy Inst, “Powder Metallurgy of Cast Iron,” in *Proceedings of the 1984 International Powder Metallurgy Conference. Volume 15: Principles and Processes.*, 1985, vol. 15, pp. 103–118.

- [161] M. Emadi Shaibani, N. Eshraghi, and M. Ghambari, "Sintering of grey cast iron powder recycled via jet milling," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 174–178, 2013.
- [162] M. Yang, Y. Dai, C. Song, and Q. Zhai, "Microstructure evolution of grey cast iron powder by high pressure gas atomization," vol. 210, no. 2, pp. 351–355, 2010.
- [163] O. Oloyede, T. D. Bigg, R. F. Cochrane, and A. M. Mullis, "Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed, rapidly solidified grey cast iron," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 654, pp. 143–150, 2016.
- [164] F. Chagnon, J. Campbell-Tremblay, and M. Moravej, "Properties of various malleable iron powder grades BT - International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2013, September 15, 2013 - September 18, 2013," 2013.
- [165] P. Boilard, "Contributions à la caractérisation et à l'amélioration de l'usinabilité de pièces d'acier élaborées par métallurgie des poudres," Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Ann Arbor, 2009.
- [166] P. Beaulieu, "Développement de nouvelles poudres d'acier à outils pour des applications de résistance à l'usure à haute température," Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Ann Arbor, 2012.
- [167] J. F. Major, "Porosity control and fatigue behavior in A356-T61 aluminum alloy," *AFS Trans.*, vol. 105, pp. 901–906, 1998.
- [168] G. Lasko, M. Apel, A. Carre, U. Weber, and S. Schmauder, "Effect of microstructure and hydrogen pores on the mechanical behavior of an Al7%Si0.3%Mg alloy studied by a combined phase-field and micromechanical approach," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 236–247, 2012.
- [169] T. J. Marrow, J.-Y. Buffiere, P. J. Withers, G. Johnson, and D. Engelberg, "High resolution X-ray tomography of short fatigue crack nucleation in austempered ductile cast iron," *Int. J. Fatigue*, vol. 26, no. 7, pp. 717–725, Jul. 2004.
- [170] Z. Yang, J. Kang, and D. S. Wilkinson, "Characterization of Pore Defects and Fatigue Cracks in Die Cast AM60 Using 3D X-ray Computed Tomography," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 1576–1585, 2015.

- [171] P. D. Lee, A. Chirazi, and D. See, "Modeling microporosity in aluminum–silicon alloys: a review," *J. Light Met.*, vol. 1, no. 1, pp. 15–30, Feb. 2001.
- [172] P. N. Anyalebechi, "Hydrogen-induced gas porosity formation in Al–4.5 wt% Cu–1.4 wt% Mg alloy," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 15, pp. 5342–5353, 2013.
- [173] R. C. Atwood, S. Sridhar, and P. D. Lee, "Equations for nucleation of hydrogen gas pores during solidification of aluminium seven weight percent silicon alloy," *Scr. Mater.*, vol. 41, no. 12, pp. 1255–1259, Nov. 1999.
- [174] W. D. Griffiths and R. Raiszadeh, "Hydrogen, porosity and oxide film defects in liquid Al," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 13, pp. 3402–3407, Jul. 2009.
- [175] D. Dispinar and J. Campbell, "Porosity, hydrogen and bifilm content in Al alloy castings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 10–11, pp. 3860–3865, 2011.
- [176] A. M. Samuel, F. H. Samuel, and H. W. Doty, "Observations on the formation of beta-Al₅FeSi phase in 319 type Al–Si alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 20, pp. 5529–5539, Oct. 1996.
- [177] X. Cao and J. Campbell, "Morphology of beta-Al₅FeSi phase in Al–Si cast alloys," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 5, pp. 1303–1312, 2006.
- [178] B. Puhakka, "Premium quality super duplex stainless steel castings without secondary refining," in *Shape Casting*, John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 79–85.
- [179] B. Puhakka, "Advanced Methoding Concepts for the Gravity Casting of Steel Alloys," in *Shape Casting*, John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 241–248.
- [180] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy. Imaging. III*, vol. Imaging. New York: Springer, 1996.
- [181] C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, "FactSage thermochemical software and databases - recent developments," *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 33, no. 2, pp. 295–311, 2009.
- [182] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, C. Ecob, and D. Wilkinson, "Role of Al, Ti, and Zr in gray iron preconditioning/inoculation," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 18, no. 1, pp. 83–87,

2009.

- [183] A. De Sy, "Oxygen, oxides, superheating and graphite nucleation in cast iron," *Mod. Cast.*, vol. 52, no. 1, pp. 67–78, 1967.
- [184] A. Bandyopadhyay and S. Bose, *Additive manufacturing: edited by Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose*. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- [185] W. E. Frazier, "Metal additive manufacturing: a review," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928, Jun. 2014.
- [186] R. J. Hebert, "Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 1165–1175, 2016.
- [187] T. S. Srivatsan and T. S. Sudarshan, *Additive manufacturing: innovations, advances, and applications ; edited by T.S. Srivatsan and T.S. Sudarshan*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2015.
- [188] J. T. Strauss, "Metal powders for additive manufacturing," in *RAPID 2014 Conference and Exposition, June 9, 2014 - June 12, 2014*, 2014.
- [189] J. Choi and Y. Chang, "Characteristics of laser aided direct metal/material deposition process for tool steel," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 45, no. 4–5, pp. 597–607, 2005.
- [190] A. Cooke and J. Slotwinski, "Properties of Metal Powders for Additive Manufacturing: A Review of the State of the Art of Metal Powder Property Testing," Gaithersburg, 2012.
- [191] H. H. Zhu, J. Y. H. Fuh, and L. Lu, "The influence of powder apparent density on the density in direct laser-sintered metallic parts," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 47, no. 2, pp. 294–298, 2007.
- [192] S. Kumar and V. Selvarajan, "Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 6, pp. 781–785, Jun. 2008.
- [193] J. B. Tong, X. Lu, C. C. Liu, L. N. Wang, and X. H. Qu, "Compact process for the preparation of microfine spherical high-niobium-containing TiAl alloy powders," *JOM*, vol. 67, no. 3, pp. 573–579, Mar. 2015.
- [194] C. Lei, H. Huang, Z. Cheng, S. Tang, and Y. Du, "Fabrication of spherical Fe-based magnetic powders via the in situ de-wetting of the liquid-solid interface," *RSC Adv.*, vol. 6,

- no. 5, pp. 3428–3432, 2016.
- [195] Z. Cheng, C. Lei, H. Huang, S. Tang, and Y. Du, “The formation of ultrafine spherical metal powders using a low wettability strategy of solid–liquid interface,” *Mater. Des.*, vol. 97, pp. 324–330, May 2016.
- [196] F. Persson, A. Eliasson, and P. G. Jonsson, “Oxidation of water atomized metal powders,” *Steel Res. Int.*, vol. 85, no. 12, pp. 1629–1638, 2014.
- [197] A. J. Pinkerton and L. Li, “Effects of powder geometry and composition in coaxial laser deposition of 316L steel for rapid prototyping,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 52, no. 1, pp. 181–184, 2003.
- [198] A. J. Pinkerton and L. Li, “Rapid prototyping using direct laser deposition - The effect of powder atomization type and flowrate,” in *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2003, vol. 217, no. 6, pp. 741–752.
- [199] A. J. Pinkerton and L. Li, “The behaviour of water- and gas-atomised tool steel powders in coaxial laser freeform fabrication,” *Thin Solid Films*, vol. 453–454, pp. 600–605, Apr. 2004.
- [200] A. J. Pinkerton and L. Li, “Multiple-layer laser deposition of steel components using gas- and water-atomised powders: the differences and the mechanisms leading to them,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 247, no. 1–4, pp. 175–181, Jul. 2005.
- [201] A. J. Pinkerton and L. Li, “Direct additive laser manufacturing using gas-and water-atomised H13 tool steel powders,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 25, no. 5–6, pp. 471–479, 2005.
- [202] R. Li, Y. Shi, Z. Wang, L. Wang, J. Liu, and W. Jiang, “Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4350–4356, Apr. 2010.
- [203] E. O. Olakanmi, “Effect of mixing time on the bed density, and microstructure of selective laser sintered (SLS) aluminium powders,” *Mater. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 167–176, 2012.
- [204] H. Irrinki, M. Dexter, B. Barmore, R. Enneti, S. Pasebani, S. Badwe, J. Stitzel, R.

- Malhotra, and S. V. Atre, "Effects of Powder Attributes and Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) Process Conditions on the Densification and Mechanical Properties of 17-4 PH Stainless Steel," *JOM*, vol. 68, no. 3, pp. 860–868, 2016.
- [205] Y. Seki, S. Okamoto, H. Takigawa, and N. Kawai, "Effect of atomization variables on powder characteristics in the high-pressured water atomization process," *Met. Powder Rep.*, vol. 45, no. 1, pp. 38–40, 1990.
- [206] S. Okamoto, T. Sawayama, and Y. Seki, "Kobe steel advances water atomized powders," *Met. Powder Rep.*, vol. 51, no. 3, pp. 28–33, 1996.
- [207] M. Pasupathy, J. M. Martin, I. Iturriza, and F. Castro, "Effect of melt composition and operational parameters on powder characteristics after water atomization," in *World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010, October 10, 2010 - October 14, 2010*, 2010, vol. 1.
- [208] C. T. Schade, T. F. Murphy, and C. Walton, "Development of atomized powders for additive manufacturing," in *World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PM 2014, May 18, 2014 - May 22, 2014*, 2014, pp. 215–226.
- [209] P. A. Kobryn, E. H. Moore, and S. L. Semiatin, "The effect of laser power and traverse speed on microstructure, porosity, and build height in laser-deposited Ti-6Al-4V," *Scr. Mater.*, vol. 43, no. 4, pp. 299–305, Jul. 2000.
- [210] D. F. Susan, J. D. Puskar, J. A. Brooks, and C. V. Robino, "Quantitative characterization of porosity in stainless steel LENS powders and deposits," *Mater. Charact.*, vol. 57, no. 1, pp. 36–43, Jul. 2006.
- [211] M. N. Ahsan, A. J. Pinkerton, R. J. Moat, and J. Shackleton, "A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders," *Mater. Sci. & Eng. A (Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.)*, vol. 528, no. 25–26, pp. 7648–7657, 2011.
- [212] M. N. Ahsan, R. Bradley, and A. J. Pinkerton, "Microcomputed tomography analysis of intralayer porosity generation in laser direct metal deposition and its causes," *J. Laser Appl.*, vol. 23, no. 2, p. 022009 (10 pp.), May 2011.
- [213] S. Tammis-Williams, H. Zhao, F. Leonard, F. Derguti, I. Todd, and P. B. Prangnell, "XCT

- analysis of the influence of melt strategies on defect population in Ti-6Al-4V components manufactured by Selective Electron Beam Melting,” *Mater. Charact.*, vol. 102, pp. 47–61, Apr. 2015.
- [214] G. Sun, R. Zhou, J. Lu, and J. Mazumder, “Evaluation of defect density, microstructure, residual stress, elastic modulus, hardness and strength of laser-deposited AISI 4340 steel,” *Acta Mater.*, vol. 84, pp. 172–189, Feb. 2015.
- [215] R. Cunningham, S. P. Narra, T. Ozturk, J. Beuth, and A. D. Rollett, “Evaluating the Effect of Processing Parameters on Porosity in Electron Beam Melted Ti-6Al-4V via Synchrotron X-ray Microtomography,” *JOM*, vol. 68, no. 3, pp. 765–771, 2016.
- [216] G. K. L. Ng, A. E. W. Jarfors, G. Bi, and H. Y. Zheng, “Porosity formation and gas bubble retention in laser metal deposition,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. & Process.*, vol. 97, no. 3, pp. 641–649, Nov. 2009.
- [217] M. P. I. F. (United States), *Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products*. Princeton, NJ: Metal Powders Industry Federation, 2010.
- [218] C. Schneider, W. Rasband, and K. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, Jul. 2012.
- [219] A. Lawley, *Atomization: the production of metal powders*. Metal Powder Industries Federation, 1992.
- [220] O. S. Nichiporenko, “Shaping of powder particles during the atomization of a melt with water,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (English Transl. Poroshkovaya Metall.)*, vol. 15, no. 9, pp. 665–669, 1976.
- [221] H. A. Schwartz, “Determination of the density of liquid cast iron,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 6, pp. 647–649, 1925.
- [222] Z. Li, M. Zeze, and K. Mukai, “Surface Tension and Wettability of Liquid Fe-16mass%Cr-S Alloy with Alumina,” *Mater. Trans. JIM*, vol. 44, no. 10, pp. 2108–2113, 2003.
- [223] F. Persson, A. Eliasson, and P. G. Jonsson, “Influence of liquid metal properties on water atomised iron powders,” *ISIJ Int.*, vol. 52, no. 12, pp. 2130–2138, 2012.

- [224] B. Bergquist, “New insights into influencing variables of water atomization of iron,” *Powder Metall.*, vol. 42, no. 4, pp. 331–343, 1999.
- [225] T. Iida, R. I. L. Guthrie, and Z. Morita, “EQUATION FOR THE VISCOSITY OF LIQUID METALS,” *Can. Metall. Q.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–5, 1988.
- [226] D. Wang and R. A. Overfelt, “Viscosity estimation model for an oscillating cup viscometer,” in *Proceedings of Conference on Computational Modeling of Materials, Minerals and Metals Processing, September 23, 2001 - September 26, 2001*, 2001, pp. 523–532.
- [227] A. F. Sanin and O. S. Nichiporenko, “Effect of water pressure on the particle shape of powder in atomization. I. Heat exchange in the atomization spray at high energy carrier pressures,” *Sov. powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 27, no. 9, pp. 677–680, 1989.
- [228] E. Klar and J. W. Fesko, “On the Particle Shape of Atomized Metal Powders,” in *National Powder Metallurgy Conference Proceedings*, 1982, vol. 37, pp. 47–66.
- [229] B. H. Rabin, G. R. Smolik, and G. E. Korth, “Characterization of entrapped gases in rapidly solidified powders,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 124, no. 1, pp. 1–7, Apr. 1990.
- [230] J. S. Dunning and R. C. Doan, “Microstructural characteristics and gas content of rapidly solidified powders,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 16, pp. 4268–4272, 1994.
- [231] G. M. Janowski, F. S. Biancaniello, and S. D. Ridder, “Beneficial effects of nitrogen atomization on an austenitic stainless steel,” *Metall. Trans. A*, vol. 23, no. 12, pp. 3263–3272, 1992.
- [232] F. Persson, A. Eliasson, and P. Jönsson, “Prediction of particle size for water atomized metal powders,” *Powder Metall.*, vol. 55, no. 1, pp. 45–53, 2012.
- [233] A. R. Jones, “Fraunhofer Diffraction by Random Irregular Particles,” in *Optical Particle Sizing: Theory and Practice*, G. Gouesbet and G. Gréhan, Eds. Boston, MA: Springer US, 1988, pp. 301–310.
- [234] R. J. Warrick, “Spheroidal Graphite Nuclei in Rare Earth and Magnesium Inoculated Irons,” *Cast Met. Res. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 97–108, 1966.
- [235] S. Lekakh and M. Harris, “Novel approaches to analyze structure of ductile iron,” *Int. J.*

- Met.*, vol. 8, no. 2, pp. 41–49, 2014.
- [236] J. C. Mercier, R. Paton, C. Mascré, and J. C. Margerie, “Inclusions dans les Sphéroïdes de Graphite,” *Fonderie*, no. 277, pp. 191–200, 1969.
- [237] A. Wittmoser, “Sur les ‘germes’ du graphite sphéroïdal,” *Fonderie*, no. 104, pp. 4128–4145, 1954.
- [238] T. Skaland, “Nucleation mechanisms in ductile iron,” in *AFS cast iron inoculation conference*, 2005, pp. 13–30.
- [239] M. Boisvert, D. Christopherson, and G. L’Espérance, “Observation of Nanometric Silicon Oxide Bifilms in a Water-Atomized Hypereutectic Cast Iron Powder,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 47, no. 5, pp. 2971–2978, 2016.
- [240] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed. New York: Springer, 2003.
- [241] N. Swindells and J. D. Avery, “First Stage Graphitisation of White Cast Iron,” in *Proc of the Int Symp on the Metall of Cast Iron*, 2nd, 1975, pp. 221–233.
- [242] M. Boisvert, D. Christopherson, P. Beaulieu, and G. L’Espérance, “Treatment of ferrous melts for the improvement of the sphericity of water atomized powders,” *Mater. Des.*, vol. 116, pp. 644–655, Feb. 2017.
- [243] G. Chen and C. Wang, “Inoculation Mechanism of Rare Earth-Mg Alloy in Molten Cast Iron,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 985–988, 1998.
- [244] D. Turnbull and B. Vonnegut, “Nucleation Catalysis,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 1292–1298, Jun. 1952.
- [245] S. Abbott, “Surfactant Science: Principles in Practice.” 2016.
- [246] K.-F. Nilsson and V. Vokál, “Analysis of ductile cast iron tensile tests to relate ductility variation to casting defects and material microstructure,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 502, no. 1–2, pp. 54–63, Feb. 2009.
- [247] S. Andersson, “Study of Dross in Ductile Cast Iron Main Shafts,” Karlstad University, Sweden, 2015.

- [248] P. White and J. R. Wiese, “For reliable production of ductile iron: Test determines acceptable Mg,” *Mod. Cast.*, vol. 78, no. 10, pp. 39–42, 1988.
- [249] D. R. Poirier and G. H. Geiger, *Transport phenomena in materials processing*. Warrendale, Pa.: Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
- [250] L. S. Darken, “Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition,” *Trans. AIME*, vol. 180, pp. 430–438, 1949.
- [251] H. K. D. H. Bhadeshia, “A commentary on: ‘diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition,’” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 41, no. Compendex, pp. 741–742, 2010.
- [252] R. Krishna, “Diffusing uphill with James Clerk Maxwell and Josef Stefan,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 12, pp. 106–119, May 2016.
- [253] V. D. Divya, U. Ramamurty, and A. Paul, “Interdiffusion and solid solution strengthening in Ni–Co–Pt and Ni–Co–Fe ternary systems,” *Philos. Mag.*, vol. 93, no. 17, pp. 2190–2206, Jun. 2013.
- [254] M. A. Dayananda, “Selected Analyses and Observations in Multicomponent Diffusion,” *Defect Diffus. Forum*, vol. 297–301, pp. 1451–1460, 2010.
- [255] Y. H. Wen, J. V. Lill, S. L. Chen, and J. P. Simmons, “A ternary phase-field model incorporating commercial CALPHAD software and its application to precipitation in superalloys,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 3, pp. 875–885, 2010.

ANNEXE A - TREATMENT OF MELT FOR ATOMIZATION TECHNOLOGY (PATENT APPLICATION NO. 15/295,733)

ABSTRACT

An improved method of manufacturing a powder metal material by water, gas, plasma, or rotating disk atomization is provided. The method includes adding at least one additive to a melted metal material before or during the atomization process. The at least one additive forms a protective gas atmosphere surrounding the melted metal material which is at least three times greater than the volume of melt to be treated. The protective atmosphere prevents introduction or re-introduction of contaminants, such as sulfur (S) and oxygen (O₂), into the material. The atomized particles produced include at least one of the following advantages: median circularity of at least 0.60, median roundness of at least 0.60, less internal pores, less internal oxides, and an increased sphericity of the microstructural phases and/or constituents.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

[0001] This invention relates generally to powder metal materials, and methods of forming powder metal material by water or gas atomization or any other atomization process that requires the material to be atomized to go through the creation of a bath of liquid metal.

2. Related Art

[0002] Powder metal materials can be formed by various processes such as by water atomization, gas atomization, plasma atomization, or rotating disk. Common atomization processes include applying a fluid (water, gas, oil, or plasma) to a melted metal material to form a plurality of particles. During the water atomization process, the cooling rate of the melted metal is much faster than the cooling rate in gas atomization, which leads to the irregularly-shaped particles that are not generally desirable for metal injection molding, thermal spraying, additive manufacturing processes such as selective laser sintering, electron beam melting, three-dimensional printing and other manufacturing techniques wherein more spherical-shaped

particles are preferred. Thus, the powder metal materials formed by water atomization are oftentimes used in typical press and sinter processes. Gas atomization is known to form particles having a more spherical shape. However, gas atomization is three to nine times more expensive than water atomization. Another common problem encountered in most atomized powders is the presence of internal porosities and internal oxides. These defects will negatively impact the mechanical properties of the parts made from the powders.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0003] One aspect of the invention provides an improved method of manufacturing a powder metal material. The method includes adding at least one additive to a melted metal material that will form a protective gaseous atmosphere surrounding the melt. The protective atmosphere acts as a barrier to prevent impurities, such as sulfur (S) and/or oxygen (O₂), from entering or re-entering into the melted metal material; and atomizing the melted metal material after adding at least some of the additive(s) to produce a plurality of particles. The chemical nature of the selected additives(s) in relation with the chemical composition of the alloy to be atomized can produce at least one of these improvements: particles having a circularity median of at least 0.6 and a roundness median of at least 0.6, and/or less internal pores, and/or less internal oxides.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0004] Other advantages of the present invention will be readily appreciated, as the same becomes better understood by reference to the following detailed description when considered in connection with the accompanying drawings wherein:

[0005] Figure 1 is an optical photomicrograph of a comparative water atomized steel powder that contains about 1.3% C and 1.1% Si (FGP1210) without added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) wherein the red arrows point to internal porosities;

[0006] Figure 2 is an optical photomicrograph of a water atomized steel powder that contains about 1.4% C and 1.1% Si (FGP1210Mg, where “FGP” stands for Free Graphite Powder) with added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) according to one example embodiment wherein the red arrows point to fewer and smaller internal porosities compared to those of Figure 1;

[0007] Figure 3 is a backscattered electron micrograph of a comparative water atomized cast iron powder that contains about 4.0% C and 2.3% Si (FGP4025) without added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) wherein one red arrow points to one porosity;

[0008] Figure 4 is a backscattered electron micrograph of a water atomized cast iron powder that contains about 4.1% C and 2.4% Si (FGP4025Mg) with added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) according to one example embodiment wherein porosities were not observed compared to that of Figure 3;

[0009] Figure 5 is a backscattered electron micrograph of a comparative water atomized stainless steel powder (SS304) without added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0010] Figure 6 is a backscattered electron micrograph of a water atomized stainless steel powder (SS304Mg) with added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) according to one example embodiment;

[0011] Figure 7 includes a table listing compositions subject to a water atomization process and evaluated;

[0012] Figure 8 illustrates the circularity frequency distribution of powders having the FGP1210 compositions of Figure 7 that were screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0013] Figure 9 illustrates the roundness frequency distribution of powders having the FGP1210 compositions of Figure 7 that were screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0014] Figure 10 illustrates the circularity frequency distribution of powders having the FGP4025 compositions of Figure 7 that were screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0015] Figure 11 illustrates the roundness frequency distribution of powders having the FGP4025 compositions of Figure 7 that were screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0016] Figure 12 illustrates the circularity frequency distribution of powders having the SS304 compositions of Figure 7 that were screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0017] Figure 13 illustrates the roundness frequency distribution of powders having the SS304 compositions of Figure 7 that were screened at -200 mesh (74 microns and less);

[0018] Figure 14 is a table illustrating numerical data for the circularity of the compositions listed in Figure 7;

[0019] Figure 15 is a table illustrating numerical data for the roundness of the compositions listed in Figure 7.

[0020] Figure 16 is a backscattered electron micrograph of a water atomized stainless steel powder (SS304) without added magnesium screened at -80/+200 mesh (between 177 and 74 microns), wherein the red arrows point to internal porosities;

[0021] Figure 17 is a backscattered electron micrograph of another water atomized stainless steel powder (SS304Mg) with added magnesium screened at -80/+200 mesh (between 177 and 74 microns), wherein one red arrow points to only one smaller internal porosity compared to those of Figure 16;

[0022] Figure 18 is a backscattered electron micrograph of a water atomized cast iron powder (FGP4025) without added magnesium in which many irregular primary graphite nodules precipitated on internal silicon oxides that were introduced in the melt during the pouring step of the atomization process;

[0023] Figure 19 is a backscattered electron micrograph of another water atomized cast iron powder (FGP4025Mg) with added magnesium in which one spherical primary graphite nodule precipitated on a heterogeneous oxide nuclei that contains Mg during the atomization process;

[0024] Figure 20 is a backscattered electron micrograph of a water atomized cast iron powder that contains about 4.0% C and 2.3% Si (FGP4025) without added magnesium wherein graphite nodules which grew in a solid state during a post heat treatment process are present;

[0025] Figure 21 is a photomicrograph of another water atomized cast iron powder (FGP4025Mg) with added magnesium, according to an example embodiment, wherein more spherical graphite nodules compared to those presented in figure 20, which grew in the solid state during a post heat treatment process are present;

[0026] Figure 22 illustrates the circularity frequency distribution of the graphite nodules in powders having the FGP4025 compositions of Figure 7 after heat treatment;

[0027] Figure 23 illustrates the roundness frequency distribution of the graphite nodules in powders having the FGP4025 compositions of Figure 7 after heat treatment;

[0028] Figure 24 is a table illustrating numerical data for the circularity of the graphite nodules that grew in the solid state for two powders for which the compositions are listed in Figure 7;

[0029] Figure 25 is a table illustrating numerical data for the roundness of the graphite nodules that grew in the solid state for two powders for which the compositions are listed in Figure 7;

[0030] Figure 26 is a graph showing the calculated total volume of gas that is obtained per 100 grams of melt as a function of the amount of additives in an example composition of Figure 7;

[0031] Figure 27 is a graph showing EDS spectra that were experimentally acquired on a polished pure iron surface before and after it was exposed to the atmosphere on top of the tundish during the atomization process of the powder that is described in Figure 26;

[0032] Figure 28 is a graph showing the calculated volume of gas generated by a sodium and potassium additive in aluminum at different temperatures (800 and 900 Celsius). The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0033] Figure 29 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in titanium at a temperature of 1800 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0034] Figure 30 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in cobalt at a temperature of 1600 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0035] Figure 31 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in chromium at a temperature of 2000 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0036] Figure 32 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in copper at a temperature of 1200 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0037] Figure 33 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in iron at a temperature of 1650 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0038] Figure 34 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in manganese at a temperature of 1400 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0039] Figure 35 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in nickel at a temperature of 1600 Celsius. The dashed line shows the inferior limit of gas;

[0040] Figure 36 is a graph showing the calculated total volume of gas that is obtained per 100 grams of melt of a complex cobalt alloy at a temperature of 1600 Celsius as a function of the amount of additive (K and Li);

[0041] Figure 37 is a table that presents the additives that will create a protective gas atmosphere for each chemical system (Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, and Cr);

[0042] Figure 38 is a table that presents the additives that will react with the dissolved sulfur for each chemical system (Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, and Cr); and

[0043] Figure 39 is a table that presents the additives that will react with the natural oxides of each chemical system (Al_2O_3 in Al, CuO in Cu, MnO_2 in Mn, NiO in Ni, CoO in Co, Fe_2O_3 in Fe, TiO_2 in Ti, and Cr_2O_3 in Cr).

DETAILED DESCRIPTION OF EXAMPLE EMBODIMENTS

[0044] One aspect of the invention includes an improved method of manufacturing a powder metal material by water or gas atomization or any other atomization process that requires that the material to be atomized goes through the creation of a bath of liquid metal such as plasma atomization or rotating disk atomization, by adding at least one additive to a melted metal material before and/or during the atomization process. The at least one additive forms a protective gas atmosphere surrounding the melted metal material which is at least three times greater than the volume of melt to be treated.

[0045] The at least one additive that is added to the melted materials will create a protective atmosphere that will act as a barrier to prevent impurities, such as sulfur (S) and/or oxygen (O_2) or others, from entering or re-entering into the melted metal material by pushing

them away from the melted material as the protective gas is coming out of the melt. The additive(s) that forms the protective gas atmosphere can also react with the dissolved sulfur in the melt and/or the oxides that were in suspension in the melt before the introduction of the additive(s). Reaction of the additive(s) with the dissolved sulfur in the melt will increase the sphericity of the particles and/or the microstructural phases and constituents. The reaction of the additive(s) with oxides that were in suspension in the melt before the introduction of the additives will lower the amount and size of internal porosities. The reaction of the additive(s) with both oxides and dissolved sulfur that were in the melt before the introduction of the additives will lower the amount and size of internal pores and increase the sphericity of the particles and/or the microstructural phases and constituents. In some cases, reaction between the additive(s) and the dissolved sulfur will also lower the amount and size of internal pores. The particles formed by the improved method are either cleaner, and/or contain less internal pores, and/or are more spherical, and/or include more spherical microstructural constituents and/or phases.

[0046] When water atomization is employed, adding the additive(s) to the melted metal material can increase the sphericity of the atomized particles to a level approaching the sphericity of particles formed by gas atomization, but with reduced costs compared to gas atomization. Adding the additive(s) to the melted metal material can also produce cleaner particles by limiting the formation and the entrainment of new oxides from the surface of the melt and by reacting with those already present in the melt before the introduction of the additive(s). These oxides can form as bifilms where films of oxides are superimposed leaving a weak interface in between the oxide films. The additive(s) can also lower the amount and size of internal porosity, a problem encountered in atomized powders. The additive(s) can also increase the sphericity of microstructural constituents and/or phases formed in the atomized particles and/or during a subsequent heat treatment process. For example, if the atomized particles are formed from a cast iron material, at least 50% of the graphite precipitates formed during the post heat treatment process will have a circularity of at least 0.6 and a roundness of at least 0.6.

[0047] According to one example embodiment, the method begins by melting a base metal material. Many different metal compositions can be used as the base metal material. However, in order to produce enough gas that will act as a protective atmosphere and thus obtain either the desired spherical-shape of the powders and/or more spherical microstructural constituents and/or cleaner particles and /or having less internal pores, the additive(s) must have a

low solubility in the metal material. The base material and the additive(s) should be selected such that when the additive(s) are introduced, the volume of protective gas atmosphere generated is at least three times the volume of melt to be treated. For example, if 0.22 weight percent (wt. %) magnesium is added to a melt having a composition similar to that of FGP4025Mg of Figure 7, the generated volume of gas is calculated to be about 20 times the inferior volume limit.

[0048] The base metal material typically includes at least one of aluminum (Al), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), titanium (Ti), and chromium (Cr). The base material can comprise pure Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, or Cr. Aluminum-rich, copper-rich, manganese-rich, nickel-rich, cobalt-rich, iron-rich, titanium-rich and chromium-rich alloys, or an alloy including at least 50 wt. % of Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, and/or Cr are also well suited for use as the starting base metal material. Mixtures of these base metal materials in different proportions are also well suited for use as the starting material such as, but not limited to, Al-Cu, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Ni-Co, Ni-Cr, Ti-Cu, and Co-Cr alloys. The alloys can also include at least one of the following as alloying elements, as long as they will stay in solution in the melt of the alloy of interest: silver (Ag), boron (B), barium (Ba), beryllium (Be), carbon (C), calcium (Ca), cerium (Ce), gallium (Ga), germanium (Ge) potassium (K), lanthanum (La), lithium (Li), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), nitrogen (N), sodium (Na), niobium (Nb), phosphorus (P), sulfur (S), scandium (Sc), silicon (Si), tin (Sn), strontium (Sr), tantalum (Ta), vanadium (V), tungsten (W), yttrium (Y), zinc (Zn), and zirconium (Zr). According to one example embodiment, to create a gaseous protective atmosphere in an Al-Mg alloy, K and/or Na should be used as an additive and the melt temperature should be selected according to the selected additive(s), see Figure 28. Mg is used as an alloying element in aluminum alloys (the Al-5000 series) and will not generate a protective gas atmosphere.

[0049] However, the starting metal material is not limited to the above-mentioned compositions. Other metal compositions can be used, as long as the additive has a low solubility in the selected material and generates a sufficient amount of protective gas atmosphere. Also, in order for the additive treatment to be effective in changing the shape of the powders and microstructural constituents and/or phases, the additive must react with impurities, such as sulfur present in the melted metal material to reduce the amount of sulfur in solution in the melt and thus increase surface tension. The surface area of high surface tension liquid or solid constituents exposed to the surrounding environment is minimized when the constituents adopt a spherical

shape, which in turn minimizes the surface to volume ratio. Some additives that are used to create the gaseous protective atmosphere will naturally react with the dissolved sulfur in the melt to create more stable compounds and thus increase the surface tension. This is the case for Mg in Fe-rich systems in which solid MgS will precipitate. However, some additives will create a protective atmosphere but will not react with the dissolved sulfur, as is the case with Na in Fe-rich systems. In these situations, a combination of different additives must be used to increase surface tension.

[0050] Sulfur can be used as an alloying element in different chemical systems to create solid sulfides in the atomized powders (known as powders with prealloyed sulfides). These sulfides are often desired to improve machinability of the parts made with these powders. To create more spherical particles that contain prealloyed sulfides, the amount of additive(s) that will create a protective gas atmosphere and that react with the dissolved sulfur to increase the sphericity of the particles and/or microstructural phases and constituents should be increased according the amount of sulfides that are desired. For instance, from calculations it was determined that adding 0.70 wt.% Mg to an Fe-rich alloy that contains 1.4%C, 1.1%Si and 0.50 wt.% S will create about 18 times to inferior limit of gas, will create about 0.90 wt.% sulfides (MgS) and will lower the amount of dissolved sulfur in the melt to increase the sphericity of the particles

[0051] As mentioned above, various different additives could be added to the melted metal material to achieve the increased protective atmosphere and the other advantages mentioned above. The additive(s) selected depends on the composition of the base metal material. For example, at least one additive can include at least one of K, Na, Zn, Mg, Li, Ca, Sr, and Ba. The protective gas atmosphere generated by the additive(s) prevents impurities from entering or re-entering into the melted metal material.

[0052] The additives listed above generate different amounts of protective gas atmosphere, depending on the chemical system in which they are used. Some additives are more suited for some systems than others. For example, in aluminum alloys, K and Na are oftentimes preferred. In copper alloys, K and Na are oftentimes preferred. In manganese alloys, K, Na, Zn, Mg, and Li are oftentimes preferred. In nickel alloys, K and Na are oftentimes preferred. In cobalt alloys, K, Na, Li, and Ca are oftentimes preferred. In iron alloys, K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, and Ca are oftentimes preferred. In titanium alloys, Zn, Mg, Li, Ca, and Ba are oftentimes

preferred. In chromium alloys, K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are oftentimes preferred. Examples are provided in Figure 37.

[0053] In addition to the generation of a protective atmosphere, if more spherical particles and microstructural phases and/or constituents are desired, the additive(s) must react with the dissolved sulfur. Some additives are more effective in some systems than others. According to one embodiment, the same additive can form the protective atmosphere and react with the sulfur. According to another embodiment, an additional additive is added to react with the sulfur present as an impurity and already dissolved in the melted base metal material. This additional additive could contribute to the protective gas atmosphere, but will not necessarily create the protective gas atmosphere, in which case it must be coupled with another additive that can create the protective gas atmosphere.

[0054] When the melted base material is iron-based and includes sulfur as an impurity, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. An example of such a combination of additives in an iron-based material or Fe-rich alloy to create more spherical particle and/or phases and constituents could be a mixture of Na and Ba. Na will create a protective atmosphere and Ba will react with S. When the melted base metal material is a titanium alloy or titanium-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a cobalt alloy or cobalt-based and includes sulfur as an impurity, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a chromium alloy or chromium based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Zn, Mg, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is an aluminum alloy or aluminum-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a nickel alloy or nickel-based and includes sulfur as an impurity, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a copper alloy or copper-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a manganese alloy or manganese-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. Examples are provided in Figure 38.

[0055] According to one specific example embodiment, the metal base material is iron-rich and includes Mg which generates the protective gas and also reacts with the sulfur

impurity. Alternatively, the base metal material is pure iron and the additive is Mg. According to another specific example, the metal base material is iron-rich and the additives include a mixture of K and Ba. The potassium (K) is expected to generate the protective gas atmosphere, and the barium (Ba) is expected to react with the sulfur.

[0056] The protective atmosphere limits the amount of oxides in the atomized particles and will also limit the size and amount of internal porosities. Some additives that are used to create the gaseous protective atmosphere will naturally react with oxides that are in suspension in the melt to create more stable compounds and will also change their morphology during the chemical reaction process, for example a Mg additive in Fe-rich systems that contain Si as an alloying element. In these materials, oxides of SiO_2 that could be in the form of bifilms are in suspension in the melt. One of the reason explaining that smaller amounts of porosities are observed is that Mg is sealing the interfaces of the bifilms as a result of the chemical reaction between Mg and the oxides, creating a stronger interface that cannot be further inflated to form pores. See examples of lower amount of porosities in particles of stainless steel smaller than 177 microns by a Mg treatment in Figures 16 and 17. The self-generated Mg gaseous atmosphere will limit further oxidation of the surface of the melt, which will limit the amount of internal oxides in the particles. However, some additives will create a protective atmosphere but will not react with the oxides in suspension in the melt, as is the case of Zn in Ti-rich systems. In these situations, a combination of different additives must be used to limit the amount and size of internal porosities. For example, at least one additive could be added to generate the protective gas atmosphere that will prevent impurities from entering or re-entering into the melted metal material, and at least one additive could be added to react with the oxides already in the melt but would not necessarily create a protective gas atmosphere. An example of such a combination of additives in a Ti-rich alloy to create more spherical particle and/or phases and constituents having less internal porosities could be a mixture of Zn to create a protective atmosphere and Sr to react with S and with TiO_2 but without participating in the generation of the protective atmosphere.

[0057] In other words, some additives are more effective in some systems than in others, depending on the type of oxides that are formed. As indicated above, if less internal porosities with smaller sizes are desired, the additive(s) must react with the oxides in suspension in the melt. These oxides are also considered impurities in the melted base metal material, for example, Al_2O_3 in an aluminum-based material, or Fe_2O_3 in an iron-based material. When the

melted base metal material is an aluminum alloy or aluminum-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Mg, Li, and Ca. When the melted base metal material is an iron alloy or iron-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a titanium alloy or titanium-based, the preferred additives to react with the oxides include Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a chromium alloy or chromium-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a cobalt alloy or cobalt-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a copper alloy or copper-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a manganese alloy or manganese-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a nickel alloy or nickel-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. Examples are provided in Figure 39.

[0058] In addition, certain additives will successfully generate the protective gas atmosphere, and also react with the sulfur and oxides present as impurities in the melted base metal material. For example, when the melted base metal material is an iron-alloy or iron-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include Zn, Mg, Li, Sr, and Ca. When the melted base metal material is a titanium alloy or titanium-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include Ca and Ba. When the melted base metal material is a chromium alloy or chromium-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K, Na, Zn, Mg, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a cobalt alloy or cobalt-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include Na, Li, and Ca. When the melted base metal material is an aluminum alloy or aluminum-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K and Na. When the melted base metal material is a copper alloy or copper-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K and Na. When the melted base metal material is a manganese alloy or manganese-based,

additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K, Na, Mg, and Li.

[0059] As stated above, the powder metal material can be manufactured by water or gas atomization. Furthermore, some metal materials are less suited for water atomization and other atomization processes such as gas and plasma atomization are preferred. For example, titanium reacts readily with oxygen and can form titanium oxide, a very stable compound, and thus water atomization of titanium alloys is not preferred. Titanium alloy powders are more commonly produced by gas atomization and plasma atomization. In this case, the at least one additive that would be used is, for instance, calcium (Ca) which would also react with the dissolved S. This could provide conditions that will favor more aggressive atomization parameters to lower the size distribution of the powder and improve the yield of small spherical powders. Ca would also react with any residual oxygen that would be present in the process and thus lower the amount and size of internal porosities.

[0060] As alluded to above, the starting base metal material selected oftentimes includes iron in an amount of at least 50.0 wt. %, based on the total weight of the metal material before adding the additive(s). For example, cast iron, highly alloyed cast iron, stainless steel, unalloyed and alloyed steel, tool steel, Maraging steel, or Hadfield steel could be used. According to one example embodiment, the metal material is a steel powder including 1.3 wt. % carbon and 1.1 wt. % silicon. According to another example embodiment, the metal material is a cast iron powder including 4.0 wt. % carbon and 2.3 wt. % silicon. According to another example embodiment, the metal material is a stainless steel powder including 1.2% Mn, 0.30% Si, 0.44% Cu, 0.23% Mo, 17.3% Cr, 9.5% Ni, and other trace elements. As stated above, aluminum alloys (for instance the alloys designated as 2024, 3003, 3004, 6061, 7075, 7475, 5080 and 5082), copper alloys (such as aluminum bronzes, silicon bronzes, and brass), manganese alloys, nickel alloys (for instance the alloy designated as 625), cobalt alloys (such as triballoy and Haynes188), cobalt-chromium alloys (such as CoCrMo alloys and stellite), titanium alloys (for instance the alloys designated as Ti-6Al-4V), chromium alloys (such as the Kh65NVFT alloy) and any hybrid alloys made from these chemical systems can also be used as the starting powder metal material (for instance, alloys designated as Invar, Monel, Chromel, Alnico, and Nitinol60). These examples are not exhaustive and other metal compositions can be used, as long as the at least one additive (potassium (K), sodium (Na), zinc (Zn), magnesium (Mg), lithium (Li),

strontium (Sr), calcium (Ca), and barium (Ba)) has low solubility in the selected material, such that a protective gas atmosphere is formed on top of the melted material to form a total amount of at least three times the initial volume of melt to be treated. Figures 26-36 represent the results of calculations and experiments conducted which show the increased volume of protective gas atmosphere generated when the additive(s) are added to the melted metal material according to example embodiments of the invention. Figure 26 presents a curve of the total volume of gas that is obtained as a function of the amount of additive(s) for an example composition. The additive (here, the additive was a mixture of 90 wt.% Mg and 10 wt.% Na). The alloy is a cast iron material (Fe-rich) that contains 4.0%C, 1.5%Si, 0.02%S and 2.0%Cu. This curve was calculated using the chemical composition of one powder that was water atomized, the amount of additive used in this experiment was 0.11 wt. %, which resulted in about 0.40 liter of protective gas (Mg and Na) for each 100 grams of melt. The dashed line represents the inferior limit of the total amount of gas that should be obtained to provide a protective atmosphere which has a volume that is three times the initial volume of melt to be treated. In this specific example, the calculated amount of gas is about five times the inferior limit.

[0061] Figure 27 presents Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra that were acquired on a polished pure iron surface before and after it was exposed to the gaseous atmosphere on top of the tundish during the atomization process of the powder that is described in Figure 26. This confirms that the additives (in this case Mg and Na) formed a gaseous protective atmosphere that was generated on top of the melt and that these elements deposited on the exposed polished iron surface;

[0062] Figure 28 presents examples of different amounts of gas that can be generated in aluminum alloys for different additives at different temperatures. The base system for calculations is $\text{Al} + 0.02\%\text{S} + 0.02\%\text{Al}_2\text{O}_3$. The dashed line represents the inferior limit of the amount of gas that should be obtained to provide a protective atmosphere which is defined as three times the initial volume of melt to be treated. In these examples, the minimum amount of additive to be added varies according to the nature of the additive and the temperature of the melt. For instance, Na cannot generate enough gas if the melt is at a temperature of about 800 Celsius, regardless of the amount that is added. However, if the temperature of the melt is increased to about 900 Celsius, the minimum amount of Na is about 0.32 wt. % to generate at least three times the initial volume of melt to be treated. For K, the minimum amount is 0.36 wt.

% if the melt is at 800 Celsius, and 0.26 wt. % if the melt is at about 900 Celsius. If a mixture of half Na and half K is used in an aluminum melt at 900 Celsius, the minimum amount of Na + K will be about 0.29 wt. % (0.16 wt. % Na and 0.13 wt. % K). Figure 29 presents examples of the minimum amount of different additives to be added to a titanium melt at 1800 Celsius. For instance, an addition of 0.11 wt. % Ca will provide about the same minimum amount of gas protection as an addition of 0.48 wt. % Zn. Similarly, Figures 30 to 35 present other examples of the minimum amount of different additives in different systems (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, and Ni). Figure 36 presents the calculated minimum amount of additive (K+Li) in a complex cobalt alloy.

[0063] After adding the at least one additive to the melted base metal material, the method next includes atomizing the melted metal material. Gas atomization, water atomization, plasma atomization, or rotating disk atomization can be used. However, water atomization is oftentimes preferred because it is three to nine times less expensive than gas atomization and even less expensive than the other atomization processes. However, for some alloys that are readily oxidized, gas atomization is preferred. An additive treatment before gas atomization could allow improved conditions for atomization such as larger gas pressures and still achieve round particles and could also limit the amount of internal oxides and porosities. In addition, the added additive(s) can increase the sphericity of the water atomized particles, such that the sphericity approaches the sphericity of gas atomized particles.

[0064] The water atomizing step typically includes applying water to the melted metal material at a given pressure. In an example embodiment, the pressure ranges from 2.6 to 7.5 MPa since the atomization was performed with a laboratory scale atomizer and a limited available pressure range. However, other pressure levels can be used depending on the composition and process parameters used. For example, the pressure of the atomizing step could be from about 2 MPa to about 150 MPa and above. An external protective atmosphere or vacuum system can also be used together with the self-generated protective atmosphere describe herein such as, but not limited to: projection of a flow of nitrogen (N₂), or the projection of an argon stream on top of melt. The melt could also be enclosed in a chamber with a vacuum system. These systems can increase the effectiveness of the process.

[0065] During or before the atomization step, the method includes adding the additive(s) to the melted metal material. In other words, the method includes atomizing the melted metal material after adding at least some of the additive(s). As discussed above, the

additive(s) is added in an amount such that the total volume of gas after the introduction of the additive(s) is at least three times the initial volume of the melt to be treated. In one example embodiment, specifically alloy FGP1210Mg of Figure 7, the additive, in this case, Mg, is added in a single operation as lumps of pure Mg in an amount ranging from 0.05 to 1.0 wt. %, for example 0.18 wt. %, based on the total weight of the melted base metal material and the added magnesium. Thus, the resulting atomized powder metal material includes a very low amount of residual magnesium and a total sulfur content similar to the powder without the additive but for which S is now chemically bounded with the additive (as solid precipitates of MgS) and not dissolved in the melt, which leads to a larger surface tension and thus more spherical particles. Thermodynamical calculations showed that the free sulfur content in the Mg-treated powder was more than 10 times lower than that of the non-treated powder, even if the total sulfur content for both powders were similar.

[0066] The additive(s) can be added in a single continuous step, for example up to 1.0 wt. % in a single continuous step, or multiple steps spaced from one another by a period of time, for example three or four steps each including up to 0.2 wt. % of the additive(s). If only one continuous magnesium treatment is applied to the melted base metal material, then the atomization step typically lasts from 10 to 30 minutes. However, the atomization step could be conducted for a longer period of time if atomization of larger melts is conducted. When water atomizing an iron-based material, the additive(s) is typically added before the water atomization process, such that the atomization step occurs after the violent reaction of the additive(s) with liquid iron. The additive(s) can be added in the furnace or in a ladle and they can be in the form of pure metal, or as an alloy or compound including the additive(s). Different techniques that are already available can be used to introduce the additive(s) to the melted metal materials such as, but not limited to, lumps/chunk of the material that contains the additive(s) can be directly deposited on top of the melt, or the usage of the cored wire technique or the usage of the plunger process.

[0067] The atomizing step can also include producing a plurality of particles having a spherical shape. The sphericity of the particles can be calculated by two image analysis indicators, specifically circularity and roundness, according to the following formulas:

[0068]
$$\text{Circularity (C)} = 4\pi \times ([\text{Area}] / [\text{Perimeter}]^2)$$

[0069]
$$\text{Roundness (R)} = 4 \times ([\text{Area}] / (\pi \times [\text{Major axis}]^2)) = 1 / \text{AR}$$

[0070] wherein $AR = [\text{Major axis}] / [\text{Minor axis}]$.

[0071] The image analysis indicators can be calculated using open source software, ImageJ (<http://imagej.nih.gov/ij/>). A sphericity index value of 1.0 indicates a perfect circle.

[0072] When the additive(s) react with the dissolved sulfur, the median of the circularity of the powder metal material formed by the method described above is at least 0.60, and the median of the roundness of the powder metal material formed by the method described above is also at least 0.60. More preferably, the median of the circularity and that of the roundness of the powder metal material formed by the method described is at least 0.64, and even more preferably the median of the circularity and that of the roundness of the powder metal material is at least 0.68.

[0073] As stated above, by adding the additive(s) to the melted metal material (in the case of Mg in Fe-rich alloys), the number of water atomized particles that have a circularity and a roundness value of 0.6 and larger increased by at least 8%, compared to the same water atomized material without the additive(s). The additive(s), for example magnesium, also results in fewer internal oxides, and could seal the interface of residual oxide bifilms present in the melted metal material, which in turn produces cleaner atomized particles having less and smaller internal porosities.

[0074] Figures 1-6 are photomicrographs illustrating the improved sphericity achieved by adding magnesium before or during the water atomization process. Each of the Figures shows Si-alloyed steels, cast iron powders and stainless steels (type 304) that were screened at -200 mesh (74 microns and smaller). The materials shown in Figures 1 and 2 were water atomized and include 1.3 wt. % carbon and 1.1 wt. % silicon. The material of Figure 1 was atomized without the added magnesium, according to an example embodiment of the invention, while the material of Figure 2 was atomized with the added magnesium. The median of the circularity of the inventive powder metal particles shown in Figure 2, with the added magnesium, was calculated to be 0.81. The median of the circularity of the comparative metal particles shown in Figure 1, without the magnesium, was calculated to be 0.71. The median of the roundness of the inventive powder metal particles shown in Figure 2, with the added magnesium, was calculated to be 0.72. The median of the roundness of the comparative metal particles shown in Figure 1, without the magnesium, was calculated to be 0.63. The improvement of the median

of the circularity and that of the roundness were also observed for the other experimentally tested powders, as shown in Figures 14 and 15. In summary, adding at least one additive, for example magnesium that forms a protective atmosphere and reacts with the dissolved sulfur will increase the sphericity (circularity and roundness) of the water atomized particles to a level approaching the sphericity of gas atomized powders.

[0075] After the atomization step, the method can include a post heat treatment process. The heat-treating step can include annealing or another heating process typically applied to powder metal materials. The heat treatment is conducted in an inert or reducing atmosphere, such as but not limited to an atmosphere including nitrogen, argon, and/or hydrogen or vacuum. For example, annealing in a reducing atmosphere after water atomization can reduce surface oxides. The heat treatment step can also include forming microstructural phases and/or constituents in the atomized particles, for example graphite precipitates or nodules, carbides, or nitrides. Other microstructural phases and/or constituents could be present, depending on the composition of the metal material. In one example embodiment, the metal material is a hypereutectic cast iron alloy, and the cementite present in the cast iron alloy transforms into ferrite and spheroidal graphite nodules during the heat treatment step. Spherical carbides should also be formed during the heat treatment of highly alloyed steel.

[0076] The additive(s) can also increase the sphericity of the microstructural constituents and/or phases formed in the atomized particles during post heat treatment. However, rounder phases and/or constituents could be present in the powder metal material directly after atomization and not only after heat treatments. The microstructural phases can include graphite precipitates, carbides, and/or nitrides. Other microstructural phases and/or constituents could be present, depending on the composition of the metal material. Typically, the microstructural constituents and/or phases have a median of the circularity and a median of the roundness of at least 0.6. Also, there is at least 10% more, and preferably at least 15% more constituents and/or phases formed in the magnesium-treated material that have a circularity and a roundness value larger than 0.6 compared to those of the same alloy but without the additive treatment.

[0077] According to one example embodiment, the powder metal material includes iron, such as cast iron, in an amount of at least 50 wt. %, and the atomized particles include graphite precipitates, wherein at least 50% of the graphite precipitates have a circularity and a roundness value of 0.6 and greater. In another embodiment, wherein the metal material is

iron-based, for example alloys FGP4025 and FGP4025Mg of Figure 7, the annealing step includes producing graphite precipitates or nodules, and the graphite precipitates or nodules have a median of the circularity and a median of the roundness of at least 0.6. In one example embodiment, the metal material is a hypereutectic cast iron alloy, and spheroidal graphite nodules are formed during the heat treatment process.

[0078] Figures 20 and 21 are photomicrographs illustrating the improved sphericity of the microstructural phases and/or constituents, specifically graphite nodules, achieved by adding an additive (in this case magnesium) before or during the water atomization process and after heat treatment. Each material is a cast iron powder including about 4.0 wt. % carbon and 2.3 wt. % silicon. However, the material of Figure 20 was atomized without the added magnesium, while the material of Figure 21 was atomized with the added magnesium. The median of the roundness of the graphite nodule shown in Figure 20, without the added magnesium, was calculated to be 0.56. The median of the roundness of the graphite nodule with magnesium shown in Figure 21, was calculated to be 0.73. Other results that show the improved sphericity of the nodules by the additive treatment are presented in Figures 24 and 25.

[0079] If the atomized particles do not comprise the desired particle size or morphology after the atomization process, then the method can include milling the atomized particles. For example, the atomized particles can be milled to change the morphology from spherical to irregular and to improve green strength.

[0080] The added magnesium is also expected to lower the internal porosity of the particles. For instance, Figure 16 presents a large amount of larger internal porosities in a stainless steel powder (SS304, screened at -80 and +200 mesh) without any additive (see the chemistry in Figure 7). However, by adding 0.15 wt. % Mg to the melt, the amount and size of internal porosities in the atomized powders were significantly reduced, as shown in Figure 17. Observation of about 260 particles for each powder (SS304 and SS304Mg) shows that the number of particles that contain internal porosities went from 17% to 8%, thus an improvement of more than 50%. The number of internal oxides was also measured and went from 15% to about 10%, thus an improvement of about 33%.

[0081] As stated above, the self-generated protective atmosphere created after the introduction of the additive(s) will inhibit the oxidation of the surface of the melt and will limit the amount of internal oxides in the powders. Figure 18 shows primary graphite nodules that

precipitated on silicon oxides that were formed during pouring from the crucible to the tundish and were in suspension in the melt prior to the atomization of the FGP4025 powder. In Fe-rich systems that contain a high carbon content, carbon provides a protection against oxidation of the melt in the crucible (because of the high temperature), which prevents the formation of oxides in the crucible. Numerous graphite nodules that grew on these different oxides can be observed in the powder without an additive. By comparison, Figure 19 presents one of the few primary graphite nodules that can be observed in the alloy that was treated with an additive (Mg in the FGP4025Mg alloy of Figure 7). Since the protective atmosphere made of Mg gas limited the oxidation of the melt directly from the crucible and throughout pouring, the amount of oxides that were present in the melt before the introduction of the additive was significantly less than in the melt without the additive. Thus, very few substrates were available for graphite precipitation during the atomization of the FGP4025Mg powder.

[0082] As described above, due to the combined effect of the additive(s) on the generation of a protective atmosphere and the reaction with dissolved sulfur, the atomized particles have a spherical shape, even when produced by water atomization. The median of the circularity and that of the roundness of the atomized particles is at least 0.6. The particle size of the atomized particles can vary. According to one embodiment, the atomized particles have a particle size or diameter of not greater than 2.5 mm. For example, when the FPG4025(Mg) compositions were atomized with a water pressure of 2.6 MPa, particles with a maximum diameter of the order of about 2 mm were obtained. According to another embodiment, the atomized particles have a particle size of not greater than 500 microns. For example, the atomized particles can be screened at -200 mesh (74 microns and less). According to another embodiment, when the SS304(Mg) compositions were atomized with a water pressure of 7.5 MPa, particles with a maximum diameter of the order of about 400 microns were obtained with a median size of about 72 microns. It is also possible to further vary the water pressure and/or to screen the atomized powders to a different size and obtain a size distribution that fits the targeted process including additive manufacturing.

[0083] The powder metal material is typically formed by water or gas atomization. However, another atomization process can be used in various different automotive or non-automotive applications. For example, the atomized particles can be used in typical press and sinter processes. The atomized particles can also be used for metal injection molding,

thermal spraying, and additive manufacturing applications such as three-dimensional printing and selective laser sintering.

EXPERIMENT

[0084] The sphericity, observation of internal porosities and internal oxides of powder metal materials having the compositions shown in the Table of Figure 7 were measured after a water atomization process. Four of the compositions included magnesium added to the melted metal material before the atomization step and three of those were compared to the same material without the added magnesium. For each of these powders, about 15 to 25 kilograms of the raw materials were melted in an induction furnace. A flow of argon was projected on top of the melt throughout the atomization process. Then, the Mg was added as pure Mg for the silicon steel designated as FGP1210Mg and the cast iron designated as FGP4025Mg, as FeSiMg(3.65 wt. %Mg) plus an addition of about 0.01 wt.% Na for the cast iron designated as S4-FGP#1 and as NiMg(15 wt. % Mg) for the stainless steel powder (SS304Mg). The atomization temperature was about 1550 Celsius for the silicon steel, about 1500 Celsius for the cast iron FGP4025Mg, about 1620 Celsius for the cast iron S4-FGP#1 and 1640 Celsius for the stainless steel. The water pressure was 4.5 MPa for the silicon steel, 2.6 MPa for the cast iron FGP4025Mg, 5.0 MPa for the cast iron S4-FGP#1 and 7.5 MPa for the stainless steel. For the four powders treated with Mg, the atomization was completed in about 10 to 20 minutes after the Mg addition. While the above details were performed in laboratory, similar mechanisms and trends will translate to an industrial environment.

[0085] Figure 8 illustrates the circularity frequency distribution of the FGP1210 and the FGP1210Mg powders screened at -200 mesh. Figure 9 illustrates the roundness frequency distribution of the FGP1210 and the FGP1210Mg powders screened at -200 mesh. Figure 10 illustrates the circularity frequency distribution of the FGP4025 and the FGP4025Mg powders screened at -200 mesh. Figure 11 illustrates the roundness frequency distribution of the FGP4025 and the FGP4025Mg powders screened at -200 mesh. Figure 12 illustrates the circularity frequency distribution of the SS304 and the SS304Mg powders screened at -200 mesh. Figure 13 illustrates the roundness frequency distribution of the SS304 and the SS304Mg powders screened at -200 mesh. Figure 14 is a table illustrating numerical data for the circularity of each composition listed in the table of Figure 7. Figure 15 is a table illustrating numerical data

for the roundness of each composition listed in the Table of Figure 7. Since Mg reacted with the dissolved sulfur in all these systems, an improvement of the circularity and roundness is observed for all the powders that were treated with this additive.

[0086] Figure 20 presents graphite nodules which grew in a solid state during a post heat treatment process of the cast iron powder FGP4025 without added Mg. By comparison, Figure 21 presents more spherical graphite nodules which grew in a solid state during a post heat treatment process of the cast iron powder FGP4025Mg (with added Mg). The two powders were treated in the same furnace with the same heat treatment profile. Figure 22 illustrates the circularity frequency distribution of the graphite nodules that grew in the solid state in the cast iron powders FGP4025 and FGP4025Mg. Figure 23 illustrates the roundness frequency distribution of the graphite nodules that grew in the solid state in the cast iron powders FGP4025 and FGP4025Mg. Figure 24 is a table illustrating numerical data for the circularity of the graphite nodules that grew in the solid state in the cast iron powders FGP4025 and FGP4025Mg. Figure 25 is a table illustrating numerical data for the roundness of the graphite nodules that grew in the solid state in the cast iron powders FGP4025 and FGP4025Mg. Since Mg reacted with the dissolved sulfur in the FGP4025Mg powder, an improvement of the circularity and roundness of the graphite nodules that grew in the solid state during a post heat treatment process was observed compared to the graphite nodules present in the powder that was not treated with Mg (FGP4025).

[0087] Figure 16 shows numerous internal porosities in the SS304 without an additive. Figure 17 shows that the amount of internal porosities was lowered compared to those of Figure 16 by the introduction of Mg in the melt before the atomization. Observation of about 260 particles for each powder (SS304 and SS304Mg) shows that the number of particles that contain internal porosities went from 17% to 8%, thus an improvement of more than 50%. The number of internal oxides was also measured and went from 15% to about 10%, thus an improvement of about 33%. Note that the exact values of the improvement of the amount of internal oxides and internal porosities are dependent on the alloy, the atomization process and the process parameters. Figure 18 shows many irregular primary graphite nodules in the cast iron powder FGP4025 (without added magnesium) that precipitated on internal silicon oxides that were introduced in the melt during the pouring step of the atomization process. By comparison, Figure 19 presents one of the few primary graphite nodules that can be observed in the cast iron

powder FGP4025Mg (with added Mg). The protective gas atmosphere of Mg limited the oxidation of the melt directly from the crucible and throughout pouring, and the amount of oxides that were present in the melt before the introduction of the additive was significantly less than in the melt without the additive. This is demonstrated by the very limited amount of substrates available for graphite precipitation during the atomization of the FGP4025Mg powder.

[0088] Figure 27 presents EDS spectra that were experimentally acquired on a polished pure iron surface before and after it was exposed to the atmosphere on top of the tundish after pouring the melt of the powder S4-FGP#1. In this case, the additives were Mg and Na. The spectra of Figure 27 prove that a protective gaseous atmosphere made of Mg and Na was formed on top of the melt. Figure 26 presents the calculated volume of protective gas that was formed for each 100 grams of a melt that has a composition similar to the S4-FGP#1 alloy. The amount of protective gas that was formed for an addition of 0.11 wt.% Mg+Na is about 5 times the inferior volume limit.

[0089] Figures 28 to 35 show the calculated volume of protective gas that is formed for each 100 grams of melt of different pure metals (Al, Ti, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, and Ni) and for different amounts of various additives. These figures indicate that for one particular chemical system, the minimum amount of an additive that must be added to create a protective gas atmosphere varies according to the nature of the additive. For instance, in iron at 1650 Celsius, the minimum amount of Zn to create a protective gas atmosphere made of Zn is about 0.20 wt.%, but the minimum amount of Li to create a protective gas atmosphere made of Li is about 0.06 wt.%. Figures 28 to 35 also show that the minimum amount of one particular additive to create a protective gas atmosphere varies according to the chemical system in which it is used. For instance, in iron at 1650 Celsius the minimum amount of Zn to create a protective gas atmosphere made of Zn is about 0.20 wt.%, but in titanium at 1800 Celsius the minimum amount of Zn to create a protective gas atmosphere made of Zn is about 0.50 wt.%.

[0090] Figure 36 shows the calculated volume of protective gas that is formed for each 100 grams of melt of a complex cobalt alloy than contains various alloying elements (28%Cr, 6%Mo, 0.5%Si, 0.5%Fe, 0.5%Mn, and 0.02%S) and 0.02 wt. % chromium oxides in the melt (Cr_2O_3) at 1600 Celsius. The additive that forms the protective gas atmosphere is a mixture made of 60 wt. % K and 40 wt.% Li. For this system, the minimum amount of additive to create a volume of gas that is at least 3 times the volume of melt to be treated is about 0.025 wt. % K+Li

(0.015 wt. % K and 0.010 wt. % Li). For instance, if 0.10 wt. % K+Li is added, the calculations showed that the volume of the protective gas atmosphere is about 5 times the inferior limit and that the composition of the protective gas is about 66 vol. % K and 27 vol. % Li. Calculations also showed that the additive Li reacted with the dissolved sulfur and the chromium oxides. The examples presented in Figures 26 to 36 are not exhaustive and not inclusive.

[0091] Based on the experiment, when the additive(s) react with the dissolved sulfur, it was concluded that the minimum percentage of particles in bin]0.7-1.0] for the circularity and the roundness is typically 30%. More preferably, the minimum percentage of particles in bin]0.7-1.0] for the circularity and the roundness is 40%. Even more preferably, the minimum percentage of particles in bin]0.7-1.0] for the circularity and the roundness is 50%.

[0092] Based on the experiment, when the additive(s) react with the dissolved sulfur, it was concluded that the minimum percentage of particles in bin]0.8-1.0] for the circularity and the roundness is typically 15%. More preferably, the minimum percentage of particles in bin]0.8-1.0] for the circularity and the roundness is 20%. Even more preferably, the minimum percentage of particles in bin]0.8-1.0] for the circularity and the roundness is 25%.

[0093] Based on the experiment, when the additive(s) react with the dissolved sulfur, it was concluded that for the circularity and roundness, the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.6-1.0] is typically 8% compared to the powder without the additive. More preferably, for the circularity and roundness the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.6-1.0] is 10%. Even more preferably, for the circularity and roundness the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.6-1.0] is 12%.

[0094] Based on the experiment, when the additive(s) react with the dissolved sulfur, it was concluded that for the circularity and roundness, the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.7-1.0] is typically 15% compared to the powder without the additive. More preferably, for the circularity and roundness the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.7-1.0] is 20%. Even more preferably, for the circularity and roundness the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.7-1.0] is 25%.

[0095] Based on the experiment, when the additive(s) react with the dissolved sulfur, it was concluded that for the circularity and roundness, the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.8-1.0] is typically 20% compared to the powder without the additive. More preferably, for the circularity and roundness the minimum relative percentage

increase of particles in bin]0.8-1.0] is 25%. Even more preferably, for the circularity and roundness the minimum relative percentage increase of particles in bin]0.8-1.0] is 30%.

[0096] Based on the experiment, when the additive(s) react with the dissolved sulfur, it was concluded that for both the circularity and roundness, the minimum relative percentage increase of the amount of microstructural phases and/or constituent in bin]0.6-1.0] is typically 10% compared to the microstructural phases and constituents of the powder without the additive. More preferably, the minimum relative percentage increase of the amount of microstructural phases and/or constituent in bin]0.6-1.0] is typically 15%. Even more preferably, the minimum relative percentage increase of the amount of microstructural phases and/or constituent in bin]0.6-1.0] is typically 20%.

[0097] The experiment illustrates that adding magnesium to a Fe-rich melted metal material before or during a water atomization process, an increase of the sphericity of the atomized powder metal material is obtained, compared to the same material without the added magnesium.

[0098] Obviously, many modifications and variations of the present invention are possible in light of the above teachings and may be practiced otherwise than as specifically described while within the scope of the appended claims.

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method of manufacturing a powder metal material, comprising the steps of:
adding at least one additive to a melted base metal material, the at least one additive forming a protective gas atmosphere surrounding the melted metal material which has a volume of at least three times greater than the volume of the melted base metal material to be treated; and
atomizing the melted metal material after adding at least some of the at least one additive to produce a plurality of particles.
2. The method of claim 1, wherein the median circularity of the particles is at least 0.60.
3. The method of claim 1, wherein the median roundness of the particles is at least 0.60.
4. The method of claim 1 further including the step of heat treating the particles after the atomization step to form microstructural constituents or phases, the microstructural constituents or phases have a median circularity of at least 0.60 and a median roundness of at least 0.60.
5. The method of claim 4, wherein the metal material is an iron-based material, the at least one additive includes magnesium, the microstructural constituents or phases are graphite precipitates and/or carbides and/or nitrides, and the phases and/or constituents have a median circularity of at least 0.60 and a median roundness of at least 0.60.
6. The method of claim 1, wherein the atomizing step includes water atomizing, gas atomizing, plasma atomizing, or rotating disk atomizing.

7. The method of claim 6, wherein the atomizing step includes water atomizing, and the water atomizing step includes applying water at a pressure of 2 MPa to 150 MPa and above to the melted metal material.

8. The method of claim 1, wherein the base metal material includes at least one of aluminum (Al), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), titanium (Ti), and chromium (Cr); and the base metal material optionally contains at least one alloying element selected from the group consisting of silver (Ag), boron (B), barium (Ba), beryllium (Be), carbon (C), calcium (Ca), cerium (Ce), gallium (Ga), germanium (Ge), potassium (K), lanthanum (La), lithium (Li), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), nitrogen (N), sodium (Na), niobium (Nb), phosphorus (P), sulfur (S), scandium (Sc), silicon (Si), tin (Sn), strontium (Sr), tantalum (Ta), vanadium (V), tungsten (W), yttrium (Y), zinc (Zn), and zirconium (Zr).

9. The method of claim 8, wherein the at least one additive added to the base metal material includes at least one of: K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba.

10. The method of claim 8, wherein the base metal material is an iron-based material, and the at least one additive forming the protective gas atmosphere includes at least one of: K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, and Ca.

11. The method of claim 8, wherein the base metal material is iron-based and includes sulfur present as an impurity, and the at least one additive includes at least one of Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba to react with the sulfur.

12. The method of claim 8, wherein the base metal material is iron-based and includes at least one oxide present as an impurity, and the at least one additive includes at least one of K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba to react with the at least one oxide.

13. The method of claim 8, wherein the base metal material is iron-based and includes sulfur and at least one oxide present as impurities; the at least one additive forming the protective

gas atmosphere includes at least one of Zn, Mg, Li, Sr, and Ca; and the at least one additive also reacts with the sulfur and the at least one oxide.

14. The method of claim 8, wherein the base metal material is an aluminum alloy and includes sulfur and/or at least one oxide present as impurities; the at least one additive forming the protective gas atmosphere includes at least one of: K and Na; and the at least one additive includes at least one of K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba to react with the sulfur, and/or the at least one additive includes at least one of K, Na, Mg, Li, Ca to react with the at least one oxide.

15. The method of claim 8, wherein the base metal material is titanium-based and includes sulfur and/or at least one oxide present as impurities; and the at least one additive forming the protective gas atmosphere includes at least one of: Zn, Mg, Li, Ca and Ba; and the at least one additive includes at least one of K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba to react with the sulfur, and/or the at least one additive includes at least one of Sr, Ca, and Ba to react with the at least one oxide.

16. The method of claim 8, wherein the base metal material is a cobalt alloy and includes sulfur and/or at least one oxide present as impurities; the at least one additive forming the protective gas atmosphere includes at least one of: K, Na, Li and Ca; and the at least one additive includes at least one of Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba to react with the sulfur, and/or the at least one additive includes at least one of K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, Ba to react with the at least one oxide.

17. The method of claim 8, wherein the base metal material is a chromium alloy and includes sulfur and/or at least one oxide present as impurities; the at least one additive forming the protective gas atmosphere includes at least one of: K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca and Ba; and the at least one additive includes at least one of K, Na, Zn, Mg, Sr, Ca, and Ba to react with the sulfur, and/or the at least one additive includes at least one of K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba to react with the at least one oxide.

18. The method of claim 8, wherein the at least one additive includes Mg.

19. A water atomized powder metal material, comprising:
a plurality of atomized particles formed from a base metal material and at least one additive, wherein the atomized particles have a median circularity of at least 0.60 and a median roundness of at least 0.60.

20. The powder metal material of claim 19, wherein the base metal material includes at least one of aluminum (Al), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), titanium (Ti), and chromium (Cr); and the base metal material optionally contains at least one alloying element selected from the group consisting of silver (Ag), boron (B), barium (Ba), beryllium (Be), carbon (C), calcium (Ca), cerium (Ce), gallium (Ga), germanium (Ge) potassium (K), lanthanum (La), lithium (Li), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), nitrogen (N), sodium (Na), niobium (Nb), phosphorus (P), sulfur (S), scandium (Sc), silicon (Si), tin (Sn), strontium (Sr), tantalum (Ta), vanadium (V), tungsten (W), yttrium (Y), zinc (Zn), and zirconium (Zr).

21. The method of claim 20, wherein the at least one additive includes at least one of: K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba.

22. A water atomized powder metal material, comprising:
a plurality of atomized particles formed from a base metal material and at least one additive, wherein the atomized particles include microstructural constituents or phases, and at microstructural constituents or phases have a median circularity of at least 0.60 and a median roundness of at least 0.60.

23. The powder metal material of claim 22, wherein the base metal material includes at least one of aluminum (Al), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), titanium (Ti), and chromium (Cr); and the base metal material optionally contains at least one alloying element selected from the group consisting of silver (Ag), boron (B), barium (Ba), beryllium (Be), carbon (C), calcium (Ca), cerium (Ce), gallium (Ga), germanium (Ge) potassium (K), lanthanum (La), lithium (Li), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), nitrogen (N), sodium

(Na), niobium (Nb), phosphorus (P), sulfur (S), scandium (Sc), silicon (Si), tin (Sn), strontium (Sr), tantalum (Ta), vanadium (V), tungsten (W), yttrium (Y), zinc (Zn), and zirconium (Zr).

24. The method of claim 23, wherein the at least one additive includes at least one of: K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba.

25. The powder metal material of claim 23, wherein the base metal material is an iron-based material, the at least one additive includes Mg, the microstructural constituents or phases are graphite precipitates, and the graphite precipitates have a median circularity of 0.60 and a median roundness of 0.60.

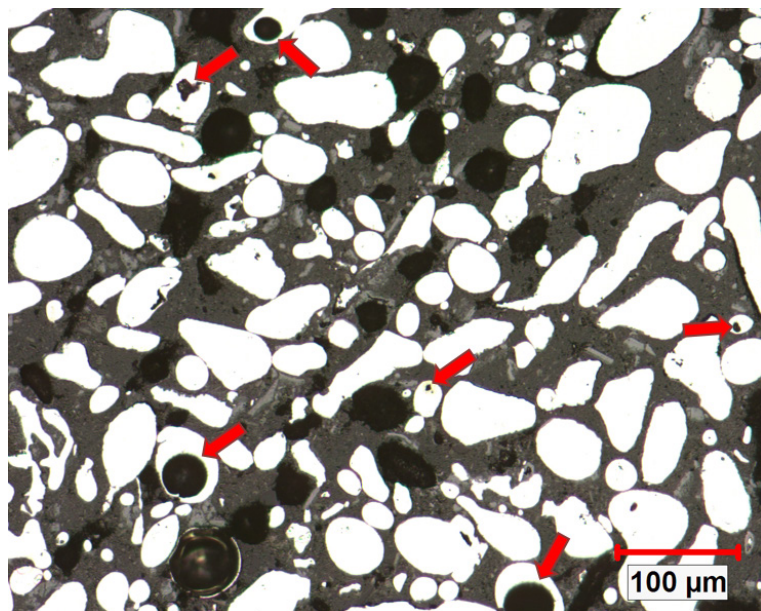


FIGURE 1

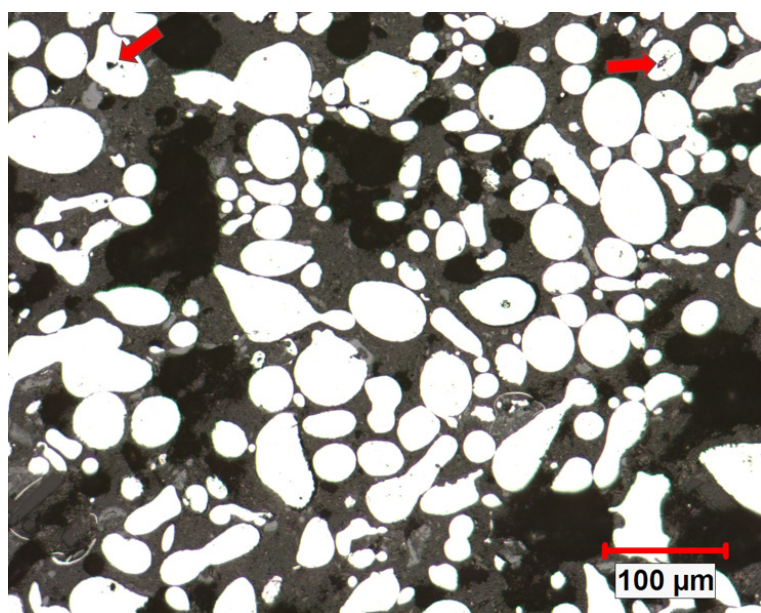


FIGURE 2

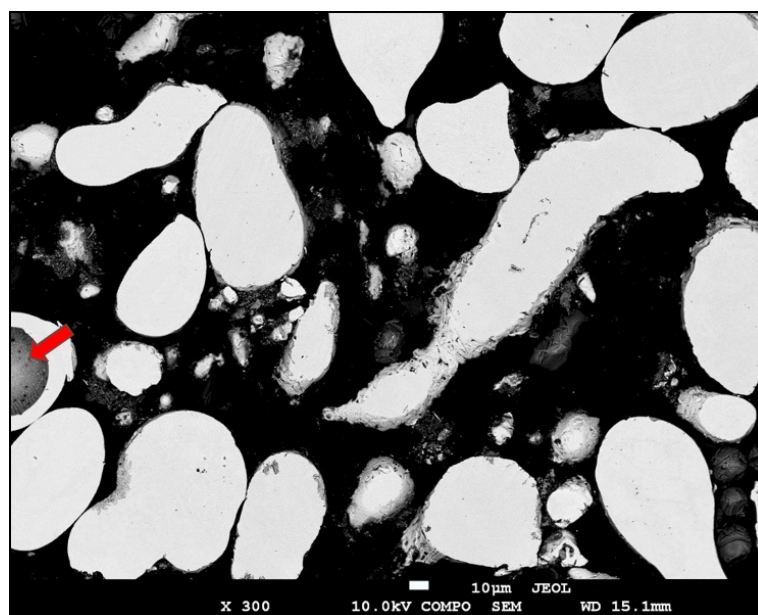


FIGURE 3

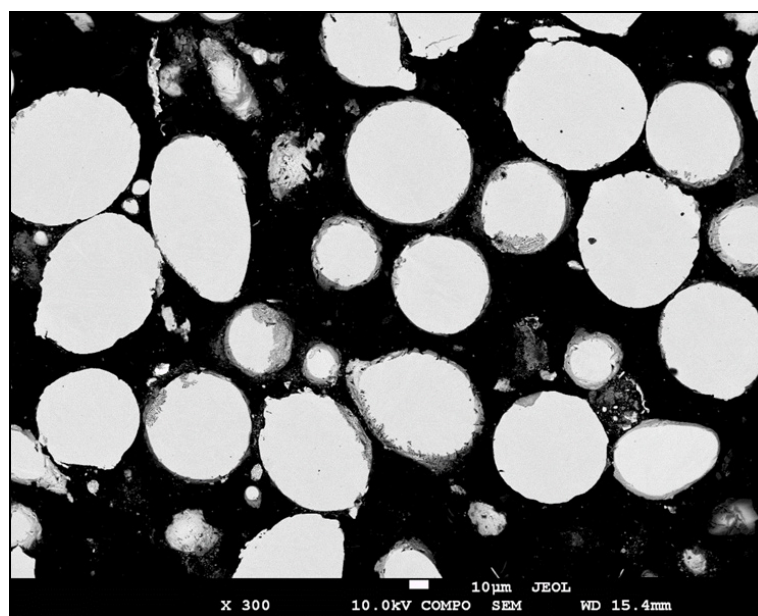


FIGURE 4

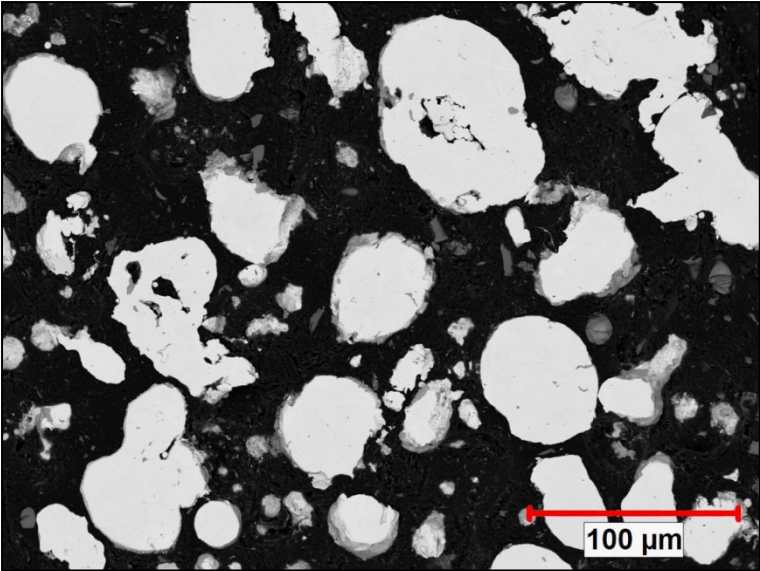


FIGURE 5

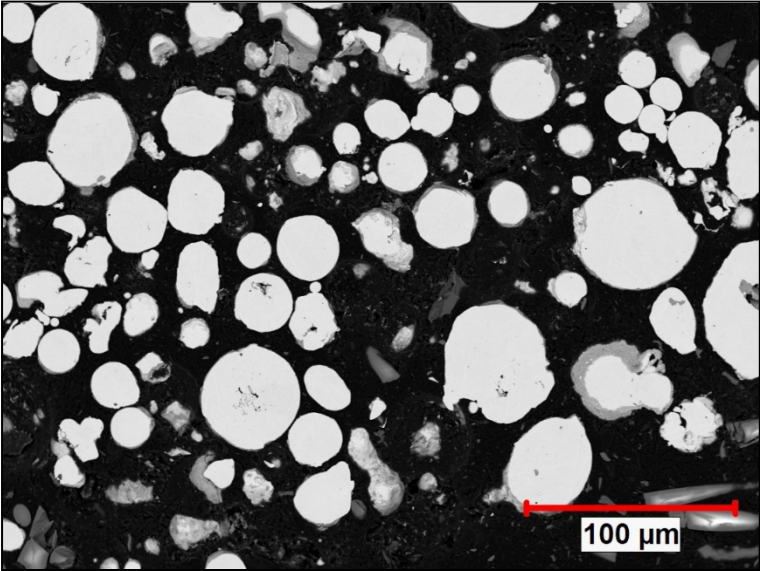


FIGURE 6

Powder	C	Si	Mg*	Na**	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	S	Fe	T (Celsius)	P (MPa)
FGP1210	1.40	1.05	0	0	0	0	0.03	0	0	0.012	bal.	1550	4.5
FGP1210Mg	1.34	1.12	0.18	0	0	0	0.04	0	0	0.011	bal.	1550	4.5
FGP4025	4.00	2.25	0	0	0	0	0.02	0	0	0.012	bal.	1500	2.6
FGP4025Mg	4.08	2.38	0.22	0	0	0	0.03	0	0	0.006	bal.	1500	2.6
SS304	0.06	0.28	0	0	17.32	9.64	1.24	0.23	0.44	0.026	bal.	1640	7.5
SS304Mg	0.06	0.29	0.15	0	17.34	9.46	1.27	0.23	0.45	0.026	bal.	1640	7.5
S4-FGP#1	4.20	1.50	0.10	0.01	0	0	0.02	0	2.0	0.02	bal.	1620	5.0

* Amount of Mg added to the melt; ** Estimated amount that was added to the melt.

FIGURE 7

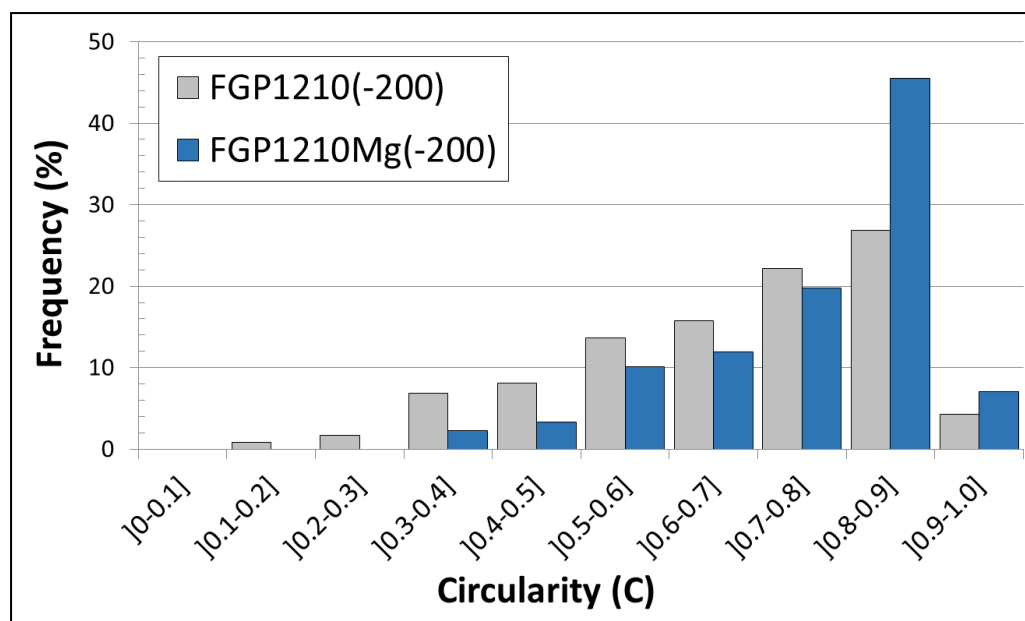


FIGURE 8

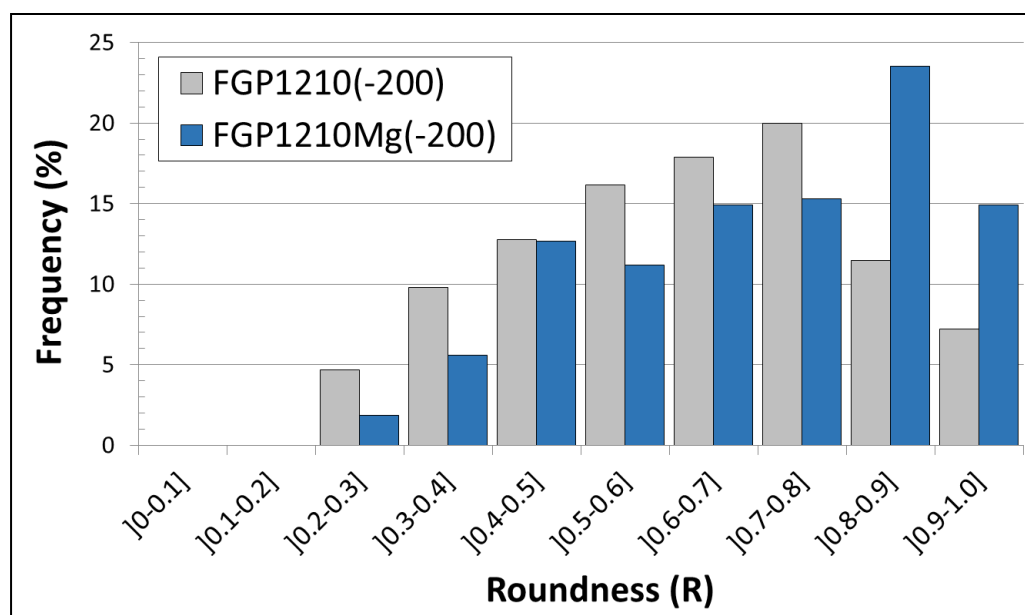


FIGURE 9

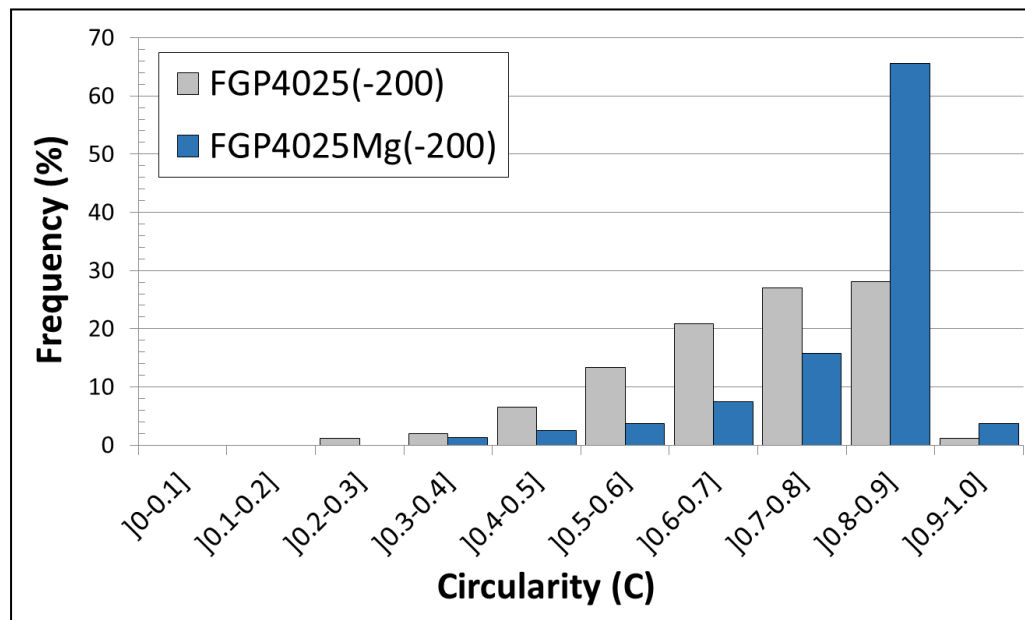


FIGURE 10

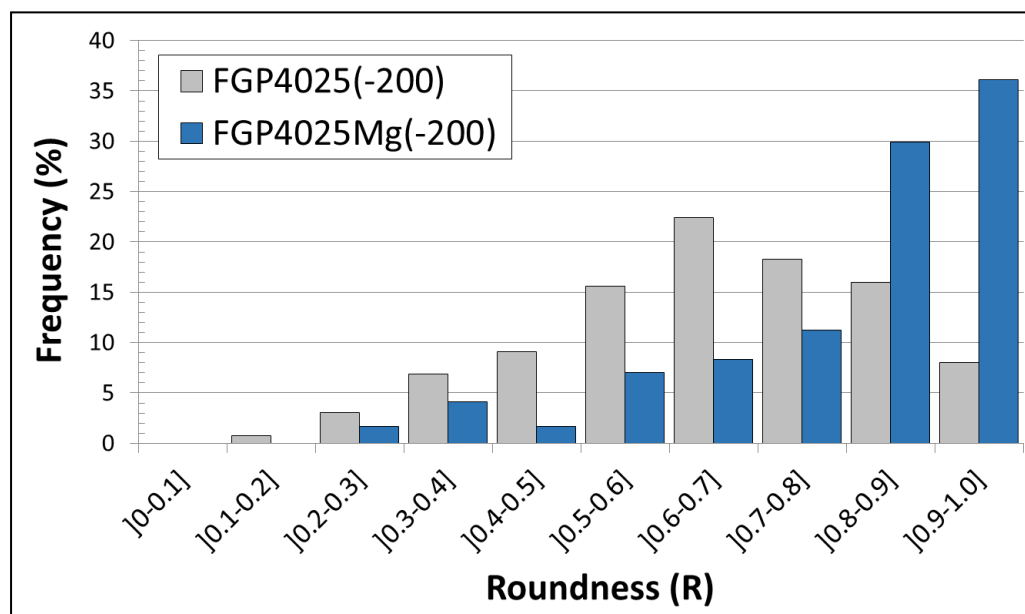


FIGURE 11

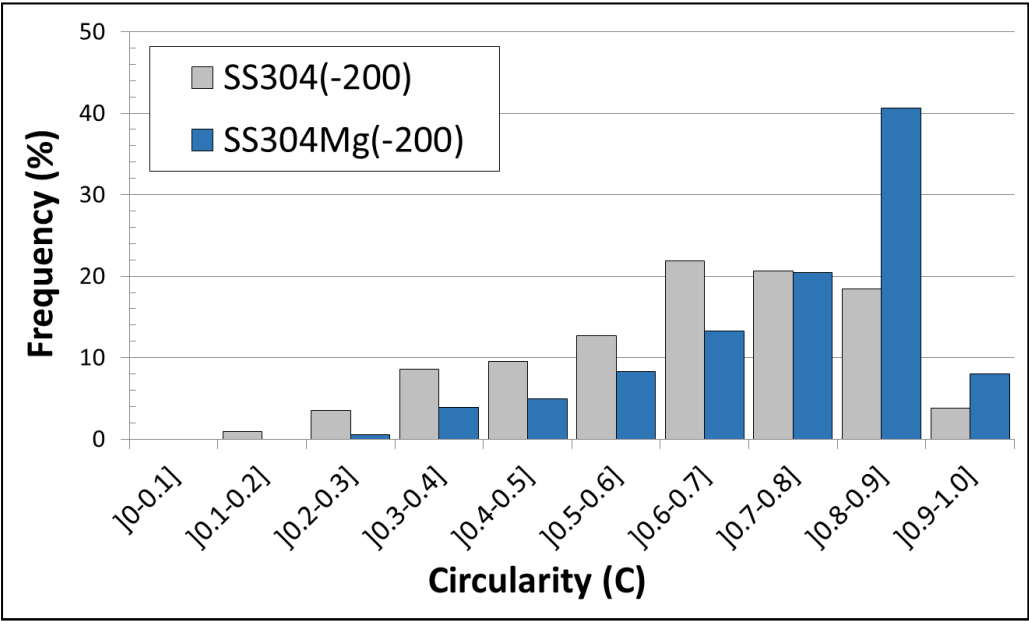


FIGURE 12

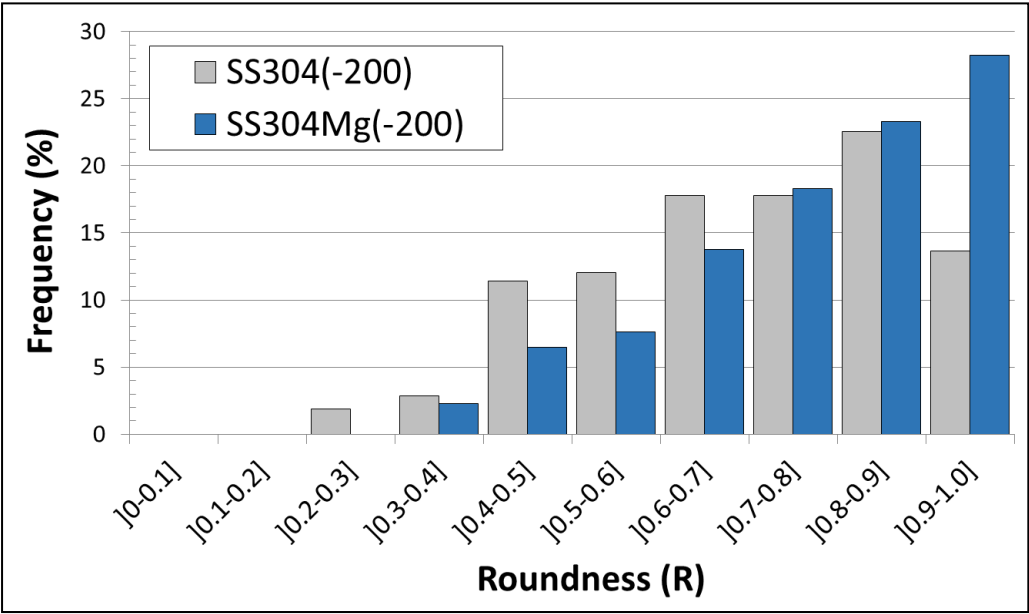


FIGURE 13

Circularity (C)						
Powder (screended at -200 mesh)	FGP1210	FGP1210Mg	FGP4025	FGP4025Mg	SS304	SS304Mg
Number of Particles Analysed	235	268	263	241	315	362
Average of the Circularity	0.68	0.76	0.70	0.80	0.65	0.75
Standard Deviation	0.18	0.14	0.14	0.11	0.18	0.15
Median of the Circularity	0.71	0.81	0.72	0.84	0.67	0.79
Absolute % of particles in]0.6-1.0]	68.9	84.3	77.2	92.5	64.8	82.3
Absolute % of particles in]0.7-1.0]	53.2	72.4	56.3	85.1	42.9	69.1
Absolute % of particles in]0.8-1.0]	31.1	52.6	29.3	69.3	22.2	48.6
Absolute % of particles in]0.9-1.0]	4.3	7.1	1.1	3.7	3.8	8.0
Relative %change - Average	n/a	+12	n/a	+14	n/a	+15
Relative %change - Median		+14		+17		+18
Relative %change in]0.6-1.0]		+22		+20		+27
Relative %change in]0.7-1.0]		+36		+51		+61
Relative %change in]0.8-1.0]		+69		+137		+119
Relative %change in]0.9-1.0]		+67		+227		+110

FIGURE 14

Roundness (R)						
Powder (screended at -200 mesh)	FGP1210	FGP1210Mg	FGP4025	FGP4025Mg	SS304	SS304Mg
Number of Particles Analysed	235	268	263	241	315	362
Average of the Roundness	0.62	0.70	0.65	0.80	0.70	0.77
Standard Deviation	0.19	0.19	0.18	0.17	0.17	0.16
Median of the Roundness	0.63	0.72	0.67	0.86	0.73	0.80
Absolute % of particles in]0.6-1.0]	56.6	68.7	64.6	85.5	71.7	83.6
Absolute % of particles in]0.7-1.0]	38.7	53.7	42.2	77.2	54.0	69.8
Absolute % of particles in]0.8-1.0]	18.7	38.4	24.0	66.0	36.2	51.5
Absolute % of particles in]0.9-1.0]	7.2	14.9	8.0	36.1	13.7	28.2
Relative %change - Average	n/a	+13	n/a	+23	n/a	+10
Relative %change - Median		+14		+28		+10
Relative %change in]0.6-1.0]		+21		+32		+17
Relative %change in]0.7-1.0]		+39		+83		+29
Relative %change in]0.8-1.0]		+105		+175		+42
Relative %change in]0.9-1.0]		+106		+352		+107

FIGURE 15

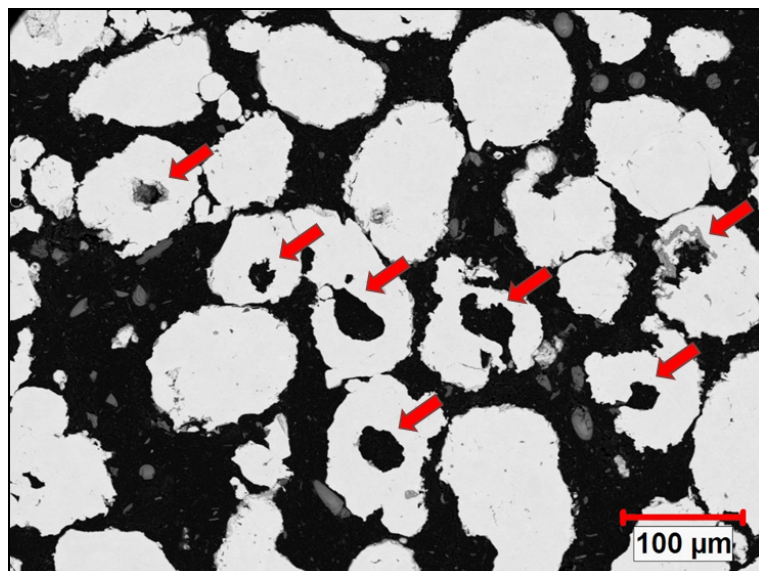


FIGURE 16

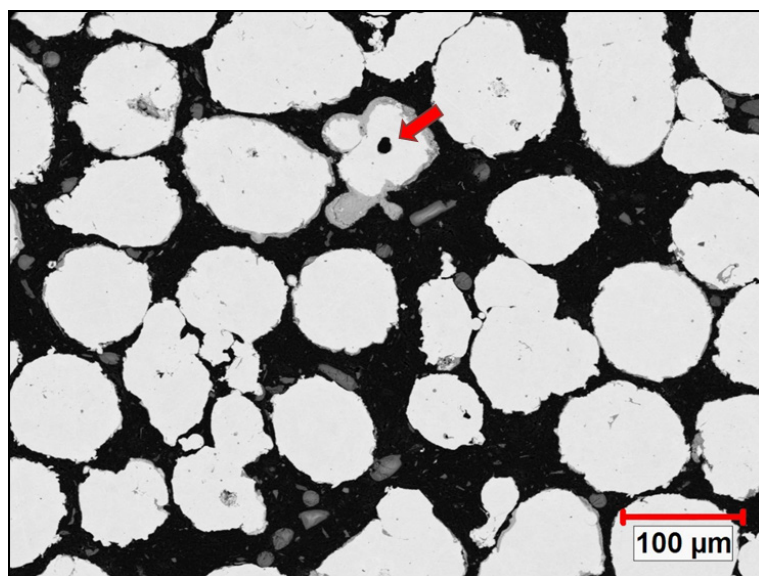


FIGURE 17

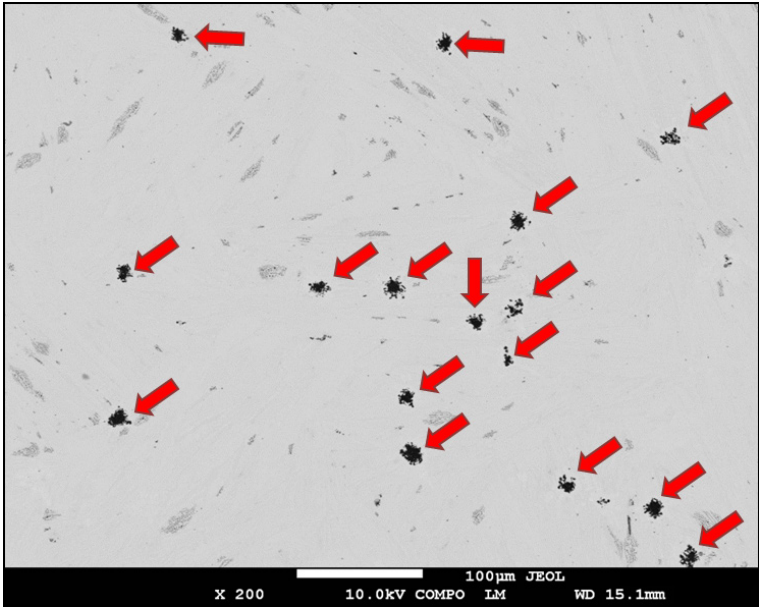


FIGURE 18

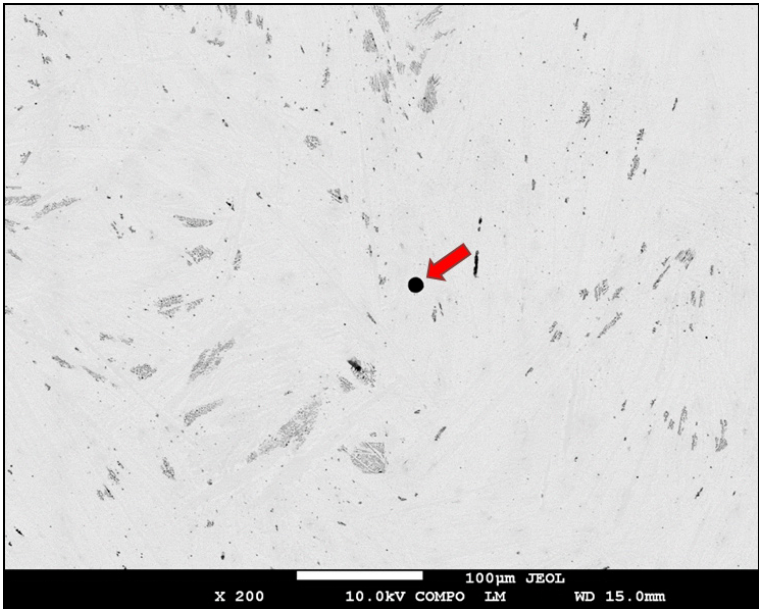


FIGURE 19

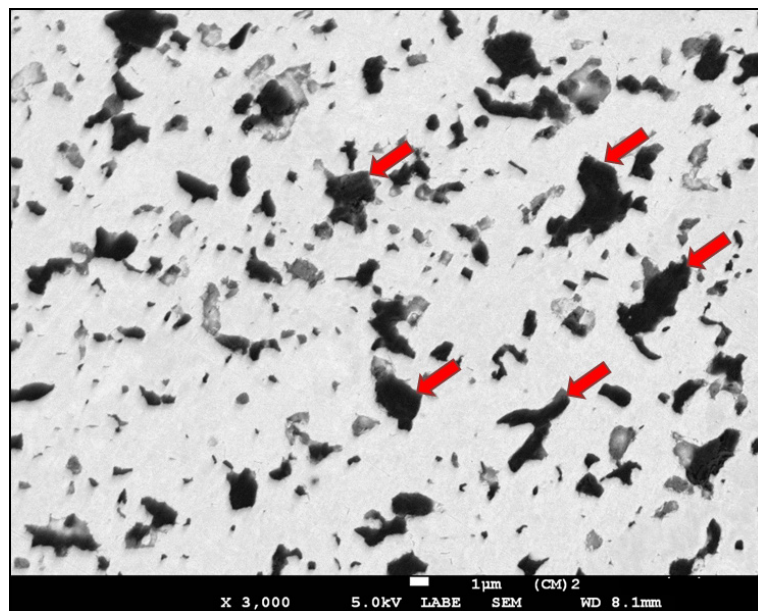


FIGURE 20

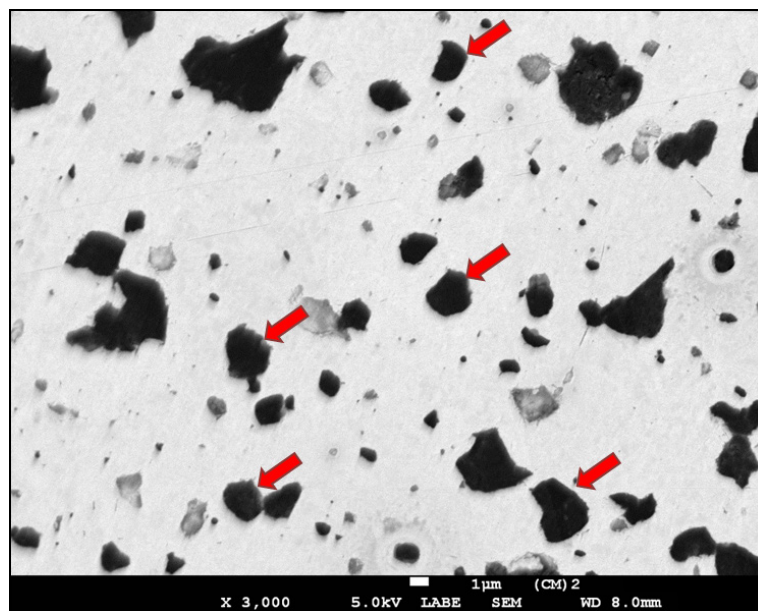


FIGURE 21

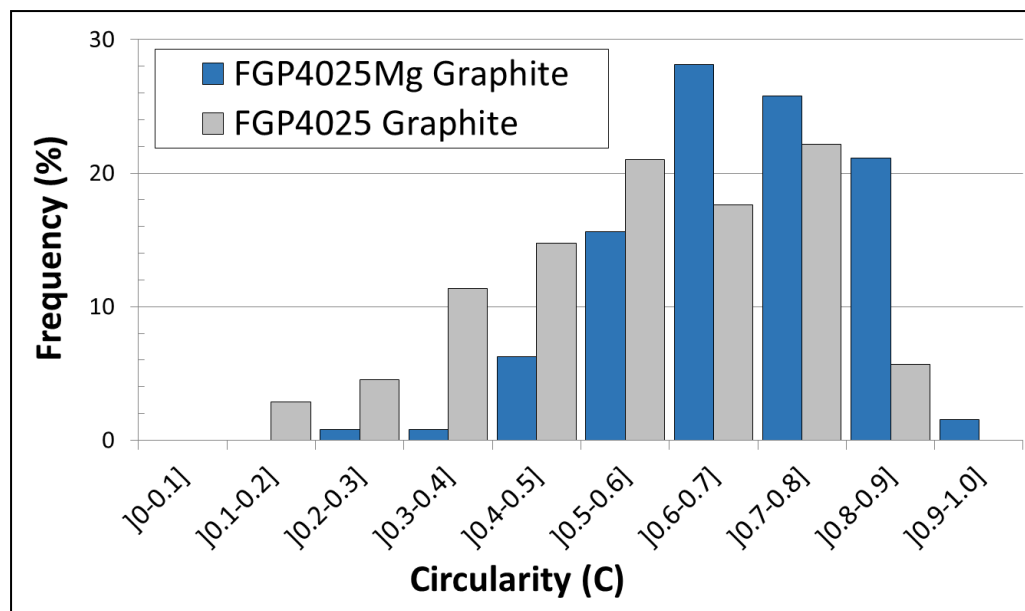


FIGURE 22

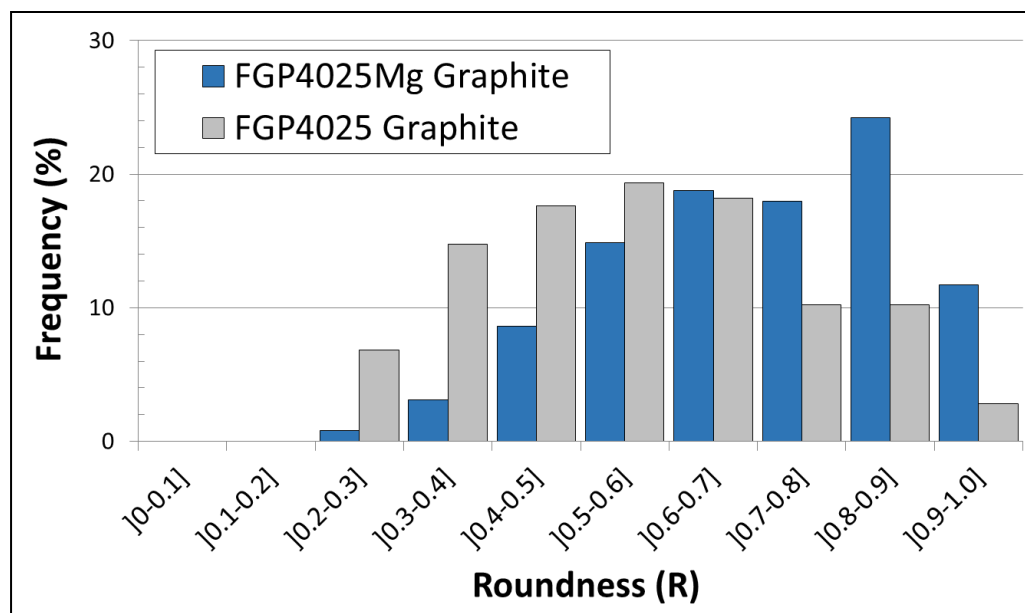


FIGURE 23

Circularity (C)		
Graphite Nodules	FGP4025	FGP4025Mg
Number of Nodules Analysed	176	128
Average of the Circularity	0.57	0.69
Standard Deviation	0.17	0.13
Median of the Circularity	0.57	0.70
Absolute % of nodules in]0.6-1.0]	45.5	76.6
Absolute % of nodules in]0.7-1.0]	27.8	48.4
Absolute % of nodules in]0.8-1.0]	5.7	22.7
Absolute % of nodules in]0.9-1.0]	0.0	1.6
Relative %change - Average	n/a	+21
Relative %change - Median		+22
Relative %change in]0.6-1.0]		+68
Relative %change in]0.7-1.0]		+74
Relative %change in]0.8-1.0]		+299
Relative %change in]0.9-1.0]		++

FIGURE 24

Roundness (R)		
Graphite Nodules	FGP4025	FGP4025Mg
Number of Nodules Analysed	176	128
Average of the Roundness	0.57	0.71
Standard Deviation	0.18	0.16
Median of the Roundness	0.56	0.73
Absolute % of nodules in]0.6-1.0]	41.5	72.7
Absolute % of nodules in]0.7-1.0]	23.3	53.9
Absolute % of nodules in]0.8-1.0]	13.1	35.9
Absolute % of nodules in]0.9-1.0]	2.8	11.7
Relative %change - Average	n/a	+25
Relative %change - Median		+30
Relative %change in]0.6-1.0]		+75
Relative %change in]0.7-1.0]		+131
Relative %change in]0.8-1.0]		+175
Relative %change in]0.9-1.0]		+313

FIGURE 25

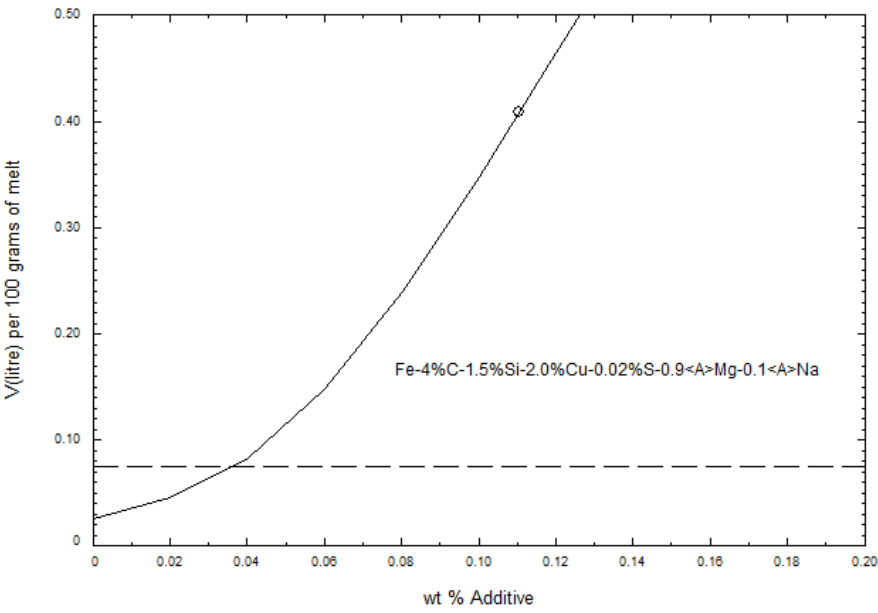


FIGURE 26

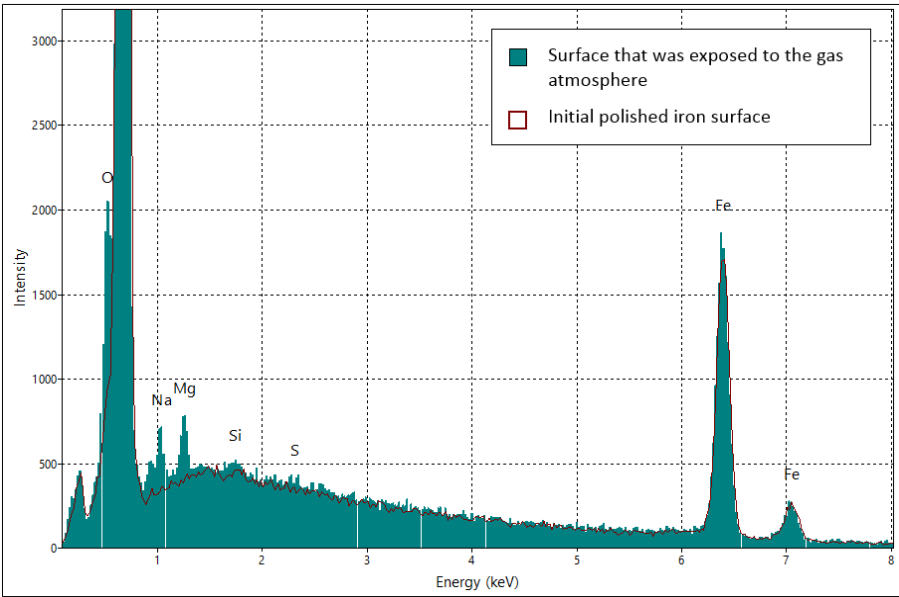


FIGURE 27

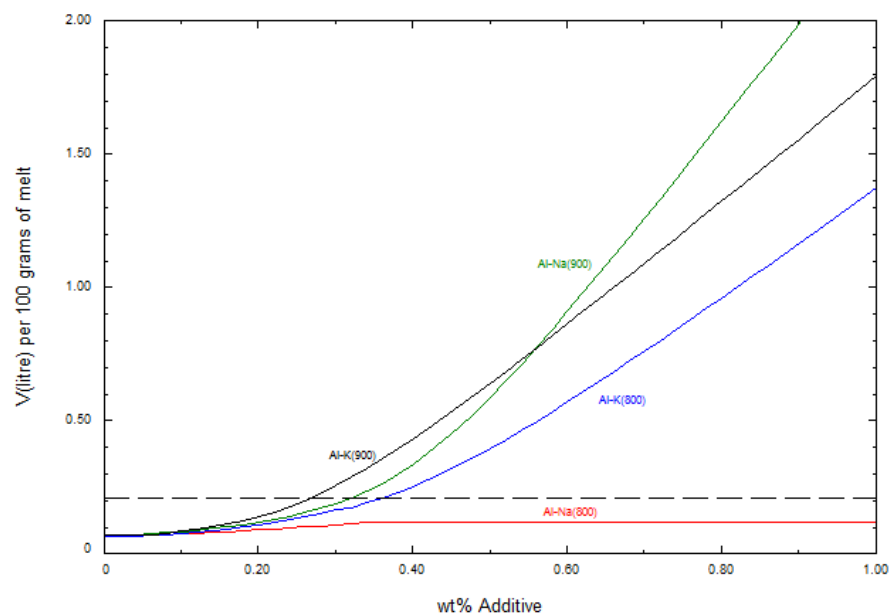


FIGURE 28

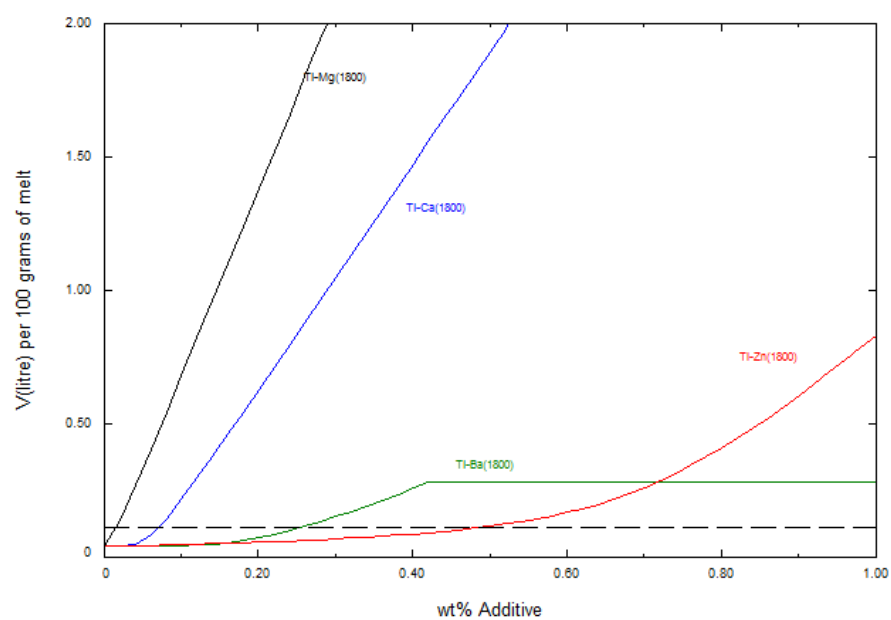
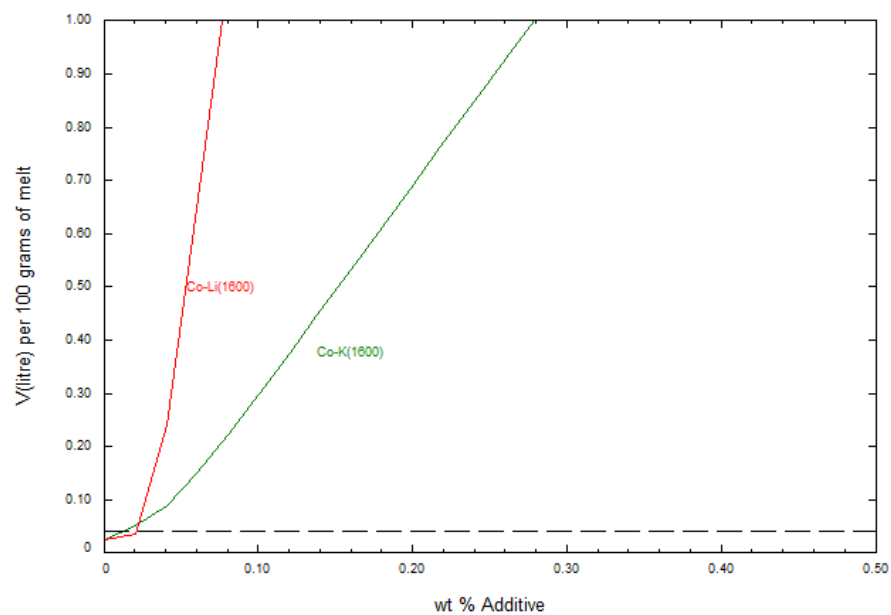
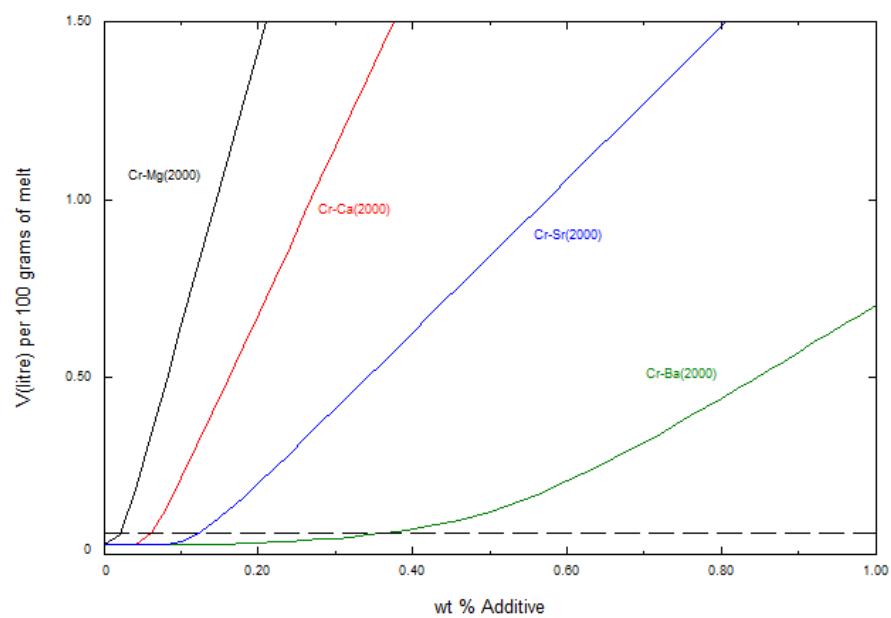
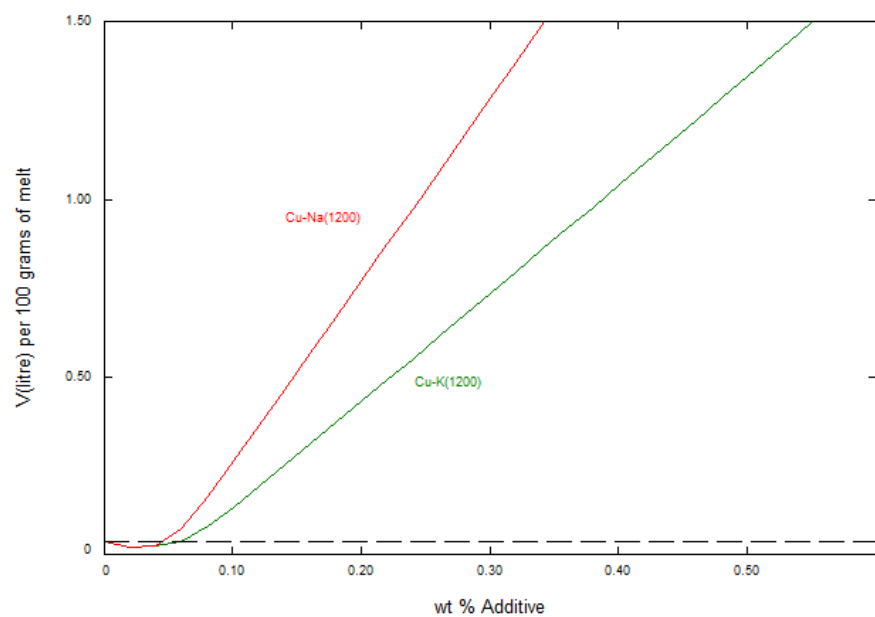
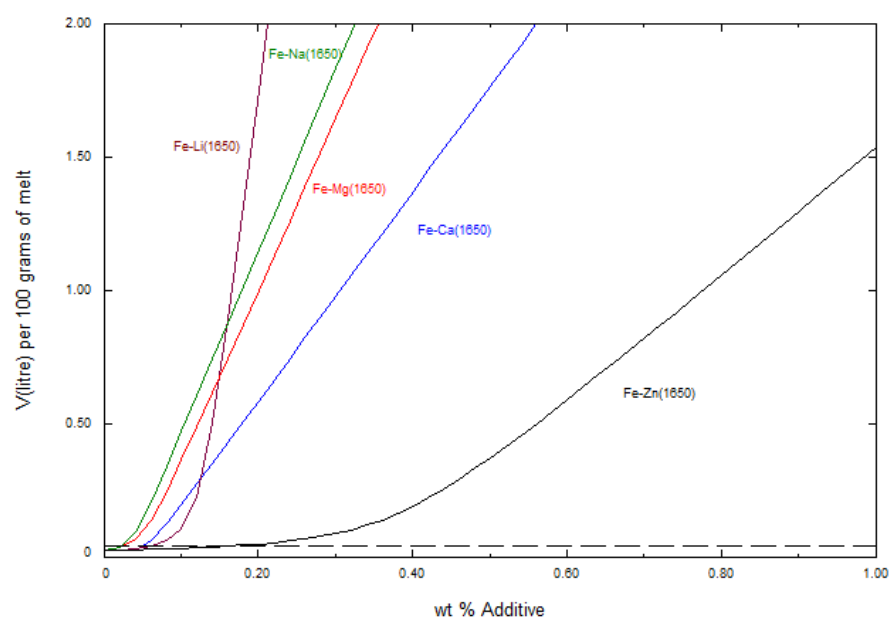
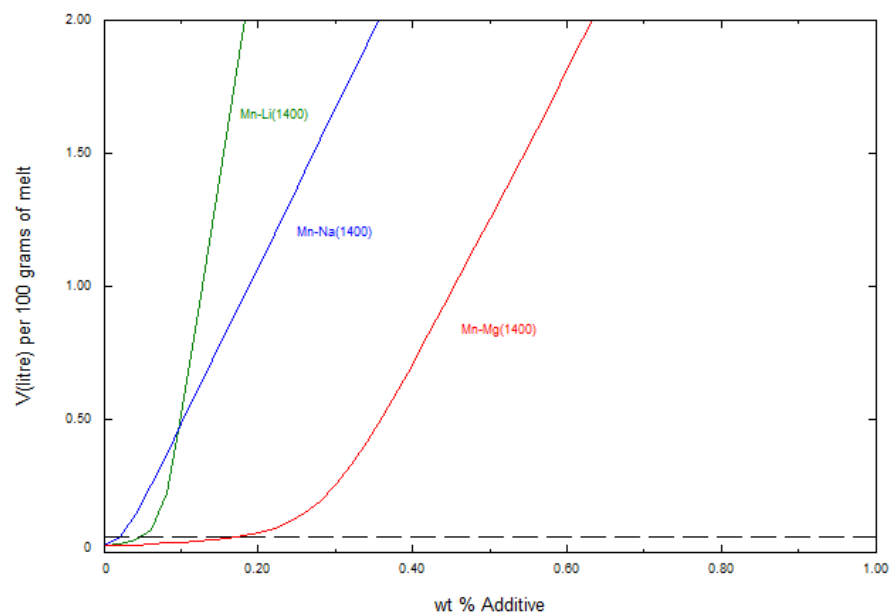
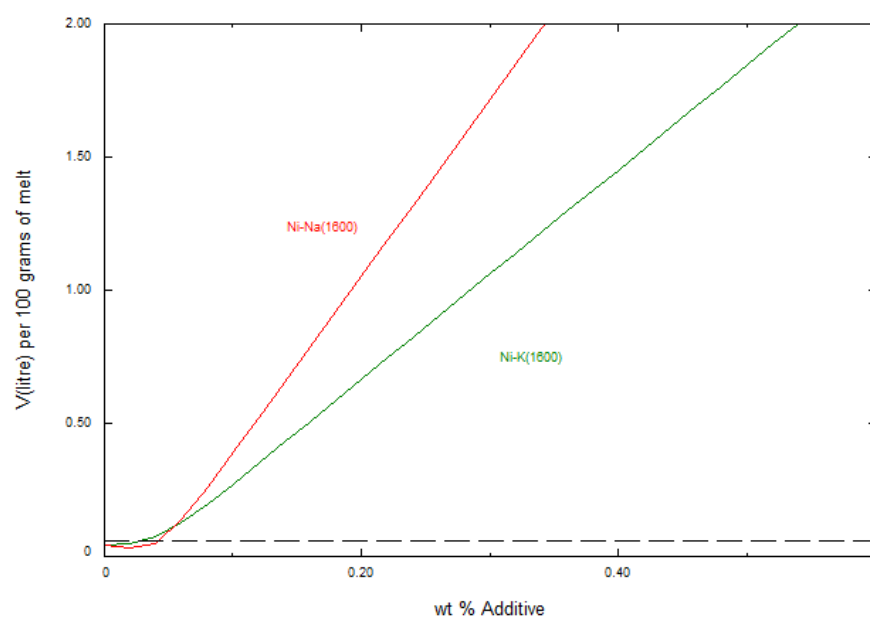
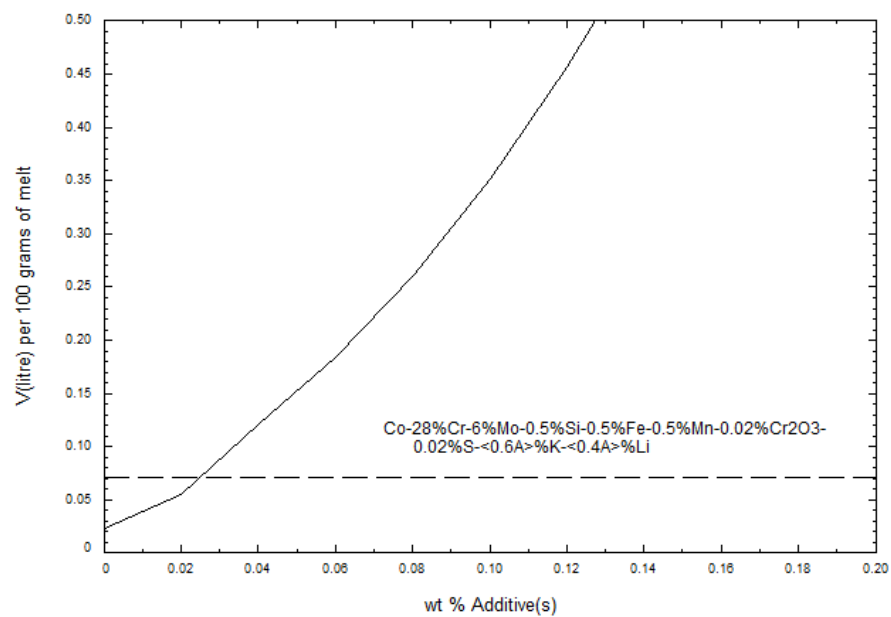


FIGURE 29

**FIGURE 30****FIGURE 31**

**FIGURE 32****FIGURE 33**

**FIGURE 34****FIGURE 35**

**FIGURE 36**

Gas Atmosphere	Boiling Point (Celsius) -->	760	884	910	1090	1342	1382	1484	1897
melt T (Celsius)	Systems/Additives	K	Na	Zn	Mg	Li	Sr	Ca	Ba
800-900	Aluminum alloys								
1200	Copper alloys								
1400	Manganese alloys								
1600	Nickel alloys								
1600	Cobalt alloys								
1650	Iron alloys								
1800	Titanium alloys								
2000	Chromium alloys								

FIGURE 37

Reaction with S	Boiling Point (Celsius) -->	760	884	910	1090	1342	1382	1484	1897
melt T (Celsius)	Systems/Additives	K	Na	Zn	Mg	Li	Sr	Ca	Ba
800-900	Aluminum alloys								
1200	Copper alloys								
1400	Manganese alloys								
1600	Nickel alloys								
1600	Cobalt alloys								
1650	Iron alloys								
1800	Titanium alloys								
2000	Chromium alloys								

FIGURE 38

Reaction with Oxides	Boiling Point (Celsius) -->	760	884	910	1090	1342	1382	1484	1897
melt T (Celsius)	Systems/Additives	K	Na	Zn	Mg	Li	Sr	Ca	Ba
800-900	Aluminum alloys								
1200	Copper alloys								
1400	Manganese alloys								
1600	Nickel alloys								
1600	Cobalt alloys								
1650	Iron alloys								
1800	Titanium alloys								
2000	Chromium alloys								

FIGURE 39

ANNEXE B - FREE GRAPHITE CONTAINING POWDERS (PATENT APPLICATION NO. 62/409244)

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

[0001] This invention relates generally to powder metal materials, and methods of forming powder metal materials.

2. Related Art

[0002] Powder metal materials are oftentimes used to form parts with improved wear resistance and/or lubricity and/or machinability for automotive vehicle applications, such as valve guides, valve seat insert, gears and bushings. The powder metal material is typically formed by water or gas atomizing a melted metal material to form a plurality of atomized particles. The atomized particles could then be subjected to various treatments such as screening, milling, heat treatments, blending with other powders, consolidated/pressing and sintering to form the part with improved properties.

[0003] In the powder metal industry, efforts have been made to obtain free graphite in the parts after sintering. The free graphite can provide several benefits, such as improved wear resistance by lubrication, enhanced machinability, and light weight. The free graphite can also provide potential for large densification through supersolidus liquid phase sintering and to provide the possibility of a high relative density after sintering. However, the task of obtaining free graphite is not easy, since most powder metal parts are made of ferrous alloys, and because carbon, the main element of graphite, is significantly soluble in iron at high temperatures and will easily form carbides during cooling.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0004] One aspect of the invention provides an improved powder metal material containing free graphite. The powder metal material is typically a ferrous alloy, but could be another iron, nickel, and/or cobalt based material. The powder metal material includes carbon in an amount of 1.0 wt. % to 6.5 wt. % and silicon in an amount of 0.1 wt. % to 6.0 wt. %, based on the total weight of the powder metal material. The powder metal material can also include various other alloying elements, for example at least one of nickel (Ni), cobalt (Co), copper (Cu),

tin (Sn), aluminum (Al), sulfur (S), phosphorous (P), boron (B), nitrogen (N), chromium (Cr), manganese (Mn), molybdenum (Mo), vanadium (V), niobium (Nb), tungsten (W), titanium (Ti), tantalum (Ta) zirconium (Zr), cerium (Ce), zinc (Zn), strontium (Sr), calcium (Ca), barium (Ba) magnesium (Mg), lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K). The powder metal material is also atomized and includes free graphite.

[0005] Another aspect of the invention provides a method of manufacturing the powder metal material. The method includes water or gas atomizing a melt, but other powder manufacturing processes could be used, for example plasma atomization and rotating disk atomization, to form a plurality of atomized particles, also referred to as the powder metal material. The method preferably includes heat treating the atomized particles to increase the amount of free graphite present in the material.

[0006] Another aspect of the invention provides a sintered part formed of the powder metal material, and a method of manufacturing the sintered part.

[0007] The free graphite present in the powder metal material provides enhanced machinability, reduced weight, and the possibility for high density after sintering. In addition, sintered parts formed from the powder metal material, such as valve guides, have improved wear resistance due to the increased lubrication provided by the free graphite.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0008] Other advantages of the present invention will be readily appreciated, as the same becomes better understood by reference to the following detailed description when considered in connection with the accompanying drawings wherein:

[0009] Figure 1 includes a Table providing an overview of possible compositions of a powder metal material;

[0010] Figure 2 is a diagram showing Areas #1 to #4, which each represent a range of possible compositions for the powder metal material;

[0011] Figures 3A and 3B list the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #1;

[0012] Figure 4 lists the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #2;

[0013] Figure 5 lists the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #3;

[0014] Figure 6 lists the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #4;

[0015] Figure 7 is a chart showing several specific examples of the powder metal material containing free graphite;

[0016] Figures 8-21 illustrate the microstructures of example powder metal material;

[0017] Figures 17-22 illustrate the microstructure of sintered powder mixes that contain at least one of the novel powder metal materials;

[0018] Figure 23 illustrates wear test results showing parts formed of a powder metal material according to an example embodiment of the invention performed significantly better than reference materials.

DETAILED DESCRIPTION OF EXAMPLE EMBODIMENTS

[0019] One aspect of the invention provides a powder metal material containing free graphite, also referred to as free graphite containing powder. The powder metal material is formed by water or gas atomizing a melt, and preferably heat treating the atomized particles. The powder metal material can be used to form sintered parts, for example valve guides for automotive vehicles. The free graphite present in the powder metal material provides enhanced machinability, reduced weight, and the possibility for high relative density after sintering. The sintered parts formed from the powder metal material also have improved wear resistance due to increased lubrication provided by the free graphite.

[0020] The powder metal material includes iron and is typically a ferrous alloy, such as a cast iron powder. Cast iron microstructures are sought in the powder metal industry due to numerous advantages, including self-lubrication resulting from the presence of graphite, enhanced machinability, lighter weight due to the low density of graphite, and the possibility of larger sintered densities, including up to fully dense materials. However, the powder metal material could be another type of metal material, such as a nickel, cobalt, iron-based material and/or a mixture of these metals. The powder metal material of each embodiment also includes

carbon in an amount of at least 1.0 wt. % and up to 6.5 wt. %; and silicon in an amount of at least 0.1 wt. % and up to 6.0 wt. %, based on the total weight of the powder metal material.

[0021] The carbon constitutes the graphite and will dictate the maximum amount of graphite that can be formed. In other words, graphite is made of 100% carbon, so if the carbon content is too low, graphite will not precipitate. There is a factor of about 3.5 between the density of graphite and that of iron. Thus, 1.0 wt. % of carbon represents about 3.5 vol. % of graphite. The carbon supply should not be bounded with other elements, for example in carbides, as it would lower the possible amount of free graphite. The amount of carbide forming elements and the total carbon content should be carefully balanced in order to form free graphite. A combination of free graphite and other phases or microstructural constituents that contain carbon, such as carbides, is also possible.

[0022] Silicon is a graphitizer, meaning that it increases the activity of carbon in solution, so that the precipitation of graphite is favored. The effect of the silicon on the precipitation of graphite is larger in iron-rich systems. In ferrous systems, part of the carbon in solution in austenite will form carbides during cooling, for example cementite. However, silicon increases the activity of carbon in solution and will force the carbon out of solution and thus favor graphite precipitation. Silicon in the iron-carbon (Fe-C) system will increase the amount of liquid phase for a given temperature compared to a system without silicon. This will favor densification of parts formed of the powder metal material during supersolidus liquid phase sintering. Silicon will harden the ferrite, and when combined with other alloying elements, will increase hardenability. Silicon also has an effect on the diffusion of carbon, which is referred to as uphill diffusion. This phenomenon can be exploited to control the morphology of the graphite after sintering and thus better control the mechanical properties of the parts.

[0023] In cast iron powders, silicon promotes graphite precipitation as it decreases the amount of carbon in solution. In the case of atomized cast iron powders, most of the graphite will precipitate in solid state during a heat treatment after atomization. The larger the silicon content, the easier it is to promote graphite. A lower silicon content in cast iron requires a longer heat treatment to precipitate graphite. However, silicon could be introduced to the powder metal material to promote graphite, increase the hardness of ferrite and pearlite, and also increase hardenability. For a fixed amount of carbon, silicon will increase the amount of liquid phase at a given temperature compared to a lower silicon content cast iron. Thus, powder metal materials

based on cast iron are ideal candidates for liquid phase sintering which can lead to large densifications, and up to fully dense materials.

[0024] The powder metal material can also include various other alloying elements. In addition to iron (Fe), at least one of nickel (Ni), carbon (C), silicon (Si), and cobalt (Co) are typically main constituents of the powder metal material with free graphite. However, nickel (Ni) and cobalt (Co) are not required. Other possible alloying elements include at least one of copper (Cu), tin (Sn), aluminum (Al), sulfur (S), phosphorous (P), boron (B), nitrogen (N), chromium (Cr), manganese (Mn), molybdenum (Mo), vanadium (V), niobium (Nb), tungsten (W), titanium (Ti), tantalum (Ta) zirconium (Zr), cerium (Ce), lanthanum (La), zinc (Zn), strontium (Sr), calcium (Ca), barium (Ba) magnesium (Mg), lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K). An overview of possible compositions of the powder metal material is provided in the Table of Figure 1.

[0025] The combination and amount of alloying elements used in the powder metal material varies depending on the base component(s) and the method used to form the powder metal material. For example, aluminum and zirconium are preferably used for gas-atomized powders. For powder metal materials based on cast iron, various alloying elements can be used in combination with silicon to create novel microstructures. For example, chromium, niobium, and/or vanadium, which are carbide forming elements, can be used in cast iron powders to promote the formation of both graphite and carbides. Cobalt can be used in cast iron powders to improve mechanical properties at high temperatures and obtain areas that contain free graphite for lubrication properties. Furthermore, the combination of vanadium, niobium, tungsten, tin, and cobalt can be used in cast iron powders to obtain unique properties such as a high wear resistance at high temperature from the presence of carbide in an iron matrix rich in cobalt.

[0026] Figure 2 is a diagram showing four areas each representing a range of possible compositions for the powder metal material. The four areas presented are defined in terms of carbon wt. % and silicon wt. %, which are the two elements needed to obtain free graphite in iron-rich compositions. The compositions of Areas #1 to #3 only require carbon and silicon as alloying elements. However, the compositions of Area #4 require at least one additional alloying element. Figures 3A and 3B list the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #1. Figure 4 lists the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #2. Figure 5 lists the preferred ranges of each

element present in the powder metal material of Area #3. Figure 6 lists the preferred ranges of each element present in the powder metal material of Area #4. Figure 7 is a chart showing several specific examples of the powder metal material containing free graphite.

[0027] According to one example embodiment, the powder metal material comprises about 1.0 wt. % to about 2.0 wt. % carbon and about 0.1 wt. % to about 6.0 wt. % silicon, based on the total weight of the powder metal material. According to another embodiment, the powder metal material comprises about 1.1 wt. % to about 2.0 wt. % carbon and about 0.2 to about 5.0 wt. % silicon, or about 1.1 wt. % to about 1.9 wt. % carbon and about 0.5 to about 4.0 wt. % silicon, or about 1.2 wt. % to about 1.9 wt. % carbon and about 0.75 to about 3.0 wt. % silicon, based on the total weight of the powder metal material. The example powder metal material with the carbon and silicon contents listed above can also include at least one of nickel, cobalt, copper, tin, aluminum, sulfur, phosphorous, boron, nitrogen, chromium, manganese, molybdenum, vanadium, niobium, tungsten, titanium, tantalum, zirconium, cerium, lanthanum or a mixture thereof. The example powder metal material can further include nickel in an amount less than about 49 wt. %, or less than about 25 wt. %, or less than about 15 wt. %, or less than about 10 wt. %, based on the total weight of the powder metal material.

[0028] According to one embodiment, the powder metal material containing free graphite is formed by gas or water atomizing a molten metal material having one of the compositions previously mentioned. However, other atomization processes such as plasma atomization or rotating disk atomization can be used. At least some of the free graphite can be present in the atomized particles, due to the specific composition selected (usually for hypereutectic compositions such as 4.6 wt% C and 2.6 wt% Si). However, the atomized particles are preferably heat treated to increase the total amount of free graphite. The specific temperature and conditions of the heat treatment process is adjusted depending on the chemical composition. During the heat treatment process, the free graphite precipitates and the amount of hard phases in the powders, for example carbides, decreases, thus increasing compressibility of the powder metal material.

[0029] The atomized and preferably heat treated powder metal materials can have various different microstructures depending on the specific composition and process used. For example, the microstructure can include at least one of pearlite, ferrite, graphite, bainite,

ausferrite, austenite and martensite. In some embodiments, Sn-rich phases, carbides, and other microstructural features can be present in the powder metal material.

[0030] Figures 8-22 illustrate the microstructures of example powder metal materials and sintered parts having one of the example compositions mentioned above. Figure 8 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #1, which includes 1.1 wt. % carbon and 1.1 wt. % silicon. The microstructure of the powder metal material of Figure 8 includes a mixture of pearlite, ferrite, and graphite.

[0031] Figure 9 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #1, which includes 1.8 wt. % carbon, 2.0 wt. % silicon, and treated with 0.20 wt. % magnesium before atomization. The microstructure of the powder metal material of Figure 9 includes a mixture of ferrite and graphite.

[0032] Figure 10 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #4 and close to Area #2, which includes 4.0 wt. % carbon, 2.5 wt. % silicon, and treated with 0.22 wt. % magnesium before. The microstructure of the powder metal material of Figure 10 includes a mixture of ferrite and graphite (about 20%vol).

[0033] Figure 11 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #2 and close to area #3, which includes 4.5 wt. % carbon and 3.5 wt. % silicon. The microstructure of the powder metal material of Figure 11 includes a mixture of ferrite and graphite.

[0034] Figure 12 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #3, which includes 5.1 wt. % carbon and 0.8 wt. % silicon. The microstructure of the powder metal material of Figure 12 includes a mixture of ferrite and graphite.

[0035] Figure 13 shows the microstructure of a powder metal material having a composition within Area #3, which includes 4.8 wt. % carbon, 0.7 wt. % silicon, 1.0 wt. % copper, and 0.36 wt. % molybdenum, when the material is subjected to two different heat treatments. The two images of Figure 13 that show the microstructure differs depending on the heat treatment process applied. The microstructure of the powder metal material on the left side of Figure 13 includes a mixture of ferrite, graphite, and bainite. The microstructure on the right side of Figure 13 includes a mixture of ferrite and graphite.

[0036] Figure 14 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #3, which includes 4.7 wt. % carbon, 0.7 wt. % silicon, 2.4 wt. % copper, and 0.60 wt. % molybdenum. The microstructure of the powder metal material of Figure 14 includes a mixture of ausferrite and graphite.

[0037] Figure 15 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #4, which includes 3.8 wt. % carbon, 1.0 wt. % silicon, 3.5 wt. % copper, and 0.5 wt. % molybdenum. The microstructure of the powder metal material of Figure 15 includes a mixture of ferrite and graphite.

[0038] Figure 16 shows the microstructure of a heat-treated powder metal material having a composition within Area #4, which includes 4.1 wt. % carbon, 1.5 wt. % silicon, and 5.0 wt. % tin. The microstructure of the powder metal material of Figure 16 includes a mixture of pearlite, graphite, and a Sn-rich phase intimately mixed with pearlite.

[0039] Figure 17 shows the microstructure of a part after solid state sintering. The part includes a mixture of powder metal materials, specifically greater than 40.0 wt. % of a powder metal material having a composition within Area #1, and greater than 40.0 wt. % of a powder metal material having a composition within Area #4. The microstructure of the part of Figure 17 includes a mixture of pearlite, ferrite, and graphite precipitates in the center of the grains.

[0040] Figure 18 shows the microstructure of two parts after supersolidus liquid phase sintering using the same thermal profile. The first part is formed of a mixture including less than 75.0 wt. % of a first powder metal material having a composition within Area #1, and greater than 25.0 wt. % of a second powder metal material having a composition within Area #4. The second part is formed of a mixture including less than 75.0 wt. % of the same first powder metal material having the composition within Area #1, and greater than 25.0 wt. % of a different second powder metal material having a composition within Area #4. The amount of silicon in the second powder metal material of the second part is different from the amount of silicon in the second powder metal material of the first part. The image on the left of Figure 18 shows the microstructure of the first part includes pearlite, ferrite, and areas that contain many small graphite precipitates located inside the grains and some lamellar graphite between the grains. The image on the right of Figure 18 shows the microstructure of the second part includes pearlite, ferrite, and only lamellar graphite. The local silicon concentration gradient is different in the two

parts, which enables the control of the free graphite morphology by the control of the uphill diffusion of carbon. In addition, both parts have a densification of greater than 6%.

[0041] Figure 19 shows the microstructure of a part that has a nominal composition of 2.4 wt. % carbon, 1.0 wt. % silicon after supersolidus liquid phase sintering of a mixture comprising a powder from Area #4 that was treated with Mg before the atomization, in an amount, greater than 30.0 wt. % and a second common iron-rich powder metal material. The microstructure of Figure 19 includes a matrix of pearlite with lamellar graphite, a few ferrite areas, and some nodular graphite. The part has a densification of greater than 7.5 %.

[0042] Figure 20 shows the microstructure of two parts made of the same mix of powder metal materials that are made with at least 30 wt. % of a powder having a composition within Area #4, including 4.1 wt. % carbon, 1.5 wt. % silicon, and 5.0 wt. % tin. However, the parts were sintered under different conditions. The first part was made by solid state sintering, and the microstructure of the part, which is shown on the left, includes pearlite, lamellar graphite, ferrite and nodular graphite, and small islands of bronze (Cu-Sn). The second part was made by supersolidus liquid phase sintering, and the microstructure of the second part, which is shown in the right, includes pearlite, lamellar graphite, and ferrite.

[0043] Figure 21 shows the microstructure of a part after solid state sintering of a mixture that contains more than 40.0 wt. % of a powder metal material having a composition within Area #3, which includes 4.8 wt. % carbon, 0.7 wt. % silicon, 1.0 wt. % copper, and 0.36 wt. % molybdenum. The microstructure of Figure 21 includes a mixture of pearlite, ausferrite, martensite, graphite precipitates, and carbides.

[0044] Figure 22 shows the microstructures of two parts made of the same mixture of powder metal materials but sintered in different conditions. The mixture includes a powder metal material containing more than 50.0 wt. % of a powder metal material having a composition within Area #3, which includes 4.8 wt. % carbon, 0.7 wt. % silicon, 1.0 wt. % copper, and 0.36 wt. % molybdenum. The first part was made by solid state sintering, and the second part was made by supersolidus liquid phase sintering. The microstructure of the first part, which is shown on the left, includes a mixture of bainite, ausferrite, graphite precipitates, and carbides that contain molybdenum. The microstructure of the second part, which is shown on the right, includes a mixture of ausferrite, bainite, and lamellar graphite.

[0045] As mentioned above, the powder metal material can be used to form a sintered part. The powder metal material can be used alone, or mixed with one or more other powder metal materials, including those within the scope of the invention and outside the scope of the invention. For example, the powder metal material can be mixed with unalloyed and/or alloyed steel. The powder metal material can also be used as an additive. In addition, powder metal materials according to different embodiments of the invention can be mixed together, creating particular conditions during sintering that give a control over the location and amount of liquid phase that can be formed. This also gives control over graphite morphology after sintering, which will influence the mechanical properties of the parts. According to another embodiment, the powder metal material is used as a carbon carrier in a powder mixture, which would lower the amount of ad-mixed graphite and thus reduce dusting.

[0046] According to one example embodiment, the powder metal material is sintered to form a valve guide part for an automotive vehicle. One important property that valve guide parts should have is the resistance to wear, since a lot of friction occurs between the valve and the valve guide during the life of the engine. An experiment was conducted to measure the wear resistance achieved by a valve guide made of more than 40.0 wt. % of a powder metal material containing free graphite according to an example embodiment of the invention. The parts were pressed and sintered in the solid state. The parts were then subjected to a rig test, which is a standard test done to evaluate wear of valve guides. The rig test was also done on two sets of parts each formed of a different reference material, which are commercially available valve guide materials. The wear average of the powder metal material according to the example embodiment was calculated using data from eight of the valve guide parts. Figure 23 illustrates the average wear test results and shows that the parts formed of the powder metal material according to the example embodiment of the invention performed significantly better than the reference materials. The new material of this embodiment contains about 4 %vol graphite after sintering.

[0047] Another aspect of the invention provides a method of manufacturing the powder metal material described above. The method first includes water or gas atomizing a melt. The melt has one of the compositions described above, including carbon in an amount of at least 1.0 wt. % and up to 6.5 wt. %; and silicon in an amount of at least 0.1 wt. % and up to 6.0 wt. %, based on the total weight of the melt. The melt can also include various other

alloying elements. In addition to iron (Fe), at least one of nickel (Ni) and cobalt (Co) are typically main constituents. Other possible alloying elements include at least one of copper (Cu), tin (Sn), aluminum (Al), sulfur (S), phosphorous (P), boron (B), nitrogen (N), chromium (Cr), manganese (Mn), molybdenum (Mo), vanadium (V), niobium (Nb), tungsten (W), titanium (Ti), tantalum (Ta) zirconium (Zr), cerium (Ce), lanthanum (La), zinc (Zn), strontium (Sr), calcium (Ca), barium (Ba) magnesium (Mg), lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K). An overview of possible compositions of the melt is provided in the Table of Figure 1.

[0048] After the atomization step, in some cases, at least some free graphite is present in the atomized particles. However, to increase the amount of free graphite, the method preferably includes heat treating the atomized particles. The specific temperature and conditions of the heat treatment process is adjusted depending on the chemical composition. During the heat treatment process, the free graphite precipitates and the amount of hard phases in the powders, for example carbides, decreases, thus increasing compressibility of the powder metal material.

[0049] The method can further include mixing the powder metal material with one or more other powder metal materials, which are either within the scope of the present invention, or outside the scope of the present invention.

[0050] The method also typically includes sintering the heat-treated powder metal material to form a sintered part, such as a valve guide part for an automotive vehicle. The powder metal material can be sintered in the solid state or liquid state, for example by supersolidus liquid phase sintering.

[0051] Obviously, many modifications and variations of the present invention are possible in light of the above teachings and may be practiced otherwise than as specifically described while within the scope of the invention.

Elements	Free Graphite Alloy Powder
C	1.0 to 6.5%
Si	0.1% to 6.0%
Fe	Bal.
Ni	0 to 49%
Co	0 to 35%
Cu	0 to 40%
Sn	0 to 25%
Al	0 to 10%
S	0 to 2.0%
P	0 to 2.0%
B	0 to 1.0%
N	0 to 1.0%
Cr	0 to 40%
Mn	0 to 25%
Mo	0 to 7.0%
V	0 to 10.0%
Nb	0 to 10.0%
W	0 to 10.0%
Ti	0 to 10.0%
Ta	0 to 10.0%
Zr	0 to 10.0%
Ce	0 to 1.0%
La	0 to 1.0%
K/Na/Zn/Mg/Li/Sr/Ca/Ba	0 to 1.0% each

FIGURE 1

Schema of the Carbon and Silicon Preferred Ranges for the Fe-rich system (divided into 4 areas). C and Si are mandatory, see the respective preferred ranges per area.

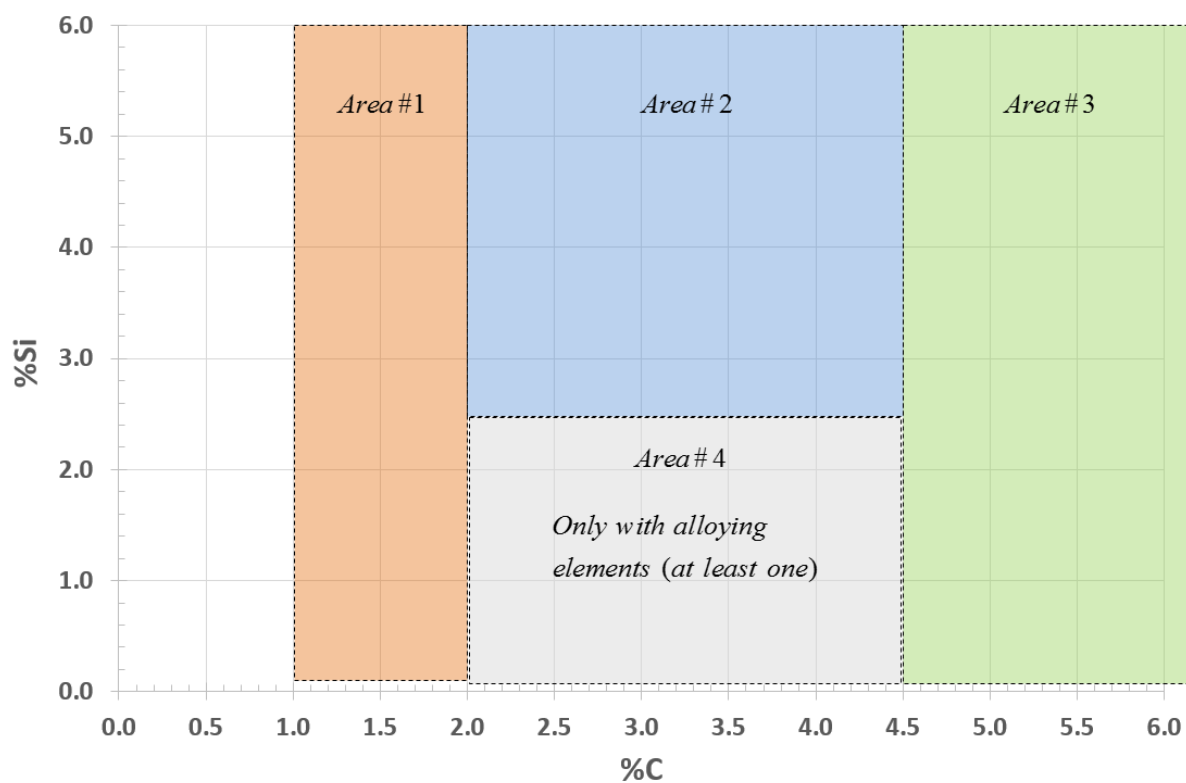


FIGURE 2

Area#1	Range#1	Range#2	Range#3	Range#4	Range#5	Range#6	Range#7	Specific
C	[1,2]	[1.1,2]	[1.1,1.9]	[1.2,1.9]	[1.2,1.8]	[1.3,1.7]	[1.35,1.65]	1.5
Si	[0.1,6]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3]	[0.75,2]	[0.75,1.5]	[1.0,1.4]	1.0
Ni	[0,49]	[0,25]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[1,4]	2.0
Co	[0,35]	[0,30]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[2,5]	5.0
Cu	[0,40]	[0,30]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	1.0
Sn	[0,25]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	2.0
Al	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.5,1]	0.75
S	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.3]	0.05
P	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.3]	0.05
B	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
N	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
Cr	[0,6]	[0,4]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.5,1.0]	[0.2,0.5]	1.0
Mn	[0,10]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.2,0.8]	[0.3,0.6]	0.5
Mo	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
V	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Nb	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
W	[0,10]	[0,6]	[0,4]	[0,2]	[0,1]	[0.2,0.8]	[0.3,0.6]	0.5
Ti	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ta	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Zr	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ce	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.02,0.08]	[0.03,0.06]	0.05
La	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.02,0.08]	[0.03,0.06]	0.05
K/Na/Zn/Mg/Li/Sr/Ca/Ba	[0,1]	[0,0.75]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.05,0.08]	0.2

FIGURE 3A

An alternative view of the preferred ranges for area#1.

Area#1	Range#1	Range#2	Range#3	Range#4	Range#5	Range#6	Range#7	Specific
C	[1,2]	[1.1,2]	[1.1,1.9]	[1.2,1.9]	[1.2,1.8]	[1.3,1.7]	[1.35,1.65]	1.5
Si	[0.1,6]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3]	[0.75,2]	[0.75,1.5]	[1.0,1.4]	1.0
Ni	[0,49]	[0,25]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[1,4]	2.0
Co	[0,35]	[0,30]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[2,5]	5.0
Cu	[0,40]	[0,30]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	1.0
Sn	[0,25]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	2.0
Al	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.5,1]	0.75
S/P	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.3]	0.05
B/N	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
Cr	[0,6]	[0,4]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.5,1.0]	[0.2,0.5]	1.0
Mn/W	[0,10]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.2,0.8]	[0.3,0.6]	0.5
Mo/V/Nb/Ti/Ta/Zr	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ce/La	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.02,0.08]	[0.03,0.06]	0.05
K/Na/Zn/Mg/Li/Sr/Ca/Ba	[0,1]	[0,0.75]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.05,0.08]	0.2

FIGURE 3B

Area#2	Range#1	Range#2	Range#3	Range#4	Range#5	Range#6	Range#7	Specific
C	[2.0,4.5]	[2.0,4.3]	[2.1,4.1]	[2.2,4.0]	[2.3,3.8]	[2.6,3.7]	[2.5,3.6]	3.5
Si	[2.5,6]	[2.5,5.0]	[2.5,4.5]	[2.6,4.0]	[2.6,3.5]	[2.65,3.0]	[2.7,2.9]	2.7
Ni	[0,49]	[0,25]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[1,4]	2.0
Co	[0,35]	[0,30]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[2,7]	7.0
Cu	[0,30]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	1.0
Sn	[0,25]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	2.0
Al	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.5,1]	0.75
S	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.4]	0.05
P	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.4]	0.05
B	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
N	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
Cr	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0,1]	[0.2,0.5]	1.0
Mn	[0,25]	[0,15]	[0,10]	[0,4]	[0,2]	[0,1]	[0.3,0.6]	0.5
Mo	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
V	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Nb	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
W	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ti	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ta	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Zr	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ce	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0,0.05]	[0.03,0.06]	0.05
La	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0,0.05]	[0.03,0.06]	0.05
K/Na/Zn/Mg/Li/Sr/Ca/Ba	[0,1]	[0,0.75]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.05,0.08]	0.2

FIGURE 4

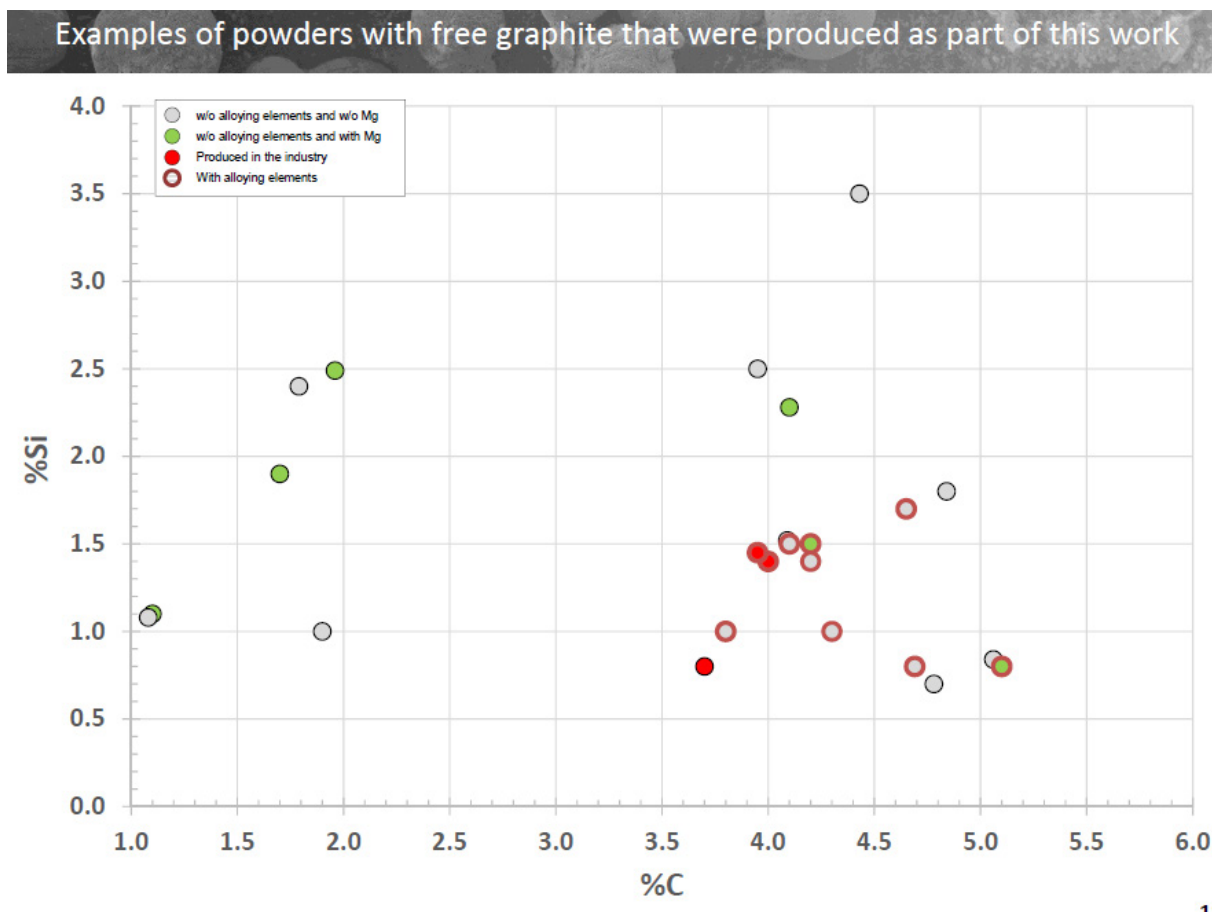
Area#3	Range#1	Range#2	Range#3	Range#4	Range#5	Range#6	Range#7	Specific
C	[4.5,6.5]	[4.50,6.0]	[4.55,5.5]	[4.55,5.2]	[4.60,5.0]	[4.60,4.9]	[4.65,4.85]	4.65
Si	[0.1,6.0]	[0.5,5.0]	[0.5,4.0]	[0.5,3.0]	[0.5,2.5]	[1.0,2.5]	[1.0,2.0]	1.3
Ni	[0,49]	[0,25]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[1,4]	2.0
Co	[0,35]	[0,30]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[2,7]	7.0
Cu	[0,30]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	1.0
Sn	[0,25]	[0,20]	[0,15]	[0,10]	[0,5]	[0,2]	[0.5,1.5]	2.0
Al	[0,10]	[0,8]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0.5,1]	0.75
S	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.4]	0.05
P	[0,2.0]	[0,1.7]	[0,1.3]	[0,1.0]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0.05,0.4]	0.05
B	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
N	[0,1.0]	[0,0.8]	[0,0.6]	[0,0.4]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.005,0.05]	0.005
Cr	[0,40]	[0,25]	[0,18]	[0,12]	[0,8]	[0,4]	[1,3]	1
Mn	[0,25]	[0,15]	[0,10]	[0,8]	[0,4]	[0,2]	[0.5,2]	0.5
Mo	[0,7]	[0,5]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
V	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Nb	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
W	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ti	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ta	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Zr	[0,10]	[0,6]	[0,3]	[0,2]	[0,1]	[0,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
Ce	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0,0.05]	[0.03,0.06]	0.05
La	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0,0.05]	[0.03,0.06]	0.05
K/Na/Zn/Mg/Li/Sr/Ca/Ba	[0,1]	[0,0.75]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.05,0.08]	0.2

FIGURE 5

For area #4, C and Si are mandatory and at least one other optional element must be present.

Area#4	Range#1	Range#2	Range#3	Range#4	Range#5	Range#6	Range#7	Specific
C	[2.0,4.5]	[2.0,4.4]	[2.1,4.3]	[2.1,4.2]	[2.1,4.1]	[2.2,4.1]	[2.3,4.0]	4
Si	[0.1,2.5]	[0.5,2.5]	[0.75,2.5]	[0.75,2.2]	[0.75,2.0]	[1.0,2.0]	[1.5,2.0]	2
Ni	[4,49]	[5,35]	[5,25]	[5,15]	[5,10]	[6,8]	[6,7]	5
Co	[0,35]	[0,20]	[5,20]	[10,20]	[12,20]	[12,18]	[13,17]	15
Cu	[3,30]	[4,25]	[4,20]	[4,15]	[4,10]	[4,8]	[4,6]	4
Sn	[0.05,25]	[0.1,20]	[0.2,15]	[0.50,10]	[0.50,7]	[0.75,5]	[1,4]	1.5
Al	[0.1,10]	[0.2,8]	[0.5,6]	[0.5,4]	[0.5,3]	[0.75,2.5]	[1,2]	1.5
S	[0.05,2.0]	[0.1,1.7]	[0.1,1.3]	[0.15,1.0]	[0.2,0.6]	[0.2,0.5]	[0.2,0.4]	0.3
P	[1.0,2.0]	[1.0,1.8]	[1.0,1.5]	[1.1,1.5]	[1.1,1.4]	[1.2,1.4]	[1.25,1.4]	1.25
B	[0.20,1.0]	[0.20,0.8]	[0.20,0.6]	[0.20,0.5]	[0.25,0.5]	[0.3,0.5]	[0.3,0.4]	0.3
N	[0.05,1.0]	[0.05,0.8]	[0.05,0.6]	[0.10,0.6]	[0.10,0.5]	[0.15,0.4]	[0.15,0.3]	0.15
Cr	[2,25]	[2,20]	[3,15]	[3,10]	[3,8]	[4,7]	[4,6]	4
Mn	[2,25]	[2,20]	[3,15]	[3,10]	[3,8]	[4,7]	[4,6]	4
Mo	[4,7]	[4,6.5]	[4,6]	[4.0,5.5]	[4.1,5.4]	[4.2,5.2]	[4.2,5.0]	4.2
V	[0.05,10]	[0.05,7]	[0.05,6]	[0.1,5]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3.5]	0.75
Nb	[0.05,10]	[0.05,7]	[0.05,6]	[0.1,5]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3.5]	0.75
W	[0.05,10]	[0.05,7]	[0.05,6]	[0.1,5]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3.5]	0.75
Ti	[0.05,10]	[0.05,7]	[0.05,6]	[0.1,5]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3.5]	0.75
Ta	[0.05,10]	[0.05,7]	[0.05,6]	[0.1,5]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3.5]	0.75
Zr	[0.05,10]	[0.05,7]	[0.05,6]	[0.1,5]	[0.2,5]	[0.5,4]	[0.75,3.5]	0.75
Ce	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.02,0.08]	[0.03,0.06]	0.05
La	[0,1]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.02,0.08]	[0.03,0.06]	0.05
K/Na/Zn/Mg/Li/Sr/Ca/Ba	[0,1]	[0,0.75]	[0,0.5]	[0,0.3]	[0,0.2]	[0,0.1]	[0.05,0.08]	0.2

FIGURE 6

**FIGURE 7**

Area#1 - Powder with 1.1%C and 1.1%Si, heat treated. Microstructure is a mix of pearlite, ferrite and graphite.

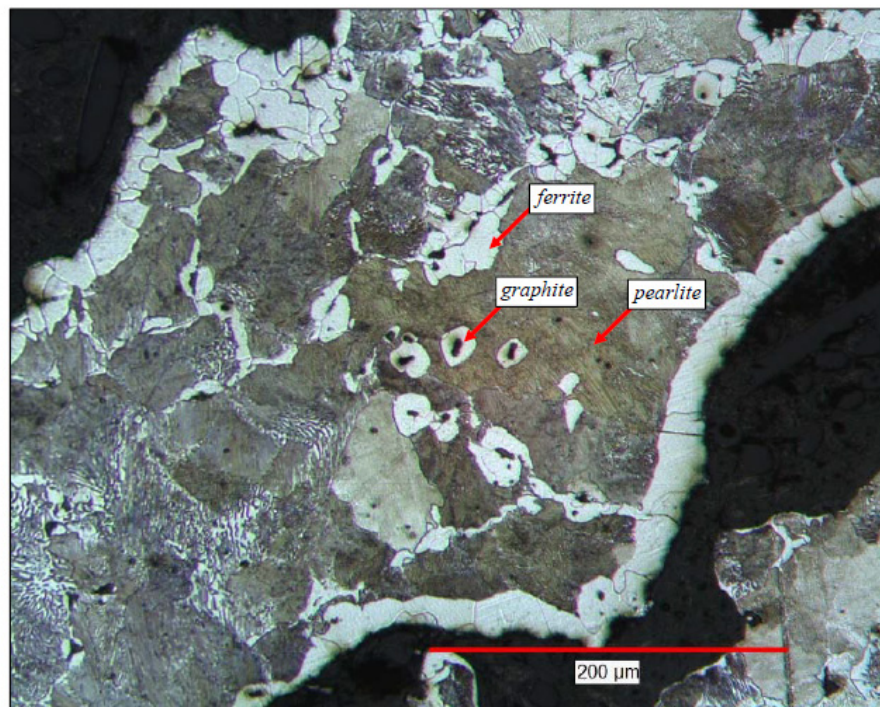


FIGURE 8

Area#1 - Powder with 1.8%C, 2.0%Si and 0.20%Mg, heat treated. Microstructure is a mix ferrite and graphite.

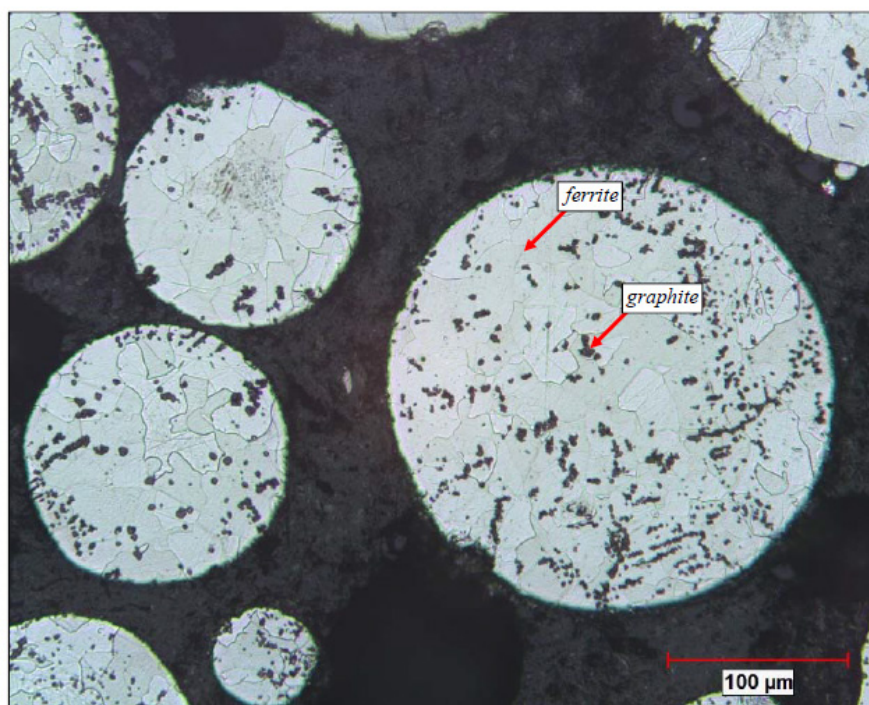


FIGURE 9

Area#4(#2) - Powder with 4.0%C, 2.5%Si and 0.22%Mg, heat treated. Microstructure is a mix ferrite and graphite.

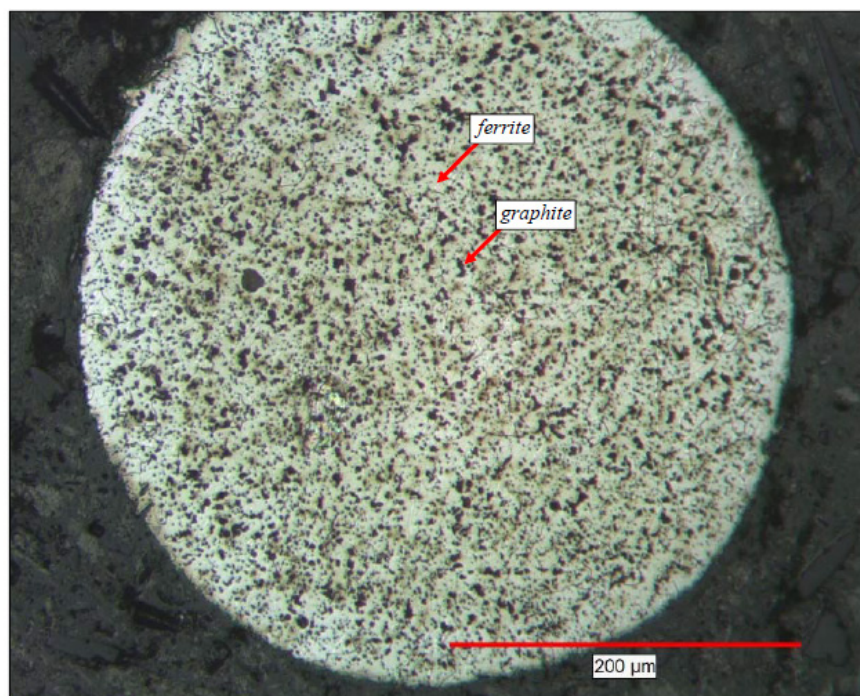


FIGURE 10

Area#2(#3) - Powder with 4.5%C and 3.5%Si, heat treated. Microstructure is a mix ferrite and graphite.

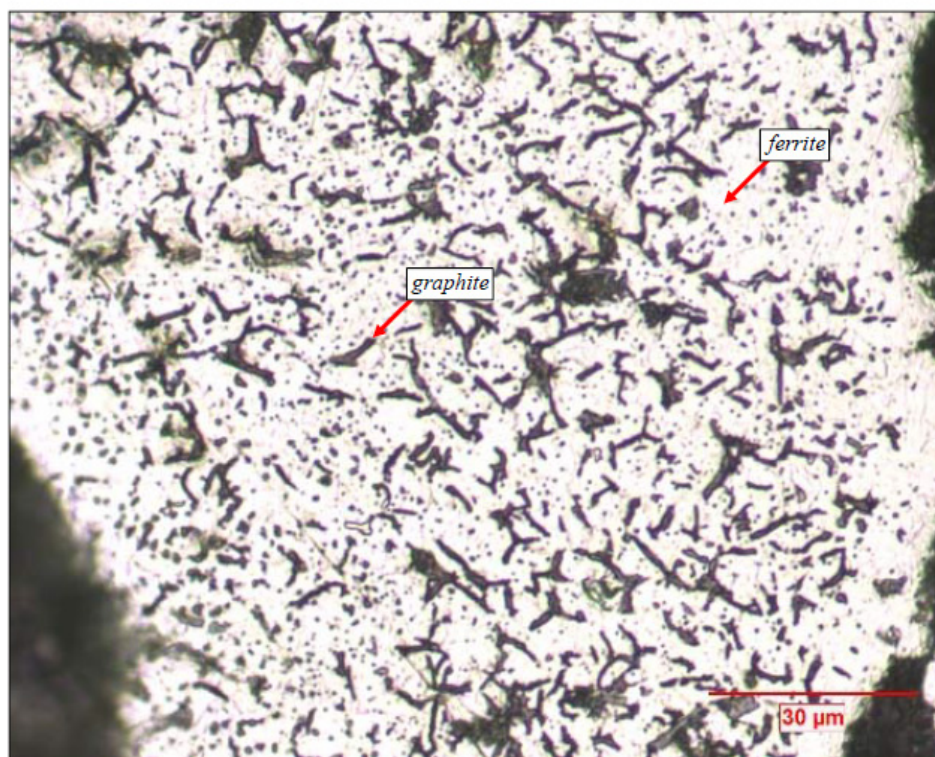


FIGURE 11

Area#3 - Powder with 5.1%C and 0.8%Si, heat treated. Microstructure is a mix ferrite and graphite.

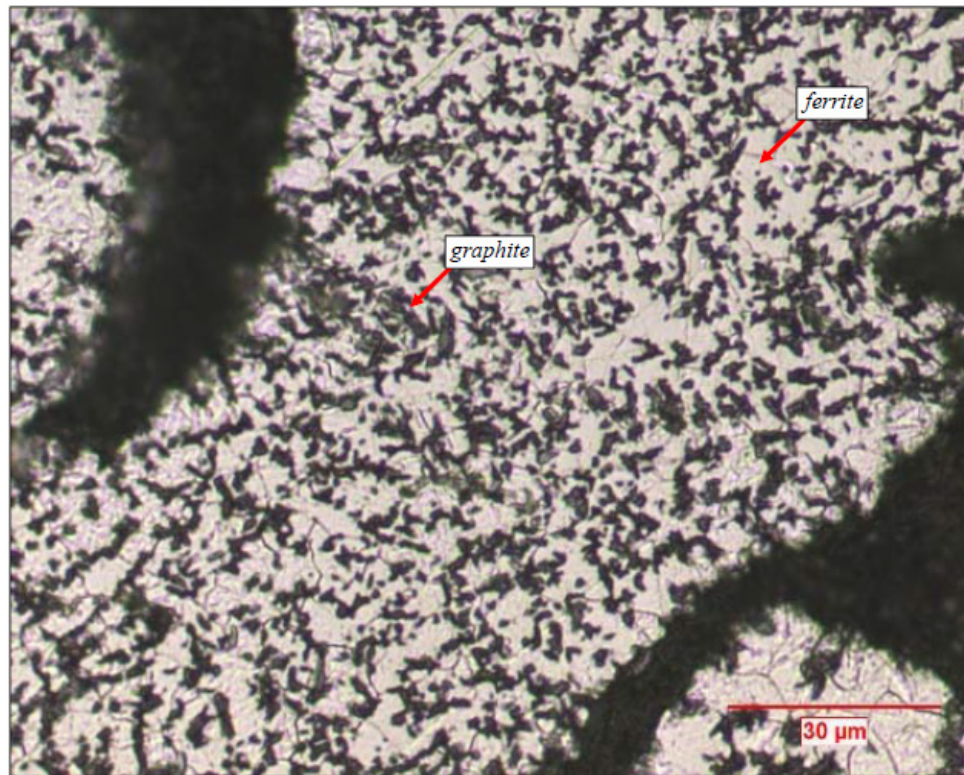


FIGURE 12

- Area#3 - Powder with 4.8%C, 0.7%Si, 1.0%Cu and 0.36%Mo, heat treated. Microstructure is a mix ferrite, graphite and bainite. Note that different heat treatments can modify the microstructure. The image on the right was obtained with the same powder as for the image presented on the left, but produced with a different heat treatment.

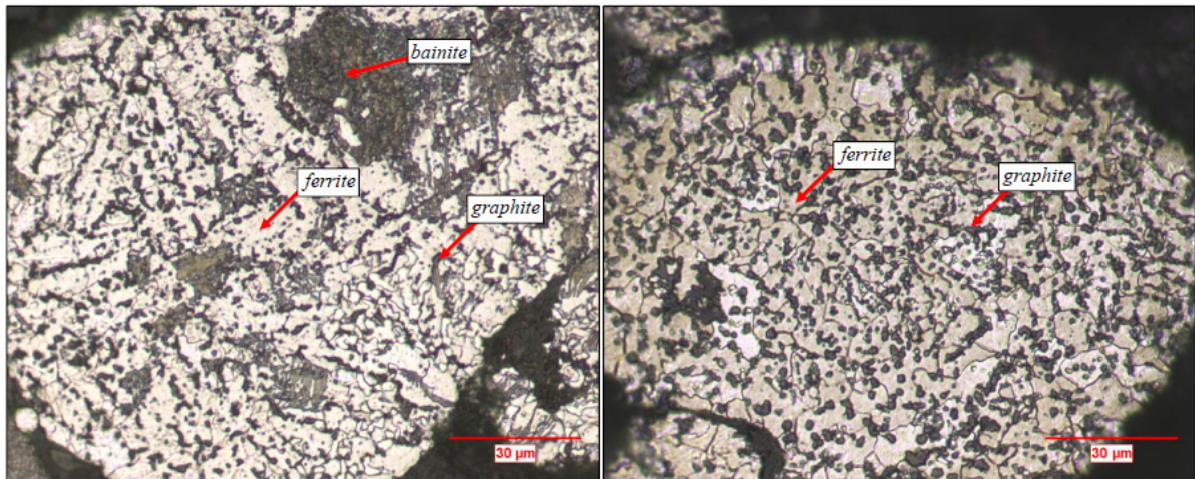


FIGURE 13

Area#3 - Powder with 4.7%C, 0.7%Si, 2.4%Cu and 0.60%Mo, heat treated. Microstructure is a mix ausferrite and graphite.

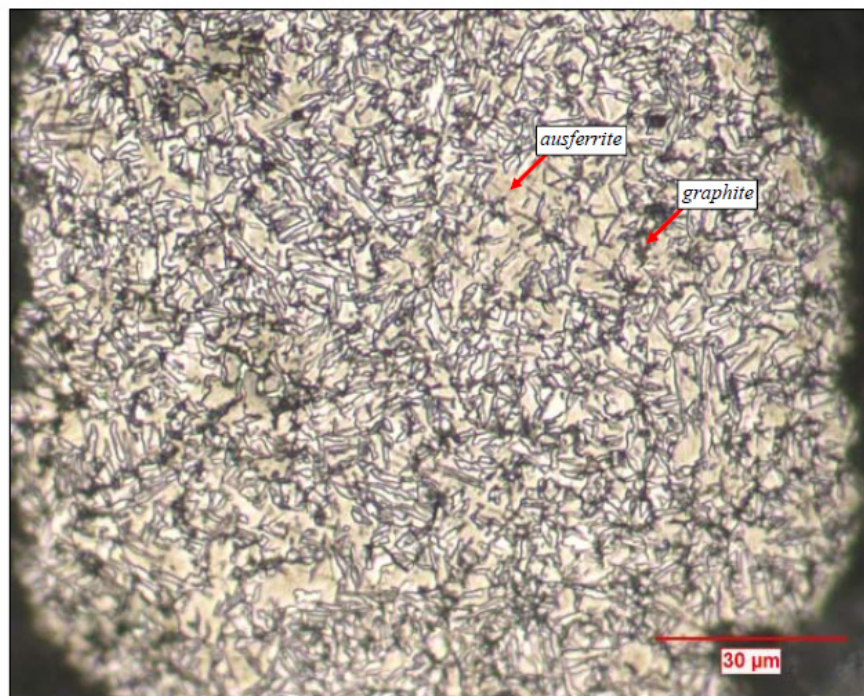


FIGURE 14

Area#4 - Powder with 3.8%C, 3.5%Cu, 1.0%Si and 0.5%Mo, heat treated. Microstructure is a mix ferrite and graphite.

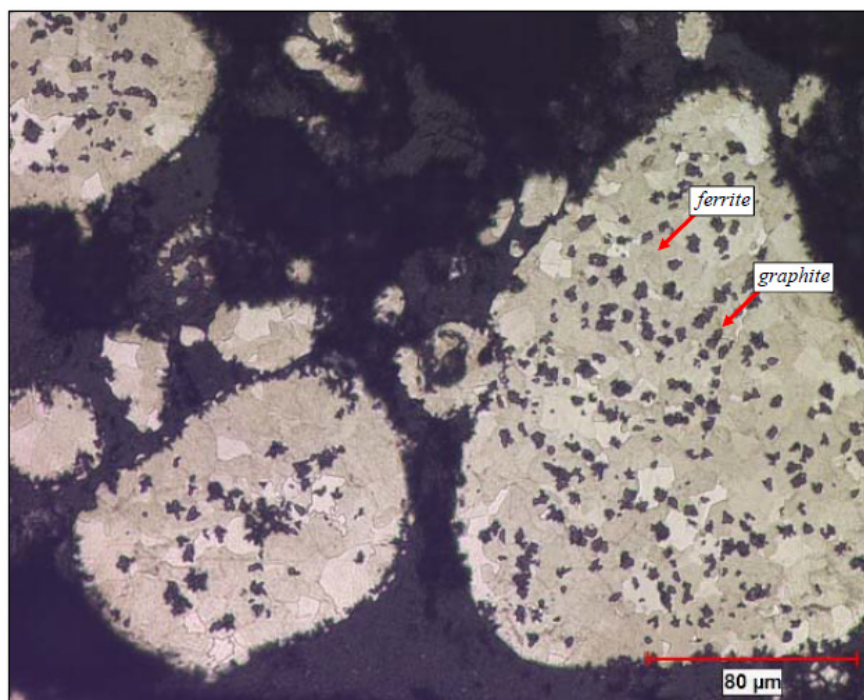


FIGURE 15

Area#4 - Powder with 4.1%C, 1.5%Si and 5.0%Sn, heat treated. Microstructure is a mix pearlite, graphite and a Sn-rich phase intimately mixed with pearlite.



FIGURE 16

Solid state sintering of a mix made of a powder of area#1 (more than 40%) and a powder of area#4 (more than 40%). The microstructure is a mixture of pearlite, ferrite and graphite precipitates in the center of the grains.

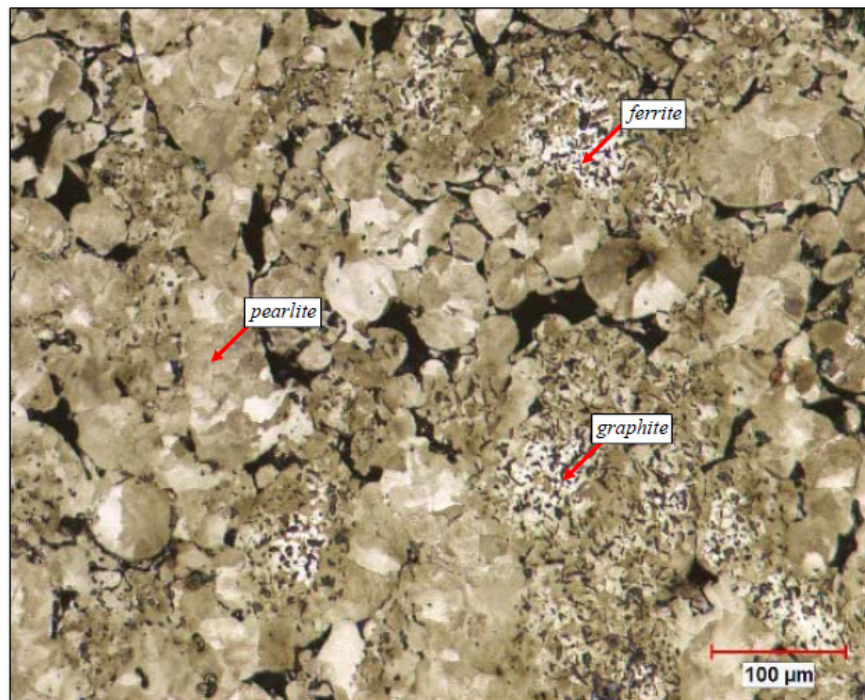


FIGURE 17

- Supersolidus liquid phase sintering of two mixes (both were sintered using the same thermal profile). These two mixes are made with a powder of area#1 (less than 75%) and a two powders of area#4 with different Si content in each mix (more than 25%).
- The image on the left shows areas that contains many small graphite precipitate located inside the grains and some lamellar graphite between the grains. The image on the right shows only lamellar graphite.
- The maximum local silicon variation is different in these two part, which enable the control of the free graphite morphology by the control of the uphill diffusion of carbon.
- Both parts showed densification larger than 6%.

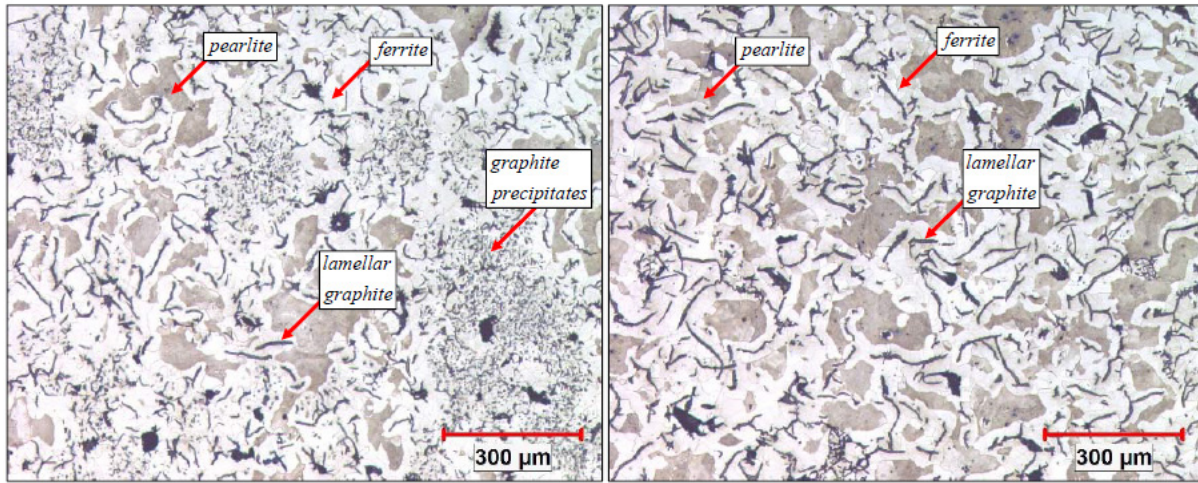


FIGURE 18

Supersolidus liquid phase sintering of a mix (nominal composition of 2.4%C and 1.0%Si) made with more than 30% of a powder from area#4 treated with Mg. The microstructure is made of a matrix of pearlite with lamellar graphite, a few ferrite areas and some nodular graphite. The densification of the part was more than 7.5%.

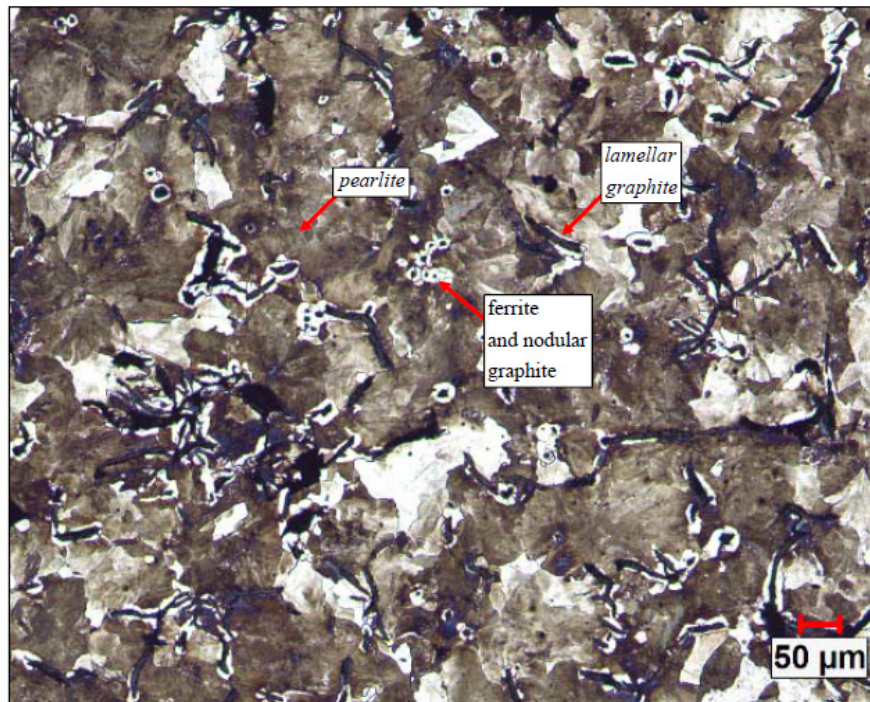


FIGURE 19

- Two parts made of the same mix that contains a powder from area#4 (4.1%C, 1.5%Si and 5.0%Sn) but were sintered in different conditions (solid state sintering on the left and supersolidus liquid phase sintering on the right).
- The microstructures are made of a mix of pearlite, ferrite, graphite and some small islands of bronze (Cu-Sn).

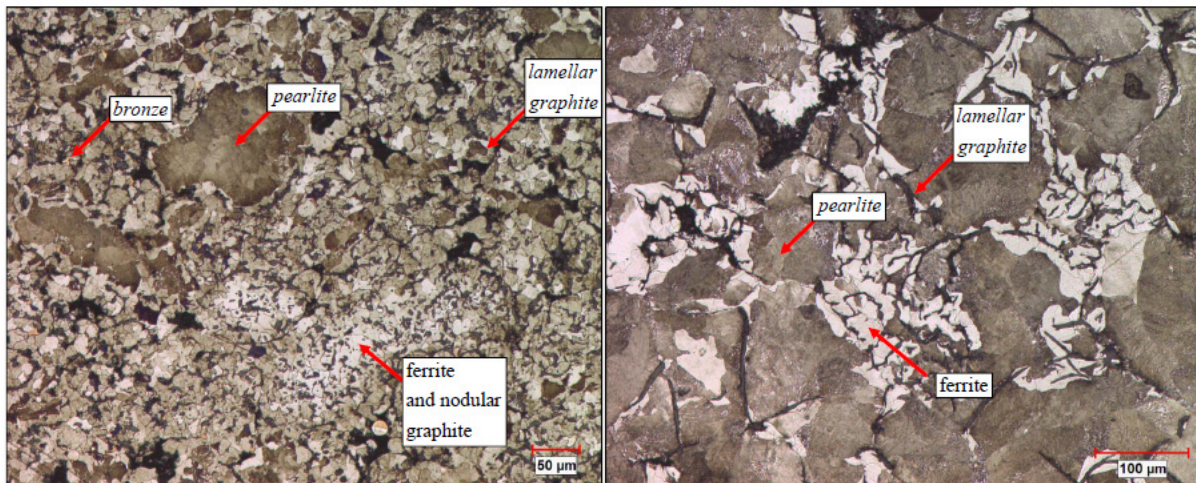


FIGURE 20

Solid state sintering of a mix that contains more than 40% of a powder from area#3 (4.8%C, 0.7%Si, 1.0%Cu and 0.36%Mo). The microstructure is made of pearlite, ausferrite, martensite, graphite precipitates and carbides.

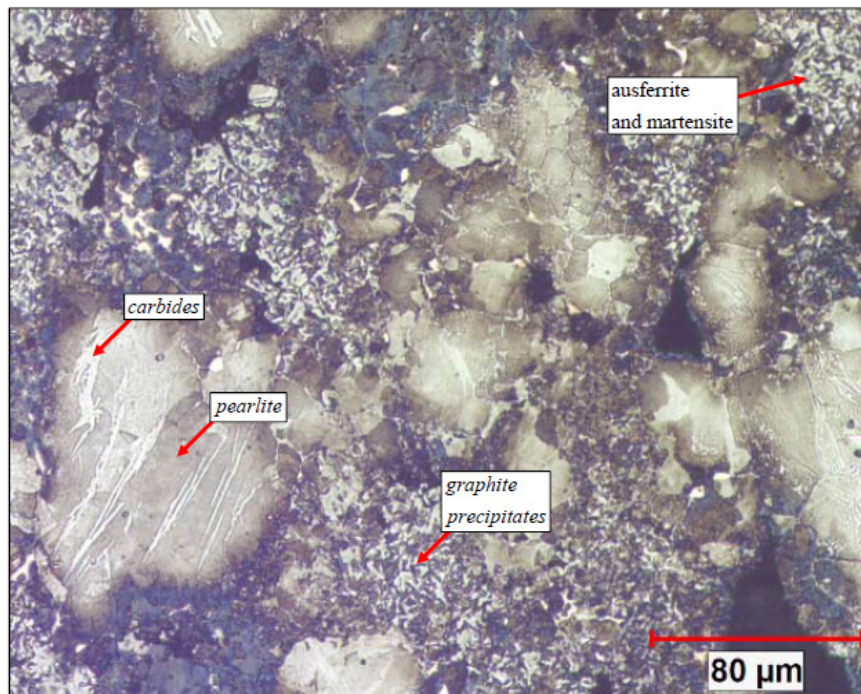


FIGURE 21

- Two parts made of the same mix that contains more than 50% of a powder from area#3 (4.8%C, 0.7%Si, 1.0%Cu and 0.36%Mo) but were sintered in different conditions (solid state sintering on the left and supersolidus liquid phase sintering on the right).
- The microstructures are made of a mix of bainite, ausferrite, graphite and carbides that contain Mo.

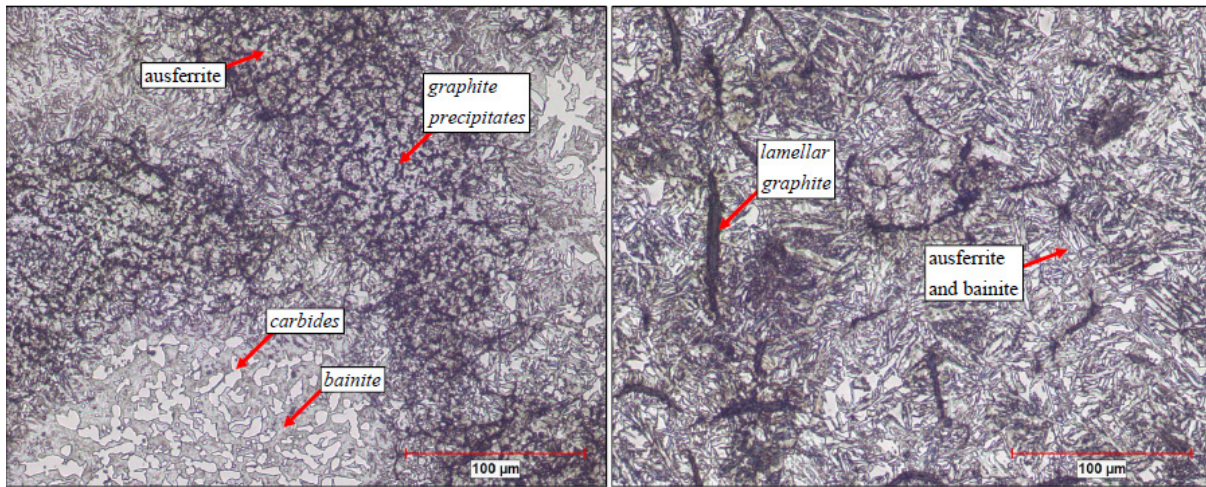
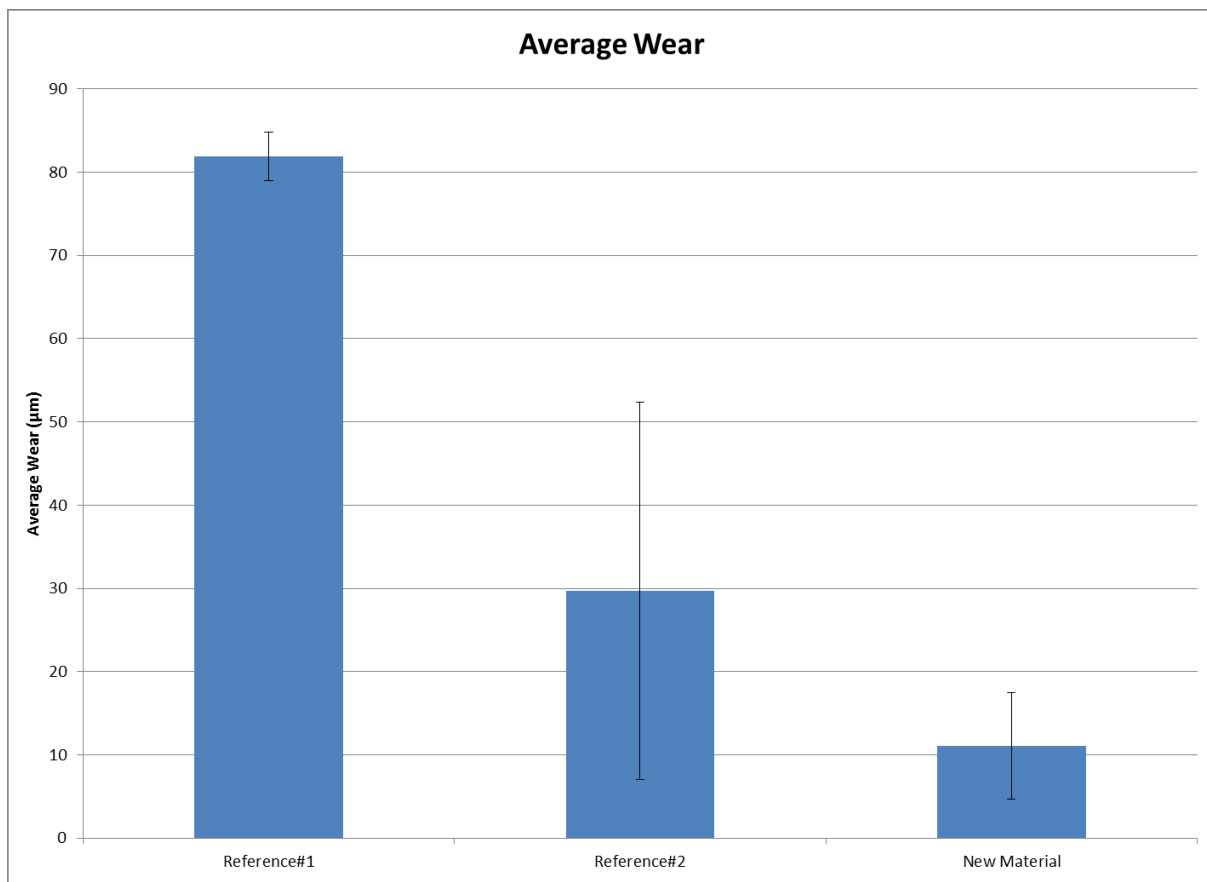


FIGURE 22

- Valve guide parts made of a new material that contains more than 40% of a new powder that contains free graphite were pressed and sintered in the solid state.
- One important property that valve guide parts must have is the resistance to wear since a lot of friction happens between the valve and the valve guide during the engine life time. Rig testing, one standard test to evaluate wear of valve guides, was performed on the new material and 2 references (these are commercially available valve guide materials). The wear average of the new material was calculated with data from eight different valve guide parts.
- The new material performed significantly better than the reference materials. This improved wear resistance was attributed to the presence of free graphite.

**FIGURE 23**

ANNEXE C - SELF GENERATED PROTECTIVE ATMOSPHERE FOR LIQUID METALS (PATENT APPLICATION NO. 62/409192)

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

[0001] This invention relates generally to metal materials, and more particular to melted metal materials which are either atomized or solidified to form powder metals or castings, and methods of forming the same.

2. Related Art

[0002] Powder metal materials can be formed by various processes such as by water atomization, gas atomization, plasma atomization, or rotating disk. Powder metal materials are used in various different technologies. Metal castings are also commonly used in various technologies, including both automotive and non-automotive parts, and produced by various processes such as by sand casting, permanent mold casting, investment casting, lost foam casting, die casting, or centrifugal casting. Both atomization and casting processes begin with a melted metal material. Common atomization processes include applying a fluid (water, gas, oil, or plasma) to the melted metal material to form a plurality of particles. The casting process typically includes pouring the melted metal material into a mold having a desired shape, and allowing the liquid metal to solidify before removing the metal part from the mold.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0003] One aspect of the invention provides a method of manufacturing a self-generated protective atmosphere in a melted metal material. Another aspect of the invention provides a powder metal material or a casting formed from the melted metal material with the self-generated protective atmosphere. The method includes adding at least one additive, such as magnesium in an iron-rich melt or another element, to a melted base material to improve the quality of the melt.

[0004] The at least one additive creates the protective atmosphere which acts as a protective barrier against oxidation. The protective atmosphere also acts as a barrier to prevent

impurities, such as sulfur (S) and/or oxygen (O₂), from entering or re-entering into the melted metal material. Thus, the at least one additive limits oxidation during the liquid and pour phases of the process and limits the amount of internal oxides. Additionally, physical structures of powder particles and/or microstructural features in the solidified metal material can be altered to improve or influence the material properties. For example, the at least one additive can also contribute to the microstructural engineering of precipitate, such as size and morphology. When the melted metal material is atomized, then at least one additive can engineer the shape and morphology of the resulting powder particles. Also in the case of powder atomization, the at least one additive improves the roundness and sphericity of the resulting powder particles. The amount of internal porosities in powders and castings can also be lowered.

[0005] The atomizing step can also include producing a plurality of particles having a spherical shape. The sphericity of the particles and that of the shape of microstructural phases or constituents in the atomized particles or castings in the as-atomized, as-cast or heat treated state, can be determined by two image analysis indicators, specifically circularity and roundness, according to the following formulas:

[0006]
$$\text{Circularity (C)} = 4\pi \times ([\text{Area}] / [\text{Perimeter}]^2)$$

[0007]
$$\text{Roundness (R)} = 4 \times ([\text{Area}] / (\pi \times [\text{Major axis}]^2)) = 1 / \text{AR}$$

[0008] wherein $\text{AR} = [\text{Major axis}] / [\text{Minor axis}]$.

[0009] The image analysis indicators can be calculated using open source software, such as ImageJ (<http://imagej.nih.gov/ij/>). A sphericity index value of 1.0 indicates a perfect circle.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0010] Other advantages of the present invention will be readily appreciated, as the same becomes better understood by reference to the following detailed description when considered in connection with the accompanying drawings wherein:

[0011] Figures 1 to 3 present the additives that will create a protective gas atmosphere, those that will react with oxides and those that will react with sulfur respectively for each chemical system (Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, and Cr);

[0012] Figure 4 presents a curve of the calculated total volume of gas that is obtained as a function of the amount of additive(s) for an example composition;

[0013] Figure 5 is a graph showing EDS spectra that were experimentally acquired on a polished pure iron surface before and after it was exposed to the atmosphere on top of the tundish during the atomization process of the powder that is described in Figure 4;

[0014] Figure 6 is a graph showing the calculated volume of gas generated by sodium (Na) and potassium (K) additives in aluminum at different temperatures (800 and 900 Celsius), wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0015] Figure 7 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in titanium at a temperature of 1800 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0016] Figure 8 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in cobalt at a temperature of 1600 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0017] Figure 9 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in chromium at a temperature of 2000 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0018] Figure 10 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in copper at a temperature of 1200 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0019] Figure 11 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in iron at a temperature of 1650 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0020] Figure 12 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in manganese at a temperature of 1400 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0021] Figure 13 is a graph showing the calculated volume of gas generated by different additives in nickel at a temperature of 1600 Celsius, wherein the dashed line shows the inferior limit of gas volume;

[0022] Figure 14 is a graph showing the calculated total volume of gas that is obtained per 100 grams of melt of a complex cobalt alloy at a temperature of 1600 Celsius as a function of the amount of additive (K and Li);

[0023] Figure 15 is a backscattered electron micrograph of a water atomized hypereutectic cast iron powder without added magnesium in which many irregular primary graphite nodules precipitated on internal silicon oxides that were introduced in the melt during the pouring step of the atomization process;

[0024] Figure 16 is a backscattered electron micrograph of another water atomized hypereutectic cast iron powder with added magnesium in which one spherical primary graphite nodule precipitated on a heterogeneous oxide nuclei that contains Mg during the atomization process;

[0025] Figure 17 is a backscattered electron micrograph of a water atomized hypereutectic cast iron powder that contains about 4.0% C and 2.3% Si without added magnesium wherein graphite nodules which grew in the solid state during a post heat treatment process are present;

[0026] Figure 18 is a photomicrograph of another water atomized hypereutectic cast iron powder with added magnesium, according to an example embodiment, wherein more spherical graphite nodules compared to those presented in Figure 17, which grew in the solid state during a post heat treatment process are present;

[0027] Figure 19 illustrates the circularity frequency distribution of the graphite nodules that were observed in the water atomized hypereutectic cast iron powders presented in Figures 17 and 18;

[0028] Figure 20 illustrates the roundness frequency distribution of the graphite nodules that were observed in the water atomized hypereutectic cast iron powders presented in Figures 17 and 18;

[0029] Figure 21 is a table illustrating numerical data for the circularity of the graphite nodules that grew in the solid state for two hypereutectic cast iron powders that were observed in Figures 17 and 18;

[0030] Figure 22 is a table illustrating numerical data for the roundness of the graphite nodules that grew in the solid state for two hypereutectic cast iron powders that were observed in Figures 17 and 18; Figure 23 is a backscattered electron micrograph of a water atomized stainless steel powder without added magnesium screened at -80/+200 mesh (between 177 and 74 microns), wherein the red arrows point to internal porosities;

[0031] Figure 24 is a backscattered electron micrograph of another water atomized stainless steel powder with added magnesium screened at -80/+200 mesh (between 177 and 74 microns), wherein one red arrow points to only one smaller internal porosity compared to those of Figure 23;

[0032] Figure 25 is an optical photomicrograph of a water atomized high carbon steel alloyed with silicon powder that contains about 1.3% C and 1.1% Si without added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) wherein the red arrows point to internal porosities;

[0033] Figure 26 is an optical photomicrograph of a comparative water atomized high carbon steel alloyed with silicon that contains about 1.4% C and 1.1% Si with added magnesium screened at -200 mesh (74 microns and less) according to one example embodiment wherein the red arrows point to fewer internal porosities than the powder of figure 25;

[0034] Figure 27 includes a table listing compositions evaluated;

[0035] Figures 28-30 illustrate steps of a method of generating a protective gas atmosphere in a melted metal material according to an example embodiment of the invention; and

[0036] Figures 31-32 include results of thermodynamical calculations carried out with FactSage to estimate the amount and the nature of the gas produced.

DETAILED DESCRIPTION OF EXAMPLE EMBODIMENTS

[0037] One aspect of the invention includes an improved method of manufacturing a powder metal material by water or gas atomization or any other atomization process that requires that the material to be atomized goes through the creation of a bath of liquid metal such as plasma atomization or rotating disk atomization, by adding at least one additive to a melted metal material before and/or during the atomization process. Another aspect of the invention includes an improved method of manufacturing a casting by processes such as sand casting, permanent mold casting, investment casting, lost foam casting, die casting, or centrifugal casting from a melted metal material by adding at least one additive to the melted metal material. The at least one additive forms a protective gas atmosphere surrounding the melted metal material which is at least three times greater than the volume of melt to be treated.

[0038] The protective atmosphere created by the at least one additive that is added to the melted material acts as a barrier to prevent impurities, such as sulfur (S) and/or oxygen

(O₂) or others, from entering or re-entering into the melted metal material by pushing them away from the surface of the melted material as the protective gas is coming out of the melt. The additive(s) that forms the protective gas atmosphere can also react with the dissolved sulfur in the melt and/or the oxides that were in suspension in the melt before the introduction of the additive(s). Reaction of the additive(s) with the dissolved sulfur in the melt will increase the sphericity of atomized particles formed from the melt and/or increase that of the microstructural phases and constituents in the atomized particles or castings.

[0039] When water atomization is employed, adding the additive(s) to the melted metal material can increase the sphericity of the atomized particles to a level approaching the sphericity of particles formed by gas atomization, but with reduced costs compared to gas atomization. Adding the additive(s) to the melted metal material can also produce cleaner particles by limiting the formation and the entrainment of new oxides from the surface of the melt and by reacting with those already present in the melt before the introduction of the additive(s). These oxides can form as bifilms where films of oxides are folded on themselves leaving a weak interface in between the oxide films. The additive(s) can also lower the amount and size of internal porosity, a problem encountered in atomized powders. The additive(s) can also increase the sphericity of microstructural constituents and/or phases formed in the atomized particles and/or during a subsequent heat treatment process. For example, if the atomized particles are formed from a cast iron material, at least 50% of the graphite precipitates formed during the post heat treatment process will have a circularity of at least 0.6 and a roundness of at least 0.6.

[0040] When casting is employed, adding the additive(s) to the melted metal material can increase the sphericity of microstructural constituents and/or phases formed in the castings and/or during a subsequent heat treatment process. Adding the additive(s) to the melted metal material can also produce cleaner castings by limiting the formation and the entrainment of new oxides from the surface of the melt and by reacting with those already present in the melt before the introduction of the additive(s). These oxides can form as bifilms where films of oxides are folded on themselves leaving a weak interface in between the oxide films. The additive(s) can also lower the amount and size of internal porosity, a problem encountered many in castings.

[0041] According to one example embodiment, the method begins by melting a base metal material. Many different metal compositions can be used as the base metal material.

However, in order to produce enough gas that will act as a protective atmosphere and thus obtain either the desired spherical-shape of the powders and/or more spherical microstructural constituents and/or cleaner particles and /or having less internal pores, the additive(s) must have a low solubility in the metal material. The base material and the additive(s) should be selected such that when the additive(s) are introduced, the volume of protective gas atmosphere generated is at least three times the volume of melted metal material to be treated. For example, if 0.22 weight percent (wt. %) magnesium is added to an iron-rich melt, the generated volume of gas will be about 20 times the inferior limit of gas volume to provide a protective atmosphere which is defined as three times the initial volume of melt to be treated.

[0042] The base metal material typically includes at least one of aluminum (Al), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), titanium (Ti), and chromium (Cr). The base metal material can comprise pure Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, or Cr. Aluminum-rich, copper-rich, manganese-rich, nickel-rich, cobalt-rich, iron-rich, titanium-rich and chromium-rich alloys, or an alloy including at least 50 wt. % of Al, Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, and/or Cr are also well suited for use as the starting base metal material. Mixtures of these base metal materials in different proportions are also well suited for use as the starting material such as, but not limited to, Al-Cu, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Ni-Co, Ni-Cr, Ti-Cu, and Co-Cr alloys. The alloys can also include at least one of the following as alloying elements, as long as they will stay in solution in the melt of the alloy of interest: silver (Ag), boron (B), barium (Ba), beryllium (Be), carbon (C), calcium (Ca), cerium (Ce), gallium (Ga), germanium (Ge), potassium (K), lanthanum (La), lithium (Li), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), nitrogen (N), sodium (Na), niobium (Nb), phosphorus (P), sulfur (S), scandium (Sc), silicon (Si), tin (Sn), strontium (Sr), tantalum (Ta), vanadium (V), tungsten (W), yttrium (Y), zinc (Zn), and zirconium (Zr). According to one example embodiment, to create a gaseous protective atmosphere in an Al-Mg alloy, K and/or Na should be used as an additive and the melt temperature should be selected according to the selected additive(s). For example, since Mg is used as an alloying element in aluminum alloys (the Al-5000 series) it will not generate a protective gas atmosphere.

[0043] However, the starting metal material is not limited to the above-mentioned compositions. Other metal compositions can be used, as long as the additive has a low solubility in the selected material and generates a sufficient amount of protective gas atmosphere. Some additives that are used to create the gaseous protective atmosphere will naturally react with the

dissolved sulfur in the melt to create more stable compounds and thus increase the surface tension. This is the case for Mg in Fe-rich systems in which solid MgS will precipitate. However, some additives will create a protective atmosphere but will not react with the dissolved sulfur, as is the case with Na in Fe-rich systems. In these situations, a combination of different additives must be used to increase surface tension and create a protective atmosphere.

[0044] As mentioned above, various different additives could be added to the melted metal material to achieve the increased protective atmosphere and the other advantages mentioned above. The additive(s) selected depends on the composition of the base metal material. For example, the at least one additive can include at least one of K, Na, Zn, Mg, Li, Ca, Sr, and Ba. The protective gas atmosphere generated by the additive(s) prevents impurities from entering or re-entering into the melted metal material.

[0045] The additives listed above generate different amounts of protective gas atmosphere, depending on the chemical system in which they are used. Some additives are more suited for some systems than others. For example, in aluminum alloys, K and Na are oftentimes preferred. In copper alloys, K and Na are oftentimes preferred. In manganese alloys, K, Na, Zn, Mg, and Li are oftentimes preferred. In nickel alloys, K and Na are oftentimes preferred. In cobalt alloys, K, Na, Li, and Ca are oftentimes preferred. In iron alloys, K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, and Ca are oftentimes preferred. In titanium alloys, Zn, Mg, Li, Ca, and Ba are oftentimes preferred. In chromium alloys, K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are oftentimes preferred. Examples are provided in Figure 1, wherein the preferred additives are marked.

[0046] According to one specific example embodiment, the metal base material is iron-rich and includes Mg which generates the protective gas and also reacts with the sulfur impurity. Alternatively, the base metal material is pure iron and the additive is Mg. According to another specific example, the metal base material is iron-rich and the additives include a mixture of K and Ba. The potassium (K) will generate the protective gas atmosphere, and the barium (Ba) will react with the sulfur.

[0047] The protective atmosphere limits the amount of oxides in the atomized particles and castings and will also limit the size and amount of internal porosities in the atomized particles and castings. Some additives that are used to create the gaseous protective atmosphere will naturally react with oxides that are in suspension in the melt to create more stable compounds and will also change their morphology during the chemical reaction process,

for example a Mg additive in Fe-rich systems that contain Si as an alloying element. In these materials, oxides of SiO_2 that could be in the form of bifilms (overlapping films of oxides that are poorly bounded) are in suspension in the melt. One of the reason explaining that a smaller amount of porosities is observed is that Mg is closing the interfaces of the bifilms as a result of the chemical reaction between Mg and the oxides, creating a stronger interface that cannot be subsequently inflated to form pores. The self-generated Mg gaseous atmosphere will limit further oxidation of the surface of the melt, which will limit the amount of internal oxides in the particles. However, some additives will create a protective atmosphere but will not react with the oxides in suspension in the melt, as is the case of Zn in Ti-rich systems. In these situations, a combination of different additives must be used to limit the amount and size of internal porosities. For example, at least one additive could be added to generate the protective gas atmosphere that will prevent impurities from entering or re-entering into the melted metal material, and at least one additive could be added to react with the oxides already in the melt but would not necessarily create a protective gas atmosphere. An example of such a combination of additives in a Ti-rich alloy to create more spherical particle and/or phases and constituents having less internal porosities could be a mixture of Zn to create a protective atmosphere and Sr to react with S and with TiO_2 but without participating in the generation of the protective atmosphere.

[0048] In other words, some additives are more effective in some systems than in others, depending on the type of oxides that are formed. As indicated above, if less internal porosities with smaller sizes are desired, the additive(s) must react with the oxides in suspension in the melt. These oxides are also considered impurities in the melted base metal material, for example, Al_2O_3 in an aluminum-based material, or Fe_2O_3 in an iron-based material. When the melted base metal material is an aluminum alloy or aluminum-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Mg, Li, and Ca. When the melted base metal material is an iron alloy or iron-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a titanium alloy or titanium-based, the preferred additives to react with the oxides include Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a chromium alloy or chromium-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a cobalt alloy or cobalt-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a copper alloy or copper-based,

the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a manganese alloy or manganese-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a nickel alloy or nickel-based, the preferred additives to react with the oxides include K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba. Examples are provided in Figure 2.

[0049] When the melted base material is iron-based and includes sulfur as an impurity, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. An example of such a combination of additives in an iron-based material or Fe-rich alloy to create more spherical particle and/or phases and constituents could be a mixture of Na and Ba. Na will create a protective atmosphere and Ba to will react with S. When the melted base metal material is a titanium alloy or titanium-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Zn, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a cobalt alloy or cobalt-based and includes sulfur as an impurity, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a chromium alloy or chromium based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Zn, Mg, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is an aluminum alloy or aluminum-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a nickel alloy or nickel-based and includes sulfur as an impurity, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a copper alloy or copper-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. When the melted base metal material is a manganese alloy or manganese-based and includes sulfur as an impurity, K, Na, Mg, Li, Sr, Ca, and Ba are preferred to react with the sulfur. Examples are provided in Figure 3.

[0050] In addition, certain additives will successfully generate the protective gas atmosphere, and also react with the sulfur and oxides present as impurities in the melted base metal material. For example, when the melted base metal material is an iron-alloy or iron-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include Zn, Mg, Li, Sr, and Ca. When the melted base metal material is a titanium alloy or titanium-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include Ca and Ba. When the melted base metal material is a chromium alloy or chromium-based, additives that will generate the protective gas atmosphere

and react with the sulfur and oxide impurities include K, Na, Zn, Mg, Sr, Ca, and Ba. When the melted base metal material is a cobalt alloy or cobalt-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include Na, Li, and Ca. When the melted base metal material is an aluminum alloy or aluminum-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K and Na. When the melted base metal material is a copper alloy or copper-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K and Na. When the melted base metal material is a manganese alloy or manganese-based, additives that will generate the protective gas atmosphere and react with the sulfur and oxide impurities include K, Na, Mg, and Li.

[0051] As stated above, the melted metal material can be atomized, for example by water or gas atomization, to form powder metal. Alternatively, the melted metal material can be formed into a casting.

[0052] As alluded to above, the starting base metal material selected oftentimes includes iron in an amount of at least 50.0 wt. %, based on the total weight of the metal material before adding the additive(s). For example, cast iron, highly alloyed cast iron, stainless steel, unalloyed and alloyed steel, tool steel, Maraging steel, or Hadfield steel could be used. According to one example embodiment, the metal material is a steel powder including 1.3 wt. % carbon and 1.1 wt. % silicon. According to another example embodiment, the metal material is a cast iron powder including 4.0 wt. % carbon and 2.3 wt. % silicon. According to another example embodiment, the metal material is a stainless steel powder including 1.2% Mn, 0.30% Si, 0.44% Cu, 0.23% Mo, 17.3% Cr, 9.5% Ni, and other trace elements. As stated above, aluminum alloys (for instance the alloys designated as 2024, 3003, 3004, 6061, 7075, 7475, 5080 and 5082), copper alloys (such as aluminum bronzes, silicon bronzes, and brass), manganese alloys, nickel alloys (for instance the alloy designated as 625), cobalt alloys (such as triballoy and Haynes188), cobalt-chromium alloys (such as CoCrMo alloys and stellite), titanium alloys (for instance the alloys designated as Ti-6Al-4V or as Ti-6Al), chromium alloys (such as the Kh65NVFT alloy) and any hybrid alloys made from these chemical systems can also be used as the starting powder metal material (for instance, alloys designated as Invar, Monel, Chromel, Alnico, and Nitinol60). These examples are not exhaustive and other metal compositions can be used, as long as the at least one additive (potassium (K), sodium (Na), zinc (Zn), magnesium

(Mg), lithium (Li), strontium (Sr), calcium (Ca), and barium (Ba)) has low solubility in the selected material, such that a protective gas atmosphere is formed on top of the melted material to form a total amount of at least three times the initial volume of melt to be treated. Figures 4-14 represent the results of calculations and experiments conducted which show the increased volume of protective gas atmosphere generated when the additive(s) are added to the melted metal material according to example embodiments of the invention. Figure 4 presents a curve of the total volume of gas that is obtained as a function of the amount of additive(s) for an example composition. The additive (here, the additive was a mixture of 90 wt.% Mg and 10 wt.% Na). The alloy is a cast iron material (Fe-rich) that contains 4.0%C, 1.5%Si, 0.02%S and 2.0%Cu. This curve was calculated using the chemical composition of one powder that was water atomized, the amount of additive used in this experiment was 0.11 wt. %, which resulted in about 0.40 liter of protective gas (Mg and Na) for each 100 grams of melt. The dashed line represents the inferior limit of gas volume that should be obtained to provide a protective atmosphere which is a volume that is three times the initial volume of melt to be treated. In this specific example, the calculated amount of gas is about five times the inferior limit.

[0053] Figure 5 presents Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra that were acquired on a polished pure iron surface before and after it was exposed to the gaseous atmosphere on top of the tundish during the atomization process of the powder that is described in Figure 4. This confirms that the additives (in this case Mg and Na) formed a gaseous protective atmosphere that was generated on top of the melt and that these elements deposited on the exposed polished iron surface;

[0054] Figure 6 presents examples of different amounts of gas that can be generated in aluminum alloys for different additives at different temperatures. The base system for calculations is $\text{Al} + 0.02\%\text{S} + 0.02\%\text{Al}_2\text{O}_3$. The dashed line represents the inferior limit of the amount of gas that should be obtained to provide a protective atmosphere which is defined as three times the initial volume of melt to be treated. In these examples, the minimum amount of additive to be added varies according to the nature of the additive and the temperature of the melt. For instance, Na cannot generate enough gas if the melt is at a temperature of about 800 Celsius, regardless of the amount that is added. However, if the temperature of the melt is increased to about 900 Celsius, the minimum amount of Na is about 0.32 wt. % to generate at least three times the initial volume of melt to be treated. For K, the minimum amount is 0.36 wt.

% if the melt is at 800 Celsius, and 0.26 wt. % if the melt is at about 900 Celsius. If a mixture of half Na and half K is used in an aluminum melt at 900 Celsius, the minimum amount of Na + K will be about 0.29 wt. % (0.16 wt. % Na and 0.13 wt. % K). Figure 7 presents examples of the minimum amount of different additives to be added to a titanium melt at 1800 Celsius. For instance, an addition of 0.11 wt. % Ca will provide about the same minimum amount of gas protection as an addition of 0.48 wt. % Zn. Similarly, Figures 8 to 13 present other examples of the minimum amount of different additives in different systems (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, and Ni). Figure 14 presents the calculated minimum amount of additive (K+Li) in a complex cobalt alloy.

[0055] After adding the at least one additive to the melted base metal material, the melt can be either atomized or cast. Water atomization is oftentimes preferred to gas atomization because it is three to nine times less expensive and is even less expensive than the other atomization processes. However, for some alloys that are readily oxidized, gas atomization is preferred. An additive treatment before gas atomization could allow improved conditions for atomization such as larger gas pressures and still achieve round particles and could also limit the amount of internal oxides and porosities. In addition, the added additive(s) can increase the sphericity of the water atomized particles, such that the sphericity approaches the sphericity of gas atomized particles.

[0056] As discussed above, the additive(s) is added in an amount such that the total volume of gas after the introduction of the additive(s) is at least three times the initial volume of the melt to be treated. In one example embodiment, the additive, in this case, Mg, is added in a single operation as lumps of pure Mg in an amount ranging from 0.05 to 1.0 wt. %, for example 0.18 wt. %, based on the total weight of the melted base metal material (an iron-rich alloy) and the added magnesium. Thus, the resulting atomized powder metal material or casting includes a very low amount of residual magnesium and a total sulfur content similar to the material without the additive but for which S is now chemically bounded with the additive (as solid precipitates of MgS) and not dissolved in the melt, which leads to a larger surface tension and thus more spherical particles, and/or more spherical microstructural phases and constituents, and/or a lower amount of internal porosities. Thermodynamical calculations showed that the free sulfur content in the Mg-treated iron-rich material was more than 10 times lower than that of the non-treated material, even if the total sulfur content for both material was similar.

[0057] The additive(s) can be added in a single continuous step, for example up to 1.0 wt. % in a single continuous step, or multiple steps spaced from one another by a period of time, for example three or four steps each including up to 0.2 wt. % of the additive(s). The additive(s) can also or alternatively be added in the furnace or in a ladle and they can be in the form of pure metal, or as an alloy or compound including the additive(s). Different techniques that are already available can be used to introduce the additive(s) to the melted metal materials such as, but not limited to, lumps/chunks of the material that contain the additive(s) can be directly deposited on top of the melt or at the bottom of the furnace/crucible, or in the mold, or introduced in the melt by the usage of the cored wire technique or the usage of the plunger process.

[0058] As stated above, by adding the additive(s) to the melted metal material (in the case of Mg in Fe-rich alloys), the number of water atomized particles that have a circularity and a roundness value of 0.6 and larger increased by at least 8%, compared to the same water atomized material without the additive(s). The additive(s), for example magnesium, also results in fewer internal oxides, and could close the interface of residual oxide bifilms present in the melted metal material. This, in turn, produces cleaner atomized particles and cleaner castings having less and smaller internal porosities.

[0059] After the atomization or casting step, the method can include a post heat treatment process. The heat-treating step can include annealing or another heating process typically applied to powder metal materials. The heat treatment can be conducted in an inert or reducing atmosphere, such as but not limited to an atmosphere including nitrogen, argon, and/or hydrogen or vacuum. For example, annealing in a reducing atmosphere after water atomization can reduce surface oxides. The heat treatment step can also be used to form new microstructural phases and/or constituents in the atomized particles or castings, for example graphite precipitates or nodules, carbides, or nitrides. Other microstructural phases and/or constituents could be present, depending on the composition of the metal material. In one example embodiment, the metal material is a hypereutectic cast iron alloy, and the cementite present in the cast iron alloy transforms into ferrite and spheroidal graphite nodules during the heat treatment step, see Figures 17 and 18. Spherical carbides should also be formed during the heat treatment of highly alloyed steel. An external protective atmosphere or vacuum system can also be used together with the self-generated protective atmosphere described herein such as, but not limited to: the projection

of a flow of nitrogen (N₂), or the projection of an argon stream on top of the melt. The melt could also be enclosed in a chamber with a vacuum system. These systems can increase the effectiveness of the process.

[0060] The additive(s) can also increase the sphericity of the microstructural constituents and/or phases formed in the atomized particles or castings during post heat treatment. However, rounder phases and/or constituents could be present in the powder metal material directly after atomization or in the as-cast materials and not only after heat treatments. The microstructural phases can include graphite precipitates, carbides, and/or nitrides. Other microstructural phases and/or constituents could be present, depending on the composition of the metal material. Typically, the microstructural constituents and/or phases have a median of the circularity and a median of the roundness of at least 0.6. Also, there is at least 10% more, and preferably at least 15% more constituents and/or phases formed in the magnesium-treated iron-based material that have a circularity and a roundness value larger than 0.6 compared to those of the same alloy but without the additive treatment.

[0061] According to one example embodiment, the powder metal material includes iron, such as cast iron, in an amount of at least 50 wt. %, and the atomized particles include graphite precipitates, wherein at least 50% of the graphite precipitates have a circularity and a roundness value of 0.6 and greater. In another embodiment, wherein the metal material is iron-based and was treated with Mg, the annealing step includes producing graphite precipitates or nodules, and the graphite precipitates or nodules have a median of the circularity and a median of the roundness of at least 0.6. In one example embodiment, the metal material is a hypereutectic cast iron alloy treated with Mg, and spheroidal graphite nodules are formed during the heat treatment process.

[0062] As stated above, the self-generated protective atmosphere created after the introduction of the additive(s) will inhibit the oxidation of the surface of the melt and will limit the amount of internal oxides in powders after atomization and in castings after solidification. Figure 15 shows primary graphite nodules in a hypereutectic cast iron powder that precipitated on silicon oxides in suspension in the melt that were formed during pouring from the crucible to the tundish; this alloy was not treated with any additives. In Fe-rich systems that contain a high carbon content, carbon provides a protection against oxidation of the melt in the crucible (because of the high temperature), which prevents the formation of oxides in the crucible.

Numerous graphite nodules that grew on these different oxides can be observed in the powder without an additive. By comparison, Figure 16 presents one of the relatively few primary graphite nodules that can be observed in the hypereutectic cast iron powder that was treated with an additive (Mg). Since the protective atmosphere made of Mg gas limited the oxidation of the melt directly from the crucible and throughout pouring, the amount of oxides that were present in the melt before the introduction of the additive was significantly less than in the melt without the additive. Thus, very few substrates were available for graphite precipitation during solidification and fewer graphite nodules are present.

[0063] As stated above, the melted metal material can be atomized to form a powder metal material or cast to form a solidified part. The powder metal material is typically formed by water or gas atomization; however, another atomization process can be used. Powders and castings obtained with the disclosed method can be used in various different automotive or non-automotive applications. For example, the atomized particles can be used in typical press and sinter processes. The atomized particles can also be used for metal injection molding, thermal spraying, and additive manufacturing applications such as three-dimensional printing, electron beam melting, binder jetting and selective laser sintering.

[0064] When the melted metal material is cast, the method includes melting the base metal material, and then adding the at least one additive to the base metal material. The method then includes pouring the melted metal material into a mold having a desired shape, and allowing the liquid metal to solidify before removing the solidified metal part from the mold.

EXPERIMENT

[0065] Figures 17 and 18 are photomicrographs illustrating the improved sphericity of the microstructural phases and/or constituents, specifically graphite nodules, achieved by adding an additive (in this case magnesium) before or during the water atomization process and after heat treatment. Each material is a cast iron powder including about 4.0 wt. % carbon and 2.3 wt. % silicon. However, the material of Figure 17 was atomized without the added magnesium, while the material of Figure 18 was atomized with the added magnesium. The median of the roundness of the graphite nodule shown in Figure 17, without the added magnesium, was calculated to be 0.56. The median of the roundness of the graphite nodule with

magnesium shown in Figure 18, was calculated to be 0.73. Other results that show the improved sphericity of the nodules by the additive treatment are presented in Figures 19 to 22.

[0066] Figures 23 and 24 illustrate the lower internal porosities content according to an example embodiment of the invention. In this example 304 stainless steels were water atomized. The powder presented in Figure 24 was treated with Mg and showed a lower amount of internal porosities.

[0067] Figures 25 and 26 illustrate the lower internal porosities content according to an example embodiment of the invention. In this example, high carbon steels alloyed with silicon were water atomized. The powder presented in Figure 26 was treated with Mg and showed a lower amount of internal porosities.

[0068] Figure 27 presents the chemical composition of the example embodiments of the invention.

[0069] Figures 28-30 illustrate steps of a process according to an example embodiment of the invention. In this example, an Fe-Mg system is used since it covers the three main advantages of the process, including more spherical powders and phases, less oxides, less internal pores which would lead to an improvement of the mechanical properties of castings and for parts made by the powder metallurgy route.

[0070] Figures 31-32 include results of thermodynamical calculations carried out with FactSage to estimate the amount and the nature of the gas produced.

[0071] Obviously, many modifications and variations of the present invention are possible in light of the above teachings and may be practiced otherwise than as specifically described while within the scope of the invention.

Gas Atmosphere	Boiling Point (Celsius) -->	760	884	910	1090	1342	1382	1484	1897
melt T (Celsius)	Systems/Additives	K	Na	Zn	Mg	Li	Sr	Ca	Ba
800-900	Aluminum alloys								
1200	Copper alloys								
1400	Manganese alloys								
1600	Nickel alloys								
1600	Cobalt alloys								
1650	Iron alloys								
1800	Titanium alloys								
2000	Chromium alloys								

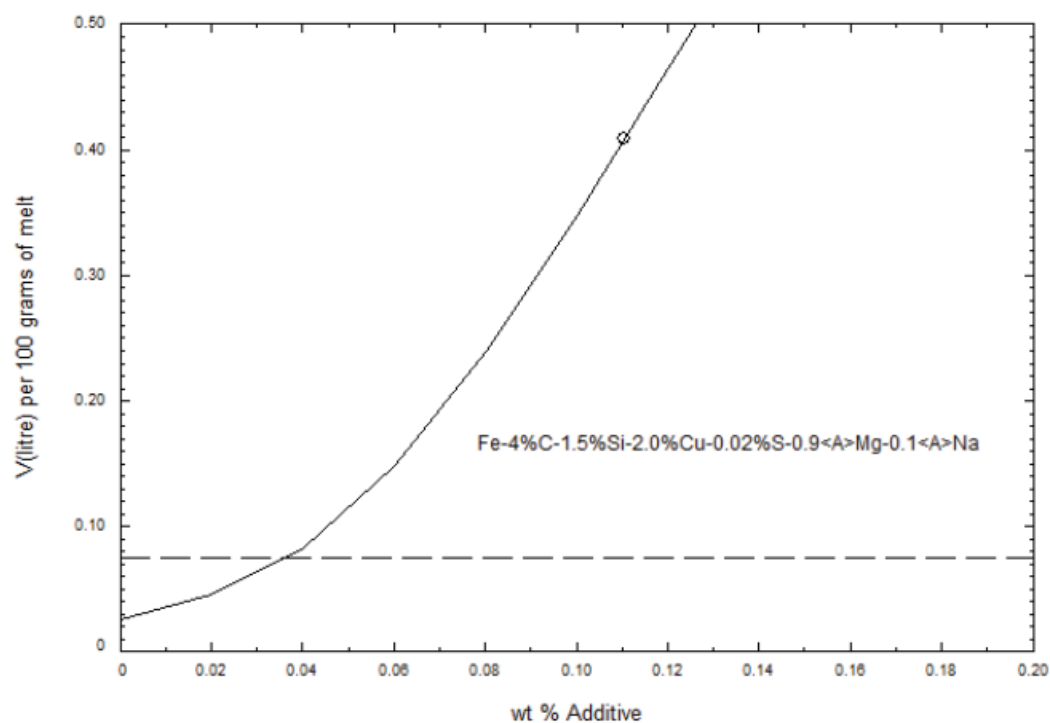
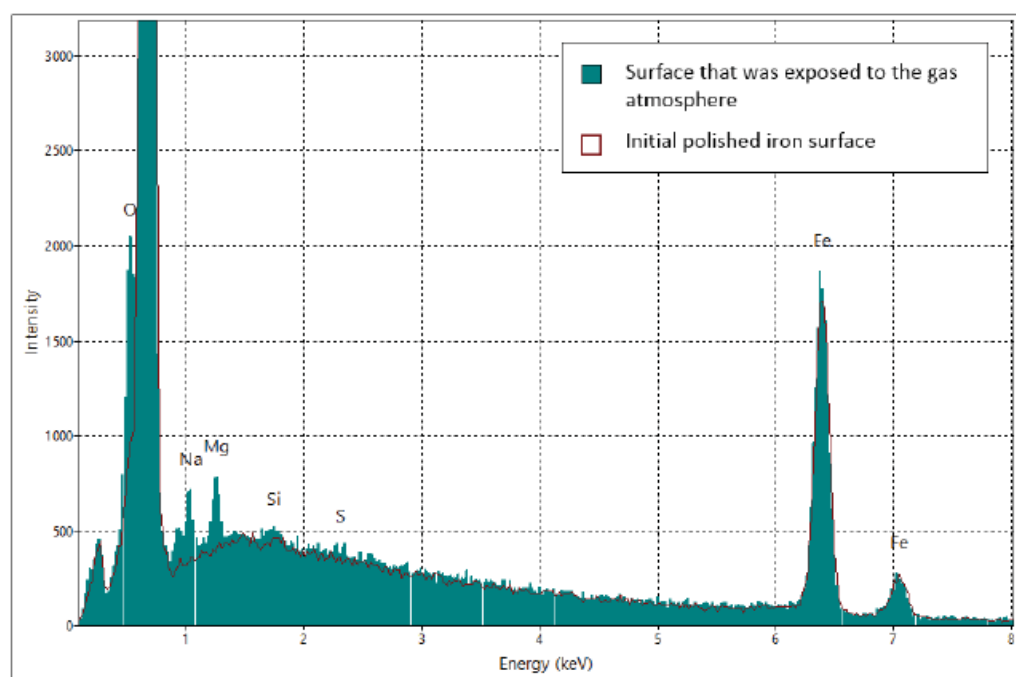
FIGURE 1

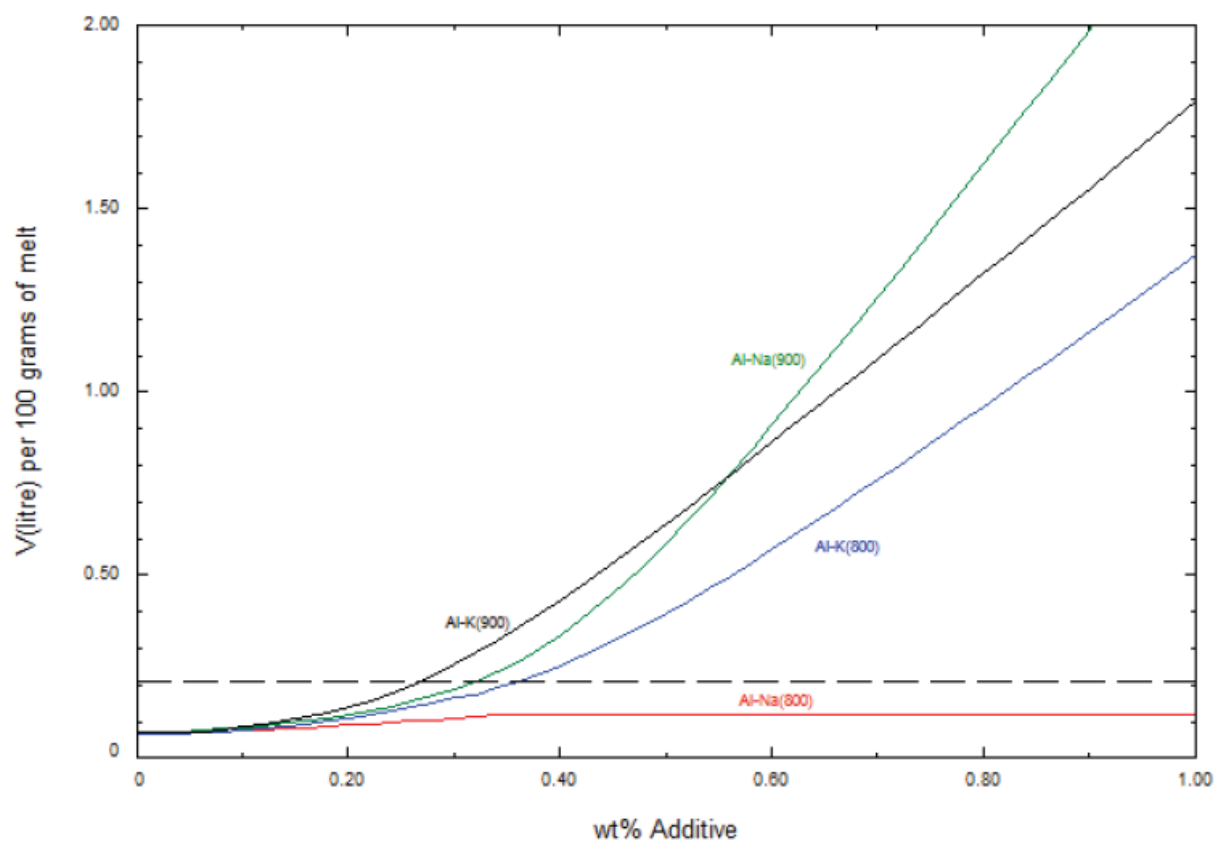
Reaction with Oxides	Boiling Point (Celsius) -->	760	884	910	1090	1342	1382	1484	1897
melt T (Celsius)	Systems/Additives	K	Na	Zn	Mg	Li	Sr	Ca	Ba
800-900	Aluminum alloys								
1200	Copper alloys								
1400	Manganese alloys								
1600	Nickel alloys								
1600	Cobalt alloys								
1650	Iron alloys								
1800	Titanium alloys								
2000	Chromium alloys								

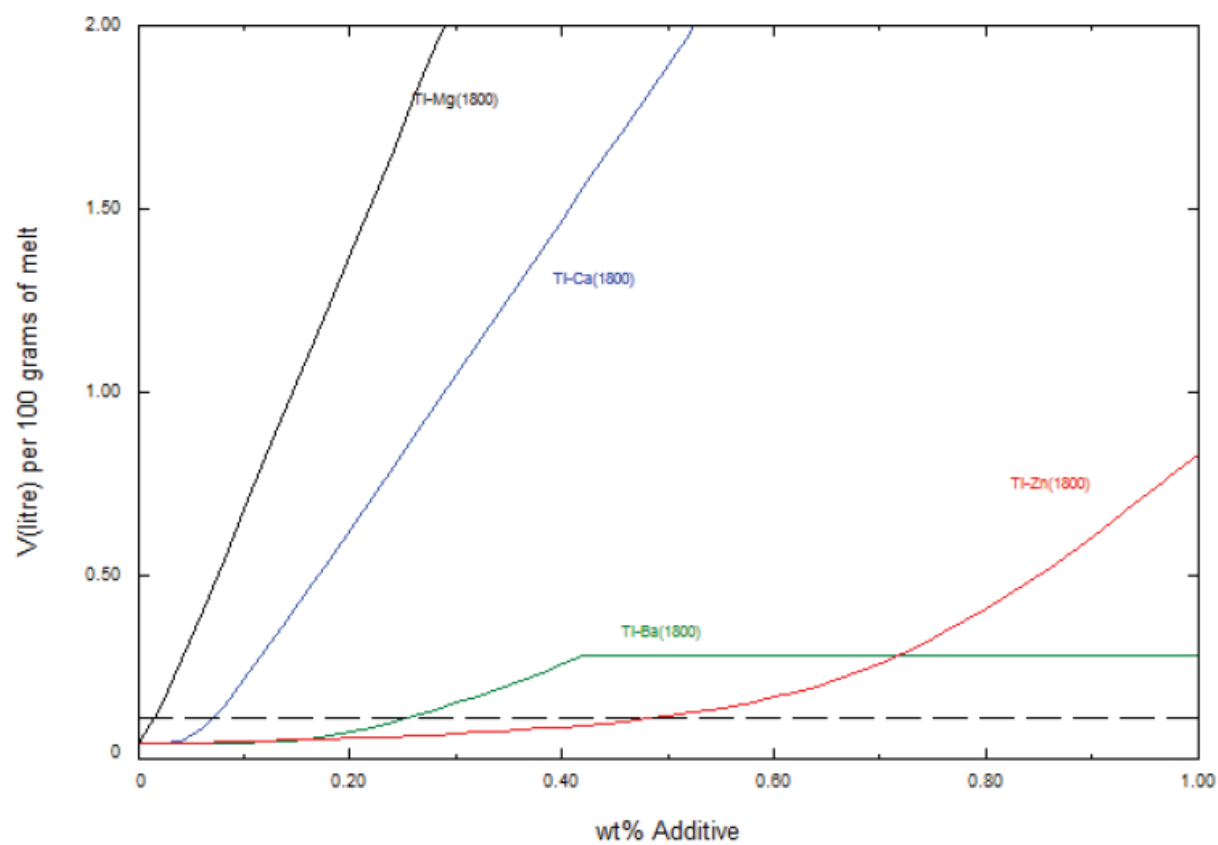
FIGURE 2

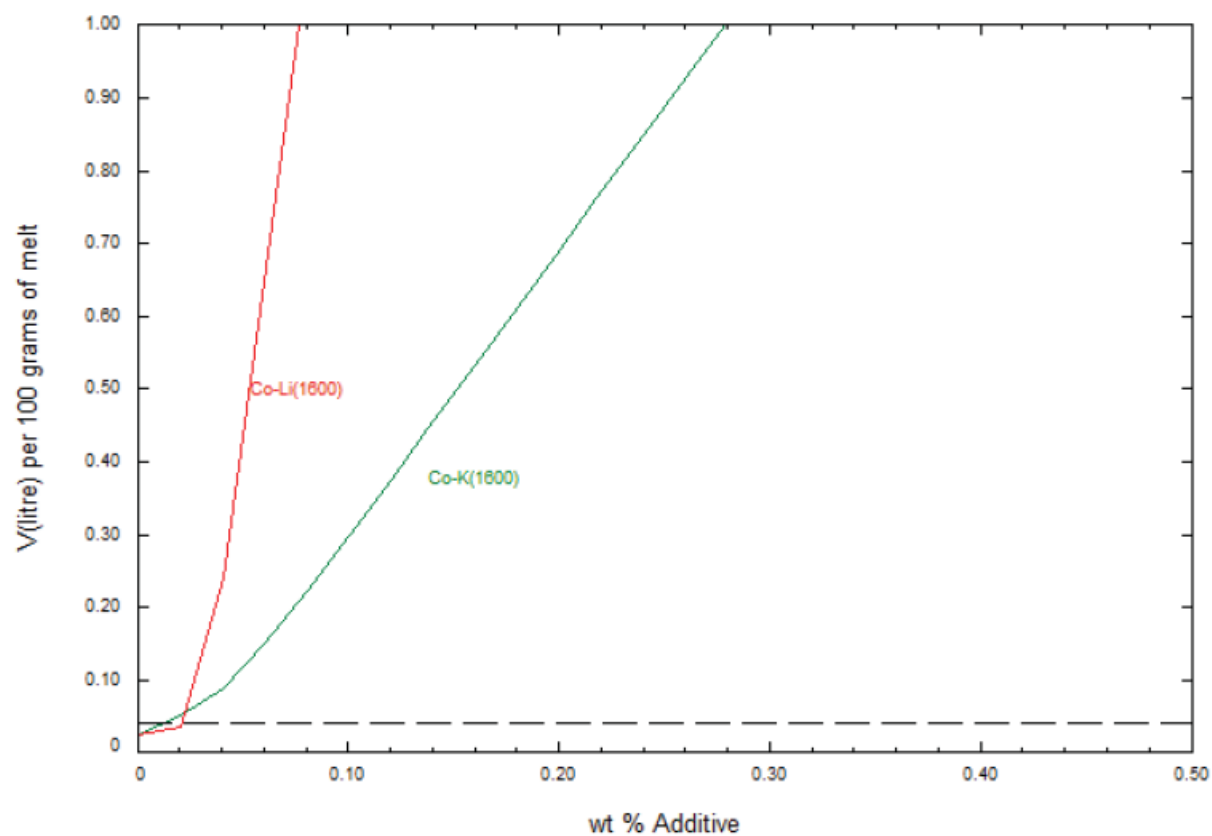
Reaction with S	Boiling Point (Celsius) -->	760	884	910	1090	1342	1382	1484	1897
melt T (Celsius)	Systems/Additives	K	Na	Zn	Mg	Li	Sr	Ca	Ba
800-900	Aluminum alloys								
1200	Copper alloys								
1400	Manganese alloys								
1600	Nickel alloys								
1600	Cobalt alloys								
1650	Iron alloys								
1800	Titanium alloys								
2000	Chromium alloys								

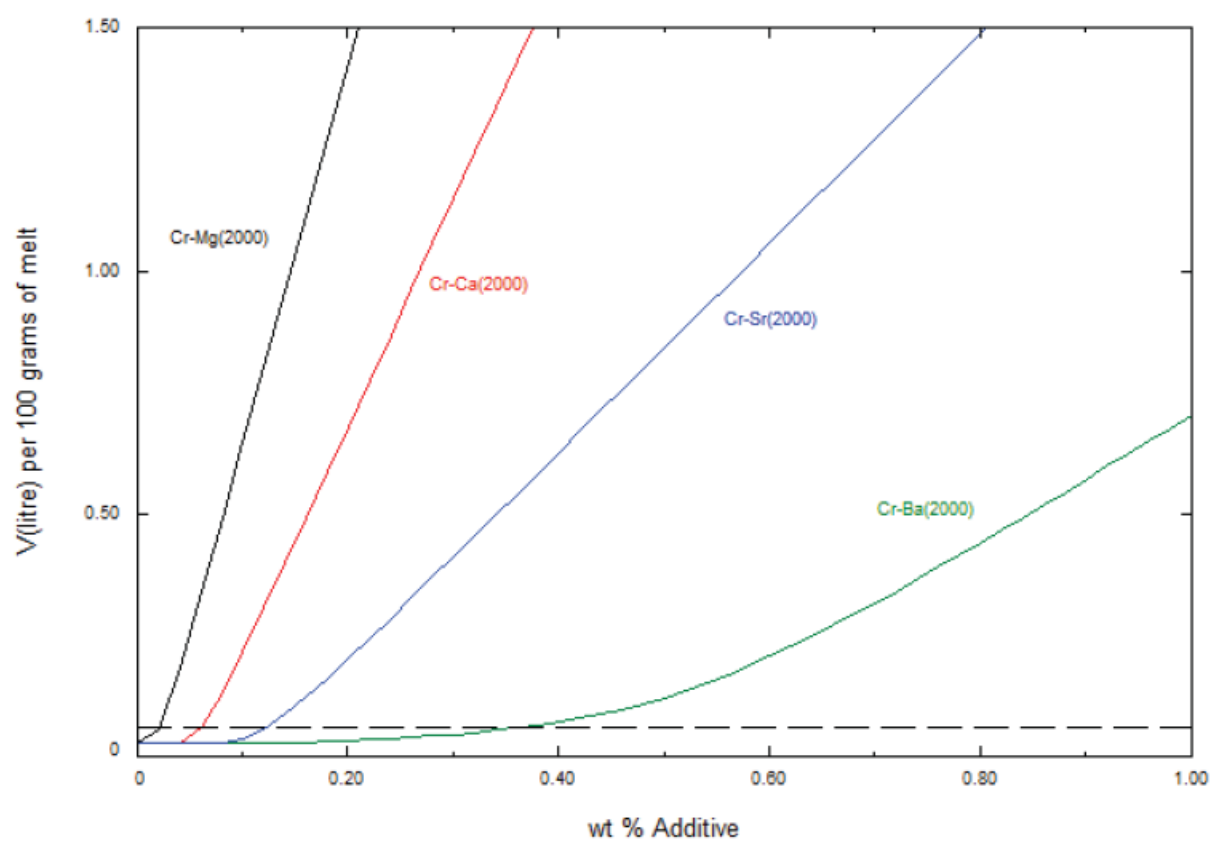
FIGURE 3

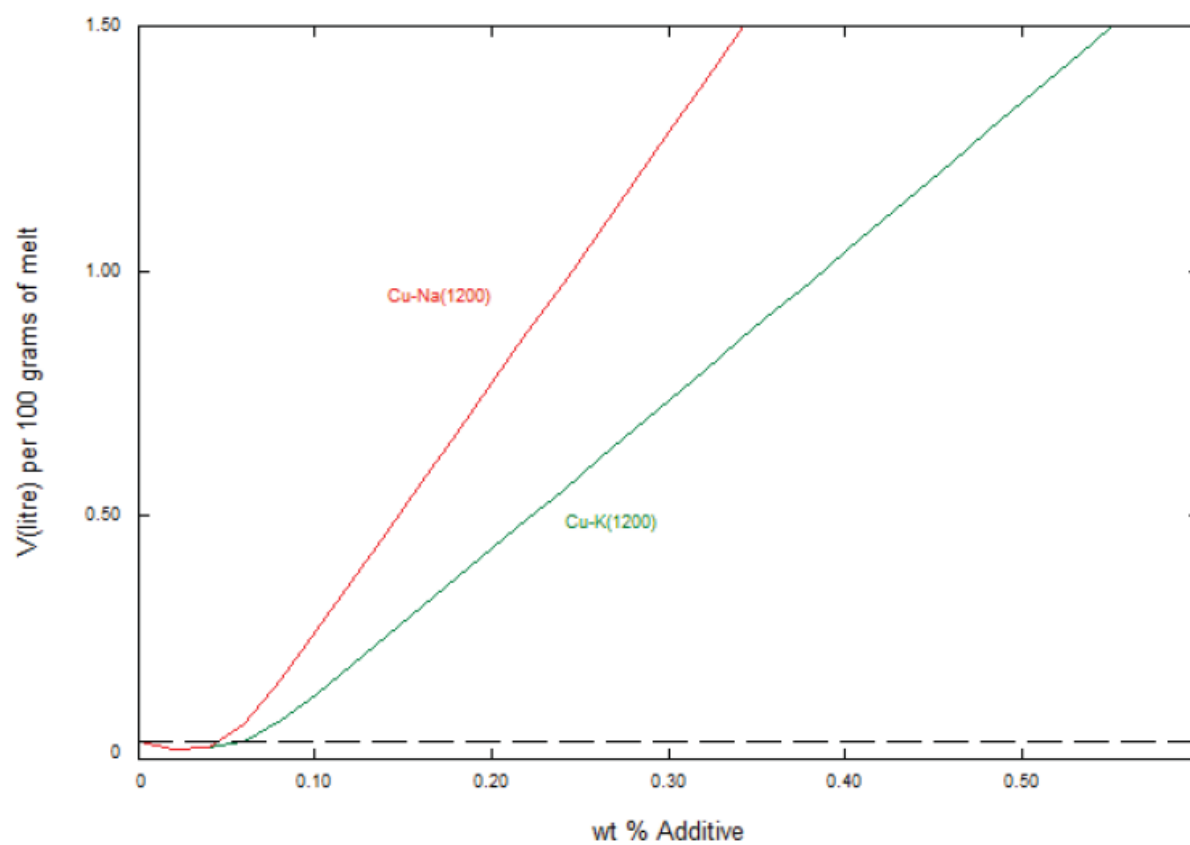
**FIGURE 4****FIGURE 5**

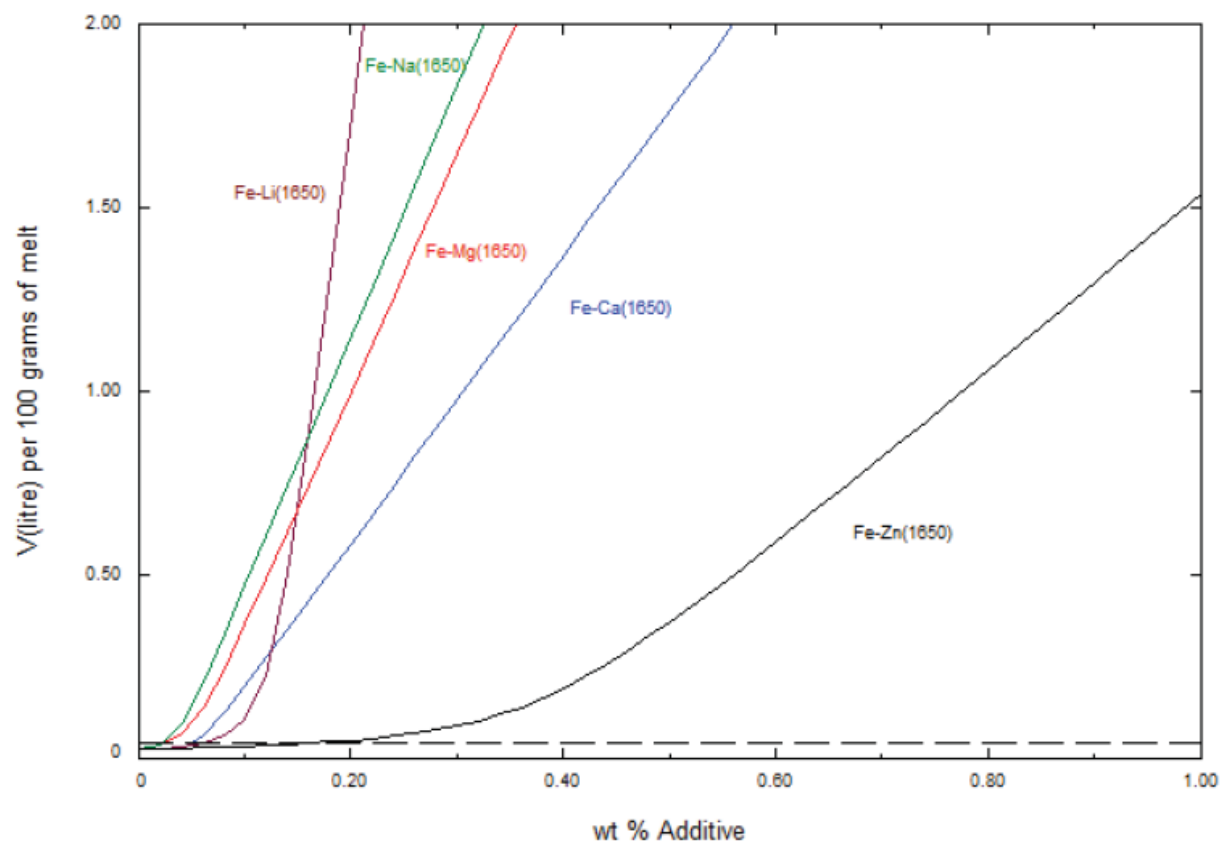
**FIGURE 6**

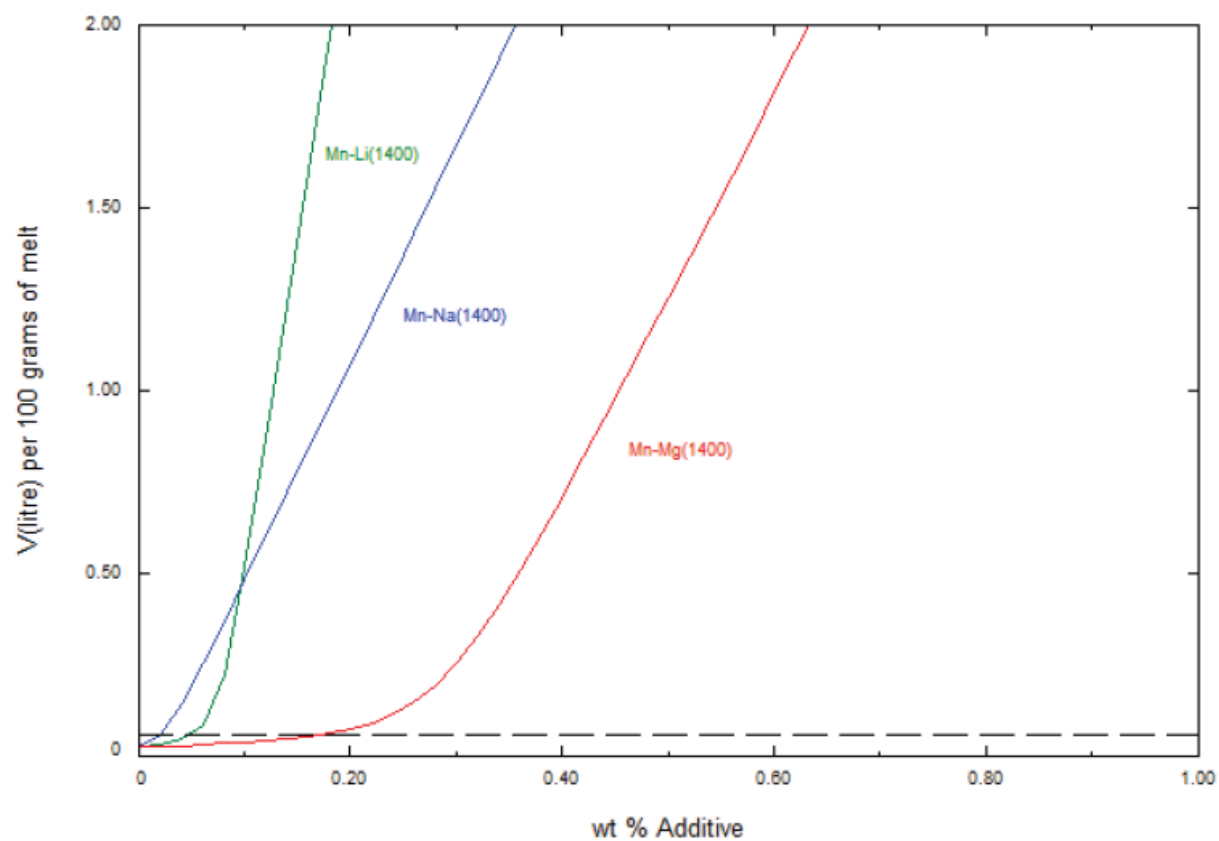
**FIGURE 7**

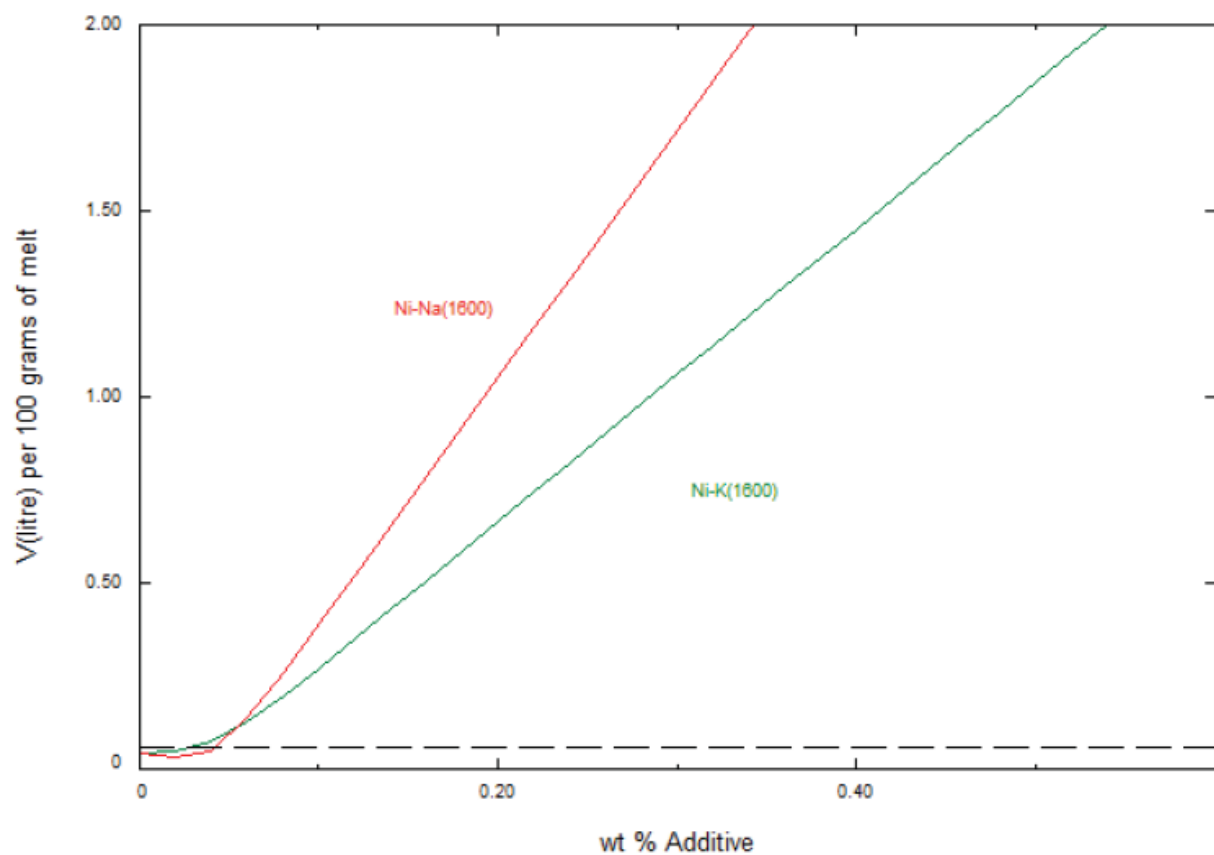
**FIGURE 8**

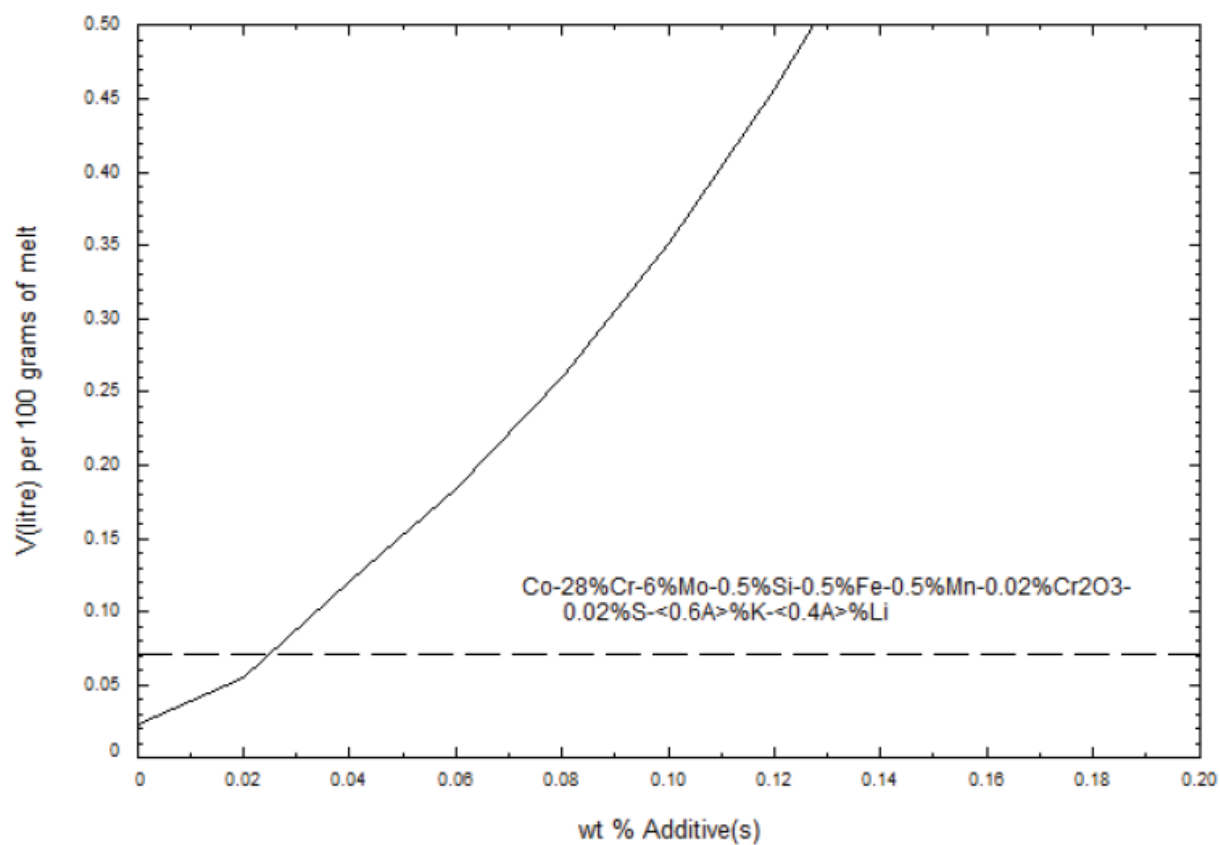
**FIGURE 9**

**FIGURE 10**

**FIGURE 11**

**FIGURE 12**

**FIGURE 13**

**FIGURE 14**

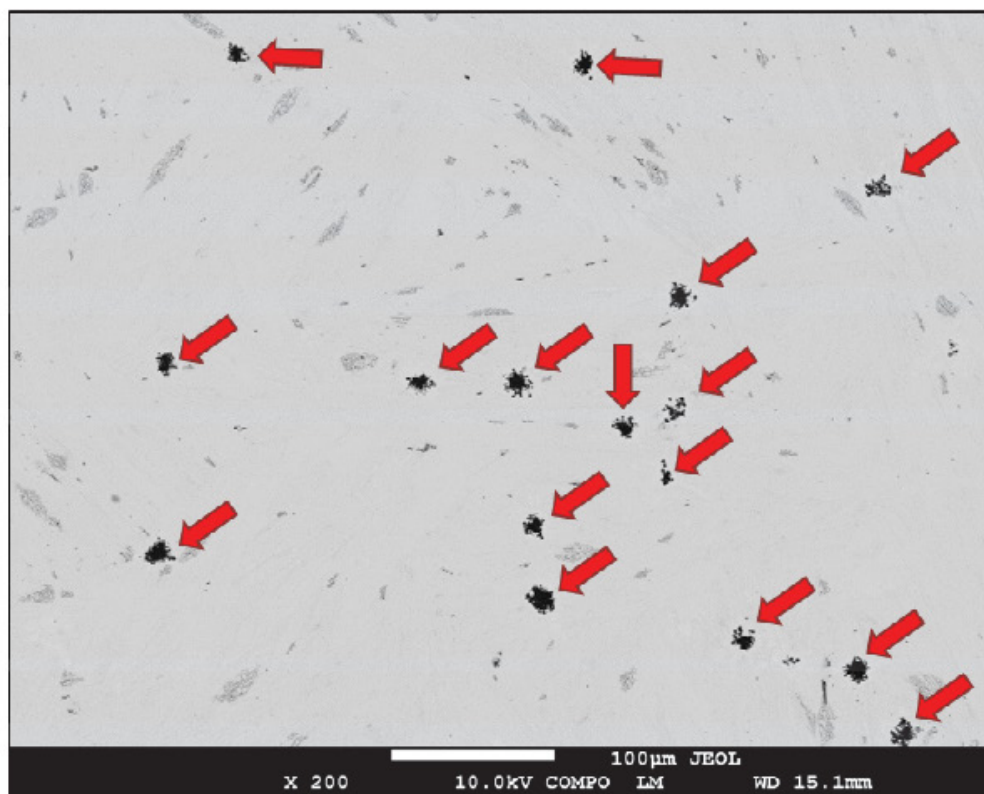


FIGURE 15

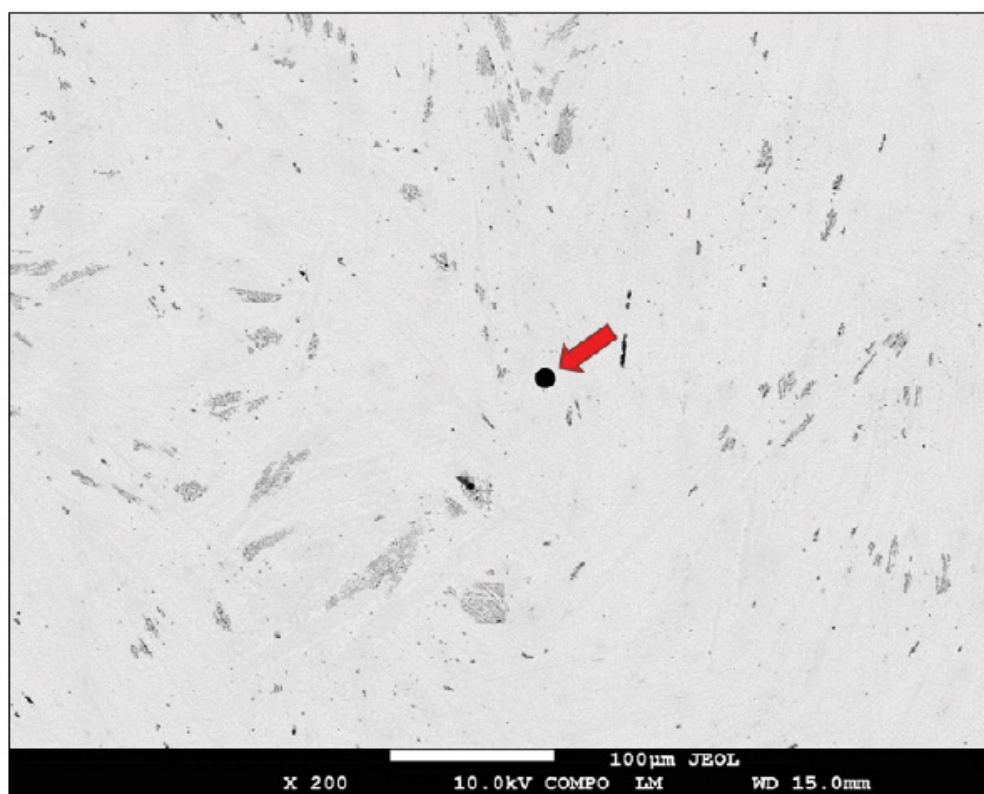


FIGURE 16

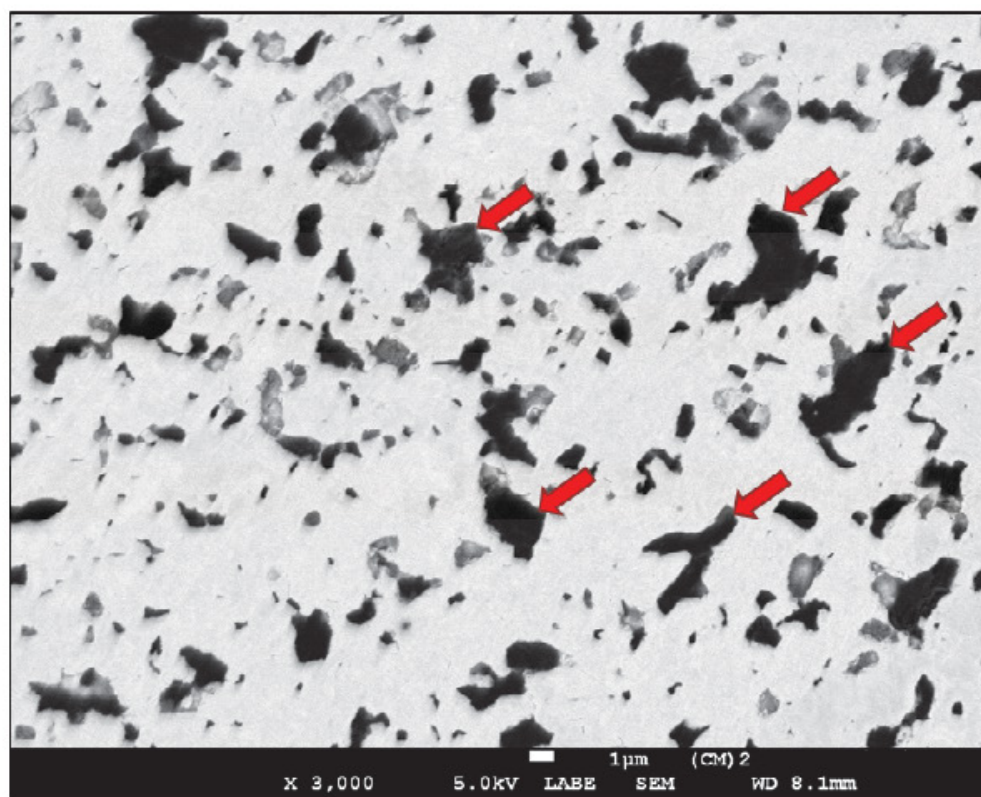


FIGURE 17

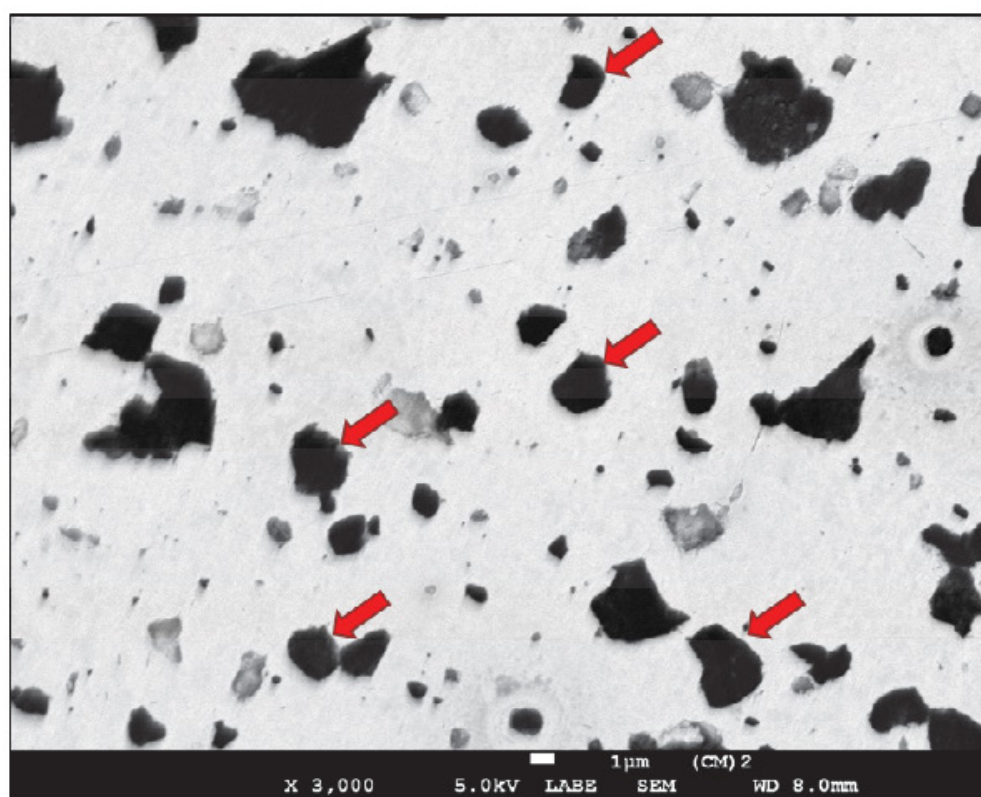


FIGURE 18

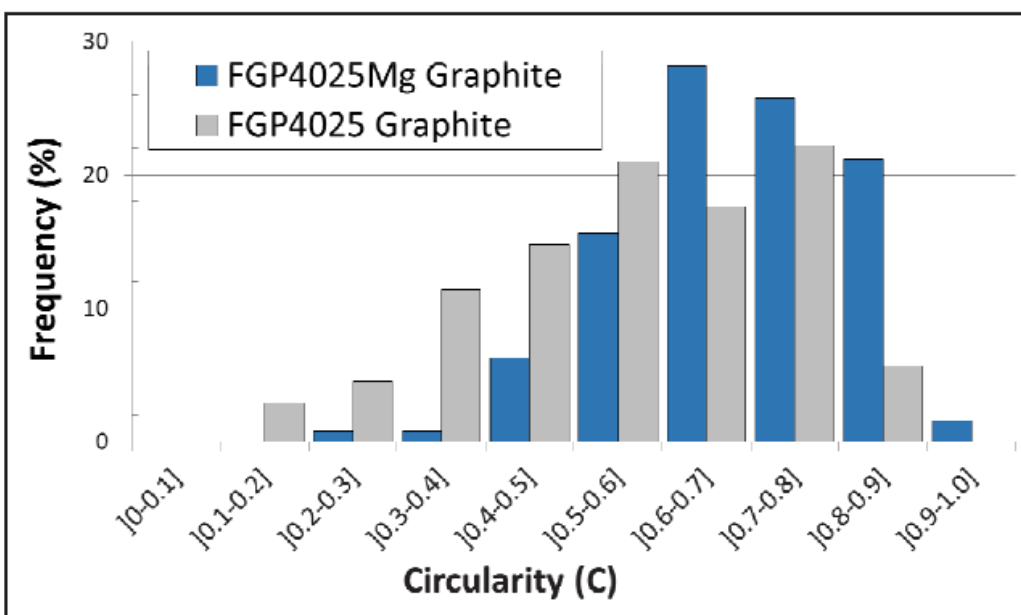


FIGURE 19

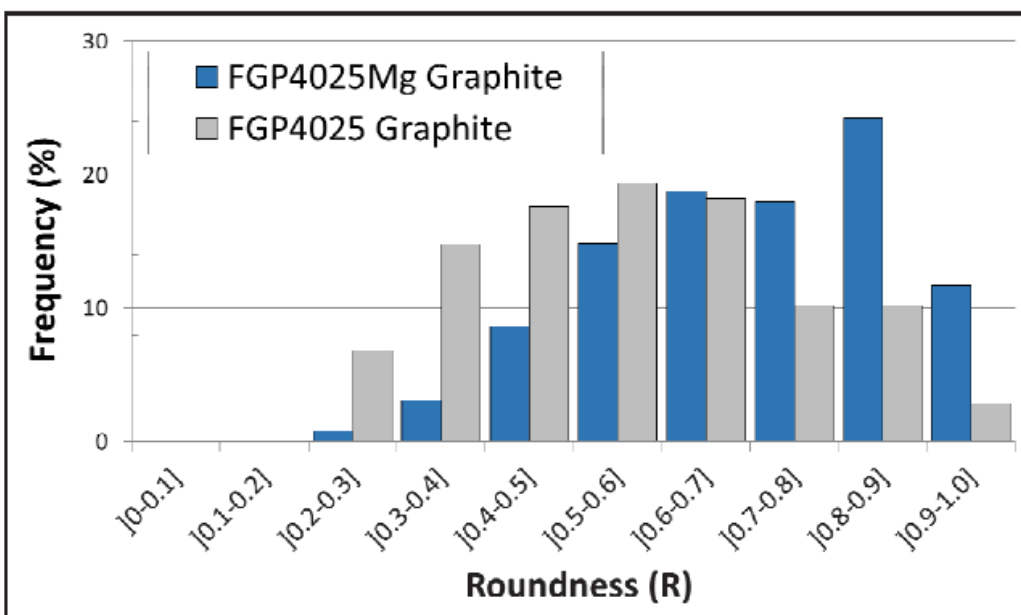


FIGURE 20

Circularity (C)		
Graphite Nodules	FGP4025	FGP4025Mg
Number of Nodules Analysed	176	128
Average of the Circularity	0.57	0.69
Standard Deviation	0.17	0.13
Median of the Circularity	0.57	0.70
Absolute % of nodules in]0.6-1.0]	45.5	76.6
Absolute % of nodules in]0.7-1.0]	27.8	48.4
Absolute % of nodules in]0.8-1.0]	5.7	22.7
Absolute % of nodules in]0.9-1.0]	0.0	1.6
Relative %change - Average	n/a	+21
Relative %change - Median		+22
Relative %change in]0.6-1.0]		+68
Relative %change in]0.7-1.0]		+74
Relative %change in]0.8-1.0]		+299
Relative %change in]0.9-1.0]		++

FIGURE 21

Roundness (R)		
Graphite Nodules	FGP4025	FGP4025Mg
Number of Nodules Analysed	176	128
Average of the Roundness	0.57	0.71
Standard Deviation	0.18	0.16
Median of the Roundness	0.56	0.73
Absolute % of nodules in]0.6-1.0]	41.5	72.7
Absolute % of nodules in]0.7-1.0]	23.3	53.9
Absolute % of nodules in]0.8-1.0]	13.1	35.9
Absolute % of nodules in]0.9-1.0]	2.8	11.7
Relative %change - Average	n/a	+25
Relative %change - Median		+30
Relative %change in]0.6-1.0]		+75
Relative %change in]0.7-1.0]		+131
Relative %change in]0.8-1.0]		+175
Relative %change in]0.9-1.0]		+313

FIGURE 22

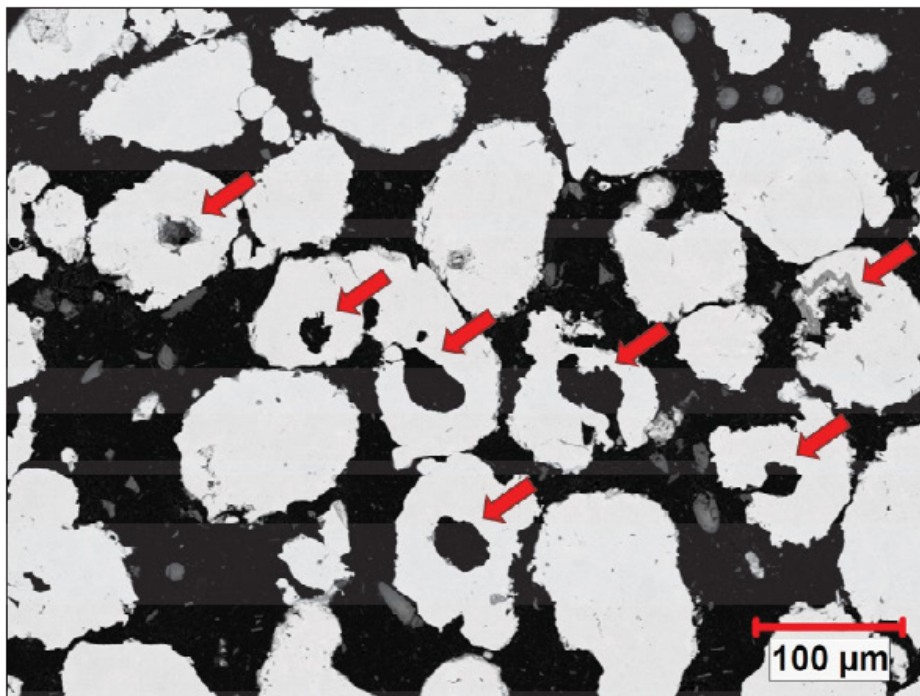


FIGURE 23

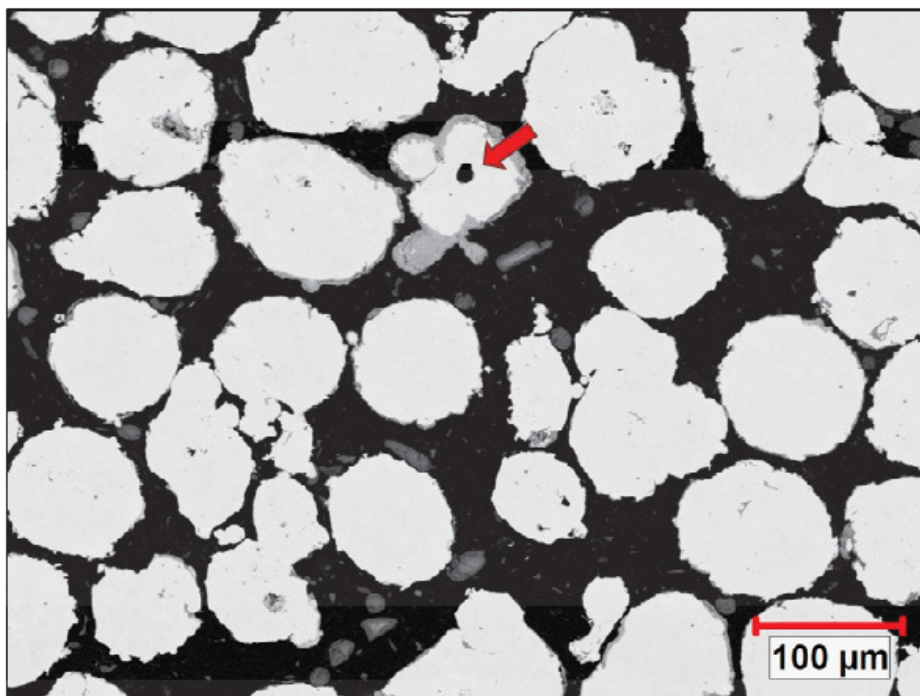


FIGURE 24

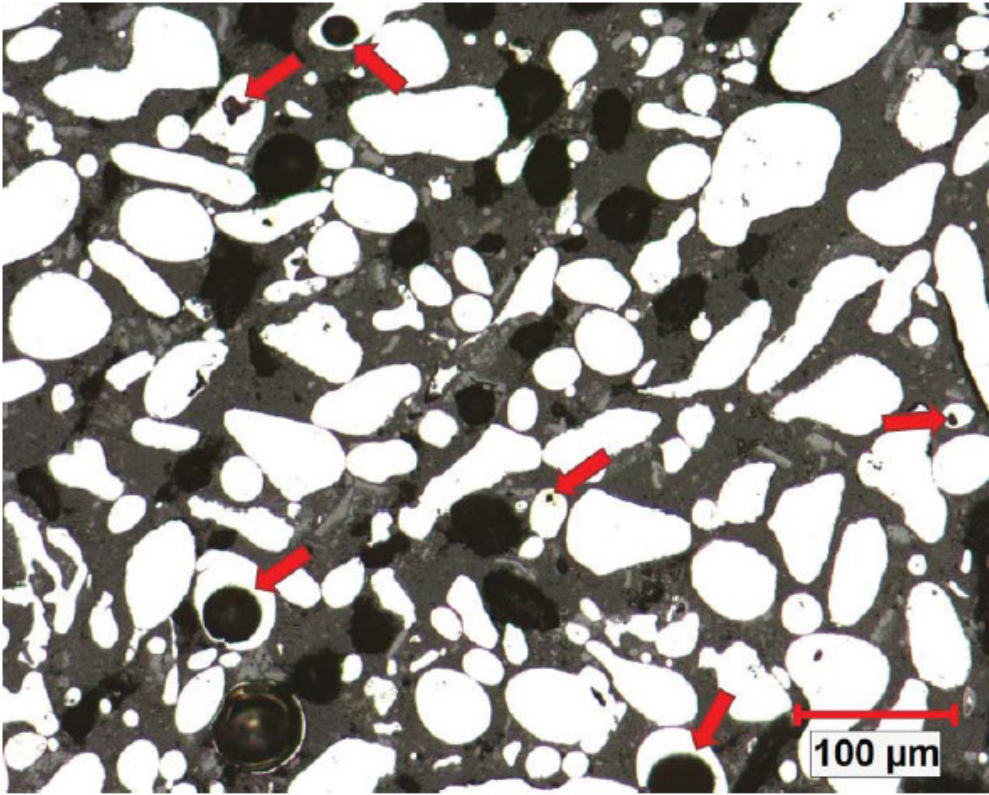


FIGURE 25

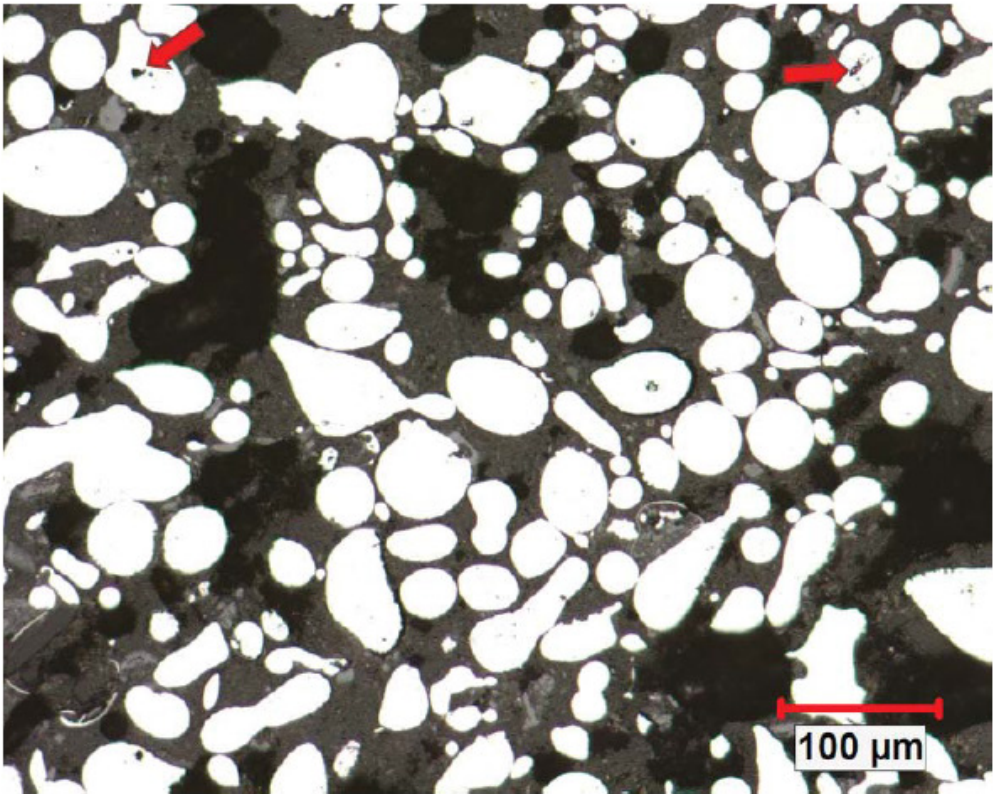


FIGURE 26

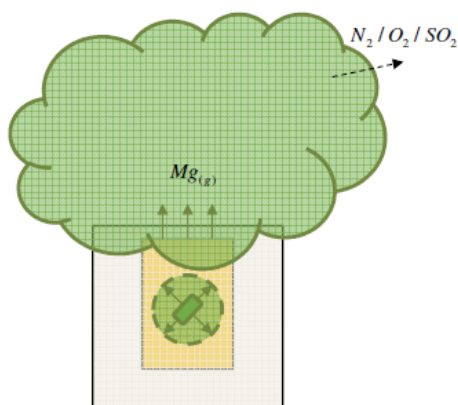
Materials	C	Si	Mg*	Na**	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	S
High Carbon Steel alloyed with Si	1.40	1.05	0	0	0	0	0.03	0	0	0.012
High Carbon Steel alloyed with Si + Mg	1.34	1.12	0.18	0	0	0	0.04	0	0	0.011
Hypereutectic Cast Iron	4.00	2.25	0	0	0	0	0.02	0	0	0.012
Hypereutectic Cast Iron + Mg	4.08	2.38	0.22	0	0	0	0.03	0	0	0.006
304 Stainless Steel	0.06	0.28	0	0	17.32	9.64	1.24	0.23	0.44	0.026
304 Stainless Steel + Mg	0.06	0.29	0.15	0	17.34	9.46	1.27	0.23	0.45	0.026
Hypereutectic Cast Iron alloyed with Cu + Mg/Na	4.20	1.50	0.10	0.01	0	0	0.02	0	2.0	0.02

* Amount of Mg added to the melt.

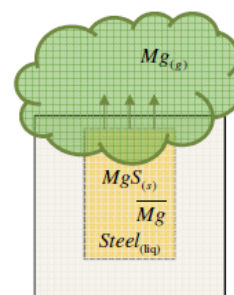
** Estimated amount that was added to the melt.

FIGURE 27

- Diagram of the important steps of the process. The Fe-Mg system is used as an example since it covers the 3 main advantages of the process (more spherical powders and phases, less internal pores and possibly improved mechanical properties for larger castings).

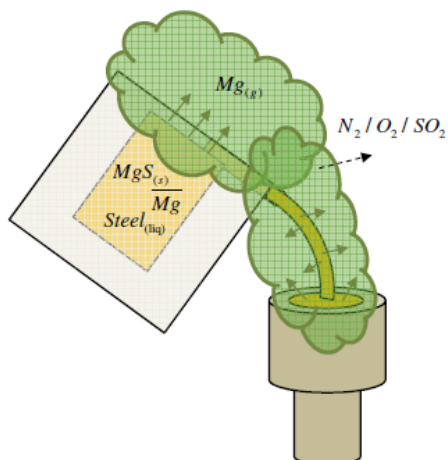


1 - The Mg is introduced in the liquid phase in the crucible. This creates a large volume of Mg gas that repels the elements of the surrounding atmosphere (N_2 , O_2 , H_2O , SO_2 , etc.). This is similar to what could be achieved with an external protective atmosphere such as liquid Ar.

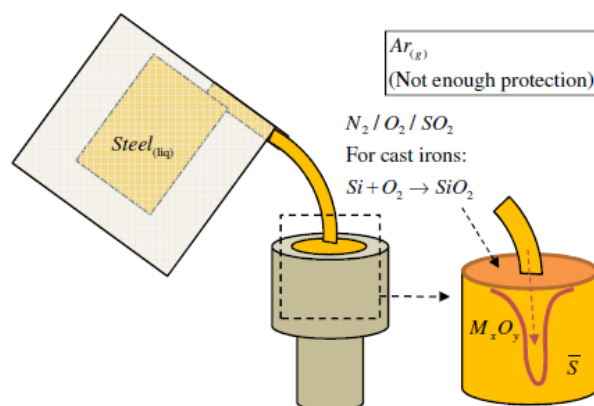


2 - After the initial burst of $Mg(g)$, if the protective atmosphere is displaced (ex: natural flow of air) the liquid will continue to emit some $Mg(g)$. The solubility of Mg in Fe is low, but not 0. Also, the dissolved sulfur react with Mg to form solid MgS particles, which increases the surface tension of the melt.

FIGURE 28



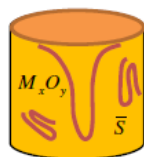
3 - The main difference with typical protective atmosphere techniques occurs during casting/pouring. The efficiency of external protective atmospheres do not seem to be adequate to protect the liquid metal, especially if elements sensitive to oxidation are present in the melt (ex: Si). The self-generated protective atmosphere solve this issue by providing a constant and continuous protection while the liquid is being poured/cast.



4 - Without the self-generated protective atmosphere, the surface of the melt will be oxidized and the turbulences will drag the oxides into the melt, which create a large population of bifilms (bifilms of SiO_2 in the case of cast irons). In addition, the dissolved sulfur will remain in the liquid.

An external Ar(g) flow was used and was not adequate to protect the melt from oxidation.

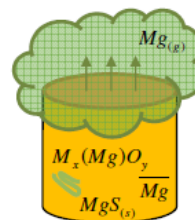
FIGURE 29



5 - An untreated liquid will contain a large population of bifilms from the imposed turbulences (ex: SiO₂ in the case of cast irons) and will have a low surface tension due to the dissolved sulfur.

Atomization of such liquid will create more irregular powders (low surface tension) and could possibly contain more pores from the expansion of the bifilms.

Casting a larger part from such liquid could lead to lower mechanical properties caused by the presence of bifilms (unbounded internal faces of the bifilms are weak).



6 - A Mg-treated liquid will contain a small population of oxides that were probably initially bifilms but were changed to a less damaging morphology by the Mg treatment.

Atomization of such liquid will create more spherical powders (high surface tension) and lead to more spherical phases and possibly less pores since the internal faces of the initial bifilms would have been sealed by the reaction with Mg.

Casting a larger part from such liquid could lead to improved mechanical properties caused by the absence of bifilms.

Optionally, an external protective atmosphere (such as Ar(g)) can also be used with additive that creates the self-generated protective atmosphere to increase the melt protection.

FIGURE 30

- Relative volumes of gas produced by the Mg treatment in Fe (big cubes) for two amount of additive added to the melt, 0.35%Mg and 0.05%Mg. The smaller cubes inside the larger ones represent the initial volume of Ar used in the calculations. For both situations, the amount of gas produced is larger than 3 times the volume of melt to be treated.

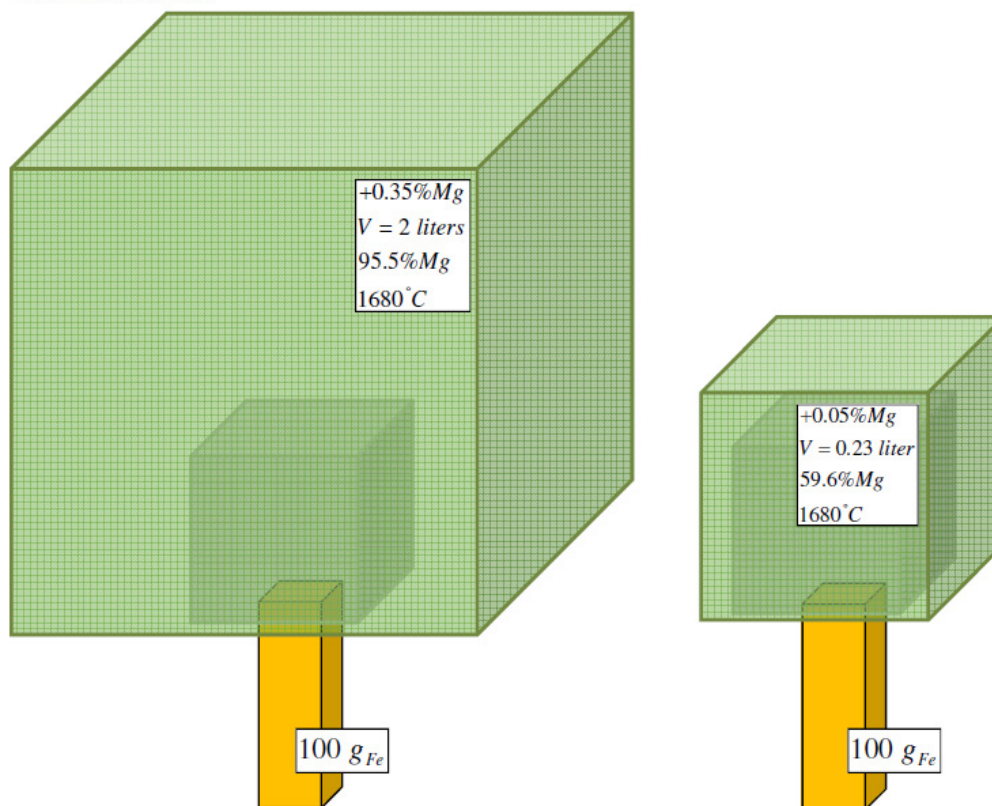


FIGURE 31

- Sodium could behave in aluminum alloys in a similar that Mg acts in ferrous alloys. However, the temperature of the melt is important, since the additive must create a volume of gas that is at least 3 times the volume of melt to be treated.
- At higher temperature, sodium generates much more gas as Na is a liquid at 800 Celsius. Thus, the higher temperature is necessary to generate the protective atmosphere for Na in Al alloys.
- In addition, Na will react with bifilms of Al_2O_3 in suspension in the melt to form more stable compounds (ex: $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}$). This could seal the internal faces of the bifilms, which could lower the amount of porosities and increase the mechanical properties of the castings. Na will also react with dissolved sulfur and could increase the surface tension and create more spherical Al powders.

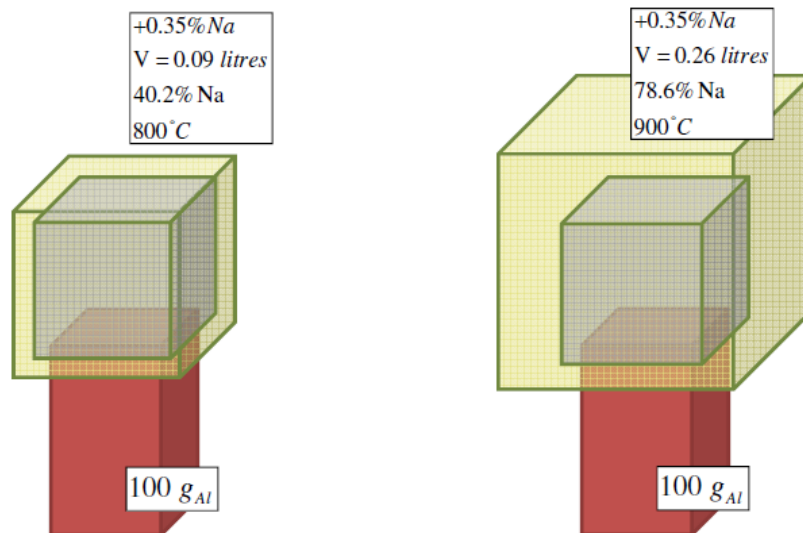


FIGURE 32

ANNEXE D - EXEMPLE DE CODE DE CALCUL DICTRA

```

LOGFILE GENERATED ON PC/WINDOWS NT    DATE 2015-08-05
@@
go da
def-sys fe si c
rej ph * all
res ph fcc liquid
get
app mob2
def-sys fe si c
rej ph * all
res ph fcc liquid
get

go d-m

@@
@@ Set global condition
@@
set-cond
global
T
0
1373+time*0.1667;
600
y
1473;
*
n

@@
@@ Enter the austenite region and a grid for 100 microns
@@
enter-region
austenite
enter-grid
austenite
100E-6
linear
200

enter-phase
active
austenite
matrix
fcc#1
enter-composition
austenite
fcc#1
Fe
w-p
C
linear
1.8
1.8
Si
func
2.3-2.3*HS(X-30E-6);

@@
@@ Set boundary condition, lower equal left and upper means right (nothing = close system)
@@
set-cond
boundary
lower
mixed
zero-flux
zero-flux

enter-phase
inactive
austenite
yes
liquid
C
1E-05
closed

SET_NUMERICAL_LIMITS
1e-12
300
1e-4
1e12
75
.05
1e-16
.01

set-simulation-time
1E6
YES
1E5
1E-06
1E-06
@@
@@
save Uphill-T1-40g-Results Y
read Uphill-T1-40g-Results
set-inter
|

```