

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI[®]

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DES POUDRES DE
COULÉE POUR LA COULÉE CONTINUE DES ACIERS

EMMANUEL DIVRY

DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET DE GÉNIE INDUSTRIEL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

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

NOVEMBRE 2003



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-89224-7

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-89224-7

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DES POUDRES DE
COULÉE POUR LA COULÉE CONTINUE DES ACIERS

présentée par : DIVRY Emmanuel

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

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

M. ALLAIRE Claude, Ph.D., président

M. RIGAUD Michel, D.Sc.A., membre et directeur de recherche

M. AJERSCH Franck, Ph.D., membre

M. HONE Michel, Ph.D., membre

M. LEBLANC Daniel, Ph.D., membre

à mes parents,
pour m'avoir permis d'être où je suis aujourd'hui.

*"La science est asymptote de la vérité, elle l'approche sans cesse
et ne la touche jamais." (Victor Hugo)*

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à exprimer tous mes remerciements au professeur Michel Rigaud, mon directeur de recherche, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et pour l'aide qu'il m'a constamment apportée dans mon travail. Tout au long de mon doctorat, j'ai pu apprécier tout autant sa compétence scientifique que ses qualités humaines.

Je tiens à remercier MM. Franck Ajersch, Claude Allaire, Michel Hone et Daniel Leblanc pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Le présent travail n'aurait pas été possible sans la participation de nos partenaires industriels. Je souhaite donc remercier le CRNSG et le CSIRA pour leur soutien financier. Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui nous ont permis d'effectuer les travaux en usine, MM. Jean Limoges et Étienne Schmidt de Ispat Sidbec, MM. Tom Vert, Mark Bednarovski et Rod Legault de Dofasco, et tous les membres des équipes brame et billette avec qui j'ai travaillé.

Je désire également remercier les personnes qui ont participé à cette étude, Eugène Paransky, Flora Spadone, Jean-Philippe Bouchard, Éric Planque, Yves Vermeulen, et Chengling Feng. Mes remerciements vont également à Huguette Rioux, à Thérèse Crisson, et bien sûr à tous les autres membres du CIREP.

Par leurs encouragements, mes parents, ma sœur et mes beaux-parents ont contribué à la réussite de mon travail. Je souhaite les remercier sincèrement pour l'appui qu'ils m'ont apporté. Je voudrais remercier particulièrement mon père pour le temps qu'il a consacré à la correction de mon manuscrit.

Enfin, je ne pourrais jamais assez remercier Isabelle pour le soutien qu'elle m'a apporté en toutes circonstances, et pour la patience dont elle a su faire preuve durant ces quatre années.

RÉSUMÉ

Lors de la coulée continue des aciers, des défauts sont susceptibles de se former à la surface des produits coulés. Leur apparition est liée aux phénomènes de lubrification et de transfert de chaleur qui dépendent à la fois des paramètres de coulée et du comportement des poudres de coulée. L'amélioration du procédé de coulée continue en termes de fiabilité et de productivité implique un meilleur contrôle des défauts de surface qui peut être réalisé en effectuant une sélection adéquate des poudres en fonction des conditions de coulée. L'utilisation des critères de sélection habituels basés sur la viscosité et sur la température de solidification semble incorrecte dans la mesure où ces deux caractéristiques ne peuvent rendre compte complètement du comportement des poudres. De même, les températures de fusion et de cristallisation ne permettent pas de prévoir ce comportement en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu.

Deux caractéristiques apparaissent fondamentales en termes de comportement des poudres et de performance : le taux de fusion et le taux de cristallisation. Le premier contrôle la quantité de liquide produite dans le moule. Il joue un rôle dans le processus d'infiltration et affecte la lubrification. Le second influence de manière marquée le transfert de chaleur dans le moule. La nature et la structure de la couche solide contrôlent en effet les divers mécanismes impliqués dans ce transfert. Pour apprécier la performance d'une poudre de coulée, ces deux caractéristiques doivent donc être connues.

Les objectifs de cette étude étaient de mettre au point des techniques expérimentales permettant la mesure des taux de fusion et de cristallisation des poudres de coulée et de définir, à partir des résultats expérimentaux, une approche pour évaluer leur performance lors de la coulée continue. Cette étude a porté principalement sur les poudres pour la coulée continue de brome.

Dans un premier temps, des calculs de viscosité et de température de solidification, ainsi que des mesures de température de cristallisation ont été effectués. Trois techniques expérimentales ont par la suite été développées. Les deux premières

concernent la fusion des poudres et permettent de mesurer le taux de fusion pour les poudres poudreuses et pour les poudres granulaires. Les valeurs de taux de fusion obtenues sont reproductibles et ont été dans certains cas corrélées aux épaisseurs de liquide dans un moule de coulée industriel. Par ailleurs, les structures de fusion correspondent aux structures réelles observées lors de la coulée continue. Les résultats des tests de fusion ont montré que le carbone contrôle en majeure partie la vitesse de fusion des poudres et qu'il est à l'origine des différences de comportement entre les poudres poudreuses et granulaires.

L'étude de la solidification a été réalisée en développant une technique de simulation utilisant un doigt en cuivre refroidi à l'eau. Cette technique a permis de mesurer les taux de cristallisation de différentes poudres, de caractériser les structures de solidification, et de mettre ainsi en évidence des différences de comportement. Des corrélations ont pu être établies entre les structures obtenues et les structures réelles d'échantillons de laitier provenant du moule de coulée. Les résultats des tests de solidification ont également montré que l'apparition des phases cristallines se faisait par un mécanisme de dévitrification. Les mesures de transfert de chaleur ont mis en lumière le fait que la vitesse de recristallisation et la contraction pendant la cristallisation sont des paramètres majeurs dans le contrôle du flux de chaleur. Ces deux facteurs semblent être à l'origine de la résistance thermique à l'interface flux/cuivre.

L'ensemble des résultats a confirmé que les caractéristiques habituellement utilisées étaient inadéquates pour décrire le comportement des poudres et par conséquent qu'il était essentiel de déterminer les taux de fusion et de cristallisation.

À partir des résultats expérimentaux, deux indices de performance, I_L et I_{TC} ont été définis. Ils rendent compte de la capacité d'une poudre à assurer une lubrification adéquate et à contrôler le transfert de chaleur, et permettent donc d'apprécier la performance des poudres et de les comparer entre elles. L'utilisation de ces indices apparaît plus pertinente que l'emploi de la viscosité à 1300°C et de la température de solidification. L'approche proposée est prometteuse pour améliorer la sélection des poudres et ainsi la qualité des produits coulés.

CONTRIBUTIONS ORIGINALES

Le développement de nouvelles méthodes expérimentales de caractérisation des poudres de coulée constitue la première contribution majeure de la présente thèse. Bien qu'inspirées de travaux précédents, les méthodes de détermination des taux de fusion et de cristallisation trouvent leur originalité dans leur capacité à mettre en évidence les différences de comportement entre les différents types de poudres, ainsi qu'au niveau de la reproductibilité des mesures et de la corrélation avec le comportement des poudres au cours de la coulée continue.

L'obtention, lors des tests de fusion, de structures similaires à celle observées dans les moules de coulée constitue un élément nouveau qui illustre l'originalité et la pertinence des deux techniques proposées. Les différents résultats obtenus ont conduit à une meilleure compréhension des phénomènes de fusion qui se produisent dans le moule de coulée, notamment des différences de comportement entre les poudres poudreuses et granulaires.

De la même manière, les résultats des tests avec le doigt en cuivre ont amené une compréhension plus exacte de la solidification des flux liquides, en particulier en ce qui a trait au phénomène de dévitrification qui conduit à la formation des phases cristallines. D'autre part, une relation entre la température de solidification et l'épaisseur de laitier solide a pu être établie. Bien que mentionnée dans la littérature, cette relation n'avait, à notre connaissance, jamais été montrée d'un point de vue expérimental.

La seconde contribution majeure de notre travail est la définition des indices de lubrification et de transfert de chaleur I_L et I_{TC} . L'évaluation de l'aptitude à la lubrification et de la capacité à contrôler le transfert de chaleur au moyen de ces deux indices, calculés à partir de mesures expérimentales des taux de fusion et de cristallisation, constitue une approche nouvelle pour caractériser la performance des poudres de coulée. Il n'existe pas, à ce jour, d'autres indices permettant de rendre compte directement de la lubrification et du transfert de chaleur dans le moule de coulée.

TRAVAUX FUTURS

Suite aux travaux présentés ici, différentes orientations futures peuvent être envisagées. Ces orientations couvrent deux aspects distincts de l'étude des poudres de coulée, à savoir la caractérisation physico-chimique des poudres en laboratoire et l'étude du comportement des poudres en usine.

Les résultats de solidification ont mis en évidence l'importance du phénomène de dévitrification qui se produit lors de la solidification. La compréhension de ce phénomène apparaît essentielle pour évaluer de manière plus exacte la performance des poudres de coulée. Dans un premier temps, des expériences d'analyses thermiques pourront être réalisées de façon à mesurer les températures de recristallisation des poudres. Ces températures pourront être utilisées pour le calcul des indices I_L et I_{TC} . Des mesures de vitesse de recristallisation devront être également effectuées. La corrélation entre ces mesures et les valeurs des résistances thermiques des couches de laitiers permettra d'approfondir la relation entre taux de cristallisation et transfert de chaleur. En ce qui concerne l'étude de la fusion des poudres, le principal développement futur est l'utilisation d'une technique expérimentale unique pour mesurer les taux de fusion des poudres poudreuses et granulaires. Enfin, un aspect à plus long terme concerne le perfectionnement des différentes techniques expérimentales pour parvenir à établir des méthodes standard de caractérisation des poudres de coulée.

L'étude du comportement des poudres lors de la coulée continue constitue le second aspect des travaux futurs. Certains résultats obtenus en laboratoire ont déjà pu être corrélés avec les observations et mesures réalisées en usine. Ces corrélations doivent être poursuivies et approfondies. Il est important d'effectuer des mesures avec des paramètres de coulée contrôlés de sorte à pouvoir établir des relations entre les résultats des tests effectués en laboratoire, le comportement des poudres, et les défauts de coulée. Ceci permettra de confirmer la validité des indices de performance I_L et I_{TC} , et de définir des critères de sélection pour les poudres aux conditions de coulée données.

ABSTRACT

During the continuous casting of steel, several surface defects may occur and are related to the continuous casting parameters and to the behavior of mold powder, which in turn affect the lubrication and the level of heat transfer. The control of such defects is crucial for the improvement of the continuous casting process. This can be achieved by a proper selection of a continuous casting powder adapted to the continuous casting conditions. The usual selection criteria based on viscosity and on solidification temperature are not able to give an accurate estimation of the mold powder performance because these two characteristics do not fully reflect the powder behavior during the continuous casting. Neither melting nor crystallization temperature are suitable for the evaluation of this performance due to the complexity of the phenomena in the mold.

The two major characteristics in terms of mold powder behavior and performance are the melting rate and the crystallization rate. Melting rate controls the ability of a powder to produce enough liquid flux and to provide a sufficient lubrication. The crystallization rate has a major influence on the rate of heat transfer, as the nature and the structure of the solid slag layer controls the mechanisms by which the heat is transferred from the liquid steel to the copper mold. To evaluate the performance of mold powders, these two parameters must be known.

The objectives of this study were to develop experimental methods to determine the melting rate and the crystallization rate, and to evaluate with these two characteristics the performance of mold powder. The work has been carried mainly on mold powders for the continuous casting of slabs.

First, calculations of viscosity and solidification temperature, as well as crystallization temperature measurements have been performed. Then, three different experimental methods have been developed. The melting rates of powdery and granular powders have been reproducibly measured by means of two distinct techniques. Correlations have been made with the liquid pool thickness in the continuous casting

mold. The melting structure obtained during the melting test corresponds to the one that can be observed in the continuous casting mold. Experimental results have shown that the carbon is a major factor controlling the melting rate of the mold powder. Differences in melting behavior between the powdery and granular powders originate from this factor.

To study the solidification behavior, an experimental set-up using a water-cooled copper finger has been used to measure the crystallization rate and to characterize the solidification structure of solid slag samples. Differences in solidification behavior between the different powders have been shown. Correlations have been made with the structure of slag samples taken from the mold. Results of solidification tests have also shown that crystal formation occurs through a devitrification mechanism. Heat transfer measurements indicated that re-crystallization rate the contraction during crystallization were the main factors affecting the heat flux. The thermal resistance at the copper/slag interface seems strongly dependant upon these two factors.

The results obtained during this study confirmed that the characteristics usually determined were not suitable to foresee the behavior of mold powder. As a consequence, melting and crystallization rate have to be determined.

From the experimental results on melting and solidification, two indices, I_L and I_{TC} , have been calculated. These two indices give an indication of the lubrication capability and of the ability of the mold powder to control the heat transfer to the mold. Using these indices, it is possible to evaluate the performance of mold powder and to compare different materials. These indices give a more reliable estimation of performance than viscosity at 1300°C and solidification temperature. This approach could be used to improve the selection of mold powder, and in turn the quality of the continuous cast products.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
CONTRIBUTIONS ORIGINALES	viii
TRAVAUX FUTURS	ix
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTES DES FIGURES	xix
LISTE DES SYMBOLES ET ABBRÉVIATIONS	xxiv
Chapitre 1 - INTRODUCTION	1
Chapitre 2 - CONTEXTE DE L'ÉTUDE	10
2.1 La coulée continue des aciers	10
2.1.1 Principe de la coulée et paramètres de coulée	10
2.1.2 Les poudres de coulée	13
2.1.3 Les défauts de coulée	15
2.2 Comportement des poudres de coulée	16
2.2.1 Fusion des poudres de coulée et formation de la couche liquide	17
2.2.1.1 Mécanisme de fusion	17
2.2.1.2 Détermination de l'intervalle de fusion	18
2.2.1.3 Détermination du taux de fusion des poudres de coulée	21
2.2.1.4 Épaisseur de la couche liquide dans le moule	25
2.2.2 Infiltration du liquide	29
2.2.2.1 Mécanisme d'infiltration	29
2.2.2.2 Influence des paramètres de coulée	30
2.2.2.3 Influence des propriétés des poudres	31
2.2.2.4 Viscosité des poudres de coulée	34

2.2.2.5 Relation entre l'infiltration et l'épaisseur de la couche liquide dans le gap.	41
2.2.3 Solidification des poudres de coulée	42
2.2.3.1 Cristallisation des verres.....	42
2.2.3.2 Température de solidification des poudres de coulée.....	47
2.2.3.3 Température de cristallisation des poudres	51
2.2.3.4 Mesure du pourcentage cristallin des laitiers	56
2.2.3.5 Méthode de simulation de la solidification.....	57
2.2.3.6 Influence des paramètres de coulée sur la solidification	60
2.3 Lubrification et transfert de chaleur.....	62
2.3.1 La lubrification	62
2.3.1.1 Influence des paramètres de coulée	63
2.3.1.2 Influence des poudres de coulée.....	64
2.3.2 Transfert de chaleur	67
2.3.2.1 Influence des paramètres de coulée	67
2.3.2.2 Influence des poudres de coulée.....	69
2.4 Les défauts de coulée	77
2.4.1 Fissuration longitudinale	77
2.4.1.1 Mécanisme de la fissuration	78
2.4.1.2 Influence des paramètres de coulée	81
2.4.1.3 Influence des poudres de coulée	81
2.4.2 Défauts de lubrification et percée d'acier	83
2.4.2.1 Mécanisme de la percée.....	83
2.4.2.2 Influence des paramètres de coulée	84
2.4.2.3 Influence des poudres de coulée	84
2.4.3 Marques d'oscillations et fissures transverses	86
2.4.3.1 Mécanisme de formation des marques d'oscillation.....	86
2.4.3.2 Influence des paramètres de coulée	87
2.4.3.3 Influence des poudres de coulée	88

2.4.4 Les inclusions	89
2.4.4.1 Inclusions provenant du procédé métallurgique.....	89
2.4.4.2 Piégeage de poudre ou de flux liquide.....	90
2.5 Évaluation de la performance des poudres	91
Chapitre 3 - VISCOSITÉ ET ANALYSE THERMIQUE DES POUDRES DE COULÉE	98
3.1 Introduction.....	98
3.2 Viscosité des poudres de coulée	99
3.2.1 Calcul des viscosités à 1400°C	99
3.2.2 Calcul des températures de solidification.....	101
3.3 Analyses thermiques	102
3.3.1 Technique expérimentale.....	102
3.3.1.1 Principe de l'analyse couplée TG/ATD	102
3.3.1.2 Détermination des intervalles de fusion et de solidification.....	104
3.3.2 Résultats expérimentaux.....	107
3.3.2.1 Intervalles de fusion.....	110
3.3.2.2 Températures de cristallisation T_c	111
3.4 Discussion	114
3.4.1 Utilisation des modèles de viscosité et de température de solidification	114
3.4.2 Basicité, températures de solidification et de cristallisation, et tendance cristalline des poudres	115
3.5 Conclusion	117
Chapitre 4 - DÉTERMINATION DU TAUX DE FUSION DES POUDRES DE COULÉE	119
4.1 Introduction.....	119
4.2 Développement expérimental	120
4.2.1 Mesure du taux de fusion des poudres poudreuses (méthode des gouttes de laitier).....	120
4.2.2 Mesure du taux de fusion des poudres granulaires.....	124

4.3 Résultats expérimentaux	127
4.3.1 Poudres poudreuses	127
4.3.1.1 Taux de fusion comparés de six poudres différentes.....	132
4.3.1.2 Taux de fusion de la série MP1-n.....	136
4.3.1.3 Corrélation entre taux de fusion et hauteur de liquide dans le moule	137
4.3.2 Poudres granulaires	139
4.4 Discussion	142
4.4.1 Comportement en fusion des poudres poudreuses et poudres granulaires. Méthodes de mesure du taux de fusion.....	142
4.4.2 Intérêt de la mesure du taux de fusion.....	144
4.5 Conclusion	145
Chapitre 5 - SOLIDIFICATION DES POUDRES DE COULÉE	147
5.1 Introduction.....	147
5.2 Développement expérimental	148
5.2.1 Montage du doigt en cuivre	149
5.2.2 Analyse des résultats	154
5.2.2.1 Diffraction des rayons X.....	154
5.2.2.2 Observation microstructurale des échantillons.....	155
5.2.2.3 Mesure des températures de l'eau de refroidissement et du doigt en cuivre.....	157
5.3 Résultats expérimentaux	158
5.3.1 Composition chimique des flux liquides	158
5.3.2 Comportement comparé des poudres poudreuses pour les acier moyen, haut et bas carbone (poudres MP1, MP2 et MP3).....	160
5.3.2.1 Tendances cristallines et structures des laitiers	160
5.3.2.2 Évolution de la structure en fonction du temps d'immersion	165
5.3.2.3 Comparaison avec les résultats obtenus en usine	168

5.3.3 Comportement comparé de plusieurs poudres pour les nuances d'acier moyen carbone (série MP1-n)	173
5.3.4 Solidification des poudres granulaires.....	177
5.3.5 Solidification et transfert de chaleur.....	178
5.4 Discussion	182
5.4.1 Mécanisme de cristallisation	182
5.4.2 Basicité, températures de solidification et comportement à la solidification des poudres de coulée.....	184
5.4.3 Transfert de chaleur	187
5.5 Conclusion	191
Chapitre 6 - VERS UN INDICE DE PERFORMANCE POUR LES POUDRES DE COULÉE.....	193
6.1 Introduction.....	193
6.2 Représentation schématique du gap.....	194
6.3 Performance des poudres de coulée.....	196
6.3.1 Définition des indices de performance	196
6.3.1.1 Indice de lubrification.....	196
6.3.1.2 Indice de transfert de chaleur.....	197
6.3.2 Calcul des indices pour les dix poudres de coulée	198
6.3.3 Comparaison de la performance des poudres.....	201
6.3.3.1 Diagramme de performance	201
6.3.3.2 Défauts de coulée.....	203
6.3.3.3 Évolution de l'indice de lubrification suivant la hauteur dans le moule	204
6.3.3.4 Comparaison avec les modèles de viscosité.....	205
6.4 Conclusion	206
Chapitre 7 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	208
RÉFÉRENCES.....	218
ANNEXES	226

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition chimique des poudres de coulée étudiées	6
Tableau 1.2 : Propriétés physiques des poudres de coulée étudiées.....	7
Tableau 2.1 : Composition chimique typique des poudres de coulée	14
Tableau 2.2 : Influence de la composition chimique sur la température de fusion	21
Tableau 2.3 : Influence de la composition chimique sur la viscosité.....	36
Tableau 2.4 : Modèles empiriques de calcul de la viscosité.....	38
Tableau 2.5 : Modèles de calcul de la température de solidification	49
Tableau 3.1 : Viscosités calculées à partir des 4 modèles. Comparaison avec les données fournies par les producteurs	100
Tableau 3.2 : Températures de solidification calculées à partir des deux modèles. Comparaison avec la basicité des poudres	102
Tableau 3.3 : Intervalles de fusion déterminés par analyse thermique différentielle. Évolution avec la basicité des poudres et comparaison avec les données des producteurs.....	110
Tableau 3.4 : Températures de cristallisation déterminées par analyse thermique. Évolution avec la basicité des poudres.....	113
Tableau 4.1 : Valeurs des taux de fusion obtenues pour six poudres poudreuses différentes.....	133
Tableau 4.2 : Taille moyenne des particules de carbone.....	134
Tableau 4.3 : Taux de fusion de la série MP1-n.....	136
Tableau 4.4 : Hauteur de liquide dans le moule de coulée pour les poudres MP1, MP2 et MP3. Comparaison avec les valeurs de taux de fusion.....	138
Tableau 4.5 : Valeurs du taux de fusion pour les poudres granulaires.	140
Tableau 5.1 : Composition chimique des flux liquides MP1 et MP2 lors des essais de solidification	159

Tableau 5.2 : Mesures des épaisseurs et des pourcentages cristallins pour les laitiers de la série MP1-n après une immersion de 50s	174
Tableau 5.3 : Solidification des poudres granulaires (résultats de microscopie et de diffraction des rayons X pour les échantillons 50s).....	178
Tableau 5.4 : Résultats des mesures de transfert de chaleur pour les poudres MP1, MP2 et MP3 (temps d'immersion 50s)	180
Tableau 5.5 : Résultats des mesures de transfert de chaleur pour les laitiers MP12, MP13' et MP14 (temps d'immersion 50s).....	181
Tableau 5.6 : Résultats des mesures de transfert de chaleur pour les poudres de la série MP1-n (temps d'immersion 50s).....	182
Tableau 5.7 : Comparaison des résultats des tests de solidification avec les valeurs de C/S, B _i , et T _s pour l'ensemble des laitiers	185
Tableau 6.1 : Indices de lubrification et de transfert de chaleur des poudres poudreuses	200
Tableau 6.2 : Indices de lubrification et de transfert de chaleur des poudres granulaires	200

LISTES DES FIGURES

Figure 2.1 :	Représentation schématique d'une machine de coulée continue	11
Figure 2.2 :	Représentation schématique du flux de chaleur dans le moule de coulée.....	12
Figure 2.3 :	Mode d'oscillations sinusoïdal.....	13
Figure 2.4 :	Représentation schématique de l'évolution de la poudre au cours de la coulée continue	16
Figure 2.5 :	Méthode du cône Seger et du bouton	19
Figure 2.6 :	Dispositif expérimental du test des gouttes de laitier.....	23
Figure 2.7 :	Montage expérimental pour le test de fusion en présence d'acier liquide	24
Figure 2.8 :	Mesure de l'épaisseur de liquide par la méthode des trois fils	24
Figure 2.9 :	Influence de la teneur et du type de carbone sur le taux de fusion.....	26
Figure 2.10 :	Température de combustion des différents types de carbone (détermination par analyse thermique différentielle)	27
Figure 2.11 :	Modélisation du taux d'écoulement du flux liquide en fonction des oscillations du moule.....	30
Figure 2.12 :	Évolution du taux de consommation en fonction de la vitesse de coulée.....	31
Figure 2.13 :	Évolution du taux de consommation avec la viscosité du flux liquide à 1300°C.	32
Figure 2.14 :	Viscosimètre de type Brookfield	35
Figure 2.15 :	Exemple d'évolution de la viscosité en fonction de la teneur en alumine	37
Figure 2.16 :	Représentation schématique des taux de nucléation et de croissance	44
Figure 2.17 :	Diagramme TTT schématique.....	46
Figure 2.18 :	Évolution de la viscosité avec la température (courbe $\log(\eta) = f(1/T)$)	48

Figure 2.39 :	Relation entre la fréquence des percées et la tendance cristalline.....	85
Figure 2.40 :	Mécanisme de formation des marques d'oscillations	86
Figure 2.41 :	Relation entre le temps de stripage négatif et la profondeur des marques d'oscillations.....	88
Figure 2.42 :	Mécanismes de piégeage de poudre de coulée ou de flux liquide.....	91
Figure 2.43 :	Évolution du transfert de chaleur en fonction du paramètre ηV_c	93
Figure 2.44 :	Intervalle optimal pour la friction et le flux de chaleur en fonction du paramètre ηV_c^2	94
Figure 3.1 :	Thermobalance Setaram Setsys 16/18.....	103
Figure 3.2 :	Représentation schématique de la thermobalance et de la canne de mesure ATD	104
Figure 3.3 :	Aspect des poudres MP1 et MP12 avant et après décarburation.....	106
Figure 3.4 :	Cycle de température utilisé lors de l'analyse thermique	106
Figure 3.5 :	Courbe typique d'analyse thermique (couplage TG/ATD).....	108
Figure 3.6 :	Reproductibilité des expériences d'analyse thermique.....	109
Figure 3.7 :	Comparaison des courbes d'analyse thermique (cristallisation).....	112
Figure 4.1 :	Montage expérimental pour la mesure du taux de fusion des poudres poudreuses	121
Figure 4.2 :	Courbe typique de chauffage du creuset de fusion.....	122
Figure 4.3 :	Forme et dimensions du creuset de fusion	123
Figure 4.4 :	Montage expérimental pour la mesure du taux de fusion des poudres granulaires.....	126
Figure 4.5 :	Courbe de fusion typique obtenue avec la méthode des gouttes de laitier.....	128
Figure 4.6 :	Courbes de fusion obtenues pour trois poudres différentes.....	129
Figure 4.7 :	Courbes de fusion obtenues pour la poudres MP2 lors de différents essais.....	130
Figure 4.8 :	Structure de fusion observée après un test de fusion (méthode des gouttes de laitier)	132

Figure 4.9 :	Courbe de fusion typique d'une poudre granulaire (fusion sur fonte liquide).....	140
Figure 4.10 :	Structure de fusion des poudres granulaires.....	142
Figure 5.1 :	Montage expérimental du doigt en cuivre.	149
Figure 5.2 :	Courbe typique de chauffage et procédure expérimentale d'un essai de solidification.	150
Figure 5.3 :	Illustration de la technique du doigt froid	152
Figure 5.4 :	Représentation schématique du circuit d'eau interne du doigt en cuivre.	153
Figure 5.5 :	Décarburation partielle des poudres granulaires pour les essais de solidification (exemple de la poudre MP12)	153
Figure 5.6 :	Détermination du pourcentage de cristallinité par diffraction X.....	155
Figure 5.7 :	Détermination du pourcentage de cristallinité par analyse d'image.	157
Figure 5.8 :	Spectres de diffraction pour les laitiers MP1, MP2 et MP3 après une immersion de 50s.	160
Figure 5.9 :	Structure des échantillons de laitier solide a)MP1, b)MP2 et c)MP3 après une immersion de 30s. Cathodoluminescence grossissement $\times 50$	162
Figure 5.10 :	Structure des échantillons de laitier solide a)MP1, b)MP2 et c)MP3 après une immersion de 50s. Cathodoluminescence grossissement $\times 100$	163
Figure 5.11 :	Évolution de la structure du laitier MP1 en fonction du temps d'immersion. Images de microscopie optique grossissement $\times 25$ et spectres de diffraction associés	166
Figure 5.12 :	Vue détaillée de la structure du laitier MP1 après une immersion de 50s. Microscopie électronique à balayage.....	167
Figure 5.13 :	Évolution du pourcentage de cristallinité du laitier MP1 en fonction du temps d'immersion (diffraction des rayons X).	167
Figure 5.14 :	Vue détaillée de la structure du laitier MP2 après 50s d'immersion. Microscopie électronique à balayage	168

Figure 5.15 : Technique de récupération des échantillons de laitier dans le moule de coulée.....	169
Figure 5.16 : Structure des échantillons de laitiers récupérés dans le moule de coulée observée par cathodoluminescence grossissement $\times 50$ pour a)MP1 et b)MP2	170
Figure 5.17 : Détail de la structure cristalline du laitier MP1 récupéré dans le moule de coulée continue. Microscopie électronique à balayage	171
Figure 5.18 : Structures des laitiers de la série MP1-n après une immersion de 50s.....	173
Figure 5.19 : Comparaison des pourcentages de cristallinité déterminés par microscopie et par diffraction des rayons X pour les laitiers de la série MP1-n après une immersion de 50s.....	175
Figure 5.20 : Profils thermiques mesurés pour les poudres MP1 et MP2 (temps d'immersion 50s).	179
Figure 5.21 : Relation entre la température de solidification et l'épaisseur totale de la couche de laitier solide pour les poudres de la série MP1-n.....	186
Figure 5.22 : Profils des surfaces en contact avec le doigt en cuivre pour les laitiers MP1 et MP2.....	189
Figure 5.23 : Évolution des épaisseurs en fonction du temps d'immersion pour les laitiers MP1, MP2 et MP3	190
Figure 6.1 : Représentation schématique du gap dans le cas de deux poudres hypothétiques A et B	195
Figure 6.2 : Diagramme de performance des poudres poudreuses	202
Figure 6.3 : Évolution de l'indice de lubrification I_L en fonction de la température de surface $T_{\text{croûte}}$ de la croûte d'acier.....	205

LISTE DES SYMBOLES ET ABBRÉVIATIONS

A : aire [m^2].

A_c : aire définie par les pics correspondant aux réflexions cristallines.

A_t : aire totale définie par le spectre de diffraction.

ATD : Analyse Thermique Différentielle.

B_i : indice de basicité.

C_p : capacité calorifique [J.K^{-1}].

C/S : basicité (rapport % masse CaO / % masse SiO_2).

D : débit [l.min^{-1}]

DHTT : Double Hot Thermocouple Technique (microanalyse thermique à deux thermocouples).

d inter : distance entre le début de la couche cristalline et la surface du doigt en cuivre [μm].

d_l : épaisseur de la couche liquide [m].

DRX : diffraction des rayons X.

e_c : épaisseur de la couche cristalline [μm].

e crist. : épaisseur cristalline totale [μm]

e crist. 1 : épaisseur de la première couche cristalline [μm].

e laitier ou e totale: épaisseur totale de la couche de laitier [mm ou μm].

e_t : épaisseur de la couche de laitier [μm].

e_v : épaisseur de la couche vitreuse [m].

f : fréquence d'oscillations du moule de coulée [min^{-1}].

F_l, F_s : forces de friction liquide et solide [N].

G : constante du viscosimètre.

H : force résultant de la pression ferrostatique [N].

I : taux de nucléation [nombre de germes par cm^3].

I_L : indice de lubrification.

I_{TC} : indice de transfert de chaleur.

k : constante de Boltzmann. $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

k_{eff} : conductivité thermique efficace [$\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$]

$K_{\alpha} \text{ Cu}$: radiation monochromatique du cuivre. $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.

L : longueur coulée (calcul du taux de consommation) [m].

L : longueur du fuseau (détermination de la viscosité) [m].

l : espacement des marques d'oscillations [m].

l_{Acier} : longueur du fil d'acier [m].

l_{Cu} : longueur du fil de cuivre [m].

m : masse [g].

n : vitesse de rotation [tr/s].

Q : consommation de poudre [kg/t].

Q : quantité de chaleur [J ou kcal].

q : flux de chaleur [W.m^{-2}].

Q_{45-50} : quantité de chaleur échangée entre 45 et 50 secondes d'immersion [J ou kcal].

Q' : taux de consommation [kg/m^2].

Q'_s : taux de consommation optimal [kg/m^2].

R : constante des gaz parfaits. $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

r_0, r_1 : rayon du creuset et rayon du fuseau [m].

R_{COND} : résistance thermique par conduction [$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$].

R_{FLUX} : résistance thermique totale des couches de laitier solide et liquide [$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$].

R_{INT} : résistance thermique interfaciale [$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$].

R_n : taux de refroidissement critique [$^{\circ}\text{C/s}$ ou K/s].

R_{RAD} : résistance thermique par radiation [$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$].

R_{TOT} : résistance thermique totale [$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$].

S : amplitude d'oscillations du moule de coulée [m].

S : déviation enregistrée (détermination de la viscosité).

SHTT : Single Hot Thermocouple Technique (microanalyse thermique à un thermocouple).

T : épaisseur du brin d'acier (calcul du taux de consommation) [m].

T : température [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

t : temps [s ou min].

T_c : température de cristallisation [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

$T_{\text{croûte}}$: température de surface de la croûte d'acier [$^{\circ}\text{C}$].

T_{Cu} : température de la face interne du doigt en cuivre [$^{\circ}\text{C}$].

T_{eau} : température de l'eau de refroidissement [$^{\circ}\text{C}$]

TF : taux de fusion [g/s ou mm/min].

TG : thermogravimétrie.

T_g : température de transition vitreuse [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

T_i : température d'interface [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

T_{liq} ou T_{liquidus} : température de liquidus [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

T_n : température correspondant au nez du diagramme TTT [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

t_N : temps de stripage négatif [s].

T_{rc} : température de recristallisation [$^{\circ}\text{C}$].

T_s : température de solidification [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

T_{solidus} : température de solidus [$^{\circ}\text{C}$ ou K].

TTT : diagramme Temps Température Transformation.

u : taux de croissance ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

V : volume total [cm^3].

V_{cr} : volume cristallin [cm^3].

V_c : vitesse de coulée [m/min].

V_M : vitesse du moule [m/min].

W : largeur du brin d'acier [m].

W_i : pourcentage massique de l'élément i .

α_i : coefficient spécifique de l'élément i (calcul de l'indice B_i).

α_m : facteur de morphologie.

α_v : facteur de lubrification pour la couche de laitier vitreuse.

ΔX : le symbole Δ indique une variation de la quantité X

ΔG^* : énergie de formation d'un germe critique [J].

ΔG_D : énergie de diffusion [J].

ϕ : paramètre de réseau.

Γ : couple (N).

η : viscosité [Pa.s ou poises. 1 poise = 1 dPa.s].

η_0 : viscosité hypothétique d'un mélange ne formant pas de réseau.

η_s : coefficient de friction.

ω : vitesse angulaire [rad/s].

τ_n : temps correspondant au nez du diagramme TTT [s].

% crist. : pourcentage de cristallinité.

% crist 50s : pourcentage de cristallinité après 50 secondes d'immersion.

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

La coulée continue est le procédé de fabrication le plus utilisé pour la production des aciers. Il consiste à former une croûte d'acier solidifiée d'une épaisseur de 10 à 15 mm dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau. Au cours de la coulée, des défauts peuvent se former à la surface des produits solidifiés, tels que des fissures, des défauts de lubrification, des marques d'oscillations, etc. Dans certains cas graves, il se produit une percée d'acier, c'est-à-dire une déchirure de la croûte solidifiée et un déversement d'acier liquide. L'augmentation de la fiabilité et de la productivité du procédé, ainsi que le développement de techniques telles que le laminage direct à chaud rendent nécessaire la maîtrise de ces défauts de surface. Leur apparition est liée d'une part aux conditions dans lesquelles s'effectue la coulée c'est-à-dire aux paramètres qui régissent le fonctionnement de la machine de coulée, mais également à l'utilisation des poudres de coulée.¹

L'étude présentée ici veut contribuer à minimiser les défauts de surface en améliorant le processus de sélection des poudres de coulée. Dans cette perspective, il fallait tout d'abord comprendre le comportement de ces matériaux pour ensuite être capable de déterminer les caractéristiques physico-chimiques qui soient aptes à rendre compte de leur performance. Cela impliquait de développer des techniques expérimentales qui puissent devenir à terme des méthodes standard permettant de sélectionner les poudres de coulée. Notre travail a donc été principalement axé sur la caractérisation des poudres de coulée, et plus spécifiquement sur les aspects concernant le phénomène de cristallisation. Ce dernier constitue en effet l'élément central du comportement des poudres de coulée dans la mesure où il influence de manière marquée leur performance.

Tout au long de la coulée continue, les poudres sont ajoutées dans le moule, à la surface de l'acier. En fondant, ces poudres produisent un flux liquide qui s'infiltre dans le gap entre la paroi du moule et la croûte solidifiée. Lorsque ce liquide entre en contact

avec la surface froide du moule en cuivre, il forme une couche de laitier solide dont la nature peut être amorphe et/ou cristalline, tandis qu'une fine couche de liquide subsiste en contact avec la surface de la croûte solidifiée.²

Les poudres sont destinées à assurer cinq fonctions au cours de la coulée continue : l'isolation thermique de l'acier, la protection de l'acier contre la réoxydation, l'absorption des inclusions non métalliques de l'acier, la lubrification du brin d'acier, et enfin le contrôle du transfert de chaleur de l'acier vers le moule.^{3,4} Les deux dernières fonctions sont les plus importantes car elles sont directement liées à l'apparition de défauts de surface. Ainsi, la fissuration longitudinale qui affecte particulièrement les nuances d'acier moyen carbone dépend principalement de l'intensité et de l'homogénéité du transfert de chaleur.⁵⁻⁸ De même, les percées d'acier, plus fréquentes pour les nuances haut carbone, surviennent lorsque la lubrification est inadéquate dans le moule de coulée.^{1,9,10}

La solidification, et plus spécifiquement la cristallisation du flux liquide ont une influence majeure sur les fonctions de lubrification et de transfert de chaleur. Le niveau de friction dans le moule est en rapport direct avec la présence d'une couche liquide et la nature cristalline de la couche solide.¹⁰⁻¹² La cristallisation entraîne une augmentation de la friction dans le moule. La fréquence des percées d'acier peut d'ailleurs être corrélée à la tendance cristalline des poudres de coulée.¹³⁻¹⁵ La nature et la structure de la couche de laitier solide contrôlent avec quelle intensité et par quels mécanismes s'effectue le transfert de chaleur de l'acier vers le moule.¹⁶⁻¹⁹ La cristallisation entraîne une réduction du transfert de chaleur dans le moule. La fréquence et la sévérité de la fissuration longitudinale peuvent d'ailleurs être corrélées à la tendance cristalline des poudres de coulée.^{6,13,20,21} La qualité de surface des produits coulés dépend étroitement de la cristallisation. Il est possible de définir, pour les différentes nuances d'acier, la performance des poudres en termes de comportement cristallin.²²⁻²⁴

La solidification n'est pas l'unique phénomène important en termes de comportement des poudres. En effet, avant de se solidifier contre la paroi du moule, le flux liquide doit tout d'abord être produit par la poudre et doit ensuite s'infiltrer dans le

gap. La fusion des poudres de coulée et l'infiltration du liquide vont donc constituer des aspects essentiels du comportement des poudres et vont être indissociables de la solidification. La fusion et l'infiltration ne sont pas deux phénomènes indépendants. En effet, la quantité de liquide produite dans le moule va affecter la stabilité et la régularité de l'infiltration. L'infiltration stable et régulière du liquide est nécessaire pour éviter la formation de défauts de lubrification ainsi que les percées d'aciers.^{1,10,25}

La caractérisation des poudres de coulée est classiquement basée sur les mesures de viscosité des flux liquides. La viscosité est en effet perçue comme une propriété centrale qui contrôle le comportement des poudres en termes d'infiltration et de solidification. L'importance attribuée à cette caractéristique a conduit au développement de modèles empiriques de calcul à partir de la composition chimique des poudres,^{26,27} ainsi qu'à l'utilisation de modèles de performance basés sur les valeurs de viscosité à 1300°C.²⁸⁻³⁰ Cette approche pour évaluer la performance des poudres de coulée semble incorrecte pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la détermination de la viscosité des flux liquides à haute température est problématique, et les erreurs expérimentales peuvent atteindre 25%.³¹ Ensuite, les modèles de calcul sont eux-mêmes établis à partir de données expérimentales et le plus souvent pour des domaines de composition restreints, ce qui limite leur utilisation. Obtenir dans ces conditions des valeurs de viscosité fiables est alors particulièrement difficile. Mais la raison principale pour réfuter l'utilisation de la viscosité pour caractériser le comportement des poudres de coulée réside dans le fait qu'il n'existe pas de justifications ni théorique, ni pratique dans le choix de la température de 1300°C. En termes d'infiltration par exemple, la viscosité à 1300°C n'a pas de signification physique. Ce phénomène d'infiltration se produit en effet au niveau du ménisque d'acier donc à une température plus élevée. À cette température d'ailleurs, il est peu probable que la viscosité soit élevée, ce qui amène à penser que d'autres facteurs interviennent, notamment l'épaisseur de la couche liquide résultant de la fusion de la poudre sur le dessus du moule. La viscosité n'est pas non plus à même de rendre compte adéquatement des phénomènes de solidification qui se produisent dans le gap. Bien que liée à la viscosité, la cristallisation est un processus complexe qui fait intervenir d'autres

facteurs. Pour toutes ces raisons, la viscosité ne semble pas être la caractéristique la plus appropriée pour représenter le comportement des poudres de coulée. Il n'est pas cependant question de nier l'influence potentielle de cette caractéristique mais simplement d'affirmer qu'elle n'est pas facilement appréciable, et que d'autres éléments doivent être pris en compte.

Une autre caractéristique souvent utilisée pour caractériser les poudres de coulée est la température de solidification T_s . Cette dernière représente le point de rupture de la courbe viscosité-température. En termes de solidification, il est clair que cette caractéristique est beaucoup plus significative que la viscosité à 1300°C. Néanmoins, la température de solidification est souvent incorrectement utilisée pour représenter la tendance cristalline des poudres de coulée.^{12,30,32} En effet, cette température correspond à un changement de comportement rhéologique, non à l'apparition de cristaux, même s'il est vrai que ce changement de rhéologie puisse être dû à la présence de particules solides au sein du liquide. Il faut par ailleurs préciser que, comme cette température est déterminée par viscosimétrie, elle va être soumise aux mêmes imprécisions expérimentales que la viscosité elle-même.

L'évaluation de la performance des poudres de coulée implique d'être capable de caractériser la tendance cristalline de ces matériaux. La détermination de la température de cristallisation T_c par analyse thermique peut constituer une première approche.³³⁻³⁵ Contrairement à T_s , cette température représente réellement la transformation liquide → cristal. Il n'est cependant pas certain qu'elle permette de prévoir efficacement les phénomènes qui se produisent dans le gap, les conditions de solidification dans le moule de coulée étant très différentes de celles utilisées en analyse thermique. Plusieurs techniques permettant de simuler dans une certaine mesure les conditions réelles de refroidissement du liquide ont été utilisées lors d'études antérieures.^{16,17,36-38} Ce type de méthode expérimentale peut s'avérer plus performant pour la caractérisation de la cristallisation que la détermination de T_c .

Pour parvenir à une caractérisation plus complète du comportement des poudres de coulée, il est nécessaire, en plus de leur tendance cristalline, de déterminer leur taux de

fusion qui représente la capacité de production de liquide. Cette caractéristique est liée à l'épaisseur de la couche de flux liquide dans le moule et va rendre compte en partie du processus d'infiltration.

L'objectif principal de notre travail a donc été de développer des techniques expérimentales permettant de déterminer le taux de fusion et la tendance cristalline des poudres de coulée, et à mettre ainsi en évidence les différences de comportement qui existent entre les différents types de poudre. Les résultats obtenus à l'aide de ces techniques ont ensuite été analysés dans le but de proposer une approche différente pour évaluer la performance des poudres de coulée.

Cette étude a principalement porté sur les poudres pour la coulée continue de brames. Au total, treize poudres commerciales provenant de deux producteurs différents ont été utilisées. Parmi ces treize poudres, dix sont sous forme poudreuse, les trois autres étant des poudres granulaires produites par extrusion. Les compositions chimiques et les données physico-chimiques fournies par les producteurs sont présentées dans les tableaux 1.1 et 1.2. Dans le tableau 1.2, les valeurs de l'indice de basicité B_i ³⁹ défini au paragraphe 2.2.2.4c ont également été ajoutées bien que ces valeurs ne soient pas incluses dans les fiches de données des poudres (deux exemples typiques de fiches de données sont présentés en annexe I).

Les 3 poudres MP1, MP2 et MP3 sont utilisées sur une même machine de coulée et correspondent à des nuances d'acier différentes, moyen carbone, bas carbone, et haut carbone. La poudre MP3 est également utilisée comme poudre de départ. La mise au point et le développement des différentes méthodes expérimentales ont été effectués principalement à partir de ces 3 poudres. Les poudres MP12, MP13' et MP14 sont les trois poudres granulaires et sont également utilisées sur une même machine de coulée. Elles correspondent respectivement aux nuances d'acier moyen carbone, ultra bas carbone, haut et bas carbone. Les poudres MP10, MP16 et MP19 ont été choisies en raison de leurs différences en teneur et nature de carbone. Elles n'ont été utilisées que pour la partie de l'étude concernant la fusion des poudres. Enfin, les poudres MP1-2,

Tableau 1.1 : Composition chimique des poudres de coulée étudiées. Les teneurs sont exprimées en pourcentages massiques (la mention n/d indique une donnée non disponible).

Poudre	Basicité	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	C total	Clibre	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1	1,14	29,79	33,85	4,37	4,01	0,50	0,30	3,20	7,71	1,00	7,73	5,66	4,74	0,00	0,00	0,00
MP1-2	1,15	29,70	34,10	4,70	4,20	0,00	1,10	3,20	6,30	0,30	5,90	5,60	n/d	0,90	0,00	0,00
MP1-3	1,24	29,60	36,80	1,50	4,60	0,00	0,40	3,20	6,40	0,40	5,90	5,70	n/d	0,90	0,00	0,00
MP1-4	1,07	29,50	31,70	4,60	4,30	0,00	0,40	3,20	8,60	0,30	4,00	6,10	n/d	0,90	0,00	0,00
MP1-5	0,96	28,50	27,40	4,60	4,40	0,00	0,40	3,20	9,70	0,40	4,00	6,30	n/d	1,30	0,00	3,00
MP2	1,02	34,60	35,10	1,50	4,09	0,50	1,00	1,50	6,60	0,50	10,60	6,02	5,17	0,50	0,00	0,00
MP3	0,85	34,68	29,34	3,27	2,83	0,50	1,00	1,61	9,86	1,00	12,67	5,58	4,73	0,00	0,00	0,00
MP10	0,95	29,00	27,50	3,60	5,00	0,50	1,00	0,50	11,00	1,00	8,00	7,00	4,40	1,50	2,00	0,00
MP12	1,25	32,10	40,00	1,90	4,50	0,00	0,80	0,00	8,30	0,00	9,40	3,90	2,80	1,30	0,00	0,00
MP13'	0,89	41,00	36,30	1,70	4,70	0,00	0,80	0,00	4,80	0,00	5,30	n/d	2,90	1,40	0,00	0,00
MP14	1,02	31,60	32,20	4,70	5,60	0,00	0,70	0,00	10,00	0,00	7,90	4,80	2,90	1,90	0,00	0,00
MP16	0,83	33,11	27,40	1,97	6,14	0,50	1,10	0,50	15,07	1,50	7,26	4,49	4,13	0,30	0,00	0,00
MP19	0,82	39,06	32,09	3,31	5,80	0,50	1,40	0,50	5,11	1,50	9,24	2,81	2,55	0,50	0,00	0,00

MP1-3, MP1-4 et MP1-5 sont quatre poudres correspondant aux nuances d'acier moyen carbone et ont été produites à partir de la poudre MP1, en modifiant la composition chimique initiale. Ces poudres ayant généralement une tendance cristalline élevée, elles présentent un intérêt particulier pour l'étude de la solidification. L'ensemble des cinq poudres MP1 à MP1-5 sera désigné dans la suite du texte sous l'appellation série MP1-n.

Tableau 1.2 : Propriétés physiques des poudres de coulée étudiées (La mention n/d indique une donnée non disponible).

Poudres	B_i	Température de ramollissement (°C)	Température de fusion (°C)	Viscosité (dPa.s)		
				1400°C	1300°C	1250°C
MP1	1,90	1075	1095	0,43	0,68	n/d
MP1-2	1,89	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
MP1-3	1,88	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
MP1-4	1,87	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
MP1-5	1,87	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
MP2	1,59	1030	1050	0,59	0,94	n/d
MP3	1,61	975	1000	0,32	0,47	n/d
MP10	1,82	970	990	0,50	0,80	n/d
MP12	1,94	n/d	n/d	0,40	0,80	1,10
MP13'	1,26	n/d	n/d	2,60	4,10	6,10
MP14	1,89	n/d	n/d	0,60	0,90	1,40
MP16	1,69	970	980	0,80	1,33	n/d
MP19	1,31	1020	1050	1,68	3,00	n/d

Les poudres présentent une bonne diversité en termes de composition chimique, avec des basicités allant de 0,83 à 1,25, des teneurs en fluor (F) variant de 4 à 12,67 %, et des teneurs en sodium (Na_2O) variant de 4,80 à 15,07 %. Les teneurs en carbone sont également assez variables, de 2,81 à 7,00 % pour le carbone total. Il faut noter que les valeurs indiquées sur les fiches de données sont des valeurs moyennes correspondant aux analyses chimiques effectuées par fluorescence X et qu'elles ne fournissent aucune précision sur la nature des phases minéralogiques utilisées pour constituer les poudres.

De la même manière, la nature du carbone utilisé n'est jamais précisée sur les fiches de données. Le carbone libre correspond au carbone qui est ajouté directement au cours du procédé de fabrication, alors que le carbone total est généralement déterminé par pertes au feu. Cette valeur est donc susceptible d'intégrer tout ou partie d'autres éléments en particulier des carbonates.

La diversité des poudres étudiées se reflète également au niveau des caractéristiques physiques, viscosité et température de fusion. Il faut noter ici que les viscosités indiquées sur les fiches de données sont des viscosités calculées et non déterminées expérimentalement. Les températures de ramollissement et de fusion sont elles déterminées par la méthode du bouton.^{3,40} Cette technique de mesure est décrite au paragraphe 2.2.1.2a.

Au cours de cette étude, trois techniques expérimentales permettant d'étudier le comportement en fusion et lors de la solidification des poudres de coulée ont été mises au point. Par ailleurs, des mesures d'intervalles de fusion et de températures de cristallisation ont également été réalisées par analyse thermique différentielle. Enfin, les valeurs de viscosité et de températures de solidification ont aussi été calculées à partir de plusieurs modèles empiriques. Ces différentes données ont été comparées entre elles, ainsi qu'avec les données issues des producteurs de poudre. Elles ont par la suite été corrélées aux résultats des tests de fusion et de solidification. Enfin, l'ensemble des résultats a été analysé afin de définir des indices qui soient susceptibles de rendre compte de l'aptitude des poudres de coulée à assurer la lubrification et le contrôle du transfert de chaleur.

Cette thèse est organisée en plusieurs parties distinctes. Le chapitre 2 précise tout d'abord le contexte dans lequel s'inscrit l'étude, en abordant successivement les aspects concernant le comportement et les fonctions des poudres, les défauts de coulée et l'évaluation de la performance. Il décrit également les principales techniques de caractérisation physico-chimique des poudres de coulée. Le chapitre 3 présente les résultats des calculs de viscosité ainsi que les mesures effectuées par analyse thermique différentielle. Cet aspect du travail représentait une étape préliminaire dont le but était

de déterminer les paramètres qui sont habituellement utilisés pour caractériser le comportement des poudres. Le développement expérimental proprement dit est abordé dans les chapitres 4 et 5. Les différents montages et techniques de mesures utilisés pour caractériser la fusion et la solidification y sont détaillés. Les principaux résultats obtenus sont présentés et discutés en termes de comportement et de fonctions des poudres de coulée. Le chapitre 6 concerne quant à lui l'évaluation de la performance des poudres. A partir des résultats et analyses présentés dans les chapitres précédents, il montre quel type d'approche peut être adopté pour définir des indices caractéristiques de cette performance. Enfin, le chapitre 7 présente les conclusions et contributions de cette étude. Ce dernier chapitre précise également quels développements futurs peuvent être envisagés pour élargir de nouveau la compréhension des phénomènes qui se produisent dans le moule de coulée, ainsi que pour perfectionner l'évaluation de la performance présentée au chapitre 6.

CHAPITRE 2 - CONTEXTE DE L'ÉTUDE

2.1 La coulée continue des aciers

2.1.1 *Principe de la coulée et paramètres de coulée*

Le principe de la coulée continue est de réaliser la solidification partielle de l'acier dans une lingotière sans fond et d'extraire la coûte solide ainsi formée à vitesse constante pour poursuivre le refroidissement jusqu'à solidification complète du produit. Suivant la section de la lingotière, on distingue la coulée de brames (section rectangulaire), de billettes (section carrée), et de blooms (grande section carrée ou rectangulaire). Il existe également de la coulée de brames minces et de sections circulaires.

A la sortie du moule, la croûte d'acier doit avoir une résistance mécanique suffisante pour contenir le métal liquide à cœur (résistance à la pression ferrostatique). Elle doit donc posséder une épaisseur minimum qui est en général de 10 à 15 mm pour les brames ou les billettes.

La figure 2.1 présente schématiquement les différents éléments qui composent une machine de coulée. La poche de coulée et le panier répartiteur permettent d'alimenter en continu le moule de coulée en acier liquide. Les rôles du panier répartiteur sont de permettre l'alimentation simultanée de plusieurs moules (coulée à plusieurs brins) et la coulée en séquence (changement de poche). Entre la poche, le panier et le moule, des tubes permettent à l'acier de s'écouler tout en étant protégé contre la réoxydation.

En dessous de la lingotière, se trouve la zone de refroidissement secondaire qui est constituée d'une part d'un système de rouleaux permettant d'extraire et de guider le produit, et d'autre part d'un système de refroidissement par aspersion d'eau.

Le moule de coulée, de longueur inférieure à un mètre, et dont les parois en cuivre sont refroidies par circulation intense d'eau, est l'élément essentiel de la machine puisqu'il permet la formation de la peau solidifiée et la mise en forme du produit. Pour

faciliter l'extraction et éviter le collage, le moule est animé d'un mouvement d'oscillation vertical de faible amplitude. Le mode d'oscillations est toujours choisi de façon à avoir un stripage négatif (negative strip) au cours de chaque cycle, c'est-à-dire que pendant le mouvement descendant, la vitesse du moule est supérieure à la vitesse de coulée. Cette nécessité d'éviter le collage conduit également à utiliser des laitiers de couverture dans le moule, les poudres de coulée.

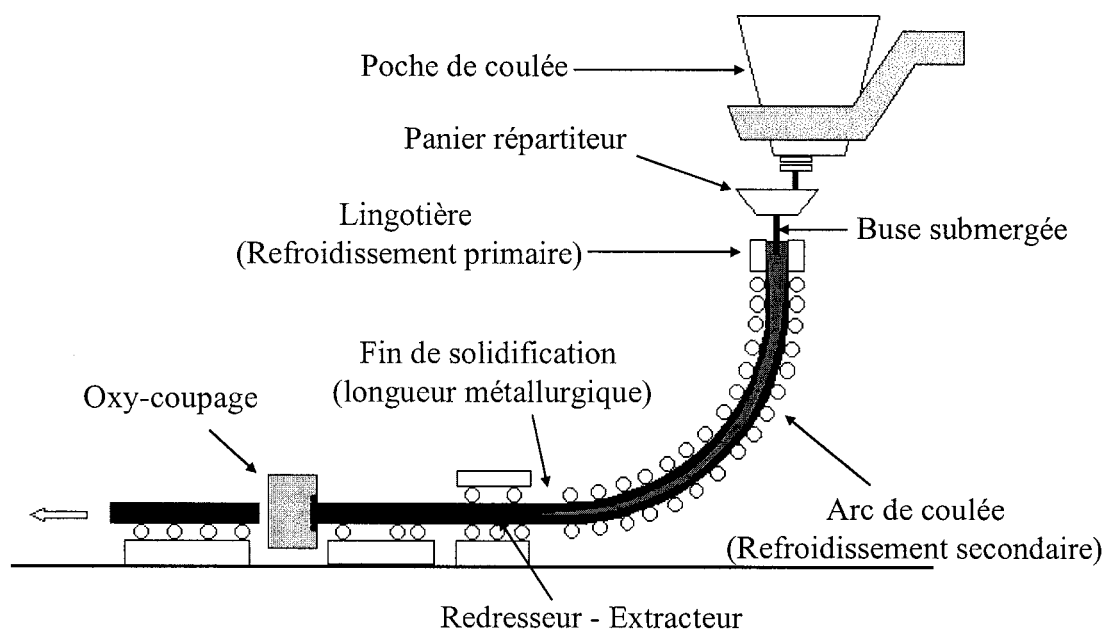


Figure 2.1 : Représentation schématique d'une machine de coulée continue.

Le paramètre central de la coulée continue est bien entendu la vitesse de coulée V_c à laquelle est extrait le produit. Elle conditionne dans une certaine mesure les autres paramètres de coulée, en particulier le niveau de transfert de chaleur. En effet, lorsque la vitesse augmente, le transfert de chaleur dans le moule doit être accru afin de conserver une épaisseur solidifiée minimum à la sortie.

Le flux de chaleur moyen dans le moule de coulée se situe entre 0,8 et 1,9 MW/m².⁴¹ Le flux local n'est quant à lui pas constant sur toute la longueur du moule comme le montre la figure 2.2. L'extraction de chaleur est maximale en haut du moule et

diminue ensuite progressivement au fur et à mesure de la descente dans le moule. Elle est fonction des conditions de refroidissement du moule (température et débit de l'eau).

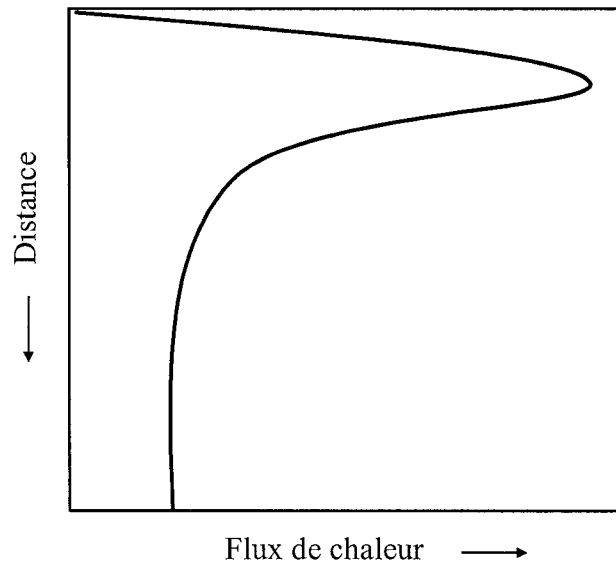


Figure 2.2 : Représentation schématique du flux de chaleur dans le moule de coulée.

Un autre paramètre important de la coulée continue est le mode d'oscillations. Comme nous le verrons par la suite, les oscillations du moule influencent le comportement des poudres de coulée. Ces oscillations sont également liées à l'apparition de certains défauts de surface. Il existe plusieurs mode d'oscillations qui déterminent l'évolution de la vitesse V_M du moule en fonction du temps. Le mode le plus courant est le mode sinusoïdal (Figure 2.3).

On définit le temps de stripage négatif t_N comme la durée au cours de laquelle la vitesse du moule est supérieure à la vitesse de coulée V_c . Dans le cas d'un mode d'oscillation sinusoïdale, la vitesse V_M et le temps t_N sont définis en fonction de la fréquence d'oscillations f et de la vitesse de coulée V_c par²⁹ :

$$V_M = 2\pi S f \cos\left(\frac{2\pi f t}{60}\right) \quad (2.1)$$

$$t_N = \frac{60}{\pi f} \arccos\left(\frac{V_c}{\pi f S}\right) \quad (2.2)$$

En général, la vitesse de coulée et la fréquence d'oscillations ne sont pas indépendantes l'une de l'autre (l'amplitude étant fixée, la fréquence d'oscillations est indexée sur la vitesse de coulée).

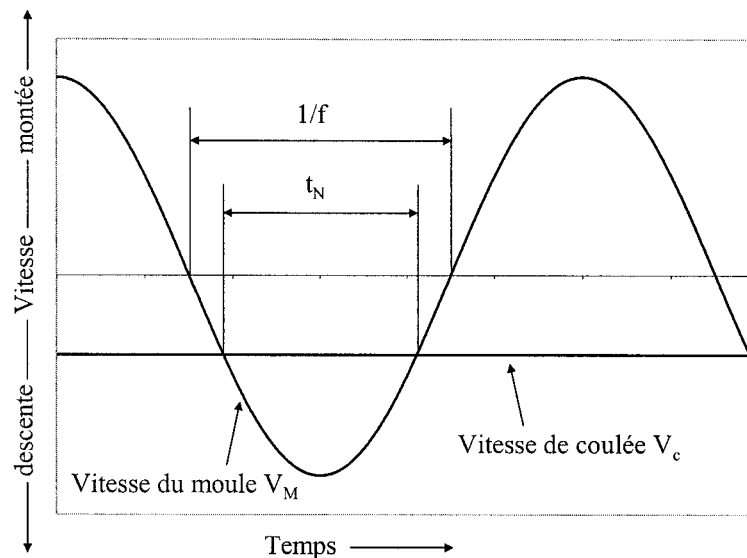


Figure 2.3 : Mode d'oscillations sinusoïdal.

D'autres paramètres interviennent dans la coulée continue : surchauffe de l'acier (différence entre la température de l'acier liquide et sa température de liquidus), conicité du moule, niveau d'acier, immersion de la buse, débit d'argon, etc. Ces paramètres ne seront pas pris en compte ici.

2.1.2 Les poudres de coulée

Les poudres de coulée sont des mélanges synthétiques d'oxydes et de fluorures qui sont utilisés comme laitier de couverture pendant la coulée continue. Les constituants majeurs des poudres sont la silice SiO_2 , la chaux CaO , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de sodium Na_2O , et le fluorure de calcium CaF_2 . S'y ajoutent d'autres oxydes de métaux

alcalins ou alcalino-terreux, certains oxydes de métaux de transition et des carbonates. Les éléments constitutifs peuvent être classés en différentes catégories suivant qu'ils tendent à renforcer ou à briser le réseau silicate constitué par un enchaînement de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$:

- Oxydes formateurs SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 .
- Oxydes modificateurs CaO , MgO , BaO , SrO , Na_2O , Li_2O , K_2O .
- Fluidifiants CaF_2 .

Bien que classé dans les oxydes formateurs, l'alumine est en fait, d'un point de vue strict, un oxyde amphotère qui peut avoir un effet formateur ou modificateur.

Le dernier élément qui entre dans la composition des poudres est le carbone qui peut être présent sous différentes formes, coke, graphite, noir de carbone, etc. Les poudres de coulée sont des systèmes chimiques complexes couvrant une grande gamme de composition (Tableau 2.1).⁴² La basicité des poudres, définie comme le rapport CaO/SiO_2 (C/S) est voisine de 1. Ce rapport va être une indication de la structure du réseau (SiO_2 et CaO sont respectivement les oxydes formateurs et modificateurs présents dans les poudres aux plus fortes teneurs).

Tableau 2.1 : Composition chimique typique des poudres de coulée (% masse).⁴²

CaO 25-45%	K_2O 0-5%	TiO_2 0-5%
SiO_2 20-50%	Li_2O 0-4%	FeO 0-5%
Al_2O_3 0-10%	B_2O_3 0-10%	MnO 0-10%
Na_2O 1-20%	BaO 0-10%	C 1-25%
F 4-10%	MgO 0-10%	

Les poudres de coulée se présentent sous différentes formes¹⁵ : poudres poudreuses (obtenues par mélange mécanique des différentes phases entre elles), poudres pré-fondues ou pré-frittées, poudres granulaires qui peuvent être obtenues par

extrusion ou par séchage par atomisation (les granules obtenues au moyen de ce dernier procédé sont plus sphériques).

Les poudres sont destinées à assurer plusieurs fonctions au cours de la coulée^{3,4} :

- L'isolation thermique de la surface de l'acier liquide.
- La protection de l'acier liquide contre la réoxydation.
- L'absorption des inclusions non métalliques de l'acier.
- La lubrification du brin d'acier.
- Le contrôle du transfert de chaleur de l'acier vers le moule.

Bien que toutes ces fonctions soient essentielles, les deux dernières sont les deux plus importantes car liées à l'apparition de certains défauts de surface. Il est clair que les diverses fonctions des poudres dépendent du comportement de ces matériaux pendant la coulée, lui-même relié aux propriétés physico-chimiques des poudres ainsi qu'aux paramètres de coulée.

2.1.3 Les défauts de coulée

Au cours de la coulée, de nombreux défauts sont susceptibles d'apparaître : fissures, défauts de lubrification, marques d'oscillations, etc. Suivant leur gravité, ces défauts nécessitent un traitement de surface plus ou moins prononcé (desquamation), ou bien conduisent au rejet du produit. Suivant la nuance d'acier considérée, certains types de défauts sont plus fréquents que d'autres.

La plupart des défauts ont pour origine le moule de coulée. Leur apparition est liée aux conditions dans lesquelles s'effectue la solidification de l'acier et en particulier aux différentes fonctions des poudres citées précédemment. L'amélioration du procédé de coulée continue en termes de productivité et de fiabilité suppose la maîtrise de ces défauts. Comme ces derniers sont reliés aux différents phénomènes qui se produisent dans le moule, il est nécessaire, dans un premier temps, de comprendre le comportement et les fonctions des poudres de coulée, l'influence des propriétés physico-chimiques des poudres, ainsi que les interactions avec les paramètres de coulée. Il est également essentiel de voir quelles méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour mesurer les

caractéristiques déterminantes des poudres de coulée. Connaissant les conditions propices à l'apparition d'un type de défaut donné, il sera alors envisageable de définir quel matériau est le plus approprié pour minimiser ce défaut aux conditions de coulée données.

2.2 Comportement des poudres de coulée

Au cours de la coulée, la poudre est ajoutée en permanence dans le moule, à la surface de l'acier liquide. Sous l'action de la chaleur dégagée par le métal, la poudre fond et produit un flux liquide (le terme flux est employé spécifiquement pour désigner le liquide produit par la poudre sur le dessus du moule).

La figure 2.4 présente schématiquement l'évolution de la poudre au cours de la coulée continue. Sur le dessus du moule, on peut généralement distinguer jusqu'à quatre couches,² une couche de poudre brute, une couche de poudre frittée, une couche partiellement fondue, et enfin une couche liquide directement en contact avec l'acier.

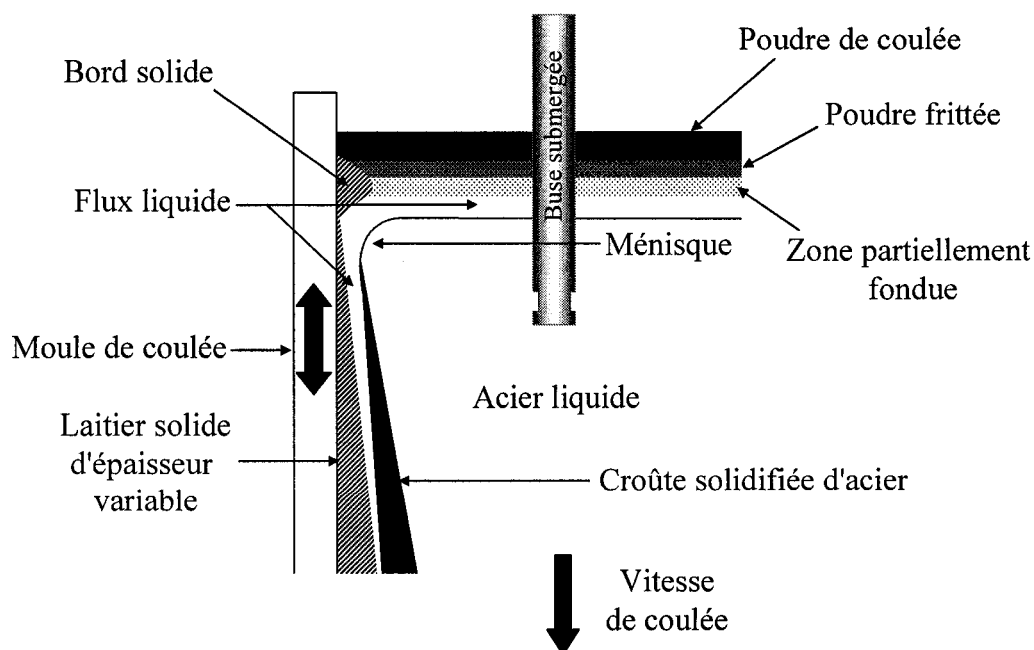


Figure 2.4 : Représentation schématique de l'évolution de la poudre au cours de la coulée continue.

Dans des conditions normales de coulée, l'épaisseur de liquide varie entre 8 et 20 mm, et l'épaisseur de poudre brute est d'environ 25 mm pour assurer une pratique noire.¹⁵ Un bord solide est également formé lorsque le flux liquide est en contact direct avec la paroi refroidie du moule.

Le flux liquide formé par la poudre va s'infiltrer dans le gap entre le moule et le brin. La formation du gap est due à la contraction de l'acier au cours de la solidification. Lorsque ce liquide entre en contact avec la paroi du moule, il solidifie partiellement pour former une couche de laitier solide. Une couche liquide subsiste au contact de la croûte d'acier solidifiée. La couche solide est généralement décrite comme constituée de deux sous-couches, l'une vitreuse située contre la paroi du moule, et l'autre cristalline, située du côté du brin.⁴²

On peut donc distinguer trois étapes majeures dans l'évolution de la poudre au cours de la coulée, la formation de la couche liquide, l'infiltration du liquide, et la solidification à l'intérieur du gap. Le déroulement de ces trois étapes est influencé par les propriétés physico-chimiques des poudres et par les paramètres de coulée.

2.2.1 Fusion des poudres de coulée et formation de la couche liquide

2.2.1.1 Mécanisme de fusion

La fusion de la poudre sur le dessus du moule se déroule en plusieurs étapes.⁴³ Juste après l'addition, la température de la poudre augmente, et le carbone commence à brûler. Dans le même temps, des phénomènes de frittage se produisent. Lorsque la température s'élève encore, les constituants de la poudre commencent à fondre et forment des zones liquides séparées par les particules de carbone. Lorsque ce dernier est entièrement brûlé, les zones liquides coalescent et forment une couche continue de liquide. Ce mécanisme de fusion a pu être confirmé par des prélèvements effectués dans le moule de coulée qui ont permis d'observer les différents stades d'évolution de la poudre.⁴⁴ La structure en couche sur le dessus du moule résulte de ce mécanisme,

chaque couche correspondant à une gamme de température et donc à une étape différente.

La hauteur de flux liquide au dessus de l'acier liquide dépend de la vitesse à laquelle va fondre la poudre. Cette vitesse est représentée par le taux de fusion qui est défini comme la quantité de liquide produite par unité de temps. On peut également s'attendre à ce que la hauteur de liquide dépende des paramètres de coulée, qui dictent en partie sa vitesse d'entraînement dans le gap.

Le taux de fusion est lié à l'intervalle de fusion des poudres puisque ce dernier détermine à quelle température la formation des zones liquides est possible. Néanmoins, si on considère le mécanisme de fusion décrit précédemment, on voit apparaître un autre facteur très important, le carbone. Celui-ci agit en effet comme une barrière inerte entre les constituants de la poudre : il joue ainsi le rôle de retardateur de fusion.

D'un point de vue expérimental, le comportement en fusion des poudres de coulée est caractérisé en déterminant l'intervalle de fusion et le taux de fusion.

2.2.1.2 Détermination de l'intervalle de fusion

2.2.1.2a Méthode du bouton ou du cône Seger

Cette méthode consiste à chauffer un échantillon ayant la forme d'un cône ou d'un cylindre. On observe alors les changements de forme qui se produisent en fonction de la température (Figure 2.5).^{3,40} Une variante de ce test consiste à utiliser la microscopie à chaud pour suivre l'évolution de l'échantillon.^{45,46}

Cette procédure permet de définir les températures de ramollissement et de fusion mais ces deux températures ne correspondent pas à l'intervalle de fusion c'est-à-dire aux températures de solidus et de liquidus. En fait ces deux températures sont plus une mesure de la quantité de liquide formé. En effet, les changements de forme ne sont possibles que lorsque les quantités de solide et de liquide sont dans un certain rapport.

La principale source d'erreurs liée à l'utilisation de ce type de test réside dans le fait que le résultat repose sur l'appréciation visuelle d'un changement de forme. Le résultat ne peut alors être considéré que comme qualitatif. Une seconde difficulté

provient de ce que le résultat dépend en partie de la compaction initiale du cylindre et des phénomènes de frittage qui se produisent lors du chauffage. Dans le cas de certaines poudres granulaires, il n'est d'ailleurs pas possible d'observer de changement de forme,⁴⁵ et ce même après un maintien à 1240°C pendant plus d'une heure (les constituants de la poudre sont alors en partie fondus mais le bouton conserve sa forme).

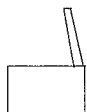
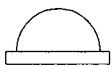
	Forme Initiale	Température de ramollissement	Température de fusion
Méthode du cône Seger		 Le sommet du cône touche la surface du creuset.	 L'espace entre le cône et la surface du creuset disparaît complètement.
Méthode du bouton		 Le sommet du cylindre s'arrondit.	 L'échantillon devient hémisphérique.

Figure 2.5 : Méthode du cône Seger et du bouton.³

2.2.1.2b Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle consiste à mesurer en continu la différence de température entre un échantillon et une référence inerte c'est-à-dire qui ne subit aucune transformation à l'intérieur de la gamme de température où on effectue l'analyse. Lorsqu'une réaction ou une transformation se produit au sein de l'échantillon, une différence de température peut être notée. Cette technique est sans doute la meilleure méthode pour mesurer réellement l'intervalle de fusion des poudres puisque l'ATD mesure les effets thermiques associés aux transformations de l'échantillon. Elle est cependant assez peu utilisée pour la détermination de l'intervalle de fusion et beaucoup plus pour les mesures de température de cristallisation. Pour déterminer l'intervalle de fusion, on peut utiliser une séquence thermique simple (chauffage puis refroidissement,

taux de chauffage et de refroidissement généralement de 10°C/min et température maximum de 1300-1400°C). En général, la détermination de la température de liquidus ne pose pas de problèmes. Elle est identifiée à la fin du pic endothermique de fusion (retour à la ligne de base). Il ne semble pas possible cependant de déterminer cette température en utilisant des poudres brutes (on obtient la même température pour toutes les poudres).³¹ Un traitement de décarburation préalable est donc nécessaire. La température de solidus peut être plus difficile à déterminer. En effet, lors de la montée en température, les phénomènes de frittage, ainsi que la décomposition des carbonates peuvent masquer le départ du pic de fusion ou rendre difficile son identification.³¹ Dans ce cas, la température de solidus est déterminée lors du refroidissement (retour à la ligne de base après le pic exothermique correspondant à la solidification). L'inconvénient majeur est qu'il peut se produire des phénomènes d'évaporation lors du chauffage de la poudre.^{47,48} La composition chimique lors du refroidissement diffère donc de la composition chimique initiale.

Bien que l'analyse thermique soit une méthode de bonne précision, le défaut majeur de cette technique est qu'elle nécessite l'utilisation d'échantillons de faible masse (de l'ordre de la centaine de mg). On peut alors se demander si la composition chimique d'un tel échantillon est réellement représentative de la composition chimique globale de la poudre. Par ailleurs, l'analyse thermique est sensible à certains paramètres expérimentaux tels que les capacités calorifiques de l'échantillon et de la référence, le positionnement dans le four, etc.⁴⁹ Ces facteurs sont susceptibles de perturber les mesures et il faut donc en tenir compte.

2.2.1.2c Influence de la composition chimique sur l'intervalle de fusion

Le tableau 2.2 présente l'influence des divers constituants de la poudre sur la température de fusion.⁵⁰ Ces relations sont également valables pour les températures de liquidus.

Il faut bien noter que ces relations témoignent de l'influence que l'on observe généralement. La température de fusion dépend en fait de la nature des phases qui

constituent la poudre.⁵¹ L'augmentation de la teneur en un élément particulier peut donc avoir une influence différente d'une poudre à l'autre suivant la façon dont il va en affecter la nature minéralogique. Il est néanmoins possible, à l'aide de ces relations, de prévoir de façon qualitative l'évolution de la température de fusion en fonction de la composition chimique.

D'un point de vue quantitatif, des diagrammes de phases ont été établis, en regroupant les constituants en catégorie⁵² (oxydes formateurs, oxydes modificateurs, fluorures), ou encore en limitant le nombre de constituants variables à trois (toutes les autres teneurs sont fixées).⁵³ Ces diagrammes ne sont cependant valables que pour des domaines de composition restreints, ce qui limite leur utilisation pratique.

Tableau 2.2 : Influence de la composition chimique sur la température de fusion.⁵⁰ Le sens des flèches désigne l'augmentation ou la diminution de la température de fusion résultant de l'augmentation de la teneur en l'élément considéré.

Formateurs de réseau			Modificateurs de réseau								Fluor
SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	BeO	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	F
↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

2.2.1.3 Détermination du taux de fusion des poudres de coulée

2.2.1.3a Méthode du bouton

La méthode décrite précédemment pour déterminer la température de fusion peut être également utilisée pour évaluer le taux de fusion. On mesure cette fois le temps qu'il faut pour fondre complètement l'échantillon et ce temps est pris comme indice du taux de fusion.^{3,54}

Ce type de mesure est soumis aux mêmes difficultés expérimentales que celles mentionnées auparavant. Les conditions de fusion sont également différentes de celles que l'on rencontre dans le moule. Par ailleurs, une autre source d'erreur provient du fait que la vitesse de fusion n'est pas constante au cours du temps puisque la quantité de poudre diminue et que le bouton change de forme. On ne mesure donc pas une vitesse de fusion qui correspond à un régime permanent.

Une variante de ce test consiste à utiliser une tige d'alumine pour mesurer l'affaissement du bouton au cours de la fusion.⁵⁵ Le temps correspondant à un déplacement de 20% de la tige par rapport à sa position initiale est pris comme indice de la vitesse de fusion. Bien que plus reproductible, cette méthode reste néanmoins qualitative. Le choix du déplacement de 20% est arbitraire.

2.2.1.3b Test du creuset

Le test du creuset consiste à placer une quantité connue de poudre dans un creuset de graphite puis à chauffer unidirectionnellement ce dernier à 1400°C dans un four électrique.^{44,53} Au bout d'un temps défini (entre 5 et 10 min), on détermine la quantité de liquide formée en observant l'échantillon. Comme pour la méthode du bouton, les conditions de fusion sont très éloignées des conditions réelles. De même, les résultats obtenus ne représentent pas le taux de fusion en régime permanent.

2.2.1.3c Test des gouttes de laitier (slag drip test)

Le test original a été mis au point par Lidefelt et Hasselström.⁵⁶ Cette méthode a par la suite été utilisée avec des montages expérimentaux similaires ou différents mais reposant sur le même principe.⁵⁷⁻⁵⁹ La figure 2.6 montre le dispositif expérimental utilisé. Ce dernier consiste en un four à induction qui permet de chauffer un creuset de graphite de forme conique percé en son centre. Un creuset situé en dessous permet de récupérer le liquide. La température utilisée est généralement de 1400 ou 1500°C et l'essai dure environ 1000 secondes. La poudre est ajoutée en continue sur le dessus de façon à maintenir un régime permanent. À la fin de l'essai, la quantité totale de liquide recueilli est pesée. Le taux de fusion TF est alors donné par la masse de liquide m divisée par le temps t et l'aire de la partie conique A :

$$TF = \frac{m}{t \cdot A} \quad (2.3)$$

Le principal inconvénient de ce type de test est l'influence que peut avoir l'écoulement sur les résultats obtenus. On comprend en effet qu'il faut non seulement que la poudre fonde mais aussi qu'elle s'écoule par le trou central et tombe dans le creuset récupérateur. Cette influence de l'écoulement a pu être mise en évidence par une mesure en temps réel de la masse de liquide récupérée.⁵⁹ La courbe obtenue était de forme parabolique et non pas linéaire, ce qui indique bien une influence de l'écoulement. Ce type de test permet néanmoins de faire fondre la poudre dans des conditions plus proches des conditions réelles.

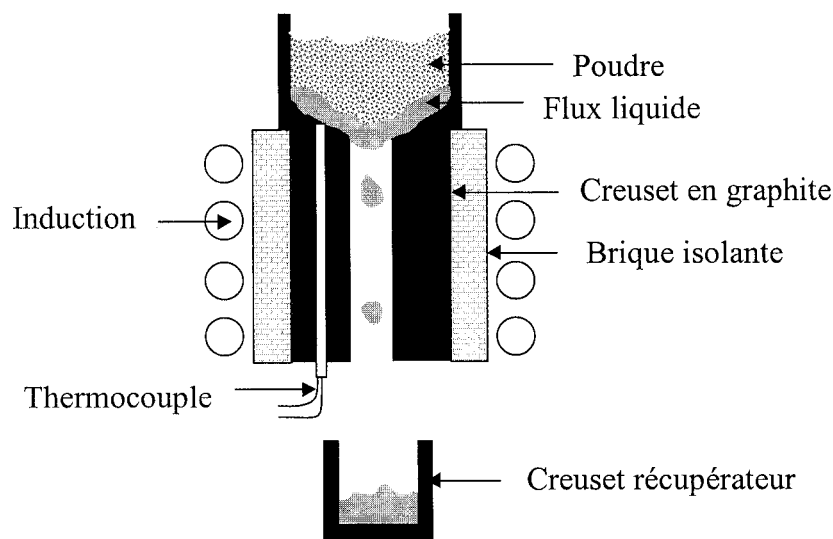


Figure 2.6 : Dispositif expérimental du test des gouttes de laitier.⁵⁶

2.2.1.3d Fusion en présence d'acier liquide

Pour ce test, on utilise un récipient contenant une tonne d'acier liquide, ce dernier étant séparé en quatre compartiments par des pièces de réfractaires (Figure 2.7).⁶⁰ Quatre poudres différentes peuvent être ajoutées simultanément pour les faire fondre. Il existe alors deux manières de mesurer le taux de fusion. La première consiste à mesurer le temps mis par une quantité connue de poudre pour fondre totalement,^{32,55} ce qui revient à utiliser la même définition du taux de fusion que pour le test précédent. La seconde consiste à mesurer l'évolution de l'épaisseur de liquide sur le dessus de l'acier.⁶⁰ Pour

cela on utilise la technique des trois fils (Figure 2.8). Trois fils, un en acier, le second en cuivre et le dernier en aluminium, sont insérés au travers des différentes couches de poudre. Du fait de la différence de température de fusion (acier 1550°C, cuivre 1083°C, aluminium 660°C), le fil d'acier fond au niveau de l'acier, le fil de cuivre à l'interface flux liquide/poudre frittée, et le fil d'aluminium à l'interface poudre frittée/poudre. La

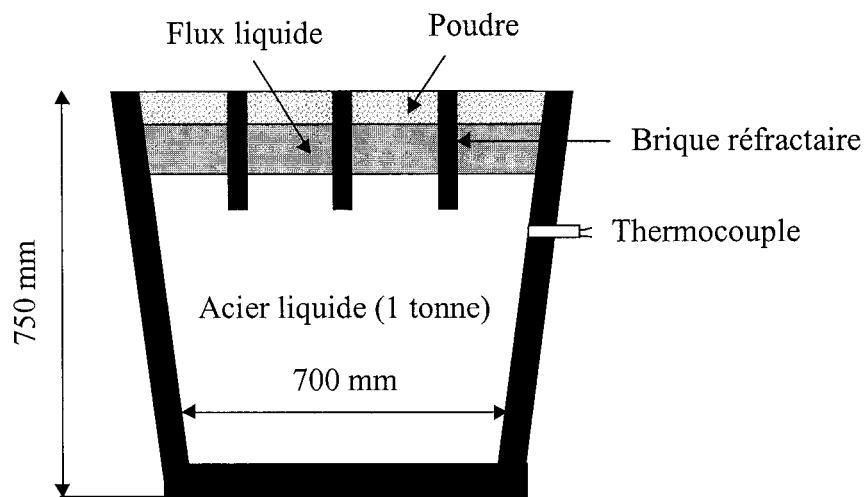


Figure 2.7 : Montage expérimental pour le test de fusion en présence d'acier liquide.⁶⁰

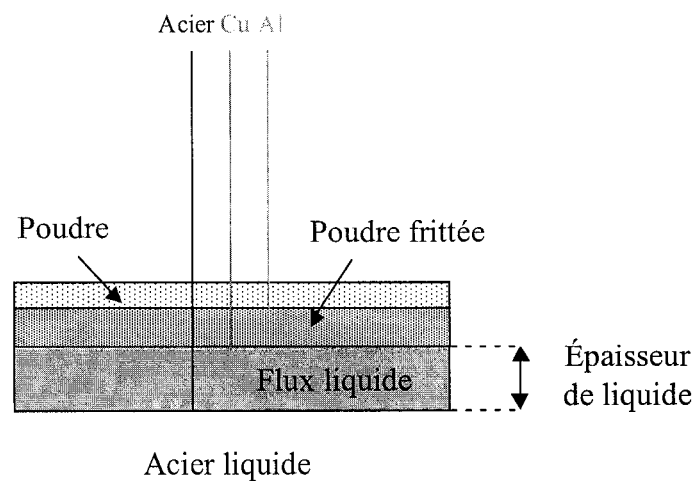


Figure 2.8 : Mesure de l'épaisseur de liquide par la méthode des trois fils.

différence de longueur entre le fil d'acier et le fil de cuivre permet donc d'évaluer l'épaisseur de liquide. Cette méthode est également utilisée pour la mesure de l'épaisseur de liquide sur le dessus du moule lors de la coulée continue. Dans ce cas, le taux de fusion est exprimé en mm/s ou en mm/min.

Le principal avantage de cette méthode est que les conditions de fonte de la poudre sont plus proches des conditions réelles en usine. D'un point de vue pratique, l'utilisation d'une tonne d'acier liquide pose néanmoins certains problèmes, notamment en raison de l'oxydation du métal.

2.2.1.4 Épaisseur de la couche liquide dans le moule

2.2.1.4a Influence de la poudre de coulée

La formation de la couche liquide dépend directement du taux de fusion des poudres de coulée. Plus le taux de fusion est élevé et plus la quantité de liquide est importante (toutes choses égales par ailleurs). Les caractéristiques de la poudre qui contrôlent le taux de fusion affectent donc l'épaisseur de liquide dans le moule de coulée.

La température de fusion est un des premiers facteurs à considérer. Plus celle-ci est basse, et plus le taux de fusion est élevé et la couche liquide plus épaisse. Cette relation a pu être vérifiée par des mesures en usine où l'épaisseur de la couche a pu être corrélée à la température de liquidus des poudres.⁵⁸ Il faut cependant noter qu'une corrélation directe entre le taux de fusion des poudres et les températures de liquidus n'a pu être établie au cours de la même étude. La composition chimique des poudres de coulée affecte le taux de fusion puisqu'elle contrôle la température de fusion. Il est néanmoins possible d'obtenir un taux de fusion différent avec deux poudres ayant la même composition chimique globale.⁵⁸ Ceci est dû à des différences de composition minéralogique.

L'élément majeur qui permet de contrôler le taux de fusion de la poudre est le carbone.^{22,45,56,57,60} La teneur en carbone de la poudre, ainsi que le type de carbone affecte le taux de fusion comme le montre la figure 2.9.⁶⁰

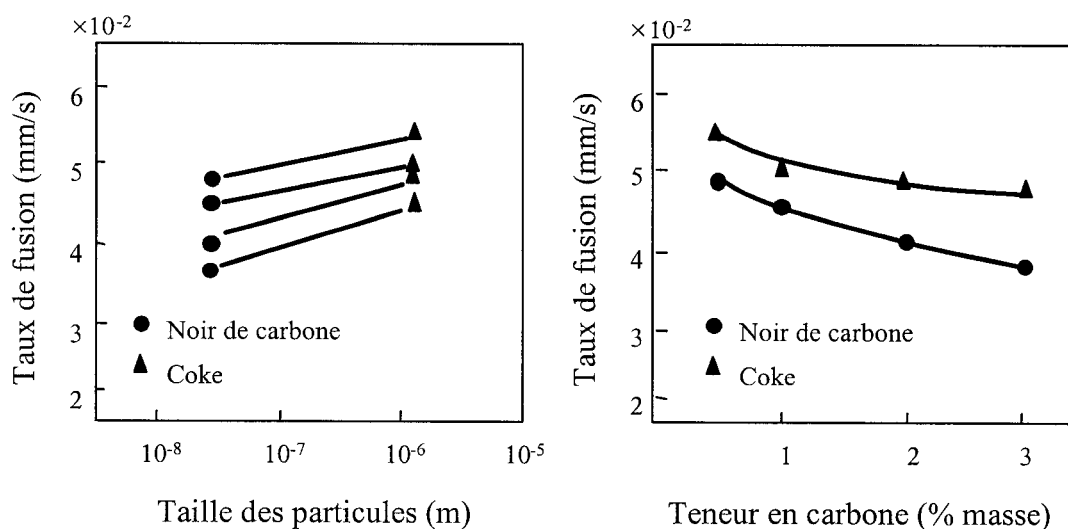


Figure 2.9 : Influence de la teneur et du type de carbone sur le taux de fusion.⁶⁰

L'influence de la teneur en carbone s'explique par le fait que plus le nombre de particules de carbone est important, et plus les zones liquides formées par les constituants de la poudre sont séparées, ce qui retarde d'autant la fusion finale. D'autre part, le temps nécessaire pour brûler tout le carbone est plus long. Les différents types de carbone possèdent des températures de combustion différentes (Figure 2.10),²² le graphite ayant la température de combustion la plus élevée. En fonction de cette température, la combustion s'effectue à plus haute température et prend donc un temps plus long. Le taux de fusion s'en trouve d'autant diminué. La taille des particules de carbone joue également un rôle. En effet, des particules de petite taille sont mieux dispersées dans la poudre et fournissent donc une barrière plus efficace entre les constituants de la poudre. C'est pour cette raison que le noir de carbone est décrit comme le meilleur retardateur de fusion.²² La taille submicronique des particules permet de réaliser un véritable enrobage des constituants de la poudre. L'influence de la répartition du carbone dans la poudre explique également pourquoi les poudres granulaires ont souvent un taux de fusion inférieur aux poudres poudreuses (à teneur et type de carbone équivalents). Dans ce type de poudre, le carbone se trouve en périphérie des granules. La séparation des constituants de la poudre est donc très efficace.

La teneur en carbonates de la poudre modifie également son taux de fusion. En effet, le chauffage provoque la décomposition thermique des carbonates. Celle-ci s'accompagne d'un dégagement gazeux qui agite la poudre et augmente de ce fait la conductivité thermique effective. La poudre a donc tendance à fondre plus vite. Le taux de fusion peut être relié à l'intensité de la décomposition des carbonates.⁶⁰ Notons enfin que la densité de la poudre⁶⁰ ainsi que la taille des particules⁶¹ affectent de même le taux de fusion. Ceci est attribuable aux variations des propriétés thermiques de la poudre.

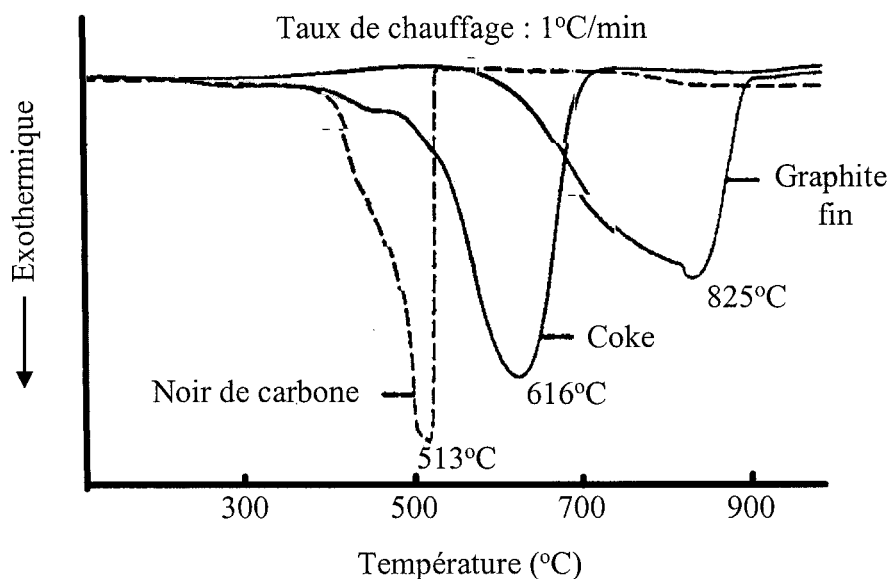


Figure 2.10 : Température de combustion des différents types de carbone (détermination par analyse thermique différentielle).²²

Le taux de fusion est donc un paramètre complexe qui fait intervenir de nombreuses caractéristiques physico-chimiques de la poudre. La prévision théorique du taux de fusion peut donc s'avérer difficile. Il existe néanmoins un modèle qui permet de calculer l'épaisseur théorique du liquide dans le moule de coulée.⁴⁴ Ce modèle nécessite cependant de connaître l'ensemble des propriétés thermiques des différentes couches de poudres, ainsi que le taux de frittage. Les épaisseurs de liquide calculées sont relativement bien corrélées aux résultats de fusion obtenus en laboratoire (avec un bain

d'acier liquide). Pour appliquer ce modèle au moule de coulée, on doit tenir compte de l'infiltration. Néanmoins, même en prenant en compte la quantité de liquide consommée dans le gap, on obtient des épaisseurs inférieures aux valeurs réelles. Ceci est dû au fait que les paramètres de coulée sont également capables d'influencer l'épaisseur de liquide formée dans le moule.

2.2.1.4b Influence des paramètres de coulée

Les paramètres de coulée affectent l'épaisseur de liquide dans le moule car ils modifient la quantité de chaleur fournie à la poudre et par conséquent la vitesse de fusion. Ils jouent également un rôle au niveau de la quantité de liquide qui va s'infiltrer dans le gap (l'infiltration sera l'objet de la section suivante).

Les oscillations cycliques du moule provoquent des vagues à la surface de l'acier liquide. Ces vagues peuvent être transmises à la couche de flux liquide. Ceci a pour effet d'accroître le transfert de chaleur par convection, donc d'augmenter la vitesse de fusion de la poudre. La hauteur de liquide a alors tendance à augmenter lorsque la fréquence d'oscillations augmente. Les vagues à la surface de l'acier peuvent être simulées en laboratoire au moyen d'un four à induction.⁴⁴ Les résultats montrent une augmentation graduelle de la quantité de liquide formée avec les mouvements de l'acier.

Il est plus difficile d'établir une relation directe avec la vitesse de coulée. Lorsque la vitesse de coulée augmente, l'épaisseur de liquide mesurée dans le moule peut augmenter³ ou bien diminuer.⁶¹ Ces différences apparentes de comportement sont dues au fait que plusieurs facteurs sont susceptibles d'intervenir. Une augmentation de la vitesse entraîne une augmentation de la convection et de la quantité de chaleur qui est apportée dans le moule de coulée. Par ailleurs comme la fréquence d'oscillations n'est pas indépendante de la vitesse, augmenter V_c implique d'augmenter f . A priori, une vitesse plus élevée devrait donc amener une plus forte épaisseur de liquide. Cependant, lorsque la vitesse augmente, il semble que la consommation locale de liquide au niveau du ménisque puisse augmenter.¹⁰ L'épaisseur de liquide n'est pas constante sur toute la

longueur du moule. Les résultats dépendent donc de la position où sont effectuées les mesures. L'influence de la position dans le moule, ainsi que celle des paramètres opératoires (vitesse de coulée, addition de poudres, débit d'argon, etc.) a pu être mis clairement en évidence lors de mesures répétées effectuées en usine.⁵⁹

Enfin, le dernier paramètre qui peut affecter la hauteur de flux liquide dans le moule est la surchauffe de l'acier. Celle-ci fait varier la quantité de chaleur qui est transmise à la poudre par le métal liquide. Lorsque la surchauffe augmente, la hauteur de liquide augmente également.

2.2.2 Infiltration du liquide

2.2.2.1 Mécanisme d'infiltration

L'infiltration du flux liquide dans le gap n'est pas indépendante des paramètres de coulée. Elle est liée aux oscillations du moule de coulée. Pendant le mouvement descendant, la vitesse du moule augmente et dépasse la vitesse de coulée. Il y a alors aspiration du liquide à l'intérieur du gap.^{1,62} L'entrée du liquide est facilitée par le mouvement descendant du bord solide.⁶² Lors de la remontée, il y a possibilité d'éjection du liquide mais ce phénomène est limité par le mouvement du ménisque qui ferme partiellement le gap (les mouvements du ménisque seront abordés plus en détail dans la section traitant des marques d'oscillations). Ce mécanisme d'infiltration a pu être confirmé par un modèle mathématique permettant de calculer le taux d'écoulement du liquide sur une période d'oscillations (Figure 2.11).⁶³ Le taux d'écoulement augmente bien lorsque le moule est dans sa phase descendante. On observe également l'inversion pendant la phase montante.

Selon ce mécanisme, l'infiltration serait liée au temps de stripage négatif t_N . Certaines études semblent cependant montrer que l'infiltration se ferait plutôt pendant le stripage positif.^{64,65} Enfin, il semble également possible, dans certains cas, de relier l'infiltration au temps de cycle complet.⁶⁶

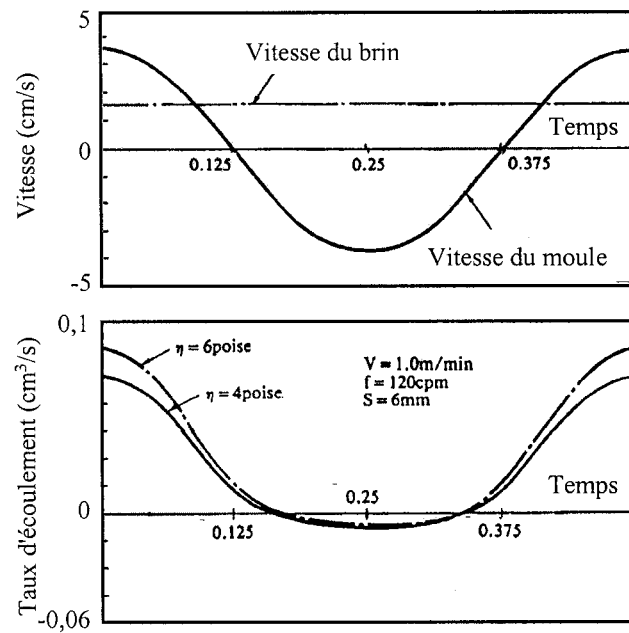


Figure 2.11 : Modélisation du taux d'écoulement du flux liquide en fonction des oscillations du moule.⁶³

2.2.2.2 Influence des paramètres de coulée

L'infiltration étant difficile à observer directement, on utilise généralement la consommation de poudre Q (kg/t) pour caractériser ce phénomène. On peut également utiliser le taux de consommation Q' exprimé en kg/m^2 qui tient compte des dimensions du brin d'acier (épaisseur T , largeur W) et de la longueur coulée L . La relation entre Q et Q' est la suivante :

$$Q' = \frac{Q}{2(T + W)L} \quad (2.4)$$

Le taux de consommation diminue lorsque la vitesse augmente et lorsque la fréquence d'oscillations augmente,⁶⁷ tandis qu'il augmente lorsque l'amplitude des oscillations du moule augmente.^{65,68} Les effets de la vitesse et de la fréquence peuvent être attribués à une réduction du temps t_N mais il faut bien noter que ces deux paramètres ne sont pas indépendants. D'autre part, l'influence de la vitesse est beaucoup plus

complexe. Cette dernière affecte aussi les phénomènes de solidification ainsi que les dimensions du gap. L'influence de l'amplitude peut être quant à elle reliée à une augmentation de la quantité de mouvement qui est transmise au liquide.⁶⁹ La figure 2.12 montre l'évolution du taux de consommation en fonction de la vitesse de coulée.⁶⁷

L'effet des paramètres d'oscillations (fréquence et amplitude) a été également étudié d'un point de vue théorique en calculant la pression générée dans la couche de liquide au niveau du gap.⁶² Cette pression est considérée comme le moteur principal de l'infiltration. Le modèle développé confirme les observations effectuées en usine. La pression augmente lorsque l'amplitude augmente, elle diminue lorsque la fréquence augmente. Un dispositif expérimental utilisant un modèle froid eau/glycol pour simuler l'infiltration et mesurer directement la pression générée a également confirmé l'influence de la fréquence et de l'amplitude des oscillations sur le taux de consommation.⁷⁰

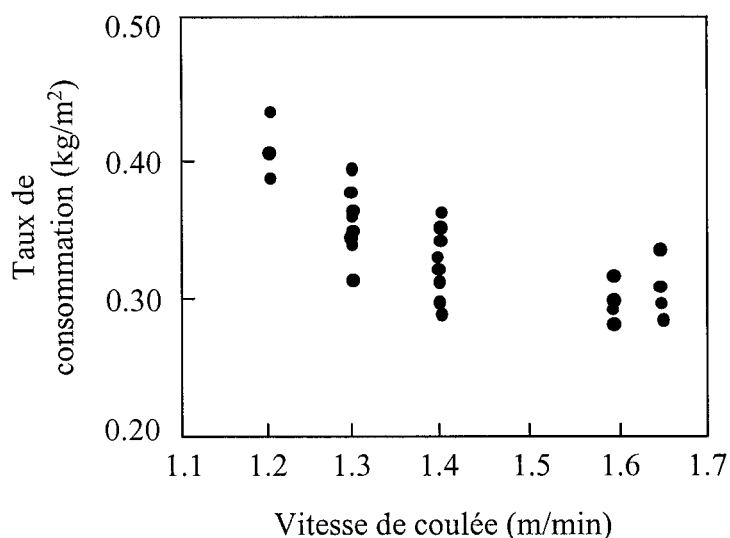


Figure 2.12 : Évolution du taux de consommation en fonction de la vitesse de coulée.⁶⁷

2.2.2.3 Influence des propriétés des poudres

L'infiltration fait intervenir les propriétés d'écoulement du flux liquide. On peut donc s'attendre à ce que la viscosité ait une influence sur le taux de consommation. Ce

dernier a tendance à diminuer lorsque la viscosité augmente comme le montre la figure 2.13.⁶⁷ On peut remarquer, sur cette figure, que bien que le taux de consommation ait effectivement tendance à diminuer lorsque la viscosité augmente, les valeurs sont assez dispersées et on a dans certains cas un taux de consommation plus important avec une viscosité plus élevée. On peut également se demander pour quelles raisons on utilise la viscosité à 1300°C pour effectuer cette corrélation. L'infiltration se produit au niveau du ménisque donc à une température bien supérieure. D'autre part, il faut considérer que lorsque la viscosité varie, les autres propriétés du liquide varient également. On peut trouver des exemples où la viscosité de la poudre ne semble pas être le facteur prépondérant.⁷¹ Ainsi, deux poudres ayant des viscosités à 1300°C très différentes (1,55 et 2,80 dPa.s) ont le même taux de consommation.

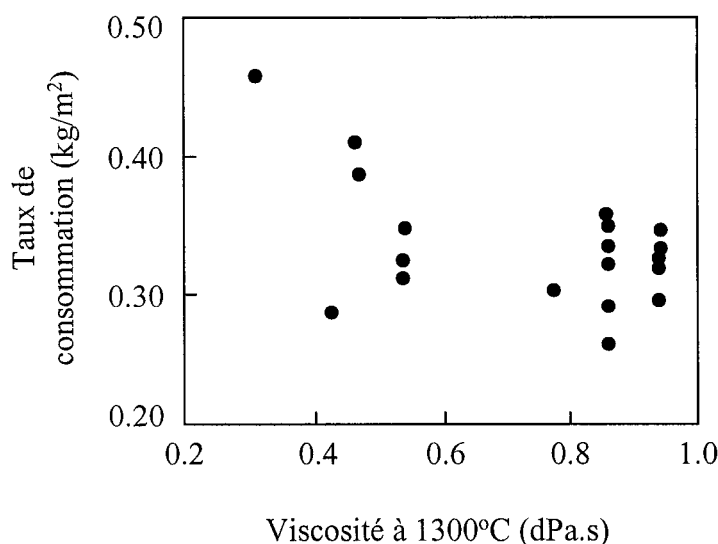


Figure 2.13 : Évolution du taux de consommation avec la viscosité du flux liquide à 1300°C.⁶⁷

La relation entre la viscosité et la consommation de poudre a pu être montrée en modélisant l'écoulement du flux liquide.⁵⁴ On obtenait alors bien une dépendance inverse avec la viscosité. Cependant, ce modèle prévoyait également une augmentation de la consommation avec la vitesse de coulée, ce qui est contraire aux observations.

D'autres modèles théoriques basés sur le calcul de la pression dans la couche liquide prévoient quant à eux une augmentation de la consommation avec la viscosité.^{62,63} La difficulté de pouvoir établir des modèles théoriques provient du fait que l'on est obligé de faire un certain nombre d'hypothèses pour simplifier le problème (dimensions constantes du gap, de la couche liquide, etc.). Contrairement à ce que prévoient les modèles de calcul de la pression, la simulation expérimentale avec un modèle froid montre, elle, que la pression générée diminue lorsque la viscosité augmente.⁷⁰

L'autre propriété des poudres qui intervient dans les phénomènes d'infiltration est le taux de fusion. En effet, pour que le liquide puisse s'infiltrer, il faut tout d'abord que ce liquide soit présent sur le dessus du moule et que la hauteur de liquide soit suffisante pour satisfaire l'infiltration. L'infiltration régulière et stable du liquide dépendant du taux de fusion, il faut une épaisseur minimum de liquide sur le dessus du moule.^{10,25}

En règle générale, l'épaisseur de liquide sur le dessus du moule est vue comme le résultat de la fusion de la poudre et de la consommation (la différence entre vitesse d'infiltration et taux de fusion contrôlerait la hauteur de liquide). On peut cependant penser que cette hauteur de liquide influence directement l'infiltration. En effet, si on conçoit que la pression générée dans la couche de liquide est le moteur de l'infiltration, alors la hauteur de liquide intervient. Plus celle-ci est importante, plus la pression va être élevée. La modélisation mathématique de la pression utilise d'ailleurs une valeur P_0 à l'entrée du gap qui dépend de la hauteur de liquide.⁶³ Il n'existe pas à proprement parler de données reliant directement la consommation au taux de fusion de la poudre. On peut néanmoins trouver certains exemples où il semble que la température de fusion soit reliée à l'infiltration. Deux poudres ayant la même viscosité mais des températures de ramollissement différentes peuvent avoir des taux de consommation différents. Celle ayant la température la plus basse a la consommation la plus élevée.¹³ On peut également trouver des relations empiriques qui relient la consommation à la température de fusion.⁷²

La viscosité des poudres est perçue comme la propriété la plus importante à évaluer pour pouvoir rendre compte de l'infiltration. Des études intensives ont donc été

effectuées sur cette propriété particulière des poudres de coulée, études qui ont conduit à l'établissement de nombreux modèles empiriques de calcul en fonction de la composition chimique.

2.2.2.4 Viscosité des poudres de coulée

2.2.2.4a Méthodes expérimentales de détermination

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la viscosité des flux liquides est celle utilisant un viscosimètre rotatif.^{53,58,74-77} Cette méthode fait l'objet d'une norme ASTM.⁷⁷ Cette norme est l'une des deux normes ASTM servant à caractériser les poudres de coulée, l'autre étant la norme de l'angle de repos des poudres sèches, qui peut servir à caractériser leur aptitude à s'étendre dans le moule de coulée.⁷⁸ Il existe d'autres méthodes expérimentales qui sont utilisées pour la mesure de la viscosité, viscosimètre à plaque oscillante,⁷⁹ ou viscosimètre à sphère suspendue.¹³ Ces autres techniques ne sont pas normalisées. La figure 2.14 représente le dispositif expérimental utilisant un viscosimètre rotatif de type Brookfield.⁷⁶ Il se compose d'un creuset cylindrique qui contient le liquide et d'un fuseau qui est immergé dans le liquide. L'ensemble est placé dans un four électrique (généralement un four à induction) pour effectuer des mesures à haute température. Avec ce type de montage, la viscosité est déterminée en mesurant le couple lorsque le fuseau est animé d'un mouvement de rotation à vitesse constante. Le couple est mesuré par l'intermédiaire d'un ressort relié au fuseau. La relation entre le couple Γ et la viscosité η est donnée par l'équation suivante⁸⁰ :

$$\eta = \frac{\Gamma}{4\pi L \omega} \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_1^2} \right) \quad (2.5)$$

Γ : Couple

r_0 : Rayon intérieur du creuset

r_1 et L : Rayon et longueur du fuseau

ω : Vitesse angulaire (rad/s)

Dans la pratique, on détermine la constante G de l'appareil à partir de liquides de viscosité connue :

$$G = \eta \frac{n}{S} \quad (2.6)$$

n : Vitesse de rotation (tr/s)

S : Déviation enregistrée sur l'appareil

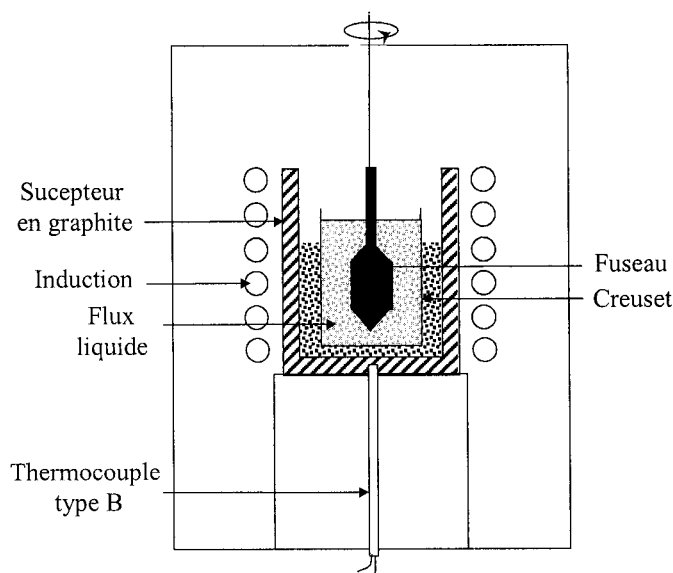


Figure 2.14 : Viscosimètre de type Brookfield.⁷⁶

La procédure expérimentale de mesure est décrite par la norme ASTM C-1276.⁷⁷ Les mesures de viscosité à différentes températures s'effectuent de manière discontinue en commençant par la température la plus haute. Il est recommandé d'attendre au moins 15 minutes entre chaque mesure pour que la température se stabilise et que le résultat ne soit pas perturbé par des phénomènes transitoires. La norme définit également les dimensions minimales de l'appareillage.

La principale difficulté liée à la détermination de la viscosité est que les mesures doivent s'effectuer à haute température. Or, certains des constituants des poudres sont relativement volatils^{47,48} et peuvent donc disparaître lorsque la poudre est chauffée et

qu'elle est maintenue à température élevée. Par ailleurs, avant de réaliser les mesures, il est nécessaire de décarburer la poudre. Il peut donc y avoir une première altération de la composition chimique de la poudre en raison de ce traitement thermique préalable. L'erreur de mesure lors de la détermination de la viscosité des flux liquides peut par ailleurs être élevée. Des différences allant jusqu'à 25% peuvent être observées pour un même matériau.³¹ Dans ces conditions, il est particulièrement difficile d'utiliser la viscosité pour évaluer le comportement des poudres de coulée.

2.2.2.4b Évolution de la viscosité avec la composition chimique.

La viscosité des flux liquides est liée à la structure en réseau du liquide. On peut donc s'attendre à ce que les oxydes formateurs de réseau amènent une augmentation de viscosité et que les oxydes modificateurs et le fluor aient un effet inverse. Le tableau 2.3 présente l'influence des divers constituants de la poudre sur la viscosité des flux liquides.⁵⁰

Tableau 2.3 : Influence de la composition chimique sur la viscosité.⁵⁰ Le sens des flèches désigne l'augmentation ou la diminution de la viscosité résultant de l'augmentation de l'élément constitutif.

Formateurs de réseau			Modificateurs de réseau								Fluor
SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	BeO	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	F
↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

Comme pour la température de fusion, ces relations expriment les tendances qui sont généralement observées. Des études plus détaillées concernant des domaines de composition particuliers peuvent conduire à établir des relations différentes. Il est possible d'avoir une inversion de tendance lorsqu'on augmente régulièrement la teneur d'un élément constitutif.⁷⁴ L'un des éléments dont l'influence a été la plus étudiée est l'alumine. En effet, au cours de la coulée, le flux liquide absorbe les inclusions non métalliques de l'acier et en particulier l'alumine qui est produite lors de l'étape de désoxydation à l'aluminium. L'alumine est un formateur de réseau et a donc tendance à

augmenter la viscosité. La figure 2.15 montre, à titre d'exemple, l'évolution de la viscosité de plusieurs flux liquides en fonction de la teneur en alumine.⁵³ On cherche à contrôler l'absorption d'alumine par le flux liquide pour ne pas avoir une augmentation de viscosité trop importante qui risquerait de perturber l'infiltration. Néanmoins, une étude récente a montré qu'une augmentation de 4% de la teneur en alumine amenait une variation relativement faible de la viscosité.²⁷ L'absorption moyenne se situant autour de 2 à 4 %, elle n'est donc pas susceptible de perturber le phénomène d'infiltration. Seule une augmentation importante de la teneur en alumine (environ 10%) résultant de conditions de coulée instables pourrait conduire à une diminution ou à un arrêt de l'infiltration.

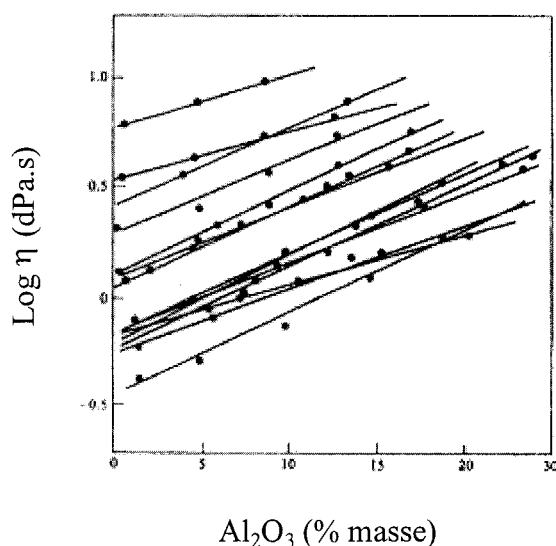


Figure 2.15 : Exemple d'évolution de la viscosité en fonction de la teneur en alumine.⁵³

2.2.2.4c Les modèles de viscosité

Comme nous venons de le voir, la composition chimique des poudres affecte les valeurs de viscosité. La mesure de la viscosité étant difficile, des modèles empiriques de calcul ont été développés pour déterminer la viscosité à partir de la composition chimique à une température donnée. Il existe plus de dix modèles différents.²⁷ Nous ne

nous intéresserons ici qu'aux quatre modèles qui sont utilisés le plus couramment.^{53,58, 74,75}

Pour relier la viscosité à la température, les modèles de Riboud et al.,⁵⁸ Koyama et al.,⁵³ et de Kim et al.⁷⁴ utilisent, soit la relation d'Arrhénius, soit celle de Frenkel⁸⁰ :

$$\eta = A \exp\left(-\frac{B}{RT}\right) \quad (\text{Arrhénius}) \quad (2.7)$$

$$\eta = AT \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{Frenkel}) \quad (2.8)$$

La détermination des coefficients A et B en fonction des variables de composition est effectuée par la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus pour les différents modèles sont présentés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Modèles empiriques de calcul de la viscosité.

Modèle	Relation utilisée	
Koyama et al. ⁵³ (pourcentages molaires)	Arrhénius	$\ln A = -0.242 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 0.061 (\text{CaO}) - 0.121 (\text{MgO}) + 0.063 (\text{CaF}_2) - 0.19 (\text{Na}_2\text{O}) - 4.8160$ $B = -92.59 (\text{SiO}_2) + 283.186 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 165.635 (\text{CaO}) - 13.646 (\text{CaF}_2) - 455.103 (\text{Li}_2\text{O}) + 29012.564$
Riboud et al. ⁵⁸ (fractions molaires)	Frenkel	$\ln A = -19.81 + 1.73 (\text{CaO}^*) + 5.82 (\text{CaF}_2) + 7.02 (\text{Na}_2\text{O}^*) - 35.76 (\text{Al}_2\text{O}_3)$ $B = 31140 - 23896 (\text{CaO}^*) - 46351 (\text{CaF}_2) - 39519 (\text{Na}_2\text{O}^*) - 68833 (\text{Al}_2\text{O}_3)$ $(\text{CaO}^*) = (\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{FeO}) + (\text{Fe}_2\text{O}_3) + (\text{MnO}) + (\text{B}_2\text{O}_3)$ $(\text{Na}_2\text{O}^*) = (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O})$
Kim et al. ⁷⁴ (pourcentages molaires)	Arrhénius	$\ln A = -2.307 - 0.046 (\text{SiO}_2) - 0.07 (\text{CaO}) - 0.041 (\text{MgO}) - 0.185 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.035 (\text{CaF}_2) - 0.095 (\text{B}_2\text{O}_3)$ $B = 6807.2 + 70.68 (\text{SiO}_2) + 32.58 (\text{CaO}) + 312.65 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 34.77 (\text{Na}_2\text{O}) - 176.1 (\text{CaF}_2) - 167.4 (\text{Li}_2\text{O})$

Le modèle de Iida et al.⁷⁵ utilise une approche différente. Il se base sur la définition d'un paramètre ϕ qui rend compte de la structure du réseau⁸¹ et sur l'utilisation de l'indice de basicité des poudres B_i .³⁹ Le paramètre de réseau ϕ est défini comme le rapport entre la viscosité du flux η et sa viscosité hypothétique η_0 si le flux ne formait pas de réseau (Équation 1.9). L'indice de basicité B_i est calculé lui à partir d'un plus grand nombre de constituants du flux que la basicité C/S (Équation 1.10). Cet indice est aussi une indication de la structure du réseau.

$$\phi = \log \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) \quad (2.9)$$

η : Viscosité.

η_0 : Viscosité d'un mélange hypothétique qui ne formerait pas de réseau.

$$B_i = \frac{\sum (\alpha_i W_i)_B}{\sum (\alpha_i W_i)_A} \quad (2.10)$$

α_i et W_i : coefficient spécifique et pourcentage massique de l'élément i . Les indices A et B concernent les oxydes acides et basiques ou les fluorures.

Il existe une relation linéaire entre le paramètre de réseau ϕ et l'inverse de l'indice de basicité $1/B_i$. À partir de mesures expérimentales à différentes températures, la valeur de η_0 étant connu, il est possible d'établir une équation pour la viscosité η :

$$\eta = A\eta_0 \exp \left(\frac{E}{B_i} \right) \quad (2.11)$$

$$A = 1.745 - 1.962 \times 10^{-3} T^3 + 7.000 \times 10^{-7} T^2$$

$$E = 11.11 - 3.65 \times 10^{-3} T$$

Les quatre modèles présentés ici sont tous établis à partir de mesures expérimentales. Les valeurs de viscosité utilisées pour calculer les coefficients relatifs aux différents constituants du flux peuvent donc être erronées. Ces modèles peuvent

également être établis pour des domaines de composition limités ce qui entraîne une incertitude supplémentaire

Le modèle de Koyama et al.⁵³ a été établi à partir d'un grand nombre de poudres (483). Néanmoins, la procédure expérimentale utilisée laisse présager des erreurs assez importantes sur les valeurs de viscosité. En effet, la période de stabilisation de la température entre deux mesures est de 40 min. L'évaporation des constituants volatils du flux liquide risque donc d'être très élevée.

Pour établir leur modèle, Kim et al.⁷⁴ n'ont pas utilisé des poudres industrielles mais des laitiers synthétiques fabriqués pour les besoins de l'étude. Sur les 35 laitiers utilisés, 25 ont des teneurs en Na_2O et en CaF_2 de 9%. Ces deux éléments étant connus pour abaisser la viscosité, les valeurs mesurées sont faibles. Ce modèle ne pourra donc probablement pas être utilisé dans le cas de laitier plus visqueux ayant des teneurs plus faibles en Na_2O et CaF_2 .

Le modèle de Riboud et al.⁵⁸ a été établi à partir de poudres industrielles mais les différents éléments constitutifs ont été regroupés dans différentes catégories. En particulier MgO et B_2O_3 sont confondus avec CaO . Chaque élément ayant un effet spécifique sur la viscosité, effectuer cette simplification va entraîner des erreurs dans l'estimation de cette caractéristique.

Le modèle de Iida et al.⁷⁵ semble le plus intéressant du fait de l'approche adoptée. Néanmoins, une comparaison des quatre équations sur un grand nombre de poudres ne montre pas une amélioration substantielle de l'estimation de la viscosité.²⁶

Les modèles empiriques ne permettent pas d'estimer avec suffisamment de confiance les valeurs de viscosité des flux liquides. La difficulté principale provient du fait que ces modèles sont établis à partir de résultats expérimentaux et que la mesure de la viscosité des flux à haute température est particulièrement ardue. Les flux liquides sont des systèmes très complexes comprenant de nombreux éléments constitutifs. Chaque élément a non seulement un effet spécifique sur la viscosité mais il peut sans doute exister également des interactions entre les différents constituants. On peut par exemple penser que CaF_2 n'aura pas le même effet dans un système avec une forte ou

une faible teneur en Na_2O . Aucun des modèles de viscosité n'utilise des paramètres qui pourraient rendre compte de ces interactions. Il n'existe pas réellement de modèle théorique permettant de calculer la viscosité à partir de la composition chimique. Un modèle développé par Urbain a permis de calculer les viscosités des laitiers contenant des fluorures.⁸² Ce modèle donne de bons résultats sur des mélanges ternaires. Appliqué au cas des poudres de coulée, il donne une bien moins bonne estimation que les modèles empiriques.

2.2.2.5 Relation entre l'infiltration et l'épaisseur de la couche liquide dans le gap.

La consommation de la poudre au cours de la coulée continue est considérée comme étant principalement liée au renouvellement de la couche de liquide à l'intérieur du gap.⁸³ On estime donc cette épaisseur en fonction des valeurs de consommation. Comme la consommation varie en fonction des paramètres de coulée et des propriétés des poudres, on pourrait établir les mêmes relations avec l'épaisseur de la couche liquide. L'épaisseur de la couche liquide diminuerait donc lorsque la viscosité augmente, lorsque la vitesse augmente et lorsque la fréquence d'oscillations augmente. Ces relations sont effectivement généralement vérifiées.^{1,72} Il faut néanmoins être prudent avec l'utilisation de la consommation. Il est établi en effet qu'une partie du liquide qui s'infiltre se retrouve piégé dans les marques d'oscillations.⁹ Cette quantité de liquide peut être relativement importante. Assimiler la consommation à l'épaisseur de la couche liquide revient également à supposer que la couche solide est attachée à la paroi du moule. Il est cependant possible de récupérer des échantillons de laitier solide sous le moule de coulée, ce qui indique qu'une partie au moins de la couche solide est consommée également. Pour évaluer de façon plus précise l'épaisseur de la couche liquide dans le gap, il faut tenir compte de la solidification de la poudre. La consommation va dépendre bien entendu de la quantité de liquide qui s'infiltre mais également de la façon dont ce liquide solidifie dans le gap. Cette caractéristique reste cependant un moyen utile et rapide d'évaluer l'infiltration du liquide. Une valeur trop faible de consommation peut en particulier indiquer que l'infiltration ne se fait pas correctement.

2.2.3 Solidification des poudres de coulée

La formation de la couche de laitier solide exerce une grande influence sur les fonctions de lubrification et de transfert de chaleur des poudres de coulée, donc sur la qualité des produits coulés. Les épaisseurs relatives des couches liquide et solide, ainsi que la nature et la structure de la couche solide jouent un rôle primordial.

Du point de vue de leur composition chimique, les poudres de coulée s'apparentent à des verres. Pour mieux comprendre la solidification à l'intérieur du gap, on peut donc, dans un premier temps, s'intéresser au phénomène général de cristallisation des verres.

2.2.3.1 Cristallisation des verres

Il est établi que le processus de cristallisation implique deux phénomènes, la nucléation et la croissance.⁸⁴ Ces deux phénomènes dépendent comme nous le verrons, de la température en premier lieu, et de la composition chimique du système considéré.

2.2.3.1a La nucléation

Pour qu'il y ait nucléation, il faut tout d'abord que des germes se forment au sein de la phase liquide ou vitreuse et qu'ils soient stables du point de vue énergétique. A cette stabilité correspond une taille critique de germe. Pour que la cristallisation progresse, il faut ensuite que les germes évoluent vers un état super critique. Cette évolution va correspondre à la probabilité d'incorporer de nouvelles molécules au germe critique. Le taux de nucléation I peut être défini de la façon suivante⁸⁵ :

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_D}{kT}\right) \quad (2.12)$$

ΔG^* représente l'énergie nécessaire pour former un germe critique. Elle dépend de l'énergie associée à la cristallisation et de l'énergie interfaciale. ΔG_D est l'énergie nécessaire pour faire évoluer ce germe vers l'état super critique. ΔG_D dépend de la

mobilité des molécules (diffusion) et donc de la viscosité. Les deux termes de l'exponentielle ne varient pas dans le même sens avec la température. En effet, lorsque la température diminue, l'énergie de formation des germes diminue (ΔG^* diminue) mais la mobilité diminue également (ΔG_D augmente). Le taux de nucléation présente donc un maximum en fonction de la température.

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'affecter la nucléation des phases cristallines. Il y a tout d'abord le fait que la nucléation puisse être homogène ou hétérogène. La formation des germes peut se produire sur différents types d'hétérogénéités, particules étrangères, paroi, interface, etc. L'énergie ΔG^* se trouve alors modifiée.

Suivant la composition chimique de la phase cristalline, le bilan énergétique ne sera pas le même.⁸⁵ Les valeurs de ΔG^* et de ΔG_D seront modifiées. L'énergie de formation des germes dépend de la nature chimique du système, de même que l'énergie associée à la diffusion (la viscosité dépend de la composition chimique).

Dans les systèmes vitreux, il peut se produire des phénomènes de démixtion et ces derniers peuvent affecter de façon notable la nucléation.^{86,87} Il y a en effet création de nouvelles interfaces qui peuvent servir de sites de nucléation. D'autre part, l'apparition de deux nouvelles phases avec des compositions chimiques différentes change les conditions énergétiques relatives à la nucléation.

Enfin, le dernier facteur à considérer est la présence d'agents de nucléation. Ces espèces chimiques, telles que TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , favorisent le phénomène de nucléation selon divers mécanismes.^{88,89} Ils peuvent favoriser la séparation de phases, agir sur la viscosité et la tension interfaciale, ou encore précipiter pour former des sites de nucléation hétérogène.

2.2.3.1b La croissance cristalline

Deuxième étape de la cristallisation, la croissance cristalline s'effectue par incorporation de nouvelles molécules aux germes précédemment formés. Dans les systèmes composés d'oxydes, le taux de croissance dépend principalement des

phénomènes de transport de matière et des vitesses de réaction à l'interface liquide(verre)/cristal. Ainsi, il dépend de l'énergie associée à la transformation liquide $\rightarrow$ cristal et de la mobilité des espèces donc de la viscosité. Il est possible de donner une expression simplifiée du taux de croissance u en fonction de la température de liquidus T_{liq} , de la température de l'interface T_i et de la viscosité η :

$$u = \frac{B}{\eta} \frac{T_{liq} - T_i}{T_i} \quad (2.13)$$

T_{liq} et T_i : températures de liquidus et de l'interface.

η : viscosité.

Le taux de croissance varie donc avec la température. La vitesse de croissance est nulle pour $T_i = T_{liq}$ c'est-à-dire lorsque le système est liquide, et elle augmente lorsque la surfusion augmente. Cependant, lorsque la température diminue, la viscosité augmente et donc la mobilité des molécules diminue. Comme le taux de croissance est contrôlé par la diffusion, il va atteindre une valeur optimale puis diminuer.

2.2.3.1c Le phénomène global de cristallisation

La cristallisation dans son ensemble peut être étudiée en considérant les courbes de nucléation et de croissance (Figure 2.16).⁸⁸

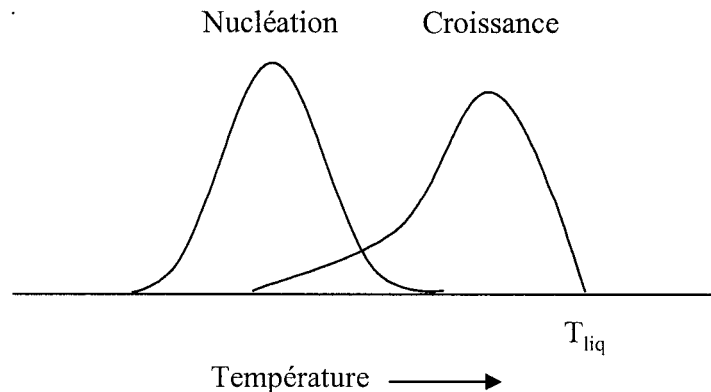


Figure 2.16 : Représentation schématique des taux de nucléation et de croissance.⁸⁸

On peut constater que la nucléation se produit à plus basse température que la croissance cristalline. La position relative de ces deux courbes peut être intéressante pour comprendre les morphologies des phases cristallines. Ces deux courbes ne permettent cependant pas de prévoir complètement la quantité de cristaux qui vont se former.

Le moyen le plus adéquat d'étudier la cristallisation d'un point de vue global est d'utiliser un diagramme TTT (Temps, Température et Taux de transformation). Ce type de diagramme est une représentation graphique du volume transformé en fonction du temps et de la température. Si on désigne le volume cristallin par V_{cr} , et le volume total par V , alors la fraction transformée V_{cr}/V peut être exprimée en fonction des taux de nucléation I et de croissance u ⁸⁸ :

$$\frac{V_{cr}}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{Iu^3 t^4}{3}\right) \quad (2.14)$$

La figure 2.17 présente un diagramme TTT schématisé. Ce dernier permet de définir dans quelles circonstances la cristallisation peut se produire et qu'elle est la fraction transformée (on peut établir différentes courbes correspondant à des taux de transformation de 0, 10, 90%). Le liquide peut cristalliser lors du refroidissement (tracé vert). On peut définir le taux de refroidissement critique R_n au-delà duquel on n'aura pas apparition de cristaux. Il se calcule à partir de la température de liquidus T_{liq} et des coordonnées du nez du diagramme (température T_n et temps τ_n) :

$$R_n = \frac{T_{liq} - T_n}{\tau_n} \quad (2.15)$$

La cristallisation peut également se produire après la formation du verre (tracé rouge). On parle alors de dévitrification. Le verre se forme tout d'abord avec un taux de

refroidissement supérieur à R_n . Ensuite, les cristaux peuvent apparaître lors du réchauffement du verre, ou encore en fonction du temps (si la température de fin de refroidissement est suffisante) En plus de la composition chimique, les conditions thermiques constituent un facteur très important au niveau de la cristallisation des verres.

La solidification du liquide à l'intérieur du gap est un phénomène particulièrement complexe à étudier. Les systèmes chimiques comportent un grand nombre de constituants qui interagissent entre eux et ont des effets divers sur la cristallisation. De plus, à l'intérieur du gap, on se trouve en présence d'un gradient thermique très important sur une faible épaisseur. Les conditions thermiques seront très différentes suivant la position. Le gradient thermique varie également sur la longueur du moule de coulée puisqu'on forme progressivement une croûte d'acier de plus en plus épaisse (la température de surface de la croûte solide évolue, de même que l'épaisseur du gap). Enfin, il faut considérer le fait que le système est dynamique puisqu'on a en permanence apport de nouveau liquide dans le gap.

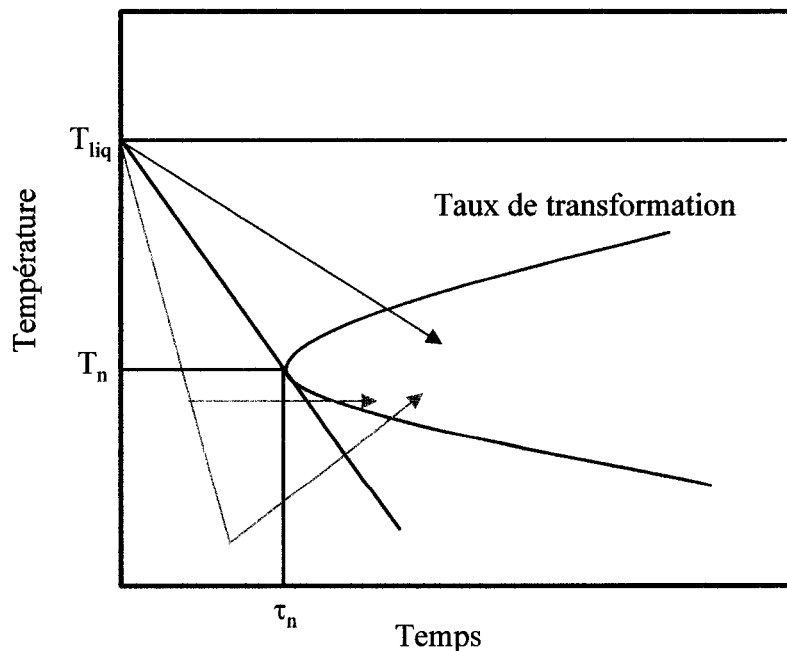


Figure 2.17 : Diagramme TTT schématisé.

Lorsqu'on s'intéresse à la solidification des poudres de coulée, plusieurs éléments doivent être évalués. Il y a tout d'abord l'épaisseur relative des couches solide et liquide, ainsi que la cristallinité de la couche solide. Mais il est également nécessaire de préciser de façon plus complète la structure de la couche solide.

A l'intérieur du gap, on obtient une structure stratifiée, c'est-à-dire plusieurs couches distinctes successives. Habituellement, la stratification est décrite de la façon suivante : une couche liquide du côté du brin d'acier, une couche vitreuse du côté du moule et une couche cristalline intermédiaire. Néanmoins, plusieurs observations d'échantillons provenant du moule de coulée continue indiquent que les phases cristallines sont localisées au niveau de la paroi du moule.^{59,90,91} Ces observations ont par ailleurs montré que la stratification pouvait être beaucoup plus complexe (nombre et morphologie des couches).

La structure résultant de la solidification dans le gap est liée aux propriétés physico-chimiques de ce liquide : viscosité, températures de solidification et de cristallisation. Cette structure est également affectée par les paramètres de coulée, ainsi que par les étapes de fusion et d'infiltration.

2.2.3.2 Température de solidification des poudres de coulée

2.2.3.2a Évolution de la viscosité avec la température

La figure 2.18 présente l'évolution de la viscosité du flux liquide en fonction de la température (courbe $\log(\eta)=f(1/T)$).³ La courbe peut être décomposée en trois portions distinctes. En partant des températures élevées, on a tout d'abord une portion où $\log(\eta)$ évolue de façon linéaire avec la température. Si l'évolution de la viscosité en fonction de la température suit la loi d'Arrhénius (comportement newtonien), la pente de la portion linéaire est E/R , où E représente l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux et R la constante des gaz parfaits. La seconde portion de la courbe est une zone de transition où on perd progressivement le comportement linéaire. Elle est suivie d'une augmentation brusque de viscosité. La température de solidification est définie comme le point de

rupture de la courbe (Figure 2.18). Cette température correspond à la disparition du comportement newtonien du liquide.

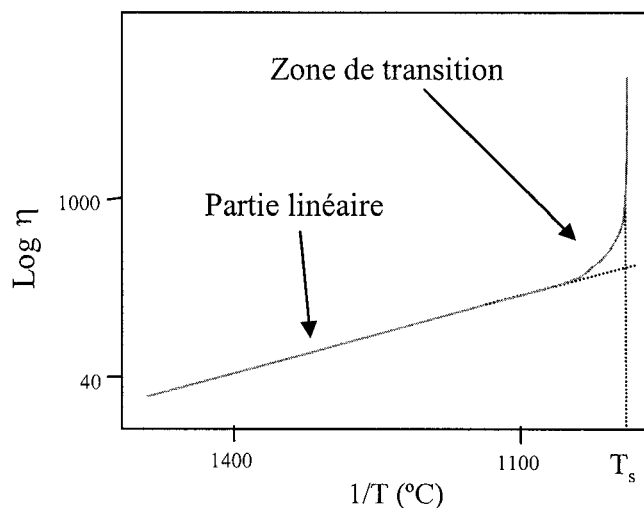


Figure 2.18 : Évolution de la viscosité avec la température (courbe $\log(\eta) = f(1/T)$).

Parfois nommée "température de cristallisation", la température de solidification T_s est souvent associée à la cristallisation du liquide. Il n'est cependant pas possible de relier de façon systématique cette température à l'apparition de cristaux même s'il est vrai que la formation de particules au sein du liquide conduit à une perte du comportement newtonien. Ce changement de comportement rhéologique du flux liquide peut avoir de multiples origines, comme un changement de structure du liquide ou encore une séparation de phases (démixtion).⁹² Ces deux phénomènes peuvent entraîner une forte modification de l'écoulement visqueux. De même, si on considère la formation d'un verre, on observe également une augmentation de viscosité.⁹³ Avec certains flux liquides, il semble possible d'obtenir une seconde partie linéaire (avec une pente différente) après l'augmentation brusque de viscosité.⁷⁴ Ce type de comportement montre bien que la température de solidification représente juste un changement rhéologique et non pas la cristallisation. Même dans le cas où cette transition serait due à la cristallisation du flux liquide, le changement brutal de viscosité n'apparaîtrait qu'à partir d'une certaine fraction volumique de cristaux. D'un point de vue strict, la température de

solidification ne correspond pas à l'apparition du premier cristal. Cette température ne doit donc pas être utilisée pour rendre compte de la cristallisation. Elle représente simplement la température à partir de laquelle on ne plus considérer le flux comme un pur liquide.

2.2.3.2b Modèles de calcul de la température de solidification.

Comme pour la viscosité, des modèles empiriques reliant la température de solidification à la composition chimique ont été développés.^{74,94} Ces modèles sont établis à partir de mesures expérimentales et sont donc soumis aux mêmes erreurs que les mesures de viscosité.

Le modèle de Sridhar et al.⁹⁴ comprend deux températures de solidification, $T_s(\text{stat})$ et $T_s(\text{dyn})$ qui correspondent respectivement à des mesures effectuées en mode statique (stabilisation de la température avant chaque mesure), et en mode dynamique (refroidissement constant à 10°C/min.). Le modèle de Kim et al.⁷⁴ est établi en mode dynamique mais aucune mention n'est faite du taux de refroidissement utilisé, ce qui en limite la portée. Les formules de calcul de T_s sont regroupées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Modèles de calcul de la température de solidification (les températures sont en degrés Celsius).

Modèle	Formules de calcul
Sridhar et al. ⁹⁴ (pourcentages massiques)	$T_s(\text{stat}) - 1180 = -3,94 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 7,87 (\text{SiO}_2) + 11,37 (\text{CaO}) - 9,88 (\text{MgO}) + 24,34 (\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,23 (\text{MnO}) - 308,7 (\text{K}_2\text{O}) + 6,96 (\text{Na}_2\text{O}) - 17,32 (\text{F})$ $T_s(\text{dyn}) - 1120 = -8,43 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3,30 (\text{SiO}_2) + 8,65 (\text{CaO}) - 13,86 (\text{MgO}) - 18,40 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3,21 (\text{MnO}) - 9,22 (\text{TiO}_2) + 22,86 (\text{K}_2\text{O}) - 3,20 (\text{Na}_2\text{O}) - 6,46 (\text{F})$
Kim et al. ⁷⁴ (pourcentages molaires)	$T_s = 1241,6 - 2,15 (\text{MgO}) - 1,41 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 4,49 (\text{Na}_2\text{O}) - 8,55 (\text{CaF}_2) - 6,41 (\text{Li}_2\text{O}) - 15,28 (\text{B}_2\text{O}_3)$

Les modèles de calcul des températures de solidification fournissent des résultats différents concernant l'influence de la composition chimique sur la température de

solidification. Les résultats de Sridhar et al.⁹⁴ pour l'oxyde de potassium sont particulièrement surprenants. L'effet de K_2O s'inverse suivant que l'on considère la température de solidification statique ou la température de solidification dynamique. Les coefficients déterminés sont complètement opposés (-308.7 contre +22.86). Un autre résultat intéressant obtenu par Sridhar concerne l'influence du fluor. En effet, la teneur en fluor a tendance à amener une diminution de la température de solidification. Cependant, l'une des poudres étudiées avait une température de solidification élevée bien qu'ayant une forte teneur en fluor. Ceci démontre que les modèles de calcul ne sont valables qu'à l'intérieur d'un certain domaine de composition. La difficulté d'obtenir des relations systématiques entre la composition chimique et la température de solidification provient du fait que T_s peut être reliée à différents phénomènes. On ne peut pas donner une signification unique à cette température.

2.2.3.2c Viscosité, température de solidification et structure du laitier dans le gap

On établit généralement une relation directe entre la valeur de la viscosité et l'épaisseur de laitier solide contre la paroi du moule. Plus la viscosité est élevée, et plus l'épaisseur de laitier solide est importante.¹ Bien que cette relation puisse probablement se vérifier pour des flux liquides ayant des viscosités très différentes, il faut bien faire la distinction entre la viscosité à une température donnée, l'évolution de la viscosité avec la température, et la température de solidification. Une viscosité élevée ne signifie pas obligatoirement que la température de solidification est élevée.

La température de solidification est une caractéristique beaucoup plus pertinente que la viscosité quand il s'agit d'évaluer l'épaisseur relative des couches liquide et solide à l'intérieur du gap. En effet, de par sa définition, cette caractéristique rend compte de la transition entre le comportement liquide et le comportement solide. Lorsque T_s est plus élevée, l'épaisseur de solide augmente, et l'épaisseur de la couche liquide diminue conjointement.¹ Cette épaisseur ne renseigne cependant pas sur la nature du solide.

2.2.3.3 *Température de cristallisation des poudres*

2.2.3.3a Détermination par analyse thermique différentielle

Deux procédures expérimentales différentes peuvent être utilisées pour déterminer les températures de cristallisation des poudres de coulée par ATD. La première est la méthode directe qui consiste à effectuer un chauffage suivi d'un refroidissement.^{33,35,95} La température de cristallisation correspond alors au départ du pic exothermique de solidification observé lors du refroidissement.

La seconde procédure est une méthode inverse qui consiste à former dans un premier temps un verre par un traitement de trempe.⁹⁶ On effectue ensuite une analyse thermique sur cet échantillon vitreux. Au cours du chauffage, on peut observer un pic exothermique qui correspond à la recristallisation du verre. Cette méthode présente un intérêt particulier pour étudier la dévitrification.

L'avantage d'utiliser l'analyse thermique réside principalement dans le fait que la température de cristallisation ainsi déterminée correspond bien à la formation de cristaux au sein du liquide ou du verre. Contrairement à la température de solidification, on peut donner une signification précise à T_c . Néanmoins, l'utilisation de l'analyse thermique peut poser certaines difficultés expérimentales, comme lors de la détermination de l'intervalle de fusion.

Une autre méthode de détermination s'apparentant à l'analyse thermique peut être utilisée pour déterminer les températures de cristallisation.¹³ Cette technique consiste à immerger directement un thermocouple dans l'échantillon de flux liquide sans utiliser de référence inerte comme dans le cas de l'analyse thermique différentielle. Lors du refroidissement, on peut observer une déviation de la température mesurée par le thermocouple et déterminer ainsi la température de cristallisation. Cette méthode n'amène pas plus de précision que l'analyse thermique classique, ni de meilleure reproductibilité. L'avantage principal est que l'on peut utiliser un échantillon de plus grandes dimensions, bien que cela puisse aboutir à une mauvaise homogénéité de la température. Avec cette technique, la détermination de la température de cristallisation

peut également être couplée à une mesure de viscosité (méthode de la sphère suspendue).¹³

2.2.3.3b Utilisation de la microscopie

La microscopie optique à chaud peut être utilisée pour observer un échantillon de flux liquide pendant le refroidissement.¹⁴ Lorsque le liquide cristallise, cela engendre une perte de transparence. La température à laquelle se produit ce phénomène correspond à la température de cristallisation. L'observation d'échantillons de laitier à haute température est néanmoins difficile en raison des phénomènes d'absorption. D'autre part, cette méthode peut s'avérer imprécise car la perte de transparence ne s'effectue pas dès l'apparition du premier cristal mais seulement après qu'une certaine fraction de phases cristallines soit apparue. Cette technique nécessite également que le flux liquide soit parfaitement transparent au départ.

La microscopie à effet de champ s'avère une méthode plus précise puisqu'elle permet d'observer la formation du premier cristal.^{97,98} On ne peut cependant pas observer l'ensemble de l'échantillon simultanément. Le cristal doit également avoir une taille minimale pour être observable. Il est possible également au moyen de cette méthode d'observer le processus de cristallisation et la morphologie des phases cristallines.⁹⁸

2.2.3.3c Méthode des thermocouples (microanalyse thermique)

Cette méthode développée par Kashiwaya et al.⁹⁹ repose sur le même principe que l'analyse thermique mais utilise un montage totalement différent. En effet les thermocouples sont ici utilisés à la fois comme système de mesure et comme éléments chauffants. La figure 2.19 détaille le dispositif expérimental. Celui-ci se compose de un ou deux thermocouples reliés à un ordinateur qui contrôle les séquences de chauffe et de mesure de la température. Un microscope optique couplé à une caméra vidéo permet d'observer in situ les modifications que subit l'échantillon. La technique à un thermocouple (Single Hot Thermocouple Technique / SHTT) permet d'imposer à

l'échantillon un refroidissement très rapide tandis que la méthode à deux thermocouples (Double Hot Thermocouple Technique / DHTT) permet d'imposer un gradient thermique intense au sein de l'échantillon et donc de simuler les conditions que l'on trouve dans le gap lors de la coulée continue. La possibilité d'utiliser des taux de chauffage et de refroidissement très élevés est dû au fait que l'on utilise un échantillon de très faible dimensions (10-15 mg) qui a donc une réponse thermique très rapide.

Avec cette méthode il est possible d'observer l'apparition d'un cristal au sein du liquide et donc de déterminer la température de cristallisation.⁹⁷ Cette méthode peut également être utilisée pour obtenir des diagrammes TTT,^{100,101} et pour observer la structure de solidification résultant d'un refroidissement rapide.^{102,103} Cette méthode présente donc un potentiel certain pour l'étude des poudres de coulée mais elle possède également d'importantes limitations. Comme dans le cas de la microscopie à chaud, l'observation des échantillons de laitiers peut être difficile à haute température. L'échantillon liquide doit également être transparent. L'échantillon, de par sa faible dimension, ne peut être considéré comme parfaitement représentatif des propriétés physiques et de la composition chimique globale de la poudre. Il va également être très sensible aux phénomènes d'évaporation. Enfin, les deux thermocouples peuvent servir de sites de nucléation hétérogène. Ce phénomène a d'ailleurs été observé lors de la détermination des températures de cristallisation.⁹⁷

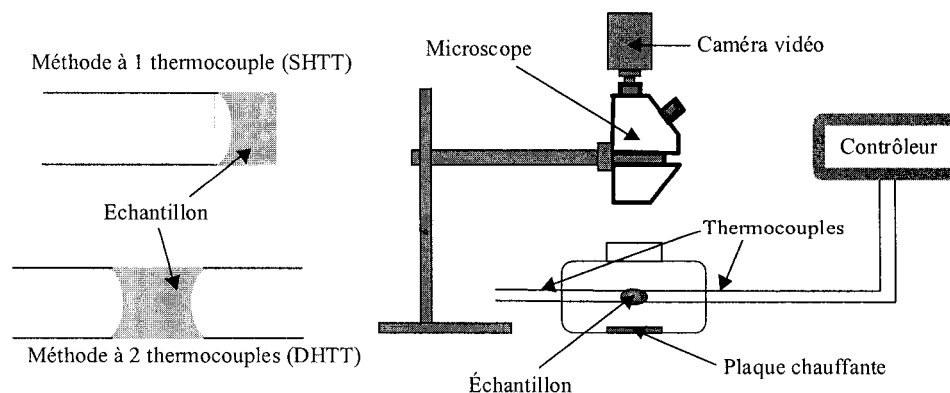


Figure 2.19 : Dispositif expérimental de la méthode des thermocouples.⁹⁹

2.2.3.3d Tendance cristalline des poudres de coulée

La tendance cristalline du flux liquide lors de la solidification dépend de la composition chimique. On peut en particulier s'attendre à ce que cette tendance soit fonction des teneurs respectives en oxydes formateurs et en oxydes modificateurs. Ces teneurs peuvent être appréciées dans un premier temps à l'aide de la basicité C/S. Plus ce rapport est élevé et plus on a de chance a priori de former une couche de laitier solide cristallin. Cette tendance peut être confirmée par des observations expérimentales.⁹³

La température de cristallisation du flux liquide varie également avec le rapport C/S comme le montre la figure 2.20.¹³ La température de cristallisation augmente lorsque le rapport C/S augmente. Plus la température de cristallisation est élevée, et plus la poudre de coulée a une forte tendance cristalline.

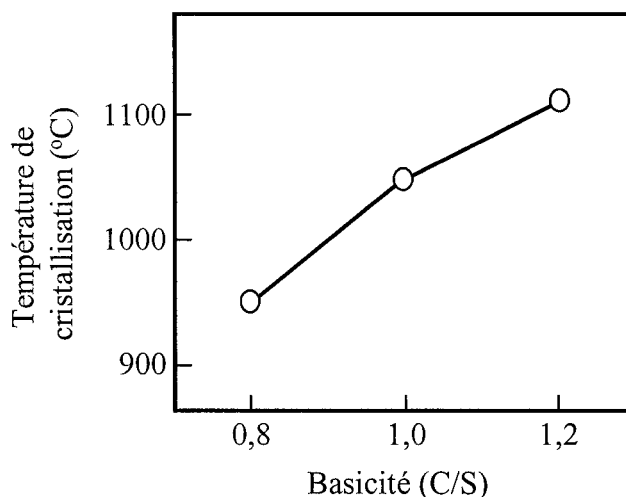


Figure 2.20 : Évolution de la température de cristallisation en fonction de la basicité C/S.¹³

La relation entre la basicité, T_c et la tendance cristalline peut sembler simple a priori. Il faut cependant tenir compte des autres constituants de la poudre qui vont eux aussi influencer la tendance cristalline. Les résultats présentés à la figure 2.20 ne concernent que trois poudres avec des différences de basicité relativement importantes.¹³

On ne peut donc pas généraliser la relation qu'ils mettent en évidence entre T_c et C/S. D'autre part, la température T_c est mesurée en général avec des taux de refroidissement faible de l'ordre d'une dizaine de degrés par minute. Dans le moule de coulée, le refroidissement est beaucoup plus rapide. On peut donc se demander jusqu'à quel point T_c peut rendre compte des phénomènes de solidification qui vont se produire dans le gap.

D'autres rapports prenant en compte un plus grand nombre d'éléments ont été développés : l'indice de basicité B_i ,³⁹ l'indice de dépolymérisation DPI,⁹³ et le rapport molaire.³⁴ Ce dernier est défini comme le rapport entre les pourcentages molaires d'oxydes modificateurs et les pourcentages molaires des oxydes formateurs. Cet indice est susceptible de rendre compte de la cristallisation, comme indiqué à la figure 2.21.

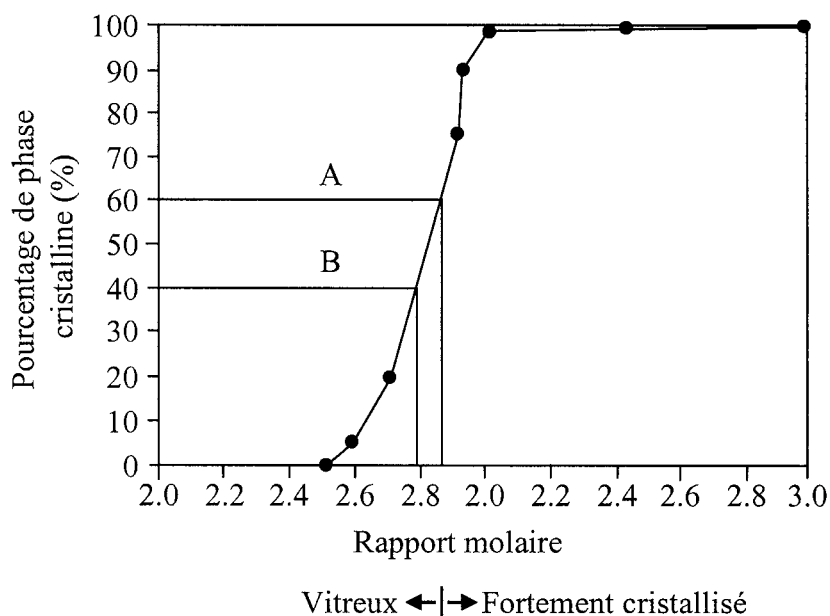


Figure 2.21 : Relation entre le rapport molaire et la tendance cristalline.³⁴

Bien que ces différents indices puissent être utilisés comme une indication de la tendance cristalline du flux liquide, il faut néanmoins être prudent avec leur utilisation. Ces indices étant tous liés à la structure du réseau, ils évaluent donc la tendance

cristalline par rapport à la mobilité des entités chimiques à l'intérieur de ce réseau. Il faut bien voir que ces entités peuvent être différentes d'une poudre à l'autre puisqu'elles dépendent elles-mêmes de la composition chimique. La cristallisation est un phénomène complexe qui dépend de la structure du réseau mais également d'autres phénomènes tels que la nature des phases cristallines et l'énergie qui est associée à la transformation liquide(verre) → cristal. On peut considérer la composition chimique de la poudre pour avoir une première évaluation de la tendance cristalline mais on ne peut prévoir de façon précise comment se déroulera la solidification dans le gap.

2.2.3.4 Mesure du pourcentage cristallin des laitiers

Il existe plusieurs méthodes qui permettent, à partir d'un échantillon de laitier provenant du moule de coulée, de connaître le pourcentage de phases cristallines. Ces méthodes reposent sur les différences de propriétés physiques entre les verres et les cristaux.²³ Elles nécessitent la préparation d'un échantillon vitreux à partir de la même poudre. En comparant certaines propriétés de l'échantillon vitreux et de l'échantillon partiellement cristallin, on peut alors calculer le pourcentage de phases cristallines.

La première de ces propriétés est la capacité calorifique C_p . En effet, lorsqu'un verre est chauffé, on peut observer une augmentation de la capacité calorifique au niveau de la température de transition vitreuse T_g . Si on compare la variation de la capacité calorifique de l'échantillon vitreux $\Delta C_{p(\text{verre})}$ avec la variation de capacité calorifique du laitier $\Delta C_{p(\text{laitier})}$, il est possible de déterminer le pourcentage de phases vitreuses (ou cristallines) de la manière suivante :

$$\% \text{vitreux} = 100 \times \frac{\Delta C_{p(\text{laitier})}}{\Delta C_{p(\text{verre})}} \quad (2.16)$$

Il est également possible en théorie de comparer les variations du coefficient d'expansion thermique, toujours à la température de transition vitreuse T_g . Dans la pratique cependant, cette méthode est plus difficilement applicable. Juste après T_g , on observe une chute brutale du coefficient d'expansion thermique de l'échantillon vitreux

du fait que celui-ci s'est transformé en liquide surfondu. On ne peut donc pas mesurer facilement la variation de l'expansion thermique puisqu'on ne peut obtenir de valeur pour les températures supérieures à T_g .

La troisième méthode consiste à mesurer les enthalpies de cristallisation ΔH_c au moyen de l'analyse thermique. La comparaison des valeurs de ΔH_c obtenues pour l'échantillon vitreux et pour l'échantillon partiellement cristallin permet de connaître le pourcentage de cristaux.

Ces trois méthodes sont des techniques indirectes de mesure de la teneur cristalline. La méthode la plus aisée pour déterminer les pourcentages respectifs de verre et de cristaux est d'observer l'échantillon par microscopie optique. On peut alors non seulement déterminer la fraction cristalline mais on obtient en outre d'autres informations sur la microstructure. Cette technique ne nécessite pas non plus de préparation d'échantillon vitreux comme pour les méthodes indirectes. L'obtention d'échantillon parfaitement vitreux s'avérant difficile dans le cas de certaines poudres, cela constitue la principale limitation des méthodes indirectes exposées précédemment.

2.2.3.5 Méthode de simulation de la solidification

Il existe deux techniques différentes permettant de simuler la solidification du flux liquide dans le gap. Ces deux méthodes reposent sur le même principe, à savoir celui de refroidir très rapidement le flux liquide au contact d'une surface de cuivre. La technique du doigt en cuivre^{16,36} consiste à immerger une pièce de cuivre refroidie à l'eau dans un bain de flux liquide et à récupérer l'échantillon solide qui se forme, tandis que la technique "sandwich"^{17,37,38} consiste à utiliser deux plaques métalliques, l'une jouant le rôle de source de chaleur et l'autre étant assimilée au moule de coulée (cette dernière surface est refroidie à l'eau ou à l'air). Le positionnement des deux plaques peut être vertical³⁷ ou horizontal^{17,38}. Dans le cas d'un arrangement vertical, la poudre de coulée est fondue dans un four électrique et le flux liquide est ensuite versé entre les deux plaques tandis que dans l'arrangement horizontal, la poudre est fondue directement sur la

plaque source de chaleur; l'autre plaque est ensuite appliquée sur le dessus du flux liquide.

Outre la possibilité d'obtenir des structures de solidification, ces techniques peuvent également permettre d'obtenir des informations sur le transfert de chaleur. Celui-ci étant l'objet d'une des sections suivantes, ce paragraphe n'abordera que les observations structurales. Les résultats obtenus avec les deux techniques mettent en évidence la stratification de la structure de solidification. Le nombre et la nature des couches, ainsi que leurs positions respectives varient d'une méthode à l'autre.

Avec la méthode "sandwich" utilisant le positionnement vertical,³⁷ une structure à trois couches est mise en évidence. Elle comprend une fine couche cristalline côté cuivre, une couche vitreuse intermédiaire, et une couche cristalline plus épaisse du côté de la source de chaleur. Aucune référence n'est faite quand au mécanisme de cristallisation qui pourrait expliquer cette structure. Le problème de cette méthode est que le résultat obtenu dépend de la façon dont on verse le flux liquide entre les deux plaques.

Les méthodes à positionnement horizontal^{17,38} aboutissent quant à elles à des structures où les phases cristallines sont localisées du côté cuivre. Il faut préciser qu'une de ces méthodes¹⁷ n'a pas recours à une observation directe de la structure du laitier solide. La stratification est supposée à deux couches, l'une cristalline côté froid, et l'autre fondue côté moule (cette couche fondue peut vraisemblablement intégrer aussi une couche vitreuse). Les épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un micromètre couplé à un profilomètre. Parmi les deux poudres testées MC2 et LC2, celle utilisée pour la coulée continue des nuances d'acier moyen carbone (MC2) présentait une couche cristalline plus épaisse. L'autre technique³⁸ utilise une observation directe et met en évidence des différences de comportement lors de la solidification. Sur les quatre poudres étudiées, deux seulement sont des poudres de coulée pour la coulée des aciers (les deux autres sont respectivement un laitier synthétique fabriqué pour les besoins de l'étude et un laitier utilisé pour la coulée continue des laitons). Parmi les deux poudres de coulée,

celle utilisée pour la coulée continue des aciers moyen carbone (avec une basicité C/S plus élevée) présente une plus forte tendance cristalline.

Pour chacune de ces trois méthodes, les poudres utilisées subissent un traitement thermique préalable destiné à les décarburer. La température de ce traitement est variable mais peut être de 1100°C, et ce pendant 8 heures.³⁷ Le traitement de décarburation peut donc conduire à l'évaporation de certains des constituants de la poudre (fluorures, alcalins) qui sont connus pour avoir une influence sur la cristallisation. D'autre part, il a pu être montré que lors de la fusion, des particules de carbone pouvaient subsister au sein du flux liquide et que celles-ci pouvaient jouer le rôle de sites de nucléation lors de la solidification.³⁶ Modifier le comportement en fusion de la poudre peut donc partiellement altérer le comportement lors de la solidification.

Les deux méthodes utilisant un doigt en cuivre utilisent des poudres brutes. L'une de ces méthodes³⁶ effectue la fusion de la poudre sur un bain de fonte liquide. Le doigt en cuivre est ensuite immergé dans le flux liquide et amène la formation d'une couche de laitier ainsi que la solidification partielle du métal. La structure obtenue comporte trois couches, une vitreuse côté cuivre, une couche cristalline intermédiaire et une seconde couche vitreuse côté fonte. Cette dernière est vue comme correspondant à la couche liquide qui vitrifierait pendant la récupération de l'échantillon. La cristallisation se produirait donc à une position où le refroidissement est plus faible (zone chaude de l'échantillon de laitier)

D'autres résultats obtenus avec des temps d'immersion variables montrent au contraire que le développement des phases cristallines débute à l'intérieur d'une couche vitreuse préalablement formée.¹⁶ La cristallisation débute au milieu de l'échantillon et se propage vers le côté chaud. Ce type de résultat supporte l'idée de la recristallisation du film vitreux. Des différences de cristallisation peuvent être observées entre les trois poudres étudiées¹⁶; les trois poudres étaient des poudres utilisées pour la coulée des aciers moyen carbone.

En termes de nature minéralogique des phases, les méthodes de simulation indiquent que la cuspidine $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ est la phase cristalline majoritaire.^{16,36} Certaines

études ne fournissent pas d'information sur la nature des phases.^{37,38} Dans le cas d'un des montages à positionnement horizontal,¹⁷ l'analyse des phases cristallines a été effectuée lors d'une étude séparée et a également mis en évidence la cuspidine comme phase majoritaire.⁹⁸ Notons que ces résultats correspondent bien à ceux obtenus lors de l'analyse d'échantillons de laitier provenant du moule de coulée,^{90,91} ainsi qu'aux résultats obtenus par Kashiwaya et al. avec la méthode des thermocouples.^{101,102}

Le principal avantage des méthodes de simulation décrites précédemment est qu'elles permettent une observation de la structure des laitiers, bien que toutes les méthodes n'utilisent pas une observation directe. Certaines méthodes utilisent des traitements de décarburation qui sont susceptibles d'altérer la solidification également. Enfin, ces méthodes restent peu utilisées et peu répandues. Les méthodes existantes ont été principalement axées sur la comparaison du comportement poudre à faible tendance cristalline/poudre à forte tendance cristalline, une seule a comparé le comportement de trois poudres à forte tendance cristalline.¹⁶

Le mécanisme de cristallisation reste incertain. Ces études bien qu'ayant encore une portée limitée en termes d'analyse de structure amènent des informations très pertinentes sur le transfert de chaleur.

2.2.3.6 Influence des paramètres de coulée sur la solidification

Comme nous venons de le voir, les propriétés physico-chimiques des poudres de coulée affectent les phénomènes de solidification, ce qui a conduit au développement de nombreuses méthodes expérimentales pour déterminer ces propriétés. Il ne faut cependant pas négliger l'influence des paramètres de coulée.

Le principal paramètre qui affecte la solidification du laitier à l'intérieur du gap est la vitesse de coulée. Elle a une influence directe sur les épaisseurs des couches liquide et solide à l'intérieur du gap. Ces deux épaisseurs diminuent lorsque la vitesse de coulée augmente.^{1,104} En effet, la vitesse fait varier le transfert de chaleur dans le moule et donc le gradient thermique au niveau du gap. Lorsque la vitesse augmente, le gradient thermique devient plus important. Dans le même temps, le gap devient moins large.

L'épaisseur totale de laitier (liquide+solide) devient donc plus faible. La figure 2.22 montre l'évolution de l'épaisseur des couches liquide et solide en fonction de la vitesse.⁷²

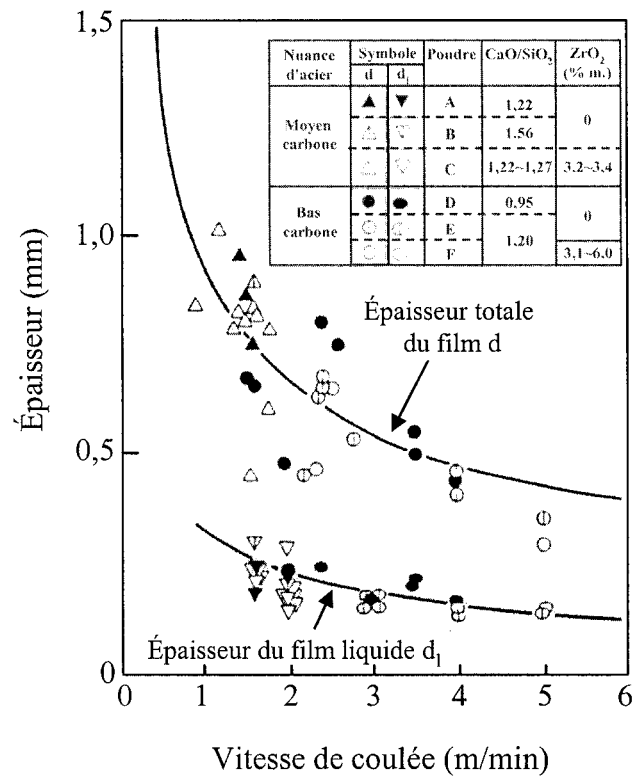


Figure 2.22 : Évolution des épaisseurs liquide et solide en fonction de la vitesse de coulée.⁷²

La nature de la couche solide pourrait être aussi affectée par les variations de vitesse dans la mesure où les conditions de refroidissement changent. Les phénomènes de vitrification/cristallisation dépendent en effet grandement des conditions thermiques dans le gap.

Enfin, il ne faut pas négliger le fait que les paramètres de coulée affectent également les phénomènes de fusion et d'infiltration et qu'ils influencent donc la quantité de liquide qui pénètre dans le gap. Les deux étapes, fusion et infiltration, qui précèdent la solidification sont également importantes et doivent être prises en considération. En

fait les trois étapes du comportement des poudres sont indissociables. Tous les facteurs sont étroitement reliés.

2.3 Lubrification et transfert de chaleur

La lubrification et le contrôle du transfert de chaleur constituent les deux fonctions primordiales des poudres de coulée. Comme ces deux fonctions sont reliées au comportement de la poudre pendant la coulée (fusion, infiltration et solidification), elles dépendent donc des propriétés physico-chimiques des poudres ainsi que des paramètres de coulée.

2.3.1 La lubrification

La lubrification est liée au mouvement relatif du moule de coulée et du brin d'acier, et plus précisément au cisaillement qui est transmis à la surface de l'acier par l'intermédiaire du laitier présent dans le gap. La lubrification consiste à accommoder ce cisaillement. On peut distinguer deux types de friction, la friction solide et la friction liquide qui sont reliés respectivement à la couche de laitier solide et à la couche de laitier liquide. Les forces de friction liquide et solide F_l et F_s sont données par¹² :

$$F_l = \eta \frac{(V_M - V_c)A}{d_l} \quad (2.17)$$

$$F_s = \eta_s H \quad (2.18)$$

F_l, F_s : forces de friction liquide et solide.

η : viscosité du liquide.

V_M, V_c : vitesse du moule et vitesse de coulée.

A : surface.

d_l : épaisseur de la couche liquide.

η_s : coefficient de friction.

H : force résultant de la pression ferrostatique.

La force F_l a une forme sinusoïdale car elle suit les oscillations du moule, tandis que F_s a une forme en créneaux. Pour obtenir une bonne lubrification, il faut privilégier la friction liquide tout en maintenant cette dernière à un niveau acceptable. Ces deux forces varient en fonction des paramètres de coulée et des propriétés des poudres.

2.3.1.1 Influence des paramètres de coulée

L'augmentation de la vitesse de coulée conduit à une élévation du niveau de friction dans le moule. En effet, lorsque la vitesse augmente, l'infiltration du liquide diminue et l'épaisseur du film liquide est donc plus faible. La friction va alors augmenter. En fait, la relation entre la vitesse de coulée et la friction peut s'avérer plus complexe. Il semble qu'il puisse exister un minimum de friction pour une vitesse de coulée donnée (toutes les autres conditions étant maintenues constantes) comme le montre la figure 2.23.²⁵ À faible vitesse, l'infiltration du liquide est favorisée et le taux de consommation est élevé. La quantité de liquide sur le dessus du moule n'étant pas suffisante pour assurer une infiltration homogène, le niveau de friction augmente. À vitesse élevée, l'infiltration est plus faible et l'épaisseur du film liquide diminue. La vitesse relative moule/brin augmente et la friction est plus élevée. Ceci montre qu'il est difficile de pouvoir relier la friction à un seul facteur. Cela souligne en outre l'importance du taux de fusion de la poudre de coulée. Il est intéressant de remarquer, sur la figure 2.23, que suivant la poudre utilisée, le minimum de friction n'est pas atteint pour la même vitesse de coulée. Il semble donc possible, pour une vitesse donnée, d'employer une poudre particulière qui conduise à un minimum de friction. Ceci montre bien que les propriétés des poudres de coulée sont susceptibles d'affecter la lubrification.

Les paramètres d'oscillations du moule de coulée agissent également sur la friction puisqu'ils modifient l'infiltration du liquide. Lorsque la fréquence d'oscillations augmente, d'une part le taux de consommation diminue, et d'autre part la vitesse du moule augmente. La friction est donc plus importante. L'influence de l'amplitude d'oscillations est plus difficile à apprécier. On a en effet deux effets inverses : une

augmentation de l'amplitude augmente le taux de consommation mais aussi la vitesse du moule.

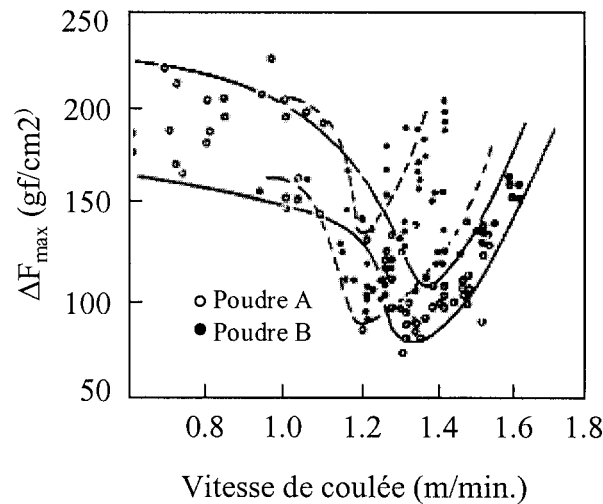


Figure 2.23 : Évolution de la friction avec la vitesse de coulée.²⁵

2.3.1.2 Influence des poudres de coulée

La viscosité du flux liquide affecte le phénomène de lubrification. La viscosité modifie en effet la valeur de la friction liquide F_l . Elle affecte également l'infiltration et donc l'épaisseur du film liquide d_l . Une viscosité plus élevée amène donc plus de friction.¹¹ Il faut cependant noter que la viscosité du flux liquide n'est pas constante sur toute l'épaisseur du film liquide puisque celui-ci se trouve soumis à un gradient thermique.¹⁰⁵ En fait, la viscosité n'est peut être pas la caractéristique la plus importante à considérer. La température de solidification de la poudre est susceptible d'affecter la lubrification de façon plus notable. Cette dernière agit en effet sur la friction solide. Plus la température de solidification est élevée, et plus on a de friction solide, au détriment de la friction liquide. La prépondérance de la température de solidification sur la viscosité a d'ailleurs été mise en évidence par Bommaraju à partir d'une modélisation de la lubrification qui prenait en compte la viscosité et son évolution avec la température.¹⁰⁶

D'un point de vue pratique, la figure 2.24 illustre l'évolution de la friction dans le moule en fonction du cycle d'oscillation du moule de coulée et en fonction des propriétés des poudres (viscosité η et température de solidification T_s).¹⁰⁷ On peut remarquer que le niveau de friction augmente lorsque la température de solidification augmente et également que la friction s'approche plus d'une friction solide en créneau. Il est intéressant de noter que la poudre ayant la viscosité la plus faible (0,33 poises) a pourtant une friction importante qui peut être reliée à sa température de solidification élevée. On remarque par ailleurs que cette poudre est celle qui amène le plus de friction dans le moule bien que la valeur de T_s ne soit pas la plus élevée. Ceci est très probablement attribuable à des différences de comportement cristallin. Cette possible influence de la cristallisation n'est pas analysée par les auteurs de l'étude.¹⁰⁷

En plus de l'épaisseur des couches solide et liquide (reliée à T_s), il faut tenir compte de la nature de la couche solide. En effet, si le solide formé contre la paroi du moule est vitreux, il conserve une certaine aptitude à la déformation et donc une capacité, même restreinte de lubrification. Si le solide formé est cristallin, la capacité de lubrification se trouve très fortement réduite. Le coefficient de friction va être probablement plus élevé pour les cristaux que pour le verre. Si on relie la tendance cristalline des poudres de coulée à la température de cristallisation, alors plus T_c est élevée et plus la friction dans le moule est importante.

La fusion de la poudre joue un rôle très important pour la lubrification. En effet, pour maintenir à tout moment une lubrification adéquate, il faut que la quantité de liquide qui s'infiltre soit suffisante. Il est donc nécessaire qu'il y ait production suffisante de liquide sur le dessus du moule, à défaut de quoi, la lubrification liquide se trouve réduite. D'autre part, la hauteur de liquide ayant une influence sur l'infiltration elle-même, celle-ci doit conserver un niveau minimum pour favoriser la pénétration du flux liquide dans le gap. Le taux de fusion de la poudre est donc un paramètre primordial en termes de capacité de lubrification. Cette importance a d'ailleurs pu être mise en évidence lors d'études concernant la lubrification.^{10,25} L'apparition de défauts de surface ayant pour origine une lubrification inadéquate a en effet pu être reliée à la hauteur de

liquide sur le dessus du moule. Le nombre de défauts a pu être limité en utilisant des poudres à bas point de fusion qui permettaient d'augmenter la quantité de liquide produite, favorisant ainsi l'infiltration du liquide et la lubrification.

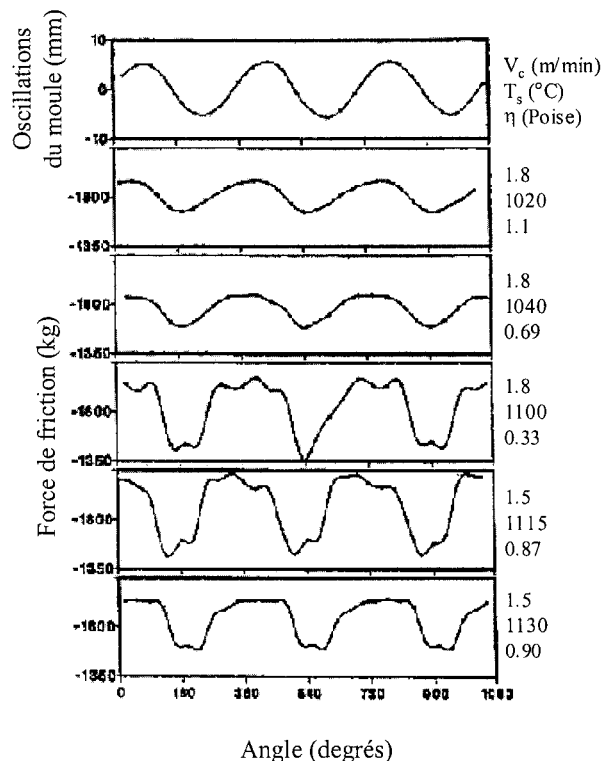


Figure 2.24 : Évolution de la friction en fonction de la température de solidification.¹⁰⁷

Il semble qu'il existe une raison supplémentaire de maintenir une épaisseur de liquide sur le dessus du moule, comme l'ont déterminé Delhalle et al.¹⁰ En effet, les vagues à la surface de l'acier liquide sont susceptibles de perturber l'infiltration lorsque leur amplitude devient trop importante. Ceci peut se produire en particulier lors de changements de niveau d'acier dans le moule ou lors de changements de vitesse (une vague importante est alors produite au niveau du ménisque). Lorsque l'amplitude des vagues augmente, une diminution locale de la hauteur de liquide au niveau du ménisque est observée. Si la hauteur initiale de liquide est élevée par rapport à l'amplitude des

vagues, cela ne perturbe pas l'infiltration. Par contre, si la hauteur initiale de liquide n'est pas suffisante, on peut obtenir une infiltration irrégulière, une infiltration de solide, ou aucune infiltration.

2.3.2 Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur de l'acier vers le moule se fait en plusieurs étapes : conduction dans la croûte d'acier solidifiée, convection dans la couche de laitier liquide, transfert de chaleur au travers de la couche de laitier solide, conduction dans le moule de cuivre et enfin convection dans l'eau de refroidissement.⁴¹ L'étape de transfert de chaleur au travers de la couche solide est fondamentale.

2.3.2.1 Influence des paramètres de coulée

Le transfert de chaleur augmente lorsque l'on augmente la vitesse de coulée. En effet, une vitesse plus importante amène une réduction de l'épaisseur des couches liquide et solide. Ces couches vont donc offrir moins de résistance au flux thermique. Cette diminution est liée à l'augmentation du gradient thermique dans le gap provoquée par une élévation de la température de la surface de la croûte solidifiée. La figure 2.25 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la vitesse de coulée pour différentes poudres de coulée. Sur cette figure, outre l'augmentation du transfert de chaleur associé à l'augmentation de vitesse, on constate que pour une même vitesse, un flux de chaleur différent peut être obtenu suivant la poudre de coulée qui est utilisée. Il apparaît donc possible d'exercer un certain contrôle sur le transfert de chaleur en utilisant des matériaux ayant des propriétés différentes.

Un autre paramètre de coulée qui influence le niveau de transfert de chaleur dans le moule est la surchauffe de l'acier. Le transfert de chaleur augmente avec la surchauffe comme le montre la figure 2.26 (les abréviations GP1, GP2 et GP3 désignent les différentes poudres qui ont été utilisées pour cette étude).¹⁰⁸ Une surchauffe plus élevée entraîne une élévation de la température de la surface de la croûte solidifiée et donc un gradient thermique plus élevé.

Enfin les autres paramètres susceptibles d'influencer le transfert de chaleur sont ceux liés au refroidissement du moule de coulée, en particulier la température et le débit d'eau.¹⁰⁹

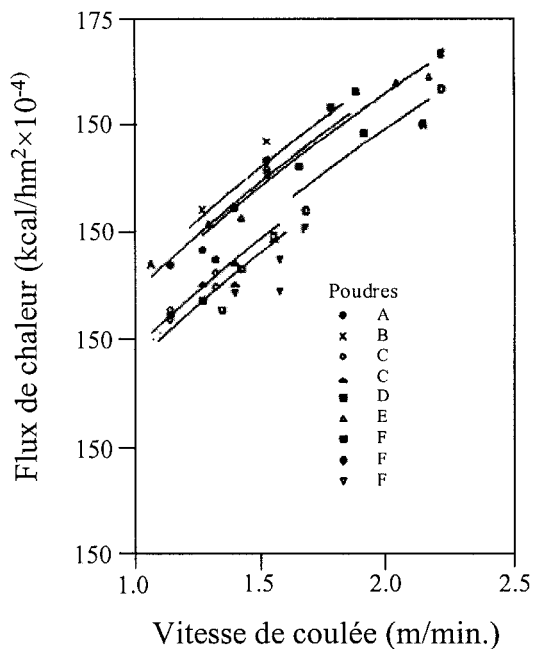


Figure 2.25 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la vitesse de coulée.¹⁰⁷

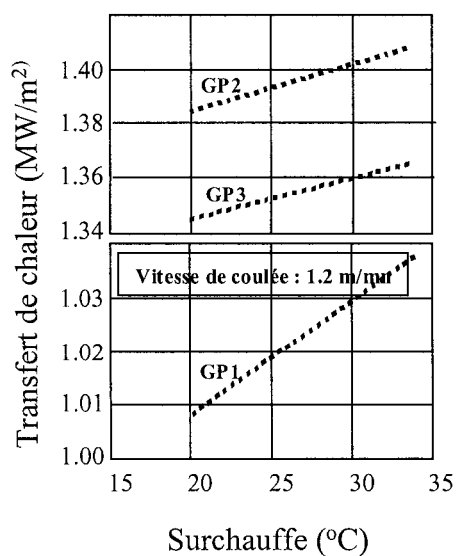


Figure 2.26 : Évolution du transfert de chaleur avec la surchauffe de l'acier.¹⁰⁸

2.3.2.2 Influence des poudres de coulée

2.3.2.2a Relation entre transfert de chaleur et solidification

Au travers de la couche de laitier solide, la chaleur va pouvoir être transférée par deux différents mécanismes : la conduction et la radiation.^{19,23,110} La radiation est le mécanisme prédominant dans les verres à haute température. Suivant la nature de la couche solide, le mécanisme ne sera donc probablement pas le même. La tendance cristalline des poudres de coulée exerce une influence importante au niveau du transfert de chaleur.

Le transfert de chaleur dans la couche solide peut être schématiquement représenté au moyen de plusieurs résistances thermiques (Figure 2.27). Deux résistances en parallèle R_{COND} et R_{RAD} rendent compte des phénomènes de transfert, respectivement par conduction et par radiation. Les valeurs de ces résistances dépendent de l'épaisseur et des propriétés thermiques de la couche solide. Il n'est pas tenu compte ici de la stratification de la couche solide, R_{COND} et R_{RAD} sont des résistances globales. À ces deux résistances s'ajoute une troisième, R_{INT} , qui est une résistance thermique interfaciale. En effet, au niveau de la paroi du moule, il y a un contact solide/solide entre le cuivre et le laitier.

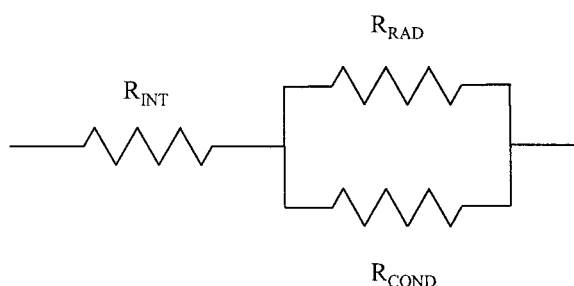


Figure 2.27 : Représentation schématique du transfert de chaleur dans la couche solide.

La température de solidification de la poudre est le premier paramètre à considérer. Celle-ci affecte l'épaisseur de la couche solide et donc les valeurs de R_{RAD} et R_{COND} . Plus T_s est élevée, et plus la valeur de ces deux résistances est grande. Le transfert de chaleur diminue donc lorsque T_s augmente.¹

La figure 2.28 montre l'évolution du transfert de chaleur en fonction de la température de cristallisation.¹³ Lorsque la température de cristallisation augmente, le transfert de chaleur diminue. Autrement dit, plus la couche de laitier est cristalline, et plus la résistance thermique globale est importante. Il faut cependant bien considérer que l'utilisation de la température de cristallisation comme indicateur de la tendance cristalline peut être sujette à caution. En effet, comme il a déjà été mentionné, T_c est déterminée dans des conditions thermiques très différentes de celles rencontrées dans le moule de coulée continue. Comme nous pourrons le voir par la suite, une température de cristallisation plus élevée n'implique pas nécessairement que le laitier va être plus cristallin. Dans l'étude dont les résultats sont présentés à la figure 2.28,¹³ aucune mention n'est faite du taux de refroidissement utilisé pour les mesures de T_c . La tendance cristalline réelle des différentes poudres n'est pas non plus étudiée à l'aide d'autres méthodes expérimentales telles que des observations microstructurales.

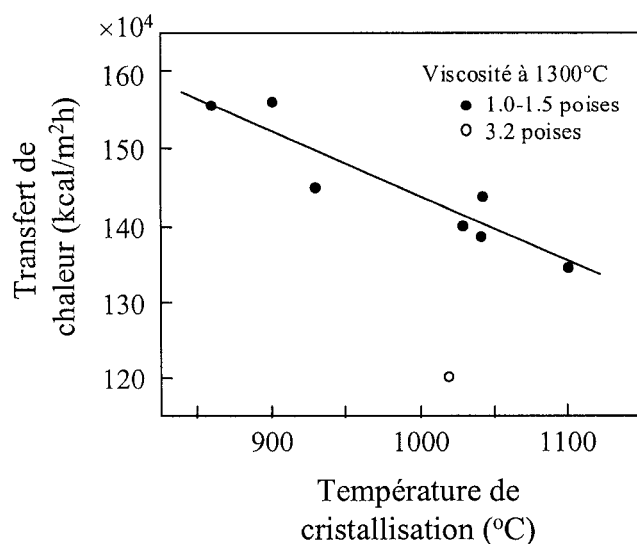


Figure 2.28 : Évolution du transfert de chaleur avec la température de cristallisation.¹³

Il existe plusieurs hypothèses pour expliquer la diminution du transfert de chaleur associée à la cristallinité de la couche de laitier solide. Les cristaux pourraient d'abord agir comme une barrière vis-à-vis du transfert de chaleur par radiation.^{15,23,38} Cela

conduirait à une augmentation de R_{RAD} . Les pores à l'intérieur des phases cristallines pourraient également diminuer la conductivité thermique (augmentation de R_{COND}).^{13,37} Cette corrélation entre le pourcentage de pores et la diminution du transfert de chaleur a d'ailleurs pu être mise en évidence lors d'une étude expérimentale (Figure 2.29).¹³ Enfin, la cristallisation de l'échantillon pourrait amener une élévation de la valeur de la résistance de contact R_{INT} .^{16,17,38,111} Cette valeur plus élevée pour R_{INT} serait due à la formation d'un gap entre la paroi du moule et la couche de laitier solide. L'apparition de ce gap pourrait avoir plusieurs origines. La rugosité de surface des cristaux étant plus élevée que celle des phases amorphes, l'épaisseur du gap serait plus importante lorsque la couche de laitier est cristalline.¹¹¹ Bien entendu, pour que cette hypothèse soit valable, il faut que les cristaux soient localisés au niveau de la paroi du moule. La seconde hypothèse suppose que la cristallisation provoque une certaine contraction volumique, d'où une déformation de la surface de la couche de laitier en contact avec la paroi du moule, et donc la formation d'un gap.^{16,17}

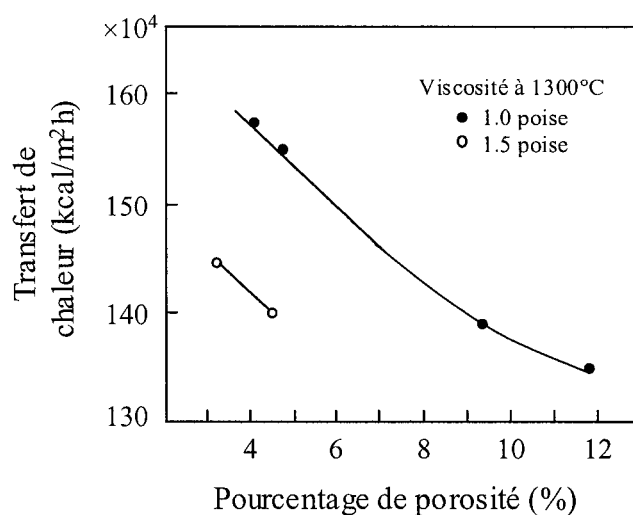


Figure 2.29 : Influence du pourcentage de porosité sur le transfert de chaleur.¹³

Ces différentes hypothèses s'appuient sur des résultats obtenus avec les techniques de simulation de la solidification (les méthodes de simulation ont été décrites au paragraphe 2.2.3.5), sur des mesures de propriétés thermiques des laitiers, et sur des

modèles de calcul du transfert de chaleur. Ces hypothèses seront abordées plus en détail dans la section suivante.

Le dernier paramètre que l'on a cherché à corréler parfois au transfert de chaleur est la viscosité. Emi²⁰ a pu mettre en évidence une diminution du coefficient global de transfert de chaleur lorsque la viscosité à 1300°C augmentait (Figure 2.30). Ce résultat était attribué à une augmentation de l'épaisseur de la couche de laitier solide. Néanmoins, il est également possible d'obtenir la tendance inverse, à savoir une diminution du transfert de chaleur lorsque la viscosité diminue, comme le montre la figure 2.31.¹⁰⁸ Dans cet exemple, les deux poudres GP1 et GP10 ne diffèrent que par leur valeur de viscosité. Le transfert de chaleur le plus élevé est obtenu pour la viscosité la plus faible. Ceci est dû de nouveau à l'influence de la cristallinité. Lorsqu'on diminue la viscosité, on a tendance à augmenter la mobilité des molécules et donc à favoriser la cristallisation. Une réduction du transfert de chaleur est ainsi obtenue. En somme, la viscosité ne peut pas être réellement corrélée au transfert de chaleur car elle ne représente pas directement ni les épaisseurs solide et liquide, ni la cristallinité de la couche solide.

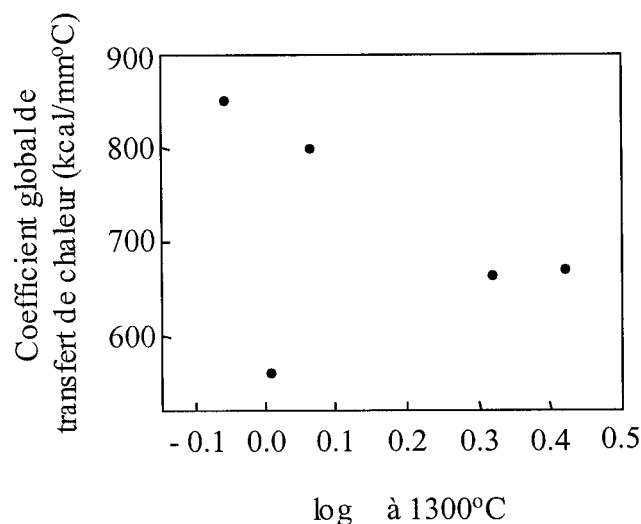


Figure 2.30 : Évolution du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la viscosité.²⁰

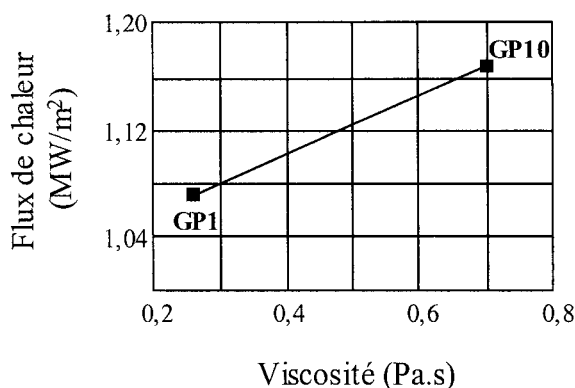


Figure 2.31 : Évolution "inverse" du transfert de chaleur en fonction de la viscosité.¹⁰⁸

2.3.2.2b Propriétés thermiques des laitiers et modélisation du transfert de chaleur

Les différents modèles de transfert de chaleur^{16,17,37,38} nécessitent une détermination préalable des propriétés thermiques et optiques des laitiers afin de pouvoir déterminer les contributions respectives de la conduction et de la radiation. Les diffusivités thermiques sont habituellement déterminées avec la méthode du laser (*laser flash method*)^{16,110,112} Les coefficients d'absorption et d'extinction sont déterminés par des mesures de transmittance et de réflectivité.^{18,31,113}

L'un des premiers modèles de transfert de chaleur au travers de la couche de laitier solide a été développé par Watanabe et al.¹⁶ Ce modèle unidirectionnel s'appuie sur des résultats expérimentaux obtenus avec la méthode du doigt en cuivre et fait l'hypothèse que le gradient thermique dans la couche de laitier est linéaire. Pour déterminer ce gradient, cinq thermocouples sont disposés à partir de la surface du doigt et jusqu'à une distance de 0,5 mm. Connaissant le gradient thermique, la quantité totale de chaleur, l'épaisseur du laitier formé et sa conductivité thermique, il est possible de calculer la température théorique de la surface du doigt en cuivre et de la comparer à la température réelle. La différence de température peut être attribuée à la résistance thermique R_{INT} . Les résultats obtenus ont permis de montrer que la résistance interfaciale R_{INT} était trois fois plus importante que la résistance totale du film de laitier. En outre, l'observation de la structure des échantillons a permis de constater que la résistance R_{INT} augmentait

lorsque le pourcentage de cristallinité augmentait. L'étude ne précise pas les valeurs de conductivité thermique obtenues. La principale limitation de cette étude est que les calculs sont effectués à partir de données transitoires, le temps d'immersion maximum étant de 30 secondes.

Les résultats de la modélisation effectuée par Stone et Thomas³⁷ ne mettent pas clairement en évidence de relation entre la résistance thermique interfaciale et la cristallisation. Par contre, ils montrent que la conductivité thermique effective est plus faible lorsque la couche de laitier est cristalline. Les observations microstructurales semblent indiquer que cette réduction serait liée à la présence de pores au centre de l'échantillon. La formation de bulles de gaz peut paraître assez surprenante dans la mesure où les poudres subissent un traitement thermique préalable à 1100°C pendant 8 heures, ce qui élimine vraisemblablement le carbone et les constituants volatils de la poudre. La procédure expérimentale utilisée pour solidifier le flux consiste à verser le liquide entre les deux plaques métalliques (montage à positionnement vertical).³⁷ Il est donc possible que cela conduise à emprisonner de l'air qui pourrait être à l'origine de la formation de ces pores.

Un modèle plus complexe de modélisation du transfert de chaleur a été développé par Yamauchi et al. en utilisant une méthode "sandwich" à positionnement horizontal.³⁸ A partir des mesures de quantité totale de chaleur échangée et connaissant l'épaisseur du laitier, la résistance totale R_{TOT} peut être calculée pour différentes épaisseurs. La résistance interfaciale R_{INT} est alors déterminée comme étant la résistance totale correspondant à une épaisseur nulle. Il est également possible, avec ce modèle, de calculer les conductivités thermiques par conduction et par radiation, et d'observer l'influence de la cristallisation sur ces valeurs. Les résultats obtenus supportent deux des hypothèses formulées précédemment. La première est que la conductivité thermique par radiation chute lorsque la cristallisation se produit. La conductivité thermique par radiation calculée représentait 20% de la conductivité thermique totale. La seconde hypothèse est qu'il y a bien une résistance thermique à l'interface. Cette résistance n'est cependant pas corrélée à la cristallisation. La principale limitation de ce modèle est la

manière de calculer la résistance interfaciale. En effet, l'extrapolation de la résistance totale pour une épaisseur nulle suppose que R_{INT} est indépendante de l'épaisseur. Or si cette résistance est liée au phénomène de cristallisation, l'épaisseur doit affecter la valeur de R_{INT} . La seconde limitation est que les poudres utilisées sont décarburées avant l'expérience. Cette limitation a déjà été discutée auparavant.

Le modèle le plus complet de transfert de chaleur a été développé par Cho et al.^{17,98,113} Ce modèle s'appuie sur des mesures de propriétés optiques,¹¹³ des résultats obtenus avec une méthode de simulation (méthode "sandwich"),¹⁷ et des mesures effectuées par microscopie à effet de champ.⁹⁸ Le modèle utilise une stratification à deux couches qui sont respectivement nommées couche fondue et couche cristalline. La température de transition entre ces deux couches est définie comme la température de cristallisation déterminée par microscopie à effet de champ.⁹⁸ Deux poudres différentes, MC2 et LC2, utilisées respectivement pour la coulée des nuances d'acier moyen et bas carbone ont été étudiées. Celles-ci ont des tendances cristallines différentes qui se traduisent par des stratifications différentes (épaisseur relative de la couche cristalline plus importante dans le cas de MC2). Le résultat majeur obtenu avec cette modélisation est que la résistance totale du film de laitier R_{FLUX} (résistance prenant en compte R_{RAD} et R_{COND} pour les deux couches) ne varie pas avec la nature du laitier. Cette résistance augmente par ailleurs avec l'épaisseur totale du film. Par contre, la résistance interfaciale pour les deux poudres est très différente, la poudre la plus cristalline ayant la valeur de R_{INT} la plus élevée. La figure 2.32 présente les résultats obtenus par Cho et al. pour les calculs de R_{FLUX} et R_{INT} en fonction de l'épaisseur totale.¹⁷ Pour une même épaisseur solidifiée, on constate effectivement que R_{FLUX} varie très peu entre MC2 et LC2. Comme la résistance totale est plus élevée pour MC2, et que cette résistance est la somme de R_{FLUX} et de R_{INT} , cela implique donc que la résistance interfaciale est plus élevée pour MC2. La différence de résistance interfaciale est attribuée à une différence de comportement cristallin. Des mesures de vitesse de croissance cristalline par microscopie à effet de champ ont montré que la poudre ayant la résistance interfaciale la plus élevée cristallisait plus rapidement que l'autre.⁹⁸

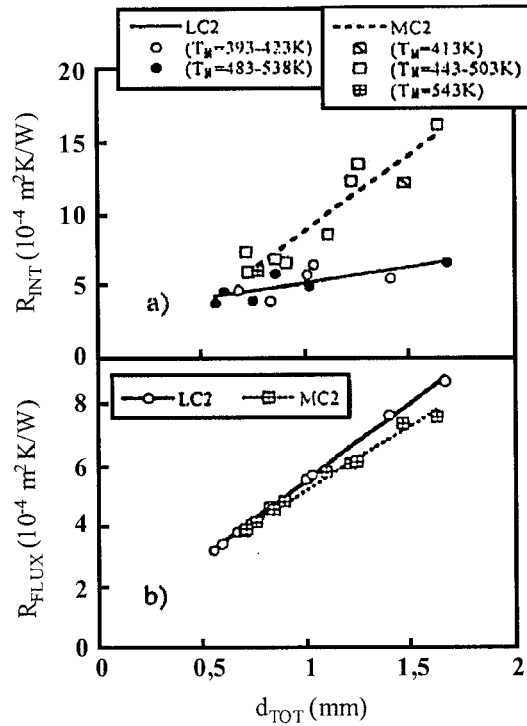


Figure 2.32 : Évolution de R_{FLUX} et de R_{INT} en fonction de l'épaisseur totale du film de laitier.¹⁷

Les limitations du modèle de Cho et al. sont d'ordre expérimental. En effet, comme dans le cas du modèle de Yamauchi et al.,³⁸ les poudres sont décarburées au préalable. Il est assez surprenant également que la stratification des échantillons n'ait pas été directement observée. En effet, la stratification à deux couches est une hypothèse de départ du modèle. Les épaisseurs sont déterminées par un micromètre couplé à un profilomètre. Enfin les mesures ne sont pas effectuées au bout du même intervalle de temps pour les deux poudres (2-5 min pour la poudre la plus cristalline contre 5-10 min pour la poudre la moins cristalline). Une dernière limitation du modèle est que les propriétés optiques utilisées pour calculer les contributions de la radiation sont déterminées sur des échantillons solidifiés dans des conditions différentes. Les valeurs de réflectivité sont mesurées sur des échantillons cristallins obtenus après un traitement

thermique de 1h à 800°C. Malgré ces limitations, le modèle de calcul du transfert de chaleur de Cho et al.¹⁷ reste le plus complet et le plus précis.

Tsutsumi et al. attribuent les différences de résistance thermique R_{INT} à une influence directe de la rugosité des cristaux.¹¹¹ En effet, les mesures de rugosité effectuées montrent bien que les phases cristallines ont une rugosité de surface supérieure aux phases vitreuses. En effectuant un calcul de la résistance interfaciale à partir de données provenant d'études antérieures, Tsutsumi et al. ont pu établir la dimension moyenne du gap entre le laitier solide et la paroi du moule. Ils obtiennent une épaisseur de 37 μm . Or, la rugosité déterminée pour les phases cristallines de cette poudre était d'environ 35 μm . La corrélation obtenue semble bien montrer que la rugosité de surface est à l'origine de la résistance interfaciale R_{INT} . Néanmoins, des résultats obtenus par Cho et al. sur quatre poudres différentes contredisent les conclusions de l'étude précédente et appuient l'hypothèse que R_{INT} dépend avant tout de la contraction durant la cristallisation et que cette dernière est reliée à la vitesse de croissance des phases cristallines.¹¹⁴ Des mesures de rugosité, de contraction lors de la cristallisation (avec une méthode de trempe), et de résistance interfaciale montrent en effet une bonne corrélation entre la résistance interfaciale et la contraction mais pas de corrélation avec la rugosité des phases cristallines.

2.4 Les défauts de coulée

2.4.1 Fissuration longitudinale

Au cours de la coulée, plusieurs types de fissure sont susceptibles d'apparaître, soit à la surface, soit au cœur du produit solidifié (Figure 2.33).⁵ On s'intéresse ici plus particulièrement aux fissures longitudinales (fissures 7 et 8 sur la figure). La fissuration longitudinale affecte plus particulièrement les aciers moyen carbone (0,09-0,16% C), comme le montre la figure 2.34 qui présente l'évolution de l'indice de fissuration (rapport entre la longueur totale des fissures et la longueur coulée) en fonction de la teneur en carbone de l'acier.¹¹⁵

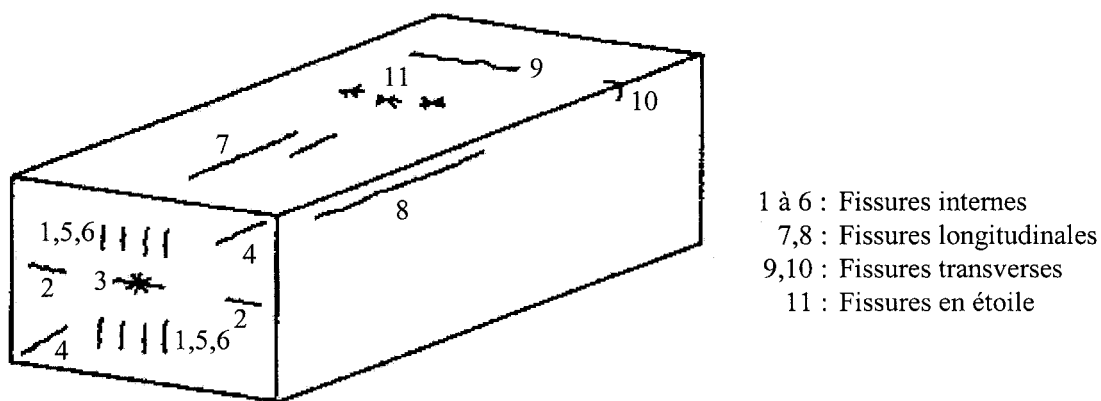


Figure 2.33 : Fissures pouvant apparaître lors de la coulée continue.⁵

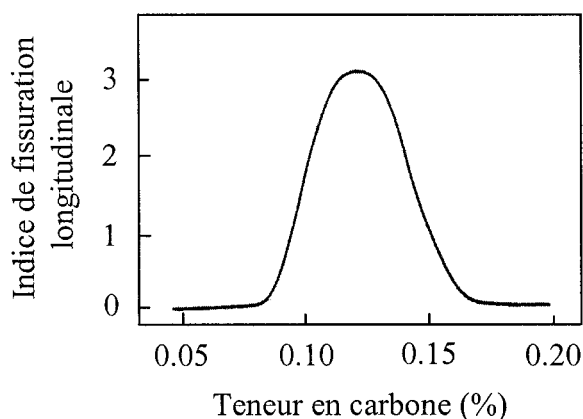


Figure 2.34 : Évolution de l'indice de fissuration longitudinale en fonction de la teneur en carbone de l'acier.¹¹⁵

2.4.1.1 Mécanisme de la fissuration

L'apparition des fissures est liée à la transformation péritectique $\delta \rightarrow \gamma$. Cette transformation s'accompagne d'une contraction linéaire de 0,38 % et provoque la formation d'un gap entre la paroi du moule et la surface de l'acier. Elle aboutit à une irrégularité de l'épaisseur de la croûte d'acier solidifiée. Le mécanisme de formation de ce gap a été décrit par Takeuchi et Brimacombe.¹¹⁶ Dans un premier temps, on considère que la croûte d'acier nouvellement formée est en contact avec la paroi du moule. À cet

instant, la vitesse de refroidissement de la surface est très élevée et la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ se produit. L'intérieur de la croûte se trouvant à une température supérieure, reste inaltéré. La surface va donc subir une contraction plus élevée, ce qui va amener une déformation de la croûte vers l'intérieur et la formation d'un gap entre la surface et la paroi du moule. Le transfert de chaleur se trouve alors diminué puisque le gap agit comme une résistance thermique. Cette réduction locale du transfert de chaleur provoque une diminution de l'épaisseur solidifiée, ainsi qu'un réchauffement de la surface de la croûte d'acier. La résistance mécanique se trouvant diminuée en raison de l'élévation de température, la pression ferrostatique peut repousser la croûte vers la paroi du moule. Cette séquence se répète continuellement au fur et à mesure que le produit solidifié descend dans le moule. La figure 2.35 présente schématiquement la formation du gap et les irrégularités d'épaisseurs qui en résultent.¹¹⁶ Les lignes pointillées représentent les formes originales du gap et de la croûte d'acier.

Lors de la solidification des nuances d'acier moyen carbone, on va donc obtenir une croûte d'acier dont l'épaisseur est irrégulière. La formation d'un gap et les différences d'épaisseurs provoquent l'apparition de contraintes qui peuvent conduire à la fissuration.⁵ Lorsque la surface de la croûte se réchauffe, elle peut atteindre des températures qui correspondent à un domaine de faible ductilité de l'acier.⁵ La fissuration peut alors se produire lorsque la pression ferrostatique repousse la croûte vers la paroi du moule.

Au vu du mécanisme de fissuration, il apparaît de façon claire que le transfert de chaleur joue un rôle primordial au niveau de la fissuration longitudinale. En effet, lorsque le transfert de chaleur est élevé, la contraction de la croûte solidifiée est plus forte et on obtient des différences d'épaisseurs plus importantes. Les contraintes générées à la surface du brin d'acier seront alors plus fortes.

L'uniformité du transfert de chaleur est également un facteur à prendre en compte. En effet, les variations du transfert de chaleur vont entraîner elles aussi des différences d'épaisseur solidifiée qui s'ajoutent aux différences provoquées par la transformation péritectique. Cela conduit à une aggravation en termes de fissuration. La figure 2.36

montre l'influence de l'uniformité du transfert de chaleur sur la fissuration.⁸ L'uniformité du transfert de chaleur est représentée ici par les variations de la température du moule en fonction du temps. Pour éviter la fissuration longitudinale, il faut donc réduire l'intensité du transfert de chaleur et maintenir un niveau de transfert de chaleur le plus uniforme possible.

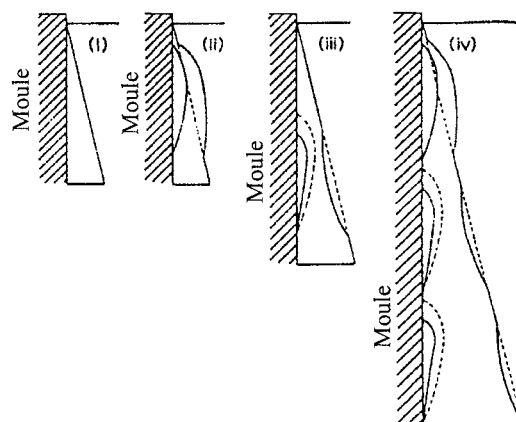


Figure 2.35 : Représentation schématisée de la formation du gap et de la solidification irrégulière de la croûte d'acier.

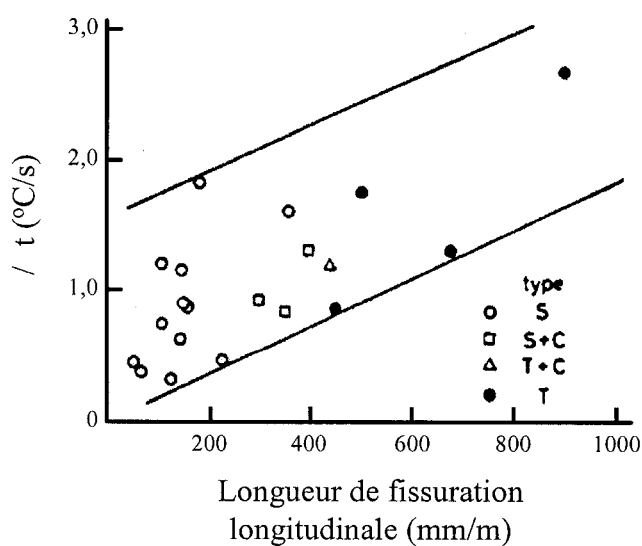


Figure 2.36 : Influence de l'uniformité du transfert de chaleur sur la fissuration.⁸

2.4.1.2 Influence des paramètres de coulée

Les paramètres de coulée, en particulier la vitesse de coulée, affectent le transfert de chaleur. Il est possible de relier la sévérité de la fissuration à la vitesse et aux variations de vitesse de coulée.^{1,6} Lorsque la vitesse augmente, le transfert de chaleur augmente et le risque de fissuration est plus élevé. La vitesse affecte également l'infiltration du liquide et donc la formation des couches de laitier solide et liquide dans le gap. Lorsque la vitesse de coulée augmente, l'infiltration diminue et la formation des couches de laitier peut être perturbée, ce qui peut entraîner une augmentation de la fissuration. Les variations de vitesse sont également néfastes car elles provoquent une fluctuation du transfert de chaleur. Les nuances d'acier moyen carbone sont généralement coulées à des vitesses plus faibles que les autres nuances.

La surchauffe de l'acier influence également le niveau de transfert de chaleur. Lorsque la surchauffe augmente, le transfert de chaleur augmente. La fissuration augmente donc également.⁵ Les variations de niveau d'acier peuvent aussi jouer sur la fissuration.¹⁰ Lorsque le niveau d'acier varie, l'infiltration du flux liquide et donc l'uniformité du transfert de chaleur peuvent être perturbées.

Enfin, il faut noter que les propriétés du moule de coulée lui-même peuvent affecter le niveau de transfert de chaleur. Il est possible de réduire l'intensité du transfert de chaleur en modifiant la surface du moule, en utilisant par exemple un revêtement de faible conductivité thermique.^{6,36}

2.4.1.3 Influence des poudres de coulée

La solidification du flux liquide à l'intérieur du gap a un très fort impact sur le niveau de transfert de chaleur. Lorsque la température de solidification augmente, l'intensité du transfert de chaleur diminue car l'épaisseur de la couche solide devient plus importante. Lorsque la couche solide est cristalline, le transfert de chaleur diminue également et le risque de fissuration est moins élevé comme le montre la figure 2.37 qui présente l'évolution de l'indice de fissuration en fonction de la température de cristallisation.²⁰ Comme il a déjà été signalé, il n'est pas possible d'assimiler directement

la température de cristallisation à la tendance cristalline. Les relations établies entre T_c et les défauts de surface tendent donc uniquement à démontrer que la cristallisation intervient bien au niveau de ces phénomènes, mais cela n'implique pas une corrélation directe avec la tendance cristalline. Néanmoins, il apparaît que la cristallisation entraîne une réduction du transfert de chaleur qui peut s'avérer bénéfique pour limiter l'apparition des fissures. En termes de solidification, pour diminuer la fissuration des nuances d'acier moyen carbone, on cherchera à utiliser une poudre qui va produire une couche de laitier solide épaisse et très cristalline, ce qui conduira à la formation d'une croûte solidifiée fine et uniforme en épaisseur.^{23,24}

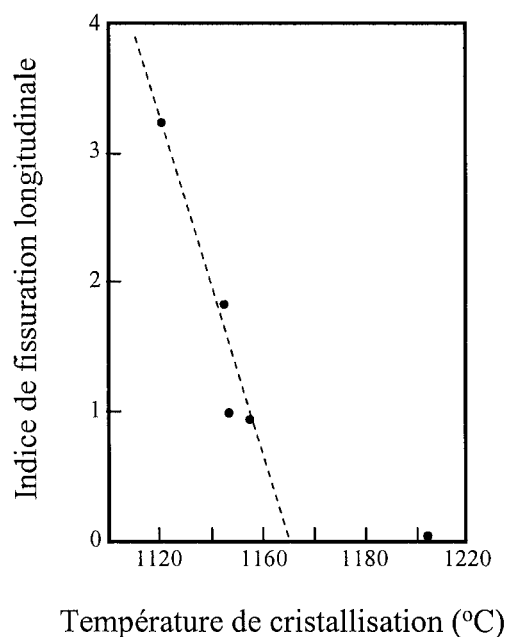


Figure 2.37 : Relation entre la fissuration et la température de cristallisation.²⁰

La formation d'une couche solide stable et uniforme est importante car elle permet d'obtenir une faible variabilité du transfert de chaleur. Ceci est lié au processus d'infiltration et par conséquent à la fusion de la poudre sur le dessus du moule. On peut donc considérer qu'un taux de fusion stable va favoriser une bonne uniformité du transfert de chaleur.

2.4.2 Défauts de lubrification et percée d'acier

Les défauts de lubrification sont dus à un niveau de friction trop élevé dans le moule de coulée. Lorsque la friction devient vraiment trop importante, une percée d'acier peut se produire. La percée est provoquée par le collage et la déchirure de la croûte solidifiée, d'où un déversement d'acier liquide.

2.4.2.1 Mécanisme de la percée

La figure 2.38 présente la séquence d'événements qui conduit à une percée par collage.¹⁵ Au niveau du ménisque, la croûte solidifiée nouvellement formée colle après la paroi du moule et se déchire. L'acier liquide pénètre alors par l'ouverture et solidifie contre la paroi du moule pour former une nouvelle croûte qui va se déchirer à son tour. Cette séquence se répète sur toute la longueur du moule jusqu'au déversement de l'acier. Si la peau se consolide suffisamment dans le moule pour que la déchirure ne se propage pas, on peut observer un gonflement de la surface du produit après solidification. En effet, la croûte solidifiée ayant une épaisseur plus faible au niveau où la déchirure s'est produite, sa résistance mécanique est moindre, et la pression ferrostatique la déforme.

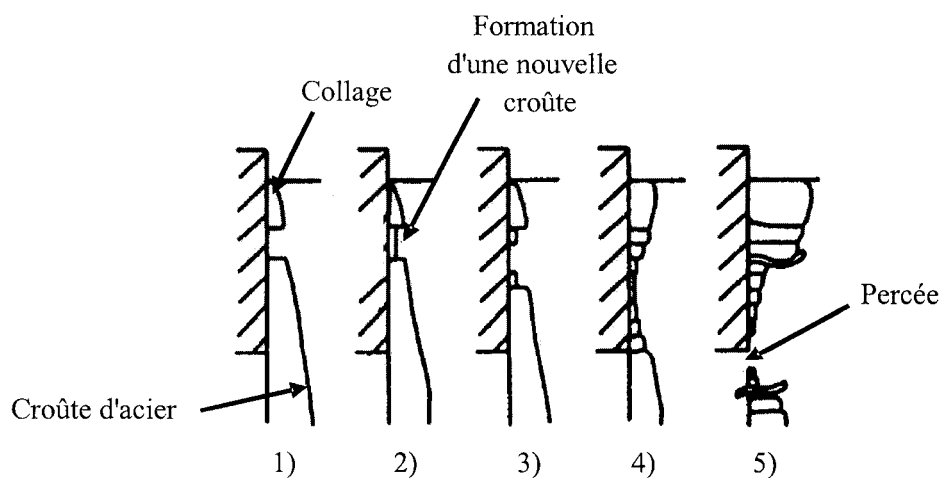


Figure 2.38 : Mécanisme de la percée par collage.¹⁵

La lubrification dans le moule joue un rôle crucial dans la probabilité qu'une percée se produise. De même, les propriétés mécaniques de l'acier interviennent puisque la percée implique une rupture de la croûte solidifiée. Les nuances d'acier haut carbone sont plus sensibles aux percées en raison de leur plus faible résistance mécanique. Diminuer le niveau de friction et augmenter la résistance mécanique de la croûte solidifiée vont être les deux principaux moyens d'éviter les défauts de lubrification et les percées d'acier.

2.4.2.2 Influence des paramètres de coulée

Les paramètres de coulée agissent sur l'infiltration du liquide et donc sur le niveau de friction. Les percées d'acier sont plus susceptibles de survenir lorsque la vitesse de coulée augmente ou lorsque la fréquence des oscillations augmente.¹ Les variations importantes de vitesse favorisent également les percées car elles conduisent à une infiltration irrégulière du liquide.¹⁰

2.4.2.3 Influence des poudres de coulée

La friction dans le moule est liée aux épaisseurs relatives des couches liquide et de solide ainsi qu'aux propriétés de ces couches (viscosité du liquide, nature du solide). La lubrification est également liée à l'infiltration du liquide.

Lorsque la viscosité augmente, l'infiltration diminue et donc des défauts de lubrification sont plus susceptibles de se former. L'infiltration diminue également lorsque le taux de fusion n'est pas suffisant. Lorsque l'épaisseur de liquide sur le dessus du moule devient très faible, il peut même y avoir infiltration de particules solides, principalement de carbone, ce qui conduit à la formation de défauts. La stabilité du taux de fusion est également importante pour assurer une alimentation constante en liquide.^{1,10}

Lorsque la température de solidification du flux liquide augmente, le risque de percée augmente. De même, lorsque la couche solide est très cristalline (tendance

cristalline forte), on constate une augmentation du nombre de percées, comme le montre la figure 2.39.¹⁴ On peut d'ailleurs, dans certains cas, mettre en évidence la présence de laitier cristallin au niveau de la surface de rupture après une percée d'acier.^{14,15} L'indice de cristallisation présenté à la figure 2.39 a été établi en considérant l'aire relative de la fraction opaque des échantillons de laitiers après un traitement thermique de trempe.¹⁴ L'indice 3 correspondait à un laitier complètement opaque donc parfaitement cristallin. Cependant, il est reconnu que tous les laitiers sont opaques et que le degré d'opacité est une caractéristique difficile à évaluer. Même si les auteurs réfèrent à des études de diffraction des rayons X, le degré exact de cristallisation des régions considérées comme opaque n'est pas précisé.¹⁴ L'indice de cristallisation n'est donc pas clairement défini. Ceci montre néanmoins qu'il faut prendre en considération le pourcentage cristallin ou bien, comme le précisent Moore et al. en référence à cet indice, la recristallisation.¹⁵

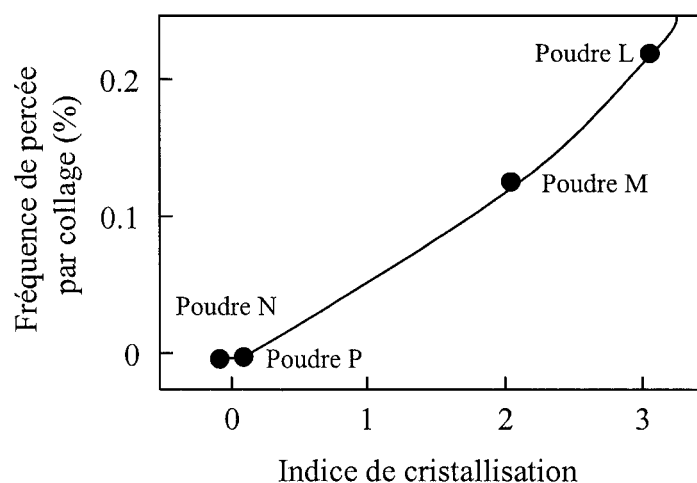


Figure 2.39 : Relation entre la fréquence des percées et la tendance cristalline.

Lorsque la température de solidification diminue et que la couche solide est de nature vitreuse, on obtient une friction plus faible. De plus, le niveau de transfert de chaleur étant plus élevé, l'épaisseur de la croûte solidifiée augmente et la résistance mécanique devient donc plus importante. Le risque de percée diminue d'autant. Pour la coulée des nuances d'acier haut carbone, afin de prévenir les percées, il est recommandé

d'utiliser des poudres de coulée qui vont produire une fine couche solide vitreuse, ce qui conduira à la formation d'une croûte solidifiée épaisse et résistante, tout en améliorant la lubrification.²²⁻²⁴

2.4.3 Marques d'oscillations et fissures transverses

Comme leur nom l'indique, les marques d'oscillations sont produites par les mouvements périodiques du moule de coulée. Ces marques ne constituent pas des défauts graves sauf lorsque leur profondeur devient trop importante. Elles peuvent alors servir de sites d'initiation de fissures transverses (fissures 9 et 10 sur la figure 2.33).^{117,118}

2.4.3.1 Mécanisme de formation des marques d'oscillation

Les marques sont formées par les mouvements du ménisque pendant les oscillations du moule (Figure 2.40)⁵⁴ et sont liées au processus d'infiltration du flux liquide.

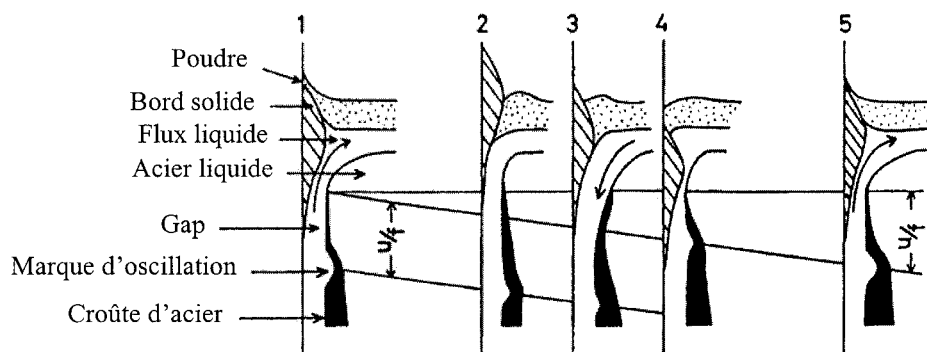


Figure 2.40 : Mécanisme de formation des marques d'oscillations.⁵⁴

A l'étape 1, le moule est dans sa phase ascendante. Pendant cette phase, le liquide est susceptible d'être rejeté à l'extérieur du gap. L'étape 2 correspond au moment où la différence de vitesse entre le brin d'acier et le moule est nulle (mouvement descendant). Lorsque la vitesse du moule dépasse la vitesse de coulée (étape 3), le liquide est aspiré dans le gap. L'extrémité du ménisque se déforme sous l'effet de la pression du liquide. À

l'étape 4, le ménisque est repoussé contre la paroi du moule par la pression ferrostatique et la marque d'oscillation est formée. Le moule amorce sa phase montante qui se poursuit pendant l'étape 5 qui est la même que l'étape 1.

Un autre mécanisme possible pour la formation des marques d'oscillations est le possible débordement du ménisque par l'acier liquide et re-fusion partielle de la croûte initiale.^{62,119} Dans ce cas, on obtient en plus de la marque un défaut sous-cutané en forme de crochet. Suivant la résistance mécanique du ménisque, l'un ou l'autre des mécanismes de formation des marques sera prépondérant.¹¹⁹ Lorsque la résistance mécanique est élevée, la pression ferrostatique ne peut repousser le ménisque contre la paroi. Le mécanisme par débordement est alors prépondérant.

Les marques d'oscillations peuvent aboutir à la formation de fissures transverses.^{117,118} En effet, au bas des marques, on a formation d'un gap, ce qui amène un retard à la solidification et donc une épaisseur locale solidifiée plus faible. Lorsque le brin d'acier est courbé dans l'arc de coulée (zone de refroidissement secondaire), des contraintes peuvent apparaître et conduire à la fissuration, d'autant plus que la température de surface peut correspondre à un domaine de mauvaise ductilité de l'acier (700-900°C).⁵ Le contrôle de la profondeur des marques d'oscillations est donc important.

2.4.3.2 Influence des paramètres de coulée

Selon le mécanisme décrit précédemment, l'espacement entre deux marques d'oscillations, l , est donné par le rapport entre la vitesse de coulée, V_c , et la fréquence d'oscillations, f :

$$l = \frac{V_c}{f} \quad (2.19)$$

L'espacement entre deux marques diminue donc lorsque la vitesse de coulée diminue, ou lorsque la fréquence d'oscillation augmente.

La courbure du ménisque se produit pendant l'infiltration du liquide c'est-à-dire pendant le stripage négatif. Le temps de stripage négatif influence donc la profondeur des marques. Lorsque t_N augmente, la profondeur augmente également (figure 2.41).^{8,120} Le temps de stripage négatif dépend des paramètres de coulée. Pour réduire cette durée, on peut utiliser un mode d'oscillations à haute fréquence et à faible amplitude. Il existe cependant une limite car lorsque la fréquence est augmentée, l'infiltration du liquide diminue. En conséquence, on augmente le niveau de friction.

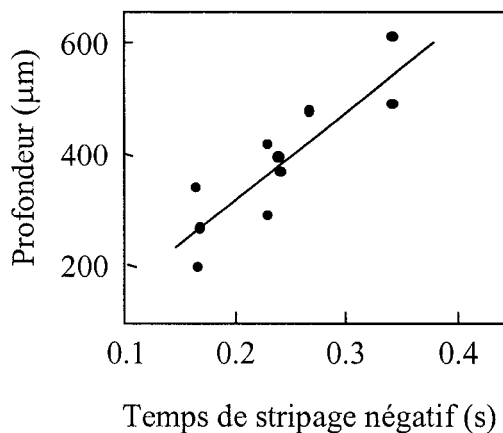


Figure 2.41 : Relation entre le temps de stripage négatif et la profondeur des marques d'oscillations.⁸

2.4.3.3 Influence des poudres de coulée

La courbure initiale du ménisque est due à la pression générée par le liquide pendant l'infiltration. Or, cette pression dépend de la viscosité du liquide comme le montrent les modèles d'infiltration.^{62,63} Les marques d'oscillations auront tendance à être plus profondes lorsque le liquide sera plus visqueux.

La profondeur des marques d'oscillations a pu également être corrélée à l'épaisseur de la couche liquide sur le dessus du moule.¹²¹ Lorsque l'épaisseur de cette couche augmentait, la profondeur des marques devenait plus importante. La hauteur de liquide peut donc modifier la pression qui s'exerce sur le ménisque lors de l'infiltration. Ce

résultat est intéressant car il supporte le fait que l'épaisseur de la couche de liquide joue un rôle au niveau de l'infiltration.

2.4.4 Les inclusions

On peut distinguer plusieurs types d'inclusions. Il y a tout d'abord les inclusions qui proviennent du procédé métallurgique lui-même, en particulier les inclusions d'alumine provenant de la désoxydation de l'acier à l'aluminium. Ces inclusions peuvent également provenir de l'érosion des réfractaires, notamment de la buse submergée. Les inclusions peuvent provenir ensuite de la poudre ou du flux liquide (piégeage). Enfin des bulles de gaz peuvent être emprisonnées dans la croûte solidifiée (piqûres).

2.4.4.1 Inclusions provenant du procédé métallurgique

Le flux liquide doit être à même de dissoudre les inclusions contenues dans l'acier liquide. Deux processus sont mis en jeu, le transfert à l'interface acier liquide/flux liquide, et la dissolution. Bien entendu, il faut dans un premier temps que les inclusions présentes dans l'acier liquide atteignent l'interface.

Le transfert des inclusions dépend des propriétés de l'interface entre l'acier liquide et le flux liquide donc de la tension interfaciale de ce dernier. Une étude menée sur les inclusions d'alumine a montré que l'angle de contact entre une particule et le métal liquide en présence de scorie liquide était toujours supérieur à 90 degrés.¹²² Le transfert des particules est donc favorisé. Le processus important est donc la dissolution des inclusions par le flux liquide. Si cette dissolution ne se fait pas, les particules solides peuvent être entraînées dans le gap au risque de provoquer l'apparition de défauts de surface.¹²³

La composition chimique des poudres de coulée est le premier facteur à considérer pour la dissolution des particules d'alumine.¹²⁴ La dissolution est plus rapide lorsque la viscosité est faible, lorsque la teneur en fluorures est élevée, lorsque la basicité C/S est élevée et lorsque la teneur initiale en alumine de la poudre est faible. Il est possible

également d'établir une relation entre la capacité d'absorption de l'alumine et l'indice de basicité B_i .⁵³ L'absorption est plus importante lorsque le flux liquide a une valeur de B_i élevée. Certaines études ont montré que le processus de dissolution était contrôlé par la diffusion, et qu'il était possible de relier la vitesse de dissolution à la viscosité du flux liquide.¹²⁴ Les effets de la composition chimique décrits précédemment peuvent en effet être interprétés en termes de viscosité du flux liquide (η diminue lorsque % F augmente, ou lorsque C/S augmente).

L'absorption d'alumine accroît la viscosité du flux liquide mais surtout elle entraîne des modifications au niveau de la cristallisation.¹²⁵ Elle réduit en effet la tendance cristalline. Cette influence est attribuable à l'effet formateur de réseau de l'alumine. Pour éviter l'influence d'une quantité donnée d'alumine absorbée, il est nécessaire d'avoir un plus grand volume de liquide afin de la diluer le plus possible. Ceci peut se faire en augmentant le taux de fusion de la poudre.⁵⁴

Enfin, il faut noter que la capacité d'absorption d'alumine va avoir une contrepartie inévitable, la corrosion de la buse submergée.¹²⁴

2.4.4.2 Piégeage de poudre ou de flux liquide

La poudre brute ou le flux liquide peuvent être tous les deux piégés. Deux mécanismes principaux sont habituellement mis en avant pour expliquer le piégeage de poudre ou de flux liquide : la formation d'un vortex à proximité de la buse submergée (la formation du vortex est lié à l'injection d'argon), l'entraînement de flux liquide résultant de la vitesse d'écoulement élevée de l'acier à l'interface flux liquide/acier liquide (Figure 2.42).⁷¹

Le piégeage dépend principalement des paramètres opératoires, en particulier de ceux qui influencent la trajectoire du jet d'acier.^{24,71,126} Dans le cas du piégeage de flux liquide selon le second mécanisme (entraînement), les deux propriétés importantes au niveau du flux liquide sont la viscosité et la tension interfaciale. En effet, l'entraînement de flux liquide fait intervenir un mécanisme de cisaillement. Il est nécessaire que l'acier liquide exerce une certaine force de cisaillement au niveau de l'interface pour piéger le

flux liquide. Le piégeage peut être réduit en augmentant la viscosité²⁴ ou la tension interfaciale.¹²⁷ Lorsque l'une de ces deux caractéristiques augmente, la force que doit exercer l'acier liquide au niveau de l'interface augmente aussi.

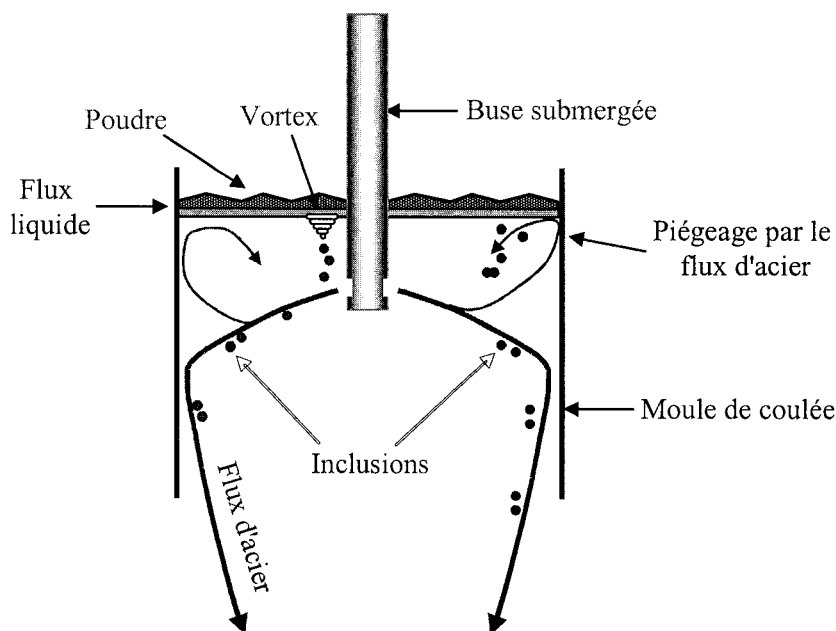


Figure 2.42 : Mécanismes de piégeage de poudre de coulée ou de flux liquide.⁷¹

L'étude de la relation entre les propriétés physico-chimiques des poudres et la propreté inclusionnaire des aciers sort du cadre de la présente étude. Néanmoins, il est important de préciser que la sélection des poudres de coulée doit être faite en tenant compte de ce type de défaut. A ce titre, la viscosité du flux liquide peut être importante à considérer.

2.5 Évaluation de la performance des poudres

Le comportement des poudres affecte de façon importante la qualité de surface des produits coulés. L'évaluation de la performance d'une poudre consiste à prévoir, à partir de propriétés physico-chimiques, son comportement et la manière dont elle va assurer ces différentes fonctions. Le choix d'une propriété particulière ou d'un facteur particulier

se fait en fonction de l'analyse que l'on fait des phénomènes qui se déroulent pendant la coulée continue.

La viscosité apparaît comme une propriété particulièrement importante au niveau du comportement des poudres de coulée. En effet, plusieurs phénomènes semblent dépendre en grande partie de la viscosité : l'infiltration du liquide (qui fait intervenir les propriétés d'écoulement), la lubrification (qui est reliée au cisaillement de la couche liquide dans le gap), le transfert de chaleur (qui dépend de l'épaisseur des couches solide et liquide). L'évaluation de la performance des poudres a donc été principalement axée vers la recherche de relations faisant intervenir cette caractéristique particulière.

Deux relations empiriques utilisant la viscosité à 1300°C ont pu être établies respectivement par Ogibayashi et al.²⁸ et par Wolf²⁹. Ces deux relations sont basées sur des observations empiriques de la consommation de flux liquide, de l'intensité et des fluctuations du transfert de chaleur, ainsi que de l'intensité de la friction dans le moule. En considérant respectivement les produits ηV_c ²⁸ et ηV_c^2 ²⁹, les auteurs ont pu mettre en évidence l'existence d'un intervalle optimal comme le montrent les figures 2.43 et 2.44. Cet intervalle correspondrait à des conditions idéales d'infiltration du flux liquide dans le gap, ce qui permettrait d'obtenir une bonne lubrification et un bon contrôle du transfert de chaleur. L'intervalle de performance des poudres de coulée peut donc être défini respectivement au moyen des deux relations suivantes :

$$\eta V_c = 2,5 \pm 1 \quad (\text{Ogibayashi et al.}^{28}) \quad (2.19)$$

$$\eta V_c^2 = 5 \quad (\text{Wolf}^{29}) \quad (2.20)$$

où η est exprimée en poises (dPa.s) et V_c en m/min.

Ces deux équations peuvent également être mises sous la forme de relations définissant le taux de consommation optimal Q'_s en fonction de la viscosité et de la vitesse de coulée:

$$Q'_s = 0,6 / \eta V_c \quad (\text{Ogibayashi et al.}^{28}) \quad (2.21)$$

$$Q'_s = 0.7 / \eta^{0.5} V_c \quad (\text{Wolf}^{29}) \quad (2.22)$$

Bien que ces relations soient simples à utiliser et qu'elles soient vérifiables dans certains cas, elles se heurtent à plusieurs difficultés importantes qui ont été exposées à plusieurs reprises au cours du présent chapitre.

La viscosité est une propriété difficilement accessible expérimentalement. Les erreurs expérimentales de mesure peuvent atteindre jusqu'à 25%.³¹ Les modèles empiriques permettant le calcul de la viscosité à partir de la composition chimique ne permettent pas non plus d'obtenir des valeurs fiables.²⁶ Dans ces conditions, on ne peut envisager de considérer les paramètres ηV_c ou ηV_c^2 comme parfaitement fiables.

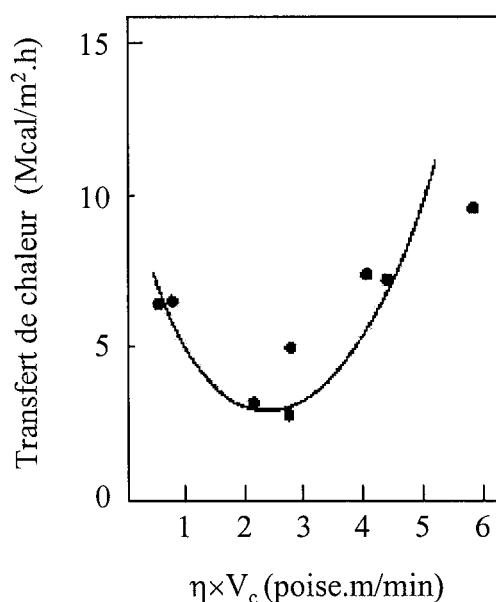


Figure 2.43 : Évolution du transfert de chaleur en fonction du paramètre ηV_c .²⁸

Les problèmes liés à la détermination, expérimentale ou par le calcul, de la viscosité ne constituent pas le point majeur qui amène à réfuter l'utilisation de l'un ou l'autre de ces paramètres pour caractériser le comportement et la performance des poudres de coulée. En fait, l'argument principal est que l'on ne peut justifier le choix de la température de 1300°C comme température de référence. Si l'on considère le

processus d'infiltration, il apparaît clairement que la température de 1300°C n'a pas de signification physique, la température du ménisque étant supérieure. Il n'est d'ailleurs pas certain que la viscosité soit la propriété principale à considérer lorsqu'il s'agit de caractériser l'infiltration. Il n'est pas question de nier que la viscosité puisse avoir une influence sur la quantité de liquide qui pénètre à l'intérieur du gap, mais simplement d'affirmer qu'il ne faut pas négliger l'influence d'autres facteurs, en particulier celle de la hauteur de liquide sur le dessus du moule. Cette hauteur pourrait s'avérer être un facteur

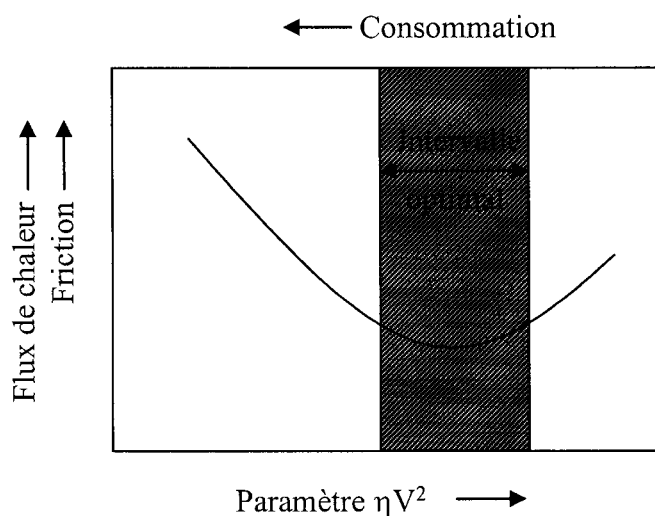


Figure 2.44 : Intervalle optimal pour la friction et le flux de chaleur en fonction du paramètre $\eta V_c^{2,29}$.

plus représentatif de la capacité d'infiltration du liquide que la viscosité. En effet, on peut considérer qu'à la température du ménisque, la viscosité des flux liquides est faible. La résistance qu'oppose le liquide à l'écoulement varie bien entendu avec la viscosité, mais cette résistance est faible. La hauteur de liquide quant à elle va représenter à la fois la possibilité d'infiltration (pression générée à l'entrée du gap) et la stabilité de l'infiltration (réserve de liquide). Même lorsque la valeur de la viscosité est adéquate pour que l'infiltration soit favorisée, si la poudre ne produit pas une quantité de liquide insuffisante, la hauteur de liquide sera faible et l'infiltration ne sera pas possible. La

fusion de la poudre est donc le facteur qu'il faut considérer en premier lieu. On pourrait pousser le raisonnement jusqu'à considérer que quelque soit la valeur de la viscosité, il est possible, en modifiant la hauteur de liquide et donc la pression à l'entrée du gap, d'obtenir des conditions d'infiltration stables. Si la viscosité est très élevée (infiltration difficile), il suffirait de faire en sorte que la hauteur de liquide sur le dessus du moule soit importante pour que l'infiltration se fasse normalement.

La viscosité à 1300°C ne permet pas de rendre compte de la complexité des phénomènes qui se produisent à l'intérieur du gap. En particulier, elle ne permet pas de prévoir de façon sûre la température de solidification ni la tendance cristalline. Or, ces deux caractéristiques ont une très forte influence sur les fonctions de lubrification et de transfert de chaleur. Il est vrai que la température de 1300°C peut correspondre à la température de la surface de la croûte solidifiée. La viscosité à cette température pourrait être utilisée pour caractériser le cisaillement qui est transmis au brin d'acier par l'intermédiaire de la couche de flux liquide et donc la lubrification. On ne peut cependant négliger le fait qu'un gradient thermique très important existe dans le gap et que la viscosité évolue. Dans ces conditions, l'utilisation de la viscosité à une température unique n'est pas adéquate. Les relations ηV_c et ηV_c^2 ne peuvent donc être utilisées pour évaluer la performance des poudres de coulée. Il est vrai que ces relations sont vérifiées dans certains cas. On peut néanmoins trouver plusieurs exemples où la performance des poudres est satisfaisante, bien que ces critères ne soient pas satisfaits.

Pour tenter d'obtenir une meilleure évaluation de la performance des poudres, un modèle utilisant la température de solidification T_s a été développé.³⁰ Ce modèle évalue dans un premier temps le taux de consommation optimal de flux liquide à l'aide d'une relation empirique prenant en compte les dimensions du moule de coulée. La viscosité optimale à 1300°C est alors calculée au moyen de l'équation (2.22). En fonction de la nuance d'acier, d'autres relations empiriques reliant la viscosité à la température de solidification peuvent être utilisées. La performance de la poudre de coulée est alors définie par le couple (η à 1300°C, T_s). En utilisant respectivement le modèle de Iida⁷⁵ pour la viscosité et celui de Sridhar et al.⁹⁴ pour la température de solidification, il est

possible d'optimiser la composition chimique de la poudre de coulée. Le taux de fusion est également inclus dans ce modèle. Ce dernier est calculé à partir du taux de consommation optimal et utilisé ensuite pour définir la teneur en carbone de la poudre de coulée. L'approche adoptée ici peut sembler intéressante dans la mesure où elle fait intervenir d'autres caractéristiques liées à la fusion et à la solidification. Néanmoins, ces autres caractéristiques sont toutes déterminées en fonction de la viscosité qui demeure donc le paramètre central. D'autre part, la température de solidification est utilisée dans ce modèle pour représenter la tendance cristalline. Or, on ne peut affirmer avec certitude qu'il existe une relation entre T_s et la cristallisation, l'augmentation rapide de la viscosité pouvant être reliée à d'autres facteurs. Enfin, le taux de fusion est décrit dans ce modèle comme une caractéristique qui doit être ajustée en fonction du taux de consommation et non comme un facteur qui influence l'infiltration du flux liquide. Pour ces raisons, l'utilisation de ce modèle n'est pas souhaitable car elle peut conduire à une prévision incorrecte des phénomènes qui vont se dérouler au cours de la coulée continue.

Certaines autres approches consistent à utiliser les températures de fusion et de cristallisation des poudres. En général, elles sont effectuées pour résoudre des problèmes spécifiques et ne conduisent pas au développement de modèles pour évaluer le comportement et la performance des poudres. Les températures de fusion et de cristallisation sont susceptibles d'apporter des informations complémentaires pour comprendre le comportement des poudres. Elles ne peuvent pas, dans la plupart des cas, permettre de prévoir avec certitude ce comportement. La température de fusion des poudres de coulée n'est qu'un des facteurs qui affecte la production de liquide dans le moule. Quant aux températures de cristallisation, on ne peut affirmer qu'elles vont être représentatives de la tendance cristalline du flux liquide lorsque celui-ci va être refroidi très rapidement.

La solidification du flux liquide dans le gap constitue sans doute l'étape la plus importante du comportement des poudres de coulée. La couche solide et plus spécifiquement sa cristallinité ont une influence marquée sur le transfert de chaleur mais aussi sur la lubrification du brin d'acier. La fusion de la poudre, quant à elle, contrôle la

hauteur de la couche de flux liquide sur le dessus de l'acier et affecte ainsi le processus d'infiltration donc la lubrification.

Le taux de fusion et la tendance cristalline sont deux paramètres majeurs qui ont un impact sur la performance des poudres de coulée. Il apparaît donc essentiel, pour sélectionner une poudre, de disposer de techniques expérimentales pour mesurer ces deux caractéristiques. Le développement de telles techniques est l'objet principal du présent travail.

CHAPITRE 3 - VISCOSITÉ ET ANALYSE THERMIQUE DES POUDRES DE COULÉE

3.1 Introduction

La viscosité du flux liquide produit par la fusion de la poudre est considérée comme une propriété majeure qui affecte à la fois les phénomènes d'infiltration et de solidification à l'intérieur du gap,^{1,20,54,67} d'où la définition d'indices de performance basés sur cette caractéristique à 1300°C.²⁸⁻³⁰ Pour les raisons mentionnées précédemment, cette approche ne permet cependant pas de prévoir le comportement des poudres de façon complète et satisfaisante.

Cependant, l'estimation de la viscosité, même imprécise, peut aider à la comparaison des différents laitiers entre eux, et ainsi à mieux comprendre le comportement des poudres de coulée. La viscosité interviendrait entre autres dans le contrôle de certains défauts tels que les inclusions.^{24,124}

De nombreux modèles empiriques ont été proposés pour le calcul de la viscosité à une température donnée en fonction de la composition chimique. Suivant les cas, l'un ou l'autre de ces modèles donne les meilleurs résultats.^{26,27} Il est donc intéressant de calculer la viscosité au moyen de plusieurs modèles et de comparer les différentes valeurs entre elles. Ce calcul montrera aussi, sur un exemple pratique, en quoi l'utilisation de la viscosité pour caractériser le comportement des poudres peut être hasardeux.

La température de solidification T_s est une autre caractéristique importante reliée à la viscosité. Tout comme dans le cas de la viscosité, la détermination expérimentale de T_s et l'utilisation des modèles de calcul^{74,94} sont susceptibles de conduire à des valeurs erronées. D'autre part, la signification de la température de solidification en terme de cristallisation n'est pas parfaitement claire, bien qu'elle soit parfois nommée température de cristallisation et utilisée comme indice de la tendance cristalline des poudres.^{30,32}

Il existe plusieurs techniques expérimentales qui permettent de déterminer la température qui correspond à la transformation liquide $\rightarrow$ solide. La plus classique, mais aussi la plus simple à mettre en œuvre, est l'analyse thermique différentielle.^{33,35,95} Cette technique permet en plus de déterminer les intervalles de fusion (T_{solidus} et T_{liquidus}).³¹

Le présent chapitre rassemble les résultats des calculs de viscosité et de température de solidification effectués à partir de plusieurs modèles et ceux obtenus expérimentalement par analyse thermique différentielle. L'objectif est dans un premier temps de comparer ces différentes données entre elles ainsi qu'avec les caractéristiques des poudres fournies par les producteurs. Dans un deuxième temps, il est d'évaluer comment ces calculs et ces mesures peuvent être utilisés pour comprendre et prévoir le comportement des poudres en particulier en ce qui concerne la tendance cristalline. Cette évaluation permettra de voir quel intérêt peut présenter l'analyse thermique différentielle pour la caractérisation des poudres de coulée.

3.2 Viscosité des poudres de coulée

3.2.1 Calcul des viscosités à 1400°C

Les viscosités ont été calculées à la température de 1400°C à partir des 4 modèles les plus couramment utilisés.^{53,58,74,75} Ces modèles ont été décrits en détail au paragraphe 2.2.2.4c. La température de 1400°C a été choisie plutôt que 1300°C car elle correspond à la température à laquelle sont réalisés les essais de fusion et de solidification.

Pour effectuer les calculs, des compositions chimiques théoriques ont été déterminées pour les liquides à partir des compositions chimiques initiales des poudres, en considérant une disparition complète du carbone, et en supposant qu'il n'y avait pas de phénomènes d'évaporation. Les modèles de viscosités expriment la teneur en fluorures sous la forme de %CaF₂ et non de %F comme sur les fiches de données. En outre, certains modèles utilisent des pourcentages ou fractions molaires et non massiques. Les compositions chimiques ont été modifiées en conséquence. Le détail des calculs est présenté en annexe II. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1. On peut observer, en premier lieu, que les valeurs des viscosités varient fortement d'un

modèle à l'autre. En règle générale, le modèle de Koyama et al.⁵³ donne les valeurs les plus élevées pour la viscosité, tandis que celui de Kim et al.⁷⁴ fournit les valeurs les plus faibles. Dans certains cas, trois des modèles indiquent une viscosité très faible ou très élevée, et le quatrième une tendance complètement inverse. Le modèle donnant la tendance inverse est soit celui de Koyama, soit celui de Kim. Tous modèles confondus, la valeur maximum est de 4,02 dPa.s pour MP13' et de 0,22 dPa.s pour MP12.

Tableau 3.1 : Viscosités calculées à partir des 4 modèles.^{53,58,74,75} Comparaison avec les données fournies par les producteurs. Toutes les valeurs sont en poises (dPa.s).

Poudres	Riboud	Koyama	Kim	Iida	Producteur ^(a)
MP1	0,44	2,19	0,55	0,69	0,43
MP1-2	0,78	1,77	0,42	0,76	n/d
MP1-3	0,87	1,51	0,41	0,70	n/d
MP1-4	1,00	1,73	0,58	0,78	n/d
MP1-5	1,29	1,97	0,70	0,73	n/d
MP2	0,66	1,94	0,46	0,90	0,59
MP3	0,32	2,23	0,64	0,75	0,32
MP10	0,62	1,25	0,37	0,63	0,50
MP12	0,55	0,71	0,22	0,59	0,40
MP13'	4,02	2,35	0,62	2,47	2,60
MP14	0,87	0,77	0,29	0,66	0,60
MP16	0,78	1,70	1,22	0,70	0,80
MP19	1,70	3,80	0,81	1,90	1,68

^(a) la mention non disponible n/d indique une donnée non fournie par les producteurs.

Si on compare les valeurs calculées à celles fournies par les producteurs (les valeurs des producteurs sont également calculées), on constate qu'aucun des quatre modèles ne donne une estimation qui corresponde à l'ensemble des poudres. Le modèle de Riboud et al.⁵⁸ est celui qui se rapproche le plus des valeurs données pour les poudres

MP1 à MP10, MP16 et MP19 (premier producteur), tandis que celui de Iida et al.⁷⁵ fournit la meilleure estimation pour les poudres MP12, MP13' et MP14 (second producteur). Quelle que soit la poudre, les deux modèles fournissent en général des valeurs assez proches. Il est possible que les producteurs utilisent leurs propres modèles de calcul de la viscosité, dérivés ou non des modèles de Riboud et Iida. Une seconde possibilité est que les producteurs utilisent des compositions chimiques plus précises ou encore différentes de celles qui apparaissent sur les fiches de données.

3.2.2 Calcul des températures de solidification

Les températures de solidification des treize laitiers ont été calculées à l'aide de deux différents modèles, en utilisant les mêmes compositions chimiques théoriques que dans le cas des calculs de viscosité.^{74,94} Le modèle de Sridhar et al.⁹⁴ comprend deux températures, l'une statique et l'autre dynamique. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.2. Les valeurs de basicité (C/S et B_i) sont également indiquées.

La première remarque que l'on peut faire est que le modèle statique de Mills aboutit dans certains cas à des températures de solidification qui sont très faibles (623°C pour MP19) et qui ne correspondent pas aux températures de solidification généralement observées pour les poudres. Une gamme de températures de solidification entre 1100 et 1200°C est d'ailleurs spécifiée dans l'étude qui a conduit au développement du modèle.⁹⁴ Les résultats obtenus avec la méthode dynamique sont plus cohérents.

En comparant les résultats obtenus avec chacun des deux modèles, on observe que le modèle de Kim fournit toujours des valeurs inférieures au modèle de Sridhar; des différences de plus de 100°C peuvent être notées. De la même manière, la viscosité calculée avec le modèle de Kim est dans la plupart des cas inférieure à celle obtenue avec les autres modèles. Les valeurs obtenues avec les deux modèles ne varient pas non plus selon la même tendance, bien que tous deux donnent la valeur la plus faible pour la même poudre (MP3). Avec le modèle de Sridhar, la valeur maximum est obtenue pour la poudre MP1-3 avec 1225°C, et la valeur minimum est obtenue pour la poudre MP3 avec

1070°C. Dans le cas du modèle de Kim, les valeurs maximum et minimum sont 1101 et 975°C, respectivement pour les poudres MP1-4 et MP3.

Si on compare les températures calculées avec la basicité des poudres, on constate qu'il n'est pas possible d'effectuer de corrélation directe. Cependant, la température dynamique de Sridhar a tendance à augmenter lorsque le rapport C/S augmente.

Tableau 3.2 : Températures de solidification calculées à partir des deux modèles^{74,94}
Comparaison avec la basicité des poudres (les températures sont en degrés Celsius).

Poudres	Basicité		Kim	Sridhar	
	C/S	B _i		statique	dynamique
MP1	1,14	1,90	1062	867	1150
MP1-2	1,15	1,89	1084	1144	1136
MP1-3	1,24	1,88	1092	1160	1225
MP1-4	1,07	1,87	1101	1151	1135
MP1-5	0,96	1,87	1085	1076	1093
MP2	1,02	1,59	1026	1002	1149
MP3	0,85	1,61	975	748	1070
MP10	0,95	1,82	983	830	1077
MP12	1,25	1,94	1034	1261	1195
MP13'	0,89	1,26	1113	1196	1173
MP14	1,02	1,89	1026	1179	1084
MP16	0,83	1,69	1035	706	1079
MP19	0,82	1,31	1054	623	1100

3.3 Analyses thermiques

3.3.1 Technique expérimentale

3.3.1.1 Principe de l'analyse couplée TG/ATD

Les analyses thermiques des poudres de coulée ont été réalisées sur une thermobalance Setaram Sestys 16/18 (Figure 3.1). Cet équipement présente l'avantage de

permettre un couplage entre l'analyse thermogravimétrique (TG) et l'analyse thermique différentielle (ATD). La connaissance des variations de masse de l'échantillon en plus des données sur le flux de chaleur facilite l'identification du type de transformation que subit le matériau étudié.

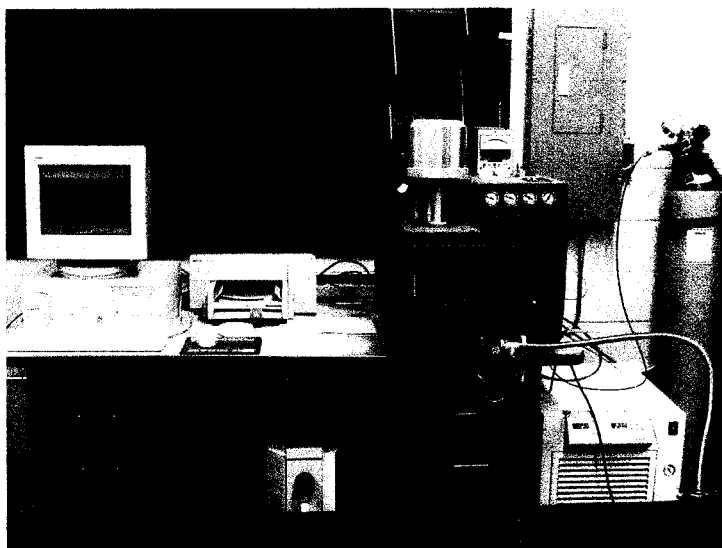


Figure 3.1 : Thermobalance Setaram Setsys 16/18.

Le système de mesure comprend une canne TG/ATD accrochée au fléau de la balance au moyen d'un crochet de platine (Figure 3.2). La canne de mesure comprend deux emplacements pour deux creusets, l'un contenant l'échantillon, l'autre une référence inerte. Ces deux emplacements sont connectés à des thermocouples qui permettent de mesurer la différence de température référence/échantillon et donc de faire l'acquisition du signal ATD. L'utilisation d'un contact plan entre les creusets et les thermocouples permet d'améliorer la reproductibilité du signal. Le système de mesure du signal TG se compose quant à lui d'un système de bobine qui maintient en tout temps le fléau en position d'équilibre en appliquant un courant électrique pour compenser la masse de l'ensemble canne et creusets.

Pour l'analyse, la canne est introduite dans le four de la thermobalance qui se compose d'un resistor en graphite entourant un tube en alumine dense connecté à un

système de gaz qui permet de contrôler l'atmosphère (possibilité d'utiliser deux différents gaz simultanément ou séparément).

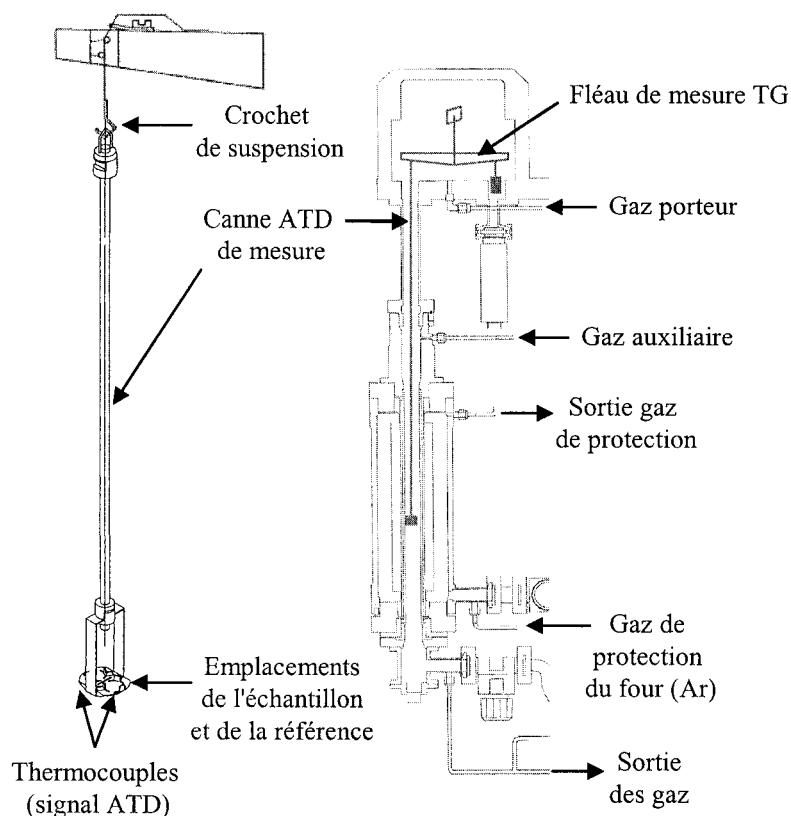


Figure 3.2 : Représentation schématique de la thermobalance et de la canne de mesure ATD.

3.3.1.2 Détermination des intervalles de fusion et de solidification

Avant l'analyse, les poudres sont au préalable décarburées à 650°C pendant 8h. Pour certaines poudres contenant du graphite, un traitement thermique supplémentaire à 800°C pendant 2h est nécessaire pour parvenir à une décarburation complète. La figure 3.3 montre l'aspect des poudres MP1 et MP12 avant et après décarburation. Les pertes de masse au cours du traitement de décarburation se situent entre 5 et 10 % et sont en général supérieures à la teneur initiale en carbone, ce qui indique que certains autres éléments volatils disparaissent au cours du traitement thermique. La décarburation

préalable des poudres a été effectuée dans un but de protection de l'équipement en particulier des éléments en platine de la thermobalance. D'autre part, lorsqu'on utilise une poudre brute pour effectuer une analyse thermique, la combustion du carbone entraîne un dégagement gazeux qui a tendance à faire déborder le creuset. En outre, la présence de carbone dans la poudre a tendance à amener des perturbations au niveau du flux de chaleur pendant la séquence de chauffage, ce qui rend difficile la détermination de la température de solidus. Enfin, des résultats antérieurs ont montré que la détermination des températures de liquidus ne semblait pas possible avec les poudres brutes.³¹

Les analyses thermiques ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote), avec des creusets en platine de 150 μ l. La masse moyenne d'un échantillon est de 110-120 mg. La référence utilisée est l'alumine tabulaire (masse référence : 83 mg). Le cycle thermique a été optimisé pour améliorer la définition des pics. Le chauffage est effectué à 20°C/min jusqu'à 700°C puis à 5°C/min jusqu'à 1400°C (Figure 3.4). La température est maintenue à 1400°C pendant une heure puis le refroidissement se fait à 10°C/min jusqu'à 700°C et à 20°C/min jusqu'à 100°C. La durée totale d'un cycle thermique est de 5 heures et 30 minutes. Les analyses sont répétées plusieurs fois pour chaque poudre de façon à minimiser les effets des variations de composition chimique résultant de la faible masse des échantillons.

L'intervalle de fusion est déterminé lors de la séquence de chauffage. Le solidus correspond au départ du pic endothermique de fusion et le liquidus à la fin du pic (retour à la ligne de base). Le signal TG permet de distinguer la fusion par rapport aux phénomènes d'évaporation qui se produisent également au cours du chauffage. Lors du refroidissement, un pic exothermique correspondant à la transformation liquide→solide apparaît. La température de cristallisation est définie comme la température du début du pic.

La détermination de l'intervalle de fusion et de la température de cristallisation n'a pas pu être réalisé pour la poudre MP13'. Cette dernière a en effet conduit systématiquement à un débordement du creuset et à une détérioration de la canne de mesure.

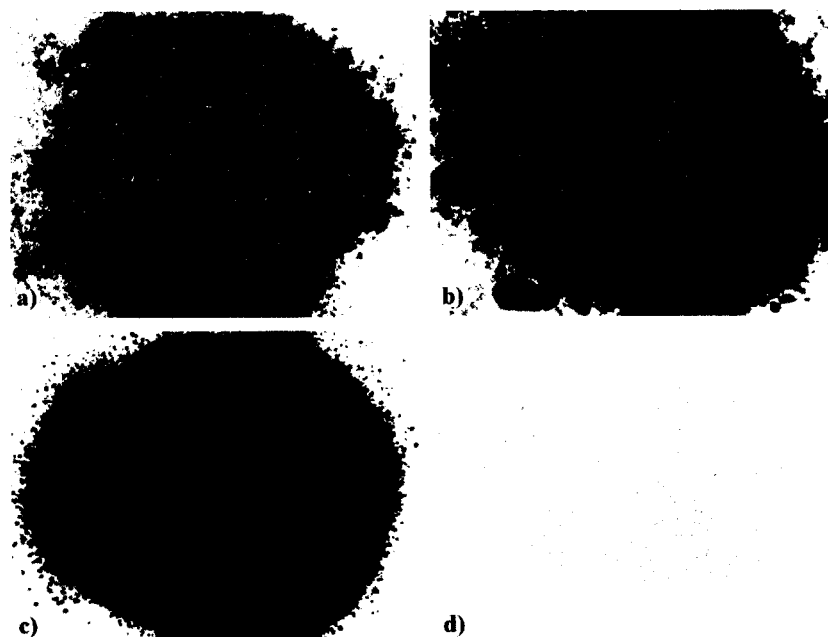


Figure 3.3 : Aspect des poudres MP1 et MP12 avant et après décarburation. a) MP1 brute - b) MP1 décarburée - c) MP12 brute - d) MP12 décarburée

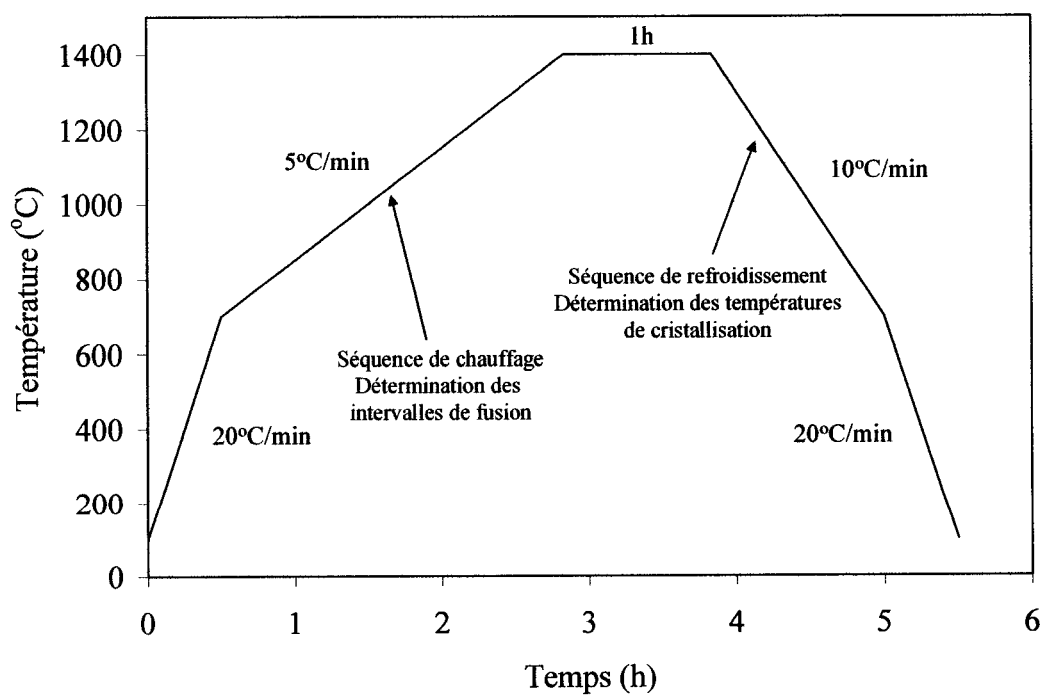


Figure 3.4 : Cycle de température utilisé lors de l'analyse thermique.

3.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 3.5 présente une courbe typique obtenue par analyse thermique. Le tracé noir représente le cycle thermique, le tracé bleu la variation de masse de l'échantillon au cours de l'expérience et le tracé rouge correspond au flux de chaleur. Plusieurs courbes correspondant à différentes poudres étudiées sont présentées à l'annexe III.

Lors de la séquence de chauffage, aux environs de 750-800°C, on observe un pic endothermique associé à une perte de masse. Ce pic correspond à la disparition de certains constituants de la poudre, probablement des carbonates qui se décomposent. Par la suite, le début d'un second phénomène endothermique se manifeste sans perte de masse apparente. Le point de départ de ce pic endothermique correspond au début de la fusion de la poudre et donc à la température du solidus. La température du liquidus correspond à la fin du pic endothermique de fusion (retour à la ligne de base). Entre ces deux températures, on observe certaines perturbations sur la courbe de flux de chaleur qui sont vraisemblablement dues à des phénomènes d'évaporation.

Lors de la séquence de refroidissement, un pic exothermique relativement intense apparaît. Il correspond à la cristallisation de la poudre. La température de cristallisation T_c est définie comme la température du début du pic. Il est à noter qu'un second pic exothermique de plus faible intensité est présent sur le tracé du flux de chaleur, à plus basse température. Ce pic peut correspondre à la fin de la solidification; la température de retour à la ligne de base (fin du pic) est donc considérée comme la température de fin de cristallisation. Dans certains cas, on observe jusqu'à quatre pics exothermiques lors du refroidissement. La température de fin de solidification est alors notée comme la température de fin du dernier pic. Il est cependant possible que le dernier pic ne corresponde pas à la fin de la solidification mais à une transformation de phase. L'incertitude est importante quant à la détermination de la température de fin de cristallisation, et limite donc l'utilisation de cette caractéristique.

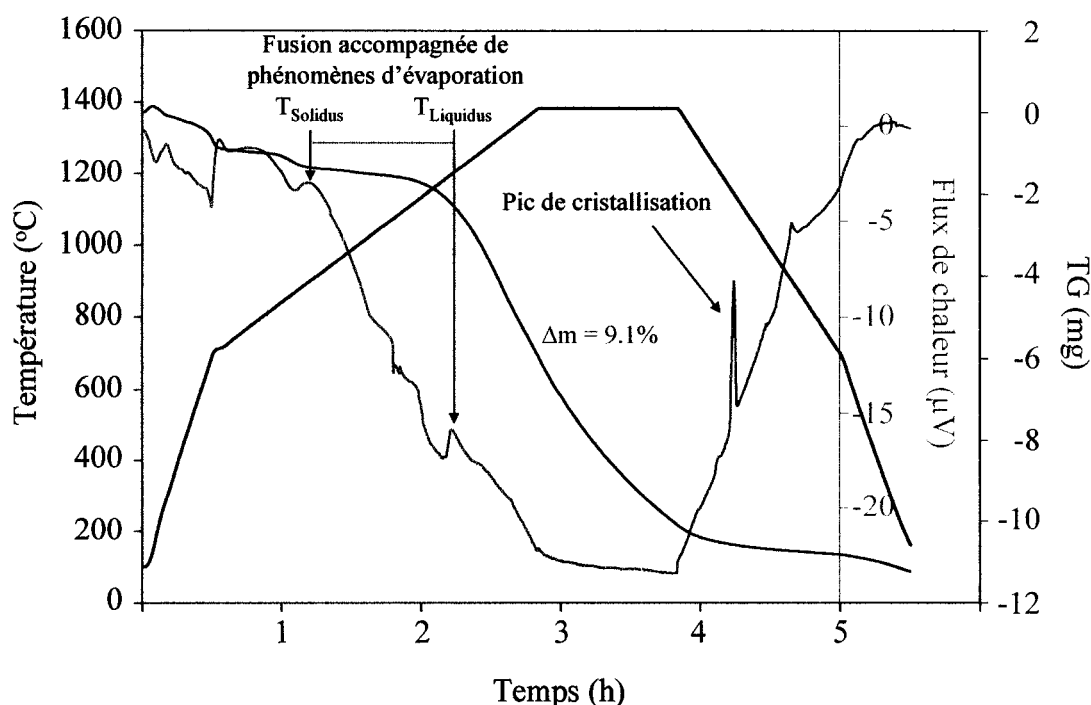


Figure 3.5 : Courbe typique d'analyse thermique (couplage TG/ATD).

Les pertes de masses totales observées lors des expériences d'analyse thermique varient d'une poudre à l'autre et sont comprises entre 5 et 9%. La perte de masse peut se diviser en plusieurs pertes de masses successives comme dans l'exemple de la figure 3.5, ou encore se faire en une seule fois. L'analyse détaillée de la perte de masse lors du chauffage sort du cadre de la présente étude et ne sera donc pas abordée. La principale information à retenir est que le liquide qui cristallise ne possède pas la même composition chimique que le liquide formé lors de la fusion de la poudre.

Les courbes de la figure 3.6 illustrent la reproductibilité des analyses thermiques effectuées. Les courbes de flux de chaleur, bien que comportant des différences, montrent une bonne reproductibilité en ce qui concerne la détermination des températures de solidus, de liquidus et de cristallisation. Les températures de cristallisation sont de 1150 et 1155°C pour la poudre MP1. Pour la poudre MP2, sur les deux courbes, aucun pic important de cristallisation n'est observé. Ce phénomène sera discuté dans une des sections suivantes.

Du point de vue de la perte de masse, les variations d'une expérience à l'autre sont dues aux différences de composition chimique qui peuvent exister entre deux échantillons. L'aspect général des courbes est néanmoins très similaire.

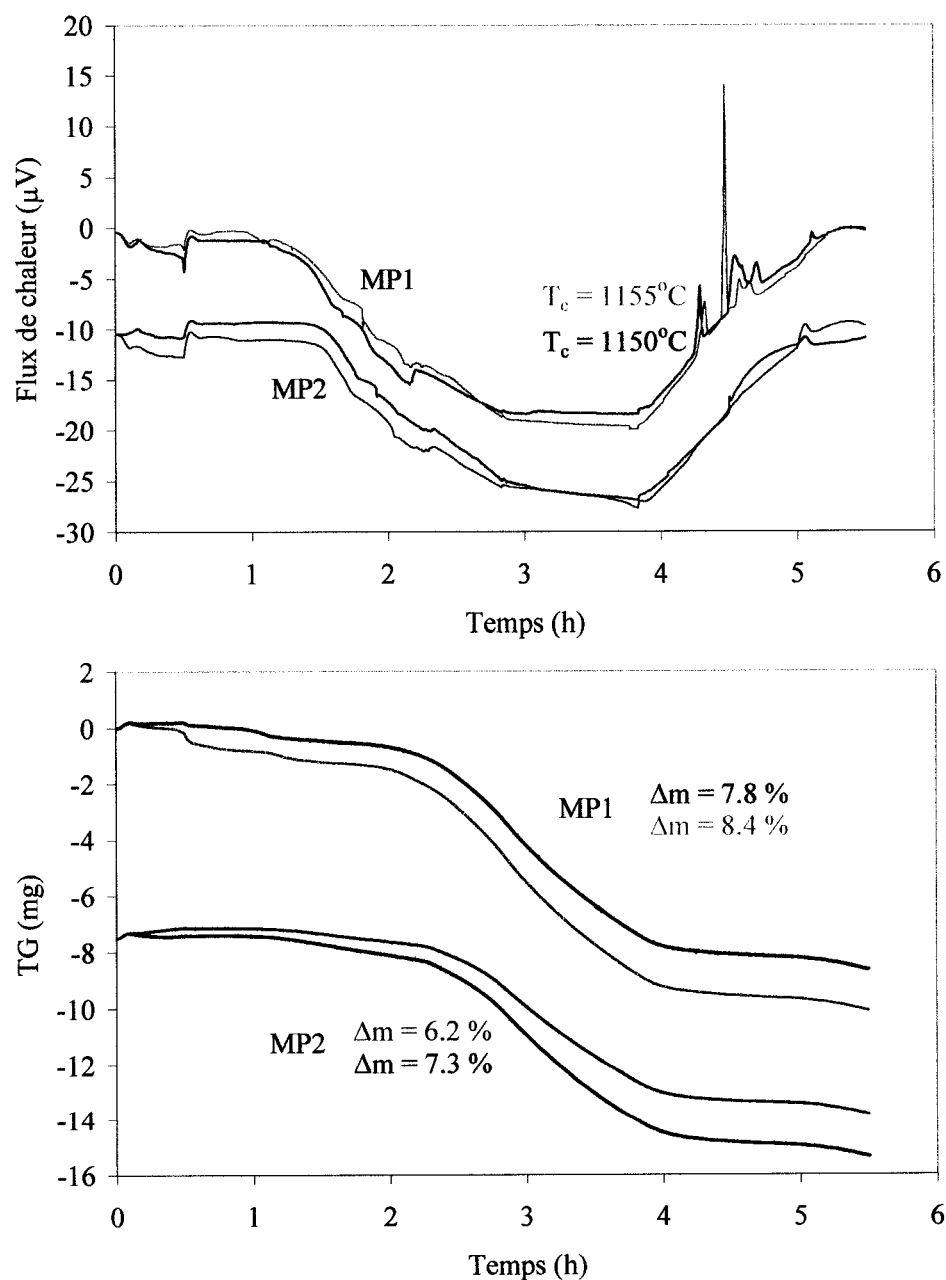


Figure 3.6 : Reproductibilité des expériences d'analyse thermique.

3.3.2.1 Intervalles de fusion

Le tableau 3.3 rassemble les résultats obtenus lors de la détermination des intervalles de fusion. Ces résultats sont comparés aux données fournies par les producteurs (températures de ramollissement et de fusion déterminées par la méthode du bouton). Les valeurs de basicité (C/S et B_i) sont également indiquées.

Tableau 3.3 : Intervalles de fusion déterminés par analyse thermique différentielle. Évolution avec la basicité des poudres et comparaison avec les données des producteurs.

Poudres	Basicité		Analyse thermique		Données producteurs ^(a)	
	C/S	B_i	T_{solidus} (°C)	T_{liquidus} (°C)	Température de ramollissement (°C)	Température de fusion (°C)
MP1	1.14	1.90	903	1200	1075	1095
MP1-2	1.15	1.89	982	1197	n/d	n/d
MP1-3	1.24	1.88	984	1221	n/d	n/d
MP1-4	1.07	1.87	972	1142	n/d	n/d
MP1-5	0.96	1.87	937	1118	n/d	n/d
MP2	1.02	1.59	961	1233	1030	1050
MP3	0.85	1.61	855	1120	975	1000
MP10	0.95	1.82	780	1131	970	990
MP12	1.25	1.94	942	1280	1020	n/d
MP13'	0.89	1.26	-	-	n/d	n/d
MP14	1.02	1.89	841	1203	920	n/d
MP16	0.83	1.69	871	1145	970	980
MP19	0.82	1.31	904	1161	1020	1050

^(a) la mention non disponible n/d indique une donnée non fournie par les producteurs.

Les températures de solidus sont comprises entre 780°C pour la poudre MP10 et 984°C pour la MP1-3; les températures de liquidus varient entre 1118 et 1280°C respectivement pour les poudres MP10 et MP12.

Il ne semble pas possible, à première vue, d'établir une relation simple entre les intervalles de fusion et la basicité pour l'ensemble des poudres. En général, la température de fusion augmente lorsque le rapport C/S augmente (il faut noter que cette relation n'a pas été établie à partir de résultats d'analyse thermique). Cette relation n'est cependant valable que si les teneurs en autres constituants sont comparables. Si on s'intéresse uniquement à la série MP1-n, on constate que la relation est vérifiée pour la température de liquidus. La poudre MP1-3 a la température la plus élevée et le rapport C/S le plus élevé tandis que la poudre MP1-5 a le rapport C/S le plus faible et la plus basse température de liquidus. Si on s'intéresse à la composition chimique globale des poudres, il n'est pas non plus possible de dégager de tendance générale ni d'identifier précisément l'effet de tel ou tel constituant. Cette absence de corrélation provient en partie du fait que les teneurs de plusieurs constituants peuvent varier en même temps d'une poudre à l'autre. D'autre part, l'intervalle de fusion dépend de la nature minéralogique des phases qui entrent dans la constitution de la poudre. Pour une même composition chimique, on peut donc avoir des phases différentes et donc des températures de solidus et de liquidus différentes.

Si on considère les données fournies par les producteurs (températures de ramollissement et températures de fusion), on ne peut pas non plus établir de correspondance avec les résultats d'analyse thermique. Ceci vient du fait que les températures déterminées par la méthode du bouton ne représentent pas réellement la température de la transformation liquide $\rightarrow$ solide, contrairement à l'analyse thermique. Les températures de ramollissement et de fusion sont plus une expression de la quantité de liquide formée à une température donnée.

3.3.2.2 Températures de cristallisation T_c

Lors du refroidissement, les différentes poudres présentent des comportements distincts, comme on peut le voir sur la figure 3.7 qui présente les courbes de flux de chaleur obtenus pour les poudres MP1, MP3, MP10 et MP14 (Ces quatre poudres sont

représentatives des différents types de comportement qui ont pu être observés). Certaines poudres présentent un ou plusieurs pics de cristallisation assez intense (MP1 et MP12), d'autres présentent un pic évasé et très peu intense (MP3). Dans ce cas, on ne peut détecter T_c avec précision. Enfin, certaines poudres ne présentent aucun pic de cristallisation détectable au refroidissement (MP10).

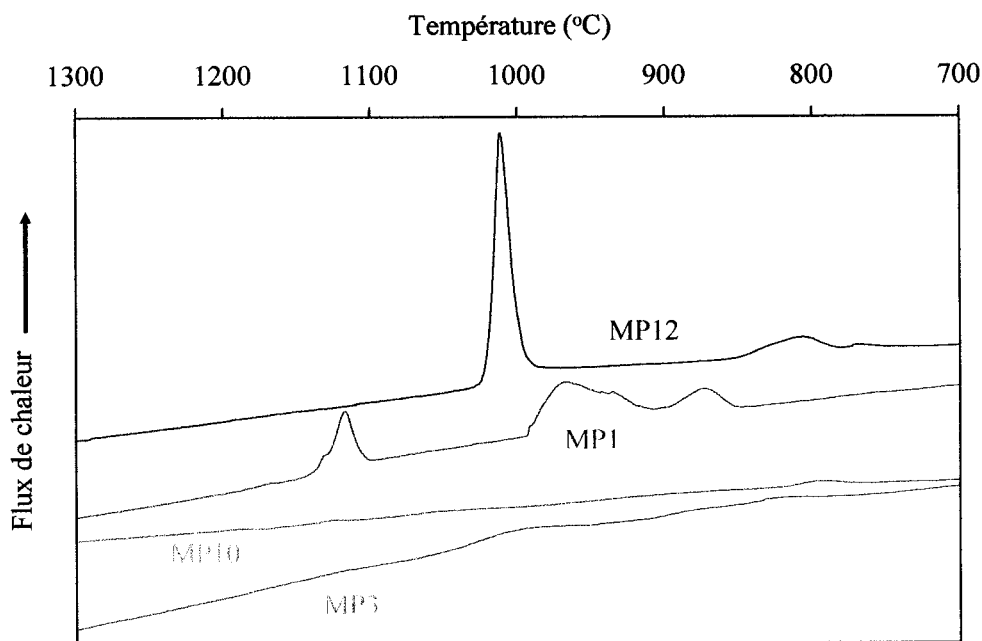


Figure 3.7 : Comparaison des courbes d'analyse thermique (cristallisation).

L'absence de pic exothermique au refroidissement ne signifie pas obligatoirement que l'échantillon ne cristallise pas. Il peut y avoir en effet des phénomènes de cristallisation qui ne sont pas accompagnés d'un dégagement important de chaleur. Néanmoins, l'observation visuelle et au binoculaire des échantillons après analyse thermique montre que les poudres qui ne présentent pas de pic de cristallisation ou qui présentent un pic faible sont essentiellement vitreuses. Les poudres qui présentent des pics de cristallisation intenses sont au contraire majoritairement cristallines. L'absence de pic semble donc indiquer soit que l'échantillon ne cristallise pas, soit que la fraction

cristalline est faible. Dans ce dernier cas, l'analyse thermique ne peut mettre en évidence le phénomène de cristallisation. L'absence de pic de cristallisation dans le cas d'une fraction cristalline faible a déjà été notée lors d'une étude antérieure où des laitiers synthétiques avec 5% de fraction volumique cristalline ne présentaient pas de pic de cristallisation lors de l'analyse thermique.⁹⁵ Les résultats obtenus ici sont intéressants dans la mesure où ils montrent que même avec un taux de refroidissement faible (10°C/min), certains flux liquides ont un comportement vitreux.

Le tableau 3.4 donne les valeurs de températures de cristallisation déterminées par analyse thermique pour l'ensemble des treize poudres, ainsi que les basicités correspondantes (C/S et B_i). Comme dans le cas des intervalles de fusion, il n'existe pas de corrélation simple entre T_c et la basicité, ou encore entre T_c et la composition chimique. On peut néanmoins noter que les poudres qui présentent des pics de cristallisation intenses sont celles qui possèdent un indice de basicité élevé.

Tableau 3.4 : Températures de cristallisation déterminées par analyse thermique.
Évolution avec la basicité des poudres.

Poudres	C/S	B_i	T_c (°C)
MP1	1.14	1.90	1155
MP1-2	1.15	1.89	1173
MP1-3	1.24	1.88	1150
MP1-4	1.07	1.87	1225
MP1-5	0.96	1.87	1156
MP2	1.02	1.59	non détectée
MP3	0.85	1.61	non détectée
MP10	0.95	1.82	non détectée
MP12	1.25	1.94	1030
MP13'	0.89	1.26	-
MP14	1.02	1.89	1110
MP16	0.83	1.69	non détectée
MP19	0.82	1.31	non détectée

3.4 Discussion

3.4.1 Utilisation des modèles de viscosité et de température de solidification

Lorsqu'on s'intéresse à certains types de défauts tels que les inclusions ou le piégeage de scorie liquide, la connaissance ou tout au moins l'estimation de la viscosité est nécessaire. Il est alors utile de pouvoir utiliser les modèles de viscosité plutôt que de recourir à une mesure expérimentale de cette propriété. En outre, l'estimation de la viscosité amène des informations supplémentaires sur le comportement des poudres de coulée.

La validité et la fiabilité des différents modèles de viscosité ont déjà été discutées au chapitre 1 ainsi que lors de travaux antérieurs.²⁶ Les calculs effectués sur les 13 poudres amènent une confirmation d'ordre pratique.

Les modèles de Koyama et al.⁵³ et de Kim et al.⁷⁴ s'écartent dans la quasi totalité des cas des valeurs données par les deux autres modèles, ainsi que de celles indiquées sur les fiches de données provenant des producteurs. Comme il a été dit lors de la description des modèles (§ 2.2.2.4c), la procédure expérimentale utilisée par Koyama et al. comprend une période d'attente entre chaque mesure de 40 minutes,⁵³ ce qui peut conduire à une évaporation importante des constituants volatils notamment des fluorures. La viscosité mesurée est plus élevée puisque les fluorures sont des fluidifiants. Comme le modèle est établi en considérant la composition chimique initiale, il a donc tendance à surestimer la viscosité. Ceci peut expliquer le fait que le modèle de Koyama et al. donne les valeurs les plus élevées pour la viscosité. Kim et al. ont développé leur modèle en utilisant un grand nombre de laitiers peu visqueux contenant 9% Na₂O et 9% CaF₂.⁷⁴ Du fait de l'utilisation de cette gamme de composition restreinte, ce modèle doit avoir tendance à sous-estimer la viscosité. Les résultats des calculs montrent bien que ce modèle produit les valeurs de viscosité les plus faibles. Les modèles de Koyama et de Kim ne semblent donc pas être les plus appropriés pour l'estimation de la viscosité

Le modèle de Iida et al.⁷⁵ fait intervenir un paramètre ϕ qui est un reflet de la structure du réseau. Cet indice a pu être corrélé à d'autres propriétés des laitiers.⁸¹ De plus, ce modèle attribue une influence spécifique pour chacun des constituants tandis que celui de Riboud et al.⁵⁸ les regroupe par catégorie. Il est donc envisageable que le modèle de Iida soit le plus apte à fournir des valeurs de viscosité proches de la réalité. Néanmoins, appliqué à un grand nombre de poudres différentes, ce modèle ne semble pas produire de meilleurs résultats.²⁶ Quel que soit le modèle utilisé, il faut insister à nouveau sur le fait que la viscosité ne peut et ne doit pas être la seule caractéristique à considérer pour évaluer la performance des poudres de coulée.

Parmi les deux modèles permettant le calcul des températures de solidification, celui de Sridhar et al.⁹⁴ peut apparaître plus intéressant dans la mesure où il prend en compte un plus grand nombre de constituants. D'autre part, ce modèle a été établi en utilisant des poudres de coulée industrielles provenant de trois producteurs, contrairement à celui de Kim⁷⁴ qui a été formulé en utilisant des résultats expérimentaux obtenus à partir de matériaux synthétiques produits pour les besoins de l'étude.

3.4.2 Basicité, températures de solidification et de cristallisation, et tendance cristalline des poudres

La tendance cristalline des poudres peut être évaluée de diverses manières :

- En considérant la composition chimique, particulièrement le rapport C/S, ou encore en utilisant l'indice B_i .
- En utilisant les températures de solidification déterminées par viscosimétrie (modèles de calcul).
- En se basant sur les températures de cristallisation.

Dans le cas présent, l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes entraîne des résultats complètement différents. Il n'est pas possible d'obtenir de bonnes corrélations entre les différents paramètres C/S, B_i , T_s et T_c . Une seule relation a pu être observée : les poudres ayant des valeurs élevées de B_i présentent des pics de cristallisation détectables.

Les indices de basicité C/S et B_i sont des indices reliés à la structure du réseau (B_i est un meilleur reflet de cette structure car il est calculé à partir d'un plus grand nombre de constituants). Le phénomène de cristallisation étant lié à cette structure (mobilité des molécules), les deux indices pourraient donner une idée de la tendance cristalline des poudres. Néanmoins, la cristallisation est un phénomène complexe qui dépend d'autres paramètres comme la nature des phases qui cristallisent. L'utilisation de C/S ou de B_i comme seul indice de la tendance cristalline n'est donc probablement pas adéquate.

Lorsque l'on compare les températures de solidification calculées (avec le modèle de Sridhar⁹⁴) et les températures de cristallisation mesurées, on constate de larges différences entre ces deux caractéristiques. Certaines études au contraire indiquent une bonne correspondance entre T_s et T_c . Les différences observées peuvent provenir du fait que le modèle de calcul n'est pas adapté au cas présent. Il est néanmoins plus probable que T_s ne soit tout simplement pas une mesure de la tendance cristalline des poudres et que sa valeur ne corresponde pas obligatoirement à la transformation liquide→solide. Pour prendre l'exemple des poudres MP1 et MP2, on note que l'on a une différence de comportement lors de l'analyse thermique mais la même valeur calculée pour T_s . Ce résultat pourrait être attribué à un problème de sensibilité de l'analyse thermique qui ne détecterait pas la cristallisation pour la poudre MP2. L'observation visuelle des échantillons a cependant montré que MP2 était majoritairement vitreux. Si on utilisait T_s comme indice de la tendance cristalline, la différence de comportement entre les deux matériaux ne pourrait être appréciée.

T_s correspond à la température à partir de laquelle le laitier cesse d'avoir un comportement de liquide newtonien. Une augmentation brutale de la viscosité est alors observée. Il est vrai que ce comportement peut être lié à la précipitation de cristaux au sein du liquide. Mais, si on considère le passage de l'état liquide à l'état vitreux, on a également une augmentation forte de la viscosité. T_s pourrait donc correspondre à l'apparition d'un solide, quelle que soit la nature de ce dernier. Bien que T_s ne soit pas une expression de la tendance cristalline des poudres, il n'en reste pas moins que cette

caractéristique doit être prise en considération lorsqu'on s'intéresse aux phénomènes de solidification des poudres.

La température de cristallisation déterminée par analyse thermique semble donc être la meilleure façon d'estimer la tendance cristalline des poudres. En effet, les échantillons qui apparaissent cristallins lors de l'observation visuelle présentent un ou plusieurs pics exothermiques au refroidissement. Il faut néanmoins préciser que la poudre MP14 apparaît majoritairement vitreuse bien qu'un pic de cristallisation soit détecté. Étant donné que les poudres pour lesquelles on peut détecter un pic de cristallisation apparaissent cristallines et qu'elles possèdent en outre un indice B_i élevé, il semble donc possible de relier B_i à la tendance cristalline. Par contre, ce type de corrélation n'est pas possible avec la basicité C/S. À titre d'exemple, les poudres MP1-5 et MP2 qui ont des basicités de 0,96 et 1,02, et des indices B_i de 1,59 et 1,87 respectivement. Un pic de cristallisation est pourtant observé pour MP1-5 mais pas pour MP2.

L'appréciation de la tendance cristalline des poudres en utilisant l'analyse thermique ne constitue pas le moyen idéal de prévoir le comportement des poudres au cours de la coulée. En effet, à ce stade, il est impossible de dire avec certitude laquelle des poudres formera le laitier solide le plus cristallin. En particulier, on peut se demander si des températures de cristallisation qui sont déterminées à un taux de refroidissement de 10°C/min peuvent rendre compte de phénomènes qui se produisent avec un taux de refroidissement beaucoup plus élevé. Précisons également que les mesures sont effectuées sur de faibles quantités de poudre décarburée. Enfin, lors du chauffage, on a pu constater des pertes de masse relativement importantes dues à l'évaporation. Bien que ces phénomènes d'évaporation aient également lieu au cours de la coulée continue, on ne peut affirmer qu'ils soient comparables.

3.5 Conclusion

Les valeurs de viscosité des poudres ont été déterminées à partir de quatre modèles empiriques différents. Les variations obtenues d'un modèle à l'autre confirment bien les

problèmes que peut poser l'utilisation de la viscosité pour l'évaluation de la performance des poudres de coulée.

Les intervalles de fusion des poudres déterminées par analyse thermique différentielle ne peuvent être corrélés facilement à la composition chimique des poudres. Ces résultats devront être analysés plus en détail lors de l'étude du taux de fusion des poudres de coulée.

La température de cristallisation déterminée par analyse thermique semble reliée à la tendance cristalline des poudres. On ne peut cependant prévoir, à l'aide de cette seule caractéristique, quel comportement adopteront les laitiers lors de la solidification. Ceci confirme la nécessité de recourir à des techniques expérimentales de simulation pour étudier la solidification. À la lumière des résultats qui seront obtenus, une analyse plus claire de la signification des températures de cristallisation et de solidification pourra être faite.

CHAPITRE 4 - DÉTERMINATION DU TAUX DE FUSION DES POUDRES DE COULÉE

4.1 Introduction

La fusion constitue la première étape de l'évolution de la poudre au cours de la coulée continue. Ce processus est fondamental car il conditionne en partie la quantité de liquide qui s'infiltre, de même que la régularité avec laquelle le liquide pénètre dans le gap. En plus de jouer le rôle de réserve de liquide, la couche de flux fondu sur le dessus de l'acier liquide facilite l'infiltration du fait de la pression générée à l'entrée du gap. Pour des conditions de coulée données, la quantité de liquide produite par la poudre est le facteur prépondérant en termes d'épaisseur de la couche de flux liquide. Pour obtenir une infiltration suffisante et régulière, la poudre de coulée doit impérativement avoir un taux de fusion stable et suffisant. Une lubrification adéquate ne peut être obtenue que lorsqu'une couche de liquide stable est en contact avec la surface de la croûte d'acier. La présence de cette couche est liée à l'infiltration qui dépend elle-même de la fusion. Le taux de fusion des poudres de coulée est donc une propriété qui caractérise l'aptitude à la lubrification.

Pour caractériser la fusion des poudres de coulée, on utilise le plus souvent la température de fusion déterminée par la méthode du bouton.^{3,40} Ce paramètre, bien qu'important, est insuffisant pour rendre compte du phénomène de fusion, ce dernier dépendant d'autres facteurs, en particulier de ceux reliés au carbone contenu dans les poudres^{22,45,56,57,60} Il convient donc, pour obtenir une meilleure évaluation du comportement des poudres, d'effectuer une mesure du taux de fusion. La méthode du bouton est également utilisée pour la mesure de ce taux^{3,54} mais elle n'apparaît pas comme la technique la plus appropriée car les résultats sont qualitatifs et montrent une variabilité relativement importante.

D'un point de vue strictement expérimental, la méthode de détermination du taux de fusion doit être relativement simple à mettre en œuvre, les résultats doivent aussi être reproductibles. Ces deux exigences sont essentielles dans la mesure où l'un des objectifs à long terme de ce travail est le développement de méthodes. Par ailleurs, la technique utilisée doit être à même de mettre en évidence les différences de comportement qui existent entre les différents types de poudres. Enfin, les résultats obtenus doivent permettre de prévoir dans une certaine mesure le comportement des poudres au cours de la coulée continue. Le développement d'une technique expérimentale qui permet de faire fondre les poudres dans des conditions proches des conditions réelles de fusion constitue donc un point important.

4.2 Développement expérimental

La détermination du taux de fusion consiste à réaliser une mesure en continu de la quantité de liquide produite par la poudre, à une température fixe et dans des conditions données.

4.2.1 Mesure du taux de fusion des poudres poudreuses (méthode des gouttes de laitier)

Au cours de ce travail, trois montages expérimentaux ont été utilisés successivement pour étudier le taux de fusion des poudres de coulée sous forme poudreuse. Le montage présenté ici est celui qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats en termes de reproductibilité et de fiabilité.

La figure 4.1 représente le dispositif expérimental. Celui-ci comprend un four à induction basse fréquence (3kHz) qui permet de chauffer un creuset de graphite à fond conique percé en son centre. Une fois la température de 1400°C atteinte (température du test), la poudre de coulée est ajoutée dans le creuset pour y être fondue. Le liquide ainsi produit s'écoule par le trou central et il est récupéré dans un second creuset situé en dessous du four. La masse de liquide est mesurée en continu au moyen d'une cellule de charge d'une capacité maximale de 10 kg. L'acquisition de la masse est réalisée toutes

les 250 ms au moyen d'un enregistreur de données. Le creuset est entouré d'une couche d'alumine pour permettre une bonne isolation thermique ainsi que pour protéger le creuset contre l'oxydation. Une faible quantité de poudre est ajoutée dans le creuset avant le chauffage pour limiter l'oxydation du fond. Le temps de chauffage du creuset est en moyenne de 8 minutes (Figure 4.2). La régulation de la température est assurée par un thermocouple type B inséré dans le fond du creuset. Le chauffage rapide permet de diminuer la durée d'oxydation du creuset. Une fois le test démarré, cette protection contre l'oxydation est assurée par la poudre elle-même.

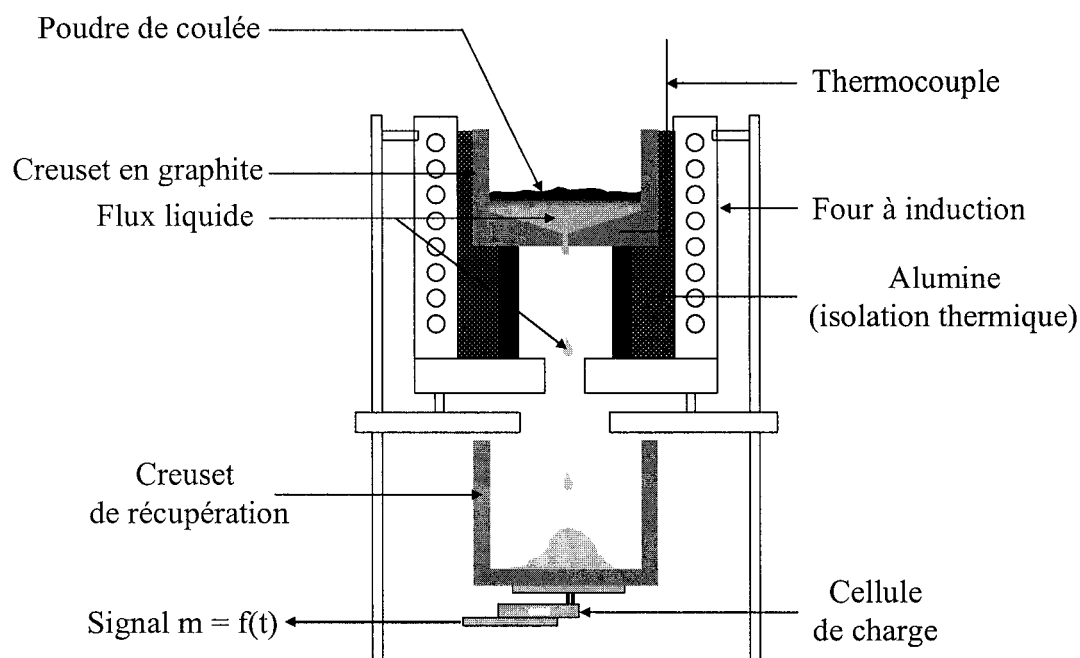


Figure 4.1 : Montage expérimental pour la mesure du taux de fusion des poudres poudreuses.

Ce montage expérimental est dérivé de celui développé par Lideleft et Hasseltörm⁵⁶ décrit au paragraphe 2.2.1.3c. La principale différence réside dans la forme et les dimensions du creuset utilisé dans le cas présent (Figure 4.3). Le diamètre intérieur du creuset est de 160 mm avec une paroi de 20 mm d'épaisseur, la hauteur totale est de 75 mm. Le diamètre du trou central est de 5,2 mm, et l'épaisseur minimale du fond est de 10

mm. L'angle d'inclinaison du fond conique a été étudié afin de limiter l'écoulement et de conduire à la formation d'une couche de liquide dans le fond du creuset. L'angle utilisé est de 10° contre 60° dans le cas du montage original. Il faut préciser ici que les auteurs du montage original décrivent également la formation d'une fine couche de liquide au fond du creuset au cours des essais de fusion.⁵⁶ Plusieurs essais réalisés avec un creuset de dimensions comparables à fond incliné à 60° , 45° et 30° n'ont cependant pas permis de mettre en évidence ce phénomène, qui apparaît ainsi assez improbable. Cette modification de l'angle d'inclinaison du fond permet de simuler des conditions de fusion plus semblables à celles rencontrées dans le moule de coulée (fusion de la poudre brute sur le dessus de la couche liquide). La poudre est par ailleurs ajoutée en continue dans le creuset pour maintenir en tout temps une pratique noire comme pendant la coulée continue. L'utilisation d'un creuset de grandes dimensions permet d'obtenir une couche de liquide stable qui joue le rôle de source de chaleur. Dans le montage original, la source de chaleur était constituée par le fond du creuset. Cette source ne pouvait être considérée comme unidirectionnelle.

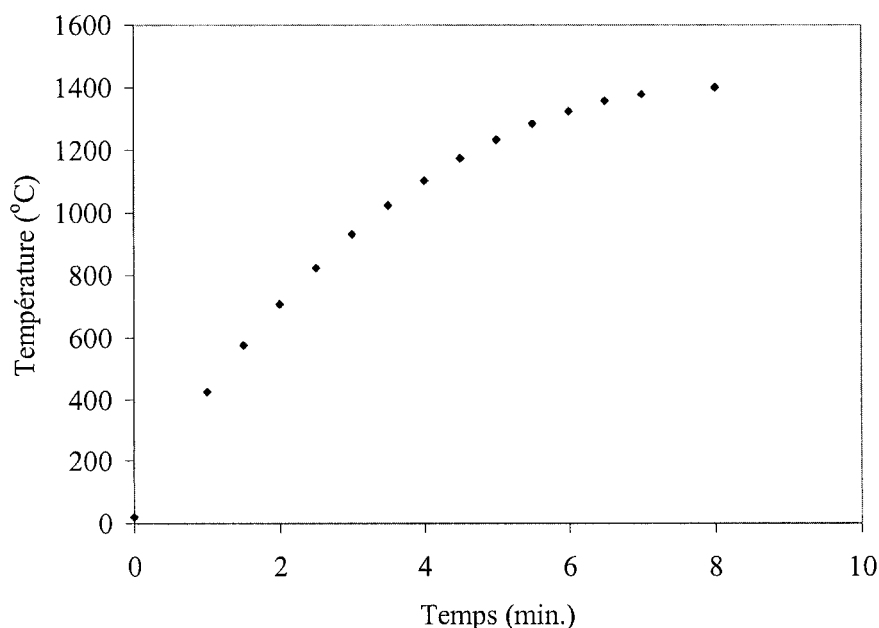


Figure 4.2 : Courbe typique de chauffage du creuset de fusion.

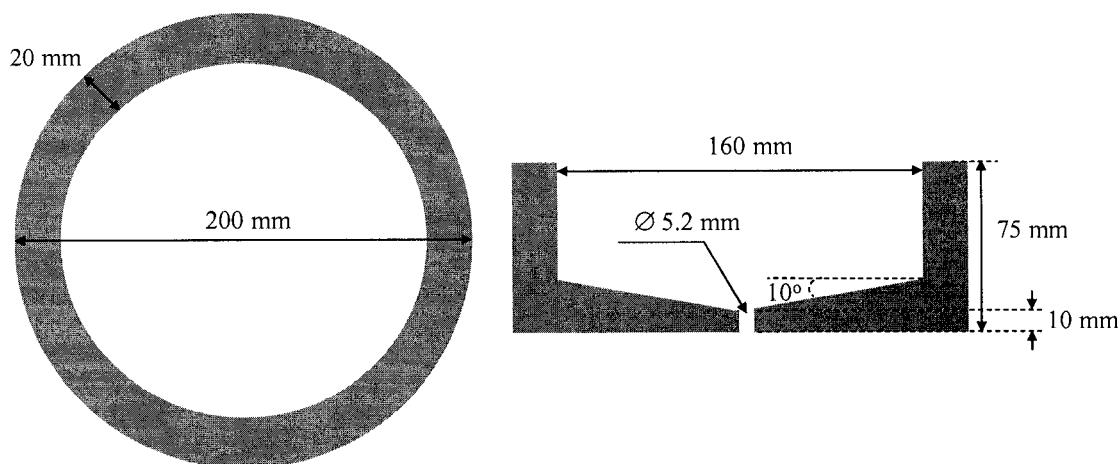


Figure 4.3 : Forme et dimensions du creuset de fusion.

La seconde différence entre les deux techniques est la méthode de détermination du taux de fusion TF. Dans le cas présent, la quantité de liquide produite est pesée en continue et non pas en fin d'expérience. On obtient ainsi une courbe de fusion $m = f(t)$, où m est la masse de liquide et t le temps. Le taux de fusion est calculé en effectuant une régression linéaire sur la partie de la courbe correspondant au régime permanent. La mesure du taux de fusion peut être effectuée de façon stable pendant une durée de l'ordre de 10 à 15 minutes. La principale limitation est la hauteur du creuset de récupération. Lorsque le liquide tombe dans celui-ci, il ne s'étale pas au fond du creuset mais forme un cône solide. Lorsque ce dernier atteint la hauteur du creuset (18 cm), l'essai doit être interrompu.

La mesure en continu permet, en plus de la détermination du taux de fusion, de vérifier la stabilité de la fusion et le déroulement normal du test. En particulier, il peut arriver que de la poudre frittée bouche pendant un court laps de temps le trou d'écoulement. Dans le cas d'une mesure en continu, ce phénomène peut être observé directement sur la courbe de fusion et l'erreur dans la détermination du taux de fusion peut être évitée. Toute autre condition qui conduirait à une instabilité de la fusion peut également être observée. En outre, la mesure en continu permet d'observer directement l'effet d'un changement de poudre, ou d'une augmentation ou diminution de la

température, ce qui peut amener des applications intéressantes (ces effets n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique dans le cas présent).

L'un des principaux problèmes associé à la mesure du taux de fusion avec la méthode des gouttes de laitier est qu'il peut y avoir une influence de la viscosité sur le résultat du test puisque la mesure requiert que le liquide s'écoule hors du creuset. Ceci a pu être vérifié lors d'essais effectués avec un creuset de forme comparable à celui utilisé dans le montage original.⁵⁹ Dans le cas présent, on a un équilibre qui s'établit entre l'écoulement du liquide et la hauteur de liquide dans le fond du creuset. Suivant les cas, la hauteur correspondant à l'équilibre est atteinte plus ou moins rapidement. Lorsque le liquide s'écoule, l'équilibre est rompu. Le temps nécessaire pour retrouver l'équilibre correspond au temps nécessaire pour avoir à nouveau une certaine hauteur de liquide. Ce temps dépend de la vitesse de fusion de la poudre. On mesure donc bien le taux de fusion de la poudre avec une influence réduite de la viscosité. Il est intéressant de faire l'analogie entre cette situation et les phénomènes qui peuvent se dérouler dans le moule et qui ont été discutées au paragraphe 1.5. Pour une viscosité donnée, on peut en effet considérer que l'infiltration est possible pour une certaine hauteur de flux liquide dans le moule, et donc pour une certaine valeur du taux de fusion.

4.2.2 Mesure du taux de fusion des poudres granulaires

La fusion des poudres granulaires n'est pas possible avec le montage précédent. Ceci tient principalement à la différence de constitution entre les deux types de poudre. Les poudres poudreuses sont produites par mélange mécanique des divers constituants. Le carbone ne se retrouve donc pas lié aux particules d'oxyde mais juste dispersé dans la poudre. Les poudres granulaires elles, sont obtenues soit par extrusion soit par séchage par atomisation (dans le cas présent, seul des poudres extrudées ont été utilisées). Ce procédé amène le carbone à former une sorte d'enveloppe autour des particules d'oxyde (une partie du carbone est localisée à la périphérie des granules).

Le montage expérimental décrit précédemment utilise un creuset en graphite pour réaliser la fusion. Ce dernier est susceptible de s'oxyder, d'où une réduction de l'oxygène disponible pour brûler le carbone de la poudre. Lorsque la poudre poudreuse est soumise

au chauffage dans le creuset, certains des constituants ne sont pas protégés par le carbone. Il est donc possible qu'une partie des carbonates se décompose avant que le carbone ne commence à brûler. Un mouvement au sein de la poudre se produit alors et facilite par la suite l'oxydation du carbone. Dans le cas des poudres granulaires, ceci n'est pas possible. Le carbone doit au départ s'oxyder, au moins partiellement, pour que la décomposition des carbonates puisse se produire. Comme ce processus est rendu difficile par l'oxydation du creuset, les poudres ne fondent pas. Un traitement d'oxydation partielle des poudres granulaires rend possible la fusion de ces dernières avec le montage précédent.

La seconde raison pour laquelle la fusion des granulaires ne semble pas possible avec le test des gouttes de laitier est due à la différence de capacité d'étalement des deux types de poudre. Les poudres granulaires, de par leur forme, ont une capacité d'étalement beaucoup plus grande que les poudres poudreuses. Elles forment donc une couche très dense qui constitue une meilleure barrière contre l'oxygène. Les granules au fond du creuset ne reçoivent donc probablement pas suffisamment d'oxygène et la fusion s'en trouve d'autant plus limitée.

Enfin, il existe une raison purement pratique au fait que le montage précédent ne puisse être utilisé. Les granules ayant la capacité de s'étaler facilement, elles ont tendance à s'écouler hors du creuset par le trou central.

Pour toutes ces raisons, une nouvelle méthode a été développée pour effectuer la mesure du taux de fusion des poudres granulaires. L'utilisation d'un creuset en graphite n'étant pas possible, une nouvelle source de chaleur, la fonte liquide, a été utilisée. Là encore, plusieurs options différentes ont été évaluées avant de parvenir au dispositif expérimental final présenté à la figure 4.4. Celui-ci comprend un creuset réfractaire en glaise graphite contenant environ 5 kg de fonte liquide. Le four à induction est utilisé pour réaliser la fusion de la fonte et pour amener ensuite le métal liquide à la température de 1400°C (température du test). L'alumine disposée autour du creuset sert, comme dans le cas précédent, à assurer une bonne isolation thermique. Elle sert également à protéger le four en cas de rupture du creuset et de déversement de la fonte liquide.

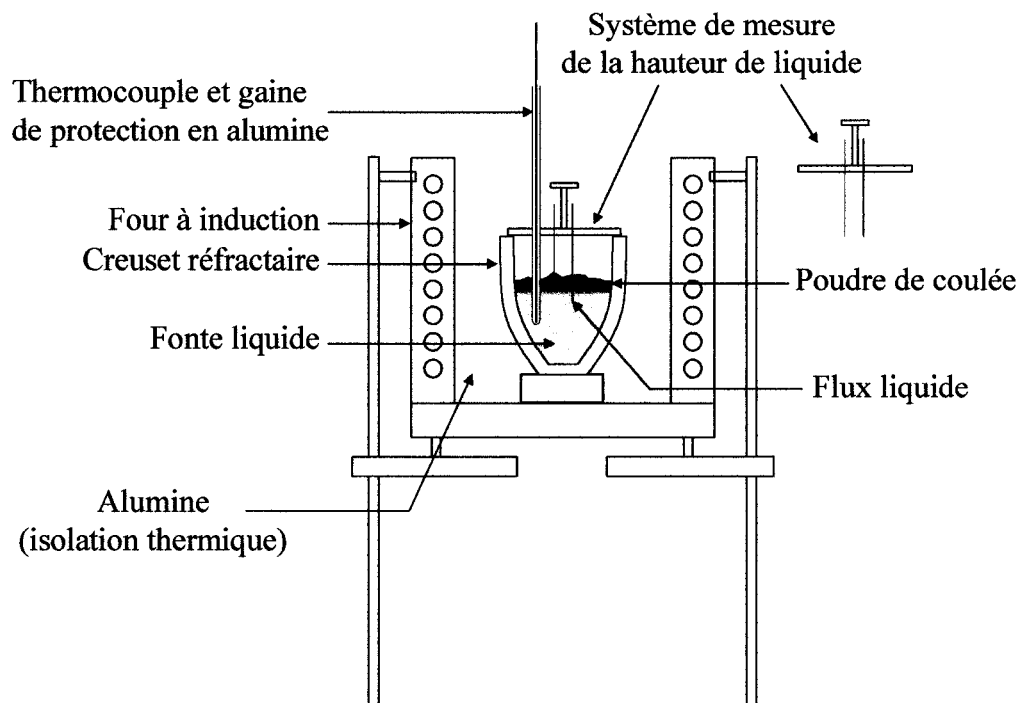


Figure 4.4 : Montage expérimental pour la mesure du taux de fusion des poudres granulaires.

Une fois la température de 1400°C atteinte, la poudre de coulée est ajoutée sur le métal liquide pour y être fondue. On détermine alors l'épaisseur de la couche de liquide formée avec la méthode des fils similaire à celle décrite au paragraphe 2.2.1.3d. On utilise ici seulement deux fils, cuivre et acier. Les longueurs de fils l_{Cu} et l_{Acier} sont mesurées par rapport au bord du creuset qui est pris comme niveau de référence (les mesures sont effectuées au moyen d'un pied à coulisse pour augmenter la précision et ainsi diminuer l'erreur expérimentale). La hauteur de liquide est donnée par la différence $l_{\text{Acier}} - l_{\text{Cu}}$. La détermination de la hauteur de liquide est effectuée toutes les 4 minutes pendant une durée totale de 32 minutes. Pendant toute la durée de l'essai, la poudre est ajoutée en continu dans le creuset pour maintenir une pratique noire.

La température de la fonte liquide est maintenue à 1400°C par de périodiques remises en marche du four à induction d'une durée de 10 à 30 secondes. L'alimentation du four est coupée au minimum 10s avant les mesures de hauteur de liquide. En effet, le

champ magnétique produit par le four amène des mouvements au sein de la masse métallique fondue (formation d'un cône), et il est donc essentiel de permettre à la surface du métal de revenir à une position stable avant d'effectuer une mesure de hauteur. L'alimentation reste bien entendu coupée pendant toute la période d'immersion des fils qui est de 20s. Cette durée correspond au temps nécessaire pour que le fil d'acier fonde (le fil de cuivre fond beaucoup plus rapidement). La régulation de la température est assurée par un thermocouple type B immergé dans la fonte liquide à une profondeur de 1,5 cm. Ce thermocouple est inséré à l'intérieur d'un second tube fermé en alumine pour le protéger contre la corrosion par le flux liquide. La durée maximum de l'essai de fusion (32 minutes) correspond au temps moyen de résistance à la corrosion du tube.

La fonte liquide est sensible à l'oxydation par l'air. Pour limiter ce phénomène, un dispositif constitué par un couvercle permettant d'injecter de l'argon dans le creuset a été utilisé. Avant le début de l'essai, un balayage d'argon est effectué pendant 30 minutes. Ce balayage est maintenu durant toute la période de chauffage et de fusion de la fonte. Au cours de l'essai, la protection contre l'oxydation est assurée par la poudre de coulée elle-même. Afin de minimiser le risque de choc thermique qui pourrait conduire à la rupture du creuset réfractaire, le chauffage est effectué de façon lente et régulière. La durée totale pour parvenir à la fusion complète des 5 kg de métal est d'environ 1 heure et 30 minutes.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Poudres poudreuses

Une courbe typique de fusion obtenue avec le test des gouttes de laitier est présentée à la figure 4.5. Le temps $t = 0$ correspond au début de l'essai (démarrage du chauffage du creuset). La courbe peut être divisée en trois parties distinctes. La première est celle où l'on n'observe pas de formation de liquide (la masse de liquide mesurée est nulle). Elle correspond à la durée du chauffage mais également au délai de fusion. En effet, lorsque la température de 1400°C est atteinte et que la poudre est ajoutée (environ 500s), on n'obtient pas immédiatement une augmentation de la quantité de liquide. Cette

durée correspond vraisemblablement au temps nécessaire pour la combustion du carbone contenu dans la poudre et donc au temps d'apparition du premier liquide. Ce temps est généralement assez court (entre 50 et 100s suivant les cas). Il faut noter que pour une même poudre, cette durée peut varier d'un essai à l'autre. La seconde partie de la courbe correspond à un régime transitoire de fusion, au cours duquel on a un écoulement de liquide assez rapide. Ce régime transitoire correspond à la formation de la couche de liquide dans le fond du creuset. Enfin, la dernière partie de la courbe correspond au régime permanent de fusion. Une augmentation régulière de la quantité de liquide en fonction du temps peut alors être observée. C'est à partir de cette portion linéaire de la courbe que le taux de fusion est déterminé. Le coefficient r^2 obtenu est supérieur ou égal à 0,95 dans tous les cas.

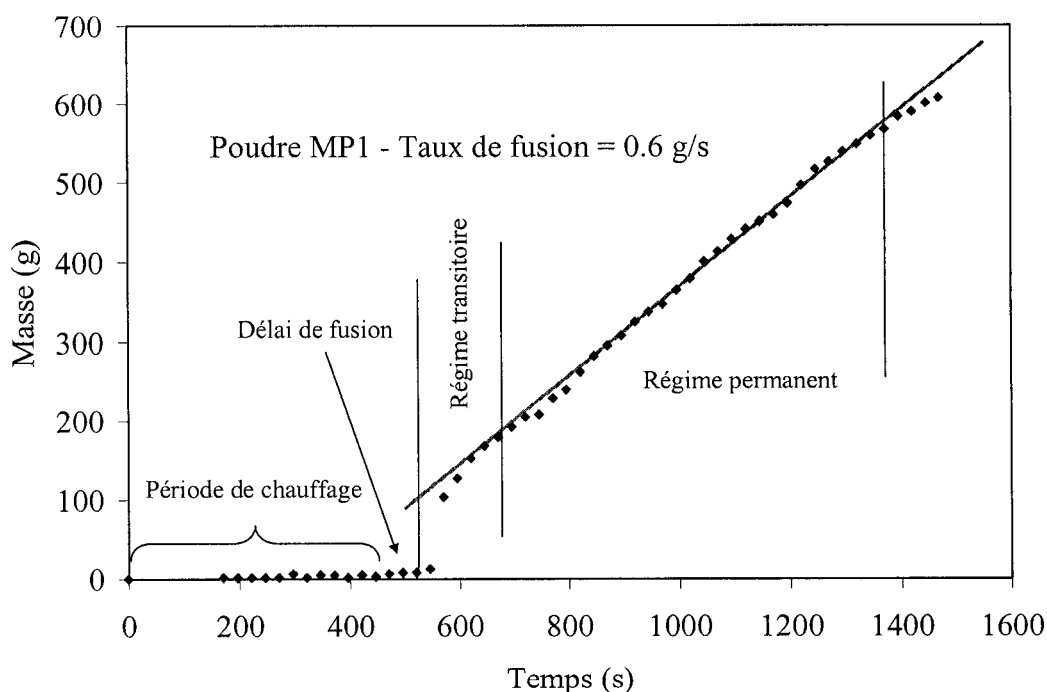


Figure 4.5 : Courbe de fusion typique obtenue avec la méthode des gouttes de laitier.

La figure 4.6 illustre les différences de comportement que l'on observe lors des essais de fusion. Les trois courbes correspondent respectivement aux poudres MP1, MP3

et MP19 (les origines des courbes ont été décalées pour faciliter la lecture de la figure). La comparaison de ces trois courbes montre clairement que la méthode expérimentale utilisée permet de mettre en évidence les différences de vitesse de fusion des poudres de coulée. Une autre différence peut être notée au niveau du régime transitoire. En effet, les trois poudres ne présentent pas le même type de transition. En particulier, pour la poudre MP19, on n'observe pas de régime transitoire. La partie linéaire de la courbe commence immédiatement dès le début de la fusion. Cette différence peut provenir du fait que l'établissement du régime permanent dépend de la vitesse de formation de la couche de liquide dans le fond du creuset. La poudre MP19 ayant le taux de fusion le plus élevé parmi les trois poudres, la formation de cette couche de liquide est plus rapide. Le régime transitoire étant très court, il ne peut être observé sur la courbe. Ce phénomène a été observé de façon reproductible pour la poudre MP19. Il a également pu être observé dans certains cas pour d'autres poudres, mais pas de façon reproductible.

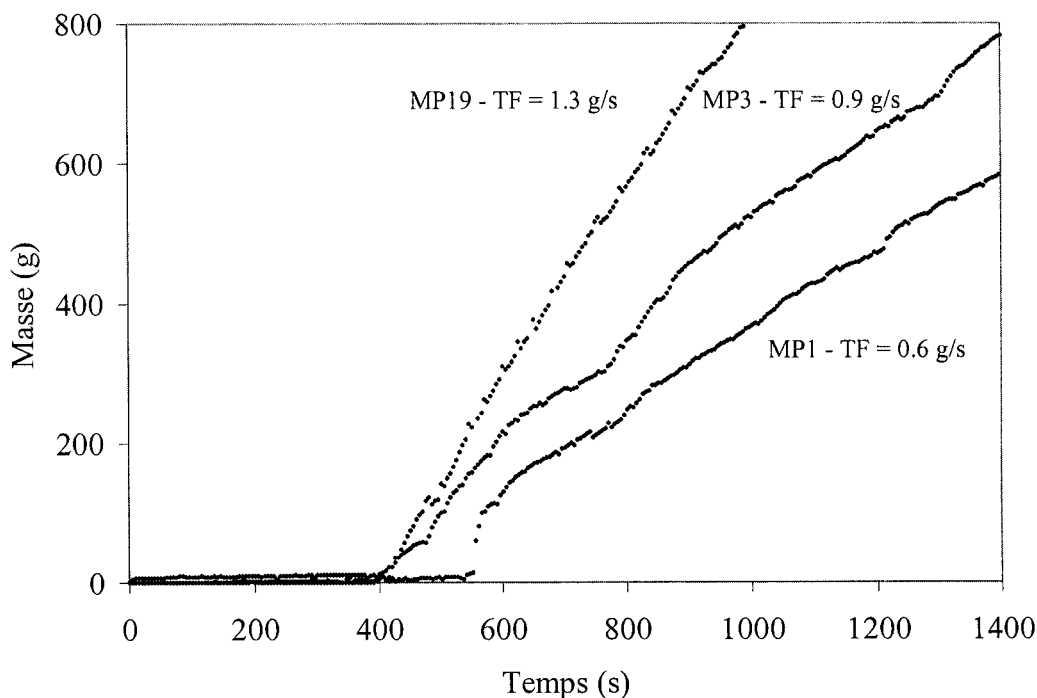


Figure 4.6 : Courbes de fusion obtenues pour trois poudres différentes.

La figure 4.7 présente trois courbes de fusion obtenues pour la même poudre (MP2) lors de différents essais. Deux constats ressortent de la lecture de ces courbes. En premier lieu, on observe une bonne reproductibilité des essais de fusion, même s'il existe une certaine variabilité des valeurs du taux de fusion. Mais l'écart maximum entre deux valeurs reste inférieur à 0,1 g/s. Les variations de taux de fusion peuvent provenir bien entendu de la méthode expérimentale (contrôle de la température, position et état de surface du creuset). Néanmoins, cette variabilité peut provenir des poudres elles-mêmes. En effet, il peut exister des différences de composition chimique entre deux échantillons d'une même poudre, et donc des différences au niveau des propriétés physiques.

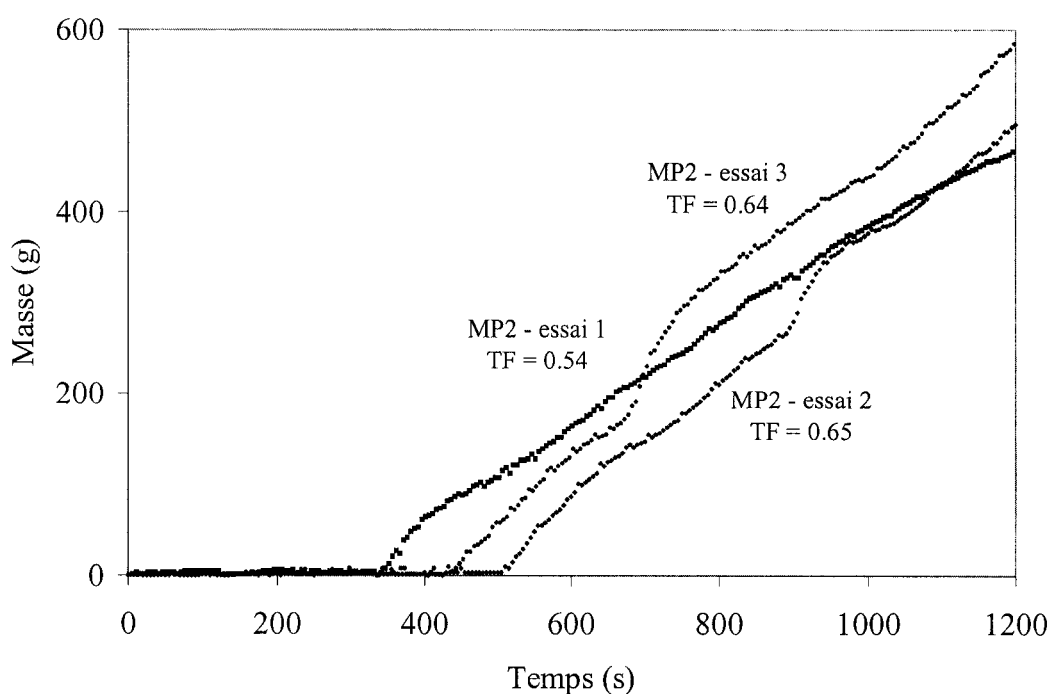


Figure 4.7 : Courbes de fusion obtenues pour la poudres MP2 lors de différents essais.

En second lieu, on peut observer des irrégularités au niveau des courbes de fusion. Celles-ci se manifestent toujours de la manière suivante : elles commencent d'abord par une diminution apparente de la quantité de liquide produite (perte de la linéarité et affaissement de la courbe), suivie d'une augmentation rapide de la masse de liquide et

d'un retour à la linéarité. Ces irrégularités proviennent du bouchage partiel du creuset par de la poudre frittée. Lorsque cet évènement survient, la quantité de liquide qui peut s'écouler diminue, d'où l'affaissement de la courbe. Le liquide étant toujours produit à la même vitesse, ce dernier s'accumule dans le creuset et l'épaisseur de la couche liquide devient donc supérieure à la hauteur correspondant à l'équilibre. Lorsque la poudre frittée fond et que le creuset est débouché, on a un écoulement plus important de liquide jusqu'à ce que la hauteur de liquide revienne à sa valeur d'équilibre.

Dans les cas où un phénomène de bouchage s'observe sur les courbes de fusion, on ne prend pas en compte les points correspondants à la portion irrégulière de la courbe. Le taux de fusion est déterminé à partir des parties linéaires uniquement. Lorsque le bouchage ne se résorbe pas, il en résulte un affaissement complet et une allure très irrégulière de la courbe de fusion. Dans ces conditions, l'essai est invalidé. Mis à part le bouchage, aucun autre type d'irrégularité n'a pu être observé. Toutes les poudres testées présentent un taux de fusion stable.

Comme il a été précisé dans la section précédente concernant le développement de la méthode expérimentale, le principe directeur était non seulement de mesurer les valeurs de taux de fusion des poudres, mais également de simuler le plus exactement possible les conditions réelles de fusion, en particulier la formation de la couche de flux liquide. La figure 4.8 montre la structure de fusion observée sur les échantillons récupérés dans le creuset après le test. On constate qu'il existe bien une structure en couches : une couche de poudre partiellement décarburée sur le dessus, une couche frittée, une couche partiellement fondue et enfin une couche liquide. Cette structure correspond bien à la structure de fusion telle qu'elle peut être observée dans le moule de coulée continue.⁴⁴ La décarburation partielle de la couche supérieure se produit lors du refroidissement du creuset. Durant les essais, cette couche est renouvelée en permanence (pratique noire).

Toutes les poudres ne présentent pas de structure aussi bien définie que celle présentée à la figure 4.8, la séparation entre les couches peut être moins prononcée dans certains cas. Cette séparation des couches peut être reliée au type et à la taille des particules de carbone contenues dans les poudres.⁴⁵ Lorsque les particules de carbone

sont fines et qu'elles séparent bien les constituants de la poudre, la coalescence de la plupart des zones liquides se produit simultanément et donne une couche liquide bien définie par rapport à la couche partiellement fondue. Lorsque la séparation des constituants est moins bonne, on a une moins bonne séparation des couches car on peut avoir une coalescence partielle de certaines zones liquides.

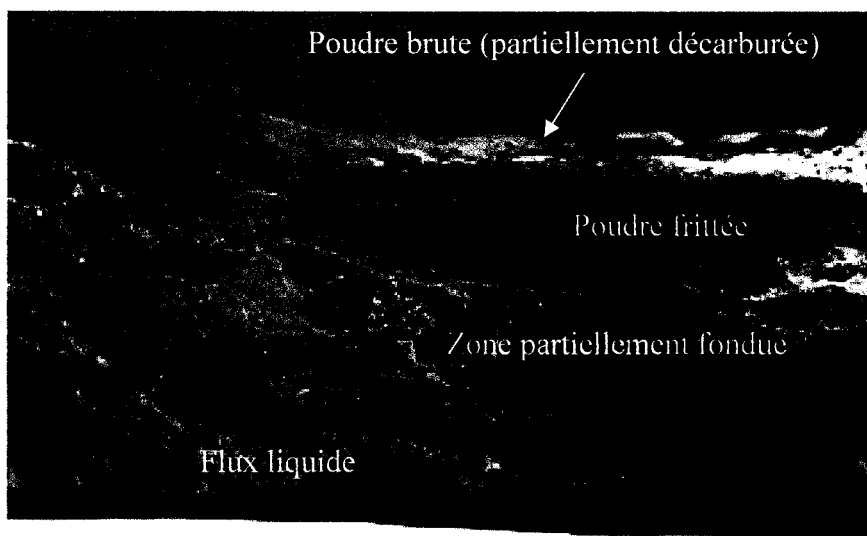


Figure 4.8 : Structure de fusion observée après un test de fusion (méthode des gouttes de laitier).

4.3.1.1 Taux de fusion comparés de six poudres différentes

Les résultats obtenus sur six poudres différentes sont présentés dans le tableau 4.1. Les valeurs de température de fusion ainsi que des données sur la teneur et le type de carbone sont également précisées dans ce tableau. Les températures de fusion sont celles qui apparaissent sur les fiches de données des poudres et sont déterminées par la méthode du bouton. Les données concernant le carbone ont été obtenues directement auprès du producteur de poudres. Ce type de données n'est habituellement pas précisé sur les fiches de données.

Les valeurs obtenues s'échelonnent de 0,4 g/s pour la poudre MP16 à 1,3 g/s pour la poudre MP19. Pour bien comprendre les différences obtenues entre ces six poudres, il

est nécessaire de préciser la taille moyenne des particules des différents types de carbone (tableau 4.2).

Les poudres MP1, MP2 et MP3 ont les mêmes teneurs en carbone (6%) mais des températures de fusion différentes. La poudre MP3 a la température de fusion la plus basse. Par conséquent, elle présente le taux de fusion le plus élevé parmi les trois poudres puisque la formation de liquide à partir des constituants de la poudre se fait à plus basse température. La poudre MP2 ayant une température de fusion plus faible que la poudre MP1, on pourrait donc s'attendre à ce qu'elle ait un taux de fusion plus élevé. Néanmoins, comme cette poudre contient du graphite qui a une température de combustion supérieure à celle du coke et qui constitue donc une barrière plus efficace,²² la poudre MP2 a le même taux de fusion que la poudre MP1. L'effet du graphite compense la diminution de la température de fusion.

Tableau 4.1 : Valeurs des taux de fusion obtenues pour six poudres poudreuses différentes.

Poudres	Température de fusion (°C)	Teneur en carbone (% masse)	Nature du carbone	Taux de fusion (g/s)
MP1	1095	5,0 - 6,0	coke	0,6
MP2	1050	5,5 - 6,0	3,5 - 4,0 % coke + 2 % graphite	0,6
MP3	1000	5,0 - 6,0	coke	0,9
MP10	990	4,0 - 5,5	3,5 - 4,5 % coke + 0,5 - 1,0 % noir de fumée	0,7
MP16	980	4,0 - 5,5	3,5 - 4,5 % coke + 0,5 - 1,0 % noir de carbone	0,4
MP19	1050	2,25 - 3,75	2,0 - 3,0 % coke + 0,25 - 0,75 % noir de carbone	1,3

Les poudres MP10 et MP16 ont des températures de fusion et des teneurs en carbone similaires. Ces deux poudres diffèrent uniquement au niveau du type de carbone (MP10 et MP16 contiennent toutes deux en moyenne 4 % de coke et 0,75 % de noir de fumée et de noir de carbone respectivement). Le noir de carbone est beaucoup plus efficace comme retardateur de fusion que le noir de fumée. En effet, la taille sub-micronique du noir de carbone permet de réaliser un véritable enrobage des différents constituants de la poudre et ainsi d'obtenir une meilleure séparation des constituants de la poudre. C'est pourquoi la poudre MP16 a un taux de fusion plus faible que la poudre MP10. La poudre MP16 présente le taux de fusion le plus faible parmi toutes les poudres avec 0,4 g/s.

Tableau 4.2 : Taille moyenne des particules de carbone.

Type de carbone	Taille moyenne des particules (μm)
Graphite	75
Coke	40
Noir de fumée	10
Noir de carbone	0,03

L'influence du noir de carbone et du noir de fumée sur le taux de fusion peut être aussi mis en évidence en comparant les poudres MP3, MP10 et MP16. Bien que MP16 et MP10 aient des températures de fusion légèrement inférieures à MP3 et des teneurs en carbone inférieures, elles ont des taux de fusion inférieurs en raison de la plus faible taille des particules de carbone. La réduction du taux de fusion obtenue avec le noir de carbone est supérieure à celle que l'on obtient avec le noir de fumée.

La poudre MP19 est celle qui possède la plus faible teneur en carbone parmi les six poudres considérées. Cette poudre a le taux de fusion le plus élevé avec 1,3 g/s.

Comme cette poudre contient une certaine proportion de noir de carbone, on pourrait s'attendre à avoir un taux de fusion plus faible. Néanmoins, la réduction du taux de fusion associée au noir de carbone a pour origine l'enrobage des constituants de la poudre. La poudre MP19 ayant une teneur en noir de carbone relativement faible, un enrobage complet des constituants n'est peut être pas possible. Le taux de fusion reste alors relativement élevé puisque la barrière constituée par le noir de carbone est moins efficace. Dans le cas de cette poudre, l'ajout d'une faible quantité de noir de carbone n'a probablement pas pour but premier de ralentir la fusion mais plutôt de permettre d'obtenir un taux de fusion plus stable.

Les résultats présentés ici permettent de constater que les valeurs du taux de fusion mesurées avec la technique des gouttes de laitier peuvent être corrélées avec d'autres propriétés physico-chimiques des poudres de coulée. Les résultats obtenus concernant l'importance du carbone concordent avec ceux obtenus par d'autres auteurs.^{22,45,56,57,60} La corrélation est de nature qualitative uniquement. Une approche quantitative est impossible même lorsque l'on dispose d'informations concernant le carbone contenu dans les poudres. D'autres facteurs tels que la teneur en carbonates sont susceptibles d'intervenir.⁶⁰

Pour expliquer les résultats des mesures détaillés dans le tableau 4.1, la température de fusion déterminée par la méthode du bouton a été utilisée. Si on considère les températures de liquidus déterminées par analyse thermique, une corrélation simple n'est plus possible. En fait, comme il a été précisé au chapitre 1, les températures de fusion déterminées par la méthode du bouton sont une mesure de la quantité de liquide produite, tandis que les températures de liquidus indiquent uniquement à quelle température les constituants de la poudre sont entièrement liquides. Il est donc plus cohérent d'utiliser les températures de fusion, le taux de fusion étant également une mesure de la quantité de liquide produite. Cette absence de corrélation simple entre les températures de liquidus et les taux de fusion a déjà été notée par Riboud et Larrecq lors d'une étude sur le comportement en fusion des poudres de coulée.⁵⁸

4.3.1.2 Taux de fusion de la série MP1-n

Les mesures de taux de fusion de la série MP1-n sont reportées dans le tableau 4.3. La poudre MP1 présente le taux de fusion le moins élevé de la série avec 0,6 g/s et la poudre MP1-2 le plus élevé avec 0,9 g/s. Précisons ici que l'on ne dispose pas d'informations concernant les températures de fusion de ces poudres (mise à part MP1). Selon les informations fournies par le producteur, les teneurs en carbone et le type de carbone utilisé sont normalement les mêmes pour les cinq poudres. Pour interpréter ces résultats, il faut s'intéresser à la composition chimique des poudres et analyser de façon qualitative comment les variations de composition chimique peuvent affecter les valeurs du taux de fusion.

Tableau 4.3 : Taux de fusion de la série MP1-n.

Poudres	Taux de fusion (g/s)
MP1	0,6
MP1-2	0,9
MP1-3	0,7
MP1-4	0,7
MP1-5	0,7

Contrairement à la poudre MP1, les quatre poudres MP1-2 à MP1-5 contiennent toutes Li_2O (0,9% pour MP1-2, MP1-3 et MP1-4, 1,3% pour MP1-5). En règle générale, le lithium est ajouté dans les poudres sous forme de carbonates. Or, les carbonates peuvent amener une augmentation du taux de fusion en raison des réactions de dissociation qui interviennent pendant le chauffage de la poudre. Ceci pourrait expliquer en partie le fait que la poudre MP1 ait le taux de fusion le plus faible. À noter cependant que le lithium n'est pas la seule variation de composition chimique entre ces poudres : on

constate également une diminution de la teneur en fluorures, ainsi que des variations de la basicité. Ces variations peuvent affecter la température de fusion des poudres. L'effet des variables chimiques est cependant difficile à analyser dans la mesure où plusieurs effets peuvent être combinés. D'autre part, il a été précisé dans le chapitre 1 que les variations de composition chimique pouvaient avoir des effets inverses suivant le système chimique considéré. Comme dans le cas précédent, il ne semble pas possible d'établir une relation avec les températures de liquidus déterminée par analyse thermique.

Le résultat le plus surprenant pour cette série de poudres est celui obtenu pour la poudre MP1-2 avec 0,9 g/s. En effet, il est difficile de comprendre ce résultat étant donné que le type de carbone utilisé est le même et qu'il n'existe pas de fortes variations de la composition chimique, en particulier si on compare les deux poudres MP1 et MP1-2. La seule différence notable concerne la teneur en Fe_2O_3 (0,3% pour MP1 contre 1,1% pour MP1-2). On ne peut cependant pas s'attendre à ce que cette différence modifie les propriétés de fusion de la poudre à ce point. L'explication la plus logique serait donc qu'il existe des différences de composition minéralogique entre les deux poudres MP1 et MP1-2, et que ces différences entraîneraient une variation du taux de fusion. Le producteur utilisant 63 phases différentes pour constituer les poudres de coulée, deux poudres de même composition chimique nominale ou avec des compositions très proches peuvent être réalisées en utilisant des sources très variées. Cette influence de la composition minéralogique sur le taux de fusion a déjà été notée par Riboud et Larrecq.⁵⁸

Les résultats obtenus sur la série MP1-n montrent bien les difficultés qui peuvent survenir lorsque l'on veut prévoir le comportement en fusion des poudres en utilisant la composition chimique.

4.3.1.3 Corrélation entre taux de fusion et hauteur de liquide dans le moule

L'un des objectifs de la mesure du taux de fusion est bien entendu d'être capable de prévoir la façon dont les poudres vont se comporter dans le moule au cours de la coulée

continue. Le tableau 4.4 présente les mesures de hauteur de liquide effectuées dans le moule de coulée (méthode des trois fils) pour les trois poudres MP1, MP2 et MP3. Ces mesures ont été réalisées au cours de la présente étude et lors de travaux précédents.⁵⁹ Le grand nombre de mesures réalisées permet de considérer les valeurs présentées ici comme représentatives du comportement de ces trois poudres.

Tableau 4.4 : Hauteur de liquide dans le moule de coulée pour les poudres MP1, MP2 et MP3. Comparaison avec les valeurs de taux de fusion.

Poudres	Taux de fusion (g/s)	Hauteur de liquide dans le moule (mm)
MP1	0,6	12
MP2	0,6	17
MP3	0,9	35

Il est possible d'établir une relation entre les taux de fusion mesurés en laboratoire et les hauteurs de liquide mesurées dans le moule de coulée. La poudre MP3 a un taux de fusion supérieur aux deux autres poudres. Cette poudre est celle pour laquelle la hauteur mesurée est la plus grande (35 mm contre 17 mm pour MP2 et 12 mm pour MP1). On peut néanmoins remarquer que les hauteurs de liquide ne correspondent pas directement aux valeurs de taux de fusion. En effet, les poudres MP1 et MP2 ont le même taux de fusion mais la hauteur de liquide est plus forte dans le cas de la poudre MP2. De même, la poudre MP3 a un taux de fusion une fois et demi plus important que les poudres MP1 et MP2 et une hauteur de liquide deux ou trois fois supérieure. Ces différences proviennent du fait que les mesures dans le moule ont été effectuées en conditions réelles de coulée, c'est-à-dire avec des paramètres de coulée qui étaient différents pour chacune des poudres. La poudre MP1 est utilisée pour la coulée des nuances d'acier moyen carbone tandis que la poudre MP2 l'est pour les nuances bas carbone. Les nuances moyen carbone étant sensibles à la fissuration sont coulées à des vitesses plus faibles pour diminuer le transfert de chaleur. Comme la vitesse influence la

hauteur de liquide dans le moule, il n'est pas surprenant d'obtenir des valeurs différentes pour MP1 et MP2. La poudre MP3 est quant à elle utilisée comme poudre de départ et pour la coulée des aciers haut carbone. Les valeurs de hauteur de liquide pour cette poudre proviennent essentiellement des mesures effectuées pendant les départs de coulée. Lorsque la coulée démarre, la surchauffe de l'acier peut être plus élevée, ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur de liquide. Les conditions de coulée ne sont pas par ailleurs parfaitement stables au début d'une séquence. La corrélation entre les mesures de taux de fusion et les épaisseurs de flux liquide dans le moule est possible. Il ne faut cependant pas négliger l'influence des paramètres de coulée.

4.3.2 Poudres granulaires

Le taux de fusion des poudres granulaires est mesuré avec la seconde méthode qui utilise un bain de fonte liquide comme source de chaleur. L'épaisseur de liquide est déterminée au moyen de la méthode des deux fils (cuivre et acier). La figure 4.9 montre l'évolution de la longueur des deux fils en fonction du temps au cours d'un essai de fusion avec une poudre granulaire. Le temps $t = 0$ correspond au moment où l'on ajoute la poudre à la surface de la fonte liquide. Tout au long du test, la longueur du fil de cuivre diminue de façon quasi régulière, alors que la longueur du fil d'acier reste quasi-constante. Les variations de longueur du fil d'acier observées sont attribuables aux erreurs expérimentales de mesure, principalement de l'imprécision lors de la détermination des longueurs. Elles peuvent également provenir d'une légère différence de positionnement du système de mesure supportant les deux fils. L'épaisseur de liquide, donnée par la différence de longueur $l_{\text{Acier}} - l_{\text{Cu}}$, croît régulièrement avec le temps et on peut donc déterminer le taux de fusion. Les coefficients r^2 obtenus lors des mesures de taux de fusion sont plus faibles que dans le cas des essais précédents. Les valeurs sont supérieures ou égales à 0,85.

Le tableau 4.5 présente les résultats obtenus pour les trois poudres granulaires MP12, MP13' et MP14. Le taux de fusion est exprimé en mm/min puisqu'il correspond à l'évolution de l'épaisseur de liquide. Ces valeurs ont été obtenues de façon reproductible.

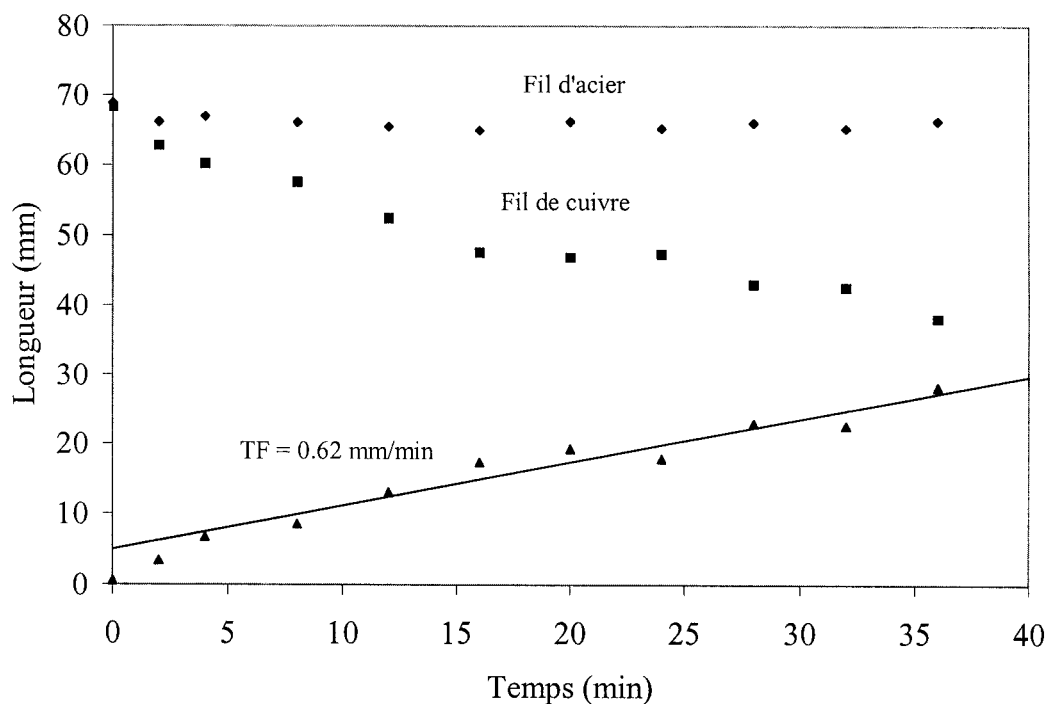


Figure 4.9 : Courbe de fusion typique d'une poudre granulaire (fusion sur fonte liquide).

Tableau 4.5 : Valeurs du taux de fusion pour les poudres granulaires.

Poudres	Taux de fusion (mm/min)
MP12	0,59
MP13'	0,64
MP14	0,46

Les deux poudres MP12 et MP13 ont des taux de fusion très proches (0,64 mm/min pour MP12 et 0,59 mm/min pour MP13'), les valeurs obtenues pour la poudre MP13 étant systématiquement inférieures à celles mesurées pour la poudre MP12. Comme dans le cas de la série MP1-n, les températures de fusion de ces poudres ne sont pas connues (les valeurs ne sont pas précisées sur les fiches de données). La différence de comportement entre ces deux poudres peut vraisemblablement s'expliquer par une différence de la teneur en carbone. La difficulté provient ici du fait que l'on ne dispose

pas de données complètes sur le carbone. Pour la poudre MP13', seule la valeur du carbone libre est indiquée sur les fiches de données. Le carbone libre correspond au carbone ajouté lors de la production de la poudre. Le carbone total correspond quant à lui à la quantité réelle de carbone contenu dans la poudre mais cette valeur peut également inclure les carbonates. La teneur en carbone totale est déterminée par perte au feu en considérant la quantité de CO_2 dégagée. La poudre MP13' est utilisée pour la coulée des nuances ultra bas carbone. En règle générale, ces poudres contiennent une proportion de carbone inférieure aux poudres utilisées pour la coulée des autres nuances. On essaye en effet de limiter la teneur en cet élément pour éviter une reprise de carbone au niveau de l'acier. On peut donc raisonnablement avancer que le carbone total de MP13' est inférieur à celui de MP12. Le taux de fusion serait donc plus élevé. La différence de taux de fusion entre MP12 et MP13' pourrait aussi être due à une différence de température de fusion. Bien que cette donnée ne soit pas disponible, en considérant la composition chimique, on constate que la basicité de la poudre MP13' est inférieure à celle de la poudre MP12. Comme en règle générale, la température de fusion diminue quand la basicité diminue,⁵⁰ MP13' aurait donc une température de fusion inférieure à MP12, donc un taux de fusion plus élevé.

La poudre MP14 présente une teneur en carbone total supérieure à celle des deux autres poudres. Son taux de fusion est par conséquent plus faible avec 0,46 mm/min. Comme dans le cas des poudres poudreuses, l'influence déterminante du carbone sur le taux de fusion apparaît au niveau des résultats obtenus pour les poudres granulaires.

La figure 4.10 présente la structure de fusion telle qu'observée après refroidissement du creuset. Comme dans le cas des poudres poudreuses, on obtient une structure en couches : couche de poudre brute partiellement décarburée sur le dessus, couche frittée, couche partiellement fondue, et enfin couche de flux liquide en contact avec la fonte. L'enrichissement en carbone de la couche partiellement fondue (couleur noire) constitue la principale différence avec la structure obtenue pour les poudres poudreuses. Cette différence est liée au processus de décarburation. Les poudres granulaires offrant une plus grande résistance à la pénétration de l'oxygène, la

décarburation semble se faire au niveau des couches supérieures de la poudre. Dans la couche partiellement fondue, on peut ainsi retrouver une certaine quantité de granules non altérées puisque le carbone entourant ces granules n'a pas été oxydé. Néanmoins, comme le refroidissement du creuset dure environ 12 heures en raison de la forte inertie thermique du système, la décarburation des couches supérieures peut se produire pendant le refroidissement et la structure observée ne peut donc être considérée comme parfaitement représentative de la structure de fusion réelle en cours d'essais.

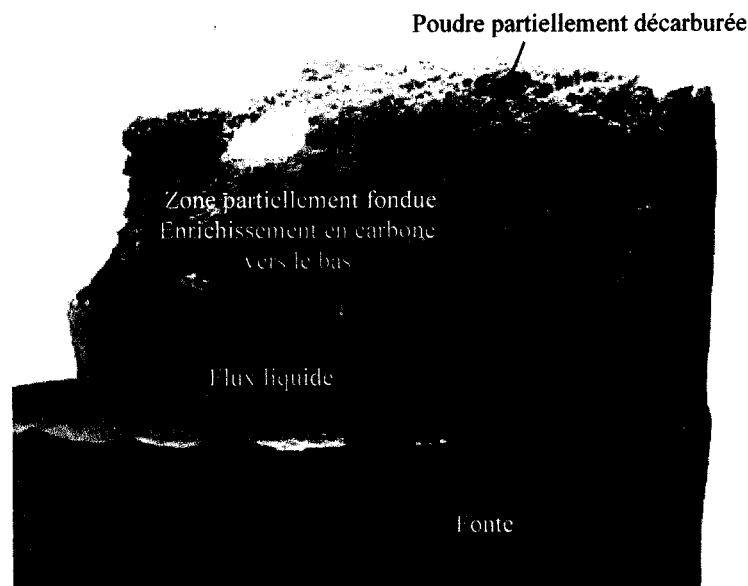


Figure 4.10 : Structure de fusion des poudres granulaires.

4.4 Discussion

4.4.1 *Comportement en fusion des poudres poudreuses et poudres granulaires. Méthodes de mesure du taux de fusion*

Les structures de fusion obtenues respectivement dans le cas des poudres poudreuses et des poudres granulaires mettent en évidence les différences de comportement qui existent entre les deux types de poudre, en particulier en termes de décarburation. La décarburation des poudres granulaires apparaît plus difficile que celle des poudres poudreuses puisqu'on observe un enrichissement de carbone au niveau de la

zone partiellement fondue. La fusion des poudres granulaires n'est pas possible avec la méthode des gouttes de laitier, tandis que l'utilisation de fonte liquide permet de faire fondre ces poudres. Une plus grande quantité d'oxygène est nécessaire pour permettre d'initier la fusion des granulaires en oxydant le carbone, et cet oxygène est moins disponible lorsqu'on utilise un creuset en graphite. Le métal liquide peut également intervenir sur la décarburation des poudres granulaires. À l'interface métal liquide/poudre de coulée, il peut en effet se produire des réactions de décarburation qui impliqueraient une légère reprise de carbone au niveau du métal liquide. La décarburation étant initiée, la fusion serait alors possible. Cette décarburation pourrait être également liée à l'oxydation du métal liquide. Même protégé, la fonte liquide (ou l'acier liquide) s'oxyde, d'où la formation de FeO qui est connu pour être un bon décarburant. La réaction de décarburation à l'interface pourrait donc se faire entre l'oxyde FeO et le carbone de la poudre.

Les différences de comportement entre les deux types de poudre ont amené le développement de deux méthodes expérimentales distinctes pour déterminer le taux de fusion. Étant donné que la comparaison des propriétés de ces deux types de poudres est nécessaire, il ne faudrait utiliser que la seconde méthode. Outre le fait de pouvoir être appliquée aux poudres granulaires, cette dernière présente d'autres avantages. Puisque l'on utilise du métal liquide, les conditions de fusion sont plus proches des conditions réelles que l'on rencontre dans le moule de coulée. D'autre part, la méthode de mesure du taux de fusion est la même que celle utilisée pour déterminer les épaisseurs de liquide dans le moule de coulée. Les résultats peuvent donc être plus facilement transposables. Enfin, l'utilisation du four à induction présente l'avantage de provoquer des mouvements à la surface de métal, ce qui rapproche à nouveau les conditions de fusion des conditions réelles. Ces mouvements ont en effet été utilisés lors d'une étude précédente pour simuler l'influence des oscillations du moule.⁴⁴ Dans le cas de la présente étude, ces mouvements n'ont pas été étudiés précisément. Cet aspect expérimental pourrait néanmoins s'avérer intéressant.

La méthode des gouttes de laitier présente cependant certains avantages par rapport à la méthode utilisant la fonte liquide. Le premier est bien entendu sa facilité de mise en œuvre, il n'est pas nécessaire de contrôler la vitesse de chauffage ni l'atmosphère. Le second avantage de cette méthode est que la fusion de la poudre se fait dans des conditions qui varient très peu avec le temps. En effet, comme le liquide est consommé au fur et à mesure de sa production, on peut considérer que la structure de fusion (épaisseur des différentes couches) est constante avec le temps, ce qui n'est pas le cas avec la seconde méthode puisque l'épaisseur de liquide augmente avec le temps. Cette méthode peut donc être conservée lorsqu'il s'agit d'effectuer des comparaisons de comportement en fusion uniquement de poudres poudreuses.

4.4.2 Intérêt de la mesure du taux de fusion

Comme l'ont montré les résultats obtenus lors des tests de fusion, le taux de fusion est lié à plusieurs propriétés physico-chimiques des poudres : température de fusion, nature et teneur du carbone, carbonates. Un certain nombre de corrélations peuvent être établies entre ces propriétés et les valeurs mesurées du taux de fusion. Il faut néanmoins considérer que ces corrélations ne sont possibles qu'a posteriori, et qu'elles sont de nature qualitative uniquement. Il n'est pas possible, a priori, de prévoir les valeurs du taux de fusion à partir des propriétés des poudres. Le résultat obtenu dans le cas de la poudre MP1-2 illustre bien ce fait : le taux de fusion est très supérieur à la valeur que l'on pourrait attendre en considérant la composition chimique. D'autre part, on ne dispose que rarement d'informations détaillées concernant le carbone des poudres ou la composition minéralogique. La difficulté, voir l'impossibilité de prévoir le taux de fusion montre bien la nécessité de mesurer expérimentalement cette propriété.

L'avantage principal du taux de fusion est que cette propriété intègre l'ensemble des facteurs qui affectent le phénomène de fusion. Utiliser cette propriété pour interpréter ce qui se produit dans le moule pendant la coulée continue revient donc à effectuer une approche globale plus cohérente que celle qui consiste à considérer un seul paramètre, que ce soit la température de fusion ou bien encore la teneur en carbone.

La mesure du taux de fusion peut permettre de prévoir le comportement des poudres pendant la coulée continue. L'épaisseur de la couche liquide sur le dessus du moule est directement reliée au phénomène d'infiltration (régularité et facilité d'infiltration) qui lui-même affecte la capacité de la poudre à assurer la lubrification. Or, comme on a pu le voir, il est possible de relier les valeurs de taux de fusion avec la hauteur de flux liquide. La valeur du taux de fusion peut donc être utilisée comme une indication, au moins partielle, de l'aptitude à la lubrification.

Contrairement à la viscosité, le taux de fusion est une caractéristique relativement facile à mesurer. Les résultats montrent une bonne reproductibilité, et les variations de taux de fusion sont facilement interprétables en termes de comportement de la poudre. Dans le cas de la viscosité, on a toujours une imprécision sur l'influence d'une augmentation ou d'une diminution de celle-ci sur le comportement des flux liquides. Pour ces raisons, il apparaît préférable d'utiliser le taux de fusion plutôt que la viscosité pour caractériser l'infiltration et la lubrification.

Comme dans le cas de la viscosité, le taux de fusion est mesuré à une température particulière, 1400°C, qui ne correspond pas à la température réelle de l'acier liquide. On peut cependant considérer qu'une augmentation de la température amène uniquement une augmentation de la quantité de chaleur qui est fournie à la poudre pour fondre. Dans ces conditions, on pourrait s'attendre à ce que les variations de vitesse de fusion soient proches pour les différentes poudres. Ce raisonnement n'est valable que si l'on admet que les propriétés thermiques des poudres ne varient pas trop avec la température. Par contre, il est clair que les variations de la viscosité des flux liquides avec la température peuvent être très différentes puisqu'elles dépendent de la structure du liquide (énergie d'activation de l'écoulement visqueux). L'utilisation du taux de fusion à 1400°C semble donc être une source d'erreur moindre que l'utilisation de la viscosité à 1300°C.

4.5 Conclusion

Deux méthodes expérimentales de mesure du taux de fusion des poudres de coulée ont été développées. Les valeurs de taux de fusion des poudres poudreuses déterminées

par la méthode des gouttes de laitier peuvent être corrélées avec les températures de fusion, les teneurs et les types de carbone contenu dans la poudre. L'interprétation des résultats peut cependant s'avérer difficile dans certains cas. Les données physico-chimiques des poudres sont souvent insuffisantes pour permettre une bonne compréhension des phénomènes de fusion. Les résultats obtenus ont confirmé la forte influence du carbone sur le taux de fusion.

Les taux de fusion de trois poudres poudreuses ont pu être corrélés également avec les épaisseurs des couches de flux liquide dans le moule de coulée. Il faut néanmoins prendre en compte l'influence des paramètres de coulée.

Le comportement en fusion des poudres granulaires diffère de celui des poudres poudreuses. La fusion des granulaires n'est possible qu'en présence de métal liquide. Cette caractéristique est liée à la répartition du carbone dans ces poudres. Comme dans le cas des poudres poudreuses, l'interprétation des résultats peut s'avérer difficile. Quelque soit le type de poudre, les phénomènes de fusion sont complexes et dépendent de nombreux facteurs. La mesure du taux de fusion permet de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

Les valeurs de taux de fusion des poudres de coulée peuvent être utilisées comme une mesure de la régularité et de la facilité d'infiltration, donc comme un indice de l'aptitude d'une poudre à assurer la lubrification. L'utilisation de cette caractéristique apparaît plus simple et plus pertinente que l'utilisation de la viscosité. Le taux de fusion ne peut cependant rendre compte à lui seul des phénomènes de lubrification. La prise en considération des caractéristiques de solidification est indispensable.

CHAPITRE 5 - SOLIDIFICATION DES POUDRES DE COULÉE

5.1 Introduction

Les phénomènes de solidification et de cristallisation qui se produisent à l'intérieur du gap affectent de manière marquée la formation de défauts à la surface des produits coulés. Ils jouent en effet un rôle primordial dans la lubrification et le transfert de chaleur. Le niveau de friction et l'intensité du transfert de chaleur dépendent directement des épaisseurs relatives des couches de laitier solide et liquide, ainsi que de la nature et de la structure de la couche solide. La cristallinité de la couche solide conduit à une diminution drastique de l'aptitude à la lubrification, les phases cristallines et les phases vitreuses n'ayant pas la même capacité de se déformer. La cristallisation est aussi l'élément central qui contrôle les différents mécanismes impliqués dans le transfert de chaleur (radiation, conduction, résistance interfaciale).^{13,16,17,38,111} En fonction de la nuance d'acier coulée, une poudre de coulée différente doit être utilisée. Pour les nuances moyen carbone, il est nécessaire, pour éviter la fissuration longitudinale, de former une croûte d'acier peu épaisse et homogène. Dans ce but, on doit diminuer le transfert de chaleur en utilisant une poudre de coulée qui conduit à la formation d'une couche solide épaisse et cristalline.^{23,24} Pour les nuances haut carbone, afin de prévenir les percées par collage, il est essentiel de former une croûte d'acier très épaisse. Pour ce faire, on doit accroître le transfert de chaleur en utilisant une poudre qui conduit à la formation d'une couche solide fine et vitreuse.²²⁻²⁴ On améliore également la lubrification. La relation directe entre tendance cristalline et défauts de coulée montre en quoi la détermination de cette caractéristique est essentielle pour évaluer la performance des poudres.

Au cours de diverses études, la tendance cristalline des poudres de coulée a été corrélée respectivement à la composition chimique par l'intermédiaire de divers indice dont la basicité,^{34,39,93} à la température de cristallisation T_c ,³³⁻³⁵ et à la température de solidification T_s .^{30,32} Cette dernière caractéristique semble incorrecte dans la mesure où celle-ci peut dépendre d'autres phénomènes que l'apparition de phases cristallines.^{86,93}

Comme l'ont montré les résultats présentés au chapitre 2, une corrélation systématique entre la basicité et la température de cristallisation est impossible. La signification de ces deux caractéristiques reste imprécise puisque suivant que l'on utilise l'une ou l'autre, on obtient des prévisions différentes des tendances cristallines.

Plusieurs techniques expérimentales ont été développées pour simuler la solidification du flux liquide dans des conditions qui se rapprochent de celles de la coulée continue.^{16,17,36-38} Elles présentent l'avantage de permettre l'obtention d'échantillons solides dont on peut observer la structure. Comme la cristallisation peut être difficile à prévoir, l'utilisation de ces techniques "directes" semble bien appropriée pour l'étude de la solidification.

Classiquement, on représente la couche de laitier solide sous la forme de deux sous-couches, l'une vitreuse au contact de la paroi du moule, et l'autre cristalline située du côté du brin d'acier. La position de ces deux couches s'expliquerait par les différences de taux de refroidissement. Plusieurs observations d'échantillons récupérés dans le moule de coulée montrent néanmoins une inversion de ces deux sous-couches, les phases cristallines étant localisées contre la paroi du moule.^{59,90,91} Le mécanisme de cristallisation reste donc incertain.

Dans le cadre de la présente étude, un montage expérimental utilisant un doigt en cuivre refroidi à l'eau a été utilisé pour étudier la solidification et plus particulièrement la cristallisation des poudres de coulée. Les résultats ont été analysés en prenant en considération la composition chimique des poudres, les valeurs de T_c et de T_s présentées au chapitre 2, ainsi que les mécanismes possibles de cristallisation. L'analyse a également été orientée vers l'interprétation des phénomènes en termes de transfert de chaleur.

5.2 Développement expérimental

Le principe général de la méthode du doigt en cuivre consiste à immerger une pièce de cuivre refroidie à l'eau dans du flux liquide pour réaliser la solidification en

simulant le refroidissement très élevé que l'on a dans le moule de coulée. La couche de laitier solide formée peut ensuite être caractérisée au moyen de diverses techniques (microscopie, diffraction X, etc.)

5.2.1 Montage du doigt en cuivre

La figure 5.1 présente le montage expérimental utilisé pour étudier la solidification des poudres de coulée. Un creuset en graphite de grandes dimensions (hauteur de 250 mm, diamètre extérieur de 200 mm et épaisseur de paroi de 20 mm) est utilisé pour fondre environ 2 kg de poudre de coulée et pour amener le flux liquide formé à la température de 1400°C. Le chauffage est réalisé au moyen d'un four à induction afin d'obtenir une montée en température très rapide, ce qui permet de simuler des conditions de fusion proches de celles rencontrées dans le moule de coulée lorsque la poudre est ajoutée à la surface de l'acier liquide.

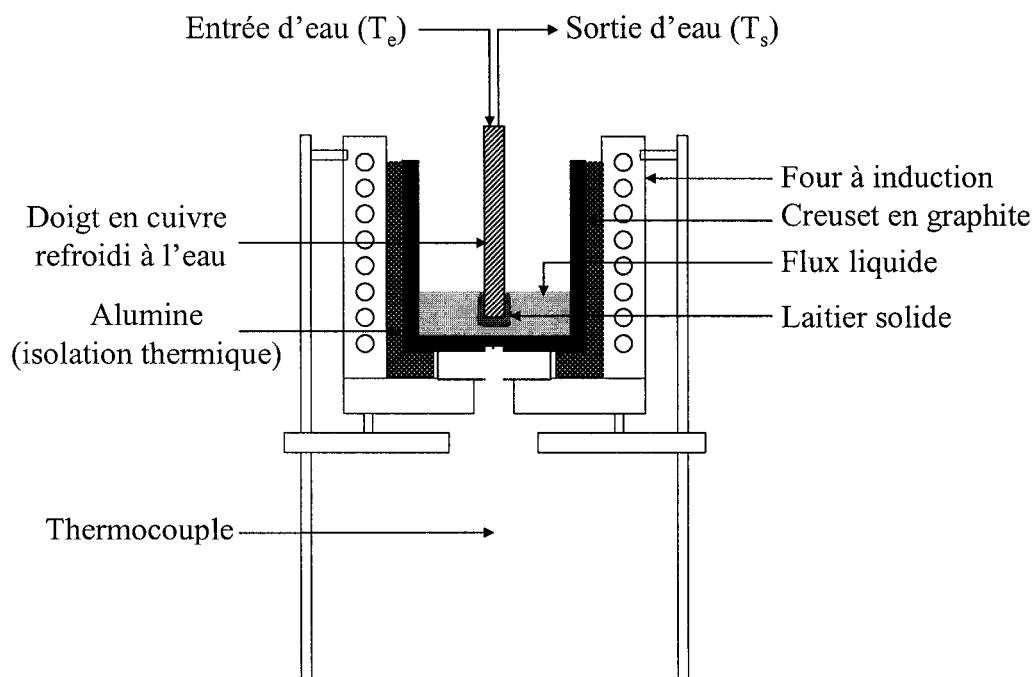


Figure 5.1 : Montage expérimental du doigt en cuivre.

Le creuset de graphite est entouré d'alumine pour assurer une bonne isolation thermique de l'ensemble. La régulation de la température est assurée par un thermocouple type B inséré dans le fond du creuset. Un second thermocouple plongeant directement dans le liquide a également été utilisé lors de la mise au point du montage, dans le but de vérifier que les températures du creuset et du liquide étaient identiques. La poudre est ajoutée graduellement pendant la période de chauffage (entre 500 et 1200°C). Lorsque cette dernière est complètement fondue et que la température est stable, la séquence d'immersion peut commencer. La durée totale pour réaliser la fusion complète de la poudre et atteindre la température de 1400°C est d'environ 16 minutes (Figure 5.2). En fait, la fusion de la poudre de coulée n'est jamais totale. Il se forme, sur le dessus du bain liquide, une fine couche pâteuse contenant également de la poudre brute. Cette couche est retirée manuellement juste avant le début des immersions.

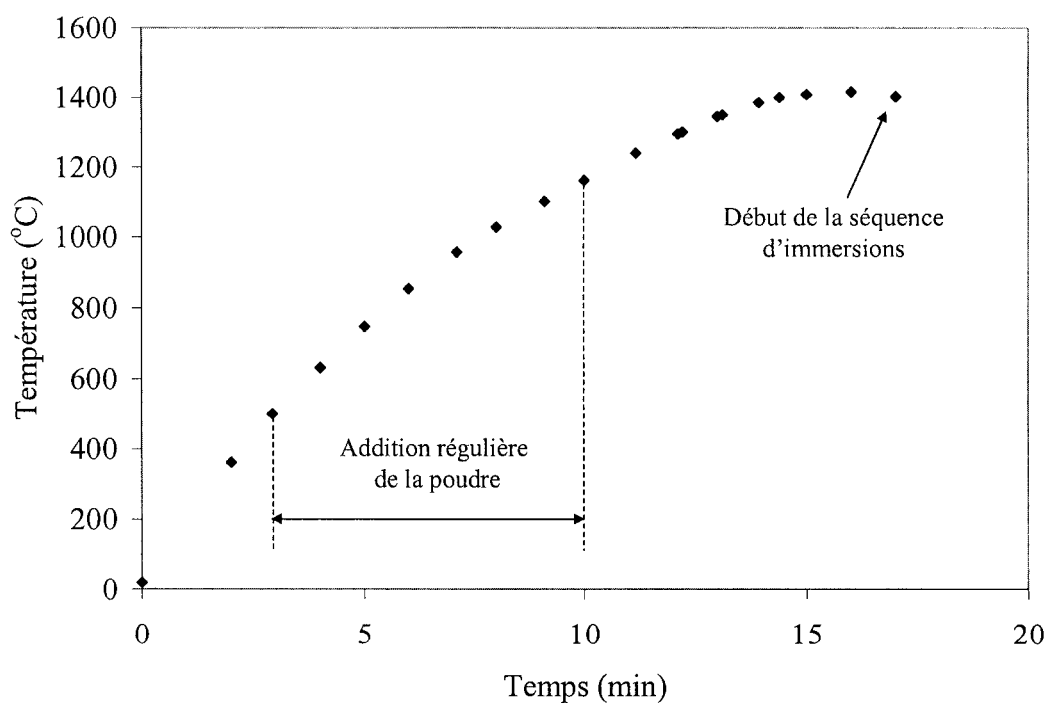


Figure 5.2 : Courbe typique de chauffage et procédure expérimentale d'un essai de solidification.

Pour effectuer les immersions, le doigt en cuivre est placé à la verticale du creuset de graphite et positionné au centre de ce dernier au moyen d'un système de butées. Il est ensuite plongé rapidement dans le bain liquide. Une couche de laitier solide se forme alors à la surface du cuivre. Au bout d'un temps déterminé, le doigt est extrait du bain de flux fondu et l'échantillon solide est récupéré. La figure 5.3 illustre la technique d'immersion et de récupération d'un échantillon lors d'un test de solidification. Les immersions sont réalisées pour trois durées différentes 10, 30 et 50 secondes. L'alimentation du four est coupée durant toute la durée de l'immersion. Elle est ensuite remise en marche pour stabiliser à nouveau la température à 1400°C avant l'immersion suivante. Après la séquence d'immersions (entre trois et cinq immersions successives), le reste du liquide est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. Il est alors possible de récupérer une galette de flux solidifié dans le fond du creuset de graphite.

Les dimensions du doigt en cuivre sont les suivantes : 19 mm largeur $\times$ 40 mm longueur $\times$ 400 mm hauteur. Un second système de butées permet de régler la profondeur d'immersion du doigt en cuivre de telle sorte que la distance entre le doigt et le fond du creuset soit de 10 mm. Dans ces conditions, la profondeur d'immersion dans le flux liquide est de 15-16 mm. Le système de refroidissement du doigt en cuivre est assuré par une pompe connectée à un réservoir d'eau d'une contenance de 200 litres ce qui permet d'avoir un débit et une température d'entrée d'eau stable. Le débit est d'environ 21,5 l/min (le débit est mesuré au début de chaque expérience). Le circuit de refroidissement du doigt est un circuit en U de section carrée de 7 mm de côté. L'épaisseur de la paroi de cuivre est de 5 mm (Figure 5.4).

Au cours de l'expérience, la température de sortie de l'eau de refroidissement est mesurée en continu au moyen d'un thermocouple type K. Un thermocouple type T est également soudé contre la paroi interne du doigt en cuivre. Ce thermocouple constitue en premier lieu un dispositif de sécurité permettant de vérifier que la température de la paroi reste inférieure à 80°C. En effet, si la température devient supérieure à cette valeur limite, des phénomènes de caléfaction peuvent se produire et conduire à la formation

d'un dépôt dans le circuit de refroidissement. L'acquisition des températures de l'eau et du cuivre est effectuée toutes les 250ms au moyen d'un enregistreur de données.

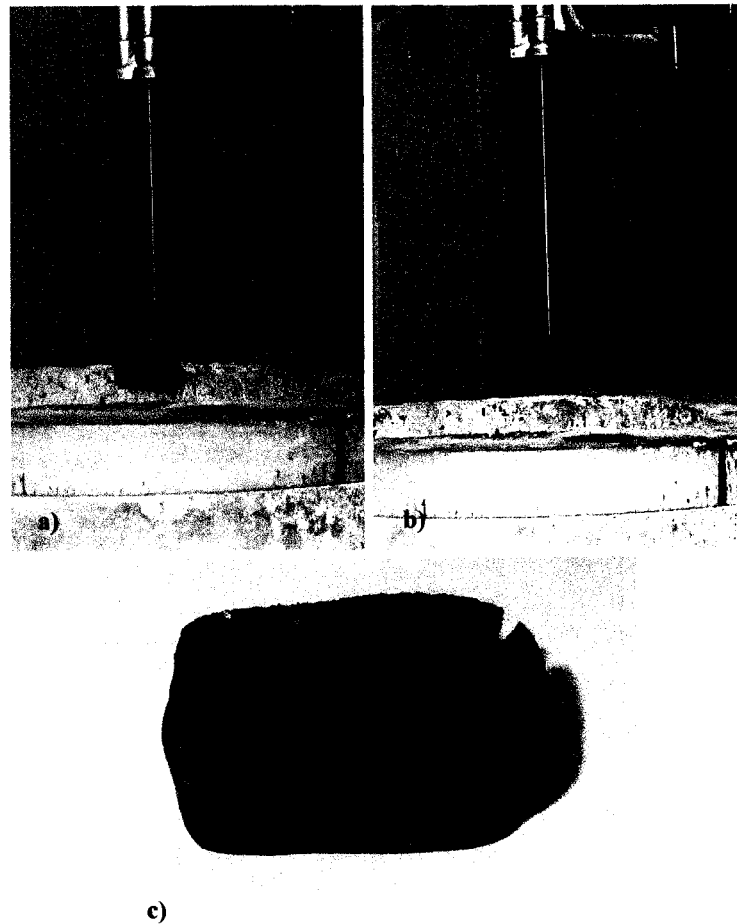


Figure 5.3 : Illustration de la technique du doigt froid - a) doigt en cuivre avant immersion - b) doigt en cuivre après immersion avec échantillon de laitier - c) échantillon de laitier après récupération.

Comme on a pu le voir lors de l'étude du comportement en fusion des poudres de coulée, il n'est pas possible de faire fondre les poudres granulaires dans un creuset en graphite. L'utilisation de fonte liquide n'étant pas possible avec le montage du doigt en cuivre, ces poudres ont été partiellement décarburées à 600°C pendant 15 minutes pour permettre la fusion. Les poudres poudreuses ont été quant à elles utilisées sans aucun traitement préalable. Le traitement thermique des granulaires conduit à une oxydation

faible d'une partie seulement du carbone comme le montre la figure 5.5. Les pertes de masse observées sont au maximum de 2%. Il y a donc très peu d'altération de la composition chimique.

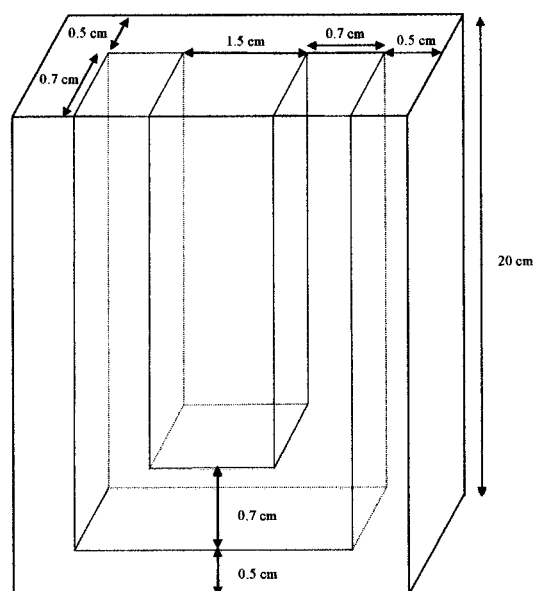


Figure 5.4 : Représentation schématique du circuit d'eau interne du doigt en cuivre.

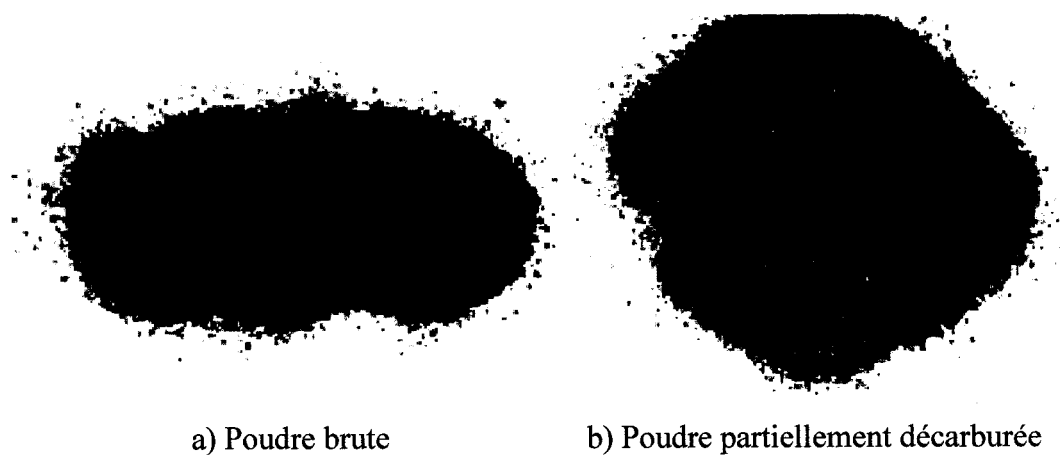


Figure 5.5 : Décarburation partielle des poudres granulaires pour les essais de solidification (exemple de la poudre MP12).

Lors des essais de solidification, deux prélèvements de flux liquide sont effectués respectivement avant et après la séquence d'immersion, l'objectif étant de contrôler l'évolution de la composition chimique au cours d'un essai de solidification.

5.2.2 *Analyse des résultats*

5.2.2.1 *Diffraction des rayons X*

L'utilisation de la diffraction des rayons X constitue la première étape de l'analyse des résultats. Cette technique permet, d'une part d'identifier la nature des phases cristallines formées pendant la solidification, d'autre part d'évaluer le pourcentage de cristallinité des échantillons.

Une partie de l'échantillon de laitier solide est broyée mécaniquement pour la réduire en poudre très fine (taille des particules inférieure à 20 μm). L'acquisition des spectres de diffraction a été réalisée au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert utilisant la radiation monochromatique K_{α} Cu. Les spectres ont été réalisés avec un pas de 0,02 degré et un temps d'exposition de 10s. Les analyses ont été répétées au moins deux fois pour réduire les erreurs provenant d'une possible non homogénéité des échantillons ainsi que des effets d'orientation préférentielle dans les poudres.

La nature des phases cristallines a été déterminée par marquage des pics principaux de diffraction et par comparaison avec les spectres de références des substances pures. Les pourcentages cristallins ont été calculés en considérant le rapport entre l'aire totale A_t du spectre de diffraction et l'aire définie par les pics correspondant aux réflexions cristallines A_c , pour les faibles valeurs des angles de diffraction ($2\theta = 20$ -40 degrés) :

$$\% \text{ crist.} = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad (5.1)$$

La figure 5.6 illustre le principe de la détermination du pourcentage cristallin dans le cas d'un spectre de diffraction comprenant une réflexion cristalline majeure. Lorsque

le spectre comprend plusieurs pics de diffraction importants, l'aire cristalline A_c correspond à la somme des aires individuelles de chaque pic. La détermination de la ligne de base du spectre de diffraction et des pics de diffraction est effectuée manuellement.

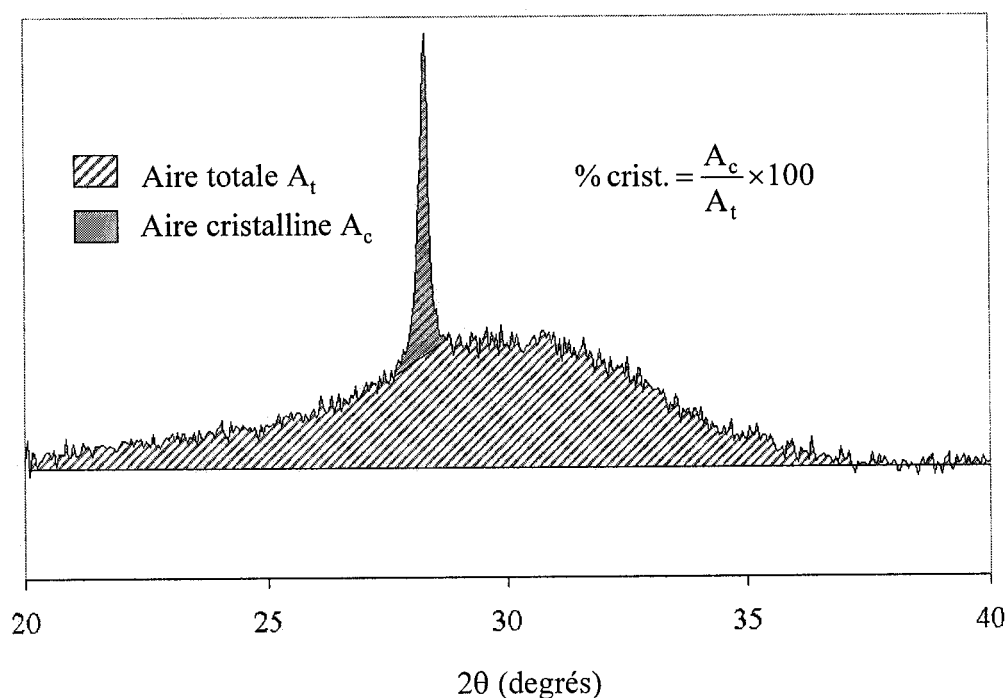


Figure 5.6 : Détermination du pourcentage de cristallinité par diffraction X.

5.2.2.2 Observation microstructurale des échantillons

Pour l'observation microstructurale, les échantillons de laitier sont tout d'abord enrobés dans de la résine époxy. Après durcissement, une extrémité (environ 4-5 mm) du bloc de résine est coupé à la micro scie à diamant pour permettre l'observation de la section des échantillons correspondant au milieu des faces latérales du doigt en cuivre. Seules les parties de l'échantillon provenant de faces latérales sont utilisées pour l'observation microstructurale. En effet, lors de la remontée du doigt, la partie de l'échantillon au niveau de la face inférieure a tendance à se déformer sous l'effet de la

gravité. Cette procédure permet de s'assurer que la structure observée est la plus représentative possible de la structure globale de l'échantillon. Après découpage, les échantillons sont polis, dans un premier temps avec un plateau SiC 600 pendant une durée de 15 minutes (dans certains cas l'utilisation des plateaux inférieurs a été nécessaire pour aplanir la surface de découpe). La finition est effectuée à l'aide de solution diamantée de 6 μm , 3 μm et 1 μm (5 minutes avec chaque solution).

Trois techniques différentes ont été utilisées pour la caractérisation de la microstructure des échantillons, la microscopie optique, la cathodoluminescence (CLM), et la microscopie électronique à balayage. La cathodoluminescence est une technique qui présente l'avantage de fournir des images en couleur offrant un contraste important entre les phases amorphes faiblement luminescentes, et les phases cristallines fortement luminescentes. La nature des phases cristallines peut également être déterminée en fonction de leurs couleurs caractéristiques. La CLM facilite l'observation rapide et la reconnaissance des caractéristiques structurales des échantillons de laitiers solides. L'observation par cathodoluminescence a été réalisée au moyen d'un luminoscope ELM-3RX à cathode froide, le canon à électrons opérant à une tension de 10-12 kV et une intensité de 0,4 mA. On pourra trouver plus de détails concernant la technique et les applications de la cathodoluminescence dans l'article de Karakus et al.¹²⁸ L'acquisition des images a été effectuée par une caméra vidéo digital SPOR-RT avec une résolution de 1315×1033 (l'acquisition des images optiques a été réalisée avec le même équipement). La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour l'observation de détails structuraux à grossissement plus élevé. L'équipement utilisé était un microscope JEOL JSM 840 équipé des détecteurs conventionnels à électrons secondaires et à électrons rétro-diffusés.

En utilisant un logiciel d'analyse d'images, et à partir des données obtenues par microscopie optique et par cathodoluminescence, il est possible de déterminer l'épaisseur totale d'un échantillon de laitier solide ainsi que les épaisseurs des différentes couches que l'on observe à l'intérieur de la structure. Dans le cas d'un échantillon présentant une

couche cristalline continue (Figure 5.7), en utilisant l'épaisseur totale e_t et l'épaisseur de la couche cristalline e_c , on détermine le pourcentage de cristallinité de l'échantillon :

$$\% \text{ crist.} = \frac{e_c}{e_t} \times 100 \quad (5.2)$$

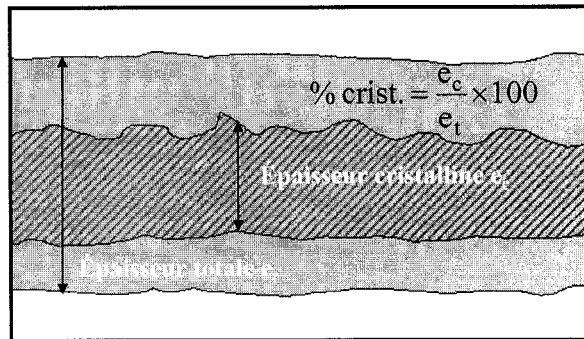


Figure 5.7 : Détermination du pourcentage de cristallinité par analyse d'image.

5.2.2.3 Mesure des températures de l'eau de refroidissement et du doigt en cuivre

Durant les expériences de solidification, la température de l'eau de refroidissement à la sortie du doigt en cuivre T_{eau} et la température de la face interne du doigt en cuivre T_{Cu} sont mesurées en continue. Ces mesures avaient pour premier objectif de contrôler que l'expérience se déroulait normalement et de protéger le système du doigt (pas de température T_{Cu} supérieure à 80°C). D'autre part, pour une immersion donnée, il était possible de tracer les courbes représentant les variations de ces deux températures en fonction du temps, et ainsi d'obtenir des informations sur le transfert de chaleur.

Le débit de l'eau de refroidissement D étant constant avec le temps t , l'intégration de la courbe $T_{\text{eau}} = f(t)$ permet de calculer la quantité de chaleur totale Q échangée pendant une immersion. Des quantités de chaleur partielles correspondant à une partie de l'immersion seulement peuvent également être déterminées. Si au cours de la séquence la

température T_{eau} est constante, le calcul des quantités de chaleur s'effectue de la façon suivante :

$$Q = DCp_{(\text{eau})}\Delta T_{\text{eau}} \quad (5.3)$$

$Cp_{(\text{eau})}$: capacité calorifique de l'eau.

ΔT_{eau} : différence de température entre l'entrée et la sortie du doigt (déterminée en considérant comme température d'entrée de l'eau la température de sortie avant immersion)

La température du cuivre T_{Cu} fournit également dans une certaine mesure des informations sur le transfert de chaleur. Cette température représente une des températures limites, l'autre étant la température de 1400°C correspondant au flux liquide.

5.3 Résultats expérimentaux

5.3.1 Composition chimique des flux liquides

Le Tableau 5.1 présente les résultats obtenus lors des analyses chimiques des flux liquides pour les poudres MP1 et MP2. Les compositions calculées correspondent aux compositions que l'on peut déterminer théoriquement en considérant la composition initiale de la poudre et en supposant une perte totale du carbone (même type de calcul qu'au chapitre 2). Les compositions Flux 1 et Flux 2 sont les résultats obtenus respectivement pour les prélèvements de flux liquide avant et après la séquence d'immersion. Test 1 et Test 2 correspondent à deux expériences de solidification différentes.

Les analyses chimiques indiquent qu'il y a une perte de fluorures lors des essais de solidification pour le flux liquide MP1. Cette perte reste néanmoins faible (aux alentours de 1%). Dans le cas du flux liquide MP2, elle apparaît négligeable. On ne constate pas non plus de pertes importantes de Na_2O , ni pour MP1, ni pour MP2. On peut donc conclure qu'il n'y a pas de phénomènes d'évaporation majeurs lors des essais de

solidification, en raison du taux de chauffage élevé qui est appliqué. Lorsqu'on réalise des analyses chimiques dans le moule de coulée, on obtient le même type de résultats, c'est à dire une perte assez limitée de certains éléments.

Tableau 5.1 : Composition chimique des flux liquides MP1 et MP2 lors des essais de solidification (% masse).

	Composition calculée	MP1			Composition calculée	MP2		
		Test 1		Test 2		Test 1		Test 2
		Flux 1	Flux 2			Flux 1	Flux 2	
SiO₂	32,22	33,60	33,90	33,40	35,86	38,23	38,92	38,80
CaO	36,61	38,70	39,00	38,60	36,38	41,19	39,65	39,60
MgO	4,73	5,54	5,58	5,46	1,55	0,91	0,91	1,09
Al₂O₃	4,34	4,78	4,76	4,67	4,24	4,67	4,70	4,48
TiO₂	0,54	0,05	0,05	0,02	0,52	0,03	0,04	0,02
Fe₂O₃	0,32	0,29	0,28	0,38	1,04	0,59	0,61	0,33
MnO	3,46	2,86	2,89	3,07	1,55	1,42	1,44	1,65
Na₂O	8,34	8,65	8,31	8,73	6,84	7,00	7,00	7,42
K₂O	1,08	0,75	0,66	0,78	0,52	0,12	0,11	0,12
F	8,36	7,48	7,98	7,13	10,99	10,82	10,53	10,90

La comparaison des deux prélèvements Flux 1 et Flux 2 ou encore des deux expériences différentes Test 1 et Test 2 montre une similitude des résultats (pas de variations de composition chimique majeures). Il est donc possible de comparer les résultats obtenus pour différentes immersions au cours de la même expérience, ou pour des expériences différentes puisque ces résultats sont obtenus à partir d'un flux liquide de même composition. Les résultats obtenus pour les autres flux sont similaires à ceux présentés pour les flux MP1 et MP2. Ils sont présentés en annexe IV.

5.3.2 Comportement comparé des poudres poudreuses pour les acier moyen, haut et bas carbone (poudres MP1, MP2 et MP3)

5.3.2.1 Tendances cristallines et structures des laitiers

La figure 5.8 représente les spectres de diffraction X correspondant aux échantillons de laitier solide MP1, MP2 et MP3 après une immersion de 50s. Des différences de tendance cristalline apparaissent distinctement entre ces trois matériaux. Le laitier MP1 est le plus cristallin avec 70% alors que le laitier MP3 est le moins cristallin avec 12%. Le laitier MP2 est également majoritairement amorphe avec un pourcentage de phases cristallines de 15%.

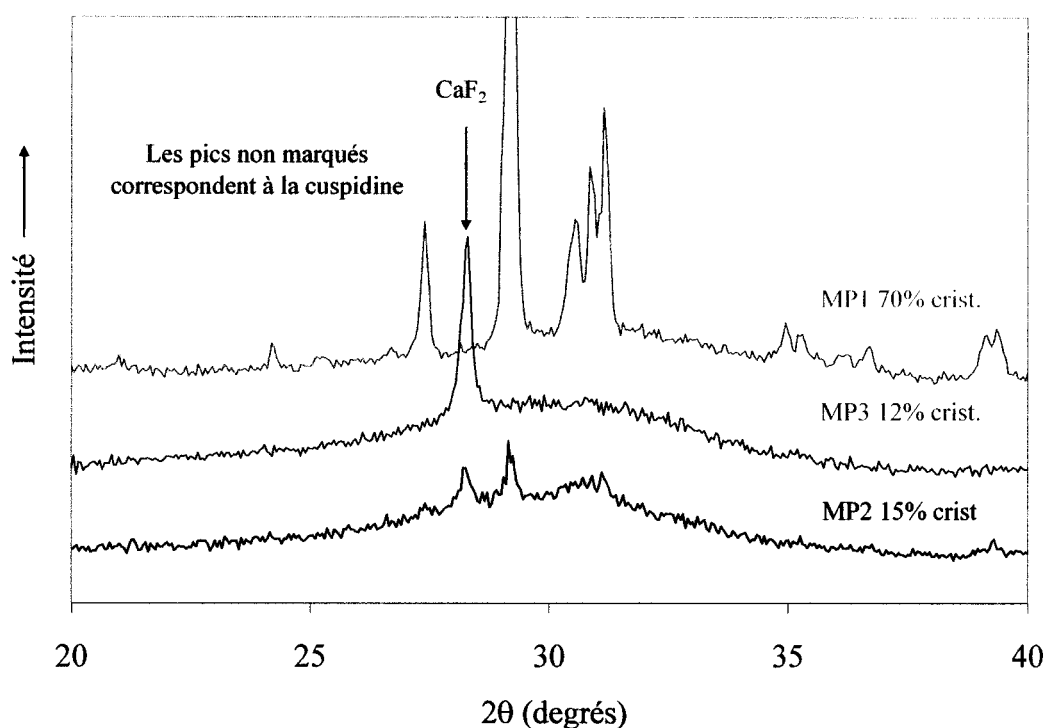


Figure 5.8 : Spectres de diffraction pour les laitiers MP1, MP2 et MP3 après une immersion de 50s.

Outre les différences de tendance cristalline, des différences quant à la nature des phases sont observables. La phase cristalline majoritaire est la cuspidine $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ pour le laitier MP1 et la fluorite CaF_2 pour le laitier MP3. Le laitier MP2 présente une situation intermédiaire puisque qu'il comprend les deux phases cuspidine et fluorite. La

nature des phases obtenues semble être liée aux teneurs initiales en fluorite, qui sont respectivement de 7,73, 10,60 et 12,67 % pour les poudres MP1, MP2 et MP3.

Les différences observées par diffraction X sont confirmées par l'observation des microstructures des échantillons de laitier MP1, MP2 et MP3. La figure 5.9 montre les images obtenues par cathodoluminescence avec un grossissement $\times 50$ sur les échantillons de laitier MP1, MP2 et MP3 obtenus après une immersion de 30s. Tandis que MP2 et MP3 apparaissent majoritairement vitreux, on peut observer une couche cristalline continue dans la structure du laitier MP1. La cuspidine est facilement détectée en raison de sa couleur jaune orange et de sa forte luminescence. Pour la poudre MP3, on peut également observer une zone cristalline discontinue contenant des cristaux de fluorite (les cristaux de CaF_2 sont identifiés par leur couleur bleu foncé / noire).

Deux points intéressants sont à noter sur la structure du laitier MP1. Le premier concerne la porosité qui se trouve à l'intérieur de la couche cristalline et qui apparaît quasiment alignée. Le second point concerne la position de la couche cristalline qui est située plus proche du côté cuivre (bas de l'image) c'est-à-dire du côté plus froid de l'échantillon. Dans le cas du laitier MP3, la zone cristalline est aussi localisée à proximité de la face du doigt en cuivre.

Pour une plus grande durée d'immersion, on constate toujours les mêmes tendances cristallines pour les trois laitiers MP1, MP2 et MP3 comme le montrent les images de cathodoluminescence obtenues avec un grossissement $\times 100$ sur les échantillons obtenus après une immersion de 50s (Figure 5.10). Là encore, le laitier MP1 est le seul à présenter une couche cristalline continue avec une porosité importante à l'intérieur de la couche cristalline. Pour le laitier MP2, on peut maintenant observer la présence de cristaux de cuspidine (cristaux jaunes) et de CaF_2 (cristaux noirs). Cette observation n'était pas possible après 30s. À noter d'ailleurs que ces deux types de cristaux présentent des morphologies et des localisations différentes. La fluorite apparaît sous la forme de cristaux fins localisés à proximité du côté cuivre et dans une zone sans porosité, tandis que les cristaux de cuspidine ont des dimensions plus grandes et

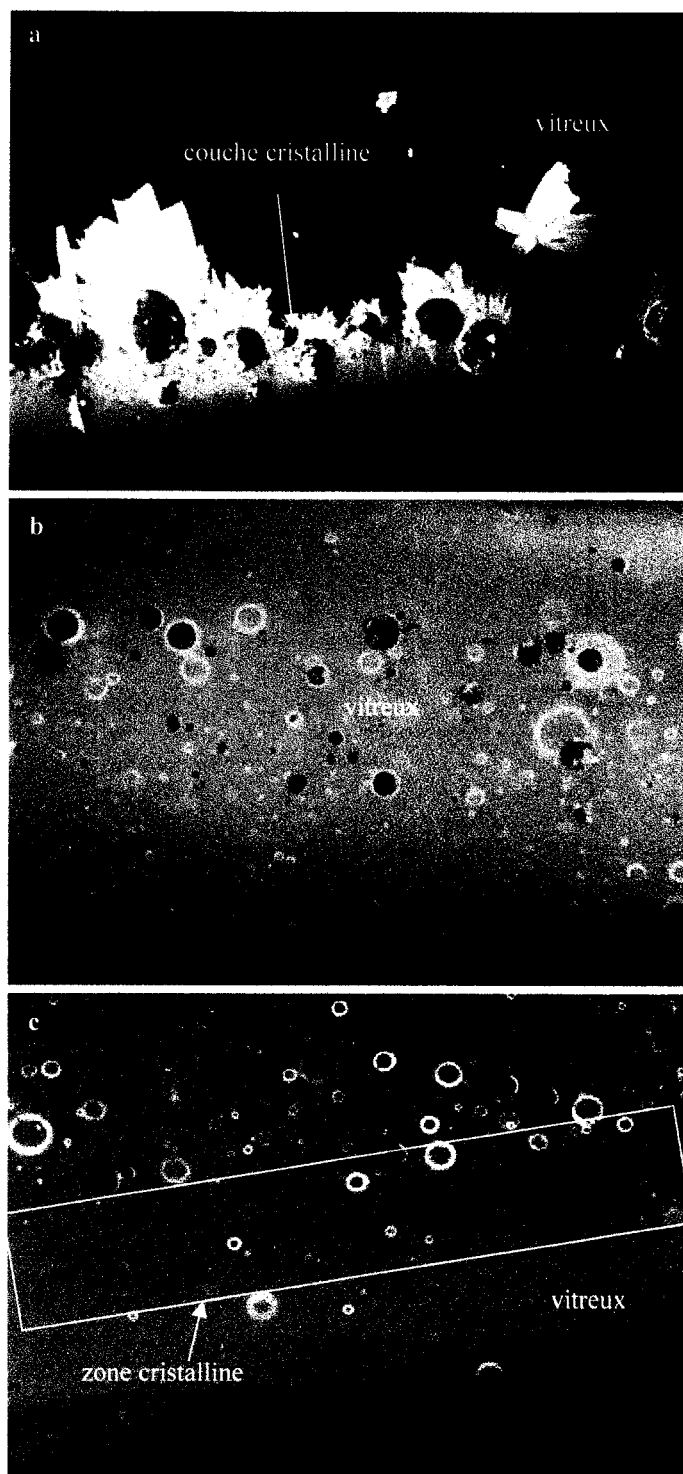


Figure 5.9 : Structure des échantillons de laitier solide a)MP1, b)MP2 et c)MP3 après une immersion de 30s. Cathodoluminescence grossissement $\times 50$ (le bas des images correspond au côté cuivre).

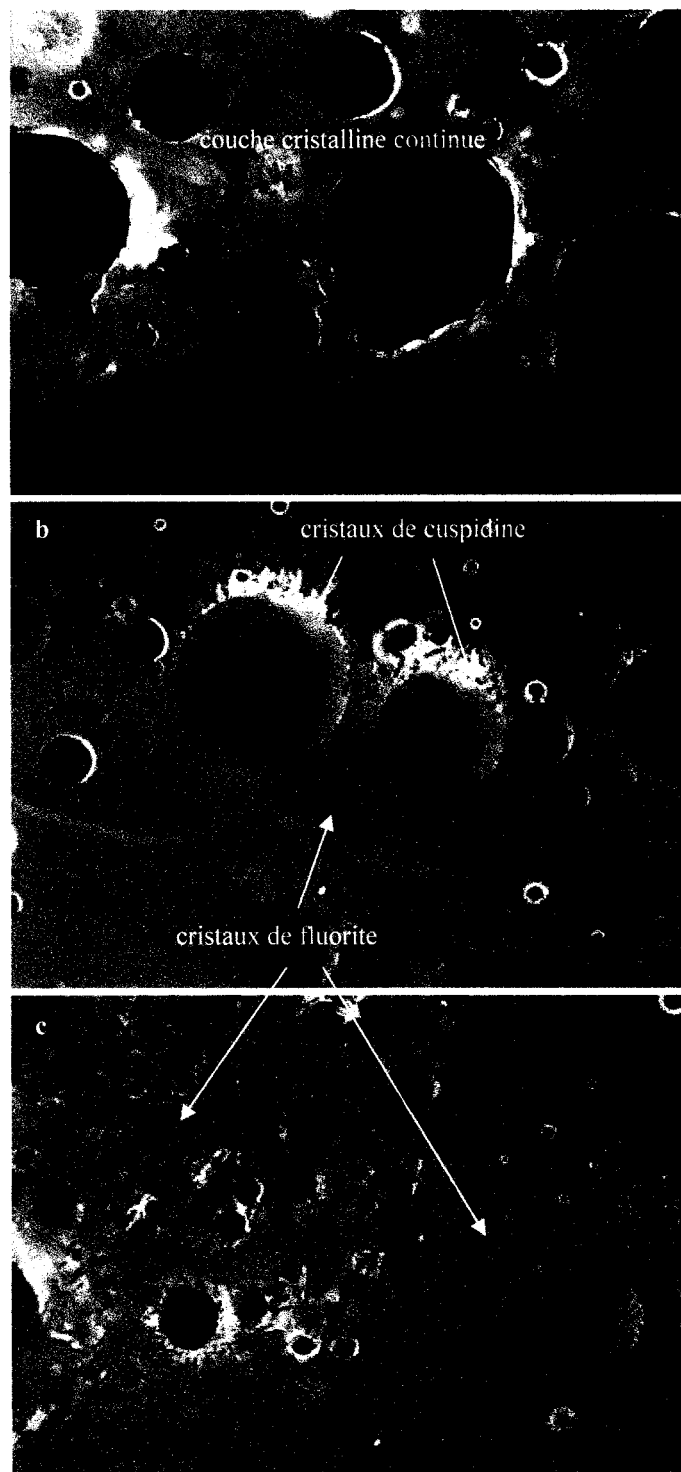


Figure 5.10 : Structure des échantillons de laitier solide a)MP1, b)MP2 et c)MP3 après une immersion de 50s. Cathodoluminescence grossissement $\times 100$ (le bas des images correspond au côté cuivre).

apparaissent plus vers le côté de l'échantillon correspondant au flux liquide. Les cristaux de cuspidine apparaissent associés avec la porosité et l'on peut observer un développement radial de dendrites à partir de la surface des pores. Dans le cas du laitier MP3, on observe uniquement des cristaux de fluorite mais également avec deux morphologies différentes, des cristaux fins du côté cuivre et des cristaux plus importants lorsqu'on se rapproche du côté du flux liquide.

Une observation plus précise de la structure de la couche cristalline du laitier MP1 montre qu'il y a en fait deux sous-couches distinctes. La première est une couche peu épaisse (418 μm) et très dense avec des cristaux de faible dimension. Celle-ci est située à une distance de 319 μm de la face du doigt en cuivre. La seconde couche cristalline peut être observée lorsqu'on se déplace vers le côté du flux liquide. Cette couche est formée par des cristaux de plus grande dimension de nature dendritique. Les dendrites croissent à partir de la porosité qui est localisée majoritairement à l'interface entre les deux couches cristallines. La seconde couche cristalline a une épaisseur plus importante que la première avec 1309 μm , ce qui donne une épaisseur totale de 1727 μm pour la couche cristalline. L'épaisseur totale de l'échantillon de laitier est de 2490 μm , soit un pourcentage de cristallinité de 69%. On obtient une bonne corrélation entre les pourcentages de cristallinité déterminés par diffraction des rayons X et par microscopie. Toutes les valeurs d'épaisseur correspondent à des moyennes déterminées à partir de plusieurs échantillons. Les échantillons de laitier solide MP2 et MP3 ne présentent pas de couche cristalline continue. On ne peut donc pas déterminer les pourcentages de cristallinité de ces deux laitiers par analyse d'images. Les épaisseurs totales sont légèrement supérieures à l'épaisseur de MP1 et sont respectivement de 2537 et 2638 μm pour MP2 et MP3.

Les observations effectuées sur les échantillons de laitier MP1, MP2 et MP3 montrent qu'il existe des différences importantes de comportement lors de la solidification entre ces trois poudres. Ces différences se traduisent au niveau des pourcentages de cristallinité mais également au niveau de la structure (continuité ou

discontinuité des phases cristallines). La poudre MP1 est celle qui a la plus forte tendance cristalline parmi les trois poudres, ce qui concorde avec l'utilisation typique de cette poudre pour la coulée des nuances d'acier moyen carbone. Les résultats expérimentaux sont également comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs en termes de nature des phases (cuspidine), de tendance cristalline et de structure.^{16,36,98,101,102}

5.3.2.2 *Évolution de la structure en fonction du temps d'immersion*

Les observations effectuées sur les échantillons de laitier après des temps d'immersion de 30 et de 50 secondes conduisent à s'intéresser plus en détail à l'évolution de la structure des laitiers en fonction du temps d'immersion, et plus particulièrement à la formation et au développement de la couche cristalline continue dans le cas du laitier MP1 (Figure 5.11).

Après un temps d'immersion de 10 secondes, la couche de laitier solide présente une épaisseur de 1843 μm . Elle est majoritairement vitreuse. On n'observe pas de couche cristalline continue. La diffraction des rayons X indique cependant un pourcentage de cristallinité de 16 %. Après 30 secondes, il est possible d'observer la formation d'une couche cristalline constituée par des cristaux de faibles dimensions. Cette couche cristalline apparaît proche du côté du doigt en cuivre. On peut noter la formation de nombreux pores à l'interface de la couche cristalline, du côté du flux liquide. L'épaisseur totale de l'échantillon est de 1808 μm . Le pourcentage de cristallinité déterminé par diffraction est de 37%, celui déterminé par microscopie est de 20%. Cette différence provient du fait que la structure de l'échantillon n'est pas parfaitement homogène. Après 50 secondes d'immersion, on observe bien une couche cristalline composée de deux sous-couches avec des cristaux de morphologie différente. Une vue détaillée de la structure de l'échantillon obtenue par microscopie électronique à balayage est présentée à la figure 5.12. Cette image permet de distinguer clairement les deux types de cristaux.

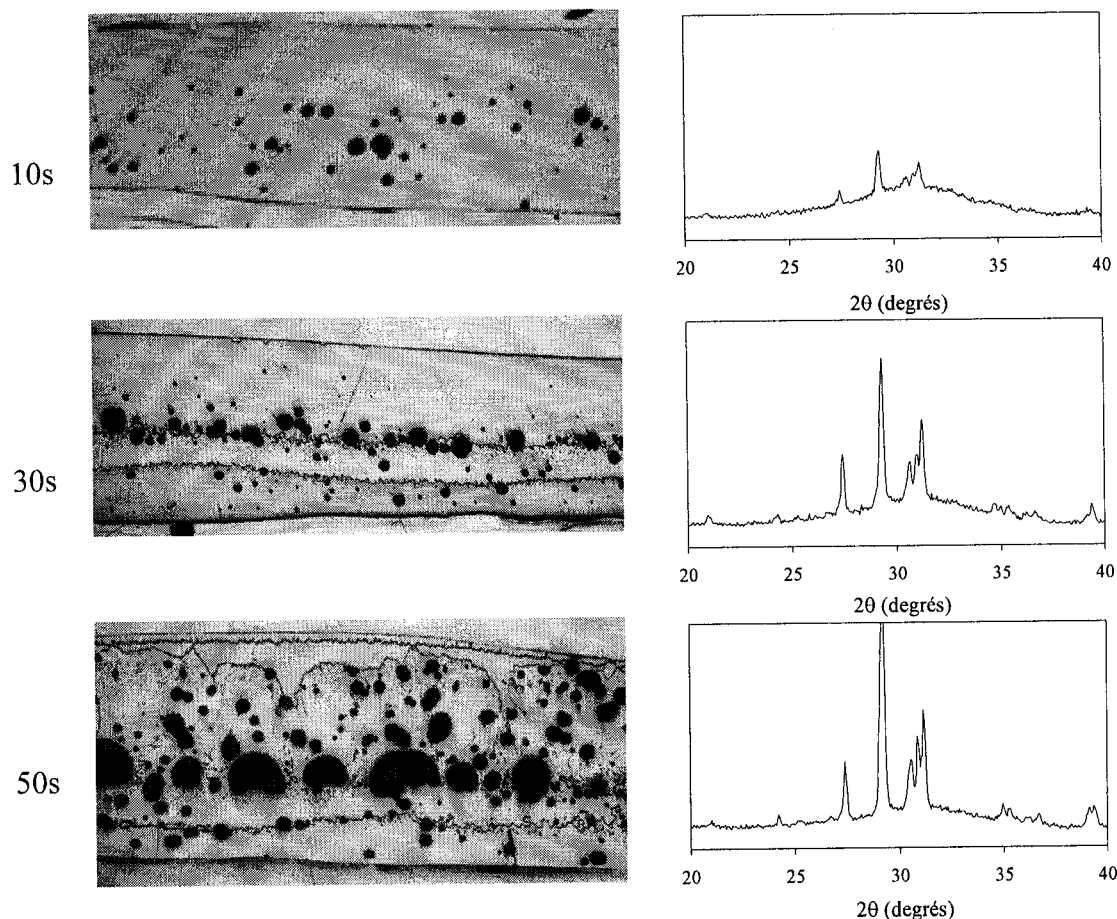


Figure 5.11 : Évolution de la structure du laitier MP1 en fonction du temps d'immersion. Images de microscopie optique grossissement $\times 25$ et spectres de diffraction associés (le bas des images correspond au côté cuivre).

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X permettent de suivre l'évolution du pourcentage de cristallinité en fonction du temps (Figure 5.13). La vitesse de croissance cristalline n'est pas constante avec le temps (pas d'évolution linéaire) et le pourcentage de cristallinité semble tendre vers un maximum qui n'est pas atteint après 50s d'immersion.

Comme pour le laitier MP1, on peut suivre l'évolution de la structure de MP2 avec le temps d'immersion. Ce laitier ne présente à aucun moment de couche cristalline continue. Le résultat intéressant concerne l'apparition des diverses phases cristallines. En effet, après 10 secondes d'immersion, on observe uniquement la fluorite, la cuspidine

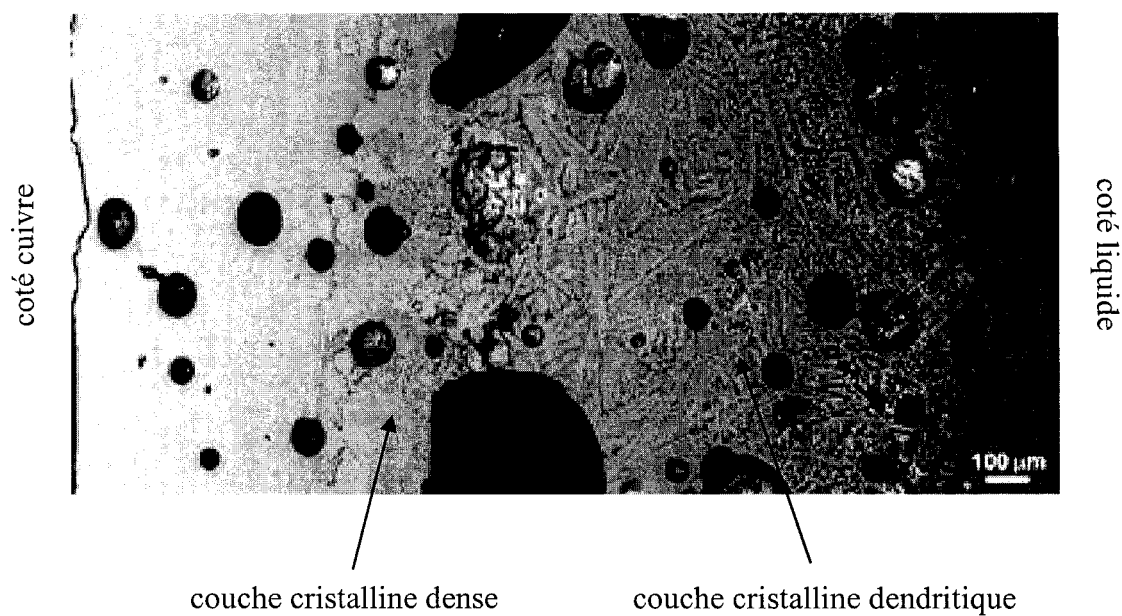


Figure 5.12 : Vue détaillée de la structure du laitier MP1 après une immersion de 50s. Microscopie électronique à balayage.

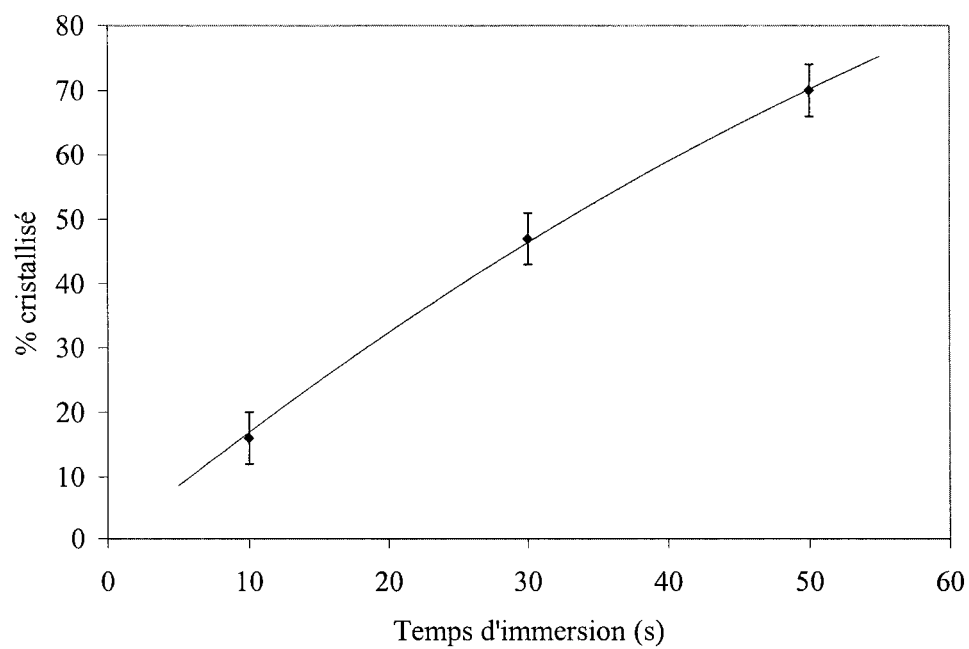


Figure 5.13 : Évolution du pourcentage de cristallinité du laitier MP1 en fonction du temps d'immersion (diffraction des rayons X).

n'apparaissant qu'après 30 secondes d'immersion. A ce stade, les cristaux ne sont pas observables, pas plus qu'après 10 secondes. L'identification des phases cristallines n'est possible qu'avec la diffraction des rayons X. Après 50 secondes, on observe les deux types de cristaux qui diffèrent du point de vue de leur morphologie et de leur localisation. Les cristaux fins de fluorite sont situés à proximité du côté cuivre tandis que les cristaux de cuspidine se développent plus près du côté du flux liquide, dans une région plus chaude de l'échantillon. Même si le laitier ne présente pas de couche cristalline continue, on peut clairement distinguer deux zones cristallines. La figure 5.14 présente une vue détaillée des deux types de cristaux au niveau de l'interface entre les deux zones. Bien que différente, l'évolution de la cristallisation du laitier MP2 présente des similitudes avec celle de MP1. Des observations similaires ont été réalisées pour le laitier MP3 en termes de zonage cristallin et de morphologie des cristaux, mais dans ce cas, seule la fluorite est observée.

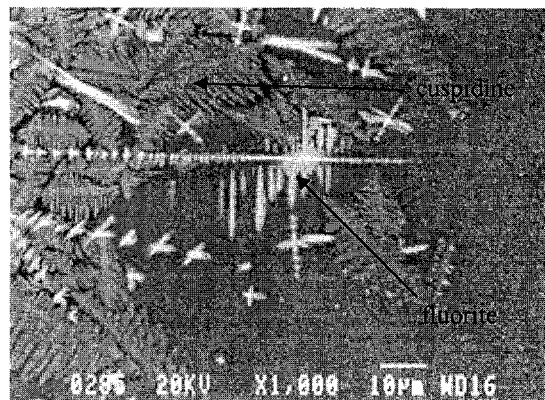


Figure 5.14 : Vue détaillée de la structure du laitier MP2 après 50s d'immersion. Microscopie électronique à balayage (le côté du doigt en cuivre correspond au coin inférieur droit).

5.3.2.3 Comparaison avec les résultats obtenus en usine

A la fin des séquences de coulée continue, le niveau d'acier dans le moule est abaissé et il est possible de voir apparaître la couche de laitier solide en contact avec la paroi du moule. Cette couche peut être récupérée et analysée selon les mêmes principes

que les échantillons obtenus par la méthode du doigt en cuivre. La figure 5.15 illustre la technique de récupération des échantillons de laitier dans le moule de coulée.

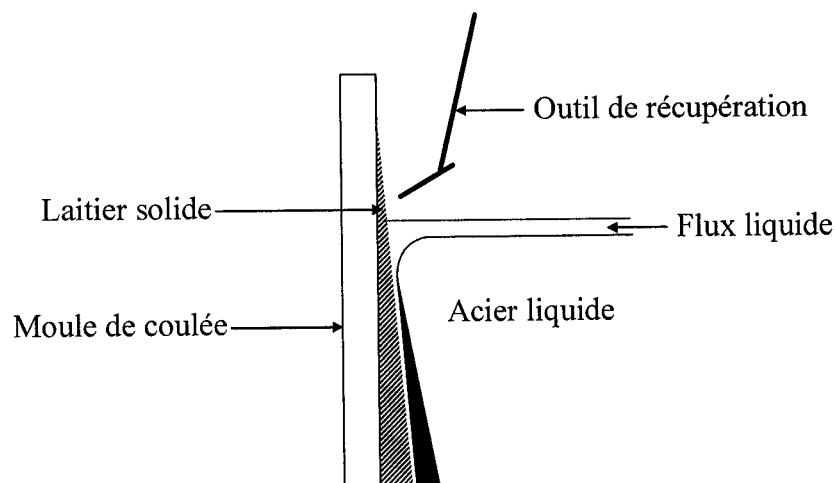


Figure 5.15 : Technique de récupération des échantillons de laitier dans le moule de coulée.

Les structures des échantillons de laitier MP1 et MP2 observées par cathodoluminescence avec un grossissement $\times 50$ sont présentées à la figure 5.16. On constate une bonne correspondance entre ces structures et celles qui ont pu être observées pour les échantillons obtenus avec la méthode du doigt en cuivre. Le laitier MP1 présente une plus forte tendance cristalline que le laitier MP2. La couche de laitier MP2 apparaît majoritairement vitreuse, tandis que la structure de MP1 comprend deux couches cristallines continues séparées par une couche vitreuse. L'une des couches cristallines, la plus épaisse, est localisée du côté correspondant à la paroi du moule, et l'autre est située du côté du brin d'acier. La présence de la couche cristalline du côté du brin peut être reliée à la technique de récupération. Lorsque le niveau d'acier descend, une fine couche de flux liquide peut rester en contact avec le laitier solide. Lorsque l'outil de récupération entre en contact avec cette couche de liquide, il est possible que ce dernier cristallise et forme la fine couche cristalline qui apparaît sur l'image de la figure 5.16.

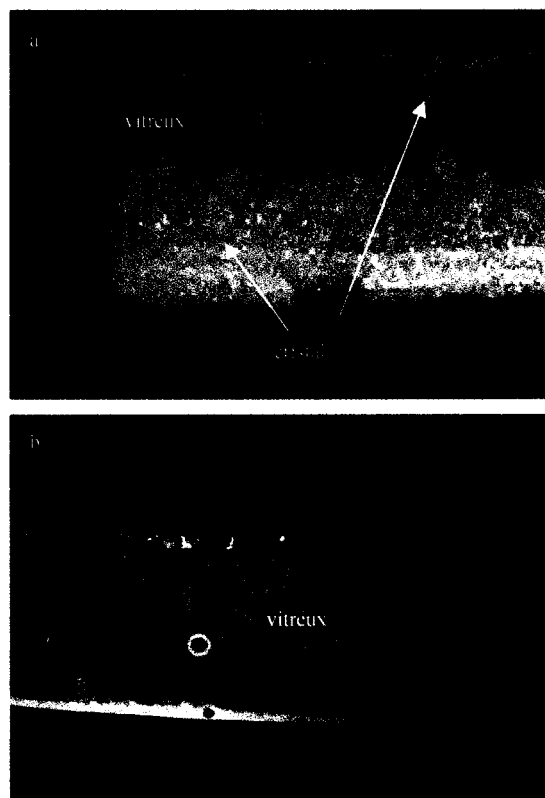


Figure 5.16 : Structure des échantillons de laitiers récupérés dans le moule de coulée observée par cathodoluminescence grossissement $\times 50$ pour a)MP1 et b)MP2 (le bas des images correspond au côté du moule de coulée continue).

On obtient également une bonne correspondance lorsqu'on analyse la nature des phases pour les deux laitiers MP1 et MP2. La phase majoritaire est la cuspidine dans le cas du laitier MP1 tandis que l'on observe à la fois de la cuspidine et de la fluorite pour le laitier MP2. D'autre part, si l'on détaille la structure de la couche cristalline du laitier MP1, on peut diviser cette couche en plusieurs sous-couches comme dans le cas des échantillons récupérés lors des essais de solidification (Figure 5.17). La structure apparaît plus complexe puisque l'on distingue jusqu'à trois couches cristallines. Les trois couches présentent des tailles de cristaux différentes, les cristaux les plus fins étant localisés du côté du moule de coulée. Les cristaux sont très semblables dans les deux premières couches, la différence importante réside dans la porosité. Quasiment absente dans la première couche, elle est alignée dans la seconde.

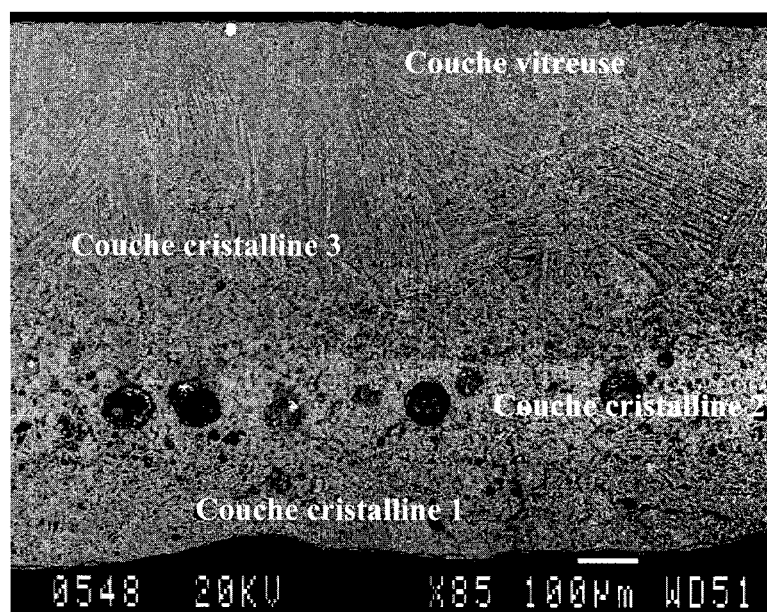


Figure 5.17 : Détail de la structure cristalline du laitier MP1 récupéré dans le moule de coulée continue. Microscopie électronique à balayage.

Bien que présentant d'importantes similitudes, les échantillons obtenus en laboratoire et ceux récupérés lors de la coulée continue présentent un certain nombre de différences. Le laitier MP1 provenant du moule de coulée a un niveau de porosité inférieur à celui du laitier obtenu lors des essais avec le doigt en cuivre. Cela peut provenir du fait que dans le moule de coulée, la couche de laitier solide est soumise à la pression ferrostatique par l'intermédiaire de la croûte solidifiée. Le développement de la porosité est donc moins facile. On observe des différences de structure, le laitier MP1 présente une couche vitreuse côté cuivre dans le cas des expériences menées en laboratoire. La morphologie des cristaux diffère aussi. Il faut noter que les échantillons sont obtenus dans des conditions très différentes. Lors des essais avec le doigt en cuivre, la couche de laitier solide est formée en 50 secondes. Les échantillons provenant du moule sont récupérés en fin de séquence soit après environ 5 heures de coulée. D'autre part, la température de la surface du moule est beaucoup plus élevée que celle du doigt en cuivre, ce qui pourrait expliquer la présence d'une couche vitreuse dans un cas et pas dans l'autre. Des différences concernent aussi l'épaisseur des échantillons. Les films de

laitier provenant du moule sont plus minces que ceux obtenus en laboratoire. De plus, alors que l'on obtient quasiment la même épaisseur pour les laitiers MP1 et MP2 avec la méthode du doigt en cuivre, les épaisseurs sont très différentes pour les échantillons provenant du moule de coulée. Comme dans le cas des mesures de hauteur de liquide dans le moule, il ne faut pas ici négliger l'influence des paramètres de coulée. Les coulées de nuances d'acier bas carbone avec la poudre MP2 sont effectuées à vitesse plus élevée que les coulées de nuances d'acier moyen carbone avec la poudre MP1. Comme la vitesse affecte les épaisseurs des couches de laitier, il n'est pas surprenant d'obtenir une épaisseur plus faible pour MP2.

Les observations réalisées sur les échantillons de laitiers provenant du moule de coulée sont cohérentes avec celles effectuées dans le cadre d'autres études^{13,90,91} qui montrent, d'une part que la cuspidine est la phase cristalline majoritaire, d'autre part, que dans le cas des laitiers utilisés pour les nuances moyen carbone, une bande cristalline continue est présente dans la structure et localisée contre la paroi du moule de coulée. Ces études^{13,90,91} mettent également en évidence la présence de pores à l'intérieur de la couche cristalline. Les observations faites par Tarrant et Brooks⁹¹ sur des poudres utilisées pour la coulée continue de nuances bas carbone et ultra bas carbone montrent également la présence d'une bande cristalline et non d'une zone cristalline telle qu'elle a pu être observée dans le cas présent. Les pourcentages cristallins sont également plus élevés, même s'ils restent inférieurs à ceux obtenus pour les poudres correspondant aux nuances d'acier moyen carbone. Précisons que dans cette étude,⁹¹ les échantillons étaient récupérés dans la chambre située sous le moule de coulée. La structure des films de laitier étant susceptible d'évoluer avec le temps, cette dernière doit être différente en haut et en bas du moule de coulée. Un des résultats particulièrement surprenant de l'étude de Tarrant et Brooks⁹¹ est qu'un échantillon prélevé en haut du moule apparaît plus cristallin que celui provenant de la même poudre (nuance d'acier bas carbone) et récupéré sous le moule. La technique de récupération pour le haut du moule n'est pas précisée.

5.3.3 Comportement comparé de plusieurs poudres pour les nuances d'acier moyen carbone (série MP1-n)

La méthode du doigt en cuivre permet de différencier les poudres utilisées pour différentes nuances d'acier en termes de tendance cristalline et de structure de solidification. L'intérêt principal est cependant de pouvoir comparer le comportement de plusieurs poudres utilisées pour les mêmes nuances d'acier.

La figure 5.18 présente les résultats de microscopie optique obtenus avec les poudres de la série MP1-n. Ces résultats mettent en évidence des différences de comportement lors de la solidification. Bien que tous les laitiers présentent une structure

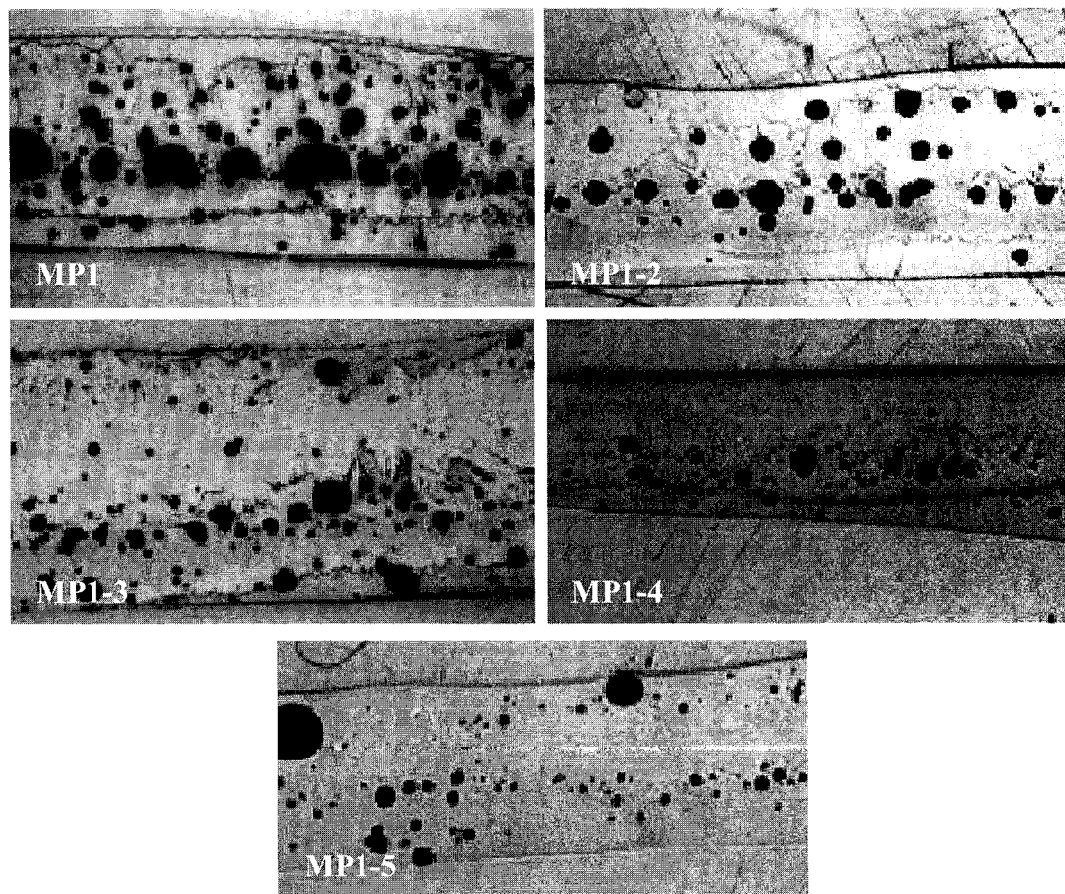


Figure 5.18 : Structures des laitiers de la série MP1-n après une immersion de 50s (le bas des images correspond au côté cuivre).

stratifiée avec une couche cristalline continue, des différences d'épaisseur et de pourcentage cristallin sont observées. Les trois laitiers MP1, MP1-2 et MP1-3 ont une forte tendance cristalline comparativement aux laitiers MP1-4 et MP1-5. Pour ces deux derniers, on observe seulement une couche cristalline constituée par des cristaux fins et localisée du côté du doigt en cuivre. Les trois autres présentent deux couches cristallines, avec des cristaux fins côté cuivre et des cristaux de plus grande dimension côté flux liquide. Parmi les cinq laitiers, MP1-3 apparaît comme le plus cristallin.

Les détails de l'analyse d'images sont présentés dans le Tableau 5.2. L'épaisseur de la première couche cristalline (cristaux fins côté cuivre) est désignée par l'appellation [e crist. 1], [d inter] correspond à la distance entre la surface du doigt en cuivre et le début de la couche cristalline. Les valeurs de C/S et de B_i sont également précisées dans le tableau 5.2. En ce qui concerne l'épaisseur totale, le laitier MP1-3 a l'épaisseur la plus forte avec 3131 μm , le laitier MP1-5 la plus faible avec 1878 μm . Ces deux laitiers ont également les épaisseurs cristallines maximum et minimum, 2830 μm pour MP1-3 et 386 μm pour MP1-5, ce qui correspond aux pourcentages maximum et minimum de cristallinité, 90 et 21 %. Du point de vue des épaisseurs et distances intermédiaires, on remarque que les épaisseurs de la première couche cristalline [e crist. 1] sont du même ordre de grandeur pour tous les laitiers. Les différences de pourcentage cristallin sont principalement dues aux différences d'épaisseur de la seconde couche cristalline. Les distances [d inter] sont également du même ordre de grandeur.

Tableau 5.2 : Mesures des épaisseurs et des pourcentages cristallins pour les laitiers de la série MP1-n après une immersion de 50s (toutes les épaisseurs et distances sont en μm).

Poudres	C/S	B_i	[e totale]	[d inter]	[e crist.1]	[e crist.]	% crist. (% masse)
MP1	1,14	1,90	2490	379	418	1727	69
MP1-2	1,15	1,89	2236	327	548	1313	59
MP1-3	1,24	1,88	3131	284	518	2830	90
MP1-4	1,07	1,87	2154	385	569	569	26
MP1-5	0,96	1,87	1878	421	386	386	21

La diffraction des rayons X confirme bien les observations effectuées par microscopie comme le montre la figure 5.19. Les pourcentages de cristallinité sont respectivement de 70, 64, 90, 22, et 28 % pour les laitiers MP1 à MP1-5. Dans tous les cas, la phase majoritaire est la cuspidine. La méthode du doigt en cuivre permet donc de mettre en évidence des différences de comportement entre des poudres utilisées pour couler les mêmes nuances d'acier. Il faut préciser ici que les poudres MP1-4 et MP1-5 sont des nouvelles formulations réalisées par le producteur de poudre et ne sont pas utilisées industriellement. Il est intéressant de noter que, même si ces deux poudres ont des pourcentages de cristallinité relativement faibles, plus proches des poudres MP2 et MP3 que des autres poudres de la série MP1-n, elle présentent une couche cristalline continue. Cette caractéristique structurale semble donc être la différence essentielle qui sépare les poudres utilisées pour les nuances moyen carbone des poudres utilisées pour les autres nuances.

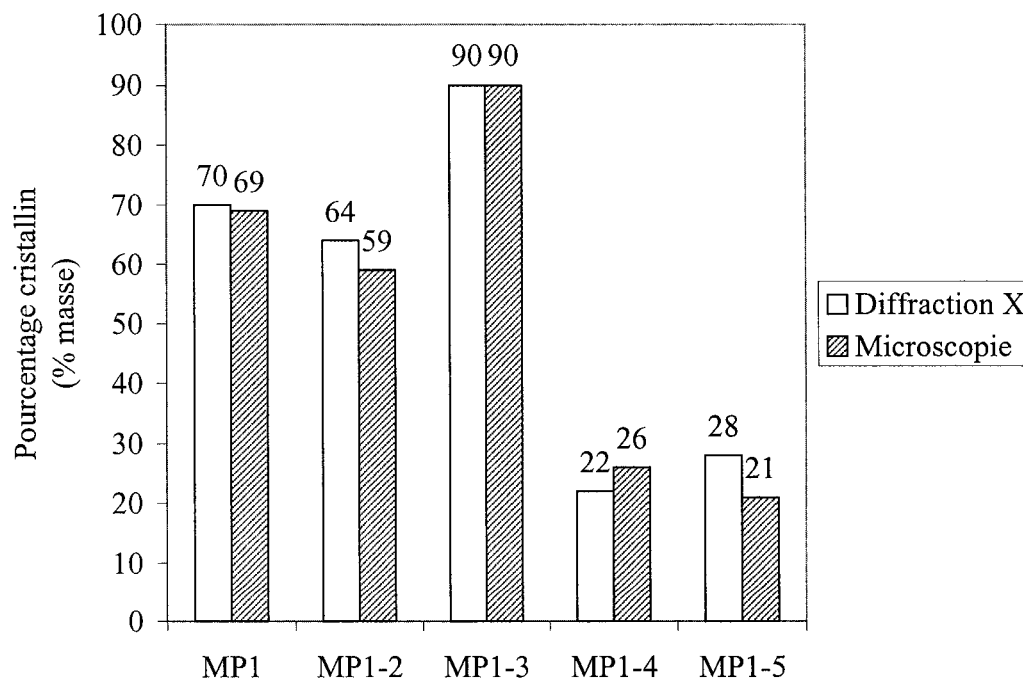


Figure 5.19 : Comparaison des pourcentages de cristallinité déterminés par microscopie et par diffraction des rayons X pour les laitiers de la série MP1-n après une immersion de 50s.

Pour la série de poudre MP1-n, le pourcentage de cristallinité semble être liée à la basicité C/S. Même s'il n'est pas possible d'établir une correspondance directe, la poudre MP1-3 présente le rapport C/S et le taux de cristallisation les plus élevés, tandis que les poudres MP1-4 et MP1-5 ont une basicité moins élevée et un pourcentage cristallin relativement faible. Les poudres MP1 et MP1-2 ont une basicité identique et les pourcentages cristallins mesurés sont assez proches. Il n'existe strictement aucune corrélation avec l'indice de basicité B_i , les cinq poudres ayant des taux de cristallisation très différents et pourtant la même valeur pour cet indice.

À part les variations de basicité, d'autres différences de composition chimique peuvent être notées pour ces cinq poudres. La teneur en fluorure de la poudre MP1 est supérieure à celle des quatre autres poudres MP1-2 à MP1-5. Ces dernières contiennent en outre une certaine proportion d'oxyde de lithium Li_2O . Le fluor est habituellement substitué par le lithium pour diminuer la corrosion de la buse submergée tout en conservant la même viscosité pour le flux liquide. La réduction de la teneur en fluorure n'est cependant pas sans effet sur la cristallisation. Les poudres MP1-4 et M1-5 sont celles qui présentent la plus faible teneur en fluor, elles sont également les moins cristallines. La cuspidine étant une phase fluorée, sa formation est liée à la proportion de fluor dans le flux liquide. En plus d'avoir les plus faibles teneurs en fluor, les poudres MP1-4 et MP1-5 sont également celles qui ont les plus fortes teneurs en oxyde de sodium. Le faible taux de cristallisation de ces deux poudres peut paraître surprenant car Na_2O est un oxyde modificateur qui tend à accroître la mobilité au sein du réseau, ce qui peut conduire à une tendance cristalline plus élevée.¹⁵ On ne peut cependant pas affirmer que cette mobilité soit plus importante car la teneur en Na_2O n'est pas la seule variation de composition chimique. Notons que ce type de résultats concernant les teneurs en fluor et en sodium a été observé également en effectuant des tests de solidification sur des mélanges synthétiques ayant des teneurs variables pour ces deux constituants.¹²⁹ Une diminution de la teneur en fluor et une augmentation conjointe de la teneur en Na_2O

conduisait en effet à une diminution du taux de cristallisation. Ce dernier semblait dépendre du rapport entre les deux teneurs.¹²⁹

Enfin, le dernier point intéressant concernant la composition chimique des poudres de la série MP1-n est la présence de ZrO_2 dans la formulation de la poudre MP1-5. Cet élément est habituellement utilisé comme agent de nucléation pour favoriser la cristallisation. Dans le cas présent, l'ajout de cet élément ne semble pas amener une tendance cristalline très supérieure à celle des autres poudres.

Comme pour le taux de fusion, les résultats obtenus sur la solidification montrent qu'il est difficile de prévoir le comportement des poudres de coulée à partir de leur composition chimique.

5.3.4 Solidification des poudres granulaires

Les résultats obtenus sur les trois poudres granulaires MP12, MP13' et MP14 sont comparables à ceux présentés pour les trois poudres MP1, MP2 et MP3. La poudre MP12 présente la plus forte tendance cristalline avec 90 %. On observe une importante couche cristalline qui peut être subdivisée en deux sous-couches comme pour les poudres MP1, MP1-2 et MP1-3. L'épaisseur des couches de laitier varie entre 3447 μm pour MP12 et 2170 μm pour MP14. Concernant les pourcentages de cristallinité, le résultat le plus intéressant est celui obtenu pour la poudre MP13'. En effet, la diffraction des rayons X indique que le laitier MP13' est parfaitement amorphe. L'observation microstructurale ne permet pas de constater la présence de cristaux. Cette poudre est la seule parmi les dix poudres testées à être utilisée pour la coulée des nuances d'acier ultra bas carbone. Il faut préciser que le laitier peut en réalité contenir un pourcentage faible de cristaux (< 5%) qu'il est difficile de calculer précisément à partir du spectre de diffraction (pics d'intensité trop faible). Pour les deux laitiers MP12 et MP14, la phase cristalline majoritaire est la cuspidine. Le Tableau 5.3 rassemble les résultats obtenus sur les trois poudres granulaires. Le pourcentage de cristallinité par microscopie n'apparaît

que pour le laitier MP12 étant donné que ce dernier est le seul qui présente une couche cristalline continue.

Tableau 5.3 : Solidification des poudres granulaires (résultats de microscopie et de diffraction des rayons X pour les échantillons 50s).

Poudres	Épaisseur totale (m)	% crist. (micro) (% masse)	% crist. (DRX) (% masse)
MP12	3447	91	90
MP13'	2792	n/a	0
MP14	2170	n/a	13

5.3.5 Solidification et transfert de chaleur

Comme il a été précisé dans la description de la méthode expérimentale du doigt en cuivre, les températures de l'eau de refroidissement et de la face interne du doigt sont mesurées pendant toute la durée des essais. La figure 5.20 présente les profils thermiques typiques obtenus pour les laitiers MP1 et MP2 pour une durée d'immersion de 50 secondes. Lorsque le doigt en cuivre est plongé dans le liquide, on obtient une hausse rapide de la température du cuivre T_{Cu} qui atteint un maximum compris entre 50 et 60°C (ce maximum peut varier pour un même flux d'une expérience à l'autre). Au fur et à mesure que la couche de laitier se forme et que son épaisseur augmente, la température décroît pour atteindre une valeur quasiment constante après 45 secondes d'immersion (la variation de la température T_{Cu} entre 45 et 50 secondes est inférieure à 0,3°C). Les courbes représentant les variations de la température de refroidissement de l'eau montrent que cette dernière augmente également mais de façon nettement moins marquée. On a bien entendu une hausse plus forte au début de l'immersion mais la température T_{eau} atteint rapidement une valeur stable.

Si l'on compare les deux flux entre eux, on observe que la valeur finale pour la température du cuivre est supérieure dans le cas de MP1. La différence est relativement faible (2,5°C). Cette différence entre les deux températures finales ne dépend pas des

maximums atteints en début d'immersion et ne constitue pas un artéfact expérimental. En effet, elle a pu être observée de façon répétée et reproductible sur plus de dix expériences différentes. Si l'on s'intéresse maintenant les variations de température de l'eau de refroidissement, on observe des variations similaires pour MP1 et MP2 (même différence entre la température initiale et finale). Cela implique que l'on a probablement la même quantité de chaleur échangée dans les deux cas.

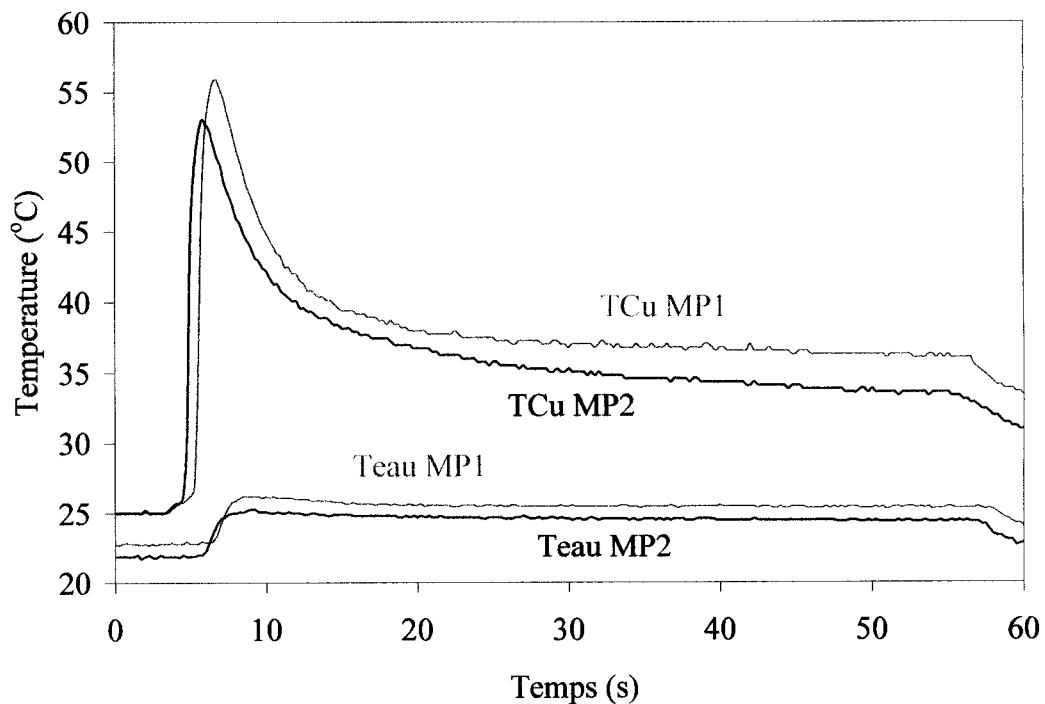


Figure 5.20 : Profils thermiques mesurés pour les poudres MP1 et MP2 (temps d'immersion 50s).

Les résultats relatifs aux trois laitiers MP1, MP2 et MP3 sont présentés dans le Tableau 5.4. Q_{45-50} correspond à la quantité de chaleur échangée entre les temps $t = 45s$ et $t = 50s$. Cette quantité est calculée au moyen de l'équation (5.3). La température finale T_{Cu} est exprimée sous la forme $T_{Cu} - T_{eau(entrée)}$. En effet, comme la température de l'eau à l'entrée du doigt peut varier d'une expérience à l'autre, il est nécessaire d'en tenir compte si l'on veut comparer les valeurs de T_{Cu} . L'épaisseur totale des couches de laitier est également indiquée dans ce tableau.

Tableau 5.4 : Résultats des mesures de transfert de chaleur pour les poudres MP1, MP2 et MP3 (temps d'immersion 50s).

Poudres	Q_{45-50} (kcal)	$T_{Cu}-T_{eau(entrée)} (^{\circ}C)$	e laitier (mm)
MP1	5,09	14,0	2,5
MP2	5,03	11,5	2,6
MP3	5,00	11,5	2,6

Comme l'analyse des courbes de la figure 5.20 le laissait présager, les quantités de chaleur échangées sont les mêmes pour les laitiers MP1 et MP2. D'autre part, on a pour ces deux laitiers des épaisseurs assez semblables. Le laitier MP3 quant à lui adopte un comportement similaire à celui de MP2 avec une température $T_{Cu}-T_{eau(entrée)}$ de $11,5^{\circ}C$. Ici encore, la quantité de chaleur échangée est identique. Les différences observées entre MP1 et MP2 (MP3) indiquent que l'on a une différence de comportement thermique entre ces deux laitiers. Les quantités de chaleur Q_{45-50} ne permettent cependant pas de savoir quelle couche de laitier s'oppose le plus au passage du flux thermique. Le même type de comportement au niveau de la température du cuivre a pu être observé par Cho et al. au cours de leurs expériences de solidification.¹⁷ Pour Cho et al., les températures du cuivre étaient plus élevées dans le cas de la poudre MC2 (poudre pour nuances d'acier moyen carbone) que dans le cas de la poudre LC2 (poudre pour nuances d'acier bas carbone). Néanmoins, Cho et al. obtenaient aussi des différences au niveau de la quantité de chaleur, cette dernière étant plus faible dans le cas de MC2.¹⁷ La principale difficulté associée au montage expérimental utilisé dans le cas présent est la faible sensibilité au niveau des variations de quantités de chaleur échangées. Les variations de température de l'eau sont faibles en raison du débit élevé. Ce débit ne peut cependant être abaissé car cela amène une augmentation trop forte de la température initiale du doigt en cuivre en début d'immersion. En se référant aux travaux de Cho et al.¹⁷ et en assimilant le

comportement du laitier MP1 à celui du laitier MC2, MP1 aurait alors une résistance thermique plus élevée que MP2 et MP3.

Le Tableau 5.5 donnent les résultats sur le transfert de chaleur dans le cas des trois laitiers issus des poudres granulaires MP12, MP13' et MP14. L'interprétation des résultats est ici plus difficile encore car on a des différences d'épaisseur relativement importantes, ainsi que des différences de température de cuivre et de quantité de chaleur échangée. Dans le cas de ces trois laitiers, on peut constater que la quantité de chaleur est plus faible pour la poudre MP12 qui est la plus cristalline, bien que les différences pour Q_{45-50} ne puissent être considérées comme parfaitement significatives. On obtient également la température de cuivre la plus élevée pour MP12. La quantité de chaleur échangée est la plus importante dans le cas du laitier MP13' qui est complètement amorphe. De plus, la température de cuivre est la plus faible.

Tableau 5.5 : Résultats des mesures de transfert de chaleur pour les laitiers MP12, MP13' et MP14 (temps d'immersion 50s).

Poudres	Q_{45-50} (kcal)	$T_{Cu}-T_{eau(entrée)} (°C)$	e laitier (mm)
MP12	4,52	13,7	3,5
MP13'	4,77	12,0	2,7
MP14	4,67	12,9	2,2

Si on s'intéresse aux laitiers de la série MP1-n (Tableau 5.6), on constate que celui qui amène la plus faible quantité de chaleur échangée est le plus cristallin soit MP1-3. Pour les quatre autres, Q_{45-50} est quasiment équivalent. On obtient des températures de cuivre plus élevées pour MP1 et MP1-2 par rapport à MP1-4 et MP1-5. Ces deux derniers laitiers sont les moins cristallins.

Bien qu'imparfaits, les résultats obtenus sur le transfert de chaleur pendant les tests de solidification semblent indiquer que le transfert de chaleur est moins élevé dans le cas

des laitiers plus cristallins. Ces résultats sont cohérents par rapport à la nature des poudres. Les poudres utilisées pour les nuances moyen carbone sont en effet destinées à diminuer le transfert de chaleur dans le moule de coulée.

Tableau 5.6 : Résultats des mesures de transfert de chaleur pour les poudres de la série MP1-n (temps d'immersion 50s).

Poudres	Q_{45-50} (kcal)	$T_{Cu}-T_{eau(entrée)} (°C)$	e laitier (mm)
MP1	5,09	14,0	2,5
MP1-2	5,22	14,8	2,2
MP1-3	4,16	12,6	3,1
MP1-4	5,04	13,1	2,2
MP1-5	5,08	12,7	2,1

5.4 Discussion

5.4.1 Mécanisme de cristallisation

Les observations effectuées sur les différents échantillons de laitier (position des phases cristallines, morphologie des cristaux, évolution avec le temps d'immersion) amènent un certain nombre d'informations sur le mécanisme possible de cristallisation.

Quelque soit le laitier considéré, deux morphologies de cristaux ont été observées. Des cristaux fins tendent à apparaître à proximité du côté cuivre (zone froide de l'échantillon) tandis que des cristaux de dimension plus importante sont localisés du côté du flux liquide (zone chaude de l'échantillon). Ces différences peuvent s'expliquer en considérant les taux de nucléation et de croissance des phases cristallines tels qu'ils ont été présentés au chapitre 1 (Figure 1.15). A basse température, le taux de nucléation est élevé tandis que le taux de croissance est faible. On obtient donc de nombreux germes de cristallisation mais qui croissent lentement. Cela se traduit par un grand nombre de

cristaux mais de faible dimension. A plus haute température par contre, le taux de croissance est élevé, et le taux de nucléation faible. Des cristaux de plus grande dimension mais en plus petit nombre ont donc tendance à se former. Ce raisonnement n'est valable que si l'on considère un phénomène de nucléation homogène. Or, comme on a pu le voir, certaines phases cristallines semblent croître à partir de la porosité de la structure. Il ne faut donc pas raisonner uniquement sur le nombre de germes homogènes puisque l'on a aussi des germes hétérogènes.

Lorsque l'on observe l'évolution de la structure du laitier MP1 en fonction du temps d'immersion, on constate que les phases cristallines n'apparaissent pas directement lors de la solidification du liquide mais plutôt au sein d'une phase vitreuse précédemment formée. Lorsque le liquide entre en contact avec la surface de cuivre, il forme une couche de laitier solide vitreux. Au cours du refroidissement, des germes cristallins apparaissent. Ces germes sont formés en plus grand nombre du côté du cuivre puisque le taux de nucléation est plus élevé à basse température. Par conséquent l'apparition des phases cristallines se fait du côté plus froid de l'échantillon. Il s'agit donc en fait d'un phénomène de recristallisation. Ceci explique également pourquoi on trouve les phases cristallines localisées du côté du moule pour les échantillons récupérés lors de la coulée continue. Une des explications avancée pour interpréter la localisation des phases cristallines est la suivante^{23,91} : on aurait en fait une couche solide complètement cristalline et la couche vitreuse observée du côté du brin d'acier correspondrait à la couche de flux liquide. Cette dernière se vitrifierait lors de la récupération de l'échantillon. Toutefois, les observations réalisées sur des échantillons provenant du moule contredisent cette hypothèse. En effet, la couche vitreuse observée dans le cas du laitier MP1 récupéré dans le moule de coulée est trop importante pour correspondre à la couche liquide. D'autre part, les résultats obtenus lors des tests de solidification mettent clairement en évidence que le phénomène de recristallisation se produit à basse température du côté froid de l'échantillon.

L'observation détaillée de la structure des échantillons de laitiers cristallins montrent la présence de deux couches cristallines distinctes. La seconde couche apparaît

toujours associée à la porosité de l'échantillon, cette porosité étant située à l'interface entre les deux couches cristallines. Ces observations permettent de proposer un mécanisme global pour expliquer la formation des phases cristallines au sein de l'échantillon. Au départ, il y aurait vitrification et formation d'une couche de laitier amorphe. Le taux de nucléation élevé du côté du cuivre amènerait le développement d'une première couche cristalline (cristaux fins). La porosité se développerait alors à l'interface de cette première couche cristalline et servirait de sites de nucléation hétérogène. Le taux de croissance étant élevé, on obtiendrait des cristaux de plus grande dimension. La présence de nombreux pores compenserait donc le fait que le taux de nucléation soit plus faible à température plus élevée. Cette importance de la porosité met en lumière le rôle possible du carbone au niveau de la cristallisation. Les pores sont en effet probablement le résultat du processus de décarburation. Cela montre clairement pourquoi il ne faut pas décarburer les poudres de coulée avant de tester leur comportement en solidification. Cette décarburation peut en effet conduire à une altération de la structure cristalline donc à des propriétés physiques différentes.

5.4.2 Basicité, températures de solidification et comportement à la solidification des poudres de coulée

Il n'existe pas de corrélation simple entre le pourcentage de cristallinité mesuré pour les différents laitiers et les températures de cristallisation déterminées par analyse thermique différentielle. Les poudres qui ont une forte tendance cristalline pendant la solidification présentent toutes un ou plusieurs pics de cristallisation intense, mais la valeur même de la température de cristallisation ne semble pas avoir de signification évidente. En particulier, si on s'intéresse à la poudre MP12, la température de cristallisation est la plus basse. Le laitier solide est pourtant le plus cristallin avec MP1-3. Par ailleurs la poudre MP14 présente elle aussi un pic de cristallisation et la couche de laitier produite lors des essais de solidification est majoritairement amorphe. L'emploi de T_c pour comparer la tendance cristalline n'est donc pas possible. Cette caractéristique ne sera donc pas utilisée pour analyser les résultats de solidification. En

fait, il s'agirait de déterminer non pas une température de cristallisation mais une température de recristallisation. Cette caractéristique pourrait être plus significative puisque la formation des phases cristallines est due à des phénomènes de recristallisation. La détermination de ces températures pose cependant des problèmes expérimentaux car il faudrait pouvoir former des laitiers complètement amorphes.

Le Tableau 5.7 rassemble les valeurs de basicité (C/S et B_i), les températures de solidification calculées à l'aide du modèle de Sridhar et al.⁹⁴ (T_s) ainsi que les résultats obtenus lors des essais de solidification (épaisseurs des laitiers et pourcentages de cristallinité).

Tableau 5.7 : Comparaison des résultats des tests de solidification avec les valeurs de C/S, B_i , et T_s pour l'ensemble des laitiers.

Poudres	C/S	B_i	$T_s^{(a)}$ (°C)	Épaisseur totale (m)	% crist. (DRX) (% masse)
MP1	1,14	1,90	1150	2490	70
MP1-2	1,15	1,89	1136	2236	64
MP1-3	1,24	1,88	1225	3131	90
MP1-4	1,07	1,87	1135	2154	22
MP1-5	0,96	1,87	1093	1878	28
MP2	1,02	1,59	1149	2537	15
MP3	0,85	1,61	1070	2638	12
MP12	1,25	1,94	1195	3447	90
MP13'	0,89	1,26	1173	2792	0
MP14	1,02	1,89	1084	2170	13

(a) les valeurs de T_s sont calculées avec le modèle de Sridhar et al.⁹⁵

La comparaison entre les valeurs de T_s et les épaisseurs mesurées pour les couches de laitier montre qu'il existe une relation entre ces deux caractéristiques. Les épaisseurs importantes correspondent aux valeurs élevées de T_s . On obtient même une très bonne corrélation (relation linéaire) en considérant uniquement les laitiers de la série MP1-n

(Figure 5.21). Cette relation entre T_s et l'épaisseur totale indépendamment du pourcentage de phases cristallines montre bien la signification de cette température en termes de solidification. Elle représente clairement la transition entre le liquide et le solide quelque soit la nature du solide considéré. Par exemple, les laitiers MP1 et MP2 ont les mêmes températures de solidification. On obtient pour ces deux laitiers des épaisseurs similaires mais des pourcentages de cristallinité très différents. On ne peut

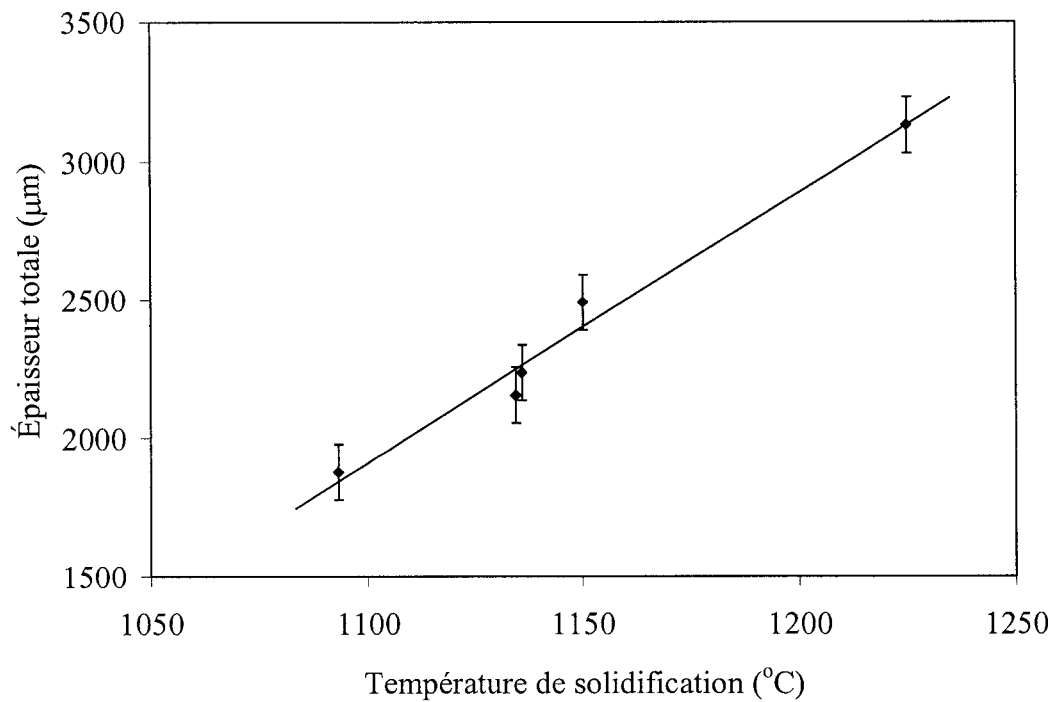


Figure 5.21 : Relation entre la température de solidification et l'épaisseur totale de la couche de laitier solide pour les poudres de la série MP1-n.

donc pas représenter la tendance cristalline des poudres de coulée au moyen de la température T_s . Par contre, cette température va permettre de comparer les épaisseurs des couches solides formées contre la paroi du moule de coulée. Il faut cependant se rappeler que le modèle de calcul de la température T_s est établi à partir de mesures de

viscosité⁹⁴ et que ces mesures sont imprécises, d'où la nécessité d'utiliser ces valeurs avec une certaine précaution. Il existe une relation entre T_s et les épaisseurs mais la corrélation n'est pas parfaite. Si on considère le cas particulier de la poudre MP3, pour une température de solidification de 1070°C, l'épaisseur totale du film de laitier solide est de 2638 μm . Avec une telle épaisseur, on attendrait plus une température de solidification du même ordre que celle de MP2 ou MP1. Cette poudre est par ailleurs la seule qui ne conduit pas à la cristallisation de cuspidine. MP3 pourrait donc correspondre à un type de système chimique pour lequel la formule de calcul de T_s n'est pas adaptée. Sridhar et al. ont d'ailleurs obtenu un résultat semblable lors de l'étude qui a conduit à établir le modèle de calcul de T_s .⁹⁴ Une poudre ayant une forte teneur en fluorite (comme MP3) présentait en effet une température de solidification mesurée beaucoup plus élevée que celle obtenue par le calcul. Il existe donc une limite à l'utilisation de la température de solidification.

Il ne semble pas possible de prévoir la tendance cristalline des poudres à partir des valeurs de C/S ou de B_i . Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre 2, ces deux indices sont reliés à la structure du réseau et donc à la mobilité des entités chimiques. Cette mobilité, bien que liée à la cristallisation, n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. On peut néanmoins noter que la poudre MP13' qui forme une couche de laitier complètement amorphe a la valeur de B_i la plus faible. De la même manière, on constate que les deux poudres ayant les plus fortes valeurs de C/S, MP12 et MP1-3, sont celles qui forment les laitiers les plus cristallins. Il apparaît donc que la comparaison des tendances cristallines en utilisant C/S ou B_i n'est possible que pour les valeurs extrêmes.

5.4.3 *Transfert de chaleur*

Les données obtenues sur le transfert de chaleur au travers des différentes couches de laitiers semblent indiquer que l'on est en présence d'une résistance thermique plus importante dans le cas d'une couche de laitier plus cristalline, ce qui est cohérent avec les observations que l'on peut faire dans le moule de coulée (le transfert de chaleur est plus faible lorsqu'on utilise une poudre qui forme une couche de laitier cristallin) ainsi

qu'avec les résultats obtenus par d'autres auteurs.^{16,17,37,38} Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer cette plus forte résistance thermique. La première suppose que les phases cristallines agissent comme un écran vis-à-vis du transfert de chaleur par radiation,³⁸ la seconde que la présence de pores amène une diminution de la conductivité thermique effective des phases cristallines.^{13,37} La troisième enfin suppose que la résistance thermique à l'interface entre la couche de laitier solide et la surface de cuivre (moule de coulée ou doigt en cuivre) est plus élevée en présence d'un laitier plus cristallin.^{16,17,38,111} L'examen des structures de solidification obtenues pour les différents laitiers confirment la validité des deux premières hypothèses. En effet, dans le cas des laitiers à forte tendance cristalline, les cristaux sont non seulement en plus forte proportion, mais surtout ils forment une couche continue. Cette structure continue peut effectivement bloquer le transfert de chaleur par radiation, ce mode de transmission n'étant pas prédominant dans les cristaux. Dans le cas des laitiers majoritairement amorphes, il n'y a pas de continuité des phases cristallines et le transfert de chaleur par radiation est donc toujours possible. On observe également une porosité plus importante dans le cas des laitiers cristallins, ce qui peut conduire à une réduction du transfert de chaleur. En effet, le mécanisme prédominant de transfert dans les cristaux est la conduction par phonons. En produisant des discontinuités au sein des phases cristallines, les pores diminuent la conductivité thermique de la couche de cristaux.

Bien que l'on puisse valider ces deux premières hypothèses, les modèles de calcul indiquent que la valeur de la résistance interfaciale est le principal facteur qui explique la réduction du transfert de chaleur.^{16,17,111} La valeur plus élevée de la résistance thermique d'interface sera due à la formation d'un gap entre la couche de laitier solide et la surface de cuivre. Ce gap résulterait de la rugosité de surface de la couche de laitier solide, qui serait plus élevée dans le cas d'un laitier cristallin.^{16,17,111} Il s'agit donc de voir si cette troisième hypothèse peut être validée.

La figure 5.22 présente les profils en trois dimensions des surfaces des couches de laitier solide en contact avec la paroi du doigt en cuivre dans le cas des poudres MP1 et MP2. Ces images ont été obtenues au moyen d'un profilomètre de précision au laser. Les

deux surfaces présentent des différences relativement importantes. La surface de la couche de laitier MP2 apparaît ondulée avec des déformations relativement faibles, tandis que la surface de la couche MP1 présente de nombreuses aspérités et apparaît véritablement déformée. La rugosité de surface est donc plus importante dans le cas de la couche de laitier MP1, ce qui indique bien qu'un gap plus important va exister à l'interface laitier solide/cuivre. La résistance thermique interfaciale associée à la poudre MP1 est donc plus élevée.

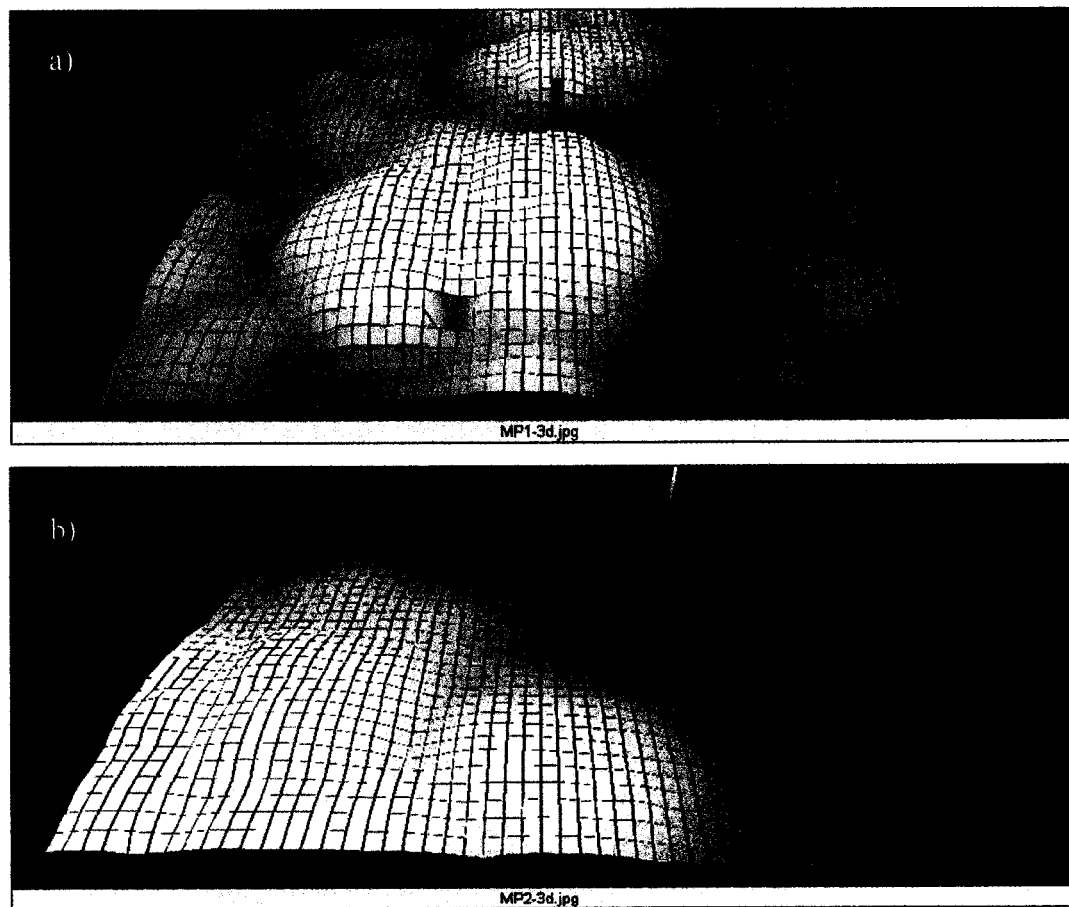


Figure 5.22 : Profils des surfaces en contact avec le doigt en cuivre pour les laitiers MP1 et MP2.

La rugosité de surface plus importante dans le cas d'une couche cristalline de laitier peut avoir deux origines. Elle peut être due aux cristaux eux-mêmes qui ont une

rugosité plus élevée que les phases amorphes.¹¹¹ La seconde possibilité serait que la formation de phases cristallines au sein de la couche de laitier solide provoquerait une contraction donc une déformation de la surface.^{16,17,114} Dans le cas présent, dans la mesure où les cristaux ne sont pas directement en contact avec le doigt en cuivre, la première possibilité doit être écartée. Si l'on compare l'évolution des épaisseurs des couches de laitiers MP1, MP2 et MP3 en fonction du temps d'immersion, il est possible de mettre en évidence un phénomène qui s'apparente à une contraction (Figure 5.23). Alors que les épaisseurs augmentent quasiment régulièrement dans le cas de MP2 et MP3, on constate que l'épaisseur de MP1 pour un temps d'immersion de 30 secondes est légèrement plus faible que l'épaisseur pour un temps d'immersion de 10 secondes. Or, l'observation des structures de solidification de MP1 indique la présence d'une couche cristalline après 30 secondes mais pas après 10 secondes. La diminution de l'épaisseur semble donc bien associée aux phénomènes de cristallisation.

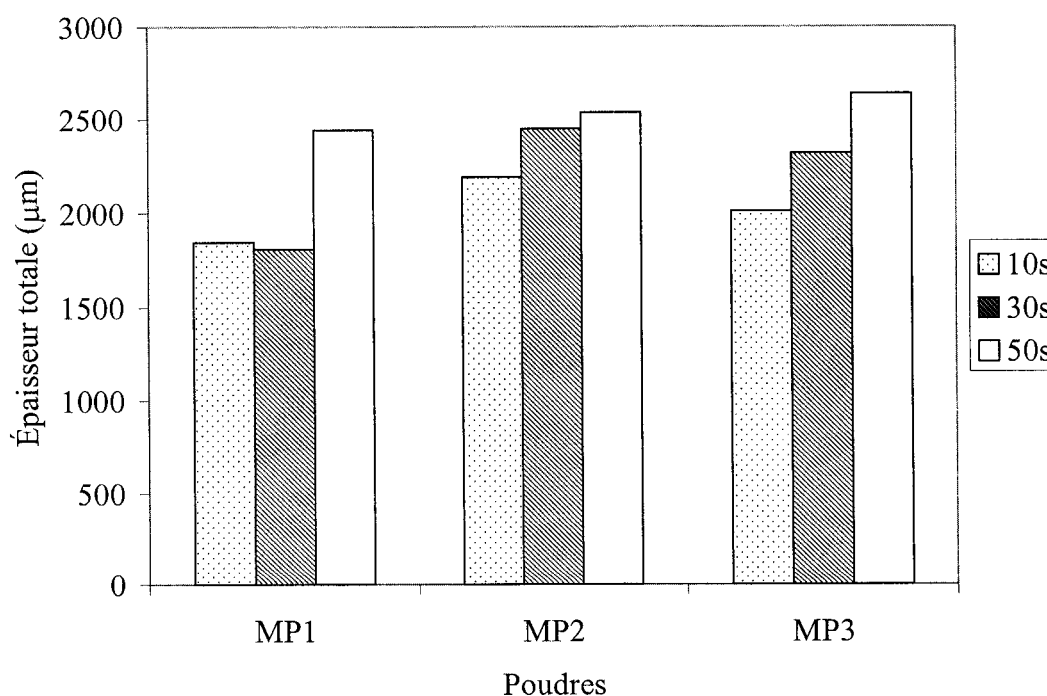


Figure 5.23 : Évolution des épaisseurs en fonction du temps d'immersion pour les laitiers MP1, MP2 et MP3.

La contraction des échantillons de laitier est difficile à observer en raison de la variabilité des épaisseurs d'une expérience à l'autre. Pour ces trois laitiers, des mesures répétées ont été effectuées afin d'obtenir des valeurs moyennes qui puissent être considérées comme représentatives de leur comportement respectif lors de la solidification.

La poudre MP1 présente la plus forte tendance cristalline, une rugosité de surface plus importante, ainsi qu'un phénomène de contraction durant la solidification. Il est donc raisonnable d'avancer que ces trois éléments sont liés entre eux. Si l'on considère que la cristallisation amène une contraction pendant la solidification et que cette contraction conduit à une augmentation de la résistance thermique interfaciale, alors, plus le pourcentage de phase cristalline sera important, et plus cette résistance sera élevée. En effet, si un volume plus important de la couche de laitier solide cristallise, la contraction sera plus forte. La valeur de la résistance interfaciale est donc dictée par la vitesse de croissance des phases cristallines puisque les pourcentages cristallins dépendent directement de ce paramètre.

5.5 Conclusion

Une méthode expérimentale permettant d'étudier le comportement des flux liquides lors de la solidification a été développée et utilisée pour caractériser plusieurs poudres de coulée correspondant à des nuances d'acier différentes.

Les résultats montrent qu'il existe des différences importantes au niveau des tendances cristallines et des structures de solidification. Les poudres utilisées pour la coulée des nuances d'acier moyen carbone conduisent à la formation de laitiers solides plus cristallins (pourcentages de cristallinité élevé toujours supérieur à 20%) présentant une couche cristalline continue au sein de leur structure. En règle générale, cette couche cristalline se subdivise en deux sous-couches, la morphologie des cristaux différant d'une couche à l'autre.

Les résultats des tests de solidification peuvent être corrélés avec les observations effectuées sur des échantillons récupérés dans le moule de coulée continue. Bien qu'ayant un aspect globalement similaire, les échantillons réels et ceux obtenus en laboratoire présentent certaines différences. Les conditions de formation de ces deux types d'échantillons ainsi que les paramètres de coulée permettent d'expliquer les différences observées.

L'analyse des structures de solidification et l'étude de l'évolution de ces structures en fonction du temps d'immersion renseignent sur le mécanisme probable de cristallisation. La formation des phases cristallines est due à des phénomènes de recristallisation qui débutent dans la région de l'échantillon où le taux de nucléation est élevé. La porosité associée aux phases cristallines souligne l'influence que peut avoir le carbone des poudres de coulée sur leur comportement en solidification.

Il est possible d'établir une relation entre les températures de solidification T_s et les épaisseurs des échantillons de laitier solide. La température de solidification représente la transition liquide-solide mais n'est pas une mesure de la tendance cristalline.

Les données obtenues sur le transfert de chaleur indiquent que la résistance thermique du film de laitier est plus importante lorsque ce dernier est plus cristallin. Cette augmentation de la résistance thermique est due à une augmentation de la résistance à l'interface laitier solide/cuivre. La valeur de la résistance interfaciale semble liée à la contraction du film de laitier pendant la recristallisation. De même, les autres mécanismes expliquant la réduction du transfert de chaleur sont liés à la tendance cristalline. La comparaison des pourcentages de cristallinité des laitiers solides peut donc permettre, dans une certaine mesure, d'évaluer le niveau de transfert de chaleur.

CHAPITRE 6 - VERS UN INDICE DE PERFORMANCE POUR LES POUDRES DE COULÉE

6.1 Introduction

L'objectif final de la caractérisation des propriétés physico-chimiques et du comportement des poudres de coulée est de pouvoir évaluer la performance de ces matériaux en service. Pour cela, il est nécessaire de définir un ou plusieurs critères de sélection. La comparaison des différentes poudres basée sur ces critères permettra alors de faciliter le choix d'un matériau adapté à des conditions données de coulée.

Comme on a pu le voir à plusieurs reprises, les méthodes actuelles pour évaluer la performance utilisent comme propriété centrale la viscosité, en définissant des critères de sélection tels que ηV_c ou ηV_c^2 ,^{28,29} et en utilisant la température de solidification T_s déterminée par viscosimétrie.³⁰ Or ces critères se heurtent d'une part à l'imprécision importante des mesures de viscosité, d'autre part, ils semblent inadéquats pour décrire complètement le comportement des poudres de coulée, en particulier le phénomène de cristallisation. Par conséquent, l'évaluation de la performance des poudres peut difficilement être effectuée avec les modèles existants. Cela ne veut néanmoins pas dire que l'on doive ignorer la viscosité et surtout la température de solidification. On a pu en effet montrer, au chapitre précédent, que cette température était caractéristique de l'épaisseur de la couche de laitier solide formée. Il s'agit cependant d'utiliser un certain nombre d'autres caractéristiques et de les intégrer dans la définition du ou des critères de sélection.

Le taux de fusion et la tendance cristalline des poudres de coulée apparaissent comme des caractéristiques dont on doit impérativement tenir compte car elles sont susceptibles d'affecter de façon notable les fonctions de lubrification et de contrôle du transfert de chaleur, donc la qualité de surface des aciers. Or ces caractéristiques sont mesurables au moyen des techniques expérimentales développées au cours de cette

étude. L'objectif de ce chapitre est de proposer une nouvelle approche pour l'évaluation de la performance des poudres de coulée basée sur les résultats expérimentaux présentés précédemment. Cette approche va considérer successivement l'aptitude de la poudre à assurer la lubrification et à contrôler l'intensité du flux de chaleur dans le moule, et définir deux indices de performances liés à cette aptitude.

6.2 Représentation schématique du gap

L'objectif est ici d'établir une représentation graphique schématique du gap entre la croûte d'acier et le moule de coulée, en se basant sur les structures de solidification ainsi que sur les valeurs du taux de fusion. Ce type de représentation a été proposée à l'origine par Cimarilli.¹³⁰ Elle était alors utilisée pour effectuer une analyse qualitative de la performance des poudres.

Dans un premier temps, il est nécessaire de définir des limites physiques pour le gap, c'est-à-dire de représenter ce dernier sous la forme d'un gradient de température. La limite inférieure est constituée par la paroi du moule de coulée, dont la température peut être estimée à 500°C. La limite supérieure est constituée quant à elle par la surface de la croûte d'acier solidifiée. Il est possible de choisir une température fixe pour représenter cette surface. Cimarilli utilise la température de 1300°C.¹³⁰ Mais, on peut également choisir une température variable notée $T_{\text{croûte}}$, ce qui permet d'avoir une représentation valable pour différentes positions dans le moule de coulée. D'un point de vue strict, il faudrait aussi définir une température variable pour la surface du moule de coulée.

Connaissant les limites du gap, on peut représenter les couches de laitier liquide et solide. En effet, ces deux couches sont définies par la température de solidification T_s , déterminée à l'aide du modèle de Sridhar et al.⁹⁴ Les résultats expérimentaux des tests de solidification permettent de représenter la stratification de couche solide. Cette représentation ne va pouvoir être que schématique dans la mesure où on ne connaît pas avec précision l'évolution de la température à l'intérieur de la couche solide.

Les caractéristiques de solidification ne sont pas les seules qu'il faut faire intervenir pour effectuer la représentation du gap et du comportement des poudres. Les propriétés de fusion doivent aussi être prise en compte. Pour cela, on va utiliser le taux de fusion verticalement, c'est-à-dire que chaque poudre sera représentée par une bande dont la hauteur sera proportionnelle à son taux de fusion. Ce type de représentation est bien approprié si l'on considère la relation entre la fusion et l'infiltration du liquide. Lorsque l'infiltration est facilitée (taux de fusion élevé), on obtient une meilleure pénétration du liquide dans le gap donc une longueur lubrifiée plus importante.

La figure 6.1 montre la représentation schématique que l'on peut obtenir dans le cas de deux poudres hypothétiques A et B, A ayant un taux de fusion plus faible, une température de solidification plus élevée et une tendance cristalline plus forte que B. La limite entre les phases cristallines côté moule et les phases vitreuses côté acier est représentée par la température de recristallisation T_{rc} . Cette température ne correspond

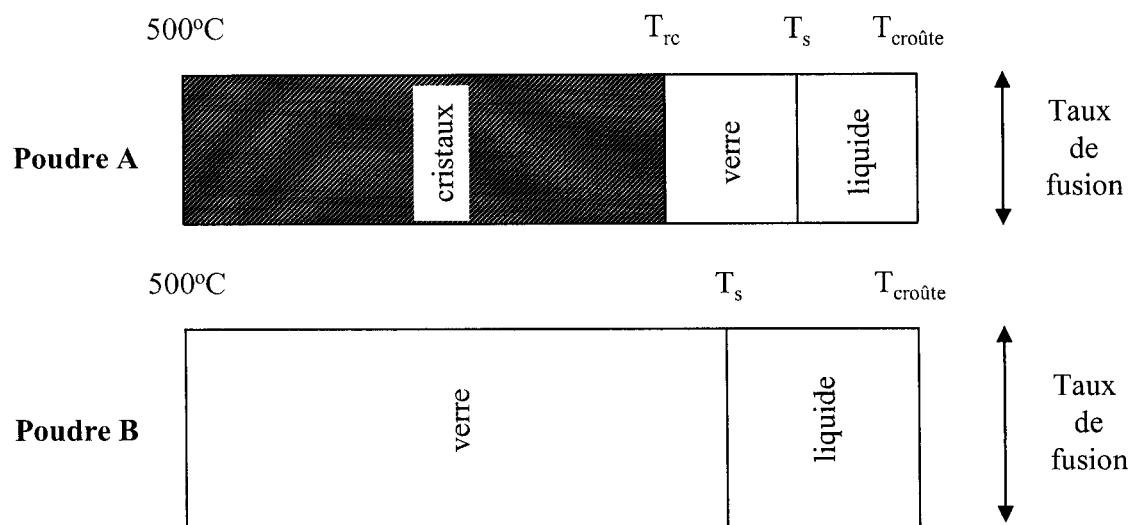


Figure 6.1 : Représentation schématique du gap dans le cas de deux poudres hypothétiques A et B.

pas à celle déterminée par analyse thermique puisqu'il a été montré que les phases cristallines apparaissent selon un mécanisme de recristallisation. Dans le cas de la

poudre A, il faudrait normalement représenter une seconde couche vitreuse contre la paroi du moule puisqu'on observe ce type de structure lors des tests de solidification. Néanmoins, les observations industrielles réalisées au cours de cette étude, ainsi que celles effectuées par d'autres auteurs^{59,90,91} indiquent que dans le moule de coulée les cristaux sont en contact avec la paroi du moule. La présence d'une couche vitreuse lors des expériences de solidification est due au fait que la température de la surface du cuivre est nettement plus faible que dans le moule de coulée. Dans le cas de la poudre B, la couche solide est représentée comme une couche vitreuse uniquement, même si les observations réalisées lors des expériences avec le doigt en cuivre montrent que cette couche peut contenir une certaine proportion de cristaux dispersés.

6.3 Performance des poudres de coulée

6.3.1 Définition des indices de performance

6.3.1.1 Indice de lubrification

L'aptitude d'une poudre à assurer la lubrification dépend des épaisseurs relatives des couches de laitier ainsi que de la nature de la couche solide. La lubrification est d'abord assurée par la couche liquide au contact du brin d'acier. Plus cette couche est épaisse, et plus on obtient une bonne lubrification. Or, cette épaisseur est définie par la différence de température ($T_{\text{croûte}} - T_s$). On pourrait vouloir utiliser la viscosité pour évaluer la capacité de lubrification de la couche liquide. En fait l'influence de cette caractéristique est prise en compte dans la température de solidification T_s . L'étude de Bommaraju sur la lubrification a d'ailleurs montré que T_s était le facteur le plus important en termes d'influence de la viscosité.¹⁰⁶

La lubrification dépend également de la nature de la couche solide. Lorsque celle-ci est vitreuse une certaine capacité de lubrification est conservée. Cette capacité peut être considérée comme nulle si la couche est cristalline. Les laitiers A et B possèdent tous deux une couche vitreuse (Figure 6.1) L'épaisseur de cette couche est définie par la différence ($T_s - T_{rc}$) dans le cas de A, et par ($T_s - 500$) dans le cas de B. Bien que cette

couche vitreuse conserve une certaine aptitude à la lubrification, elle ne sera pas aussi efficace que la couche liquide. On va donc faire intervenir un facteur α_v ($\alpha_v < 1$) pour tenir compte de cette différence. La lubrification par la couche vitreuse se met donc sous la forme de $\alpha_v (T_s - T_{rc})$ dans le cas d'un laitier solide cristallin et sous la forme $\alpha_v (T_s - 500)$ dans le cas d'un laitier solide amorphe.

Enfin, pour caractériser la lubrification, il faut faire intervenir le taux de fusion TF. On définit alors l'indice de lubrification comme le produit du taux de fusion par les épaisseurs des couches liquide et vitreuse. Du point de vue de la représentation graphique, cela revient à définir l'indice de lubrification comme la somme de l'aire comprise entre $T_{croûte}$ et T_s et l'aire comprise entre T_s et T_{rc} (ou T_s et 500) affectée du facteur α_v . On obtient l'expression suivant pour l'indice de lubrification I_L :

$$I_L = \frac{TF \times [(T_{croûte} - T_s) + \alpha_v (T_s - T_{rc})]}{10} \quad (\text{laitier cristallin}) \quad (6.1)$$

$$I_L = \frac{TF \times [(T_{croûte} - T_s) + \alpha_v (T_s - 500)]}{10} \quad (\text{laitier amorphe}) \quad (6.2)$$

Plus cet indice sera élevé, et plus la capacité de lubrification sera importante. Le facteur 1/10 permet d'avoir des valeurs de I_L comprise entre 0 et 50

6.3.1.2 Indice de transfert de chaleur

L'indice de transfert de chaleur I_{TC} va être défini de telle sorte que les valeurs élevées de cet indice correspondent à un niveau de transfert de chaleur élevé.

Le transfert de chaleur peut être relié à deux caractéristiques, l'épaisseur de la couche solide et le pourcentage de cristallinité. L'épaisseur de la couche solide peut être déterminée en se référant à la représentation de la figure 6.1. Elle est égale à la différence de température ($T_s - 500$). Lorsque l'épaisseur de la couche solide augmente, le transfert de chaleur a tendance à diminuer. L'indice I_{TC} doit donc être inversement proportionnel à ($T_s - 500$).

La cristallinité de la couche de laitier solide est le facteur le plus important en termes de transfert de chaleur. Lorsque la couche de laitier solide est plus cristalline, le transfert de chaleur diminue. Pour caractériser la cristallinité du film solide, on utilise le pourcentage de cristallinité déterminé lors des essais de solidification pour un temps d'immersion de 50 secondes (% crist. 50s). Ce pourcentage représente la vitesse de croissance cristalline et il est associé à la valeur de la résistance interfaciale. Il représente également la réduction du transfert de chaleur par radiation. Outre ce pourcentage, il faut considérer la morphologie des phases cristallines. Les tests de solidification ont en effet montré que les cristaux pouvaient être organisés en bande continue ou en zone discontinue. Ces deux conformations n'étant pas équivalentes, on va faire intervenir un facteur α_m qui sera égal à 1 dans le cas d'une zone cristalline discontinue et supérieur à 1 dans le cas d'une couche continue. L'indice I_{TC} sera inversement proportionnel au produit $\alpha_m \times (\% \text{ crist. 50s})$. L'expression de cet indice est la suivante :

$$I_{TC} = \frac{10^6}{(T_s - 500) \alpha_m (\% \text{ crist. 50s})} \quad (6.3)$$

Le facteur 10^6 permet d'obtenir des valeurs de I_{TC} supérieures à l'unité.

6.3.2 Calcul des indices pour les dix poudres de coulée

Pour calculer les valeurs des indices I_L et I_{TC} dans le cas des poudres de coulée, on choisit les valeurs $T_{\text{croûte}} = 1300^\circ\text{C}$, $\alpha_v = 0,5$ et $\alpha_m = 2$ pour les laitiers cristallins (le choix des valeurs α_v et α_m est arbitraire). La détermination des indices de transfert de chaleur ne pose pas de problèmes dans la mesure où tous les paramètres sont connus. Le calcul des indices de lubrification dans le cas des laitiers majoritairement amorphes est également possible. Pour calculer I_L dans le cas des laitiers cristallins, il est nécessaire de connaître la température de cristallisation T_{rc} . Comme on ne peut utiliser les valeurs de température de cristallisation T_c déterminées par analyse thermique, il faut estimer T_{rc} . Pour cela, on considère le flux de chaleur q au travers de la couche de laitier. Si k_{eff}

désigne la conductivité thermique effective de la couche vitreuse, et e_v son épaisseur, alors la température T_{rc} peut être calculée de la manière suivante :

$$T_{rc} = T_s - \frac{qe_v}{k_{eff}} \quad (6.4)$$

Les valeurs de q sont calculées à partir des mesures de transfert de chaleur effectuées lors des tests de solidification, en considérant la surface totale du film de laitier. Les épaisseurs ont quant à elles été déterminées lors de l'analyse des microstructures. Enfin, la valeur $k_{eff} = 5 \text{ W/K.m}$ est choisie en considérant les travaux effectués antérieurement sur le transfert de chaleur.^{16,17,23,37} Le détail des calculs est présenté en annexe V.

Les tableaux 5.1 et 5.2 présentent les valeurs des indices I_L et I_{TC} déterminés respectivement pour les poudres poudreuses et les poudres granulaires. Les résultats pour les deux types de poudre sont présentés séparément car les valeurs de taux de fusion ne sont pas mesurées au moyen de la même technique expérimentale.

Dans le cas de la poudre MP13', le calcul de I_{TC} a été effectuée en considérant un pourcentage de cristallinité de 4%.

Les valeurs de I_L s'échelonnent de 5 à 46 dans le cas des poudres poudreuses et de 6 à 30 dans le cas des poudres granulaires. Pour ces deux types de poudre, les indices les plus faibles sont obtenus pour les poudres les plus cristallines (MP1-3 et MP12). Les indices les plus élevés sont obtenus pour les poudres MP3 (poudre poudreuse) et MP13' (poudre granulaire) qui ont les taux de fusion les plus élevés. Ces résultats apparaissent cohérents étant donné les relations qui existent entre la tendance cristalline, le taux de fusion, et l'aptitude à la lubrification.

L'indice I_{TC} présente une variabilité relativement importante d'une poudre à l'autre. Des valeurs très élevées sont obtenues pour les poudres vitreuses tandis que les poudres à plus forte tendance cristalline ont des valeurs assez faibles. MP1-3 et MP12 présentent les valeurs les plus faibles pour I_{TC} respectivement pour les poudres poudreuses et

granulaires. Ce résultat correspond bien au fait que ces deux poudres ont la plus forte tendance cristalline avec un taux de cristallisation de 90% après 50 secondes.

Tableau 6.1 : Indices de lubrification et de transfert de chaleur des poudres poudreuses.

Poudres	TF (g/s)	T_s (°C)	$T_{rc}^{(a)}$ (°C)	% crist. 50s (XRD)	I_L	I_{TC}
MP1	0,6	1150	1017	70	13	11
MP1-2	0,9	1136	924	64	24	12
MP1-3	0,7	1225	1220	90	5	8
MP1-4	0,7	1135	723	22	26	36
MP1-5	0,7	1093	723	28	27	30
MP2	0,6	1149	-	15	29	103
MP3	0,9	1070	-	12	46	146

(a) Pour les laitiers majoritairement amorphes, la température de recristallisation n'est pas définie.

Tableau 6.2 : Indices de lubrification et de transfert de chaleur des poudres granulaires.

Poudres	TF (mm/min)	T_s (°C)	$T_{rc}^{(a)}$ (°C)	% crist. 50s (XRD)	I_L	I_{TC}
MP12	0,59	1195	1192	90	6	8
MP13'	0,64	1173	-	4	30	371
MP14	0,46	1084	-	13	23	132

(a) Pour les laitiers majoritairement amorphes, la température de recristallisation n'est pas définie.

La poudre MP1-2 présente un indice de lubrification relativement élevée, de même que les poudres MP1-4 et MP1-5. Ces valeurs ne sont que légèrement inférieures à celle de la poudre MP2. Dans le cas de la poudre MP1-2, cela est dû au fait que cette poudre possède un taux de fusion très supérieur à MP2. Or, la formulation de l'indice I_L donne une place très importante à la valeur du taux de fusion puisque cette caractéristique intervient comme un facteur multiplicatif. Cette importance de TF peut avoir tendance à

masquer les différences qui proviennent du comportement en solidification. Dans le cas de MP2 et de MP1-2 en effet, les couches vitreuses sont respectivement données par les différences de température (1149-500) et (1136-924) soit une différence de 437 degrés dont l'effet devrait être sans doute plus perceptible au niveau de l'indice I_L . Dans le cas des poudres MP1-4 et MP1-5, les valeurs élevées de I_L sont dues au fait que ces deux poudres présentent un comportement cristallin que l'on pourrait qualifier d'intermédiaire. En effet, bien que présentant des couches cristallines continues à l'intérieur de la structure, les pourcentages cristallins restent faibles (respectivement 22 et 28% pour MP1-4 et MP1-5). Par conséquent, les valeurs de T_{rc} sont également relativement faibles comparées à celles déterminées pour les autres laitiers cristallins. En outre, le taux de fusion de ces deux poudres est légèrement plus élevé que celui de la poudre MP2. L'ensemble de ces facteurs explique pourquoi les poudres MP1-4 et MP1-5 ont des indices I_L proche de celui de MP2. Pour ces deux poudres, si on s'intéresse à présent aux valeurs de I_{TC} , on constate que l'on se trouve également dans une situation intermédiaire. Les valeurs de I_{TC} pour les poudres MP1-4 et MP1-5 sont en effet entre trois et quatre fois plus élevées que les valeurs calculées pour les autres laitiers cristallins et entre trois et cinq fois plus faibles que celles des laitiers vitreux.

6.3.3 Comparaison de la performance des poudres

6.3.3.1 Diagramme de performance

Pour pouvoir aisément comparer les poudres entre elles, il paraît intéressant d'utiliser un diagramme de performance sous la forme d'une représentation graphique où apparaissent à la fois les valeurs des indices de lubrification et de transfert de chaleur. La figure 6.2 montre le diagramme de performances établi dans le cas des poudres poudreuses.

Sur ce diagramme, on peut distinguer deux zones, l'une qui correspond aux poudres utilisées pour la coulée des aciers moyen carbone et qui correspond à des valeurs faibles des indices I_{TC} et I_L (coin inférieur gauche), et l'autre aux poudres

utilisées pour la coulée des autres nuances qui correspond aux valeurs élevées de I_{TC} et I_L (coin supérieur droit). Ce type de diagramme permet une comparaison visuelle des différentes poudres entre elles. Par exemple, si on s'intéresse aux poudres MP1 et MP1-2, il est possible de voir de façon simple que ces deux poudres sont quasiment équivalentes en termes de transfert de chaleur mais que la poudre MP1-2 a une capacité de lubrification supérieure. Sur ce diagramme, on voit également que la poudre MP3 qui est utilisée pour les départs de coulée est celle qui conduit à la meilleure lubrification et au transfert de chaleur le plus élevé. Le diagramme indique aussi clairement que les poudres MP1-4 et MP1-5 présentent des situations intermédiaires, avec des indices I_L et I_{TC} relativement élevés par rapport aux poudres utilisées pour les nuances moyen carbone, mais néanmoins plus faibles que ceux des poudres utilisées pour les autres nuances.

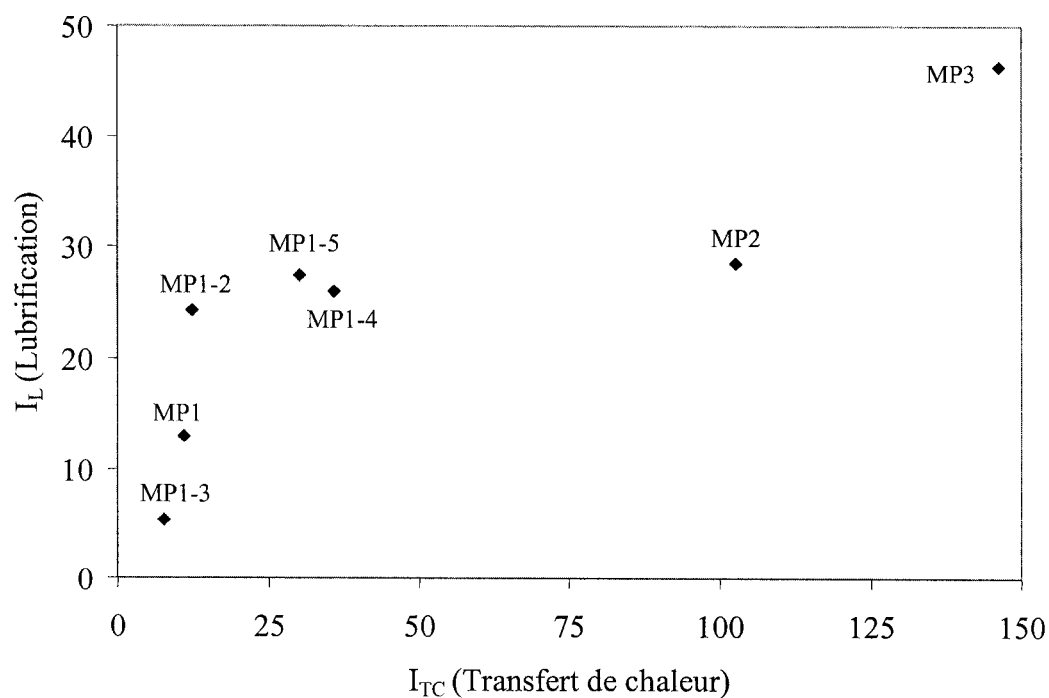


Figure 6.2 : Diagramme de performance des poudres poudreuses.

6.3.3.2 Défauts de coulée

La comparaison des poudres de coulée en termes de performance a pour objectif final de permettre de minimiser les défauts de coulée. L'apparition de ces défauts étant liée au transfert de chaleur et à la lubrification, les indices I_L et I_{TC} peuvent constituer une approche intéressante pour estimer la capacité des poudres à réduire le nombre et la sévérité des défauts.

Dans le cas de la fissuration longitudinale, on a pu voir que ce type de défaut de surface était principalement lié au niveau de transfert de chaleur dans le moule de coulée. Or l'indice I_{TC} est une indication de ce niveau de transfert de chaleur. L'utilisation d'une poudre avec un indice I_{TC} plus faible aura donc pour effet de minimiser l'apparition des fissures. Dans cette optique, on peut voir que les poudres MP1-4 et MP1-5 ne constituent pas un bon choix de matériaux pour la coulée des aciers moyen carbone puisque les indices I_{TC} sont élevés.

Dans le cas des percées d'acier, il faut prendre en compte l'aptitude à la lubrification par l'intermédiaire de l'indice I_L . Une poudre avec un indice élevé I_L aura en effet tendance à diminuer le risque de percée. En réalité, la situation peut s'avérer plus complexe du fait que le transfert de chaleur intervient également au niveau des percées d'acier. En effet, pour accroître la résistance mécanique de la croûte d'acier solidifiée, il apparaît préférable d'avoir un niveau de transfert de chaleur élevé dans le moule de coulée. On peut donc également considérer l'indice I_{TC} . Ce dernier est d'ailleurs élevé dans le cas des poudres utilisées pour la coulée des nuances haut carbone qui sont le plus sensibles aux percées d'acier. Pour comparer les différentes poudres entre elles, il pourrait être intéressant, non pas de comparer séparément les indices I_L et I_{TC} mais de calculer le produit de ces deux indices. Si on effectue ce calcul pour les poudres MP2, MP1-4 et MP1-5, on obtient respectivement 2987, 936, et 810. La comparaison de ces valeurs montre bien que même si les poudres MP1-4 et MP1-5 ont des indices de lubrification proches de la poudre MP2, leur aptitude à éviter les percées est bien moins importante.

Le produit $I_L \times I_{TC}$ présente également un intérêt lorsque l'on veut prendre en considération la vitesse de coulée V_c . Lorsque cette dernière augmente, le transfert de chaleur et la friction dans le moule augmentent tous deux. On pourrait alors évaluer le type de matériau à utiliser en considérant le produit des deux indices. Une augmentation de ce produit implique en effet une augmentation du transfert de chaleur et de la lubrification. Ce raisonnement n'est cependant valable que si les deux indices varient dans le même sens, c'est-à-dire si les différences reposent essentiellement sur les valeurs de T_s et sur les tendances cristallines. Ces deux facteurs interviennent en effet à la fois dans le calcul de I_L et dans celui de I_{TC} . Si les différences entre les poudres n'étaient dues qu'au taux de fusion TF, on ne pourrait utiliser le produit $I_L \times I_{TC}$ puisque seul l'indice de lubrification changerait.

6.3.3.3 Évolution de l'indice de lubrification suivant la hauteur dans le moule

La lubrification n'a pas la même efficacité suivant la position dans le moule. En effet la température de la surface d'acier $T_{\text{croûte}}$ évolue sur toute la longueur de la lingotière. Pour comparer l'aptitude des poudres à la lubrification, il est intéressant d'effectuer le calcul de I_L pour différentes valeurs de $T_{\text{croûte}}$. Dans ce cas, on est amené à modifier l'expression de I_L en fonction des valeurs relatives de $T_{\text{croûte}}$, T_s et T_{rc} . En effet, lorsque la température de la surface de l'acier devient inférieure à la température de solidification, on ne doit plus considérer les différences $(T_s - T_{rc})$ ou $(T_s - 500)$ mais les différences $(T_{\text{croûte}} - T_{rc})$ ou $(T_{\text{croûte}} - 500)$. De même, si la température de la surface de l'acier devient inférieure à la température T_{rc} , on doit admettre une perte quasi complète de la lubrification ($I_L = 0$)

La figure 6.3 montre l'évolution des indices I_L pour les trois poudres MP1, MP2 MP3 et MP1-3 pour des températures de surface comprises entre 1500 et 1000°C.

Ces courbes sont intéressantes pour savoir à quel moment la lubrification devient très faible, particulièrement dans le cas des laitiers cristallins. Si l'on compare les deux poudres utilisées pour les aciers moyen carbone, on constate qu'à 1200°C, alors que la

poudre MP1-3 perd toute capacité de lubrification, la poudre MP1 conserve une certaine aptitude, même réduite, à assurer la lubrification.

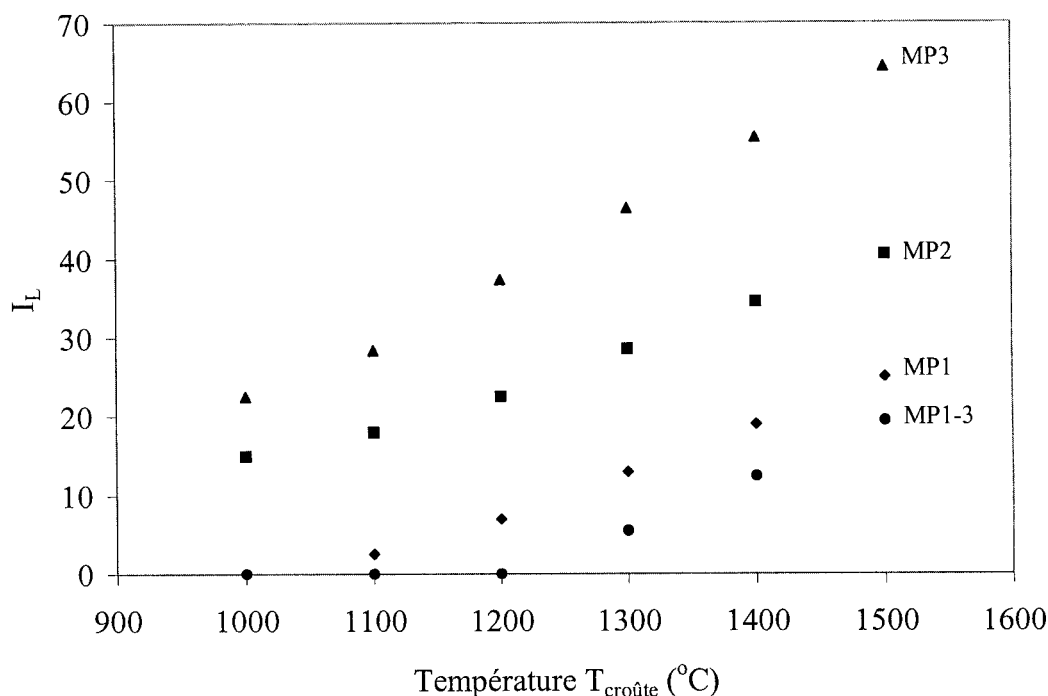


Figure 6.3 : Évolution de l'indice de lubrification I_L en fonction de la température de surface $T_{\text{croûte}}$ de la croûte d'acier.

6.3.3.4 Comparaison avec les modèles de viscosité

Le cas de la poudre MP13' est un bon exemple pour comparer l'approche adoptée dans le cas présent avec les modèles existants de viscosité. En effet, cette poudre a une viscosité assez élevée à 1300°C ($\eta = 4,1 \text{ dPa.s}$). Si on applique les modèles de viscosité en supposant une vitesse de coulée $V_c = 1,5 \text{ m/min}$, on obtient les valeurs suivantes : $\eta V_c = 6,15$ et $\eta V_c^2 = 9,22$. Or, les critères de sélection sont $\eta V_c = 2,5 \pm 1$ et $\eta V_c^2 = 5$ respectivement. Dans les deux cas, ces critères indiquent que la poudre de coulée MP13' ne peut être utilisée. Pour cette poudre, les indices I_L et I_{TC} sont respectivement de 30 et de 371. Ces valeurs sont les plus élevées parmi les trois poudres granulaires, ce qui tend

à montrer que cette poudre ne doit pas poser de problème de lubrification et de transfert de chaleur. La température de solidification de la poudre MP13' est $T_s = 1173^\circ\text{C}$. Si on évaluait la tendance cristalline en considérant cette température, on arriverait à la conclusion que celle-ci ne peut assurer un niveau de transfert de chaleur élevé dans le moule de coulée. Or, comme nous venons de le voir, l'indice I_{TC} de cette poudre est le plus élevé.

Au travers de cette exemple, il apparaît que les indices I_L et I_{TC} sont susceptibles de permettre une meilleure évaluation de la performance des poudres de coulée que les critères ηV_c et ηV_c^2 . La poudre MP13' est utilisée industriellement à des vitesses de coulée supérieure à 1,5 m/min.

6.4 Conclusion

En se basant sur les mesures de taux de fusion et sur les résultats des tests de solidification, deux indices de performance, I_L et I_{TC} , ont pu être définis. Ces deux indices rendent compte respectivement de l'aptitude des poudres à assurer la lubrification et à contrôler le niveau de transfert de chaleur dans le moule de coulée, et constituent une nouvelle approche pour évaluer le comportement des poudres.

Les valeurs obtenues pour les différentes poudres sont cohérentes avec la nature de ces dernières dans le sens où elles attribuent une meilleure capacité de lubrification aux poudres utilisées pour la coulée des nuances bas et haut carbone, et une plus grande aptitude à réduire le flux de chaleur aux poudres correspondant aux nuances d'acier moyen carbone. Les deux indices peuvent être utilisées pour interpréter la performance des poudres en termes de défauts de surface. Dans certains cas, il semble intéressant de calculer le produit $I_L \times I_{TC}$ pour rendre compte de celle-ci.

La comparaison entre les résultats obtenus avec cette approche et les modèles existants de viscosité indique que les indices I_L et I_{TC} peuvent donner une idée plus exacte de la performance.

La définition et les formulations des indices I_L et I_{TC} doivent être améliorées pour conduire à une évaluation du comportement et de la performance. En particulier, il apparaît nécessaire de pouvoir définir de façon plus précise la température de recristallisation T_{rc} , cette dernière étant seulement estimée dans le cas présent. Les valeurs de température de solidification constituent un paramètre central qui intervient à la fois dans la définition de I_L et I_{TC} . Les valeurs de T_s étant calculées à partir d'un modèle de viscosité, il serait préférable de déterminer ces températures par une autre méthode. D'un point de vue théorique, les températures T_{rc} et T_s pourraient être déterminées en utilisant des données sur le transfert de chaleur et les propriétés thermiques des couches de laitier solide. Une étude plus approfondie des phénomènes de recristallisation des poudres de coulée pourrait également amener une meilleure définition de T_{rc} .

CHAPITRE 7 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les objectifs de cette étude étaient de développer des techniques expérimentales permettant de caractériser le comportement en fusion et en solidification des poudres de coulée et d'évaluer, à partir des caractéristiques déterminées, la performance de ces matériaux. Ces objectifs ont été atteints : trois méthodes expérimentales permettant la mesure des taux de fusion et de cristallisation de différentes poudres ont été mises au point. Les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes ont conduit à l'élaboration de deux indices I_L et I_{TC} qui rendent compte de la capacité des poudres à assurer la lubrification et à contrôler le transfert de chaleur.

Pour l'étude de la fusion des poudres de coulée, deux techniques expérimentales de mesure du taux de fusion ont été développées : méthode des gouttes de laitier pour les poudres poudreuses, méthode utilisant la fonte liquide pour les poudres granulaires. Les résultats des tests de fusion montrent que ces deux techniques permettent, dans les conditions expérimentales utilisées :

- de mesurer de manière reproductible la vitesse de fusion des poudres de coulée,
- de mettre en évidence des différences de comportement à la fusion entre plusieurs poudres.

Par ailleurs, Les structures obtenues au cours des tests sont similaires à celles qui peuvent être observées dans le moule de coulée. Pour certaines poudres, une corrélation a été établie entre le taux de fusion et la hauteur de liquide mesurée dans le moule. Enfin, le taux de fusion est une caractéristique globale qui permet de prendre en compte l'ensemble des paramètres physico-chimiques qui peuvent affecter la fusion.

Tous ces éléments montrent que les deux techniques proposées sont bien adaptées à l'étude des phénomènes de fusion des poudres et à la prévision de leur comportement lors de la coulée continue.

Pour l'étude de la solidification, une méthode de simulation utilisant un doigt en cuivre refroidi à l'eau a été mise au point. Les résultats des tests de solidification montrent que cette technique permet :

- de mesurer de manière reproductible les taux de cristallisation des poudres de coulée,
- de caractériser les structures de solidification,
- de mettre en évidence des différences de comportement à la solidification, non seulement entre les poudres de nature différente, mais aussi entre les poudres utilisées pour les mêmes nuances d'acier.

Les poudres utilisées pour la coulée des nuances d'acier moyen carbone présentent une forte tendance cristalline et une structure comportant une couche cristalline continue, tandis que les poudres utilisées pour les autres nuances montrent une structure cristalline discontinue et un pourcentage cristallin plus faible. Des différences importantes de taux de cristallisation peuvent aussi être mesurées entre les différentes poudres correspondant aux nuances d'acier moyen carbone. Les structures mises en évidence au cours des tests de solidification concordent avec celles observées sur des échantillons de laitier provenant du moule de coulée. Cette concordance se retrouve au niveau de la tendance cristalline, de la morphologie des cristaux et de la nature des phases cristallines.

Tous ces éléments montrent que la méthode proposée est bien adaptée à l'étude de la cristallisation des poudres de coulée et à la prévision de leur comportement lors de la coulée continue.

A partir des résultats expérimentaux, et en considérant les relations entre taux de fusion, tendance cristalline, lubrification et transfert de chaleur, deux indices, I_L et I_{TC} , ont été élaborés. Ces deux indices caractérisent respectivement l'aptitude à la lubrification et la possibilité pour une poudre de contrôler le niveau de transfert de chaleur dans le moule de coulée. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec la nature des poudres étudiées. Ainsi, les poudres utilisées pour les nuances moyen carbone présentent des indices I_L et I_{TC} plus faibles que les poudres employées pour les autres nuances. Ces

deux indices peuvent donc être utilisés pour apprécier la performance des différentes poudres. De même, le produit de ces deux indices peut lui aussi être employé dans certains cas pour comparer les différentes poudres entre elles. Les résultats des calculs montrent que l'évaluation de la performance au moyen des trois valeurs I_L , I_{TC} et $I_L \times I_{TC}$ apparaît plus pertinente que l'approche classique basée sur les valeurs de viscosité à 1300°C.

Les techniques expérimentales développées au cours de ce travail permettent de déterminer les taux de fusion et de cristallisation des poudres de coulée. Leur bonne reproductibilité ainsi que leur relative facilité de mise en œuvre autorisent à penser qu'elles peuvent devenir des méthodes standard de caractérisation des poudres de coulée. Les indices de performance apparaissent prometteurs en vue de définir des critères de sélection pour le choix d'un matériau adapté à des conditions données de coulée, et de contribuer ainsi à accroître la qualité des produits en diminuant les risques de formation de défauts de surface. La mise au point de ces techniques expérimentales et l'élaboration de ces indices constituent les contributions essentielles et originales de cette thèse.

Au cours de cette étude, il a été possible par ailleurs de montrer que :

- les paramètres habituels (viscosité, intervalles de fusion, températures de solidification et de cristallisation, basicité) sont inadéquats pour caractériser le comportement des poudres de coulée,
- le carbone est un facteur primordial qui intervient dans le comportement des poudres de coulée,
- l'apparition des phases cristallines se fait selon un mécanisme de recristallisation.

Il n'existe pas de corrélation systématique entre la viscosité des poudres de coulée, le comportement et la performance de celles-ci, bien qu'il soit possible, dans certains cas, de relier cette caractéristique aux phénomènes d'infiltration du liquide et à la lubrification. La viscosité seule ne peut en effet rendre compte de la complexité des phénomènes qui se produisent lors de la coulée continue. Son utilisation peut conduire à négliger d'autres facteurs. Par ailleurs, la pertinence du choix de la température de

1300°C est mise en doute du fait qu'elle ne correspond pas nécessairement à la température réelle à laquelle se produisent les phénomènes. Les résultats des calculs de viscosité ont montré, d'une part que cette caractéristique pouvait difficilement être corrélée à la composition chimique des poudres, et d'autre part que les valeurs obtenues pouvaient varier grandement d'un modèle à l'autre, et donc conduire à des prévisions totalement différentes du comportement des poudres.

Les températures de ramollissement et de fusion déterminées par la méthode du bouton et indiquées sur les fiches de données fournies par les producteurs ne correspondent pas aux températures de solidus et de liquidus déterminées par analyse thermique différentielle; elles ne sont donc pas une mesure de l'intervalle de fusion des poudres de coulée. Ces différentes températures ne possèdent pas la même signification. L'intervalle de fusion déterminé par analyse thermique correspond effectivement à la transformation des phases solides en phases liquides, tandis que les températures de ramollissement et de fusion sont plus une expression de la quantité de liquide formée.

Il n'existe pas non plus de corrélation apparente entre les intervalles de fusion et les valeurs de taux de fusion mesurées pour les différentes poudres. Il semble par ailleurs impossible d'établir une relation simple entre la composition chimique des poudres et les températures T_{liquidus} et T_{solidus} . Ces dernières peuvent donc difficilement être utilisées pour comparer les poudres entre elles.

De même, la température de fusion ne peut être corrélée à la composition chimique des poudres. Par contre, il est possible d'établir une relation entre le taux de fusion mesuré et cette caractéristique. Cette relation est néanmoins purement qualitative. L'interprétation des résultats n'est possible qu'a posteriori et la température de fusion ne peut expliquer à elle seule les différences observées. Cette dernière ne peut pas se substituer à une mesure du taux de fusion car cela conduirait à négliger d'autres facteurs particulièrement le carbone.

La nature du carbone et sa teneur sont les caractéristiques déterminantes qui contrôlent la vitesse de fusion des poudres de coulée. En fonction de la température de combustion et de la taille des particules (paramètre qui joue sur la dispersion du carbone

dans la poudre), l'effet retardateur du carbone est plus ou moins marqué. Les résultats des tests de fusion soulignent bien l'importance de ces facteurs. Là encore, la corrélation effectuée était qualitative et uniquement possible a posteriori. Pour certaines poudres contenant un mélange de différents types de carbone, l'interprétation des résultats se révèle ardue. Une prévision quantitative et fiable du taux de fusion apparaît impossible, d'où la nécessité de mesurer expérimentalement cette caractéristique, d'autant que, en plus du carbone, certains autres facteurs comme les carbonates ou la nature minéralogique des phases interviennent. Il faut d'ailleurs signaler que les données concernant le carbone ne sont généralement pas connues.

La conclusion majeure de l'étude des phénomènes de fusion est qu'il n'existe vraisemblablement aucune autre caractéristique physico-chimique, ni aucune méthode d'estimation simple qui puissent remplacer la détermination expérimentale du taux de fusion.

Lors de l'étude de la fusion des poudres granulaires, l'importance du carbone a aussi été mise en évidence. Pour ces poudres en effet, la répartition du carbone en périphérie des granules permet d'expliquer en grande partie les différences de comportement d'avec les poudres poudreuses. La séparation des constituants de la poudre étant plus efficace dans le cas des poudres granulaires, la fusion est plus lente. Bien que les poudres granulaires aient une teneur en carbone en moyenne plus faible que celle des poudres poudreuses, leur fusion s'est avérée impossible à réaliser avec la méthode des gouttes de laitier, sauf en utilisant un traitement thermique de décarburation partielle au préalable. Cela a conduit à la mise au point d'une seconde technique expérimentale utilisant de la fonte liquide. Celle-ci permet d'initier la décarburation de la poudre et rend donc possible la fusion. Il est également probable que la nature du creuset et la capacité d'étalement des poudres jouent un rôle sur la quantité d'oxygène disponible.

A ce stade, la comparaison du comportement en fusion des poudres poudreuses et des poudres granulaires n'est que partielle dans la mesure où le taux de fusion de ces deux types de poudre est déterminé au moyen de deux techniques distinctes. L'utilisation

d'une seule et même technique, en l'occurrence celle utilisant de la fonte liquide, constitue donc l'un des aspects futurs du développement des méthodes expérimentales de caractérisation des poudres de coulée. Cette technique présente en outre l'avantage de donner une mesure du taux de fusion sous la forme d'une hauteur de liquide. Les résultats sont donc susceptibles d'être plus directement applicables à la caractérisation du comportement des poudres dans le moule de coulée. Les mesures de hauteur de liquide dans le moule de coulée doivent par ailleurs être poursuivies afin de parvenir à une corrélation plus systématique entre les résultats des tests de fusion et le comportement des poudres dans des conditions réelles. Pour établir une relation de nature plus quantitative, il serait par ailleurs intéressant de mesurer les hauteurs de liquide pour les différentes poudres dans des conditions de coulée équivalentes, dans le but de s'affranchir en partie de l'influence des paramètres de coulée.

Des travaux futurs pourront être orientés vers le perfectionnement de la méthode expérimentale aboutissant à une amélioration de la reproductibilité des mesures, par un meilleur contrôle de la température et de l'addition de poudre (celle-ci peut par exemple s'effectuer de manière automatique). Le système de mesure peut également être perfectionné.

Enfin, l'un des développements futurs concerne la caractérisation du comportement des poudres granulaires pour la coulée continue de billettes. Ces dernières présentent en effet une très forte teneur en carbone qui peut dépasser 20%. Le comportement en fusion de ces poudres doit donc être sensiblement différent de celui des poudres utilisées pour la coulée de brame, qu'elles soient poudreuses ou granulaires. Certains résultats préliminaires obtenus en usine amènent d'ailleurs à penser que la fusion de ces poudres dans le moule ne serait que partielle. Cela pourrait donc conduire au développement d'une technique expérimentale de caractérisation différente de celles développées au cours du présent travail.

Aucune relation n'a pu être établie entre la basicité C/S , l'indice de basicité B_i , la température de solidification T_s (calculée) et la température de cristallisation T_c (mesurée). Bien que ces différents paramètres soient utilisés pour prévoir la tendance

cristalline des poudres, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence avec les mesures de pourcentage cristallin des échantillons de laitier solide. La basicité des poudres est classiquement reliée à la tendance cristalline en considérant que la cristallisation dépend principalement de la mobilité des entités chimiques au sein du réseau. Néanmoins les phénomènes de cristallisation des poudres de coulée semblent être trop complexes pour pouvoir être reliés facilement aux valeurs de C/S et de B_i . Ces deux indices ne peuvent rendre compte des interactions qui existent entre les différents constituants des flux liquides.

La température de solidification ne peut être utilisée pour représenter la tendance cristalline des poudres du fait qu'il existe plusieurs facteurs, dont la formation de cristaux, qui peuvent être à l'origine de l'augmentation brutale de la viscosité. L'absence de correspondance entre les valeurs de T_s et de T_c montre bien que la température de solidification n'a pas de rapport direct avec l'apparition de cristaux. Les résultats des tests de solidification montrent d'ailleurs de façon claire que deux poudres ayant la même température de solidification peuvent présenter des différences majeures en termes de comportement cristallin. Par contre, ces résultats indiquent également que T_s semble liée à l'épaisseur de la couche de laitier solide, et cela, quel que soit la nature cristalline ou vitreuse de cette couche. Certaines poudres présentent cependant une valeur de T_s qui ne correspond pas à l'épaisseur mesurée, d'où l'absence de corrélation systématique entre ces deux valeurs. Ceci tient probablement au fait que le modèle de calcul de T_s n'est valable que pour un domaine de composition défini et non pour l'ensemble des poudres de coulée. La température de solidification est par ailleurs soumise aux mêmes limitations expérimentales que les mesures de viscosité.

Bien qu'étant caractéristique de la transformation liquide $\rightarrow$ cristal, la température de cristallisation ne représente pas non plus la tendance cristalline des poudres, comme l'ont montré les expériences réalisées avec le doigt en cuivre. Bien que toutes les poudres ayant une forte tendance cristalline présentent également un pic de cristallisation observable pendant l'analyse thermique, les valeurs de T_c elles-mêmes ne correspondent pas aux pourcentages cristallins mesurés. Cette absence de corrélation peut être liée au

fait que les valeurs de T_c sont déterminées avec un taux de refroidissement qui n'est pas comparable à celui que subit le flux liquide lorsqu'il entre en contact avec la surface refroidie du doigt en cuivre ou du moule de coulée. Mais cette absence de corrélation tient surtout au fait que la formation des cristaux se produit selon un mécanisme de recristallisation et que T_c n'est pas directement liée à ce processus. En fait, il s'agirait de déterminer la température de recristallisation T_{rc} qui serait elle caractéristique de la transformation verre $\rightarrow$ cristal. Celle-ci serait alors probablement plus représentative de la tendance cristalline des poudres de coulée.

La recristallisation des échantillons de laitier a été mise en évidence par l'examen des structures correspondant à différents temps d'immersion. Ce type de mécanisme permet d'expliquer la présence d'une couche cristalline en contact avec la paroi du moule de coulée. Les cristaux commencent à se former dans une région froide de l'échantillon, là où le taux de nucléation est le plus important. A l'intérieur de la couche cristalline, la morphologie des cristaux évolue. Leur taille augmente lorsque l'on se déplace depuis le côté cuivre vers le côté flux liquide. Cela est attribuable à l'évolution du taux de croissance en fonction de la température. Bien que l'apparition des phases cristallines se fasse selon un mécanisme de recristallisation pour les différents types de laitier, des différences importantes apparaissent en termes de pourcentage cristallin et d'arrangement des phases. Alors que les poudres utilisées pour la coulée des nuances moyen carbone conduisent à la formation d'une couche cristalline continue, les poudres utilisées pour la coulée des autres nuances présentent une zone cristalline discontinue. Dans le premier cas, la couche continue se subdivise généralement en deux sous-couches, l'une comportant des cristaux de faible dimension côté cuivre et l'autre des cristaux de taille plus importante côté flux liquide.

Un second élément, la porosité, entre en jeu dans la formation des phases cristallines comme l'ont montré les observations des échantillons obtenus avec la méthode du doigt froid. Dans le cas des laitiers cristallins, les cristaux de la seconde couche paraissent se développer à partir des pores qui sont localisés à l'interface entre les deux sous-couches cristallines. Cette importance de la porosité au niveau du mécanisme

de cristallisation souligne le rôle possible du carbone. Les pores peuvent en effet être le résultat du processus de décarburation. Cela impliquerait donc que le carbone jouerait un rôle fondamental, non seulement au niveau de la fusion des poudres mais aussi lors de la solidification du flux liquide. Néanmoins, les pores peuvent également provenir de l'évaporation de certains constituants volatils contenus dans le flux liquide. Les analyses chimiques ne permettent cependant pas de mettre en évidence des variations importantes de composition au cours des tests de solidification.

Bien que les quantités de chaleur mesurées lors des tests de solidification ne permettent pas de discerner systématiquement les différences de comportement des laitiers vis-à-vis du transfert de chaleur, il apparaît néanmoins que le flux de chaleur tend à diminuer lorsqu'on est en présence d'une couche de laitier cristalline. Les deux laitiers les plus cristallins conduisent aux quantités de chaleur échangées les plus faibles. L'observation des profils de surface de deux laitiers révèle que la rugosité de surface est plus importante dans le cas d'un laitier cristallin, ce qui peut amener une élévation de la résistance thermique interfaciale. La déformation de la surface semble liée à la contraction du film de laitier pendant la cristallisation. Les deux autres hypothèses permettant d'expliquer la diminution du transfert de chaleur n'en reste pas moins valides au vu des observations des structures de solidification. Il est d'ailleurs peu probable qu'un seul mécanisme soit impliqué dans la réduction du transfert de chaleur. Quelle que soit l'explication retenue, la vitesse de recristallisation des échantillons de laitiers apparaît comme un facteur primordial en termes de niveau de transfert de chaleur. Les développements futurs pourront donc être orientés principalement vers une meilleure compréhension et caractérisation du processus de recristallisation.

L'un de ces développements concernera la détermination des températures de recristallisation par analyse thermique différentielle. Ce paramètre serait sans doute plus représentatif de la tendance cristalline des poudres de coulée que ne l'est la température de solidification. En outre, la détermination de T_{rc} améliorerait la précision dans le calcul de l'indice I_L . En effet, dans le cas présent, cette température n'est qu'estimée à partir de la température de solidification en effectuant un calcul de transfert de chaleur.

Il serait d'ailleurs intéressant d'effectuer le calcul inverse, c'est-à-dire que connaissant T_{rc} , on pourrait calculer une valeur de T_s . Cela permettrait d'éviter l'utilisation d'une caractéristique basée sur des mesures de viscosité. Comme T_s intervient également dans le calcul de l'indice I_{TC} , la détermination de la température T_{rc} améliorerait la précision du calcul des deux indices de performance.

La détermination de la température de recristallisation des laitiers n'est certes pas suffisante pour étudier et comprendre les phénomènes qui se produisent lors de la solidification du flux liquide. Des expériences de recristallisation devront être également faites sous la forme de traitements thermiques qui permettent de mettre en évidence les différences de vitesse de recristallisation. Des essais préliminaires ont d'ailleurs montré que des différences de comportement étaient observables. La vitesse de recristallisation pourrait être utilisée afin de perfectionner le calcul de l'indice I_{TC} . La principale limitation à l'étude de la recristallisation, que ce soit pour la détermination de T_{rc} ou la réalisation de traitement thermique, est la difficulté d'obtenir des échantillons de laitier vitreux dans le cas des poudres ayant une très forte tendance cristalline.

En ce qui concerne la technique du doigt en cuivre, la principale amélioration à apporter concerne l'évaluation du transfert de chaleur. Celle-ci doit en effet être rendue plus précise dans le but de pouvoir clairement distinguer les laitiers entre eux. Cette distinction doit être possible, non seulement entre les poudres à forte et à faible tendance cristalline, mais aussi pour plusieurs laitiers fortement cristallins. Obtenir des données plus précises sur le transfert de chaleur pourrait permettre de définir plus exactement la relation entre recristallisation et augmentation de la résistance thermique totale du film de laitier.

Le travail présenté ici constitue une avancée supplémentaire dans la caractérisation plus fiable du comportement et de la performance des poudres de coulée. Il ouvre un certain nombre de perspectives qui devraient, à terme, conduire à une amélioration de la sélection des poudres et par le fait, à une réduction des défauts de surface des produits coulés.

RÉFÉRENCES

1. K. C. Mills, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 121-129.
2. C. A. Pinheiro, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Iron & Steelmaker*, Vol. 21, No. 10, **1994**, pp. 55-56.
3. R. V. Branion, *Iron & Steelmaker*, Vol. 13, No. 9, **1986**, pp. 41-50.
4. A. W. McCauley and D. Apelian, *Iron & Steelmaker*, Vol. 10, No. 8, **1983**, pp. 45.
5. J. K. Brimacombe and K. Sorimachi, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 8B, **1977**, pp. 489-505.
6. T. J. H. Billany, A. S. Normanton, K. C. Mills and P. Grieveson, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 18, No. 6, **1991**, pp. 403-410.
7. S. G. Thornton, N. Hunter and B. Patrick, *Proceedings of the 3rd International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, The Institute of Metals, **1988**, pp. 32-36.
8. H. Nakato et al., *Transactions of Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 24, No. 11, **1984**, pp. 957-965.
9. P. V. Riboud and M. Larrecq, *Continuous Casting Vol. I: Chemical and Physical Interactions During Transfer Operations*, Iron and Steel Society, **1983**, pp. 123-125.
10. A. Delhalle, M. Larrecq, J. F. Mariton and P. V. Riboud, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 69, **1986**, pp. 145-152.
11. M. Washio, K. Hamagami and T. Koshikawa, *Proceedings of the 3rd International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, The Institute of Metals, **1988**, pp. 37-39.
12. T. Wada, M. Susuki and T. Mori, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 70, **1987**, pp. 197-204.
13. N. Kyoden, T. Doihara and O. Namura, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 69, **1986**, pp. 153-159.
14. H. Nakato et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 69, **1986**, pp. 137-143.
15. J. A. Moore, R. J. Phillips and T. R. Gibbs, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 615-621.
16. K. Watanabe et al., *NKK Technical Review*, No. 77, **1997**, pp. 20-26.

17. J. Cho, H. Shibata, T. Emi and M. SuZuki, *ISIJ International*, Vol. 38, No. 5, **1998**, pp. 440-446.
18. M. Susa et al., *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 21, No. 4, **1994**, pp. 279-286.
19. M. S. Jenkins, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 78, **1995**, pp. 315-319.
20. M. Emi, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 623-630.
21. J. Sardemann and H. Schrewe, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, **1991**, pp. 719-728.
22. R. Bommaraju, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 131-146.
23. L. Courtney et al., *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 28, No. 5, **2001**, pp. 412-417.
24. K. C. Mills, *Proceedings of the 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, **1997**, pp. 675-682.
25. H. Nakato et al., *Journal of Metals*, **1984**, pp. 44-50.
26. C. Feng, M. Rigaud and C. Allaire, Status Report, **2000**, Canadian Iron and Steel Research Association.
27. G. A. Bezuidenhout and P. C. Pistorius, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 27, No. 5, **2000**, pp. 387-391.
28. S. Ogibayashi et al., *Nippon Steel Technical Report*, No. 34, **1987**, pp. 1-10.
29. M. M. Wolf, *Electric Furnace Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 40, **1982**, pp. 335-346.
30. K. C. Mills, A. B. Fox, P. D. Lee and S. Sridhar, *2nd International Congress on the Science & Technology of Steelmaking*, **2001**.
31. K. C. Mills et al., *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 15, No. 5, **1988**, pp. 257-264.
32. A. Kusano et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 147-151.
33. V. Ghilardi, R. Carli and G. L. Faravelli, *Proceedings of the 3rd European Conference on Continuous Casting*, **1998**, pp. 977-980.
34. F. Neumann et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 79, **1996**, pp. 249-257.
35. M. V. A. Fonseca, C. H. d. Oliveira and C. R. Perruso, *6th International Conference on Molten slags, Fluxes and Salts*, **2000**.

36. N. C. Machingawuta, S. Bagha and P. Grieveson, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 163-170.
37. D. T. Stone and B. G. thomas, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 38, No. 5, **1999**, pp. 363-375.
38. A. Yamauchi, K. Sorimachi, T. Sakuraya and T. Fujii, *ISIJ International*, Vol. 33, No. 1, **1993**, pp. 140-147.
39. T. Nakano et al., *Transactions of Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 24, No. 11, **1984**, pp. 950-956.
40. M. J. Frazee, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 78, **1995**, pp. 639-646.
41. C. A. Pinheiro, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Iron & Steelmaker*, Vol. 22, No. 12, **1995**, pp. 43-44.
42. C. A. Pinheiro, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Iron & Steelmaker*, Vol. 21, No. 11, **1994**, pp. 62.
43. C. A. Pinheiro, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Iron & Steelmaker*, Vol. 22, No. 7, **1995**, pp. 41-43.
44. T. Nakano et al., *Nippon Steel Technical Report*, No. 34, **1987**, pp. 21-30.
45. T. Sakuraya, T. Emi, K. Emoto and T. koshikawa, *Process Technology Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 2, **1981**, pp. 141-147.
46. I. G. Saucedo, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 70, **1987**, pp. 449-459.
47. Y. Kashiwaya, K. Shimizu and A. W. Cramb, *Electric Furnace Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 55, **1998**, pp. 611-615.
48. P. H. S. Cardoso et al., *6th International Conference on Molten slags, Fluxes and Salts*, **2000**.
49. R. F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Inc., **1993**, pp. 35-90.
50. C. Feng and M. Rigaud, *Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III*, M. Rigaud and C. Allaire Eds., CIM/ICM, **1999**, pp. 47-57.
51. P. Grieveson et al., *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 15, No. 4, **1988**, pp. 181-186.
52. K. C. Mills, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 15, No. 4, **1988**, pp. 175-180.
53. K. Koyama, Y. Nagano, K. Nagano and T. Nakano, *Nippon Steel Technical Report*, No. 34, **1987**, pp. 41-47.
54. T. Emi et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 61, **1978**, pp. 350-361.

55. J. A. Krombout and D. W. van der Plas, *6th International Conference on Molten slags, Fluxes and Salts*, **2000**.
56. H. Lidefelt and P. Hasselström, *Continuous Casting: Fourth International Iron and Steel Congress*, The Metals Society, **1982**, pp. 10/1-10/9.
57. B. Xie, J. Wu and Y. Gan, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 647-651.
58. P. V. Riboud and M. Larrecq, Report EUR 9560, **1985**, ECSC Contract 7210 CA131/311/810.
59. F. Spadone, *Thèse de Maîtrise*, **2000**, École Polytechnique - Université de Montréal.
60. M. Kawamoto, K. Nakajima, T. Kanazawa and K. Nakai, *Continuous Casting Vol. 9: Initial Solidification and Strand Surface Quality of Peritectic Steels*, Iron and Steel Society, **1997**, pp. 245-250.
61. X. Changsuo, Z. Guoling, H. Mei and S. Lingzhen, *Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III*, M. Rigaud and C. Allaire Eds., CIM/ICM, **1999**, pp. 33-45.
62. E. Takeuchi and J. K. Brimacombe, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 15, **1984**, pp. 493-509.
63. E. Anzai et al., *Nippon Steel Technical Report*, No. 34, **1987**, pp. 31-40.
64. K. Tsustumi, J. I. Ohtake and M. Hino, *Iron & Steelmaker*, Vol. 26, No. 10, **1999**, pp. 99-100.
65. O. D. Kwon et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 561-568.
66. M. M. Wolf, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 51-71.
67. I. R. Lee et al., *Conference on Continuous Casting in Developing Countries*, Chinese Society of Metals, Beijing, China, **1993**, pp. 814-822.
68. M. Kawamoto, T. Murakami and M. Hanao, *6th International Conference on Molten slags, Fluxes and Salts*, **2000**.
69. M. M. Wolf, *2nd European Continuous Casting Conference*, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, **1994**, pp. 78-85.
70. M. S. Jenkins, R.B. Mahapatra, H. P. Kaiser and Th. Klages, *21st Austral Chemical Engineering Conference*, **1993**.
71. R. Bommaraju et al., *Iron & Steelmaker*, Vol. 19, No. 4, **1992**, pp. 21-27.

72. S. Hiraki, K. Nakajima, T. Murakami and T. Kanazawa, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, **1994**, pp. 397-403.
73. S. Terada, K. Ryu, S. Kaneko and T. Mitsumune, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 77, **1994**, pp. 457-459.
74. J. W. Kim et al., *Proceedings of the 4th International Conference on Molten Slags, Fluxes, and Salts* The Iron and Steel Institute of Japan, **1992**, pp. 51-60.
75. T. Iida, H. Sakai, Y. Kita and K. Murakami, *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 19, No. 3-4, **2000**, pp. 153-164.
76. W. L. McCauley and D. Apelian, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 20, No. 2, **1981**, pp. 247-262. ED65
77. ASTM C1276-94, *Annual Book of ASTM Standards*, **2001**, pp. 356-358.
78. ASTM C1444-00, *Annual Book of ASTM Standards*, **2001**, pp. 694-695.
79. Y. Matoba et al., *Process Technology Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 9, **1990**, pp. 101-109.
80. K. C. Mills, *Slag Atlas 2nd Edition*, Verlag Stahleisen GmbH, **1995**, pp. 349-401.
81. T. Iida, Z. Morita and T. Mizobuchi, *Proceedings of the 3rd International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, The Institute of Metals, Vol. 3, **1988**, pp. 199-201.
82. G. Urbain, *Steel Research*, Vol. 58, No. 3, **1987**, pp. 111-116.
83. C. A. Pinheiro, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Iron & Steelmaker*, Vol. 22, No. 10, **1995**, pp. 101-104.
84. D. R. Uhlmann and H. Yinnon, *Glass : Science and Technology*, Academic Press, **1983**, pp. 1-47.
85. P. F. James, *Advances in Ceramics*, Nucleation and Crystallization in Glasses, American Ceramic Society, **1982**, pp. 1-48.
86. I. Gutzow and J. Schmelzer, *The Vitreous State, Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*, Springer, **1995**, pp. 411-418.
87. M. Tomozawa, *Treatise on Materials Science and Technology*, Academic Press Inc., **1979**, pp. 71-113.
88. R. H. Doremus, *Glass Science*, Wiley Interscience, **1994**, pp. 74-98.
89. G. Aliprandi, *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques*, Editions Septima, **1979**, pp. 451-470.
90. K. Ichikawa, A. Morita and Y. Kawabe, *Shinagawa Technical Report*, Vol. 36, **1983**, pp. 99-108.

91. B. Tarrant and G. Brooks, *Iron and Steelmaker*, Vol. 30, No. 5, **2003**, pp. 52-60.
92. M. D. Lanyi and C. J. Rosa, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 12, No. 6, **1981**, pp. 287-298.
93. S. R. Sankaranarayanan and D. Apelian, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 75, **1992**, pp. 607-625.
94. S. Sridhar et al., *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 27, No. 3, **2000**, pp. 238-242.
95. M. S. Bharna et al., *Electric Furnace Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, **1996**, pp. 551-563.
96. R. W. Soares et al., *Thermochimica Acta*, No. 318, **1998**, pp. 131-136.
97. K. Prapakorn, S. Seetharaman and A. W. Cramb, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 84, **2001**, pp. 357-368.
98. J. W. Cho and H. Shibata, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 282, No. 1, **2001**, pp. 110-117.
99. Y. Kashiwaya, C. E. Cicutti, A. W. Cramb and K. Ishii, *ISIJ International*, Vol. 38, No. 4, **1998**, pp. 348-356.
100. Y. Kashiwaya, C. E. Cicutti and A. W. Cramb, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 81, **1998**, pp. 185-191.
101. Y. Kashiwaya, C. E. Cicutti and A. W. Cramb, *Electric Furnace Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 55, **1998**, pp. 617-622.
102. Y. Kashiwaya, C. E. Cicutti and A. W. Cramb, *ISIJ International*, Vol. 38, No. 4, **1998**, pp. 357-365.
103. C. Orrling, A. W. Cramb, A. Tilliander and Y. Kashiwaya, *Iron & Steelmaker*, Vol. 53, No. 1, **2000**, pp. 53-63.
104. S. Bagha, N. C. Machingawuta and P. Grieveson, *3rd International Conference on Molten Slags and Fluxes*, The Institute of Metals, **1988**, pp. 235-240.
105. D. Lanyi and J. Rosa, *Continuous Casting Vol. I: Chemical and Physical Interactions During Transfer Operations*, Iron and Steel Society, **1983**, pp. 127-134.
106. R. Bommaraju and E. Saad, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 73, **1990**, pp. 281-296.
107. H. L. Gilles, M. Byrne, T. J. Russo and G. A. DeMasi, *Process Technology Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 9, **1990**, pp. 123-138.
108. H. P. Narzt et al., *3rd European Conference on Continuous Casting*, **1998**, pp. 747-757.

109. I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 18, **1979**, pp. 251-266.
110. R. Taylor and K. C. Mills, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 15, No. 4, **1988**, pp. 187-194.
111. K. Tsutsumi, T. Nagasaka and M. Hino, *ISIJ International*, Vol. 39, No. 11, **1999**, pp. 1150-1159.
112. K. C. Mills and M. Susa, *Slag Atlas 2nd Edition*, Verlag Stahleisen GmbH, **1995**, pp. 591-616.
113. J. Cho, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki, *ISIJ International*, Vol. 38, No. 3, **1998**, pp. 268-275.
114. J. W. Cho, S.-Y. Kim, S. C. Moon and H. Shibata, *6th International Conference on Molten slags, Fluxes and Salts*, **2000**.
115. Y. Maehara, K. Yasumoto, Y. Sugitani and K. Gunji, *Transactions of Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 25, **1985**, pp. 1045-1052.
116. A. Grill and J. K. Brimacombe, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 3, No. 2, **1976**, pp. 76-79.
117. E. Takeuchi and J. K. Brimacombe, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 16B, **1985**, pp. 605-625.
118. S. Harada et al., *ISIJ International*, Vol. 30, No. 4, **1990**, pp. 310-316.
119. M. Nilsson, T. Sohlgren and H. Bruce, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, **1998**, pp. 173-181.
120. H. Yasunaka et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 69, **1986**, pp. 497-502.
121. N. S. Hunter, A. S. Normanton, T. L. Spierings and W. H. L. Moonen, *Iron and Steel Engineer (USA)*, Vol. 73, No. 7, **1996**, pp. 38-43.
122. P. V. Riboud, M. Olette, J. Leclerc and W. Pollak, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 61, **1978**, pp. 411-417.
123. I. Jimbo, B. Ozturk, S. Feldbauer and A. W. Cramb, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 74, **1991**, pp. 153-162.
124. C. A. Pinheiro, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe, *Iron & Steelmaker*, Vol. 22, No. 4, **1995**, pp. 45-47.
125. G. A. Bezuidenhout and P. C. Pistorius, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 84, **2001**, pp. 369-376.
126. W. H. Emling, T. A. Waugaman, S. L. Feldbauer and A. W. Cramb, *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 77, **1994**, pp. 371-379.

127. S. Feldbauer et al., *Steelmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Vol. 78, **1995**, pp. 655-667.
128. M. Karakus and R. E. Moore, *The American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 77, No. 6, 1998, pp. 55-61.
129. Y. Vermeulen, E. Divry and M. Rigaud, soumis au *Canadian Metallurgical Quarterly*, Juin 2003.
130. T. Cimarelli, *3rd European Conference on Continuous Casting*, **1998**, pp. 817-824.

ANNEXE I

Fiches de données des poudres de coulée

<u>Chemical Properties</u>		<u>Physical Properties</u>	
Basicity	1.14	BUTTON TEST	
SiO ₂	29.79	Softening Point (°C)	1075
CaO	33.85	Melting Point (°C)	1095
MgO	4.37	Flowing Point (°C)	1115
Al ₂ O ₃	4.01		
TiO ₂	0.50 MAX	Calculated Poise	
Fe ₂ O ₃	1.50 MAX	Viscosity @ 1300°C	0.68
MnO ₂	3.20	Viscosity @ 1400°C	0.43
Na ₂ O	7.71		
Na +	N/A		
K ₂ O	1.00 MAX	Density Kg/L	0.88
F	7.73		
C-Total	5.66		
CO ₂	3.38		
C-Free	4.74		
Li ₂ O	N/A		
B ₂ O ₃	N/A		
H ₂ O @ 105°C	0.50 MAX		
H ₂ O @ 600°C	1.00 MAX		

NOTE: THESE FIGURES ARE TYPICAL OF EACH COMPOSITION.

TYPE: Semiprefused Fine Granule

TYPICAL USE: Low and High Carbon Steel

CHEMICAL COMPOSITION (wt.%)

SiO ₂	31.60
Al ₂ O ₃	5.60
CaO	32.20
MgO	4.70
Na ₂ O	10.00
F	7.90
Fe ₂ O ₃	0.70
Li ₂ O	1.90
Free carbon	2.90
CaO/SiO ₂	1.02

VISCOSITY (poise)

at 1400°C	0.6
at 1300°C	0.9
at 1250°C	1.4

MOISTURE (wt.%) 0.5 max

GRAIN SIZE 90% + 100 mesh

Pertinent elements are reported as oxide equivalents.

ANNEXE II

Modification de la composition chimique pour le calcul de la viscosité et de la température de solidification

1 - Composition des flux liquides en pourcentages massiques

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1	32,22	36,61	4,73	4,34	0,54	0,32	3,46	8,34	1,08	8,36	0,00	0,00	0,00
MP1-2	32,85	37,72	5,20	4,65	0,00	1,22	3,54	6,97	0,33	6,53	1,00	0,00	0,00
MP1-3	33,00	41,03	1,67	5,13	0,00	0,45	3,57	7,13	0,45	6,58	1,00	0,00	0,00
MP1-4	33,71	36,23	5,26	4,91	0,00	0,46	3,66	9,83	0,34	4,57	1,03	0,00	0,00
MP1-5	32,80	31,53	5,29	5,06	0,00	0,46	3,68	11,16	0,46	4,60	1,50	0,00	3,45
MP2	35,86	36,38	1,55	4,24	0,52	1,04	1,55	6,84	0,52	10,99	0,52	0,00	0,00
MP3	35,84	30,32	3,38	2,92	0,52	1,03	1,66	10,19	1,03	13,09	0,00	0,00	0,00
MP10	32,01	30,35	3,97	5,52	0,55	1,10	0,55	12,14	1,10	8,83	1,66	2,21	0,00
MP12	32,66	40,69	1,93	4,58	0,00	0,81	0,00	8,44	0,00	9,56	1,32	0,00	0,00
MP13'	42,71	37,81	1,77	4,90	0,00	0,83	0,00	5,00	0,00	5,52	1,46	0,00	0,00
MP14	33,40	34,04	4,97	5,92	0,00	0,74	0,00	10,57	0,00	8,35	2,01	0,00	0,00
MP16	34,91	28,89	2,08	6,47	0,53	1,16	0,53	15,89	1,58	7,65	0,32	0,00	0,00
MP19	39,45	32,41	3,34	5,86	0,50	1,41	0,50	5,16	1,51	9,33	0,50	0,00	0,00

2. Composition des flux liquides en pourcentages massiques (fluor exprimé en %CaF₂)

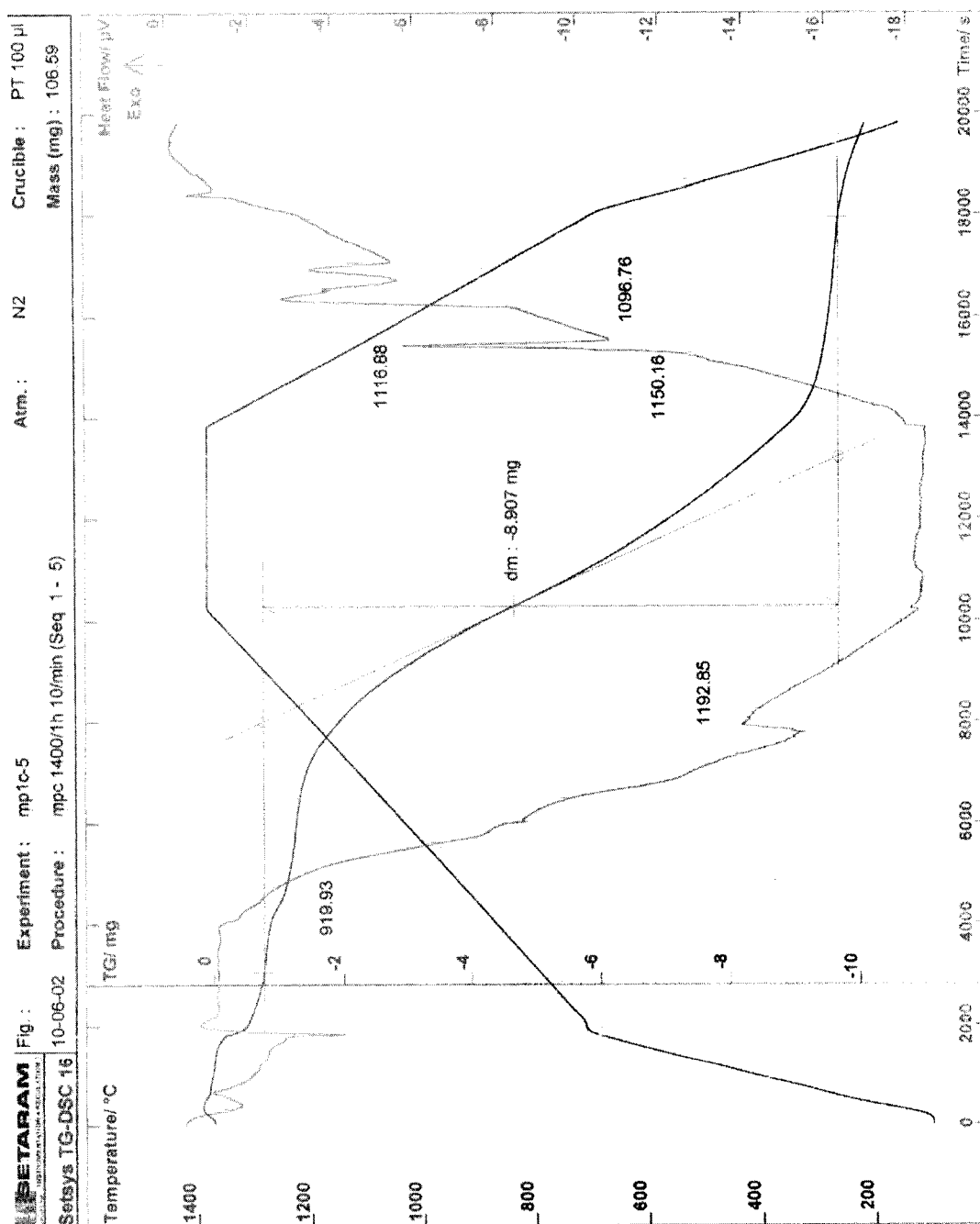
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1	33,39	25,18	4,90	4,50	0,56	0,34	3,59	8,64	1,12	17,79	0,00	0,00	0,00
MP1-2	33,78	28,90	5,35	4,78	0,00	1,25	3,64	7,17	0,34	13,78	1,02	0,00	0,00
MP1-3	33,94	32,22	1,72	5,27	0,00	0,46	3,67	7,34	0,46	13,89	1,03	0,00	0,00
MP1-4	34,38	30,07	5,36	5,01	0,00	0,47	3,73	10,02	0,35	9,57	1,05	0,00	0,00
MP1-5	33,44	25,24	5,40	5,16	0,00	0,47	3,76	11,38	0,47	9,63	1,53	0,00	3,52
MP2	37,60	21,17	1,63	4,44	0,54	1,09	1,63	7,17	0,54	23,64	0,54	0,00	0,00
MP3	37,93	11,67	3,58	3,10	0,55	1,09	1,76	10,78	1,09	28,45	0,00	0,00	0,00
MP10	33,24	18,01	4,13	5,73	0,57	1,15	0,57	12,61	1,15	18,82	1,72	2,29	0,00
MP12	34,03	27,72	2,01	4,77	0,00	0,85	0,00	8,80	0,00	20,45	1,38	0,00	0,00
MP13'	43,72	30,38	1,81	5,01	0,00	0,85	0,00	5,12	0,00	11,60	1,49	0,00	0,00
MP14	34,62	22,52	5,15	6,14	0,00	0,77	0,00	10,96	0,00	17,77	2,08	0,00	0,00
MP16	36,07	18,19	2,15	6,69	0,54	1,20	0,54	16,42	1,63	16,23	0,33	0,00	0,00
MP19	41,06	19,42	3,48	6,10	0,53	1,47	0,53	5,37	1,58	19,94	0,53	0,00	0,00

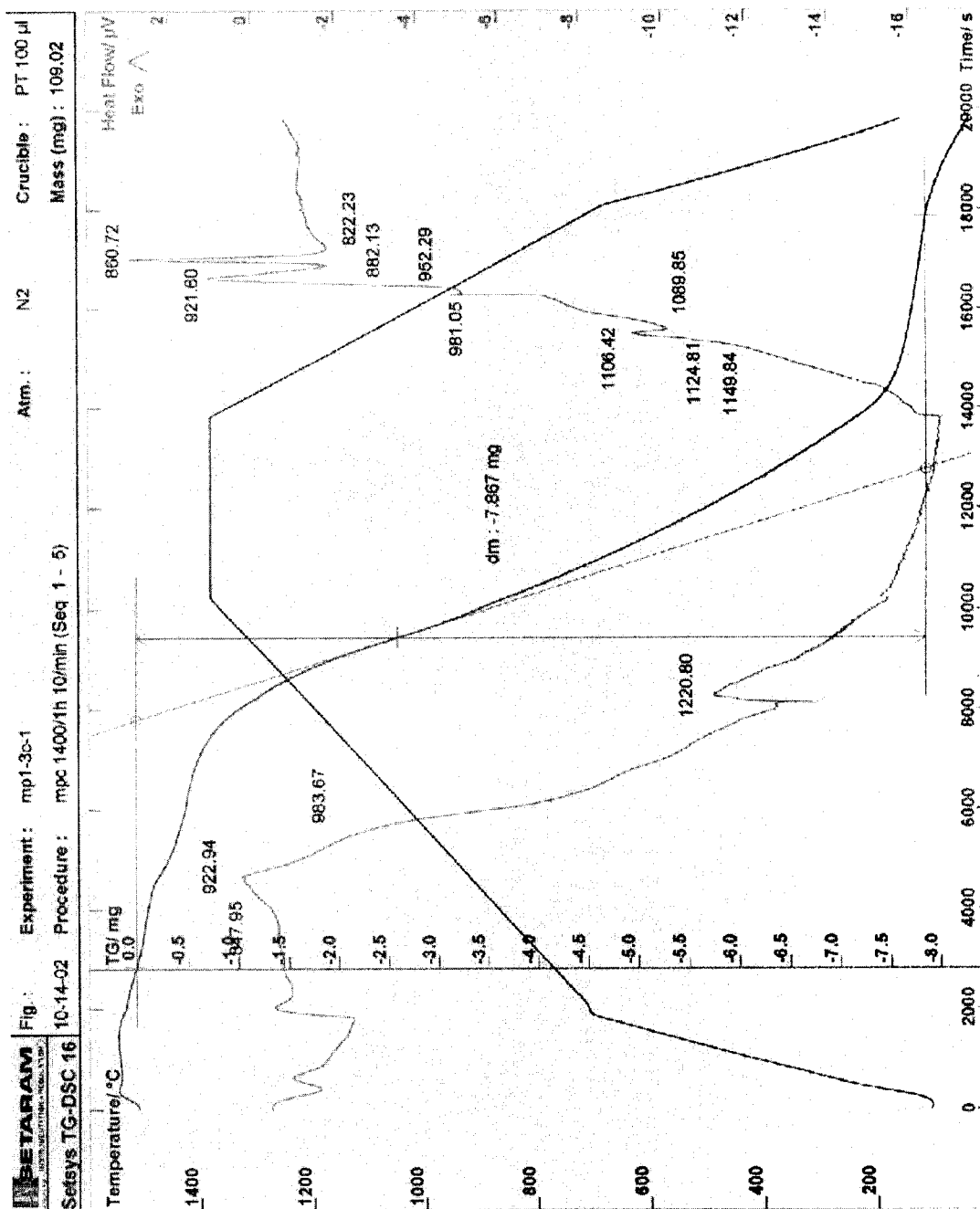
3. Composition chimique en fractions molaires (fluor exprimé en %CaF₂)

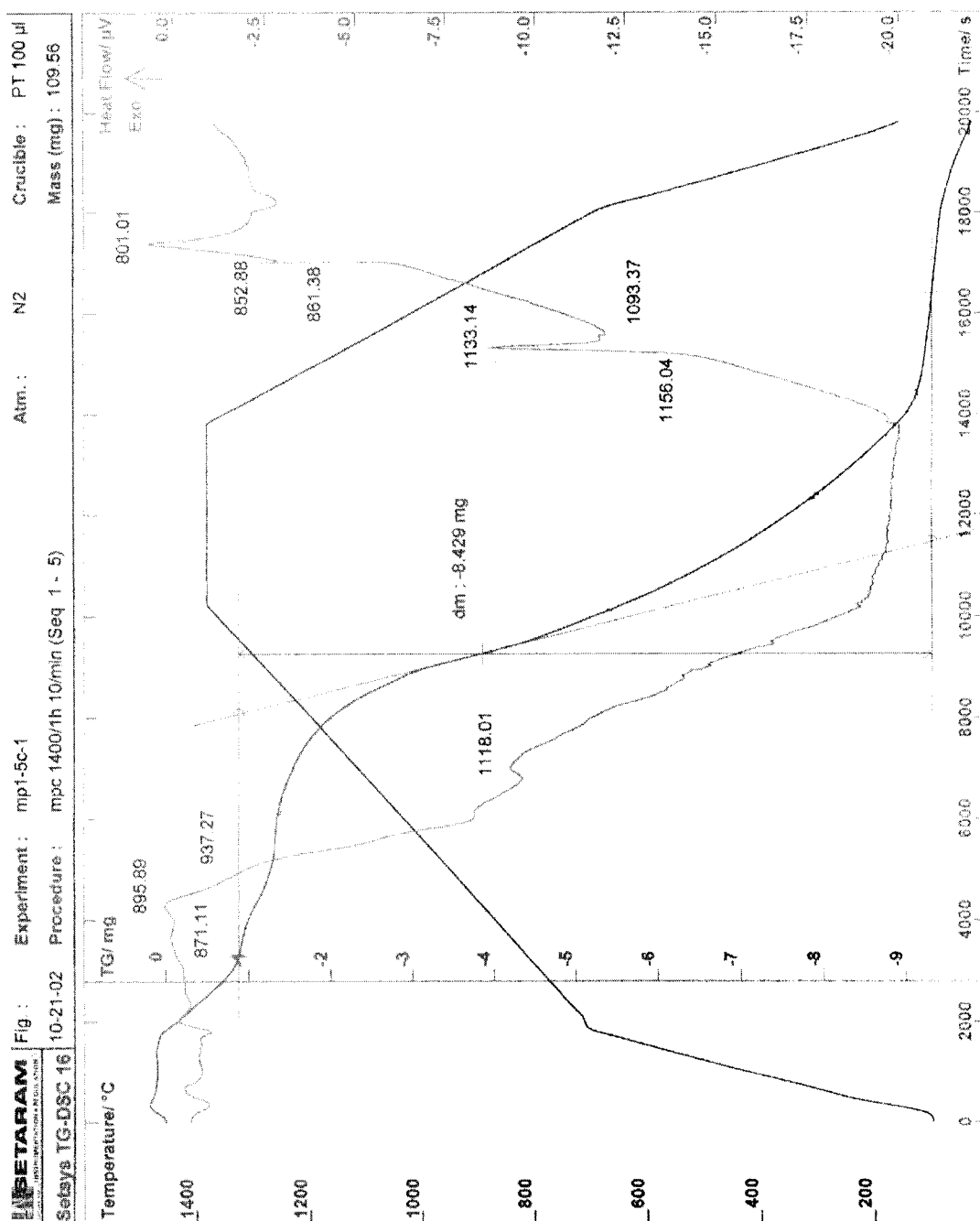
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1	0,35	0,28	0,08	0,03	0,00	0,00	0,03	0,09	0,01	0,14	0,00	0,00	0,00
MP1-2	0,34	0,31	0,08	0,03	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00
MP1-3	0,35	0,35	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00
MP1-4	0,34	0,32	0,08	0,03	0,00	0,00	0,03	0,10	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00
MP1-5	0,34	0,27	0,08	0,03	0,00	0,00	0,03	0,11	0,00	0,08	0,03	0,00	0,02
MP2	0,40	0,24	0,03	0,03	0,00	0,00	0,01	0,07	0,00	0,19	0,01	0,00	0,00
MP3	0,41	0,13	0,06	0,02	0,00	0,00	0,02	0,11	0,01	0,24	0,00	0,00	0,00
MP10	0,35	0,20	0,06	0,04	0,00	0,00	0,01	0,13	0,01	0,15	0,04	0,02	0,00
MP12	0,35	0,31	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,16	0,03	0,00	0,00
MP13'	0,44	0,33	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,09	0,03	0,00	0,00
MP14	0,35	0,24	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,14	0,04	0,00	0,00
MP16	0,38	0,21	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,17	0,01	0,13	0,01	0,00	0,00
MP19	0,43	0,22	0,06	0,04	0,00	0,01	0,00	0,05	0,01	0,16	0,01	0,00	0,00

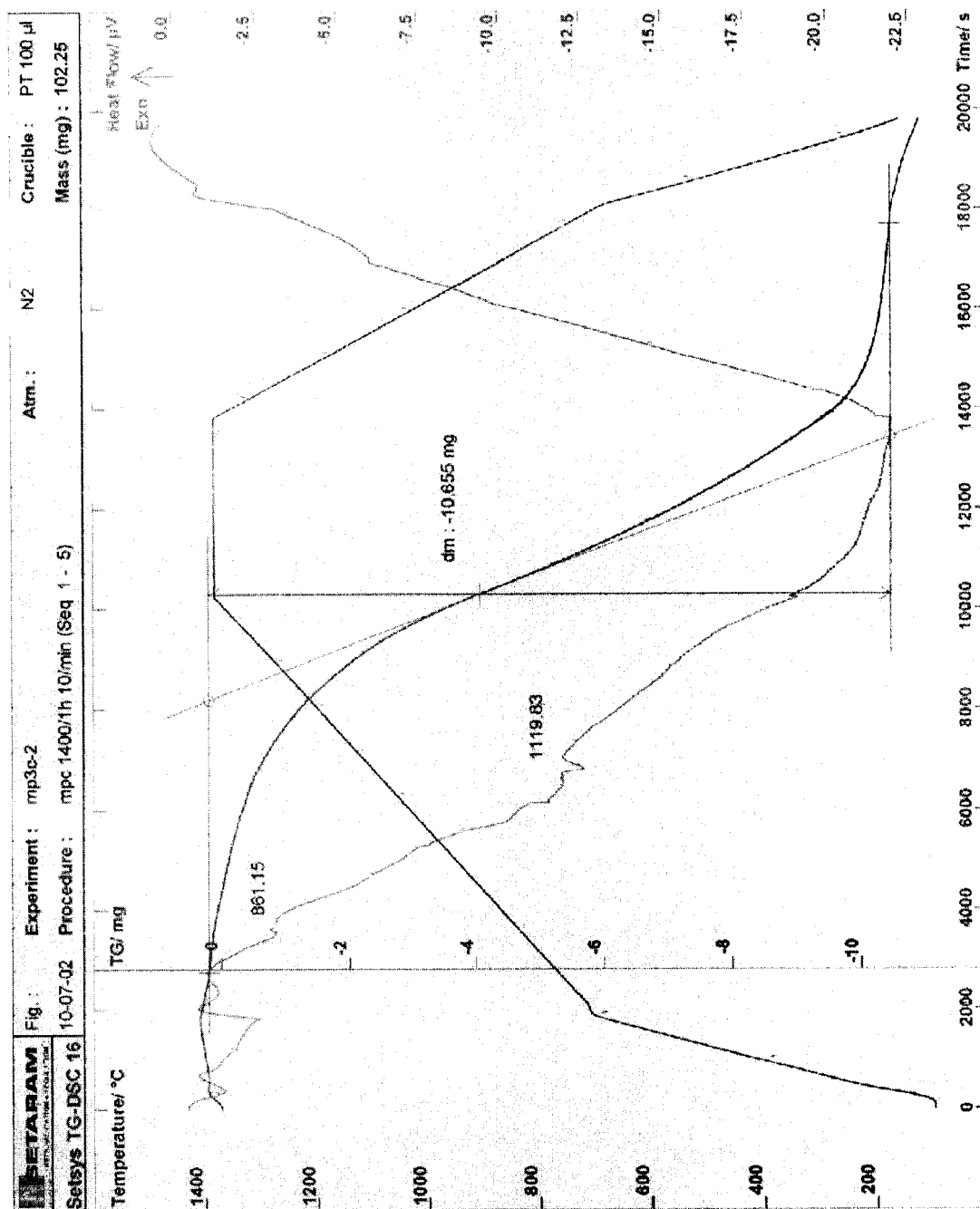
ANNEXE III

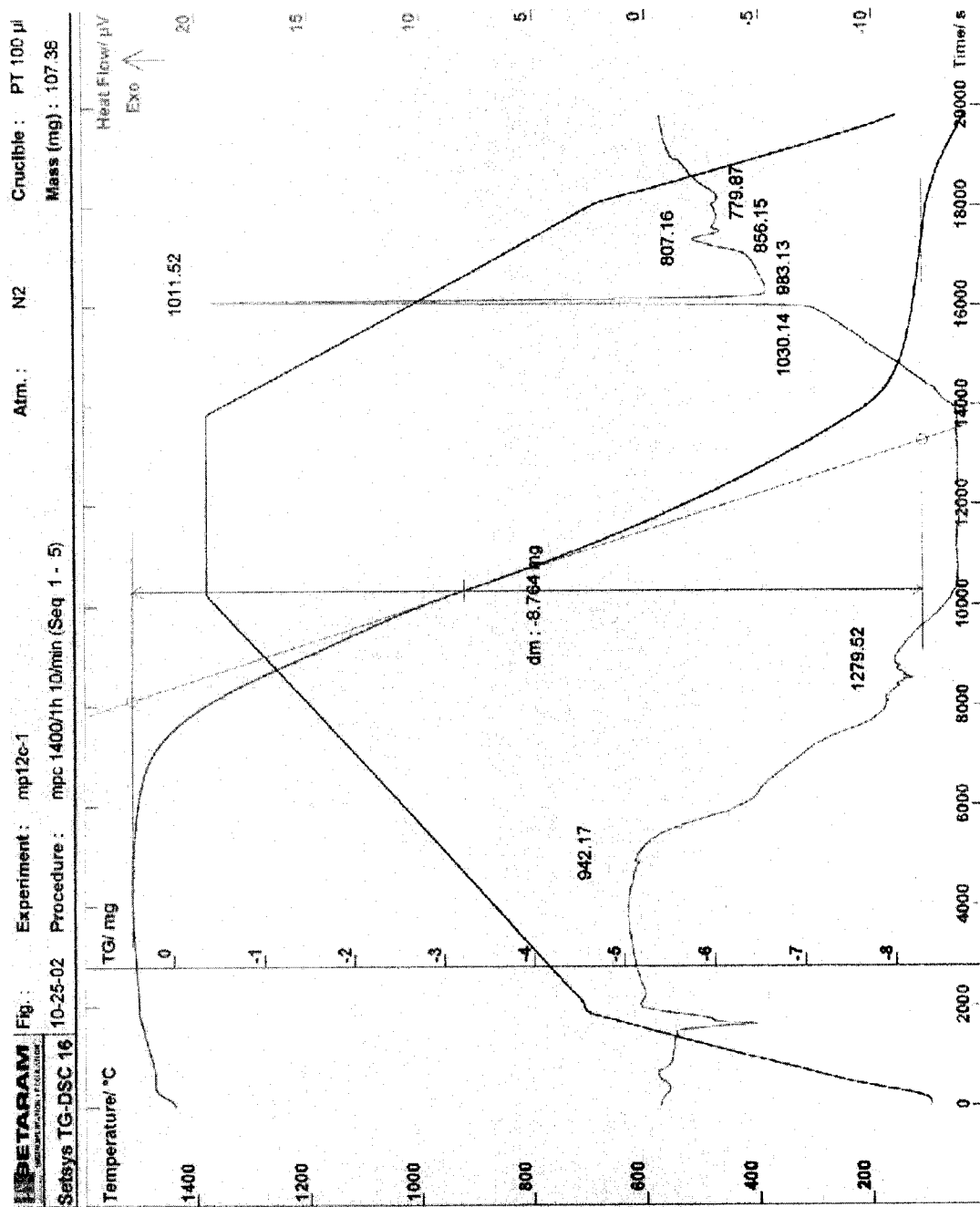
Courbes typiques d'analyse thermique

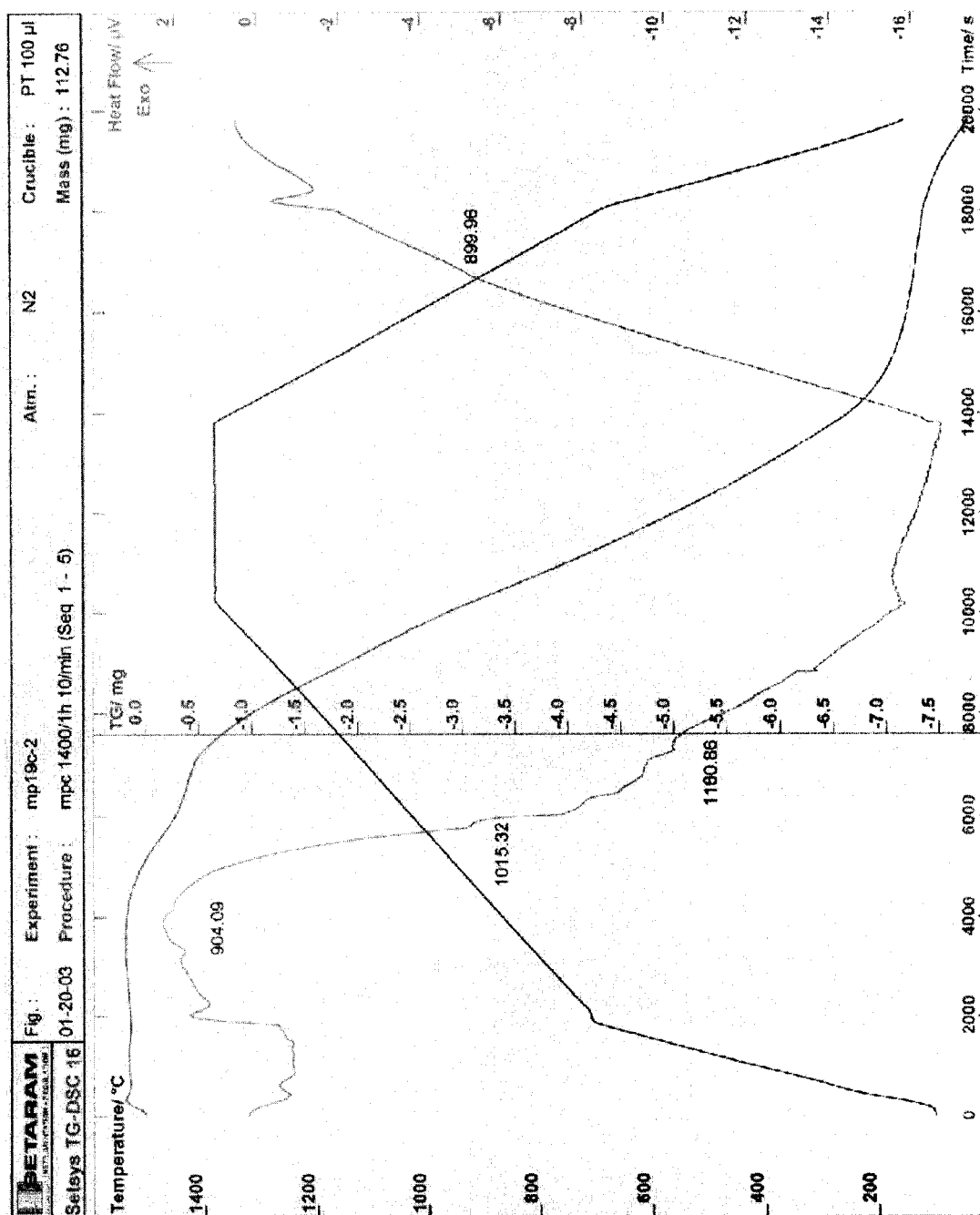












ANNEXE IV

Évolution de la composition chimique des flux lors des essais de solidification

La mention (sans C) indique la composition chimique théorique calculée en supposant une perte complète du carbone. Le flux désigne l'analyse chimique réelle. Ces analyses sont données pour toutes les poudres exceptées MP1 et MP2.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP3 (sans C)	35,84	30,32	3,38	2,92	0,52	1,03	1,66	10,19	1,03	13,09	0,00	0,00	0,00
Flux MP3	39,00	33,60	3,78	3,20	0,02	0,45	1,50	10,60	0,55	11,73			

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1-2 (sans C)	32,85	37,72	5,20	4,65	0,00	1,22	3,54	6,97	0,33	6,53	1,00	0,00	0,00
Flux MP1-2	33,58	39,00	5,29	4,62	0,11	0,55	2,97	6,78	0,20	5,93	0,97	0,00	0,00

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1-3 (sans C)	33,00	41,03	1,67	5,13	0,00	0,45	3,57	7,13	0,45	6,58	1,00	0,00	0,00
Flux MP1-3	33,41	41,79	1,86	5,01	0,12	0,61	3,01	7,04	0,26	5,93	0,97	0,00	0,03

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1-4 (sans C)	33,71	36,23	5,26	4,91	0,00	0,46	3,66	9,83	0,34	4,57	1,03	0,00	0,00
Flux MP1-4	34,06	37,31	5,40	4,77	0,12	0,63	3,03	9,49	0,20	4,02	0,98	0,00	0,00

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP1-5 (sans C)	32,80	31,53	5,29	5,06	0,00	0,46	3,68	11,16	0,46	4,60	1,50	0,00	3,45
Flux MP1-5	33,59	32,49	5,54	5,02	0,16	0,77	3,12	10,83	0,20	3,60	1,45	0,00	3,24

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP12 (sans C)	32,66	40,69	1,93	4,58	0,00	0,81	0,00	8,44	0,00	9,56	1,32	0,00	0,00
Flux MP12	34,00	43,40	1,60	4,56	0,10	0,21	0,03	8,80	0,20	8,84		0,00	0,03

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP13' (sans C)	41,46	36,70	1,72	4,75	0,00	0,81	0,00	4,85	0,00	5,36	1,40	0,00	0,00
Flux MP14	43,80	39,10	2,03	5,00	0,06	0,36	0,03	5,22	0,21	4,96		0,00	0,01

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP14	33,40	34,04	4,97	5,92	0,00	0,74	0,00	10,57	0,00	8,35	2,01	0,00	0,00
Flux MP14	34,80	36,20	5,14	5,85	0,05	0,12	0,02	11,20	0,14	7,53		0,00	0,00

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂
MP13' (sans C)	41.46	36.70	1.72	4.75	0.00	0.81	0.00	4.85	0.00	5.36	1.40	0.00	0.00
Flux MP13'	43.80	39.10	2.03	5.00	0.06	0.36	0.03	5.22	0.21	4.96		0.00	0.01

ANNEXE V

Calcul des températures de recristallisation

La température de recristallisation T_{rc} (°C) est calculée en utilisant la loi de Fourier, à partir de la température T_s (°C), de la conductivité thermique effective du laitier vitreux k_{eff} ($k_{eff} = 5$ W/m.K), de l'épaisseur de la première couche vitreuse e_v (m) et du flux de chaleur q (W/m²). Ce dernier est déterminé à partir de la quantité de chaleur échangée Q_{45-50} (J), en considérant la surface total de l'échantillon de laitier S (m²) et en divisant par 5 secondes pour obtenir des Watts.

$$T_{rc} = T_s - \frac{qe_v}{k_{eff}}$$

$$q = \frac{Q_{45-50}}{5 \times S}$$

Le doigt est immergé de 16 mm dans le liquide, la surface S est donc égale à $2,455.10^{-3}$ m². Les calculs de q et de T_{rc} sont présentés dans le tableau suivant :

Poudres	Q45-50 (kJ)	q (MW/m ²)	T _s (°C)	e _v (10 ⁻⁶ m)	keff (W/m.K)	T _{rc} (°C)
MP1	4,26	1,73	1150	384	5	1017
MP1-2	4,36	1,78	1136	596	5	924
MP1-3	3,48	1,42	1225	18	5	1220
MP1-4	4,21	1,72	1135	1200	5	723
MP1-5	4,25	1,73	1093	1071	5	723
MP12	3,78	1,54	1195	11	5	1192