



HAL
open science

Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie X synchrotron

Guillaume Reinhart, Henri Nguyen-Thi, Bernard Billia, Joseph Gastaldi

► **To cite this version:**

Guillaume Reinhart, Henri Nguyen-Thi, Bernard Billia, Joseph Gastaldi. Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie X synchrotron. Matériaux. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2006. Français. NNT : . tel-00371700

HAL Id: tel-00371700

<https://theses.hal.science/tel-00371700>

Submitted on 30 Mar 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme

N°

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

TITRE :

DYNAMIQUE DE FORMATION DE LA MICROSTRUCTURE DE SOLIDIFICATION D'ALLIAGES METALLIQUES : CARACTERISATION PAR IMAGERIE X SYNCHROTRON

THESE

Pour obtenir le grade de:
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Paul CEZANNE

Discipline : Science des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Guillaume REINHART

le 19 octobre 2006

Directeurs de thèse : B. BILLIA et J. GASTALDI

Tuteur : H. NGUYEN THI

Ecole doctorale : Physique et Science de la Matière

JURY

M. J. BARUCHEL
M. B. BILLIA
M. M. de BOISSIEU (rapporteur)
M. D. CAMEL
M. J. GASTALDI
M. H. NGUYEN THI
M. M. RAPPAZ (rapporteur)

*« Or si les passions ne nous tenaient point,
huit jours et cent ans sont une même
chose. »*

Blaise Pascal

Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur Michel LANNOO, ainsi que son successeur Monsieur Rachid BOUCHAKOUR, qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire le L2MP (Laboratoire de Matériaux et Microélectronique de Provence).

Je prie Messieurs Bernard BILLIA et Joseph GASTALDI d'accepter ma sincère reconnaissance pour avoir assuré la direction de cette thèse. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour leur suivi assidu de mon travail.

Je remercie également Henri NGUYEN THI qui a été mon tuteur de thèse et qui a fait preuve d'une entière disponibilité pendant toute la durée de ce travail. C'est auprès de lui que j'ai acquis l'ensemble des connaissances techniques et scientifiques. Il m'a initié aux problèmes de la recherche et a été pour moi un guide avisé autant que patient. Je lui exprime également toute ma gratitude pour son aide considérable lors de la rédaction de mon manuscrit.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Marc de BOISSIEU et Michel RAPPAZ pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Monsieur Denis CAMEL pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur José BARUCHEL d'avoir accepté de juger ce travail. Je le remercie d'autant plus particulièrement qu'il représente l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) où la plupart de nos expériences ont été effectuées.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Madame Nathalie MANGELINCK-NOEL pour ses conseils et son soutien tout au long de mon travail.

Je voudrais remercier Monsieur Thomas SCHENK pour m'avoir appris les bases du fonctionnement du dispositif expérimental que nous avons utilisé, mais aussi pour m'avoir montré qu'il était humainement possible de ne pas dormir sur des temps très longs et de pouvoir encore assurer ce fonctionnement.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jürgen HARTWIG pour le soutien scientifique et technique qu'il nous a apporté au cours des expériences à l'ESRF.

Je remercie Messieurs René CHAGNON et Thirou BACTIVELANE pour leur apport technique au développement du dispositif expérimental.

Je tiens à remercier Madame Florence ROBAUT pour son aide et ses conseils au cours des séances de mesures de composition à la microsonde.

Je remercie Messieurs Gerd-Ulrich GRUN, Benjamin GRUSHKO et Holger KLEIN pour avoir fourni les lingots à partir desquels les échantillons étudiés ont pu être fabriqués.

Je tiens aussi à remercier les membres du projet CETSOL de l'ESA et du GDR MFA du CNES pour l'intérêt scientifique porté à ce travail.

Je remercie également les membres de l'équipe micro et nanostructures auto-organisées du L2MP avec qui j'ai partagé ces années de thèse.

Les permanents : Nathalie BERGEON, Jérôme PARET et Jean-Jacques FURTER qui a fabriqué une bien belle machine à électro-érosion à partir du petit gadget que j'avais cassé étant plus jeune.

Les doctorants : Hyejin JUNG, Delphine BORIVENT et Cédric WEISS avec qui les voyages en congrès sont bien marrants.

Que soit remercié Kader ZAIDAT que j'ai vu passé du stade de stagiaire dans la salle de manip du dessous à celui de docteur puis de maître de conférence et qui m'a également encouragé pendant ces années.

Je voudrais également remercier Adeline BUFFET qui a mis de la bonne humeur dans mes dernières campagnes d'expériences et Viviana CRISTIGLIO qui a mis de la bonne humeur dans mes premières.

Enfin, je veux associer à ces remerciements une grosse partie de la troupe du théâtre du hasard : Emily (Mimy), Perrine (Pew), Caroline (Bijou), Caroline (R. épouse M.), Sabine (kaké), Anne-Marie, Marine, Caroline (Carolus), Jean-Baptiste (Jibi), Sébastien (zboubi) mais aussi Laura, Pierre, Vincent, Julien, Fred, David, Guillaume, Cédric, et Nicolas pour les bons moments que nous avons ensemble. Et puis tous ceux que j'oublie...

Je remercie également ma famille pour son constant soutien.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA SOLIDIFICATION DIRECTIONNELLE

I.1	SOLIDIFICATION DIRIGEE DANS UN FOUR DE TYPE BRIDGMAN	5
I.2	INSTABILITE MORPHOLOGIQUE DE L'INTERFACE SOLIDE – LIQUIDE	7
I.2-1	Croissance cellulaire et dendritique	7
I.2-2	Notion de surfusion de constitution	7
I.2-3	Analyse linéaire de stabilité	11
I.3	DEVELOPPEMENT DES MICROSTRUCTURES DENDRITIQUES	13
I.3-1	Modèles de croissance dendritique	13
I.3-2	Espacement primaire et secondaire des bras de dendrite	17
I.3-3	Sélection de la microstructure en fonction des paramètres de solidification	18
I.4	SOLIDIFICATON DIRIGEE EN PRESENCE DE CONVECTION NATURELLE	21
I.4-1	Equations contrôlant le bain fondu	22
I.4-2	La convection thermosolutale	23
I.4-3	La convection induite par les gradients radiaux	25
I.5	INFLUENCE DES CONTRAINTES CRISTALLOGRAPHIQUES	27
I.5-1	Morphologie rugueuse ou facettée des microstructures	27
I.5-2	Anisotropie du matériau	30
a)	Cinétique d'attachement	30
b)	Anisotropie de la tension superficielle	30
I.5-3	Influence de l'anisotropie en solidification dirigée	31
a)	Sélection de la microstructure dendritique	31
b)	Orientation des microstructures dendritiques	31
I.6	TRANSITION COLONNAIRE – EQUIAXE	33
I.6-1	Modèle de blocage mécanique de la CET	35
I.6-2	Modèle de blocage chimique de la CET	38
	REFERENCE DU CHAPITRE I	43

CHAPITRE II : IMAGERIE X SYNCHROTRON APPLIQUEE A L'ETUDE DE LA SOLIDIFICATION DIRIGEE D'ALLIAGES METALLIQUES

II.1	LE RAYONNEMENT X SYNCHROTRON ET L'ESRF.....	47
	II.1-1 Historique du rayonnement X.....	47
	II.1-2 Le rayonnement synchrotron.....	48
	II.1-3 L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).....	50
	II.1-4 La ligne de lumière ID19.....	53
II.2	TECHNIQUES D'IMAGERIE X SYNCHROTRON.....	54
	II.2-1 La radiographie X par absorption et contraste de phase.....	54
	a) Absorption des rayons X.....	55
	b) Radiographie en contraste de phase.....	56
	II.2-2 Topographie aux rayons X avec rayonnement synchrotron.....	58
	a) Contraste d'orientation.....	60
	b) Contraste d'extinction.....	61
	c) Contraste dû au facteur de structure.....	63
	II.2-3 Micro-tomographie aux rayons X avec rayonnement synchrotron.....	63
II.3	EXPERIENCES DE SOLIDIFICATIONS DIRIGEES A L'ESRF.....	65
	II.3-1 Alliages utilisés.....	65
	II.3-2 Elaboration et intégration des échantillons.....	66
	II.3-3 Dispositif de solidification dirigée de type Bridgman.....	70
	II.3-4 Dispositifs d'imagerie X synchrotron.....	71
	a) Observation en radiographie X en faisceau monochromatique.....	71
	b) Observation combinée radiographie – topographie en faisceau blanc.....	73
	REFERENCES DU CHAPITRE II	77

CHAPITRE III : CROISSANCE COLONNAIRE DE L'ALLIAGE BINAIRE Al - 3,5% pds Ni

III.1	INTRODUCTION	79
III.2	FORMATION DE L'ETAT INITIAL : FUSION ET STABILISATION	81
III.2-1	Rappels sur le processus de TGZM	81
III.2-2	Etat initial avant fusion	83
III.2-3	Résultats et discussion des expériences de fusion - stabilisation	84
a)	Fusion et début de stabilisation	84
b)	Phase de stabilisation	86
c)	Interface initiale avant le début de la solidification dirigée	89
III.2-4	Conclusion sur les expériences de fusion - stabilisation	90
III.3	ETUDE DE LA CROISSANCE COLONNAIRE PAR RADIOGRAPHIE X MONOCHROMATIQUE	91
III.3-1	Définition des expériences	91
III.3-2	Structuration de l'interface au cours du régime transitoire initial	92
a)	Recul du front et naissance des instabilités	94
b)	Développement des microstructures et établissement de la structure quasi- stationnaire	95
c)	Morphologie dendritique en fonction de la vitesse de croissance	98
III.3-3	Influence de la convection sur la forme macroscopique de l'interface	100
III.4	ETUDE DES EFFETS MECANIQUES LORS DE LA CROISSANCE COLONNAIRE DENDRITIQUE	103
III.4-1	Mise en évidence d'effets mécaniques par radiographie X	103
a)	Rotation de branches secondaires	103
b)	Changement d'orientation globale d'une dendrite suite à une brusque décelération	105
III.4-2	Observations d'effets mécaniques par radiographie et topographie	106
a)	Caractérisation de l'orientation cristallographique de la structure dendritique	106
b)	Etude des désorientations des structures dendritiques au cours de leur croissance	107
c)	Détérioration après capture par le front eutectique	111
d)	Haut degré de qualité cristalline d'une dendrite au cours de sa formation	112
	REFERENCES DU CHAPITRE III	115

CHAPITRE IV : TRANSITION COLONNAIRE – EQUIAXE ET CROISSANCE EQUIAXE DANS LE CAS DE L'ALLIAGE Al - 3,5% pds Ni

IV.1	ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE LA TRANSITION COLONNAIRE-EQUIAXE.....	117
IV.1-1	Procédure expérimentale.....	117
IV.1-2	Sédimentation et croissance des grains équiaxes.....	119
IV.1-3	Blocage de la microstructure colonnaire.....	123
IV.2	ETUDE DE LA CROISSANCE EN REGIME EQUIAXE DE L'ALLIAGE AL-NI AFFINE.....	126
IV.2-1	Front de solidification équiaxe.....	126
a)	Définition d'un front effectif.....	126
b)	Propagation du front effectif.....	127
IV.2-2	Diminution de la taille des grains avec la vitesse de solidification.....	128
IV.2-3	Caractérisation de la morphologie de la microstructure équiaxe en fonction de la vitesse de solidification.....	133
IV.3	ETUDE PRELIMINAIRE DE LA CET DANS L'ALLIAGE AL-NI NON-AFFINE.....	140
IV.3-1	Fragmentation de bras secondaires.....	140
IV.3-2	Expériences par diminution du gradient de température.....	141
	REFERENCES DU CHAPITRE IV.....	145

CHAPITRE V : ETUDE DE LA CROISSANCE DE LA PHASE QUASICRISTALLINE *i*-AlPdMn

V.1	GENERALITES SUR LES QUASICRISTAUX.....	147
V.1-1	Ordre et non-périodicité.....	148
V.1-2	Construction et règles d'assemblage.....	150
V.1-3	Méthode de coupe et projection.....	152
V.1-4	Base et système d'indexation.....	154
V.2	EXPERIENCES.....	156
V.2-1	L'alliage Al-Pd-Mn.....	156
V.2-2	Définition des expériences.....	158
V.3	ETUDE DE LA CROISSANCE COLONNAIRE DE GRAINS QUASICRISTALLINS.....	160
V.3-1	Germination de la phase <i>i</i> -AlPdMn.....	160
a)	A partir d'un échantillon partiellement fondu.....	160
b)	A partir d'un échantillon entièrement fondu.....	161
c)	A partir d'un germe.....	162
V.3-2	Croissance colonnaire dirigée de la phase <i>i</i> -AlPdMn.....	169
a)	Instabilité de facette et cinétique de croissance.....	169
b)	Evolution des contraintes au cours de la croissance dirigée.....	171
c)	Evolution des concentrations au cours de la croissance d'un monograin quasicristallin.....	175
V.4	ETUDE DE LA CROISSANCE DE GRAINS QUASICRISTALLINS « EQUIAXES ».....	177
V.4-1	Germination de grains « équiaxes » et blocage des grains colonnaires.....	177
V.4-2	Etude de la croissance des grains équiaxes quasicristallins.....	179
V.4-3	Qualité des grains quasicristallins équiaxes au cours de leur croissance.....	181
V.5	ETUDE DE LA FORMATION ET DE L'EVOLUTION DE POROSITES MICROSCOPIQUES DANS LES GRAINS QUASICRISTALLINS.....	185
V.5-1	Résultats des expériences.....	185
V.5-2	Discussion.....	188
	REFERENCES DU CHAPITRE V.....	191
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	193
	NOMENCLATURE.....	197

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de la solidification dirigée d'alliages, une structuration spatiale de l'interface solide – liquide peut apparaître suivant la valeur des paramètres de contrôle de l'expérience. La microstructure résultante joue un rôle crucial dans les propriétés finales du matériau de sorte que l'amélioration des qualités du produit obtenu passe par une compréhension claire de son développement. Par exemple, un matériau présentant une structure de grain de type « colonnaire » aura des propriétés mécaniques anisotropes. En revanche, les propriétés mécaniques d'un matériau seront isotropes si sa structure de grain est de type « équiaxe ». La technique de solidification dirigée permet de contrôler les conditions d'obtention ainsi que la transition entre ces deux types de microstructure. Outre son intérêt en métallurgie, la croissance directionnelle d'un alliage est également un archétype pour l'étude de la formation des structures. En effet, depuis plusieurs années, la physique non linéaire des systèmes hors équilibre s'est attaquée à divers domaines présentant une apparition spontanée de formes complexes mais ordonnées, à partir d'une situation initiale simple. En plus de la croissance cristalline, on peut citer la convection en mécanique des fluides, la propagation des fronts de flammes, mais également la croissance des algues en biologie.

Une des difficultés majeure est la visualisation *in situ* et en temps réel de la formation des microstructures dans le but de bien comprendre leur origine et les lois contrôlant leur développement. L'utilisation d'alliages organiques transparents à la lumière visible a permis de simuler la solidification des métaux et de vérifier les théories de croissance avec succès, mais l'analogie reste limitée à cause de leurs propriétés physiques différentes, en particulier leur faible conductivité thermique. Les techniques de trempe, décantation ou de démarcation de l'interface par marquage Peltier suivies d'un traitement métallographique mécanique ou chimique sont des procédures classiques pour l'analyse des systèmes métalliques, mais elles ne permettent d'obtenir qu'une image figée de la microstructure de solidification. De plus, ces techniques *post-mortem* doivent prendre en compte des phénomènes tels que le mûrissement des structures à l'état solide, ce qui rend les interprétations encore plus difficiles. Il est désormais admis que l'observation *in situ* et en temps réel de l'interface solide – liquide d'alliages métalliques par imagerie X est possible grâce aux propriétés des sources de rayonnement synchrotron de 3^{ème} génération et présente une opportunité unique pour réaliser des observations inédites dans le domaine de la solidification.

Ce mémoire de thèse se compose de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, je rappellerai les principes généraux de l'instabilité morphologique de l'interface solide – liquide lors de la solidification en régime diffusif et de la croissance dendritique. J'effectuerai ensuite un rappel sur l'influence de la convection présente dans la phase liquide sur les microstructures de solidification ainsi que le rôle de l'anisotropie du matériau. Enfin, je rappellerai les généralités sur la transition colonnaire – équiaxe en solidification directionnelle.

Dans le deuxième chapitre, j'énoncerai quelques généralités sur le rayonnement X synchrotron et je présenterai l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) où ont été effectuées les expériences de solidifications étudiées dans cette thèse. Je présenterai ensuite les techniques d'imagerie X (radiographie et topographie) ainsi que la procédure et le dispositif expérimental que nous avons utilisés pour réaliser nos observations.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude de la croissance dendritique colonnaire au cours de la solidification de l'alliage modèle Al – 3,5 % pds Ni non-affiné. Nous allons dans un premier temps décrire la formation d'une bande d'aluminium au cours de la phase stabilisation qui suit la fusion partielle des échantillons. La partie supérieure de cette bande d'aluminium fait office d'interface solide – liquide initiale. Les différentes étapes de la structuration de l'interface solide-liquide au cours du transitoire initial de solidification ainsi que le développement de microstructures dendritiques seront décrits en détails. Une caractérisation de la microstructure et des effets de la convection en fonction de la vitesse de croissance sera effectuée. Des effets mécaniques lors de la croissance colonnaire seront mis en évidence en analysant les résultats des expériences combinant les techniques de radiographie et topographie X.

Le quatrième chapitre traite de la transition colonnaire – équiaxe et de la croissance équiaxe ultérieure provoquées par une augmentation brusque de la vitesse de croissance dans des échantillon de Al – 3,5 % pds Ni affiné. Le blocage de la structure colonnaire et la solidification en régime équiaxe seront analysés. Nous mettrons en évidence l'importance des effets de la gravité et des interactions solutales au cours de la transition colonnaire – équiaxe et du régime de croissance équiaxe. Une caractérisation approfondie de la morphologie des grains en fonction de la vitesse de croissance sera effectuée. Les résultats d'une étude préliminaire sur la transition colonnaire – équiaxe dans l'alliage Al – 3,5 % pds Ni non – affiné seront rapportés.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la croissance de la phase quasicristalline icosaédrique de l'alliage ternaire Al-Pd-Mn. Je rappellerai d'abord quelques généralités sur les quasicristaux. La dynamique de croissance ainsi que les défauts présents au cours de la solidification de grains quasicristallin facettés seront ensuite décrits grâce aux observations combinant radiographie et topographie. L'origine des défauts observés dans les grains obtenus sera discutée. Les effets de la convection thermosolutale au cours de la germination et de la croissance de grains seront mis en évidence. Enfin, une étude préliminaire de l'apparition et de l'évolution de porosités au cours de phases de fusion sera réalisée.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA SOLIDIFICATION DIRECTIONELLE

I.1 SOLIDIFICATION DIRIGEE DANS UN FOUR DE TYPE BRIDGMAN

Le principe d'une croissance dirigée de type Bridgman est schématisé sur la [Fig.I-1](#). Un alliage de concentration initiale C_0 déterminée est placé dans un gradient de température G imposé par le four de sorte que l'échantillon soit en partie dans l'état liquide à une extrémité et en partie dans l'état solide à l'autre. On crée alors une interface solide – liquide. Quand l'échantillon est tiré à une vitesse constante V hors de la région chaude du four, on provoque la solidification de l'échantillon dans des conditions contrôlées. La solidification Bridgman est la principale technique utilisée pour étudier les microstructures de solidification, car elle permet de contrôler indépendamment les trois paramètres expérimentaux qui sont :

- C_0 Composition initiale de l'alliage,
- G Gradient thermique imposé par le four,
- V Vitesse de tirage ou de solidification.

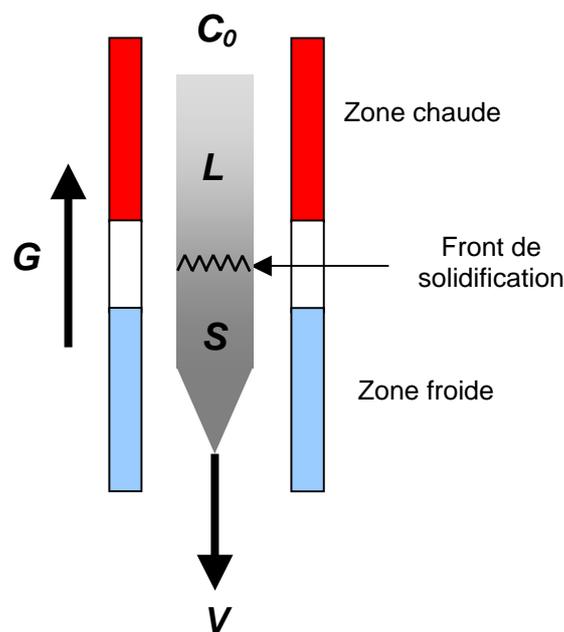


Figure I-1: Principe d'une expérience de solidification dirigée de type Bridgman.

En fonction de ces paramètres de contrôle, principalement V , l'interface solide - liquide peut ne pas être plane et présenter une structuration spatiale associée à l'instabilité morphologique de Mullins et Sekerka.

La conséquence de cette instabilité d'interface est la formation d'une microstructure de solidification dont vont dépendre les propriétés finales du matériau élaboré. Plusieurs types de microstructures peuvent être obtenues en fonction des paramètres de solidification (cellulaires à basse vitesse de tirage (Fig.I-2a et I-2b), dendritiques à grande vitesse de tirage (Fig.I-2c)) et de l'alliage solidifié (morphologie rugueuse ou facettée (Fig.I-2d)). En fonderie industrielle, où l'on utilise de grandes vitesses de solidification, ce sont les structures dendritiques qui sont le plus couramment observées.

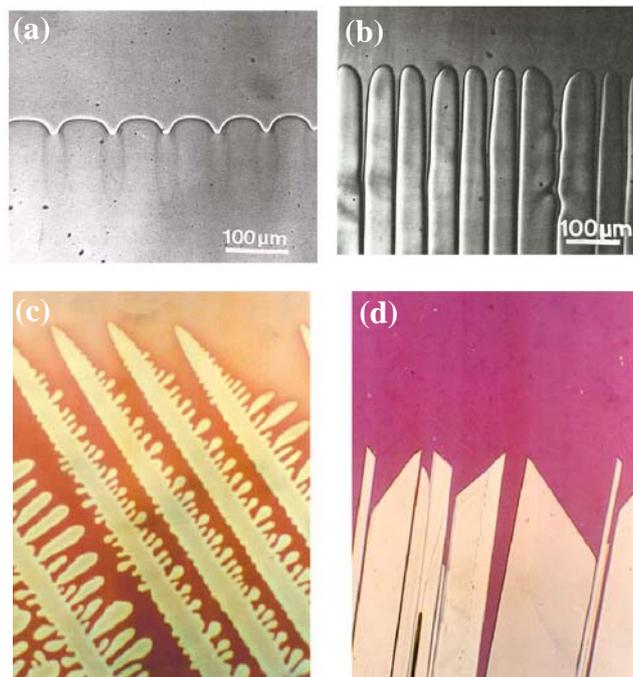


Figure I-2: Différentes formes d'interface solide – liquide, génératrices de la microstructure finale. (a) Cellules d'amplitude faible et (b) cellules profondes dans un alliage transparent [1], (c) Dendrites colonnaires pour un alliage transparent et (d) cristal de benzyle présentant des facettes bien développées [2].

I.2 INSTABILITE MORPHOLOGIQUE DE L'INTERFACE SOLIDE – LIQUIDE

I.2-1 Croissance cellulaire et dendritique

Lorsqu'on fixe le gradient de température dans le liquide G et la concentration initiale C_0 , on remarque qu'à faible vitesse de tirage l'interface solide-liquide est plane. Si on augmente la vitesse V au delà d'une vitesse critique V_C , le front devient instable et l'interface solide – liquide présente une structuration spatiale. Ces microstructures, dont la période ou espacement primaire λ est typiquement de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de micromètres, sont appelées cellules ou dendrites (Fig.I-3).

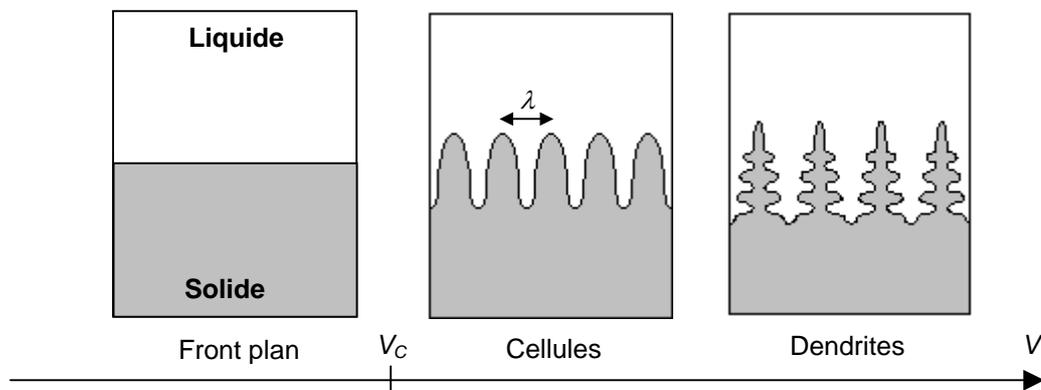


Figure I-3: Représentation schématique des différentes morphologies d'interface en fonction de V , lorsque G et C_0 sont fixés.

I.2-2 Notion de surfusion de constitution

Dans le cas d'un métal pur, l'origine de la déstabilisation de l'interface est seulement thermique. L'interface sera stable si le gradient de température devant le front de solidification est positif (cas de la solidification dirigée) et instable si le gradient est négatif (croissance libre) [3].

Dans le cas des alliages et avec un gradient de température positif, l'origine de l'instabilité morphologique est constitutionnelle et a été comprise par Rutter et Chalmers [4] qui ont introduit la notion de surfusion de constitution à partir de considérations purement thermodynamiques : le front peut devenir instable si le liquide adjacent à l'interface solide – liquide est thermodynamiquement instable, c'est-à-dire si la température imposée $T(z)$ est inférieure à une température d'équilibre $T_{eq}(z)$. L'expression analytique, en solidification stationnaire, du critère de surfusion de constitution a été établie par Tiller et col.[5].

Considérons le cas d'un alliage binaire de concentration en élément d'alliage C_0 et d'une interface plane avançant avec une vitesse V en régime stationnaire. Dans le cas où la solubilité dans le solide est inférieure à celle dans le liquide (le coefficient de partage k est inférieur à 1 (Fig.I-5)), il y a rejet du soluté en avant de l'interface. Ce rejet est localisé dans une couche limite δ_c caractérisée par la diffusion du soluté dans le liquide D_L et la vitesse d'avance de l'interface V :

$$\delta_c = D_L / V \quad (\text{I.1})$$

Le profil de concentration résultant est schématisé sur la Fig.I-4. La concentration de soluté dans liquide décroît exponentiellement avec la distance z de C_0/k à C_0 :

$$C_L(z) = C_0 \left[1 + \left(\frac{1-k}{k} \right) \exp\left(-\frac{V}{D_L} z \right) \right] \quad (\text{I.2})$$

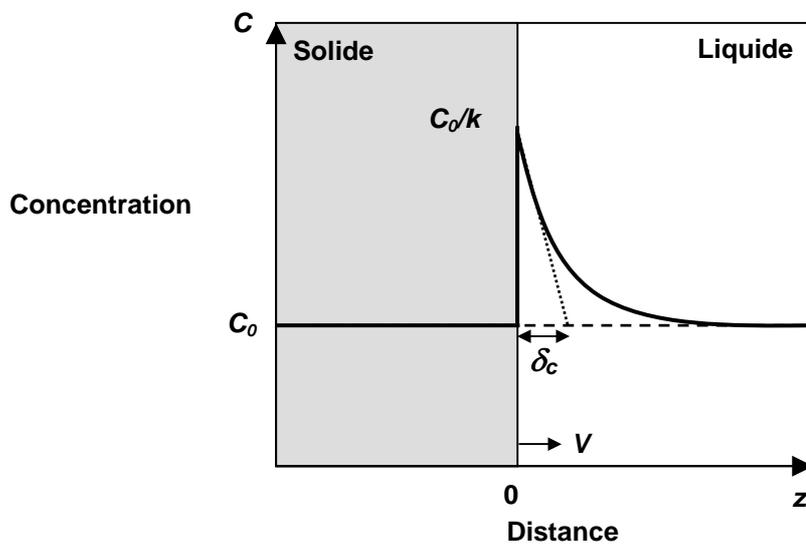


Figure I-4: Profil de concentration à l'interface solide – liquide. Le rejet de soluté est localisé dans la zone liquide adjacente à l'interface.

En accord avec le diagramme de phase, la température d'équilibre du liquide est décrite par la relation :

$$T_{eq}(z) = T_M + mC_L(z) = T_L + m(C_L(z) - C_0) \quad (I.3)$$

où T_M est la température de fusion du corps pur et où T_L et m correspondent respectivement à la température et la pente du liquidus.

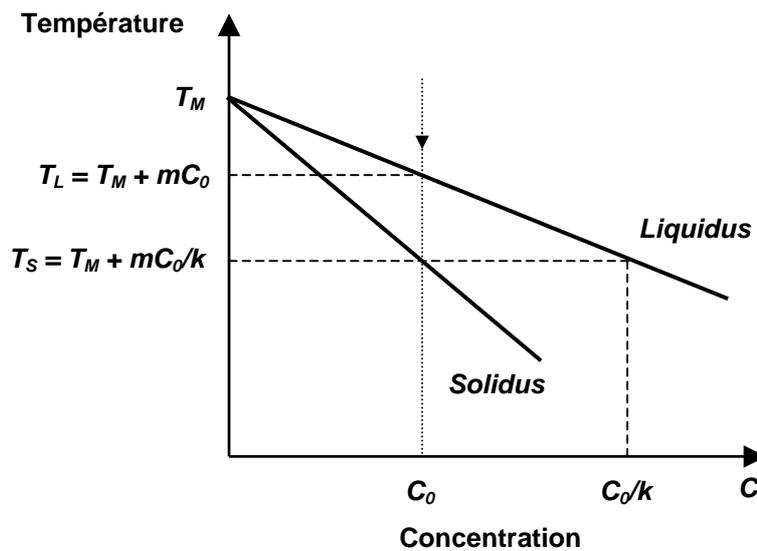


Figure I-5: Représentation schématisée d'un diagramme de phase binaire ($k < 1$).

D'autre part, en supposant la diffusion thermique instantanée, le profil thermique dans la phase liquide est linéaire au voisinage du front et la température réelle du liquide est :

$$T(z) = T_M + m \frac{C_0}{k} + G.z \quad (I.4)$$

En portant sur une même figure les deux températures $T(z)$ et $T_{eq}(z)$ à gradient thermique et concentration fixés (Fig.I-6), on distingue deux cas :

- (1) : si $T(z)$ est supérieure à $T_{eq}(z)$ localement, la situation reste stable et le front de solidification est plan.
- (2) : si $T(z)$ est inférieure à $T_{eq}(z)$ localement, la situation devient instable, le front de solidification se déstabilise. Cette condition d'instabilité est appelée surfusion constitutionnelle, car elle dépend uniquement du rejet de soluté dans un gradient thermique donné.

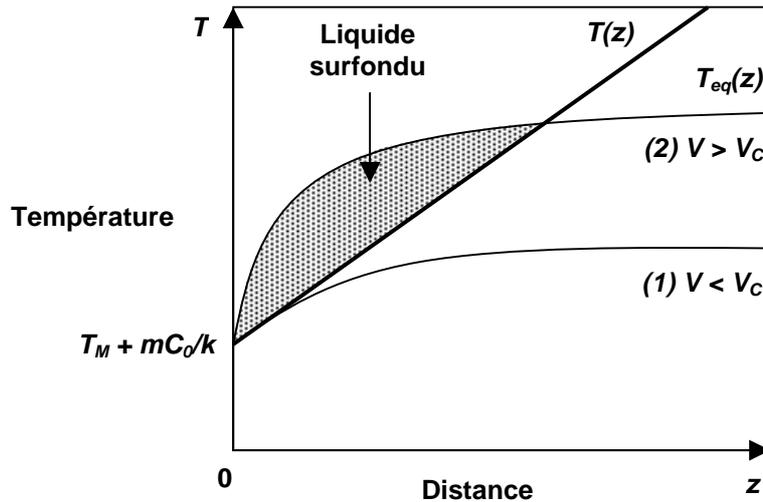


Figure I-6: Profil de température à l'interface solide – liquide. Le système peut rester dans des conditions stables (1) ou se retrouver en surfusion constitutionnelle (2) (partie hachurée).

Le critère de surfusion de constitution suppose que toute perturbation naissant sur l'interface plane se développera à condition que soit vérifiée la relation :

$$G - mG_C < 0 \quad (I.5)$$

où G_C est le gradient de concentration dans le liquide à l'interface que l'on peut déduire de l'équation (I.2). A gradient fixé, un front plan sera considéré comme instable pour des vitesses supérieures à une vitesse critique :

$$V > V_c = \frac{kGD_L}{(k-1)mC_0} \quad (I.6)$$

Bien que cette analyse soit basée sur un argument purement thermodynamique et que tout l'aspect dynamique de la solidification soit ignoré, son accord avec l'expérience peut être considéré comme satisfaisant en première approche. De plus, elle met en évidence l'effet stabilisant du gradient de température et déstabilisant du gradient de concentration. Par contre, il est évident que la surfusion de constitution ne donne aucune prédiction sur la taille, et encore moins sur la forme, de la microstructure qui s'établira au niveau du front de solidification.

I.2-3 Analyse linéaire de stabilité

La première étude complète de stabilité du front de solidification plan a été réalisée par Mullins et Sekerka [6] en introduisant la **tension interfaciale** par la relation de Gibbs-Thomson. L'équation de Gibbs-Thomson donne la température d'équilibre à l'interface T^* pour une interface courbe :

$$T^* = T_M + mC_L^* - \Gamma \kappa^* \quad (I.7)$$

avec T_M la température de fusion du corps pur, m la pente du liquidus, C_L^* la concentration du liquide à l'interface, κ^* la courbure de l'interface et Γ la constante capillaire donnée par :

$$\Gamma = \frac{\gamma T_M}{L} \quad (I.8)$$

où γ est la tension interfaciale solide – liquide de l'alliage et L la chaleur latente de fusion.

Par une analyse linéaire en perturbations, Mullins et Sekerka affinent le critère de surfusion de constitution et donnent, en outre, la longueur d'onde au seuil d'instabilité. Le principe d'une analyse linéaire de stabilité est d'étudier le taux de croissance $\sigma(q)$ d'une perturbation infinitésimale harmonique de vecteur d'onde $q = 2\pi/\lambda$ que l'on ajoute à la solution stationnaire. Dans notre cas, les équations de la solidification admettent une solution stationnaire simple : le front plan avec les profils de concentration et de température donnés par (I.2) et (I.4). Si σ est positif, la perturbation croît indéfiniment et le front plan est instable (Fig.I-7a). Dans le cas contraire, le front est dit stable. L'analyse linéaire de Mullins et Sekerka établit que toutes les perturbations sont atténuées si le critère de stabilité (I.9) est vérifié :

$$\frac{K_S G_S + K_L G_L}{K_S + K_L} - m G_C S > 0 \quad (I.9)$$

où K_S et K_L sont les conductivités thermiques respectivement du solide et du liquide, et S ($S < 1$) est la fonction de stabilité qui caractérise l'effet stabilisant de la tension interfaciale: faible lorsque S est proche de 1 et augmentant quand S s'en écarte. S est une fonction qui dépend essentiellement du coefficient de partage k et du nombre de Sekerka $A = V/V_a$ avec V_a vitesse de stabilité absolue au-delà de laquelle le front plan redevient stable [7]. Au-delà du seuil de stabilité absolu, les effets capillaires re-stabilisent le système.

En introduisant le gradient thermique pondéré G^* :

$$G^* = \frac{K_S G_S + K_L G_L}{K_S + K_L} \quad (I.10)$$

on peut écrire le critère de stabilité sous une forme analogue au critère de surfusion:

$$G^* - m G_C S > 0 \quad (I.11)$$

Si nous supposons égales les conductibilités thermiques dans le solide et le liquide et les effets capillaires négligeables ($S=1$), ce qui est une bonne approximation pour les alliages organiques transparents, on retrouve le critère de surfusion. L'analyse de Mullins et Sekerka donne une meilleure détermination pour le seuil de transition front plan - front cellulaire dans le cas des alliages métalliques. Néanmoins, par sa facilité d'utilisation, le critère de surfusion de constitution reste très utilisé pour l'estimation du seuil d'instabilité morphologique.

Enfin, l'analyse de Mullins et Sekerka permet d'établir, pour un alliage donné, le domaine de vecteurs d'onde q stables et instables dans le plan (V, q) (Fig.I-7b). Sur ce schéma apparaît V_a (vitesse de stabilité absolue) qui, en dehors des alliages extrêmement dilués, en général ne peut être atteinte en croissance directionnelle de type Bridgman. On notera également que la courbe donnant la limite de stabilité au voisinage du seuil est très plate, contrairement à d'autres instabilités comme par exemple la convection de Rayleigh-Bénard ou de Bénard-Marangoni. Ceci se traduit par **un large domaine de tailles possibles** pour les microstructures au delà du seuil de Mullins et Sekerka et explique en partie la nature fortement désordonnée des réseaux cellulaires observés en solidification dirigée [8].

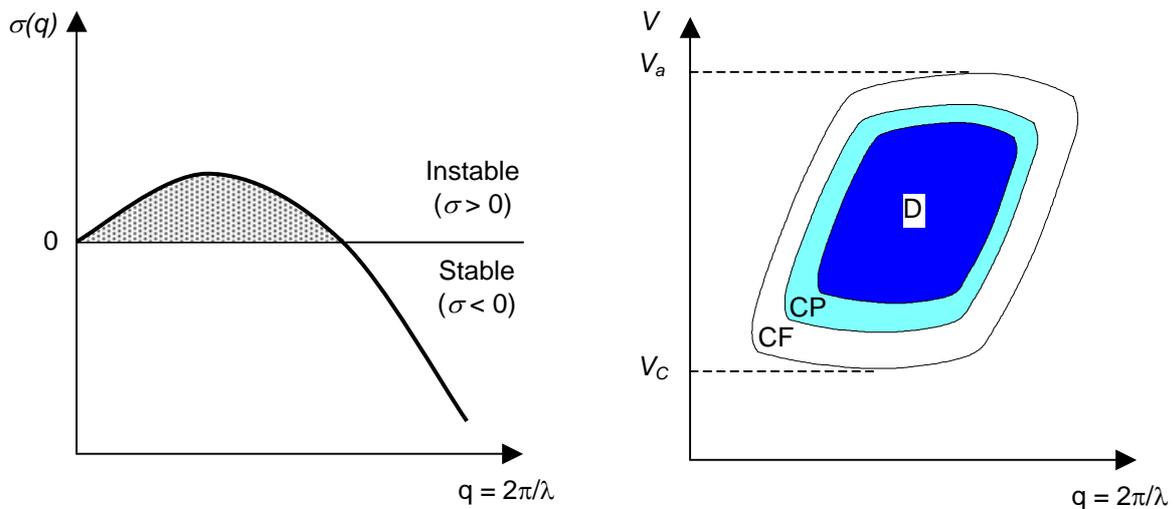


Figure I-7: (a) Diagramme de stabilité du front plan à V , G et C_0 fixés. Des perturbations sont instables pour une gamme de vecteurs d'onde $q = 2\pi/\lambda$. (b) Allure du diagramme de stabilité linéaire de l'instabilité morphologique dans le plan (V, q) .
D : dendrites, *CP* : cellules profondes, *CF* : cellules d'amplitude faible.

I.3 DEVELOPPEMENT DES MICROSTRUCTURES DENDRITIQUES

I.3-1 Modèles de croissance dendritique

Les structures dendritiques sont les plus couramment rencontrées en métallurgie. Pour maîtriser les ségrégations chimiques associées à ces microstructures, il est indispensable de comprendre les processus physiques mis en jeu au cours de la croissance dendritique. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'énoncer les bases théoriques de la croissance d'une pointe de dendrite.

La solution mathématique au problème de la croissance d'un cristal en forme d'aiguille (parabole) dans un liquide au repos et en surfusion a été élaborée **pour une tension de surface nulle** par Ivantsov en 1947 [9]. Le problème admet une solution exacte :

$$\Omega = I_v(Pe) \tag{I.12}$$

$$\text{avec } \Omega = \frac{C_L^* - C_0}{C_L^* (1 - k)} \text{ et } I_v(Pe) = Pe \exp(Pe) E_1(Pe),$$

Ω est défini comme la sursaturation, $Iv(x)$ correspond à la fonction d'Ivantsov, $E_I(x)$ est la fonction exponentielle intégrale et Pe le nombre de Péclet, qui correspond au rapport de la dimension caractéristique du système R (le rayon de courbure de la dendrite) et de la distance de diffusion du soluté δ_c :

$$Pe = \frac{RV}{D_L} \text{ avec } \delta_c = D_L / V \quad (\text{I.13})$$

Le solide ainsi que les isoconcentrations dans le liquide autour de la pointe forment un système de paraboloides de révolution confocaux. Néanmoins, pour une surfusion donnée, il existe un continuum de solutions de couples (R, V) et seul le produit RV (avec R rayon de courbure au sommet de la dendrite et V vitesse de croissance) est fixé. Il est donc impossible de connaître indépendamment le rayon de la pointe et la vitesse de croissance.

Expérimentalement, les deux paramètres R et V sont reproductibles pour une sursaturation donnée. Se pose alors le **problème de la sélection** qui consiste à trouver la « bonne » solution, si elle existe, parmi le continuum de solutions possibles. Dans le but de lever la dégénérescence de la solution d'Ivantsov, un critère de sélection a été introduit par Langer et Müller-Krumbhaar en 1978 appelé **critère de stabilité marginale** [10]. Les auteurs s'intéressent à la stabilité des solutions en présence d'une **tension superficielle non nulle**. Il a été proposé que le point de fonctionnement de la pointe de la dendrite correspond au point de stabilité marginale c'est-à-dire quand le taux d'amplification d'une perturbation à la pointe de la dendrite est juste nul. La dendrite croît alors avec un rayon de courbure proche de la longueur d'onde de la stabilité marginale, λ_i , d'un front plan avançant dans les mêmes conditions que la pointe de la dendrite soit:

$$R = \lambda_i = 2\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{mG_C - G}} \quad (\text{I.14})$$

G_C correspond au gradient chimique (de soluté) à la pointe de la dendrite dans le liquide : $D_L G_C = -VC_L^*(1-k)$. Désormais il est possible de calculer R ou T^* indépendamment de V à partir des relations (I.13) et (I.14).

Ces résultats sont généralisables dans le cas de la croissance dirigée d'alliages binaires pour déterminer l'évolution du rayon de courbure R , de la température à la pointe de la dendrite T^* et de l'espacement primaire λ_I en fonction de la vitesse de croissance V . Par exemple, les Fig.I-8 et Fig.I-9 correspondent au modèle KGT (Kurz, Giovanola, Trivedi) [11].

On voit (Fig.I-8) que la température de la pointe de dendrite tend d'abord à se rapprocher de la température du liquidus puis s'en éloigne. Ce comportement peut s'expliquer simplement en considérant que les effets capillaires ne sont pas prépondérants à faible vitesse et le fait que la taille de la couche solutale en avant de la pointe δ_c (qui définit en première approximation la taille de la zone de liquide surfondu) diminue avec la vitesse. Pour les plus grandes vitesses, les effets capillaires sont importants et la température de la pointe de dendrite diminue à cause de la surfusion de courbure.

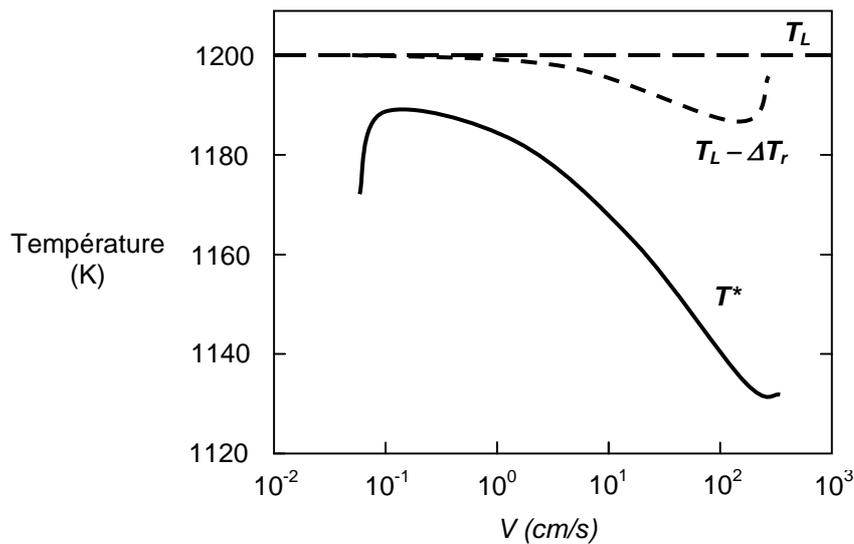


Figure I-8: Evolution de la température de la pointe de la dendrite avec la vitesse de croissance pour l'alliage Ag – 5 % pds Cu d'après [11].

Les microstructures susceptibles d'être rencontrées peuvent être déduites de ces courbes d'évolution (Fig.I-9). A faible vitesse de croissance, l'interface reste stable. A la valeur correspondant à la surfusion constitutionnelle, le front se déstabilise et conduit à la naissance de cellules puis de dendrites. Remarquons qu'à haute vitesse, l'interface se stabilise une nouvelle fois, on atteint alors la stabilité absolue (pour plus de détails sur ce phénomène se reporter à la référence [11]).

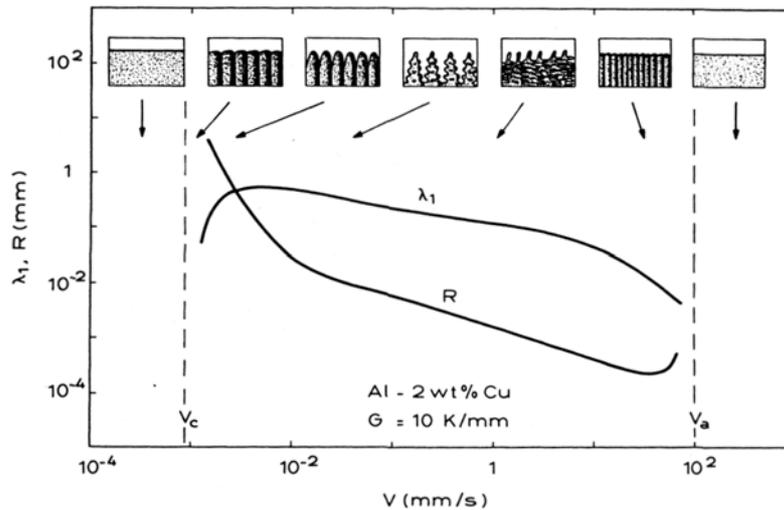


Figure I-9 : Représentation des microstructures déduites de l'évolution du rayon de courbure de la pointe de dendrite et de l'espace primaire des bras de dendrite avec la vitesse de croissance pour un alliage Al – 2 % pds Cu [3].

Les valeurs prédites par l'hypothèse de stabilité marginale sont généralement en bon accord avec les études expérimentales comme celles de Huang et Glicksman [12]. Cependant il n'y a pas de réelle justification à la sélection de l'état stable marginal vis-à-vis des autres états stables possibles. Il n'y a donc pas de solution rigoureuse au problème de croissance dendritique quand on considère la tension de surface comme étant isotrope.

Des études ont été menées en prenant en compte l'anisotropie de l'énergie interfaciale γ [13][14][15][16] et les théories résultantes portent le nom de « **théories de solubilité microscopique** » (*microscopic solvability theories*). Ces théories permettent de prédire une valeur du produit R^2V quand l'énergie interfaciale est non nulle et montrent qu'il existe dans ce cas un ensemble discret de couples rayon de courbure, vitesse de croissance qui sont solutions au problème de la croissance dendritique. La vitesse de croissance correspondant à l'état le plus stable est la plus élevée et c'est celle qui est sélectionnée par le système. La vitesse sélectionnée correspond à une « constante de stabilité » σ^* qui **ne dépend que des caractéristiques du matériau** et qui varie comme $\varepsilon^{7/4}$ avec ε le paramètre d'anisotropie d'énergie interfaciale.

Remarquons enfin que les simulations numériques utilisant la technique de modélisation du « **champ de phase** » (*phase-field*) ont récemment rapidement progressé et, après n'avoir longtemps pu donner qu'une description qualitative de la sélection de la microstructure et de l'instabilité morphologique, sont désormais capables de modéliser de façon quantitative de plus en plus de phénomènes ayant lieu au cours de la solidification. La solidification de dendrites de substances pures a été simulée à la fois pour de forts et faibles sous-

refroidissements [17][18]. Plus récemment, la solidification d'alliages a été traitée dans le cas de la solidification libre et de la solidification directionnelle [19][20]. Des modèles prenant en compte les mouvements fluides [21] ou la diffusion simultanée de chaleur et de soluté [22] ont également été développés.

I.3-2 Espacement primaire et secondaire des bras de dendrite

La Fig.I-10 illustre les grandeurs caractéristiques qui définissent la microstructure dendritique. On peut noter le rayon de courbure de la pointe R , ainsi que λ_1 et λ_2 qui correspondent respectivement aux espacements entre les troncs primaires et branches secondaires en fin de solidification. La microstructure, et donc la variation de ces paramètres, ont une influence prépondérante sur les propriétés des matériaux (propriétés mécaniques par exemple).

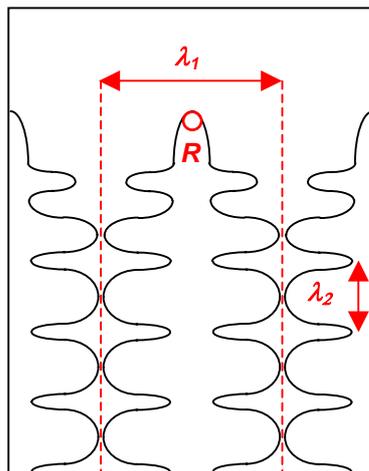


Figure I-10 : Représentation des caractéristiques principales qui définissent les dendrites

Les modèles de prédiction de l'espacement primaire s'accordent à dire qu'il est une fonction de l'étendue de la zone pâteuse, du gradient thermique et de la vitesse de croissance des dendrites [23]. La relation généralement utilisée est la suivante [3]:

$$\lambda_1 = 4,3 \left(\frac{D_L \Gamma \Delta T_0}{k} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \quad (\text{I.15})$$

avec $\Delta T_0 = T_L - T_S = mC_0(k-1)/k$ pour un alliage binaire.

Les bras secondaires, de leur côté, évoluent de manière conséquente depuis leur naissance jusqu'à leur dimension finale. D'après les travaux de Kattamis et Flemmings [24],

Feurer et Wenderlin ont établi un modèle basé sur le phénomène maturation [25] qui permet de déterminer l'espace secondaire final des bras de dendrites pour un alliage binaire sous forme d'une fonction puissance:

$$\lambda_2 = 5,5(Mt_f)^{1/3} \quad (\text{I.16})$$

avec t_f le temps local de solidification qui est le temps passé dans l'intervalle de solidification :

$$t_f = \frac{\Delta T'}{|GV|} \quad (\text{I.17})$$

avec $\Delta T'$ différence de température entre la pointe de la dendrite et la température du solidus, et M un facteur de maturation défini par :

$$M = \frac{\Gamma D_L \ln\left(\frac{C_L}{C_0}\right)}{m(1-k)(C_0 - C_L)} \quad (\text{I.18})$$

C_L correspond à la concentration finale en soluté, souvent considérée égale à C_E la concentration eutectique. Remarquons qu'en première approximation on peut considérer que $\Delta T' = \Delta T_0$.

I.3-3 Sélection de la microstructure en fonction des paramètres de solidification

Différentes morphologies peuvent coexister au cours de la solidification d'un alliage binaire (front plan, front eutectique, cellules/dendrites). Les températures caractéristiques de ces morphologies sont :

- Front plan : pour le front plan la température caractéristique est simplement T_S la température du solidus (si on ne prend pas en compte les effets cinétiques ou de non-équilibre local).
- Front cellulaire/dendritique : la température caractéristique correspond à la température au sommet. Elle est donnée en première approximation dans le modèle de Bower-Brody-Flemings par [26] : $T^* = T_L - GD_L/V$.
- Front eutectique : la température caractéristique de l'interface eutectique est, en première approximation, la température eutectique T_E .

M.D. Dupouy et col. [27] ont montré que, à partir du critère de température maximale (qui suggère que *la structure qui se développera au niveau de l'interface est celle dont la température interfaciale caractéristique est la plus élevée, c'est à dire celle qui minimise la surfusion*), on peut estimer les conditions de vitesse et de concentration pour les transitions entre les différents domaines en régime diffusif:

- Transition front plan-cellule/dendrite : la transition plan-cellule a lieu pour $T_S = T_L - GD_L/V$. En remplaçant l'intervalle de solidification ($T_S - T_L$) par $mC_0(1-k)/k$ on retrouve le critère de surfusion de constitution :

$$C_0^{PC} = \frac{GD_L k}{|m|(1-k)V} \quad (\text{I.19})$$

- Transition cellule/dendrite-eutectique : la transition front cellulaire-front eutectique a lieu pour $T_E = T_L - GD_L/V$ soit :

$$C_0^{CE} = C_E - \frac{GD_L}{|m|V} \quad (\text{I.20})$$

- Transition front plan-eutectique : la transition front plan-front eutectique à lieu à la limite de solubilité :

$$C_0^{PE} = kC_E \quad (\text{I.21})$$

- Finalement le point triple de jonction entre les domaines des trois microstructures est défini par les coordonnées :

$$C_0 = kC_E \quad (\text{I.22})$$

$$V = \frac{GD_L}{|m|(1-k)C_E} \quad (\text{I.23})$$

Les équations précédentes permettent d'établir une carte des microstructures en fonction de la vitesse V et de la concentration C_0 de l'alliage. Cette carte est représentée [Fig.I-11](#) pour le domaine hypo-eutectique du côté riche en aluminium du diagramme de phase de l'alliage binaire Al-Ni :

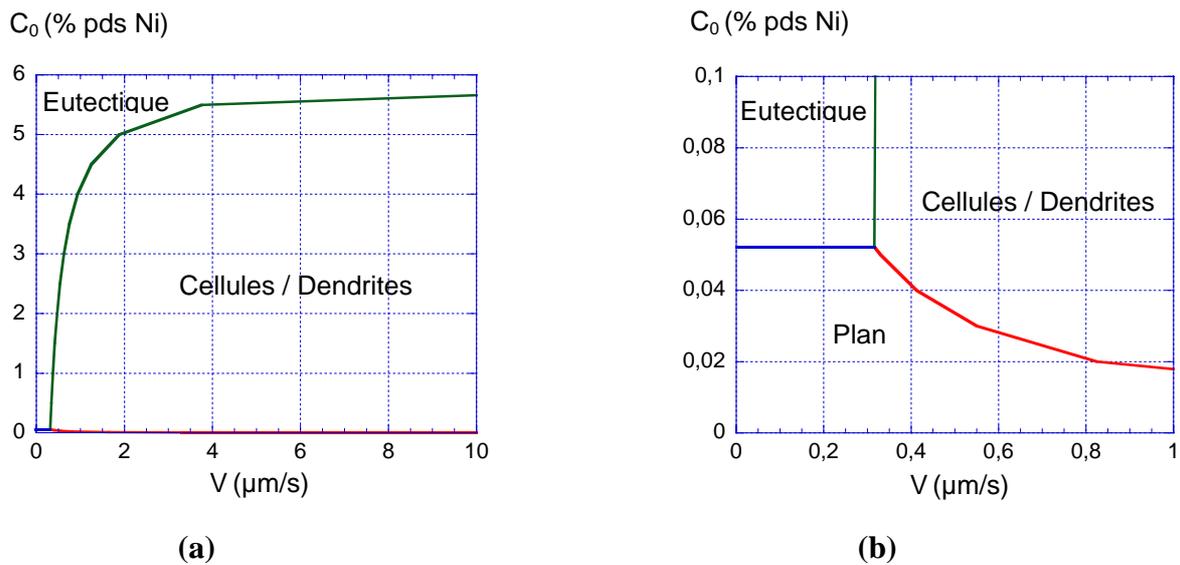


Figure I-11 : (a) Carte de microstructure calculée pour l'alliage Al-Ni en régime diffusif pur ($G = 30 \text{ K/cm}$) et (b) agrandissement de cette carte dans la région du point de jonction triple.

Pour l'alliage considéré, la vitesse de transition front plan – front cellulaire est très basse à cause de la très faible valeur du coefficient de partage (par exemple $V_{P/C} = 0,004$ à $0,005 \mu\text{m/s}$ pour Al - 3,5 % pds Ni). Il est pratiquement impossible d'observer un front plan.

Le calcul pour l'alliage Al - 3,5 % pds Ni donne une vitesse $V_{C/E} = 0,75 \mu\text{m/s}$ pour la transition front eutectique – front cellulaire. Il est important de remarquer que des expériences réalisées sur des échantillons volumiques par H. Nguyen Thi et col. [28] ont montré que cette transition a effectivement lieu mais pour des vitesses de solidification bien plus basses, entre $0,1$ et $0,3 \mu\text{m/s}$. (Fig I-12). Ce décalage peut être attribué à la présence de mouvements convectifs qui peuvent significativement modifier la répartition des microstructures à basse vitesse de croissance en modifiant la sélection des domaines, comme également montré par M.D. Dupouy et col. dans [27].

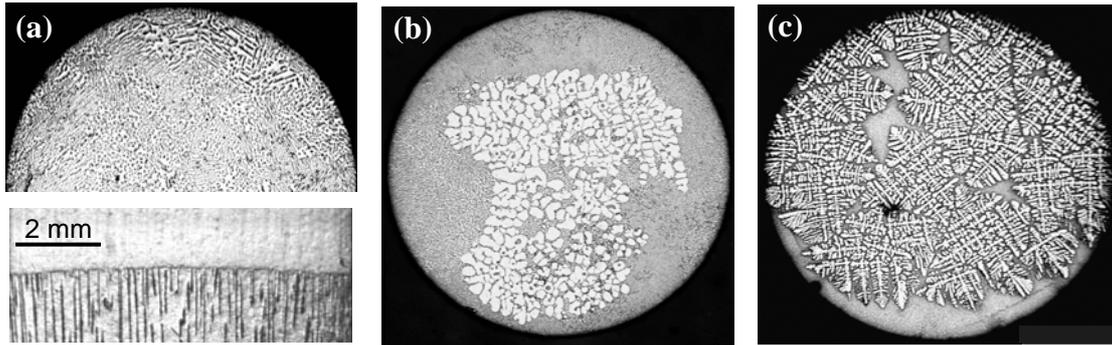


Figure I-12 : Coupes transverses illustrant les transitions front eutectique – cellules – dendrites [28] au cours de la solidification dirigée d'échantillons cylindriques d'Al-3,5 % pds Ni pour un gradient de 20 K/cm et pour des vitesses de tirages de (a) $V_p = 0,1 \mu\text{m/s}$ (microstructure eutectique, le front eutectique est visible sur la micrographie du bas qui est une coupe longitudinale montrant l'interface solide-liquide trempée), (b) $V_p = 0,3 \mu\text{m/s}$ (microstructure cellulaire au centre + eutectique sur les bords), (c) $V_p = 7,22 \mu\text{m/s}$ (microstructure dendritique + poches eutectiques).

I.4 SOLIDIFICATION DIRIGEE EN PRESENCE DE CONVECTION NATURELLE

Dans les conditions usuelles de solidification, la phase liquide est presque toujours animée de mouvements macroscopiques dus à la convection forcée ou naturelle [29] et on ne peut pas se limiter au cas diffusif. La convection naturelle peut avoir plusieurs origines :

- la différence de masse volumique entre les deux phases,
- la convection Marangoni due à la non-uniformité de la tension interfaciale au niveau d'une surface libre,
- les gradients de température ou de concentration (c'est-à-dire la densité) dans le bain fondu.

Dans le cas de la solidification dirigée d'alliages usuels sous gravité normale, ce qui sera le cas dans toutes nos expériences, les deux premières causes sont en général négligeables [30][31] et seule la convection naturelle associée aux gradients de température ou de concentration (convection solutale) est significative.

I.4-1 Equations contrôlant le bain fondu

En présence de convection naturelle dans la phase liquide, on doit ajouter aux équations de la solidification directionnelle celles associées à l'hydrodynamique: la conservation de la quantité de mouvement (Equation de Navier – Stokes) et la conservation de la masse (Equation de continuité).

- Equation de Navier-Stokes : La variation de la masse volumique dans le liquide peut être considérée inférieure à la masse volumique elle-même (approximation de Boussinesq), sauf dans le terme lié à la gravité. Dans ce cas, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\rho}{\rho_0} \mathbf{g} \quad (\text{I.24})$$

où \mathbf{u} est le vecteur vitesse du fluide, p est la pression dynamique, ν est la viscosité cinématique, ρ la masse volumique, et \mathbf{g} l'accélération de la gravité. L'indice 0 indique l'état de référence.

- Equation de continuité dans le cas d'un liquide incompressible :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{I.25})$$

Il faut compléter les équations (I.24) et (I.25) par l'équation d'état pour la masse volumique dans le bain fondu. En présence de gradients de température et de concentration, celle-ci s'écrit en première approximation :

- Equation d'état :

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)] \quad (\text{I.26})$$

avec β_T le coefficient de dilatation thermique et β_C l'opposé du coefficient de dilatation solutale :

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_C \quad \text{et} \quad \beta_C = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_T \quad (\text{I.27})$$

I.4-2 La convection thermosolutale

La principale cause de convection est la variation de densité du liquide avec la température (convection thermique) et la teneur en soluté (convection solutale). L'origine de la convection est la poussée d'Archimède : le liquide a localement tendance à s'élever là où sa densité est plus faible que la densité moyenne, et à descendre où sa densité est plus forte. La configuration du liquide peut alors être stable ou instable (Fig.I-13).

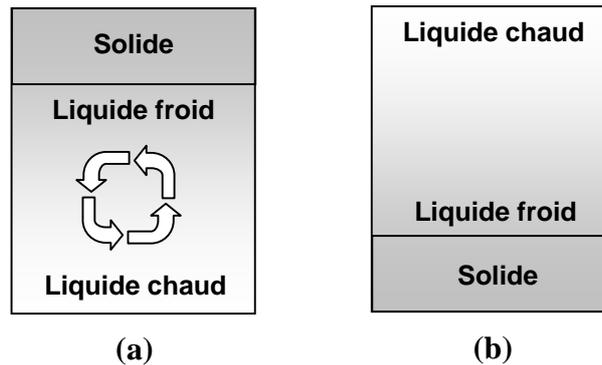


Figure I-13 : Phénomène de convection d'origine thermique.
(a) thermiquement instable, (b) thermiquement stable.

Lors de la croissance unidirectionnelle d'un alliage binaire, les profils de concentration (pour $k < 1$) et de température sont donnés par les relations (I.2) et (I.4) et sont représentés sur la Fig.I-14 :

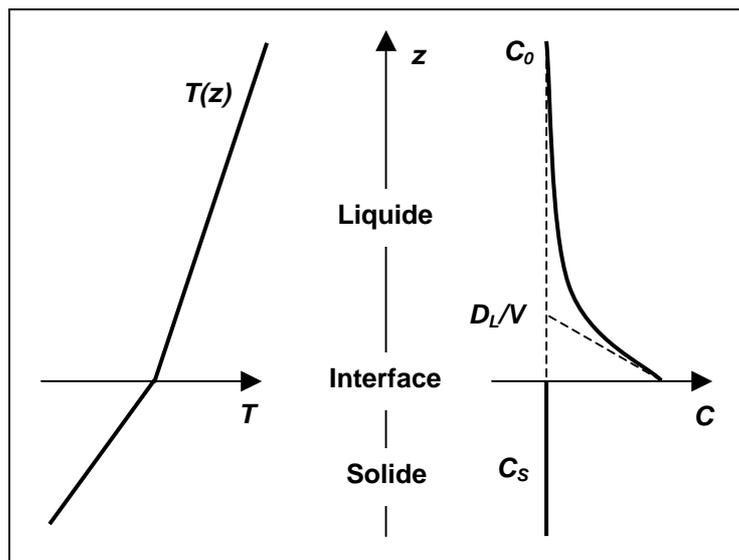


Figure I-14 : Profils de température et de concentration en amont de l'interface lors de la solidification unidirectionnelle stationnaire.

Dans cette configuration (solidification vers le haut), le gradient thermique est toujours stabilisant (liquide chaud au-dessus du liquide froid). Par contre, le gradient de concentration peut être soit stabilisant soit déstabilisant suivant essentiellement la valeur du coefficient de partage k et le rapport des masses volumiques du soluté et du solvant (si $k < 1$ et si le soluté est plus lourd que le solvant la configuration est stable, mais si le soluté est plus léger que le solvant la configuration est instable et des mouvements convectifs apparaissent).

La question qui se pose alors est de connaître la stabilité hydrodynamique de la couche de liquide adjacente à l'interface quand les deux gradients longitudinaux (thermique et solutal) sont antagonistes. Si on considère le nombre de Lewis, défini comme le rapport de la diffusivité thermique sur la diffusivité solutale $Le = D_{th}/D_L$, on constate que pour la majorité des alliages métalliques, Le est de l'ordre de 10^4 . Par conséquent, **les effets associés à la concentration en soluté sont prédominants par rapport aux effets dus à la température.**

En présence de convection dans le liquide, la complexité du problème s'accroît en raison du couplage des bilans volumiques de chaleur et de soluté avec l'hydrodynamique qui, au travers des équations de Navier-Stokes, est fortement non linéaire. Dans le liquide, les transports de chaleur et de soluté se font alors par diffusion mais aussi par convection.

D'un point de vue physique, il est clair que la présence de ces courants convectifs au voisinage de la microstructure interfaciale modifie plus ou moins fortement les bilans locaux de soluté et température. Ceci explique l'influence des effets convectifs sur l'instabilité morphologique. Mais réciproquement, la présence de la microstructure modifie la vitesse de convection, en particulier pour les régimes de dendrites développées.

Pour la plupart des matériaux, les études de Coriell et col. [32], Hurle et col. [33] et encore Coriell et col. [34] ont clairement établi que les deux instabilités (convective et morphologique) interagissent faiblement à cause de la grande différence d'échelles caractéristiques de longueur. Néanmoins, il peut exister quelques cas limites pour lesquels le couplage hydrodynamique-morphologie est fort, en particulier quand $k \rightarrow 0$ [35] ou quand la convection est d'origine thermique [36].

Expérimentalement, la convection thermosolutale provoque des effets non négligeables sur la solidification dirigée:

- En présence de convection dans le bain fondu, le réseau cellulaire présente des irrégularités de taille [37]. Quand on s'affranchit de la convection, par exemple en microgravité, les réseaux cellulaires sont plus réguliers et homogènes [38]. Ils ne sont cependant jamais parfaits car il n'y a pas de taille unique sélectionnée mais toujours une bande de longueur d'onde permises [8]. D'une manière générale, la convection

provoque une diminution de la longueur d'onde caractéristique des instabilités à l'interface [39][40].

- La convection modifie la direction et la cinétique de croissance des dendrites colonnaires. La direction de croissance de la pointe des dendrites est inclinée vers le flux de liquide entrant comme montré par Okamoto et col. sur des alliages transparents [41]. La cinétique de croissance de la pointe de dendrite dépend également de la direction du flux de liquide. A surfusion fixée, le rayon de courbure de la pointe de dendrites qui croissent contre le flux est plus petit, leurs vitesses de croissance sont donc plus grandes que pour celles qui croissent dans la direction du flux [42][43]. Le même effet est observé pour les bras secondaires [41].
- Une modulation du front est généralement observée, représentative des mouvements hydrodynamiques adjacents au front de solidification [39][44].
- Enfin, la convection thermosolutale crée un mouvement hydrodynamique à l'échelle de l'échantillon, ce qui entraîne une variation importante de concentration le long de l'échantillon. Par contre, on mesure peu de ségrégation radiale malgré la modulation macroscopique observée [8] [39].

I.4-3 La convection induite par les gradients radiaux

Afin d'éviter *a priori* la convection thermosolutale durant la solidification directionnelle, les expériences peuvent être effectuées dans un mode thermiquement *et* solutalement stable, ce qui est le cas lors de la solidification dirigée vers le haut d'un alliage binaire dont le soluté, rejeté au cours de la solidification, est plus lourd que le solvant. Néanmoins, même dans cette configuration, des résultats expérimentaux ont montré que de forts mouvements de convection pouvaient encore perturber profondément la solidification et donc la microstructure.

En effet, la différence des conductibilités thermiques de la phase solide, de la phase liquide et du creuset entraîne une courbure de l'interface solide - liquide au niveau du contact avec le creuset. Il existe alors des gradients radiaux de température et de concentration qui sont à l'origine de mouvements convectifs (Fig.I-15).

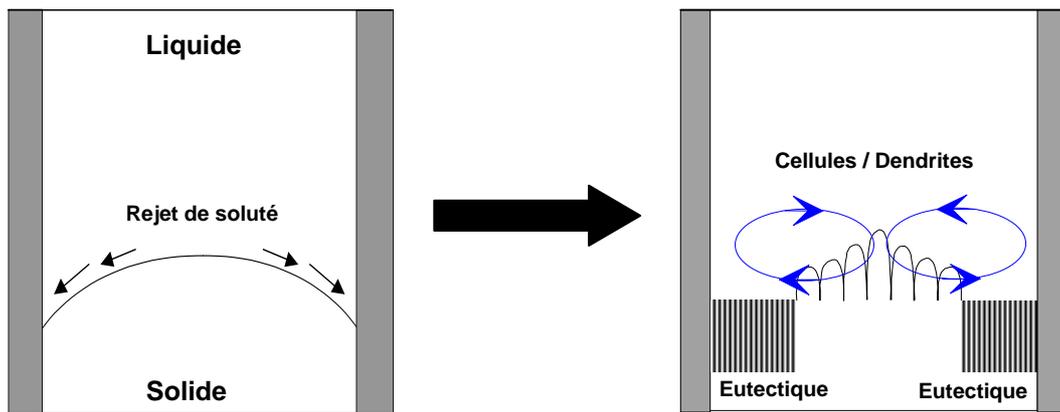


Figure I-15 : Convection d'origine radiale due à l'écoulement du liquide proche du front (enrichi en soluté donc plus dense) vers les creux de l'interface.

Au cours de la solidification, le soluté dont la densité est plus élevée que celle du solvant, est rejeté à l'interface solide - liquide et s'accumule continuellement dans cette dépression. L'augmentation de concentration dans la dépression déplace la température d'équilibre vers des températures plus basses ($k < 1$), augmentant encore plus l'effet de courbure initial.

Une autre origine possible de la convection radiale peut provenir du fait que sur une interface cellulaire, suite à une fluctuation, une ou plusieurs cellules peuvent se trouver en retrait des autres, donnant naissance à une microdépression. Comme précédemment, au cours de la solidification le soluté se déversera alors dans ce creux du front cellulaire, augmentant encore plus la profondeur et la taille de la dépression et donnant naissance à des mouvements convectifs (Fig.I-16).

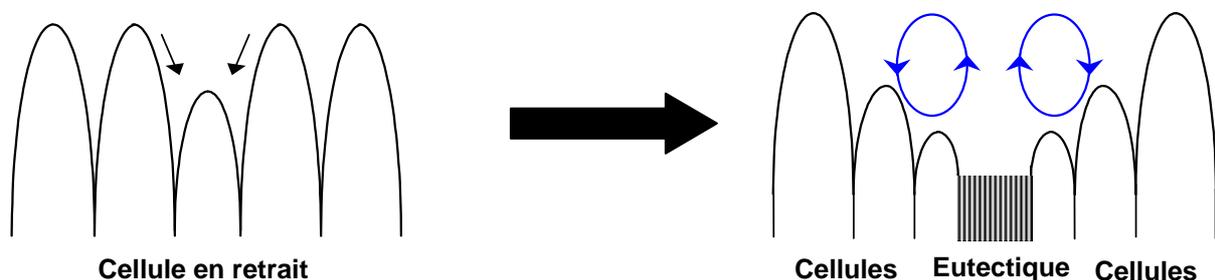


Figure I-16 : Microconvection au sommet des cellules.

La convection radiale induit des rouleaux convectifs confinés dans une zone « tampon » adjacente à l'interface solide – liquide (Fig.I-15). Ces mouvements hydrodynamiques entraînent principalement :

- Une localisation des microstructures de l'interface (*clustering*) et un gradient de microstructure associée aux gradients radiaux de concentration. La microstructure le long du front n'est alors plus uniforme. Par exemple, pour des alliages succinonitrile - acétone, Noël et col. [45] ont observé une rampe dans le niveau d'instabilité et donc un gradient de microstructures. Un effet similaire a été remarqué dans le cas des alliages hypo et hyper-eutectique Al-Cu par Dupouy et col. [40][46]. Dans ce dernier cas, l'effet de *clustering* est beaucoup plus spectaculaire à cause de la phase eutectique.
- De plus, la convection d'origine radiale provoque une courbure importante du front de solidification qui augmente au cours de la solidification (*steeping*). Cet effet, mis en évidence par Burden et col. dans le cas des alliages Al – 10 % pds Cu [47], disparaît pour des vitesses élevées de croissance, c'est-à-dire quand le front de solidification présente une microstructure dendritique[40].
- Enfin, la convection ayant lieu dans une zone tampon proche du front de solidification, il n'y a pas de mélange avec le cœur du liquide. On s'attend donc à avoir peu de macroségrégation longitudinale malgré l'intensité de la macroségrégation radiale.

I.5 INFLUENCE DES CONTRAINTES CRISTALLOGRAPHIQUES

I.5-1 Morphologie rugueuse ou facettée des microstructures

D'une manière générale, la croissance des cristaux est limitée par :

- La diffusion de chaleur et de soluté dans le liquide.
- La capillarité
- La cinétique d'attachement des atomes à l'interface

L'importance relative de chacun de ces facteurs dépend du matériau considéré et des paramètres de solidification. Pour certains matériaux, la cinétique d'attachement des atomes peut jouer un rôle important. Ainsi, pour ceux qui présentent une morphologie de croissance

« non-facettée » typique des métaux, on peut supposer que le transfert des atomes du liquide au cristal est tellement rapide que la cinétique d'attachement n'est pas un facteur limitant de la croissance. Quand le matériau présente un mode de croissance facetté, typique de la plupart des substances non-métalliques ou des composés intermétalliques, le terme cinétique peut être important.

Les matériaux sont classés en type facetté ou type non-facetté en fonction de leur morphologie de croissance (Fig.I-17). Les métaux ainsi qu'une certaine classe de composés moléculaires (les cristaux plastiques ou alliages organiques) ne présentent pas de facettes mais plutôt une interface solide - liquide lisse, malgré leur nature cristalline. L'attachement cinétique est peu dépendant de l'orientation des plans cristallins considérés et il existe de nombreux sites pour attacher de nouveaux atomes : l'interface solide – liquide est rugueuse. Pour les structures dendritiques, une tendance à croître de manière anisotrope demeure toutefois à cause de l'anisotropie de l'énergie interfaciale. Celle-ci conduit à la formation de troncs primaires dont la direction de croissance est déterminée par la cristallographie et les directions des bras correspondent à de bas indices. En revanche, les matériaux qui possèdent une structure cristalline complexe et un caractère directionnel d'attachement des atomes formeront des cristaux possédant des surfaces planes (facettes).

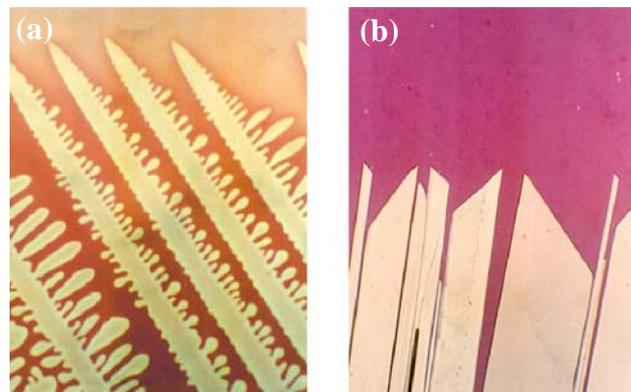


Figure I-17 : (a) Dendrites colonnaires pour un alliage transparent ayant un comportement analogue aux alliages métalliques et (b) cristal de benzyle présentant des facettes bien développées [2].

En évaluant le taux d'attachement des atomes à l'interface (qui dépend de la diffusion des atomes dans le liquide) et le taux de détachement (qui dépend du nombre de voisins liant l'atome à l'interface), K.A. Jackson a déterminé un facteur α qui permet de prédire le caractère facetté ou non des matériaux au cours de leur croissance [2] [48] :

$$\alpha = \frac{\eta}{Z} \frac{L}{kT_M} = \frac{\Delta S_f}{R} \quad (I.28)$$

avec η le nombre de premiers voisins adjacents à un atome dans le plan de l'interface, Z le nombre total de premiers voisins d'un atome dans le cristal, L la chaleur de latente de fusion, T_M la température de fusion et k la constante de Boltzmann. ΔS_f est l'entropie de fusion et R la constante des gaz parfaits.

Un coefficient α inférieur à ≈ 2 indique que le matériau a tendance à croître avec une morphologie non-facettée, tandis que pour les valeurs de $\alpha > 2$ une croissance facettée a lieu. Une liste de différents matériaux avec la valeur du coefficient α correspondant ainsi que leur morphologie de croissance à partir de différentes phases est donnée dans le [tableau I-1](#). On remarque ainsi que les métaux et les cristaux « plastiques » sont bien dans le même groupe.

Facteur de Jackson α	Matériau	Phase	Morphologie
≈ 1	métaux	bain fondu	Non-facettée
≈ 1	cristaux « plastiques »	bain fondu	non-facettée
2-3	semiconducteurs	solution	nf/facettée
2-3	semimétaux	solution	nf/facettée
≈ 6	cristaux moléculaires	solution	facettée
≈ 10	métaux	vapeur	facettée
≈ 20	molécules complexes	bain fondu	facettée
≈ 100	polymères	bain fondu	facettée

Tableau I-1 : Morphologies de croissance et facteurs de Jackson.

I.5-2 Anisotropie du matériau

a) Cinétique d'attachement :

Pour les matériaux présentant des facettes, l'hypothèse d'équilibre local ne peut plus être appliquée. Un écart plus ou moins important à la température d'équilibre appelé surfusion cinétique ΔT_k est toujours nécessaire pour faire avancer la facette. La surfusion cinétique dépend de l'orientation cristallographique de la facette et permet de prendre en compte l'anisotropie d'attachement cinétique. La surfusion totale à l'interface s'écrit alors :

$$\Delta T^* = T_L - T^* = \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (\text{I.29})$$

avec $\Delta T_c = m(C_0 - C_L^*)$ la surfusion chimique et $\Delta T_r = \Gamma \kappa^*$ la surfusion de courbure.

Le terme de surfusion cinétique ΔT_k peut s'écrire à partir de l'équation de Gibbs-Thomson (Eq.I.7) :

$$\Delta T_k = T_M + mC_L^* - \Gamma \kappa^* - T^* \quad (\text{I.30})$$

L'attachement cinétique, caractérisé par la surfusion cinétique ΔT_k , dépend de l'orientation locale θ et de la vitesse normale locale V_n de l'interface solide – liquide. La relation entre ΔT_k et V_n dépend du type de mécanisme d'attachement atomique.

Sur une facette, la croissance peut être contrôlée par germination bidimensionnelle (Eq.I.31a) [49], par dislocation vis (Eq.I.31b) [50] ou par étalement latéral (*ledge growth*) (Eq.I.31c) [51]:

$$V_n = \mu_1 \exp\left(-\frac{\mu_2}{\Delta T_k}\right) \text{ avec } (\mu_1, \mu_2) \text{ 2 constantes} \quad (\text{I.31a})$$

$$V_n = \mu \Delta T_k^2 \text{ avec } \mu \text{ le coefficient cinétique} \quad (\text{I.31b})$$

$$V_n = \mu \Delta T_k \text{ avec } \mu \text{ le coefficient cinétique} \quad (\text{I.31c})$$

b) Anisotropie de la tension superficielle :

La tension superficielle dépend de l'orientation cristallographique de l'interface. Pour une géométrie planaire, la tension superficielle peut être exprimée par une fonction du type $\gamma(\theta)$, où θ est l'angle polaire entre la normale à l'interface et un plan cristallographique de

référence. Pour une interface cellulaire rugueuse faiblement anisotrope, le diagramme de Wulff qui représente $\gamma(\theta)$ ne présente pas de singularité (pas de point anguleux) et γ peut s'écrire pour un cristal de symétrie cubique [52] :

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 \left(1 + \frac{\varepsilon}{15} \cos 4\theta \right) \quad (\text{I.32})$$

où ε est le paramètre d'anisotropie cristalline rugueuse (de l'ordre de 10^{-2}) et γ_0 la valeur moyenne de $\gamma(\theta)$.

Pour une tension de surface anisotrope, on généralise l'expression de la constante capillaire Γ (Eq.I.8) en remplaçant la tension de surface $\gamma(\theta)$ par la raideur de surface $\sigma(\theta)$ qui s'écrit :

$$\sigma(\theta) = \gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial \theta^2} = \gamma_0 (1 - \varepsilon \cos 4\theta) \quad (\text{I.33})$$

I.5-3 Influence de l'anisotropie en solidification dirigée

a) Sélection de la microstructure dendritique :

En croissance libre dendritique, de nombreux travaux théoriques ont mis l'accent sur le rôle crucial joué par l'anisotropie cristalline dans le processus de sélection de la microstructure [53]. Il est maintenant bien établi que c'est l'anisotropie de tension de surface qui sélectionne le rayon du sommet de la dendrite ainsi que la vitesse de la pointe de dendrite (cf. paragraphe I.3-1). Ce phénomène de sélection par l'anisotropie a été expérimentalement démontré par Ben-Jacob et col. dans le cas de digitation visqueuse [54].

b) Orientation des microstructures dendritiques :

Un fait bien connu est la variation de l'orientation des microstructures stationnaires en fonction de la vitesse de solidification V pour des matériaux assez anisotropes mais non facettés. A basse vitesse, les cellules sont orientées suivant la direction du flux thermique, c'est à dire suivant la direction de tirage. Pour des vitesses de plus en plus grandes, la microstructure devient dendritique et les dendrites s'inclinent progressivement en se rapprochant de la direction de croissance qu'elles auraient en croissance libre. Une étude

expérimentale et numérique sur ce sujet a été réalisée par Akamatsu et col. dans une configuration « lame mince » sur l'alliage binaire transparent $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ [55][56]. Les résultats établissant définitivement que l'angle d'inclinaison des dendrites croît avec le nombre de Péclet $= \lambda V/D_L$ (c'est à dire avec la vitesse dans la mesure où la longueur d'onde est constante dans ces expériences) jusqu'à une valeur limite qui dépend uniquement de l'orientation du cristal par rapport à la direction de tirage (Fig.I-18). Ce résultat a également été établi numériquement par Okada et Saito [57] qui, comme Akamatsu et col., ne prennent en compte que l'anisotropie de tension superficielle.

D'autre part, l'inclinaison des dendrites pour des matériaux anisotropes induit deux effets remarquables sur la microstructure : (i) les dendrites sont forcément asymétriques puisque le champ de concentration autour de la dendrite est lui-même asymétrique, (ii) un phénomène de dérive latérale, à vitesse constante, de la microstructure est observé [55]. Cette dérive due à l'anisotropie (de tension de surface ou de cinétique d'attachement) du matériau ne peut pas être interprétée seulement par des modèles linéaires comme celui de Coriell et Sekerka [58].

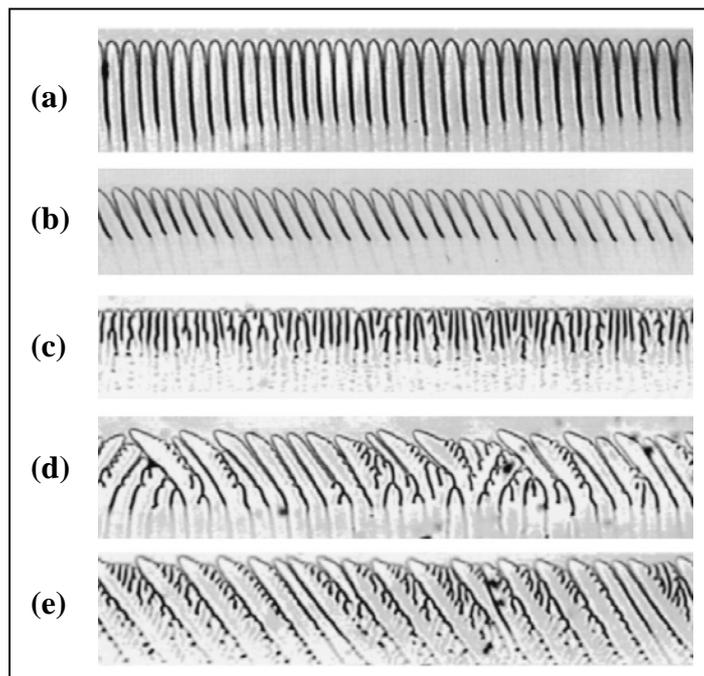


Figure I-18 : Microstructures obtenues à partir du même cristal pour différentes vitesses de solidification [59]. (a) Cellules symétriques ($V = 3,1 \mu\text{m/s}$), (b) dendrites inclinées ($V = 23,9 \mu\text{m/s}$), (c) structure « seaweed » ($V = 31,1 \mu\text{m/s}$), (d) co-existence de dendrites inclinées à gauche et à droite ($V = 31 \mu\text{m/s}$, après un certain temps les dendrites inclinées à gauche prédominent), (e) dendrites inclinées pour une faible anisotropie ($V = 31,1 \mu\text{m/s}$).

I.6 TRANSITION COLONNAIRE – EQUIAXE

En solidification, deux modes de croissance peuvent être distingués : la croissance colonnaire (solidification dirigée) et la croissance équiaxe (ou solidification libre). La transition entre ces deux modes de croissance est fonction de l'évolution des conditions thermiques et solutales au cours de la solidification. Cette transition, appelée transition colonnaire – équiaxe (ou « *Columnar to Equiaxed Transition* », CET), a un impact très prononcé sur les propriétés intrinsèques du matériau puisque la microstructure résultante est complètement différente (Fig. I-19).

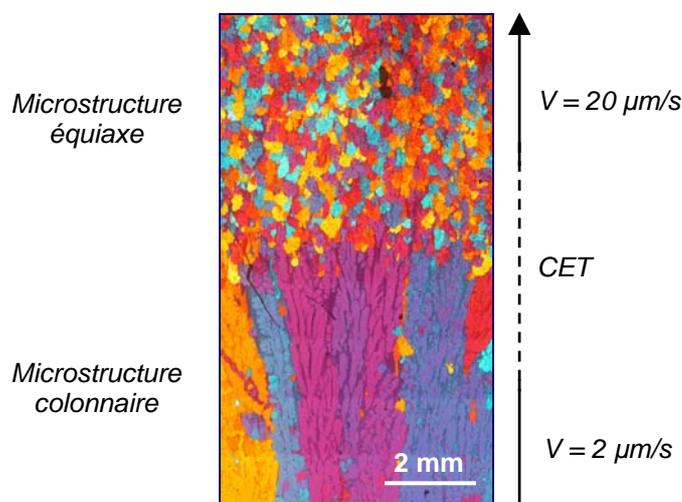


Figure I-19 : Coupe longitudinale d'un barreau cylindrique d'alliage Al - 3,5 % pds Ni affiné pour lequel la transition d'une microstructure colonnaire à une microstructure équiaxe a été obtenue en appliquant une augmentation de la vitesse de solidification. (H. Jung, L2MP)

L'existence de grains équiaxes en solidification dirigée est liée au fait qu'il existe une zone de liquide surfondu entre la température de pointe des dendrites colonnaires T^* et la température du liquidus T_L (paragraphe I.2). Si des germes solides sont présents dans cette zone, ils peuvent croître et une compétition entre la croissance de cristaux équiaxes libres et l'avancée du front colonnaire s'établit, pouvant conduire à la CET. La formation des germes solides, embryons des grains équiaxes, peut avoir deux origines :

- La fragmentation : les germes peuvent provenir de fragments de bras dendritiques détachés par refusion locale et transportés par convection dans la zone de liquide surfondu (Fig. I-20) [60]. La fragmentation n'est pas un phénomène bien connu, seules quelques déductions issues d'observations sur la solidification d'alliages organiques ont été faites [61][62]. Comme Jackson [63], Sato et Paradies attribuent cette

fragmentation à la conséquence d'une refusion locale des sections les plus fines des bras de dendrites (effet de cou). De son côté, Liu est arrivé à la conclusion que la fragmentation est principalement générée par la dissolution des bras des dendrites causée par une variation solutale dans la zone pâteuse, elle-même induite par la décélération de la vitesse de refroidissement [64]. Gu et Beckermann [65] comme Hellawell [66] attribuent la formation de fragments à la dissolution solutale des dendrites dans le cas précis de création de canaux ségrévés (*freckles*). Remarquons que concernant l'effet du mouvement du liquide sur le réseau dendritique, Pilling a conclu que les déformations mécaniques induites par convection du liquide interdendritique ne pouvaient pas être la cause du détachement des bras de dendrites [67]

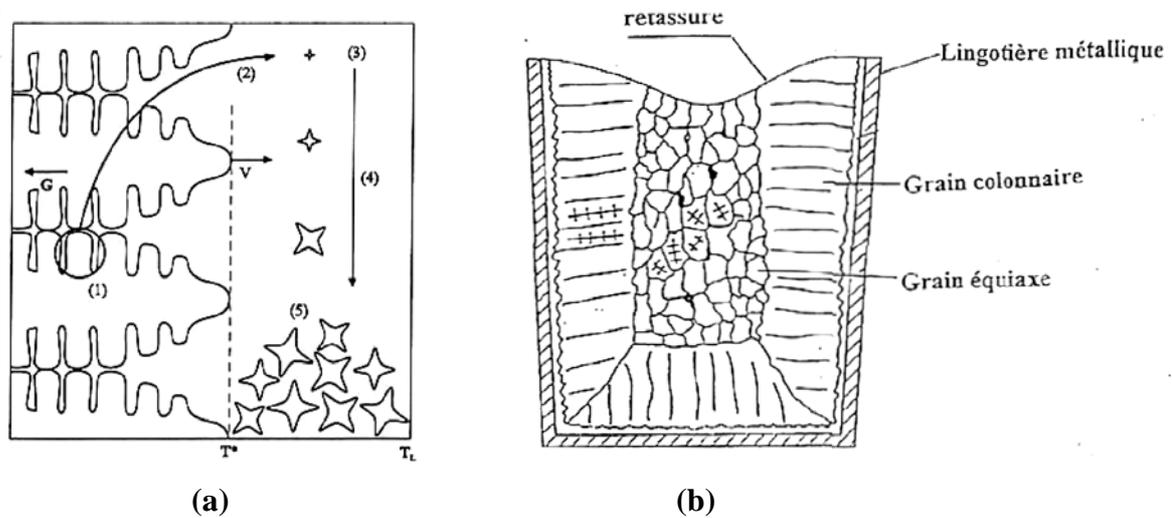


Figure I-20 : (a) Mécanisme de CET décrit par le modèle de Maxwell et Hellawell [60] en solidification horizontale et (b) schéma de la microstructure résultante dans le cas de lingots industriels.

- L'inoculation : l'adjonction de particules germinantes efficaces (affinants), qui font office de sites préférentiels de germination hétérogène, favorise la transition colonnaire – équiaxe, même si une faible partie du liquide est surfondue. Il suffit que la surfusion nécessaire pour la germination ΔT_N de cristaux sur les particules soit plus faible que la surfusion maximale dans le liquide, et que la densité de particules affinantes soit suffisamment élevée.

I.6-1 Modèle de blocage mécanique pour la CET [68]

Considérons le cas simple d'un front colonnaire dendritique avançant à une vitesse V dans un gradient thermique G (Fig.I-21). La croissance des dendrites induit une zone en surfusion $\Delta T^* = T_L - T^*$ en avant du front (paragraphe I.2). Deux cas peuvent alors être distingués :

- la surfusion est inférieure à la surfusion de germination : la croissance reste colonnaire.
- la surfusion est supérieure à la surfusion de germination : des grains équiaxes vont se développer en avant de l'interface, dans la zone en surfusion (Fig.I-21).

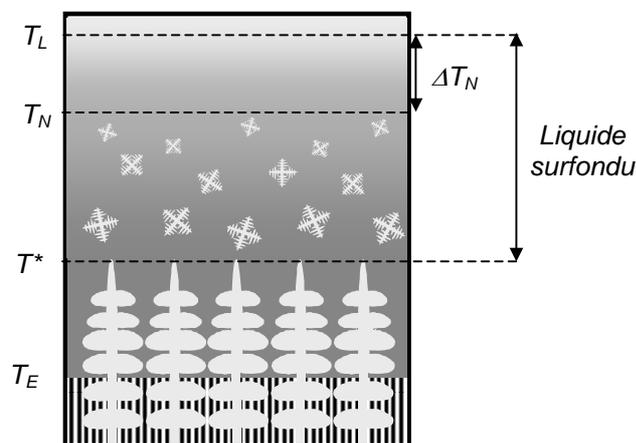


Figure I-21 : Représentation schématique de la transition colonnaire – équiaxe. Dans ce cas, la surfusion colonnaire étant supérieure à la surfusion de germination, la germination en avant du front peut avoir lieu et conduire à une structure équiaxe.

Contrairement au mécanisme relativement simple qui vient d'être exposé, le phénomène de transition colonnaire – équiaxe reste un processus très complexe dans lequel intervient la germination, les cinétiques de croissances colonnaires et équiaxes, les directions de croissance préférentielles ainsi que l'effet de la convection du liquide et le transport de soluté qui en découle. La majorité des travaux concernant la CET tendent à définir une méthode de prédiction de cette transition.

Hunt a établi un critère analytique de transition relativement simple. Ce critère, basé sur la valeur du gradient thermique à l'interface, prend en compte d'une part le nombre de sites de germination par unité de volume N_0 , et d'autre part le rapport entre la surfusion de germination et la surfusion constitutionnelle. Utilisant la notion de fraction volumique étendue de cristaux équiaxes,

$$\phi_E = \frac{4\pi r^3 N_0}{3} \quad (\text{I.34})$$

où r est le rayon d'un grain équiaxe. Un critère de croissance est défini : un grain équiaxe de rayon r sera considéré comme colonnaire après avoir cru sur une distance de $2r$ avec le front colonnaire, c'est à dire si sa longueur dans le sens du flux de chaleur est de $4r$. Dans ce cas, la fraction volumique étendue est égale à 0,66. La microstructure sera considérée complètement équiaxe si $\phi_E > 0,66$ et complètement colonnaire si $\phi_E < 0,0066$. Considérons le rayon r d'un grain obtenu par intégration de la vitesse d'un grain équiaxe :

$$r = \int_0^t V_e dt \quad (\text{I.35})$$

$$= \frac{A(\Delta T^3 - \Delta T_N^3)}{3VGC_0}$$

où la vitesse de croissance d'un grain équiaxe, donnée par celle des pointes de dendrite, est estimée en utilisant un modèle approximatif du type KGT présenté auparavant (I.3-1): $V_e = A(\Delta T)^2/C_0$. La vitesse de refroidissement est définie comme $dT/dt = -GV = -d(\Delta T)/(dt)$ [3]. A est une constante de croissance qui dépend du système considéré, ΔT est la surfusion locale. En combinant les équations (I.34) et (I.35) dans le cas d'une croissance colonnaire (la surfusion de croissance du front colonnaire équivaut à $\Delta T_{col} = (VC_0/A)^{1/2}$) on obtient un critère basé sur la valeur du gradient thermique. Dans le cas d'une structure colonnaire G doit être :

$$G > 0,617(100N_0)^{1/3} \left(1 - \frac{\Delta T_N^3}{\Delta T_{col}^3} \right) \Delta T_{col} \quad (\text{I.36})$$

Dans le cas d'une croissance équiaxe, nous avons :

$$G < 0,617(N_0)^{1/3} \left(1 - \frac{\Delta T_N^3}{\Delta T_{col}^3} \right) \Delta T_{col} \quad (I.37)$$

Tout ceci est valable sous certaines hypothèses simplificatrices :

- le transport du soluté est considéré uniquement par diffusion (sans convection),
- on considère des sites de germination hétérogènes aléatoirement distribués qui sont activés dès que la surfusion en avant du front de solidification est supérieur à ΔT_N ,
- la croissance d'un grain équiaxe est sphérique,
- la thermique est stationnaire, la vitesse de croissance du front colonnaire et le gradient thermique sont donc constants,
- on ne prend pas en compte les effets de la convection sur la cinétique de croissance des grains équiaxes [69].

A partir des équations (I.36) et (I.37) des cartes de microstructure peuvent être calculées. A titre d'exemple, la Fig.I-22 présente la carte de microstructure calculée pour l'alliage Al – 3,5 % pds Ni. D'une manière générale, la croissance équiaxe est favorisée si la vitesse de solidification, la concentration en élément d'alliage, ainsi que le nombre de sites de germination sont augmentés, et si la surfusion de germination ou le gradient thermique sont diminués.

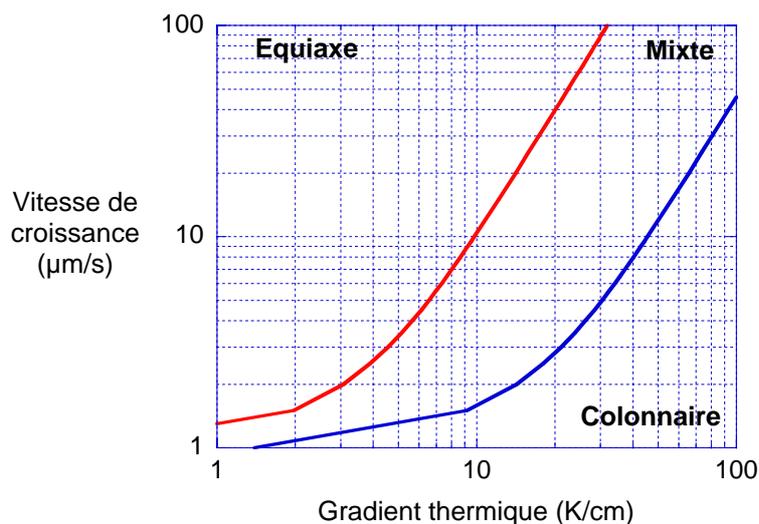


Figure I-22: Diagramme de Hunt de l'alliage Al – 3,5 % pds Ni pour une surfusion de germination $\Delta T_N = 0,1 \text{ K}$ et une densité volumique d'affinant $N_0 = 1,25 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$.

Des modèles numériques ont été développés en utilisant une description moins simplifiée des échanges thermiques entre la croissance et l'avance du front de solidification [70], en s'intéressant plus précisément à la germination [71] ou en tenant compte de l'orientation de la croissance [72]. Gandin a développé un modèle d'automate cellulaire permettant de tenir compte, entre autre, de la désorientation de la croissance dendritique par rapport à l'avance des isothermes [73]. Couplé à des calculs de flux de chaleur par éléments finis, cette approche a été complétée par un outil numérique de prédiction de la structure de grain en 2D puis en 3D [74].

De nombreuses expériences ont été menées afin d'effectuer des comparaisons avec ces modèles. Des expériences effectuées par Siquiera et col. [75] mettent en évidence des améliorations possibles du critère de Hunt, en particulier le fait qu'il faut prendre en compte les interactions des champs de soluté autour du front colonnaire et des grains équiaxes. C'est le cas du modèle de blocage chimique (ou solutal) développé par Martorano et col. [76] que nous allons maintenant décrire.

I.6-2 Modèle de blocage chimique pour la CET [76]

Dans ce modèle, un nouveau mécanisme de transition colonnaire – équiaxe est considéré. Ce mécanisme est basé sur la présence d'interactions chimiques dues au rejet de soluté lors de la croissance des grains. Les équations sont basés sur le modèle de Wang et Beckermann établi quelques années auparavant [77]. La convection est négligée ainsi que le mouvement des grains équiaxes libres (des phénomènes tels que la sédimentation des grains due à la gravité ne sont pas pris en compte). Martorano et col. définissent trois phases dans un volume élémentaire :

- un solide de fraction volumique ε_s ,
- un liquide intradendritique de fraction ε_d ,
- un liquide extradendritique de fraction ε_l .

La fraction volumique de grains est donnée par $\varepsilon_g = \varepsilon_s + \varepsilon_d$. Autrement dit, les liquides inter- et extra-dendritiques sont séparés par une enveloppe imaginaire entourant les grains comme illustré Fig.I-23.

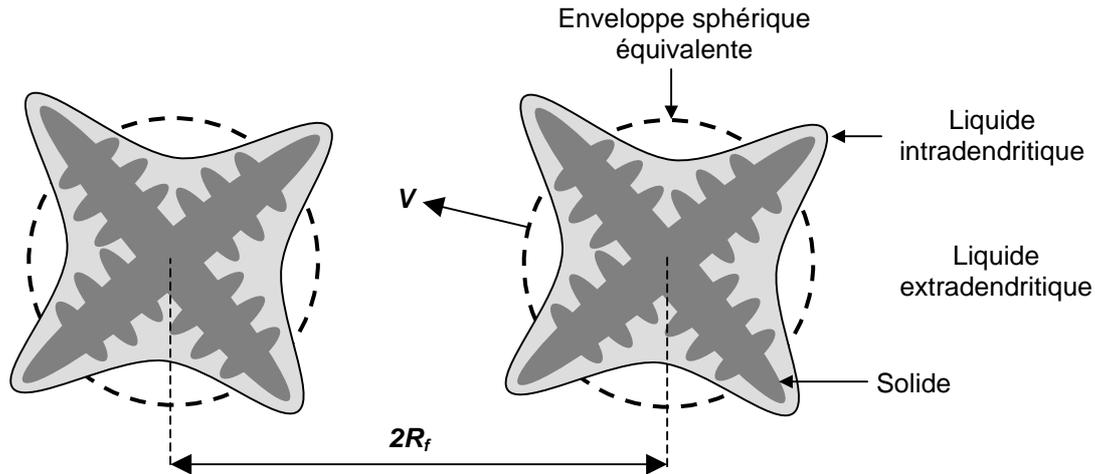


Figure I-23: Schéma illustrant l'enveloppe autour d'un grain dendritiques séparant le liquide inter- du liquide extradendritique [76].

Avec ces notations, le critère de transition colonnaire – équiaxe de Hunt [68] devient : $\varepsilon_g = 49 \%$. Pour modéliser le grain équiaxe avec ses branches dendritiques, une sphère équivalente de surface S_e est considérée (Fig.I-23). Enfin, l'espacement entre les grains est noté R_f .

Aux équations de conservation d'énergie et de soluté est ajoutée une vitesse de croissance du grain régie par une cinétique de croissance de pointe libre [78] :

$$V = f(\Omega) \text{ avec } \Omega = \frac{C_L^* - C_L}{C_L^* (1 - k)} \text{ et } f(0) = 0$$

où C_L et C_L^* représentent respectivement la concentration dans le liquide et la concentration aux pointes des dendrites.

Dans le modèle de Hunt, C_L est une concentration considérée constante, égale à C_0 , alors que l'originalité du modèle de Martorano et col. consiste à prendre en compte les variations de C_L pour la croissance des grains équiaxes, mais pas pour celle du front colonnaire. Les phénomènes mettant en jeu des interactions solutales sont alors pris en compte, comme le blocage solutal qui est dû au rejet de soluté par les grains équiaxes au cours de leur solidification. Le rejet de soluté enrichit le liquide inter-dendritique (Fig.I-24) et par conséquent le gradient de concentration, qui est la force motrice de la croissance (paragraphe I.2-2), va diminuer progressivement. La croissance des grains va alors ralentir jusqu'à s'arrêter sans que les grains entrent en contact direct.

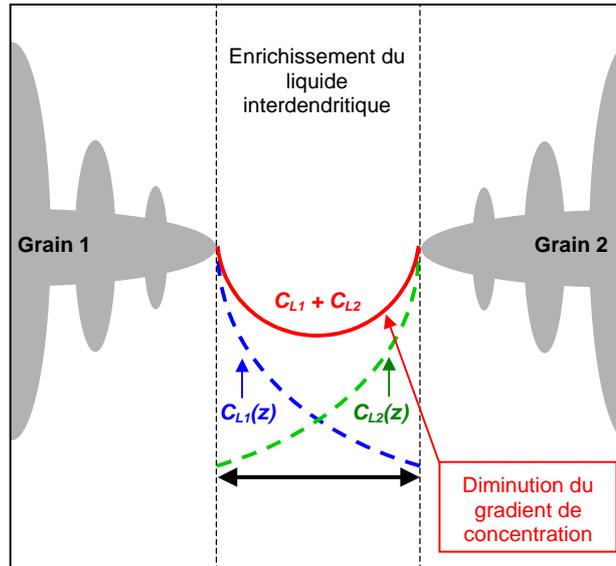


Figure I-24: Schéma illustrant le profil de concentration entre deux grains au cours du blocage solutal. Le rejet de soluté enrichit le liquide interdendritique et le gradient de concentration diminue, ce qui entraîne un ralentissement puis l'arrêt total de la croissance des grains.

Le modèle de Martorano et col. permet de mettre en évidence deux cas limites pour la CET, représentés sur la Fig.I-25. Dans le cas I, la densité de grains équiaxes est relativement grande, comme dans le cas où un inoculant est employé, et les grains restent pratiquement globulaires. Un grand nombre de grains globulaires rejettent une grande quantité de soluté dans le liquide environnant, causant une réduction rapide de la surfusion solutale en avant du front colonnaire. La CET a alors lieu pour des valeurs de fraction volumique inférieures à 0,49 (critère de Hunt). Dans le cas II, la densité de grains est relativement plus petite et la taille des grains est plus grande (R_f augmente). Les grains équiaxes deviennent fortement dendritiques. Ainsi, pour les grandes valeurs de R_f , la concentration C_L demeure un certain temps proche de C_0 avant de tendre vers C_L^* . Pendant cette durée, les grains équiaxes croissent et la transition colonnaire – équiaxe a lieu pour des fractions volumiques $\varepsilon_g > 49\%$, comme prévu par le critère de Hunt.

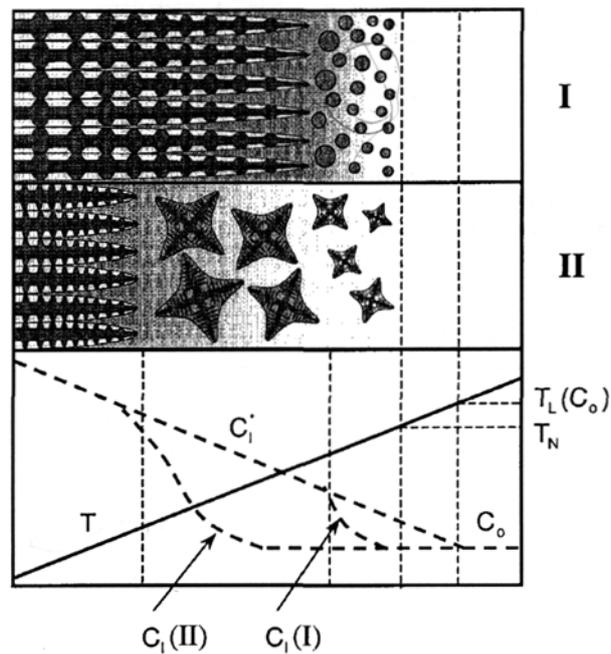


Figure I-25: Illustration schématique des interactions solutales entre les grains colonnaires et équiaxes d'après [76]. Cas I : interactions solutales en présence d'une grande densité de grains. Cas II : interactions solutales en présence d'une densité plus petite.

La comparaison du modèle de Martorano et col. avec les expériences réalisées par Gandin [79] montre une concordance satisfaisante pour la CET. Cependant, les auteurs proposent des expériences complémentaires et nécessaires pour tester le modèle et mieux comprendre les mécanismes de la transition colonnaire – équiaxe. Récemment, Badillo et Beckermann [80] ont développé un modèle de CET en utilisant la méthode du champ de phase. Ils ont mis en évidence entre autre l'allongement des grains équiaxes dans le sens du gradient de température au cours de leur croissance, l'existence d'un régime mixte colonnaire – équiaxe de croissance pour des vitesses élevées ainsi qu'une désactivation du potentiel de germination des particules par les interactions solutales.

Enfin, remarquons que les modèles classiques de CET ne tiennent pas compte de la convection naturelle ou forcée qui a pourtant une influence majeure (mouvements des fragments, des particules et des grains équiaxes, modification de la répartition du soluté...) ni des effets dus à la gravité (sédimentation des particules et des grains équiaxes...).

Références du chapitre I

1. R. Trivedi, "Interdendritic spacing : part II. A comparison of theory and experiment", *Met. Trans. A* **15A**, p977, 1984
2. K.A. Jackson, "Constitutional supercooling surface roughening", *J. of Cryst. Growth* **264**, pp519-529, 2004
3. W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification 4th revised edition, trans tech publications ltd*, p46, 1998
4. J.W. Rutter, B. Chalmers, *Canad. J. Phys.* **31**, p15, 1953
5. W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals", *Acta Metallurgica* **1**, pp428-437, 1953
6. W.W. Mullins, R.F. Sekerka, "Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy" *J. Appl. Phys.* **35**, p444, 1964
7. R.F. Sekerka, "A Stability Function for Explicit Evaluation of the Mullins-Sekerka Interface Stability Criterion", *J. Appl. Phys.* **36**, p264, 1965
8. Q. Li et col., *Acta Metall. Mater.* **43**, p1271-1278, 1995
9. G.P. Ivantsov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **58**, p567, 1947
10. J.S. Langer, H. Müller-Krumbhaar, *Acta Met.* **26**, p1681, 1978
11. W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, *Acta Met.* **34**, p823, 1986
12. S.C. Huang, M.E. Glicksman, *Acta Metallurgica* **29**, p701, 1981
13. D.A. Kessler, J. Koplik, H. Levine, *Adv. Phys.* **37**, p255, 1988
14. E. Brener, V.I. Melnikov, *Adv. Phys.* **40**, p53, 1991
15. Y. Pomeau, M. Ben Amar, *Dendritic growth and related topics*, dans *Solids far from equilibrium*, ed. C. Godrèche, Cambridge, p365, 1991
16. W. Kurz, R. Trivedi, *Acta Metall. Mater.* **38**, p1, 1990
17. A. Karma, W.-J Rappel, *Phys. Rev. E* **57**, pp4323-4349, 1998
18. A. Karma, Y.H. Lee, M. Plapp, *Phys. Rev. E* **61**, pp3996-4006, 2000
19. B. Echebarria et col., *Phys. Rev. E* **70**, 061604, 2004
20. R. Folch, M. Plapp, *Phys. Rev. E* **72**, 011602, 2005
21. C. Beckerman et col., *J. Comput. Phys.* **154**, pp468-496, 1999
22. J.C. Ramirez et col., *Phys. Rev. E* **69**, 051607, 2004
23. W. Kurz, D.J. Fisher, *Acta Met.* **29**, pp11-20, 1981
24. T.Z. Kattamis, M.C. Flemmings, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **233**, p992, 1965
25. U. Feurer, R. Wunderlin, *Einfluss der Zusammensetzung un der erstarrung bedingungen auf die Dendriteenmorphologie binärer Al-Legierungen*, Fachbericht Der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, FRG, 1977
26. T.F. Bower, H.D. Brody, M.C. Flemings, *Trans. Metall. Soc. AIME* **236**, p624, 1966

27. M.D. Dupouy, B. Drevet, D. Camel, *Journal of Crystal Growth* **181**, pp145-159, 1997
28. H. Nguyen Thi, G. Reinhart, B. Zhou, B. Billia, Q. Liu, T.P. Lyubimova, B. Roux, *Journal of Crystal Growth* **275**, e1579-e1584, 2005
29. S.H Davis, *J. Fluid Mech.* **212**, pp241-262, 1990
30. B. Caroli et col., *J. Phys.* **46**, p1657, 1985
31. D. Schwabe, in *PCH PhysicoChem. Hydrodynamics*. p263, 1981
32. S.R. Coriell et col., *J. Cryst. Growth* **49**, p13, 1981
33. D.T.J. Hurle, E. Jakeman, A.A. Wheeler, *J. Cryst. Growth* **58**, p163, 1982
34. S.R. Coriell et col., *J. Cryst. Growth* **69**, p514, 1984
35. G.W. Young, S.H. Davis, *Phys. Rev.* **B34**, p3388, 1986][D.S. Riley, S.H. Davis, *IMA J. Appl. Math.* **45**, p267, 1991
36. S.R. Coriell, G.B. McFadden, *J. Cryst. Growth* **94**; p513, 1989
37. H. Nguyen Thi, B. Billia, L. Capella, *J. Phys. France* **51**, pp625-637, 1990
38. B. Billia et col., *Solidification Cellulaire d'Alliages Pb-Tl Lors de l'Expérience D1-WL-GHF-02*. in *Proc. 6th European Symposium on Material Sciences under Microgravity*
39. B. Drevet, H. Nguyen Thi, D. Camel, B. Billia, M.D. Dupouy, *J. Crystal Growth* **218**, p419, 2000
40. M.D. Dupouy, D. Camel, J.J Favier, *Acta metall.* **37**, p1157, 1989
41. T. Okamoto, K. Kishitake, I. Bessho, *J. Crystal Growth* **29**, p131, 1975
42. M.E. Glicksman, E. Winsa, R.C. Hahn, T.A. Lograsso, S.H. Tirmizi, M.E. Selleck, *Metall. Trans.* **19A**, p1945, 1988
43. B. Appolaire, V. Albert, H. Combeau, G. Lesoult, *ISIJ Int.* **39**, p263, 1999
44. H. Nguyen Thi, B. Billia, H. Jamgotchian, *J. of Fluid Mech.* **204**, p 581, 1989
45. N. Noël, H. Jamgotchian, B. Billia, *J. Crystal Growth* **183**, p469, 1998
46. M.D. Dupouy, D. Camel, *J. Crystal Growth* **183**, p469, 1998
47. M.H. Burden, D.J. Hebditch, J.D. Hunt, *J. Crystal Growth* **20**, p121, 1973
48. K.A. Jackson, *Liquid Metals and Solidification*, American Society for Metals, Cleveland, p174, 1958
49. M.I. Volmer, J. Marder, *Z. Phys. Chem.* **A154**, p97, 1931
50. W. Hillig, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **24**, p914, 1956
51. W.A. Tiller, *The science of Crystallization : Microscopic Interfacial Phenomena, Chapitre 2*, Cambridge Univ. Press., UK, 1991
52. L.D. Landau, E. Lifshitz, *Statistical physics*, Pergamon Press, London, 1980
53. J.S. Langer, *Lectures in the theory of pattern formation dans Chance and Matter.*, Ecole d'été Les Houches, Hollande, 1986
54. E. Ben-Jacob, P. Garik, *Nature* **343**, p523, 1990
55. S. Akamatsu, T. Ihle, *Physical Review E* **56 (4)**, pp4479-4485, 1997
56. S. Akamatsu, G. Faivre, T. Ihle, *Physical Review E* **51B (5)**, pp4751-4773, 1995

57. T. Okada, Y. Saito, *Phys. Rev. E* **54(1)**, p650, 1996
58. S.R. Coriell, R.F. Sekerka, *J. Crystal Growth* **34**, p157, 1976
59. S. Akamatsu, G. Faivre, *Physical Review E* **58 (3)**, pp3302-3315, 1998
60. A. Hellawell, S. Liu, S.-Z. Zu, *JOM*, p18, 1997
61. C.J. Paradies, R.N. Smith, M.E. Glicksman, *Metall. Mater. Trans* **28A**, p875,1997
62. T. Sato, W. Kurz, K. Ikawa, *Trans. of the Japan Institute of Metals* **28**, p1012, 1987
63. K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlman, T.P. Seward III, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs* **236**, p153, 1966
64. S. Liu, S.-Z. Lu, A. Hellawell, *J. Crystal Growth* **234**, p740, 2004
65. J.P. Gu, C. Beckermann, A.F. Giamei, *Metall. Mater. Trans* **28A**, p1533,1997
66. A. Hellawell, J.R. Sarazin, R.S. Steube, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **345**, p507,1993
67. J. Pilling, A. Hellawell, *Metall. Mater. Trans* **27A**, p229,1996
68. J.D. Hunt, *Mater. Sci. Eng.* vol.65, pp75-83, 1984
69. M. Rappaz, Ch. Charbon, R. Sasikumar, *Acta Metall. Mater.* **Vol.42 n°7**, pp2365-2374, 1994
70. S.C. Flood, J.D. Hunt, *J. Crystal Growth* **82**, p552, 1987
71. M. Gäumann, R. Trivedi, W. Kurz, *Mater. Sci. Eng.* **A226-228**, p763,1997
72. M. Gäumann, C. Bezençon, P. Canalis, W. Kurz, *Acta Mater.* **48**, p1051, 2001
73. Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, *Acta Metall. Mater.* **42**, p2233, 1994
74. Ch.-A. Gandin, J.-L. Desbiolles, M. Rappaz, Ph. Thévoz, *Metall. Mater. Trans.* **30A**, p3153, 2001
75. C.A. Siquiera, N. Cheung, A. Garcia, *Metall. Mater. Trans. A* **33A**, p2107, 2002
76. M.A. Martorano, C. Beckermann, Ch.-A Gandin, *Metall. Mater. Trans. A*, **25A**, p1657, 2003
77. C.Y. Wang, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* **25A**, p1081, 1994
78. J. Lipton, M.E. Glicksman, W. Kurz, *Mater. Sci. Eng.* **65**, pp57-63, 1984
79. Ch.-A Gandin, *Iron Steel Inst. Jpn.* **40**, p971, 2000
80. A. Badillo, C. Beckermann, *Acta Mater.* **vol.54**, pp2015-2026, 2006

CHAPITRE III

IMAGERIE X SYNCHROTRON APPLIQUEE A L'ETUDE DE LA SOLIDIFICATION DIRIGEE D'ALLIAGES METALLIQUES

II.1 LE RAYONNEMENT X SYNCHROTRON ET L'ESRF

II.1-1 Historique du rayonnement X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques possédant une longueur d'onde comprise entre $\lambda = 10^{-8}$ mètres (rayons X mous) et $\lambda = 10^{-12}$ mètres (rayons X durs). Ils furent observés et décrits pour la première fois en 1895 par Wilhelm Conrad Röntgen en étudiant l'impact d'un faisceau d'électrons (tube cathodique) sur une cible métallique. Ne connaissant pas la nature de ce rayonnement capable de traverser le corps humain (Fig.II-1a), il les nomma rayons X et reçut pour ce travail le premier prix Nobel de physique en 1901.

En 1912, Max von Laue obtint le premier diagramme de diffraction en enregistrant le rayonnement transmis à travers un cristal (Fig.II-1b). L'étude de ces diagrammes permet de déterminer la structure du réseau cristallin. Des résultats similaires furent obtenus par William Lawrence Bragg en analysant le rayonnement réfléchi.



Figure II-1 : (a) Radiographie de la main de Anna Bertha Röntgen, (b) Diagramme de diffraction d'un cristal de Zinc-blende (ZnS) (Laue, Friedrich et Knipping, 1912).

En 1945, des physiciens du General Electric Research Lab à Schenectady aux Etats-Unis ont remarqué que des électrons accélérés circulairement dans un synchrotron pouvaient produire un rayonnement consécutivement à une perte d'énergie (par effet inverse de celui découvert par Röntgen)[1]. Considéré d'abord comme une nuisance, ce rayonnement dit « synchrotron » a ensuite été reconnu comme une source de lumière aux propriétés exceptionnelles. En 1966 G. Bathow, E. Freytag et R. Haensel [2] montrèrent qu'une partie du spectre du rayonnement synchrotron est émis dans la gamme des rayons X et possède une très forte intensité ainsi qu'une très faible divergence. L'application de plus en plus grande de ce rayonnement dans de nombreux champs scientifiques (physique, chimie, géologie, biologie, application médicale, etc...) entraîna la construction d'instruments dédiés uniquement à la production de rayonnement X synchrotron (sources de 2^{ème} et 3^{ème} génération).

II.1-2 Le rayonnement synchrotron

Quand une particule chargée est accélérée (ou ralentie), elle émet un rayonnement électromagnétique. Il en est ainsi d'un faisceau d'électrons. Lorsque la vitesse du faisceau d'électrons est faible par rapport à celle de la lumière ($v \ll c$), il émet un rayonnement monochromatique dans toutes les directions de l'espace, de basse fréquence et de très faible intensité (Fig.II-2a). En revanche, quand $v \approx c$, l'intensité et la fréquence du rayonnement émis augmentent considérablement. L'émission pointe alors selon une direction bien définie, tangente à la trajectoire des électrons, dont l'angle d'ouverture typique est de l'ordre de 10^{-5} radian dans le repère du laboratoire (Fig.II-2b). On dit alors que le rayonnement synchrotron est très collimaté, ce qui explique qualitativement l'extrême brillance des sources synchrotron. De plus, le rayonnement n'est plus monochromatique comme à basse vitesse, mais polychromatique (ou blanc).

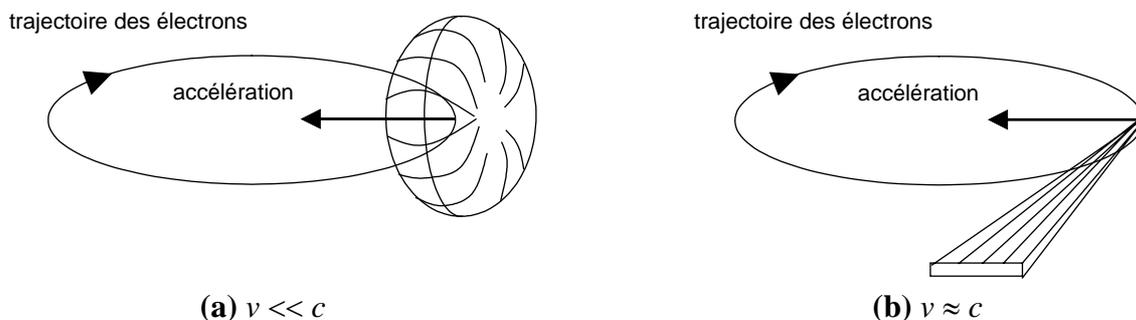


Figure II-2 : Emission des radiations par les électrons animés d'un mouvement circulaire dans les cas (a) non relativiste et (b) relativiste.

Les principaux avantages d'une source de rayonnement synchrotron sont les suivants :

- **Le flux de photons très élevé**, et donc également la brillance spectrale (définie comme le nombre de photons émis par unité de surface, de temps, d'angle solide et par 0,1% de largeur de bande spectrale), ce qui réduit considérablement le temps de pose des images ;
- **Le spectre continu**, qui permet soit d'enregistrer en une seule exposition plusieurs taches de diffraction (topographie aux rayons X en faisceau blanc), soit de sélectionner une longueur d'onde donnée avec un monochromateur.
- **La faible ouverture angulaire du faisceau**, qui permet de positionner l'échantillon à une grande distance de la source, tout en gardant une forte intensité du rayonnement incident.
- **La polarisation du faisceau** : le rayonnement est linéairement polarisé dans le plan de l'orbite, et il est donc possible de changer la polarisation. Ceci permet d'obtenir une sensibilité différente aux déformations (par exemple en faisant varier la longueur d'extinction en géométrie de Bragg).
- **La structure temporelle pulsée du faisceau** (flashes très courts d'environ 100 ps séparés par des intervalles de 3 ns), qui peut être exploitée pour des expériences de stroboscopie.

Afin d'augmenter considérablement la brillance du faisceau, trois générations de sources de rayonnement synchrotron se sont succédées (Fig.II-3). Les sources de première génération étaient utilisées pour l'étude des collisions de particules. Les sources de deuxième génération ont été les premières dédiées à la production du rayonnement synchrotron. Ces sources ont été spécialement conçues à partir d'aimants de courbure permettant de produire un faisceau de faible émittance (= taille du faisceau × divergence). La brillance a atteint alors des valeurs de l'ordre de 10^{15} (photons /s /mm² /mrad²/ 0.1% largeur de bande spectrale). Les sources de troisième génération ont apporté un grand changement quant aux systèmes employés, avec l'introduction dans l'anneau de stockage de dispositifs d'insertion (ID) appelés *wigglers* et *onduleurs*. La brillance a été encore considérablement accrue, jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{19} (photons /s /mm² /mrad²/ 0.1% largeur de bande spectrale).

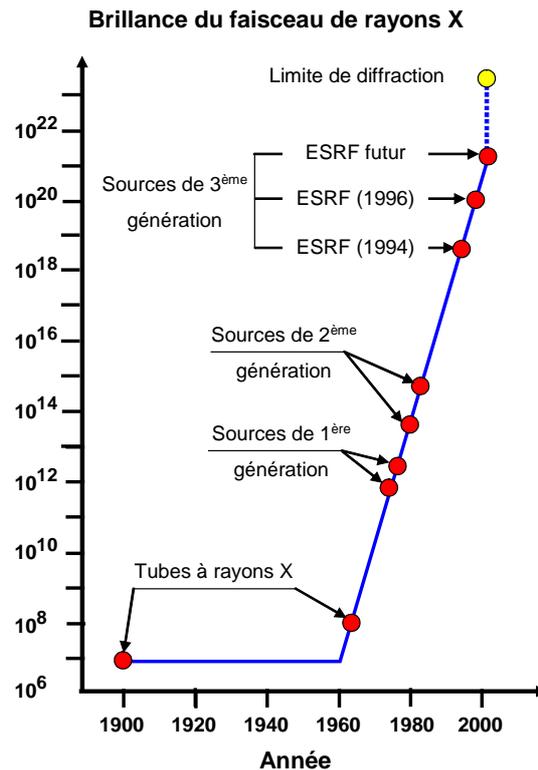


Figure II-3 : Evolution de la brillance des sources synchrotron au fil des trois générations

Actuellement, il existe de part le monde environ 84 sources de rayonnement synchrotron opérationnelles ou en construction, dont 17 de 3^{ème} génération. Les trois synchrotrons considérés comme les plus grands et les plus puissants dans le monde sont : APS au Etats-Unis, Spring-8 au Japon et l'ESRF en Europe. Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement à l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) qui est situé à Grenoble (France) et dans lequel toutes nos expériences de solidification ont été effectuées.

II.1-3 L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)

A l'ESRF, un faisceau d'électrons de 6 GeV circule dans un anneau de stockage de grande taille (844 m de circonférence). Dans un tel anneau, la trajectoire des électrons est constituée d'une alternance de parties courbées en arc de cercle, obtenus par des **aimants de courbure**, et des sections droites. L'énergie perdue par rayonnement par les électrons au cours de leur révolution est restituée intégralement par des **cavités radiofréquences**. Pour obtenir un rayonnement synchrotron de brillance élevée, il est nécessaire d'avoir un faisceau d'électrons très intense, très fin (épaisseur d'un cheveu) et de grande stabilité. Ceci implique une forte focalisation des électrons et un contrôle poussé de leur trajectoire, qui sont obtenus par des **aimants de focalisation**.

Les électrons sont émis par un canon à électron, puis accélérés dans un accélérateur linéaire (*Linac*), jusqu'à une énergie de 200 MeV. Ils sont ensuite injectés dans un accélérateur circulaire, le *synchrotron* (300 m de circonférence), qui les amène à l'énergie finale (6 GeV). Ils sont alors transférés dans l'anneau de stockage, où ils circulent à énergie constante pendant des heures (Fig.II-4).

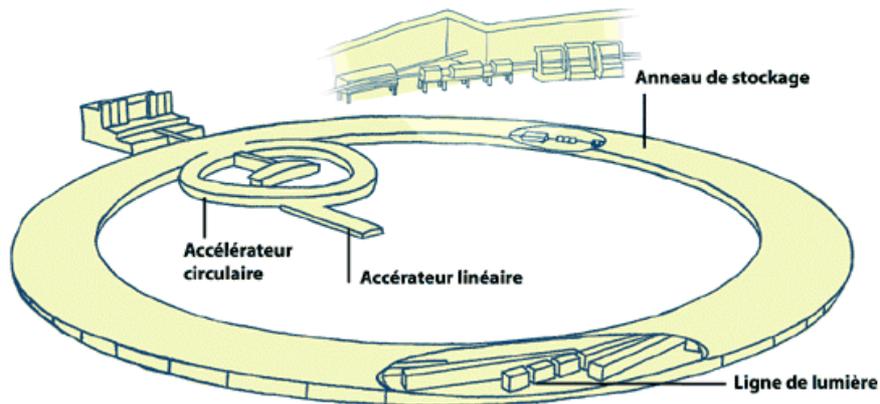


Figure II-4 : Représentation schématique de l'installation ESRF.

Cependant le rayonnement issu des aimants de courbure est limité en intensité. Afin d'accroître le flux, les machines de 3^{ème} génération accueillent dans leur sections droites des dispositifs magnétiques spéciaux appelés **Wigglers** et **Onduleurs**. Avec ces dispositifs d'insertion (ID pour « Insertion Device »), la brillance du rayonnement X est renforcée d'un facteur $\approx 10^4$ pour certaines longueurs d'onde. Les ID sont constitués d'une série d'aimants, à polarités alternées, que l'on place dans les sections droites de l'anneau. Les électrons suivent alors une trajectoire sinusoïdale dans le plan de l'orbite. Ceci permet d'extraire le long de l'axe de la trajectoire un flux $2N$ fois plus intense avec les wigglers et N^2 fois plus intense avec les onduleurs, avec N égal au nombre de périodes de la trajectoire.

La distinction entre onduleur et wiggler se fait au niveau de l'angle de déflexion α que subissent les électrons (Fig.II-5). Dans le cas des wigglers l'angle de déflexion des électrons est bien supérieur à l'angle d'émission naturel ($20''$ à l'ESRF). L'intensité des cônes de lumière s'additionne simplement et tous les effets d'interférence sont négligés puisque l'on peut considérer l'ensemble des sources comme incohérentes. Le spectre d'émission est alors continu. En revanche, dans le cas des onduleurs l'angle de déflexion est de l'ordre de l'angle d'émission naturel des rayons X ou plus petit. Le rayonnement total apparaît comme issu d'une source cohérente dont le spectre d'émission ne sera pas continu mais composé de pics distincts. La brillance des onduleurs est plus grande que celle des wigglers.

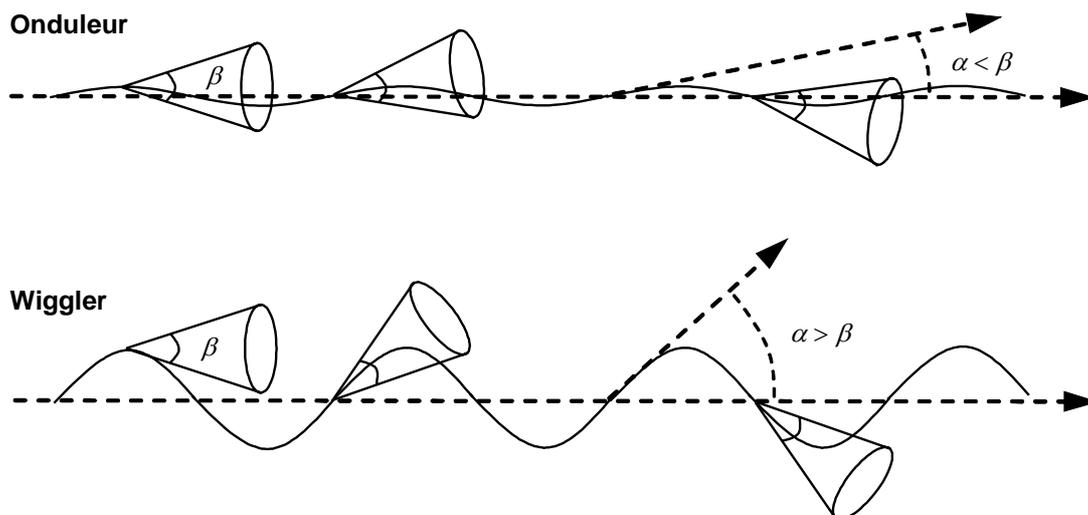


Figure II-5 : Régimes onduleur et wiggler.

Le rayonnement synchrotron ESRF est finalement extrait dans 40 « lignes de lumière », placées tangentiellement à la trajectoire du faisceau d'électrons. A chaque passage du faisceau d'électrons, un éclair de rayonnement X est émis. Le rayonnement synchrotron est donc pulsé : flashes très courts d'environ 100 ps séparés par des intervalles de 3 ns. Le rayonnement se propage dans des tubes de protection jusqu'au niveau des stations expérimentales où sont menées les observations (Fig.II-6). Celles-ci sont composées :

- d'une **cabine optique** qui dispose de miroirs et de systèmes optiques permettant de modifier les caractéristiques du faisceau, en particulier de rendre monochromatique le rayonnement synchrotron polychromatique.
- Une **cabine expérimentale** dans laquelle les dispositifs expérimentaux et les détecteurs sont installés.
- Enfin, la **salle de contrôle** qui contient les systèmes de collecte de données et de commandes des appareils placés dans les autres cabines.

Chaque ligne de lumière de l'ESRF possède ses caractéristiques propres et peut être dédiée à une discipline particulière d'observation. La ligne de lumière ID19 dans laquelle nos expériences se sont déroulées est particulièrement consacrée aux techniques d'imagerie X comme la topographie haute résolution et la microtomographie.

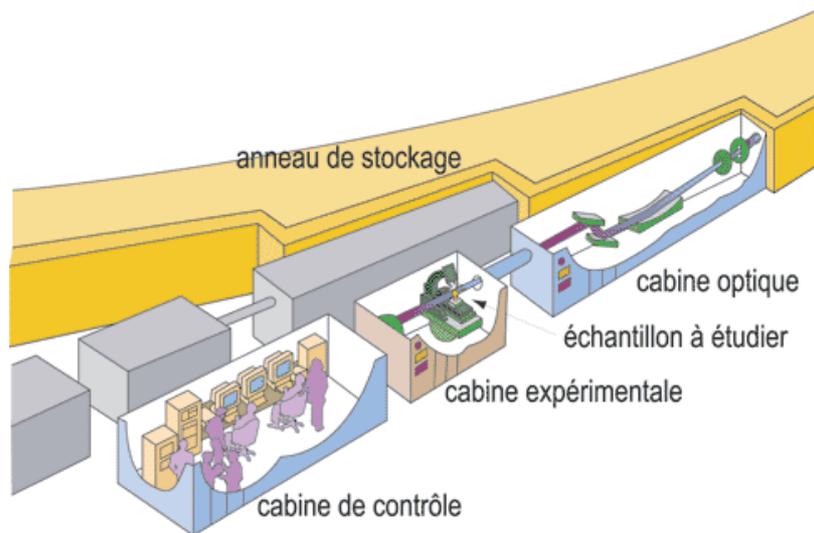


Figure II-6 : Schéma des cabines composant une ligne de lumière.

II.1-4 La ligne de lumière ID19

Cette ligne est située à une longueur de 145m de l'anneau de stockage ; elle est la plus longue de l'ESRF (à comparer avec ID22, situé à 65m, et ID15, situé à 38m). La grande distance entre la source et l'échantillon permet d'avoir un faisceau de grande section au niveau de l'échantillon, ce qui est un élément essentiel pour l'étude des microstructures de solidification dirigée. Les expériences exposées dans ce travail de thèse ont été toutes réalisées sur la ligne ID19, en utilisant le dispositif d'insertion de type « Wiggler ». Pour information, la ligne ID19 dispose également de 2 autres sources de type « onduleurs » que nous n'avons pas utilisées. Le [Tableau II-1](#) résume les principales caractéristiques de l'ESRF et du faisceau à la ligne ID19 :

	ESRF
Energie des électrons	6 GeV
Intensité du courant	jusqu'à 200 mA
Circonférence de l'anneau de stockage	844m
Taille de la source (horizontal × vertical)	25µm × 200 µm
Ouverture angulaire du faisceau	$8.9 \cdot 10^{-5}$ rad × $1.3 \cdot 10^{-5}$ rad
Emittance	$7 \cdot 10^{-12}$ rad × $7 \cdot 10^{-13}$ rad
	ID19
Domaine spectral	8–120 keV (Wiggler) 6–40 keV (Onduleur)
Distance source-échantillon	145 m
Longueur de cohérence transversale L_c	50 µm
Taille maximale du faisceau au niveau de l'échantillon	45mm × 15mm (Wiggler) 26mm × 3mm (Onduleur)

Tableau II-1 : Principales caractéristiques de l'ESRF et de la ligne ID19.

Les techniques d'imagerie disponibles sur la ligne ID19 sont la radiographie (en absorption et contraste de phase), la tomographie, l'imagerie en diffraction de Bragg (topographie) et la diffractométrie haute résolution. Dans le paragraphe suivant, nous nous limiterons à la description des techniques d'imagerie X que nous avons utilisées pour nos expériences.

II.2 TECHNIQUES D'IMAGERIE X SYNCHROTRON

II.2-1 La radiographie X par absorption et contraste de phase

Dans cette technique simple d'un point de vue expérimental, l'échantillon est illuminé par un faisceau monochromatique de rayons X et un détecteur récupère l'intensité transmise après l'échantillon (Fig.II-7). Les contrastes observés sont principalement dus à l'absorption des rayons X au cours de la traversée de l'échantillon [3].

La cohérence transversale des faisceaux produits par les sources synchrotron de 3^{ème} génération permet également de visualiser des objets qui modifient la phase du faisceau incident. En éloignant le détecteur de l'échantillon, les variations de la phase de l'onde incidente le long du chemin optique entraînent des modifications d'intensité au niveau du détecteur dues à la diffraction de Fresnel : on parle alors de contraste de phase [4].

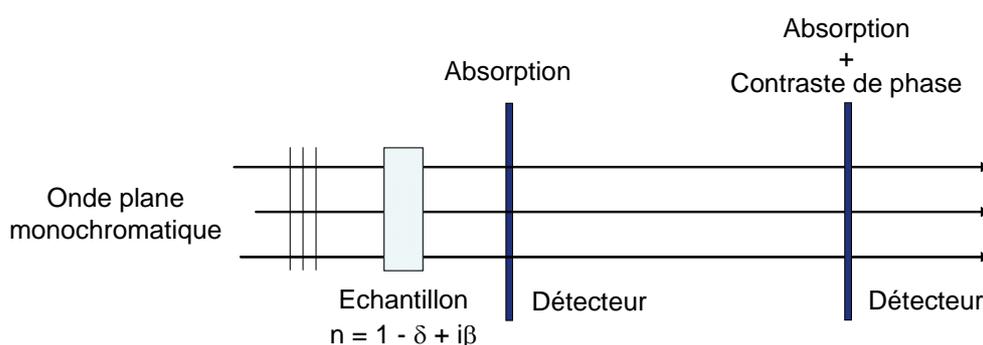


Figure II-7 : Principe de la radiographie X par absorption et/ou contraste de phase.

Les propriétés optiques des matériaux sont caractérisées par l'indice de réfraction n défini par la relation:

$$n = (1 - \delta) - i\beta \quad (\text{II.1})$$

où la partie réelle $(1 - \delta)$ décrit les propriétés de réfraction et la partie imaginaire β est l'indice d'absorption du matériau. Dans le cas d'un corps monoatomique et homogène les coefficients δ et β sont donnés par les relations :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} \rho_a (Z + f') \quad \text{et} \quad \beta = \lambda \frac{\mu}{4\pi} \quad (\text{II.2})$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau incident, r_0 le rayon classique de l'électron, ρ_a la densité atomique du matériau, Z le numéro atomique, f' la partie réelle du facteur de diffusion atomique et μ le coefficient linéaire d'absorption. Les variations d'intensités observées sont liées aux contributions respectives des deux parties de l'indice de réfraction :

a) Absorption des rayons X :

L'intensité I_t du rayonnement transmis après traversée d'un corps monoatomique et homogène est proportionnelle à l'intensité I_0 du rayonnement incident et dépend exponentiellement de l'épaisseur x de matière traversée au travers du coefficient d'absorption μ :

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x) \quad (\text{II.3})$$

D'une manière générale, on peut considérer en première approximation que l'absorption croît avec le numéro atomique Z et la longueur d'onde λ du faisceau incident.

Dans le cas d'échantillons composés de plusieurs éléments J , ce qui est le cas des alliages métalliques, le coefficient d'absorption μ du composé est la moyenne des coefficients d'absorption μ_J pondérés par leurs concentrations c_J (en fractions atomiques):

$$\mu = \sum_J \mu_J c_J = \mu_A c_A + \mu_B c_B + \dots + \mu_J c_J \quad (\text{II.4})$$

A priori, pour obtenir une radiographie de bonne qualité, il faut que le contraste entre les différents constituants de l'échantillon soit le plus grand possible. Par exemple, pour la solidification d'alliages Al – Ni, le contraste provient de la différence d'absorption entre la phase solide, principalement constituée d'aluminium ($k \ll 1$), et la phase liquide riche en nickel. De plus, la qualité de l'image dépend de la quantité de photons transmis (augmentation

du rapport signal/bruit), ce qui impose d'augmenter l'énergie du rayonnement incident. Néanmoins, quand on augmente l'énergie du faisceau incident, la transmission augmente mais le contraste diminue. Il est possible d'estimer une valeur de l'énergie pour obtenir le meilleur compromis transmission - contraste en traçant le coefficient de transmission, $T = I_t/I_0$, rapport de l'intensité transmise et de l'intensité du rayonnement incident, et le contraste $C = (I_{t1} - I_{t2}) / I_{t1}$ entre deux constituants d'un même échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement X (Fig.II-8). Empiriquement, l'énergie optimale pour la radiographie correspond sensiblement au croisement des 2 courbes Transmission-Contraste. Par exemple, dans le cas des alliages Aluminium - Nickel, cette valeur se situe autour de 13,5 keV, ce qui est en accord avec les tests que nous avons effectués lors des premières séries d'expériences.

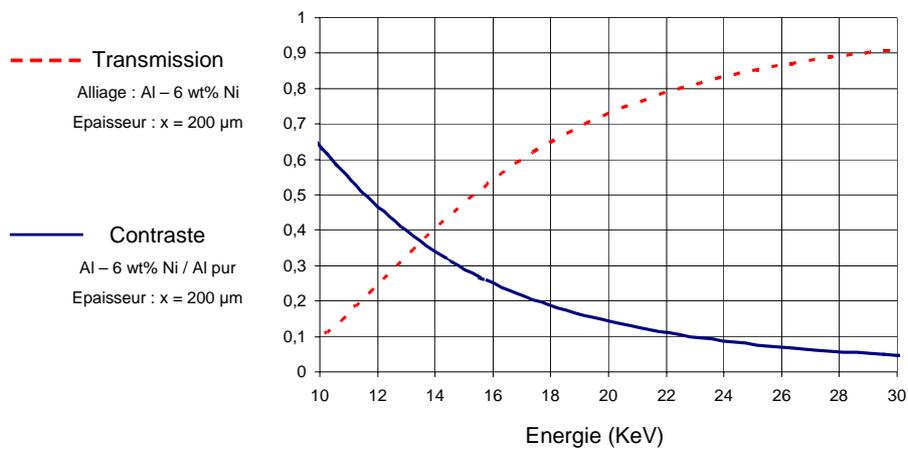


Figure II-8 : Valeurs calculées du coefficient de Transmission d'un alliage de Al – 6 wt % Ni et du contraste entre cet alliage et de l'aluminium pur de même épaisseur.

b) Radiographie en contraste de phase :

Quand on éloigne le détecteur de l'échantillon la propagation des fronts d'onde transforme la modulation de phase du faisceau incident en une modulation d'amplitude. Le contraste est produit par l'interférence entre les parties du front d'onde qui ont subi différentes modulation de phase (FigII-9).

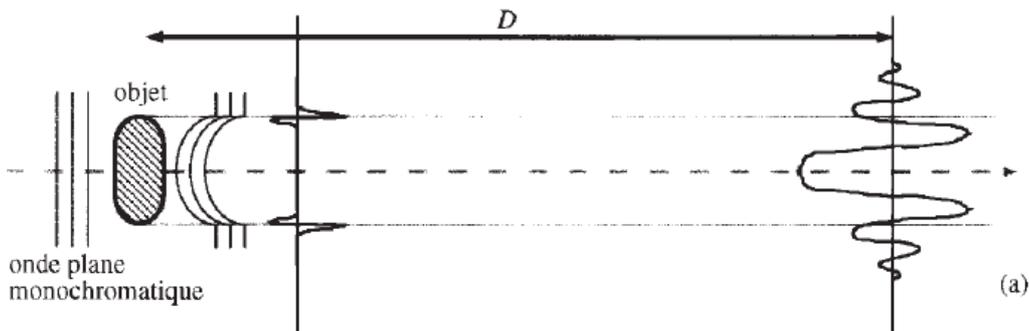


Figure II-9 : Variation spatiale de la phase à l'origine du contraste par diffraction de Fresnel.

La théorie de la diffraction montre que le contraste en un point du détecteur est principalement déterminé par la première zone de Fresnel autour de l'objet correspondant. Le rayon de cette zone est donnée par la relation $r_F = \sqrt{\lambda D}$ avec D la distance détecteur-échantillon [4]. On peut alors déterminer trois zones: en comparant le rayon r_F et la taille a de l'objet étudié :

- $r_F \ll a$, c'est le mode de détection des bords : chaque bord de l'objet est imagé indépendamment, mais on ne peut extraire la mesure de la phase locale.
- $r_F \approx a$, c'est le mode holographique : on peut détecter les bords et distinguer des franges d'interférence. L'image de l'objet sera déformée mais on pourra accéder à la phase (Figure II-10a).
- $r_F \gg a$, l'image obtenue est celle de la diffraction de Fraunhofer. Les franges d'interférence empêchent de distinguer la forme des bords (Fig.II-10b).

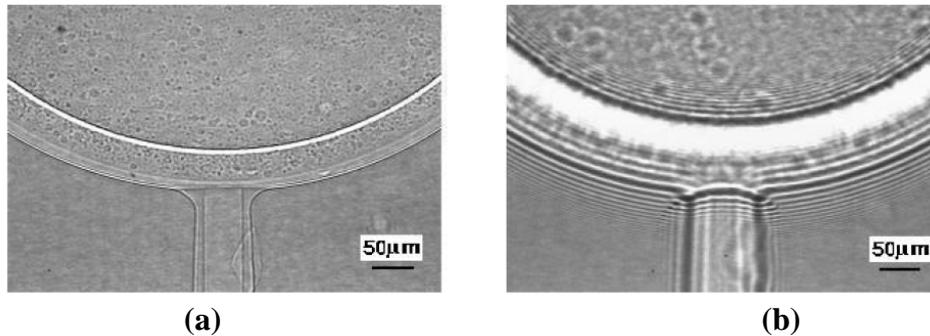


Figure II-10 : Images en radiographie de phase d'une sphère mince constituée de deux polymères dont l'absorption est négligeable à la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 0,7 \text{ \AA}$) : (a) régime holographique $D = 0,15 \text{ m}$, (b) diffraction de Fraunhofer $D = 3,08 \text{ m}$.

Il a été montré [5] que la distance D qui donne un contraste optimal pour un objet de taille a est telle que :

$$D \cong \frac{a^2}{2\lambda} \quad (\text{II.5})$$

Pour des microstructures de solidification dont la taille typique varie entre 10 et 100 μm , avec une longueur d'onde de 10^{-10} m , la distance source – détecteur varie entre 50 cm (pour les structures les plus petites) et 50 mètres (pour les structures les plus grosses) ! Dans nos expériences, la distance maximale entre l'échantillon et le détecteur est de 1 mètre et ceci explique pourquoi le contraste dans nos observations est essentiellement dû à l'absorption.

Néanmoins, la radiographie en contraste de phase se révèle très précieuse pour l'étude de matériaux ayant une petite absorption pour les rayons X durs, mais montrant des variations

de longueur de chemin optique appréciables. Ces variations peuvent être déterminées à partir de δ : la différence de phase $\Delta\phi$ associée à l'objet que l'on veut étudier pour une épaisseur x est proportionnelle à la différence $\Delta\delta$ entre la valeur de δ pour le milieu que l'entoure (la matrice) et pour l'objet lui-même. Cette différence de phase est donnée par la relation :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \cdot \Delta\delta \quad (\text{II.6})$$

Le contraste minimum détectable en radiographie de phase est estimé être de l'ordre de 5 % correspondant à 0.05 rad de modulation de phase [5]. La radiographie de phase est donc bien adaptée pour l'observation d'hétérogénéités dans le volume de l'échantillon, s'il existe une différence de densité électronique et de masse par rapport à la matrice qui les entoure.

II.2-2 Topographie aux rayons X avec rayonnement synchrotron

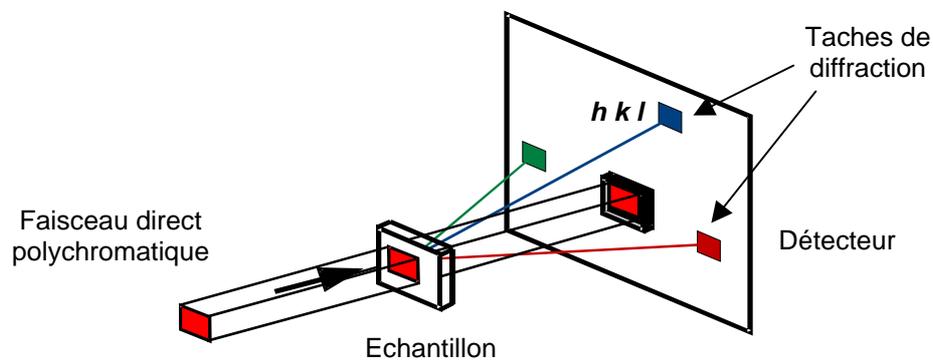
La topographie par diffraction de rayons X est une technique d'imagerie non destructive, qui permet la caractérisation des défauts et des déformations à longue distance dans des monocristaux de taille millimétriques ou plus [6]. C'est une méthode d'investigation de volume, basée sur la diffraction : le faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ est diffracté par les plans réticulaires du monocristal étudié suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_B) = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

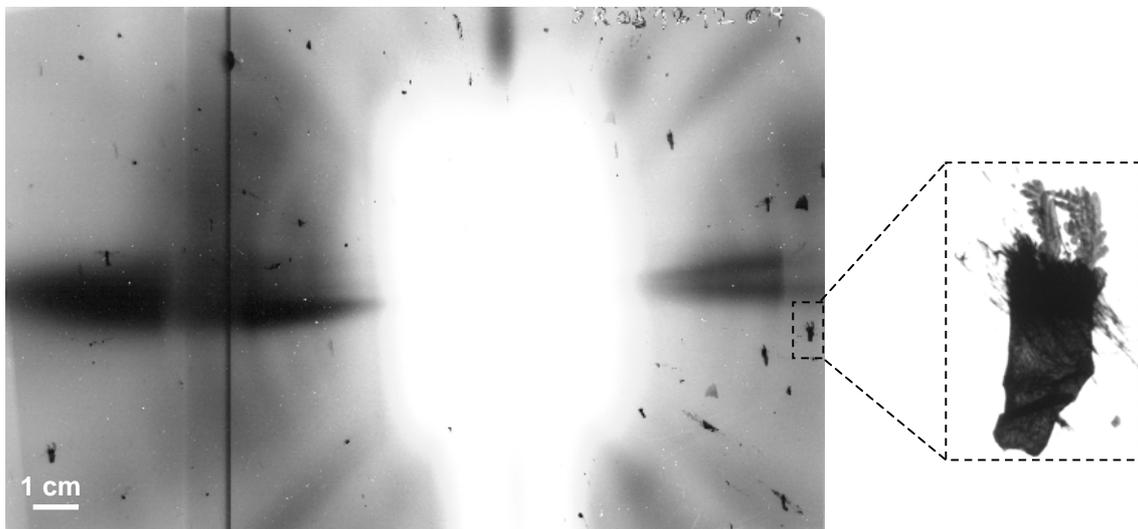
où d_{hkl} est la distance entre les plans (hkl) du réseau cristallin, θ_B (nommé angle de Bragg) est l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires et n un nombre entier (ordre de réflexion). La différence de pouvoir diffractant entre le cristal parfait et les régions distordues par la présence de défauts est à l'origine de la formation de contrastes.

Comparée à la microscopie électronique, elle est caractérisée par une plus basse résolution spatiale (micronique) mais a une sensibilité plus élevée aux faibles déformations ($< \approx 10^{-7}$). Elle permet donc d'imager le champ de déformation à longue distance de défauts individuels. Le grand volume d'observation (quelques $\text{cm}^2 \times 0.1 \text{ cm}$) rend cette technique particulièrement adaptée à l'étude des effets mécaniques présents dans l'échantillon et mis en jeu lors de la solidification dirigée d'alliages métalliques.

Grâce aux caractéristiques des sources synchrotron, il est possible d'utiliser la technique de **topographie aux rayons X en faisceau blanc** (SWBXRT : Synchrotron White Beam X-Ray Topography). Cette technique permet de caractériser en une seule exposition le cristal en fournissant un diagramme de Laue constitué de plusieurs taches de diffraction (Fig.II-12). Chaque tache de diffraction correspond à une image topographique et toutes les parties de l'échantillon sont imagées simultanément, chacune sélectionnant la longueur d'onde pour laquelle la loi de Bragg est vérifiée. En utilisant l'ensemble des taches du diagramme de diffraction, il est possible de spécifier entre autres l'orientation des échantillons et de caractériser les distorsions présentes dans le solide.



(a)



(b)

Figure II-12 : (a) Principe de la topographie aux rayons X en faisceau blanc. Chaque tache hkl sur le détecteur correspond à une topographie, (b) Exemple de topographie enregistrée lors de la solidification d'un alliage Al-3,5 % pds Ni montrant la croissance dendritique d'un grain.

La technique de topographie en faisceau blanc a cependant ses limites. Elle ne peut être utilisée qu'avec un nombre limité de grains (deux à trois) dans le solide sous peine de voir une superposition des taches de diffraction, rendant l'analyse très difficile. De plus, compte tenu de son faible pouvoir de résolution spatiale, elle nécessite des cristaux d'excellente qualité cristalline. Une densité de dislocations supérieure à 10^4 cm/cm³, rend une topographie difficilement exploitable. Cependant, cette technique se révèle particulièrement efficace pour estimer la qualité cristallographique d'un cristal : pour un cristal de très grande qualité (ne contenant quasiment pas de défauts c'est-à-dire jusqu'à 10 cm/cm³), des franges d'égale épaisseur (*franges de Pendellösung*) sont visibles en géométrie de Laue.

Contrairement à la microscopie électronique, la topographie aux rayons X a connu un développement relativement limité. L'une des principales raisons est certainement sa résolution spatiale plus faible. Une seconde raison est la difficulté d'interprétation des contrastes visibles en topographie. On peut distinguer différents types de contraste en topographie que l'on peut analyser en utilisant la théorie de la diffraction des rayons X :

a) Contraste d'orientation :

Le contraste d'orientation se produit lorsque des régions du cristal sont désorientées de façon à ne pas pouvoir diffracter en même temps que le reste du cristal, ou quand les faisceaux diffractés par ces régions ont des directions de propagation différentes dans l'espace. La désorientation peut être générée aussi bien par des contractions-dilatations que par des rotations du réseau cristallin.

Dans l'exemple de la [Fig.II-12a](#) pour un faisceau monochromatique, la région du milieu n'est pas en condition de diffraction, et donc ne produira pas d'image sur le détecteur. Si le faisceau incident est blanc et parallèle, on est dans le cas de la [Fig.II-12b](#), et l'image montrera des régions avec un déficit ou un surplus d'intensité enregistrée, qui correspondent aux contours des régions désorientées. Les contours qui donnent des faisceaux divergents amènent à un déficit d'intensité (contraste blanc, avec la convention habituelle des clichés pour rayons X), tandis qu'on aura une intensité supplémentaire (contraste noir) là où les faisceaux se superposent. La taille des régions montrant un gain ou une perte d'intensité dépend de l'angle de désorientation et de la distance échantillon-détecteur (D). Il est possible, en mesurant la taille de ces régions en fonction de D , d'évaluer la composante de la désorientation, le long du contour, dans le plan d'incidence.

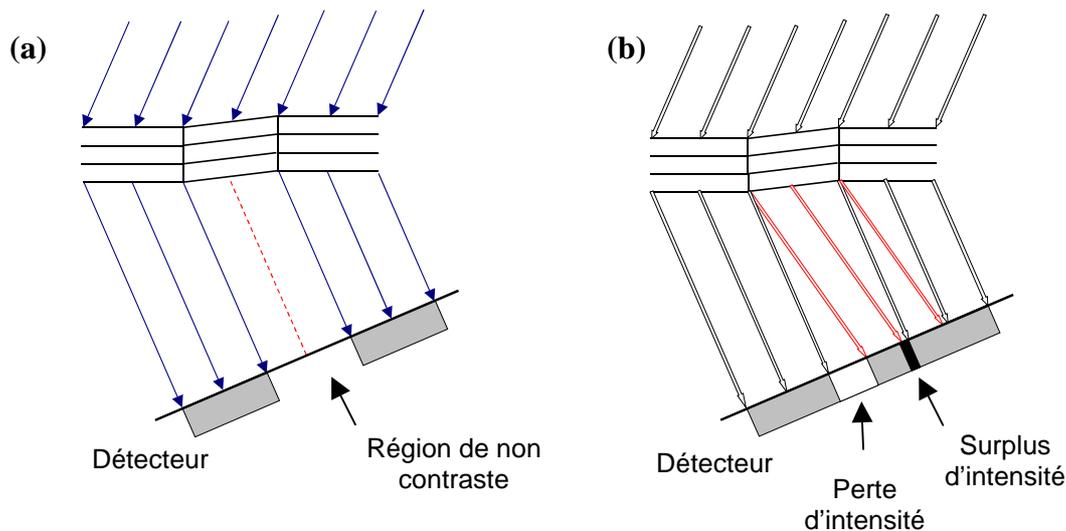


Figure II-12 : Diagramme montrant l'origine du contraste d'orientation pour (a) un faisceau monochromatique faiblement divergent et (b) un faisceau blanc et parallèle.

b) Contraste d'extinction :

Ce contraste provient de la modification des conditions de diffraction dans des zones déformées autour d'un défaut cristallin comme une dislocation. Pour s'assurer d'une interprétation complète et correcte de la topographie en transmission, il faut faire appel à la **théorie dynamique** qui tient compte de la re-diffraction dans le matériau. Par la théorie dynamique, on montre que le contraste dans une image de topographie X dépend autant de l'absorption que de la diffraction du rayonnement par le cristal. La théorie dynamique suppose qu'une onde plane incidente X excite dans le cristal deux champs d'onde (approximation à deux ondes). Pour chaque champ d'ondes, l'énergie se propage suivant un rayon AR situé à l'intérieur du triangle de Borrmann, défini par le rayon transmis et le rayon de diffraction de Bragg (Fig.II-13). A la sortie du cristal, chaque champ d'onde se décompose en 2 ondes planes progressives se propageant l'une dans la direction d'incidence, l'autre dans la direction de diffraction. Ces deux champs d'onde interfèrent et sont absorbés différemment par le cristal. L'un subit une absorption normale alors que l'autre subit une absorption anormalement faible : c'est **l'absorption anormale ou effet Borrmann**.

Il existe trois types de contraste dits d'extinction suivant la valeur de μx (μ coefficient d'absorption linéaire du cristal et x l'épaisseur du cristal). Pour simplifier les explications, je vais maintenant discuter des contrastes d'extinction induits par une dislocation.

- Considérons un faisceau incident très étroit, faiblement divergent et rencontrant un cristal en position de Bragg. Du fait de sa divergence, une partie du faisceau n'est pas

diffraquée et se propage suivant la direction d'incidence. Dans la zone déformée par la dislocation, certains rayons de ce faisceau transmis satisfont à la condition de Bragg, ils sont donc diffractés et traversent le cristal parfait dans la direction de diffraction, subissant une absorption normale. Pour des épaisseurs faibles, il en résulte une augmentation de l'intensité diffractée par la matrice parfaite: c'est l'**image directe**, ou image cinématique (1 sur la Fig.II-13). Elle est prépondérante dans des conditions d'absorption faible (μx petit devant 1). Dans le cas d'une dislocation, celle-ci apparaîtra en noir sur fond blanc.

- Prenons maintenant un des deux champs d'onde excités par le faisceau incident. Au voisinage de la dislocation, ce champ se décompose en 2 ondes progressives suivant les directions d'incidence et de diffraction. Lorsque ces 2 ondes se propagent dans le cristal parfait, elles vont elles-mêmes exciter de nouveau champ d'ondes qui se propagent dans une direction RR' . La dislocation provoque donc une baisse de l'intensité transmise suivant AR et laisse une ombre sur la topographie. L'image est alors dite **image dynamique** (3 sur la Fig.II-13). La dislocation a un effet d'écran sur la propagation des champs d'onde et va apparaître avec une intensité plus faible (contraste blanc) par rapport à la matrice parfaite. Le contraste d'une image dynamique est donc inversé par rapport au contraste d'une image directe. Dans des conditions d'absorption modérée (μx voisin de 1), l'image d'une dislocation est constituée d'une ligne sombre (image directe) bordée par une ligne claire (image dynamique). Quand l'absorption est très forte (μx grand devant 1), l'image dynamique reste la seule visible.
- Dans certain cas, on peut distinguer l'*image intermédiaire* (2 sur la Fig.II-13) qui est provoquée par les interférences entre les champs d'ondes excités au voisinage d'une dislocation et ceux qui s'établissent dans le cristal parfait.

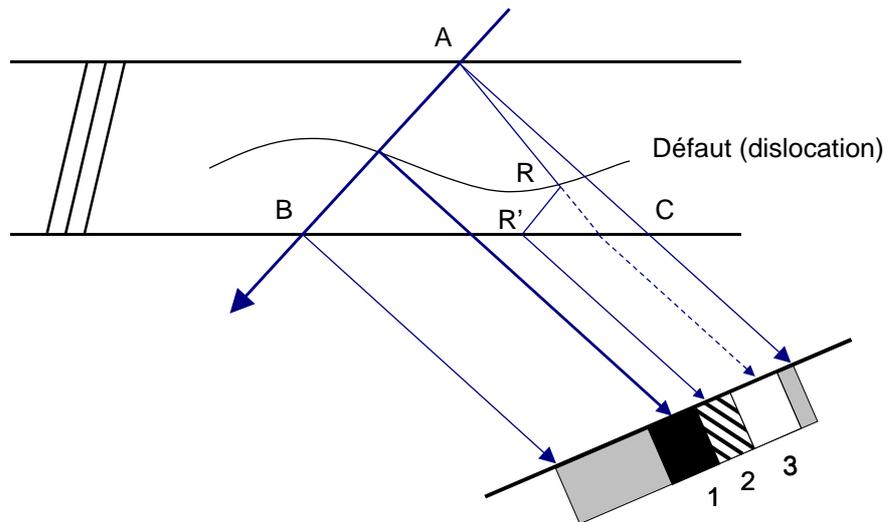


Figure II-13 Mécanisme de formation des images directes (1), dynamique (3) et intermédiaire (2) dans un cristal contenant un défaut ayant un gradient de déformation important.

c) Contraste dû au facteur de structure :

Un autre mécanisme de formation du contraste est lié au facteur de structure et ne met pas en cause la perfection cristalline. Ainsi des régions qui n'ont pas le même facteur de structure diffracteront avec une intensité différente. Un exemple de ce type de contraste est donné par la visualisation de régions connectées entre elles par un élément de symétrie telles qu'une faute d'empilement ou une macle.

II.2-3 Micro-tomographie aux rayons X avec rayonnement synchrotron

La micro-tomographie est une technique très puissante pour obtenir des informations quantitatives sur la distribution en trois dimensions (3D) d'objets visibles par radiographie X [7]. Grâce aux propriétés de la source ESRF il est possible d'étudier, sans les couper, des échantillons assez épais (l'épaisseur maximale étant limitée par l'absorption du matériau et par le temps d'enregistrement des images), avec une résolution spatiale jusqu'à 1 μm (limitée par le détecteur et le temps d'enregistrement des images). Le temps d'enregistrement des images étant un point clé de la micro-tomographie, le rayonnement synchrotron est absolument nécessaire pour cette technique.

Cette technique consiste à reconstruire un objet à partir des projections pour plusieurs orientations de l'échantillon par rapport au faisceau incident (Fig.II-14). L'échantillon est

tourné dans le faisceau incident, et pour chaque position angulaire ω (entre 0° et 180°) on enregistre une radiographie (par absorption ou contraste de phase suivant la position du détecteur) sur un détecteur CCD relié à un système d'acquisition de données.

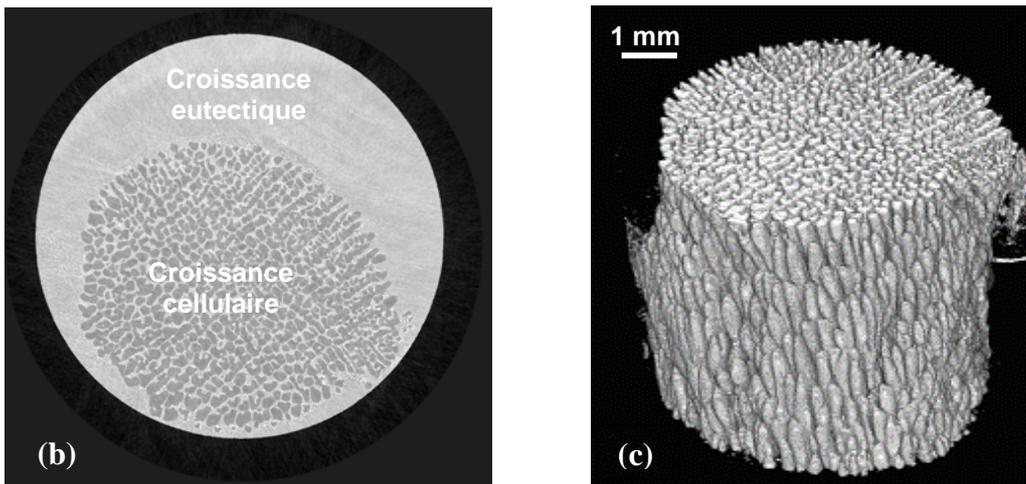
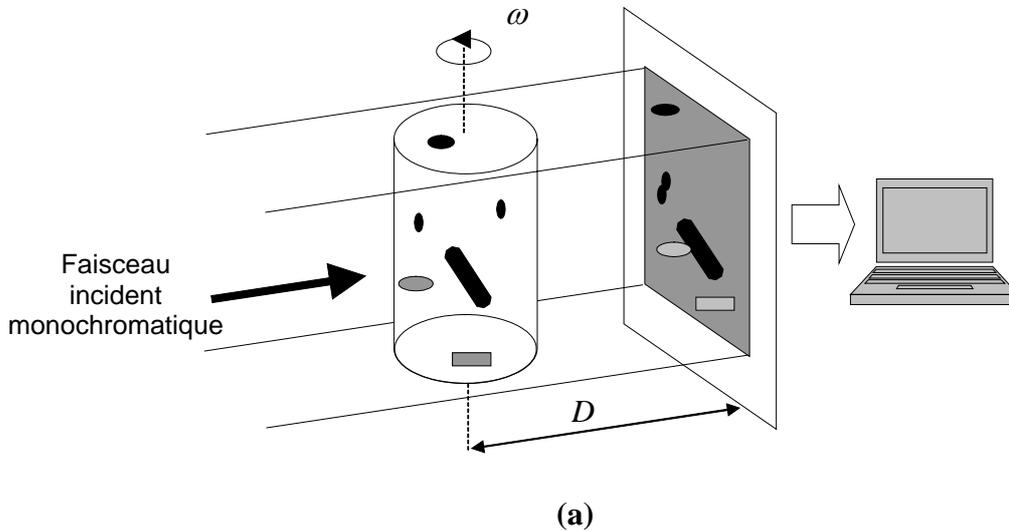


Figure II-14 : (a) Dispositif expérimental pour la micro-tomographie en absorption et en contraste de phase. (b) Coupe transverse reconstruite montrant toute une section de l'échantillon, (c) Tomographie d'un échantillon Al – 3,5 % pds Ni solidifié à $V = 0,7 \mu\text{m/s}$ et $G = 30 \text{ K/cm}$ (le liseré eutectique a été enlevé par traitement d'image pour ne montrer que la partie de croissance cellulaire).

Le nombre de projections nécessaires dépend de la taille de l'échantillon et de la résolution du détecteur choisi. Elles sont ensuite traitées par un programme de reconstruction en 3D, basé sur un algorithme de calcul appelé « *back projection* ». Cet algorithme a été mis au point pour la tomographie en absorption [8], mais il a été démontré qu'il est encore applicable aux images en contraste de phase avec de bons résultats, si on reste dans le mode de détection des bords [9].

Au cours de ma thèse, nous avons testé cette technique d'imagerie à l'ESRF sur un échantillon cylindrique d'Al – 3,5 % pds Ni de 8 mm de diamètre, de longueur 30 mm. Cet échantillon avait été solidifié à $V = 0,7 \mu\text{m/s}$ et avec un gradient G de 30 K/cm dans le dispositif Bridgman du laboratoire L2MP. L'acquisition et la reconstruction des projections ont été effectuées par Mme Elodie Boller de l'ESRF.

La Fig.II-14b montre une section transverse de l'échantillon sur laquelle on distingue la zone de croissance cellulaire, entourée d'une zone grisée correspondant à la zone de croissance eutectique. Une image 3D d'une portion de la structure est montrée dans la Fig.II-14c (le liseré eutectique a été enlevé par traitement d'image pour ne montrer que la partie de croissance cellulaire). La résolution spatiale de cet essai est de $4,9 \mu\text{m}$, 1500 radiographies ont été nécessaires pour la reconstruction 3D.

II.3 EXPERIENCES DE SOLIDIFICATIONS DIRIGÉES A L'ESRF

II.3-1 Alliages utilisés

Dans le cadre de l'étude de la croissance d'alliages métalliques par solidification, une des difficultés majeures est la visualisation *in situ* et en temps réel de l'interface solide – liquide. L'utilisation **d'alliages organiques transparents à la lumière visible** a permis de simuler la solidification des métaux et de vérifier les théories de croissance avec succès [10], mais l'analogie n'est pas parfaite à cause de la différence de propriétés physiques entre ces deux types d'alliages, en particulier la faible conductivité thermique des alliages organiques. Les techniques de **trempe**, **décantation** ou de **démarcation de l'interface par marquage Peltier** [11] suivies d'un traitement métallographique mécanique ou chimique sont des procédures classiques pour l'analyse des systèmes métalliques, mais elles ne permettent d'obtenir qu'une image figée de la microstructure de solidification. De plus, ces techniques *post-mortem* doivent prendre en compte des phénomènes postérieurs à la croissance tels que le mûrissement des structures à l'état solide, ce qui rend les interprétations encore plus difficiles.

L'objectif de cette thèse est de montrer que **l'observation *in situ* et en temps réel de l'interface solide – liquide d'alliages métalliques par radiographie et topographie X** est possible grâce aux sources de rayonnement synchrotron de 3^{ème} génération. Les résultats que nous avons obtenus montrent le fort potentiel de ces techniques pour réaliser des observations inédites dans le domaine de la solidification. Un grand nombre d'expériences ont été réalisées au cours de ma thèse, sur différents types d'alliages possédant des intérêts différents. Dans le

cadre de ce manuscrit, je me limiterai aux alliages pour lesquels une étude systématique d'un problème physique a été réalisée. L'origine de ces alliages est indiquée dans le [Tableau II- 2](#).

Dans ce chapitre, seule la partie expérimentale sera décrite et les résultats scientifiques proprement dits seront présentés dans les chapitres suivants. Les principales thématiques que j'ai abordées au cours de ma thèse sont:

- Croissance colonnaire dendritique d'Al – 3,5 % pds Ni sans affinant
- Transition colonnaire – Equiaxe d'Al – 3,5 % pds Ni avec affinant (0,5 % pds AlTi₅B)
- Croissance de Quasicritaux (Al-Pd-Mn)

Parmi les autres alliages métalliques que nous avons testés, je citerai :

- Al – 18 % pds Mn, qui est un quasicristal et dont la croissance péritectique pouvait être intéressante à analyser,
- La phase β -Al₃Mg₂, qui est un composé à grande maille (plus de 1 000 atomes par cluster) et qui a été étudié dans le cadre d'un projet européen CMA (Complex Metallic Alloys)
- Al – 7 % pds Si, qui est l'alliage binaire servant de base à de nombreux alliages multicomposants (AlSiMg, AlSiCu...) utilisés dans l'industrie notamment pour leur bonne moulabilité (faible retrait à la solidification).

II.3-2 Elaboration et intégration des échantillons

La première phase des expériences ESRF est réalisée au laboratoire L2MP et consiste en l'élaboration des échantillons. Cette étape est cruciale non seulement pour l'obtention d'images radiographiques et topographiques de bonne qualité, mais aussi pour assurer de bonnes conditions de solidification. Pour cela, il faut d'abord que l'épaisseur des échantillons n'excède pas quelques centaines de micromètres, ce qui permet de limiter (sans éliminer) la convection dans la phase liquide et également d'éviter les éventuels phénomènes de superposition de plusieurs couches de microstructure qui peuvent rendre une radiographie inexploitable. De plus, au cours de cette phase de préparation, nous avons cherché à introduire le moins possible de contraintes mécaniques, ce qui peut s'avérer utile pour la topographie. Le protocole de préparation est le suivant :

➤ **Découpe mécanique :**

Les échantillons sont fabriqués à partir de lingots cylindriques ou rectangulaires. Ces lingots sont d'abord débités à l'aide d'une scie à fil diamanté (ESCIL, type W3242). en lames « épaisses » de longueur > 40 mm, largeur > 6 mm et épaisseur \approx 500 μ m. Cette opération qui se révèle très simple sur les échantillons Al-Ni n'est malheureusement pas

applicable sur les quasicristaux, ceux-ci étant trop fragiles. Il faut alors effectuer une découpe grossière pour obtenir des échantillons très épais (3 à 4 millimètres) et passer plus de temps sur l'étape d'amincissement suivante.

➤ **Amincissement et polissage mécanique :**

Les lames sont ensuite collées à la cire sur un plot métallique, et amincies jusqu'à l'épaisseur désirée par un pré-polissage sur des feuilles de papier abrasif en carbure de silicium (de granulométrie 320, 500 et 1000 grain/cm²). On passe ensuite à un polissage plus fin (6 et 3 micromètres) des 2 faces à l'aide de pâtes diamantées (6 et 3 micromètres) déposées sur des draps circulaires.

➤ **Découpe par électroérosion [12]:**

Les échantillons ont une forme rectangulaire surmontée d'un triangle. La forme finale des échantillons (Fig.II-15) est obtenue en utilisant un appareil de découpage par électroérosion (MR « Metal Research Limited », type SERVOMET). La forme triangulaire a pour but de réduire le nombre de grains au début de la solidification ce qui est essentiel pour les observations par Topographie X (un trop grand nombre de grains peut entraîner la superposition de plusieurs taches de diffraction et compliquer l'interprétation des topographies).

La lame est placée au dessous d'une électrode de forme déterminée, dans un bain isolant de pétrole (diélectrique). Une tension électrique, supérieure à la tension de claquage du diélectrique, est appliquée entre les deux pièces métalliques, donnant ainsi naissance à une décharge électrique. Cette décharge est fortement concentrée dans un canal de petite section, et il en résulte des densités de courant très élevées, de l'ordre de 10⁶ A/cm². Ce courant entraîne un échauffement local des deux électrodes, et ensuite la fusion et vaporisation des matériaux des deux pièces conductrices. La succession d'étincelles finit par reproduire la forme de l'électrode. Cette technique est lente (quelques heures) mais permet d'effectuer une découpe très précise et introduit moins de contraintes dans l'échantillon qu'un procédé mécanique.

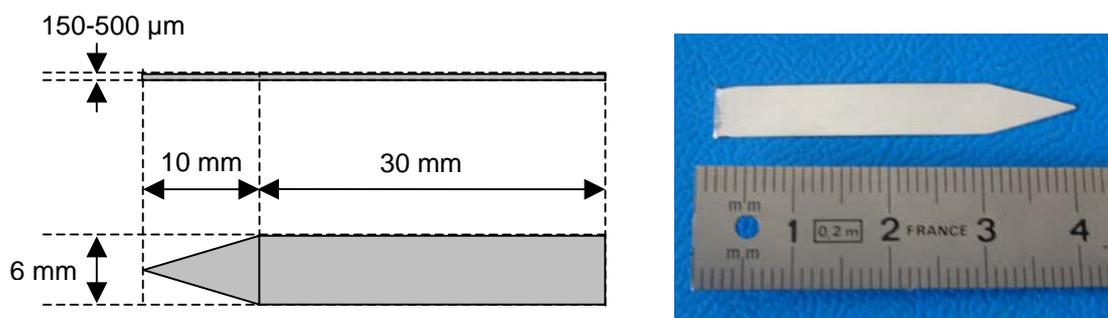


Figure II-15 : Forme et dimensions des échantillons après découpe à la scie à électroérosion.

➤ **Polissage électrolytique :**

La dernière étape de préparation est le polissage électrolytique. Pour des raisons de fragilité, nous n'avons pas pu réaliser cette opération dans le cas des quasicristaux qui sont donc restés « bruts » de polissage mécanique. En revanche, tous les échantillons d'Al-Ni ont subi ce traitement.

Le polissage électrolytique s'effectue avec un dispositif expérimental installé au laboratoire L2MP schématisé Fig.II.16. L'échantillon est placé au milieu d'une plaque d'aluminium en forme de U et raccordé à une source de courant continu. L'ensemble est plongé dans un liquide conducteur (électrolyte), maintenu à une température constante de 8°C par un cryoplongeur (marque HUBER). L'échantillon fait office d'anode et la plaque d'aluminium fait office de cathode. Il se produit un flux d'ions de l'anode à la cathode quand le courant continu est appliqué. Une dissolution anodique continue du métal a alors lieu. L'effet de polissage résulte du fait que la densité de courant est plus forte (par effet de pointe) au niveau des collines que des vallées de la surface.

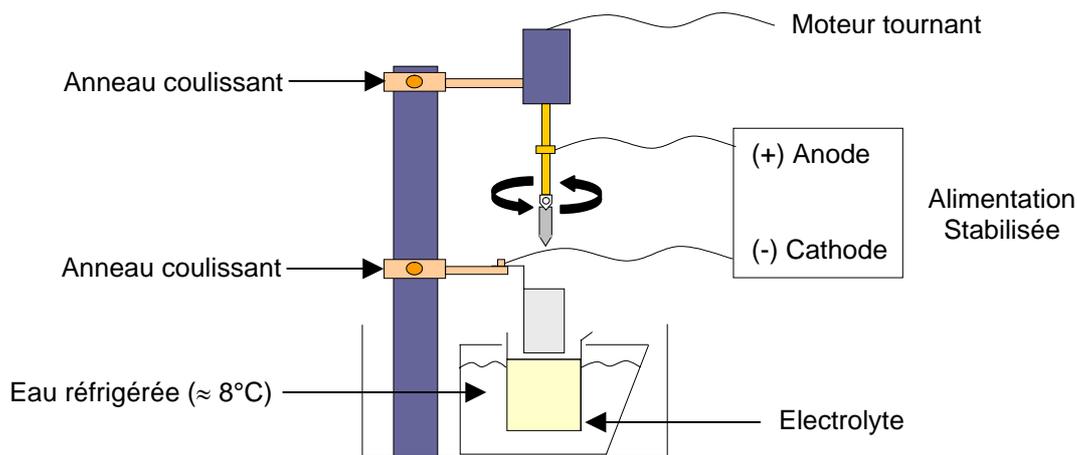


Figure II-16 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour effectuer le polissage électrolytique des échantillons.

De manière générale, l'électro-polissage permet d'éliminer les tensions internes ainsi que les aspérités superficielles (planage). Il faut souligner que toutes les rugosités de surface donneront naissance à des contrastes « parasites » par radiographie X, diminuant ainsi la qualité des images. Dans certaines conditions, il est possible de former par passivation un film d'oxyde mince et brillant (brillantage). La couche d'oxyde ainsi formée présente la particularité d'augmenter considérablement la résistance à la corrosion, et contrairement à la couche d'oxyde naturelle qui possède une structure cristalline, elle possède une structure

amorphe qui n'induit pas de réflexions parasites sur un diagramme de diffraction ou une topographie.

La réussite du polissage électrolytique dépend de nombreux paramètres (surface à polir, intensité du courant, tension appliquée, composition de l'électrolyte, temps de polissage...) et il n'est pas toujours possible d'obtenir l'effet de brillantage. Par exemple, les matériaux contenant différentes phases sont très difficiles à polir : l'existence d'hétérogénéités chimiques détermine la formation de micro-piles donnant lieu à une corrosion électrochimique qui révèle la microstructure, mais empêche la formation de la couche d'oxyde protectrice. Des résultats obtenus sur différents alliages métalliques sont résumés dans le [tableau II-2](#).

Alliage	Origine	Tension et courant	Observation
Al-3.5wt% Ni	Goodfellow	25 V / 1,92 A	Planage et brillantage
Al-3.5wt% Ni	Hydro Aluminium Deutschland GmbH	25 V / 1,92 A	Planage et brillantage
Aluminium	Non connue	6 V / 0,25 A	Planage et brillantage
Al-0.73wt% Cu	Non connue	5,5 V / 0,16 A	Planage et brillantage
Al-18wt% Mn	Goodfellow	10 V / 0,15 A	Révélation de la microstructure
β -Al ₃ Mg ₂	Jülich (Allemagne)	6 V / 0,2 A	Planage et brillantage

Tableau II-2 : Effet du polissage électrolytique sur différents alliages métalliques avec l'électrolyte PRESI polisec D11.

➤ **Intégration des échantillons :**

Les échantillons mis en forme sont ensuite intégrés dans des creusets conçus pour minimiser les contraintes mécaniques induites par des parois rigides. Les creusets sont constitués d'une entretoise en papier graphite (Papyex) dans laquelle a été préalablement découpée la forme des échantillons, de deux parois souples en papier graphite (épaisseur = 200 μ m) et de deux diaphragmes en molybdène (Fig.II-17). Ces éléments sont maintenus ensemble par deux pinces en molybdène. Une fois assemblé, le creuset est vissé sur un pied en molybdène qui se fixe sur un socle à l'intérieur de l'enceinte à ultravide du dispositif expérimental.

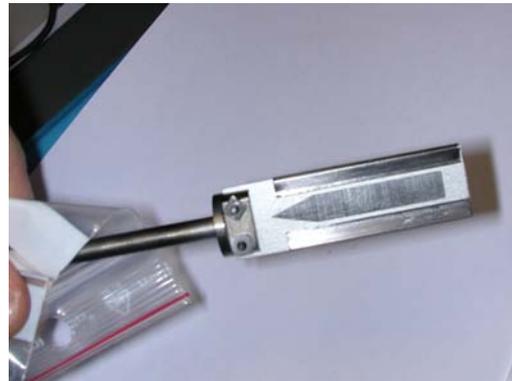
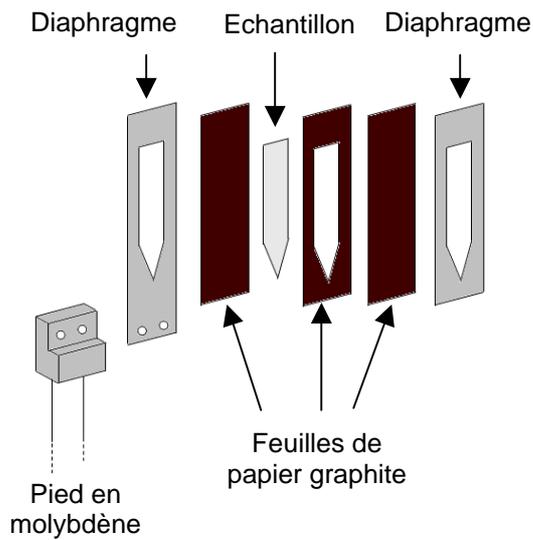


Figure II-17 : Schéma et photographie du creuset.

II.3-3 Dispositif de solidification dirigée de type Bridgman

Un dispositif expérimental a été conçu à l'ESRF en collaboration avec le CRMCMN (Marseille), dans le but d'effectuer des observations *in situ* et en temps réel de la solidification d'alliages métalliques. Ce dispositif comporte un four de type Bridgman dans une enceinte ultravide (Fig.II-18). Le four est composé de deux éléments chauffants avec résistance en carbone insérés dans du nitrure de bore. Ces éléments sont contrôlés indépendamment par deux régulateurs eurotherms 900 reliés à deux thermocouples de type K en contact avec le four. Il est ainsi possible d'appliquer un gradient de température G et de créer une interface solide-liquide dans l'échantillon observé. Des fenêtres aménagées sur les parois de l'enceinte ultra-vide et celle du four permettent aux rayons X incident d'illuminer l'échantillon et ensuite d'enregistrer le rayonnement transmis sur les détecteurs placés à l'extérieur de l'enceinte.

Le four et un carrousel sur lequel peuvent être stockés 3 échantillons sont installés à l'intérieur de l'enceinte ultravide (Fig.II-18). Le carrousel avec les échantillons peut se déplacer verticalement dans l'enceinte grâce à un moteur pas-à-pas. Le système de translation du carrousel est contrôlé par un fréquencemètre qui permet de régler la vitesse de déplacement de l'échantillon. Les deux fenêtres sont en aluminium: l'une placée face à la source assure l'entrée du faisceau incident et l'autre placée à l'opposé, plus large, permet aux faisceaux diffractés par le cristal de sortir de l'enceinte. L'ultravide est réalisé à l'aide de deux pompes à palette (pompe primaire et secondaire), de deux pompes turbo-moléculaires, deux unités de pompage ionique et un sublimateur de titane. L'enceinte UHV est posée sur un diffractomètre. Les fenêtres de l'enceinte et du four sont alignées avec le faisceau de rayons X.

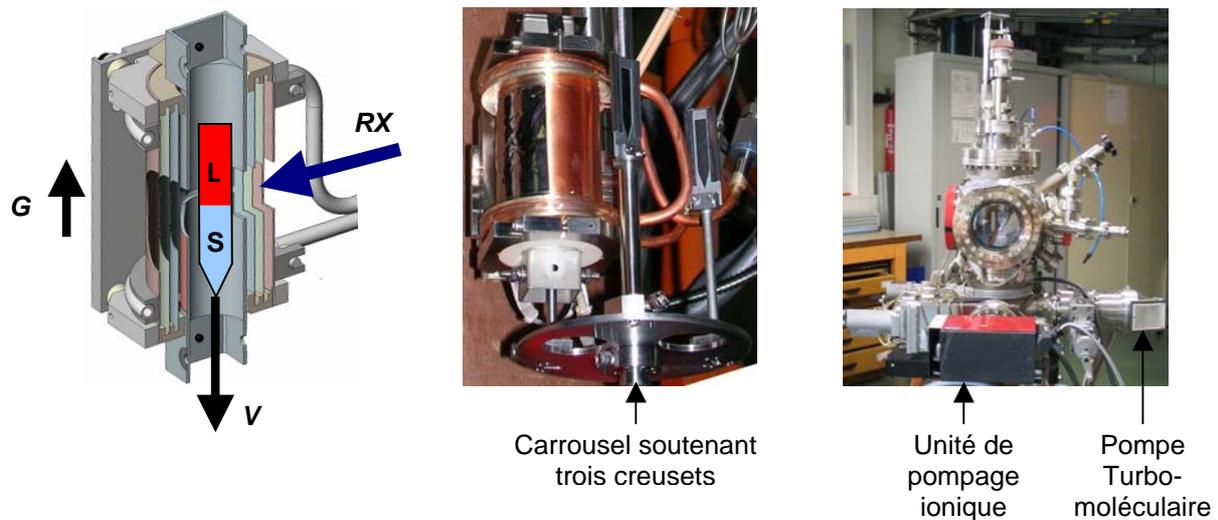


Figure II-18 : Schéma et photographies du four Bridgman et de l'enceinte ultravide.

II.3-4 Dispositifs d'imagerie X synchrotron

Pour les expériences de solidification dirigée présentées dans le cadre de cette thèse, deux configurations du dispositif expérimental peuvent être utilisées :

- une pour les observations uniquement en radiographie avec un faisceau incident monochromatique,
- une autre permettant d'effectuer alternativement de la radiographie et de la topographie avec un faisceau incident poly-chromatique.

a) Observation en radiographie X en faisceau monochromatique :

Dans cette configuration, le faisceau incident est monochromatique et illumine l'échantillon. Une caméra CCD est simplement installée derrière l'enceinte ultravide, du côté de la sortie du faisceau et les images enregistrées correspondent au signal transmis (Fig.II-19). Le rayonnement transmis traverse d'abord une optique avant d'être enregistré par un détecteur CCD développé par l'ESRF et nommé caméra *FReLoN* (Fast Read Out Low Noise), travaillant sur 14 bits.

Pour nos expériences nous avons utilisé une caméra **FReLoN 2048x2048 et l'optique 10 μm** afin d'obtenir le champ d'observation le plus grand possible. Le champ d'observation correspondant est une fenêtre de **15 x 15 mm^2** et le format des images est de 2048 x 2048 pixels pour une **résolution spatiale de $\approx 15 \mu\text{m}$** (7,46 μm par pixels) en mode « no binning » (Tableau II-3). Ce mode consiste à ajouter les valeurs de 4 pixels voisins (2 dans chaque

direction) pour obtenir une valeur unique. Cette opération réduit évidemment le nombre de pixel réel qui passe alors à 1024x1024. Le temps d'exposition dans nos expériences est un compromis pour obtenir un contraste optimum (longue durée d'exposition) mais en tenant compte du caractère dynamique des observations (exposition la plus brève possible pour suivre les modifications de la microstructure de solidification). **Des temps de pose variant entre 1 à 5 secondes** ont été utilisés suivant la vitesse de tirage appliquée. La Fig.II-19b montre un exemple d'image obtenue par Radiographie.

Du point de vue du volume des images, chaque expérience nécessite l'acquisition de plusieurs centaines d'images, chacune de taille voisine de 8 Mb (indépendamment de l'optique utilisée). A l'aide du logiciel « ImageJ », il est ensuite possible de créer des films à partir des images enregistrées, mettant alors en évidence toute la dynamique de la solidification dirigée.

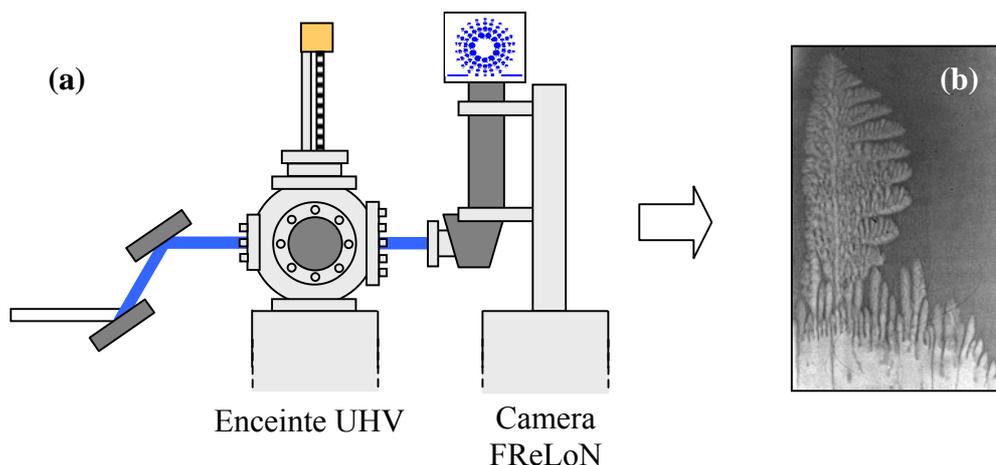


Figure II- 19: (a) Schéma du dispositif expérimental en mode radiographie et (b) exemple de radiographie enregistrée au cours de la solidification de l'alliage Al – 3,5 % pds Ni à une vitesse $V = 1 \mu\text{m/s}$.

Un point important à considérer en radiographie synchrotron est la charge thermique apportée par le rayonnement. Nous avons effectué quelques tests qui ont montré qu'aucune variation de température n'est détectée au niveau des thermocouples lors de l'arrêt ou la remise en place du rayonnement monochromatique X.

Soulignons enfin que certaines expériences test ont été réalisées avec une optique $2\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$, augmentant la résolution spatiale jusqu'à $0,7 \mu\text{m}$ mais réduisant le champ jusqu'à $1,43 \times 1,43 \text{ mm}^2$ (Tableau II-3). Dans ce cas, le nombre de photons reçus décroît très fortement, imposant alors des temps de pose très élevés pour obtenir un contraste suffisant. Ces temps de pose très élevés, typiquement 20 à 30 secondes, se révèlent alors incompatibles avec une étude dynamique de la solidification dirigée ce qui explique que nous n'avons pas

utilisé ces optiques dans les expériences décrites dans cette thèse. D'une manière générale, la radiographie X impose des compromis entre (Résolution spatiale ↔ Champ de vue) et (Résolution temporelle ↔ Contraste).

Optique	Champ de vue	Résolution spatiale	Temps de pose
10 μm	15,29 x 15,29 mm^2	7,46 μm	\approx 1-5 sec
2 μm	2,87 x 2,87 mm^2	1,40 μm	> 10 sec
1 μm	1,43 x 1,43 mm^2	0,70 μm	> 20 sec

Tableau II-3 : Caractéristiques de la radiographie X avec une caméra FReLoN 2048x2048, en mode « no binning »

b) Observation combinée radiographie – topographie en faisceau blanc :

L'utilisation du faisceau blanc (poly-chromatique) pour l'étude combinée radiographie/topographie pose le problème épineux de la charge thermique. Quelques mesures tests effectuées au cours de nos campagne d'expériences ont montré des variations de plus de 20 °C sur les thermocouples lors de l'arrêt du faisceau, entraînant alors une solidification non contrôlée des échantillons. Ce problème ne peut être évité qu'en réalisant des expériences en continu c'est-à-dire sans arrêt du faisceau et donc sans variation de la charge thermique.

➤ **Radiographie X :**

Dans le mode radiographie-topographie combinées, l'utilisation d'un faisceau incident poly-chromatique implique l'utilisation d'un obturateur placé après l'enceinte UHV et permettant d'obtenir un rayonnement monochromatique appelé « *post-specimen monochromator* » (Fig.II- 20a).

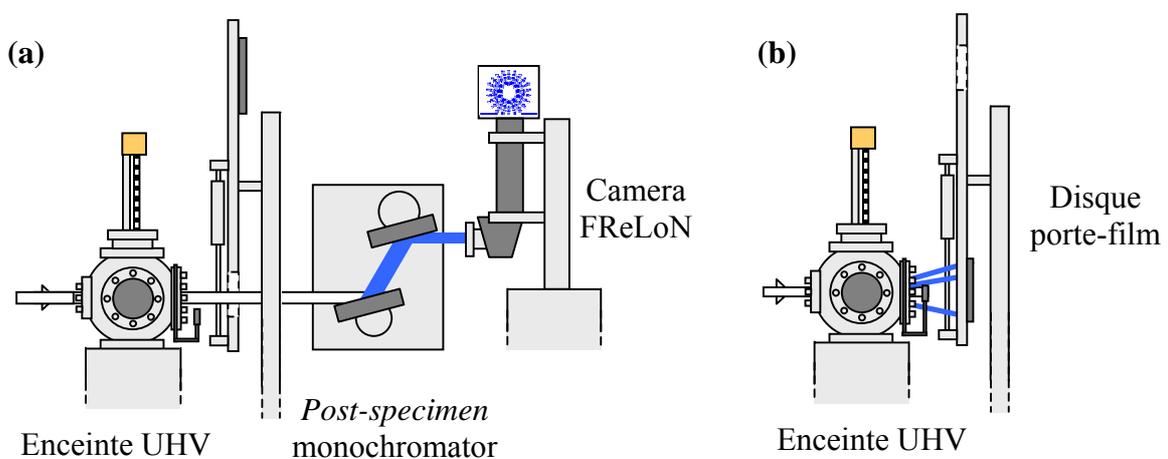


Figure II- 20: Schéma du dispositif expérimental en mode radiographie- topographie. (a) mode radiographie avec monochromateur après l'enceinte UHV et (b) mode topographie.

Le « post-specimen monochromator » est composé de deux cristaux de silicium (111). Les deux cristaux sont séparés d'une distance b et inclinés d'un angle α déterminé, de sorte que le faisceau rendu monochromatique sur la caméra CCD ait la longueur d'onde correcte pour observer les contrastes dus à l'absorption du faisceau par l'échantillon (Tableau II-4). L'angle α est déterminé à partir de la loi de Bragg en utilisant la distance inter-réticulaire $d_{111} = 3,138$ Angströms du silicium. La qualité des radiographies dans cette 2^{ème} configuration expérimentale est en général un peu moins bonne que dans la 1^{ère} configuration. Le signal collecté sur la caméra CCD est beaucoup moins intense ce qui impose d'effectuer des temps de pose 2 à 3 fois plus long pour visualiser le front de solidification. De plus, le champ de vision est légèrement réduit en hauteur avec cette configuration (≈ 1 cm contre 1,5 cm en mode faisceau monochromatique).

Alliages étudiés	Energie (keV)	b (mm)	α (degré)
Al – 3,5 % pds Ni	13,5	53,61	8,422
Al- Pd – Mn	24,0	30,38	4,726

Tableau II-4 : Valeurs de la distance b séparant les cristaux de silicium et de l'angle d'inclinaison des cristaux α dans le « post-specimen monochromator ».

➤ Topographie X en faisceau polychromatique :

Pour enregistrer les topographies en rayonnement blanc (larges taches du diagramme de diffraction), des films et/ou plaques photographiques haute résolution (de l'ordre du micron pour les plaques) sont disposés sur un disque dont la capacité maximale est de 7 films ou plaques (Fig.II- 21). Au cours d'une expérience de solidification, en se souvenant qu'il n'est pas possible d'interrompre le rayonnement synchrotron pour des raisons de charge thermique, le nombre maximal de topographies enregistrables est donc limité à 7. Le disque est placée derrière l'enceinte, le plus près possible de la fenêtre de sortie pour collecter le maximum d'angle solide du faisceau diffracté et donc le maximum de taches de diffraction.

La puissance du rayonnement synchrotron présente l'avantage de réduire considérablement le temps d'exposition des films ou des plaques nucléaires (PN), typiquement de l'ordre de la seconde. Toujours pour des raisons de charge thermique, le temps d'exposition des films ou PN ne peut être contrôlé qu'en sortie de l'enceinte UHV. Un obturateur appelé « *post-specimen shutter* » est installé devant la roue et permet de contrôler ce temps d'exposition. De plus, il est indispensable d'empêcher le faisceau direct non diffracté d'arriver sur le film ou la plaque nucléaire, sous peine de noircir complètement ces derniers. Le montage expérimental comporte donc un élément appelé « *beam-stopper* », installé sur la fenêtre de sortie de l'enceinte et dont le rôle est d'absorber tout le rayonnement du faisceau direct. Le « *beam-stopper* » est évidemment relevé quand l'observation se fait

uniquement en radiographie. Il est ainsi possible d'enregistrer alternativement une radiographie puis une topographie.

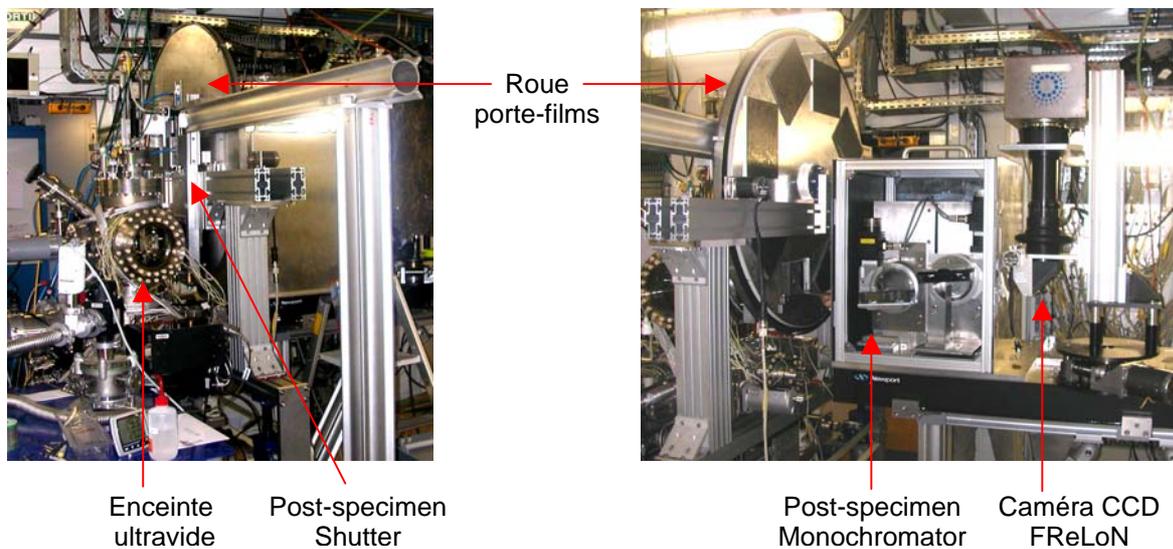


Figure II-21 : Photographies du dispositif expérimental dans la configuration radio/topo.

La figure II-22 montre un exemple d'images obtenues par radiographie et topographie de la **même microstructure de solidification**. La différence entre les informations apportées par chacune des deux techniques est alors clairement visible. La radiographie permet uniquement la visualisation sans déformation et en temps réel de la forme de la microstructure en cours de développement, alors que la topographie donne des renseignements sur la qualité cristalline et les défauts présents à l'intérieur même de ces microstructures, mais distordue suivant la direction de diffraction.

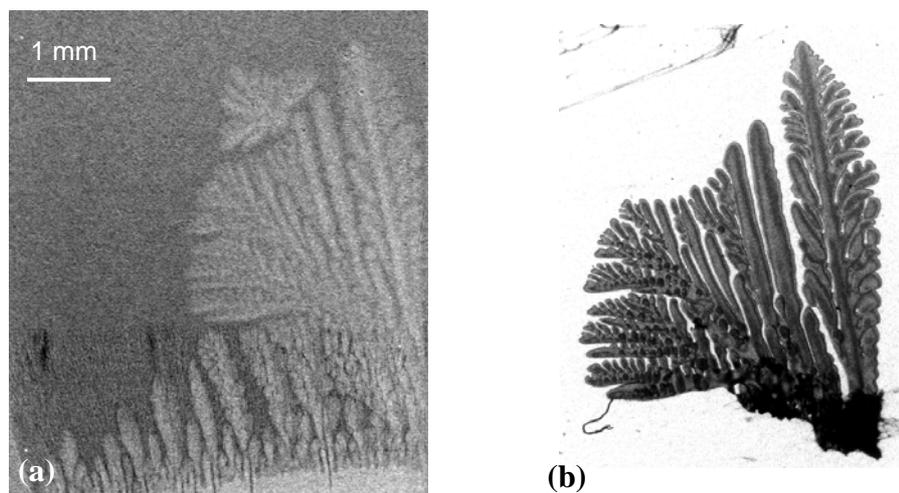


Figure II-22: (a) radiographie et (b) topographie correspondante d'une dendrite d'aluminium au cours de la solidification de l'alliage Al - 3,5 % pds Ni.

Références du chapitre II

1. J.P. Blewett, *Phys. Rev.* **69**, p87, 1946
2. R. Haensel, G. Bathow, E. Freytag, *J. Appl. Phys.* **37**, p3449, 1966
3. J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1997
4. P. Cloetens, R. Barrett, J. Baruchel, J.P. Guigay, M. Schlenker, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **29**, p133, 1996
5. P. Cloetens, *PhD Thesis*, Vrije Universiteit Brussel, Belgium, 1999
6. J-L Martin, A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romanes, 1998
7. L. Salvo et al, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) 273-286
8. G. T. Herman, in *Image reconstruction from projection*, Academic, New York 1980
9. P. Cloetens, M. Pateyron-Salomé, J.Y. Buffière, G. Peix, J. Baruchel, F. Peyrin, M. Schlenker, *J Appl. Phys.* **81**, p5878, 1997
10. M.E. Glicksman, R.J. Schaefer, A.J. Ayers, *Metall. Trans. A* **A7**, p431-438, 1976
11. Y. Dabo et al., *J. Crystal Growth* **216**, p483, 2000
12. D. Kremer, *Techniques de l'ingénieur, dossier BM7251*, (http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/usinage_par_electroerosion/BM7251)

CHAPITRE III

CROISSANCE COLONNAIRE DE L'ALLIAGE BINAIRE Al - 3,5% pds Ni

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des observations effectuées au cours d'expériences réalisées avec l'alliage binaire Al - 3,5 % pds Ni. Toutes les étapes ont été analysées, en partant de la phase de fusion de l'échantillon, puis la phase de stabilisation thermique et enfin la formation et l'évolution de la microstructure de solidification dirigée.

III.1 INTRODUCTION

Les expériences ont été réalisées sur des alliages Al – 3,5% pds Ni, dont le diagramme de phase est représenté sur la [Fig.III-1](#). Les principales caractéristiques physiques de l'alliage sont données dans le [tableau III-1](#). Les points importants à noter sont:

- Une limite de solubilité très basse du nickel dans l'aluminium ce qui correspond à un coefficient de partage très petit ($k = 8,7.10^{-3}$),
- La présence d'une composition eutectique $C_E = 5,7\%$ pds Ni à une température de 640°C , l'eutectique étant constitué d'une phase pratiquement pure d'aluminium avec un composé intermétallique Al_3Ni .

La croissance dirigée de cet alliage s'effectue dans des conditions stables d'un point de vue thermique (solidification dirigée vers le haut) et solutal ($k < 1$ et $\rho_{\text{Ni}} > \rho_{\text{Al}}$, le soluté plus lourd est rejeté). Par conséquent, les effets de la convection observée sur les échantillons solidifiés au sol sont forcément dus à une convection d'origine radiale. Enfin, un faible intervalle de solidification et une fraction eutectique élevée font que la morphologie des cristaux est figée à un stade précoce de croissance par incorporation dans l'eutectique, ce qui facilite leur étude dans le cas d'analyse *post-mortem* [1].

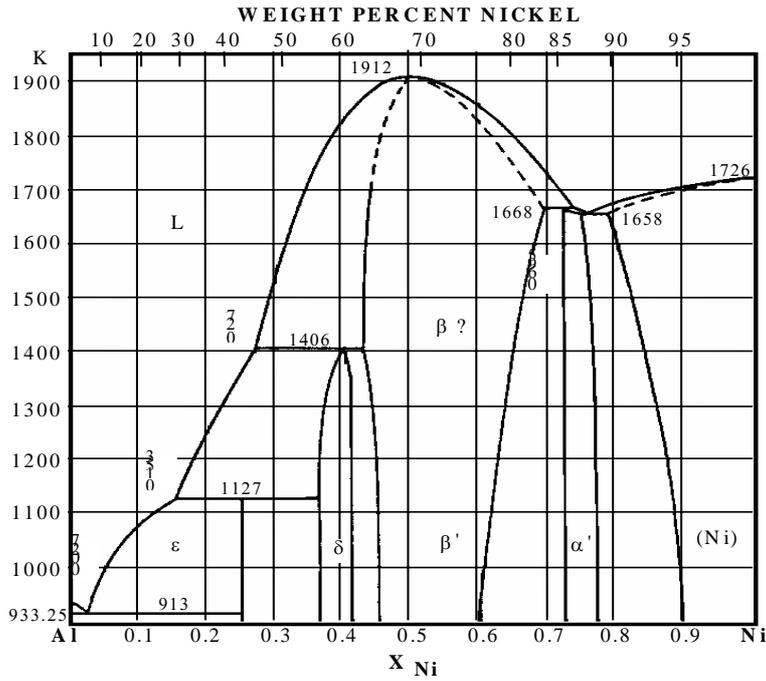


Figure III-1 : Diagramme de phase de l'alliage Al-Ni.

Température de fusion de l'aluminium	°C	T_M	660
Température eutectique	°C	T_E	639
Chaleur latente de fusion	J/kg	L	$380 - 400 \cdot 10^3$
Densité de l'aluminium (à $T_{M(Al)}$)	kg/m ³	ρ_{Al}	$2.380 \cdot 10^3$ (liquide) $2.550 \cdot 10^3$ (solide)
Densité du nickel (à $T_{M(Ni)}$)	kg/m ³	ρ_{Ni}	$7.180 \cdot 10^3$ (liquide)
Coefficient de partage		k	$8.7 \cdot 10^{-3}$ (Hansen) $4.1 \cdot 10^{-2}$ (Massalski)
Pente du liquidus	K/%pds	m	-3.51
Pente du solidus	K/%pds	m_S	-84.1
Diffusivité thermique du liquide	m ² /s	D_{th}	$3.6 \cdot 10^{-5}$ (at 1000 °C)
Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide	m ² /s	D_L	$2.2 \cdot 10^{-9}$ (at 1000 °C)
Capacité calorifique de l'aluminium	J/K.kg	C_P	1076 (at 400 °C) 1080 (at 900 °C)
Viscosité cinématique	m ² /s	ν	$4 \cdot 10^{-7}$ (at 1000 °C)
Viscosité dynamique	kg/m.s	η	$9.2 \cdot 10^{-4}$
Coefficient d'expansion thermique du liquide	K ⁻¹	α_L	1.10^{-4}
Coefficient d'expansion solutal dans le liquide	%pds ⁻¹	β_L	$7 \cdot 10^{-4}$
Conductivité thermique du liquide	W/m.K	K_L	94 - 107 (at 700 °C)
Conductivité thermique du solide	W/m.K	K_S	200 - 221 (at 600 °C)
Energie interfaciale	J/m ²	γ	0.158 - 0.263
Coefficient de Gibbs-Thomson	K.m	Γ	$1.44 - 2.4 \cdot 10^{-7}$
Paramètre d'anisotropie d'énergie de surface		ε	1.5%
Structure cristalline de l'aluminium		CFC	Cubique à faces centrées
Paramètre de maille de l'aluminium	Å	a_{Al}	4.049

Tableau III-1 Caractéristiques de l'alliage Al -3,5% pds Ni.

Rappelons également que cet alliage est également un bon candidat du point de vue radiographique : le nickel est un élément qui absorbe beaucoup plus les rayons X que l'aluminium. La différence de transmission entre le solide (aluminium pur) et le liquide (Al – 3,5% pds Ni) est suffisante pour obtenir des images avec un bon contraste pour une énergie du rayonnement de 13,5 keV.

III.2 FORMATION DE L'ETAT INITIAL : FUSION ET STABILISATION

Dans une expérience de solidification, la première étape consiste à fondre, partiellement ou totalement, l'échantillon solide. La seconde étape est la phase de stabilisation thermique durant laquelle l'ensemble expérimental est laissé immobile pendant une durée variable, de une à dix heures. Le but est d'obtenir des conditions stationnaires avant le début de la solidification des échantillons. Fusion et stabilisation déterminent l'état initial sur lequel débute la solidification. Il est donc naturel que cet état initial joue un rôle critique sur le transitoire initial puis sur la microstructure de croissance. Si on veut comprendre toute la genèse de la microstructure interfaciale, il est donc essentiel d'analyser ces étapes préliminaires [2].

III.2-1 Rappels sur le processus de TGZM

Après avoir procédé à la fusion, il est habituel dans une expérience de solidification dirigée de laisser l'ensemble expérimental atteindre un état d'équilibre thermique et chimique. La durée de cette phase de stabilisation est typiquement de l'ordre de une à plusieurs heures. Au cours de cette phase une microségrégation est induite dans l'échantillon par un processus appelé « Thermal Gradient Zone Melting » (TGZM) qui a été mis en évidence par Pfann [3].

Pour expliquer ce mécanisme, considérons le cas simple d'une goutte liquide riche en soluté incluse dans une matrice solide d'un solvant pur, le tout soumis à un gradient de température (Fig.III-2). Les parties opposées (chaude et froide) de cette goutte se trouvent à des températures et des concentrations différentes. Par conséquent, à l'intérieur du liquide, il va s'établir un flux de diffusion du soluté du bas vers le haut. La concentration de la partie froide de la goutte C_{L2} va donc décroître et, suivant le diagramme de phase, la température d'équilibre du liquide va croître. Ceci entraîne un phénomène de solidification de la partie froide du liquide et, simultanément, un processus de fusion de la partie chaude. Par ce mécanisme, la goutte riche en soluté va migrer vers les régions les plus chaudes. Le

phénomène de migration a lieu indépendamment de la forme de la zone liquide (goutte sphérique, canal cylindrique ou couche liquide) mais la vitesse de migration dépend de cette forme comme l'a montré W.A. Tiller [4]. En négligeant la diffusion dans le solide et les phénomènes de thermo-transport, l'expression de la vitesse moyenne de migration est :

$$V_{mig} = \frac{G_S D_L}{|m_L| C_L (1-k)} \quad (\text{III.1})$$

avec G_S le gradient de température dans la phase liquide qui est assimilé au gradient de température dans la phase solide dans le cas d'une goutte, D_L le coefficient de diffusion solutal dans la phase liquide, m_L la pente du liquidus, C_L la composition moyenne du liquide et k le coefficient de partage.

Dans nos expériences avec l'alliage Al – 3,5 % pds Ni, en prenant $C_L \approx C_E$, la composition eutectique à 5,7 % pds de Ni, $G_S \approx 30$ K/cm, $D_L \approx 2,2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, $m_L = -3.51$ K/%pds et $(1-k) \approx 1$, on obtient des vitesses de migration typiquement de l'ordre de 0,3 μm/s.

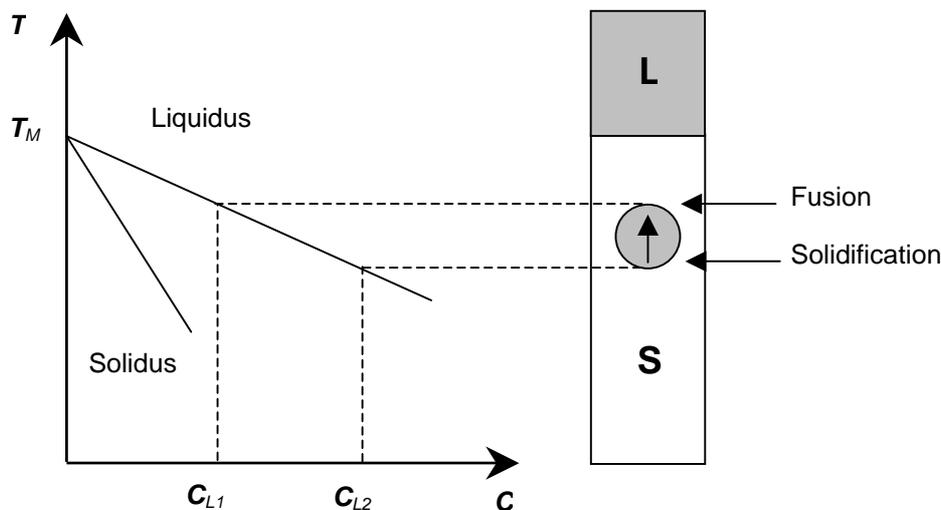


Figure III-2 : Mécanisme de migration d'une goutte liquide par TGZM (Thermal Gradient Zone Melting).

A partir de la vitesse moyenne de migration, nous pouvons estimer le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire (obtention d'une bande d'aluminium pur) en calculant le temps mis par une zone liquide situé juste à la température eutectique T_E pour arriver à la température du liquidus T_L :

$$t_{eq} \approx \frac{T_L - T_E}{G_S} \cdot \frac{1}{V_{mig}} \quad (\text{III.2})$$

Avec $(T_L - T_E) \approx 20$ K, $G_S \approx 20$ K/cm et $V_{mig} \approx 0,3 \cdot 10^{-4}$ cm/s, on obtient une valeur de l'ordre de 9 heures.

III.2-2 Etat initial avant fusion

La caractérisation de l'état initial des échantillons que nous utilisons dans nos expériences ESRF a déjà été effectuée dans le cadre de la thèse de Y. Dabo pour un alliage Al – 1,5 % pds Ni [5]. Les conclusions de son étude restent valables dans le cas de l'alliage Al – 3,5 % pds Ni. Le barreau initial est constitué d'une matrice d'aluminium contenant des inclusions ou précipités d' Al_3Ni (Fig.III-3a). L'origine de ces inclusions se trouve dans la phase d'élaboration de ces barreaux qui ont été obtenus par une croissance équiaxe à partir du bain fondu ce qui donne une structure à grains fins (Fig.III-3b). Au cours de cette solidification, la très faible limite de solubilité du nickel dans l'aluminium est responsable d'un rejet quasiment complet du nickel qui va se concentrer dans les joints de grain et entre les bras des dendrites avant de se solidifier à une composition proche de l'eutectique (Al + Al_3Ni), donnant naissance à ces inclusions.

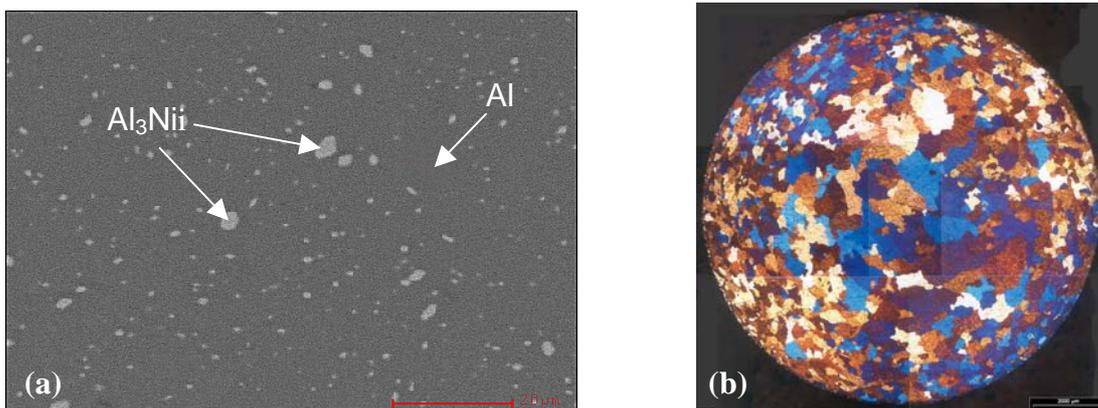


Figure III-3 : (a) Image du talon non fondu d'un échantillon d'Al - 1,5% pds Ni prise au microscope électronique à balayage, (b) Anodisation d'une coupe transverse révélant la structure de grain initiale d'un barreau cylindrique d'Al - 1,5 %pds Ni non fondu.

III.2-3 Résultats et discussion des expériences de fusion - stabilisation

Toutes les conclusions de Y. Dabo ont été obtenues par une analyse post-mortem des échantillons. Afin de mettre en évidence la dynamique de formation de l'état initial avant la solidification, nous avons effectué des expériences constituées d'une phase initiale de fusion, suivie d'une phase de stabilisation thermique de plusieurs heures.

a) Fusion et début de stabilisation :

Le réglage des températures des éléments chauffants se fait en 3 étapes. La température des deux éléments chauffants du four est d'abord augmentée de façon isotherme et sous vide poussé jusqu'à une température de l'ordre de 500°C. Dans un deuxième temps, la température des éléments chauffants est augmentée de façon différentielle, de sorte à obtenir le gradient de température désiré, entre 20 à 30 K/cm. Enfin, les températures des deux éléments chauffants sont lentement augmentées en parallèle jusqu'à l'observation en radiographie d'un changement de contraste dans la partie haute de l'échantillon (Fig.III- 4).

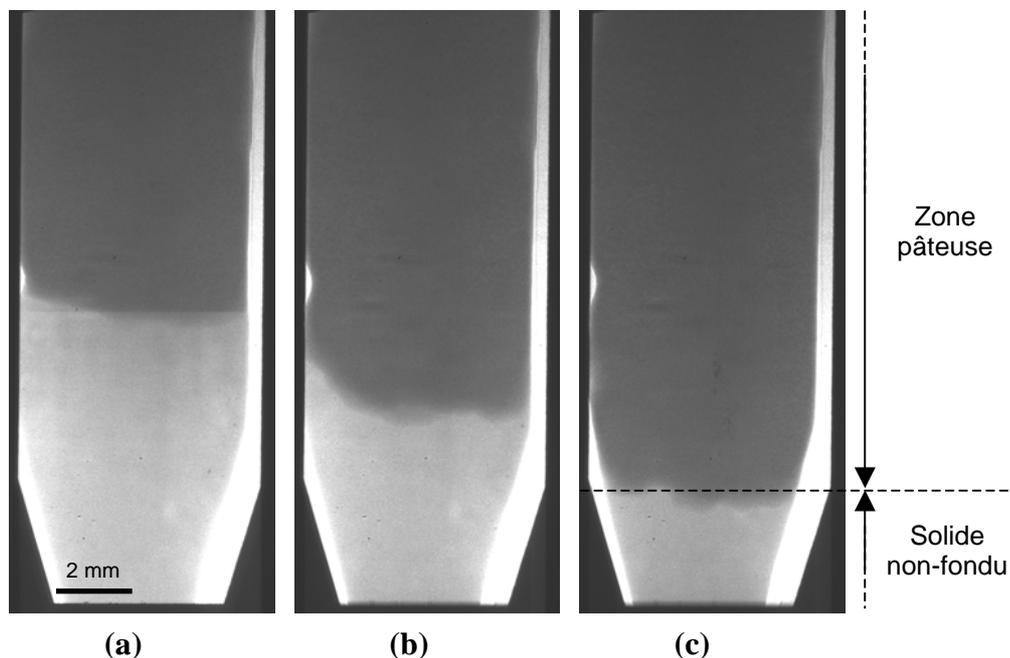


Figure III-4 : Radiographies enregistrées au cours de la phase de fusion. Le solide non-fondu apparaît en gris clair et la zone pâteuse plus épaisse apparaît en gris sombre.

(a) $t = t_0$ début de l'enregistrement, (b) $t = t_0 + 151s$, (c) $t = t_0 + 451s$.

Ce changement de contraste, qui est dû à l'épaississement de l'échantillon est le signe du début de la fusion de l'échantillon. En effet, la fusion de l'échantillon donne naissance à une zone pâteuse mi-solide mi-liquide, correspondant à l'intervalle de température situé entre la température du liquidus T_L et la température eutectique T_E (Fig.III- 5a). La zone de contact entre la partie claire (talon non fondu) et la zone foncée (bas de la zone pâteuse) dans la Fig.III-4 correspond donc à peu près à la température eutectique de l'alliage soit 640 °C. Cette zone pâteuse s'appuie sur les parois souples en graphite du creuset, ce qui entraîne un épaississement de l'échantillon dans la direction du rayonnement incident. Les rayons X sont plus absorbés par la partie partiellement fondue plus épaisse, qui apparaît alors en foncée sur l'image radiographique (Fig.III-4).

Un ultime réglage fin des éléments chauffant permet de positionner la zone pâteuse à l'altitude désirée dans le champ de la caméra. Il faut souligner que pendant cette phase de fusion, le mécanisme de TGZM est déjà actif. Néanmoins, il est encore très difficile de détecter ses effets sur les images de radiographies.

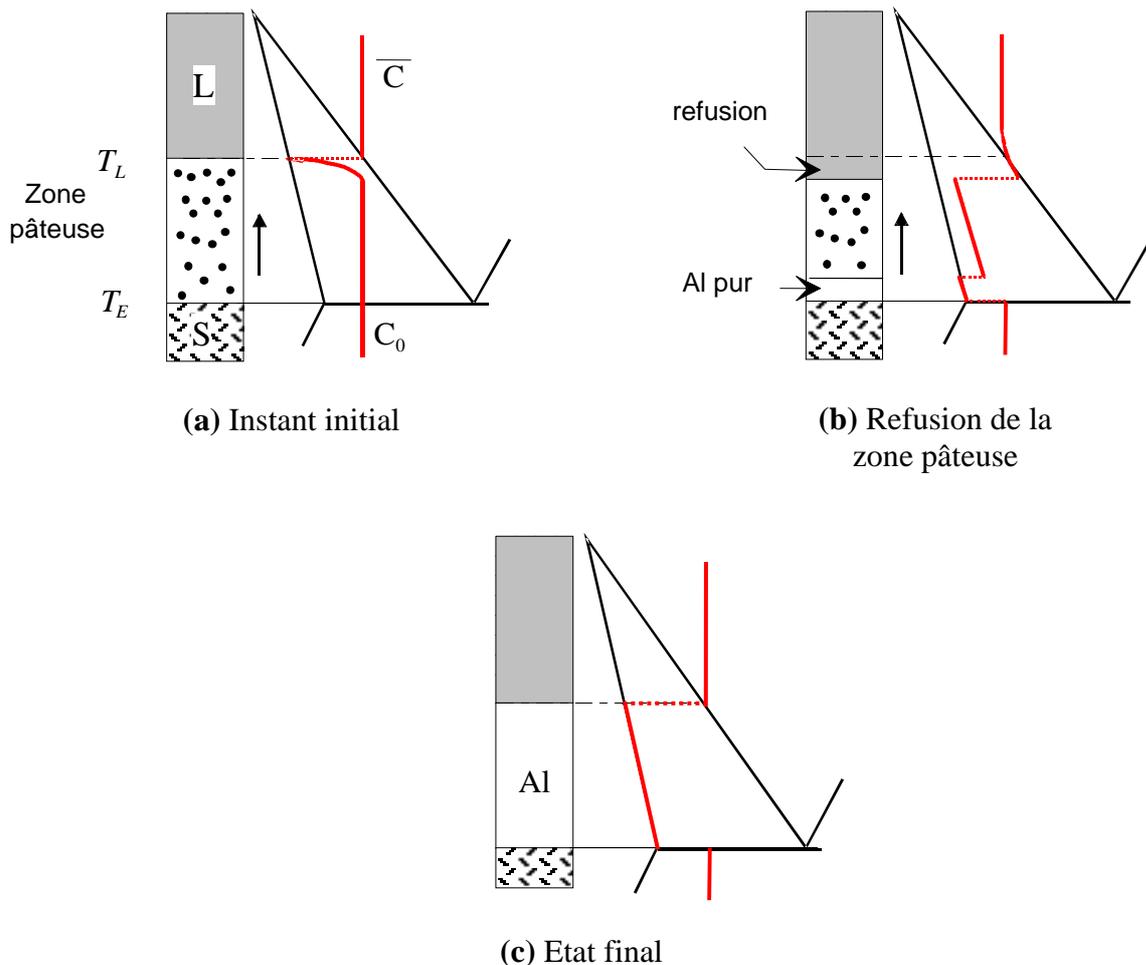


Figure III-5 : Evolution de la zone pâteuse au cours de la phase de stabilisation thermique.

Dans nos expériences, nous avons toujours observé une re-solidification non négligeable du bas de la zone pâteuse. Cette re-solidification se caractérise par la capture dans la phase eutectique d'une microstructure due au TGZM en cours de formation (Fig.III-6b et 6c). Une explication possible serait un phénomène d'« overshoot » des éléments chauffants, phénomène d'autant plus important que le volume des échantillons est petit. La température de l'échantillon atteindrait alors une valeur supérieure à la température qu'elle devrait avoir dans des conditions stationnaires. Après l'« overshoot », le retour à des valeurs plus faibles de température induirait cette re-solidification du bas de la zone pâteuse. Ensuite, le champ thermique dans l'échantillon continue de se stabiliser et l'interface séparant la zone pâteuse et la phase complètement liquide devient de plus en plus nette (Fig.III-6c).

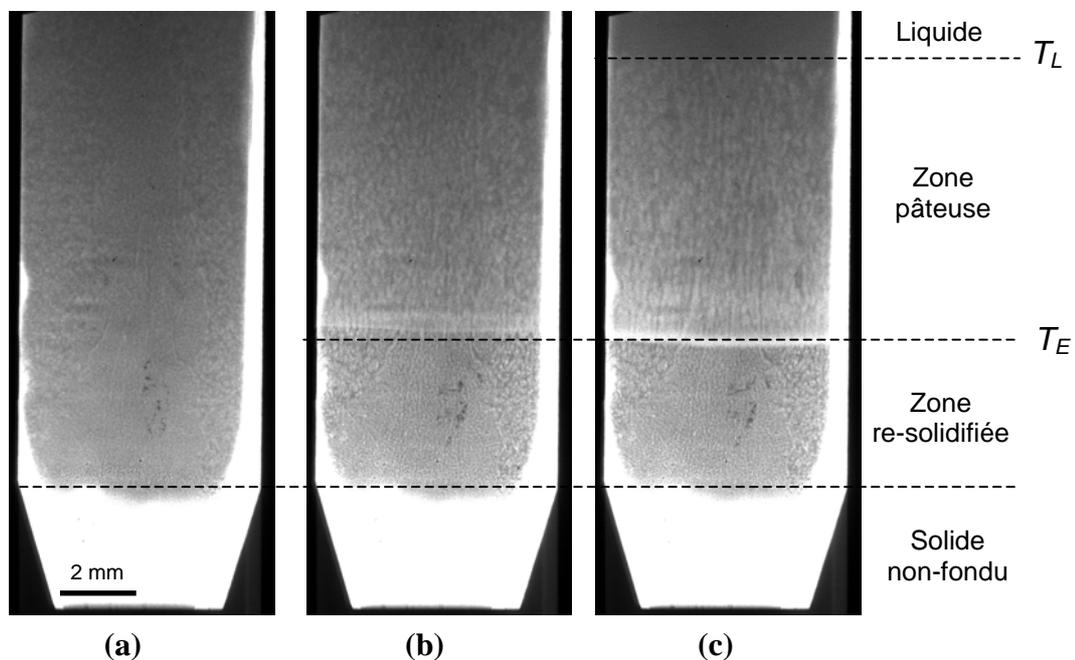


Figure III-6 : Phénomène de re-solidification de la partie basse de la zone pâteuse (le solide non fondu n'est pas visible car le contraste des images a été accentué pour visualiser la microstructure des zones re-solidifiée et pâteuse)
 (a) $t = t_0 + 1203s$, (b) $t = t_0 + 3608s$, (c) $t = t_0 + 8872s$.

b) Phase de stabilisation :

Le mécanisme de diffusion des inclusions liquides par TGZM prend toute son importance au cours de la phase de stabilisation. Les zones liquides vont progressivement se déplacer du bas vers le haut jusqu'à atteindre l'interface située à T_L et être rejetées dans la phase liquide, formant une couche limite dans la phase liquide en contact avec la zone pâteuse (Fig.III-5b). La zone pâteuse va ainsi progressivement se vider de ses inclusions riches en

nickel et se transformer en une bande constituée d'aluminium presque pur (Fig.III-5c et Fig.III-7c). Le temps nécessaire pour atteindre un état quasi-stationnaire tel que celui de la Fig.III-7 est de l'ordre de 10 heures ce qui est en bon accord avec l'estimation de 9 heures, déduite à partir de la vitesse moyenne de migration.

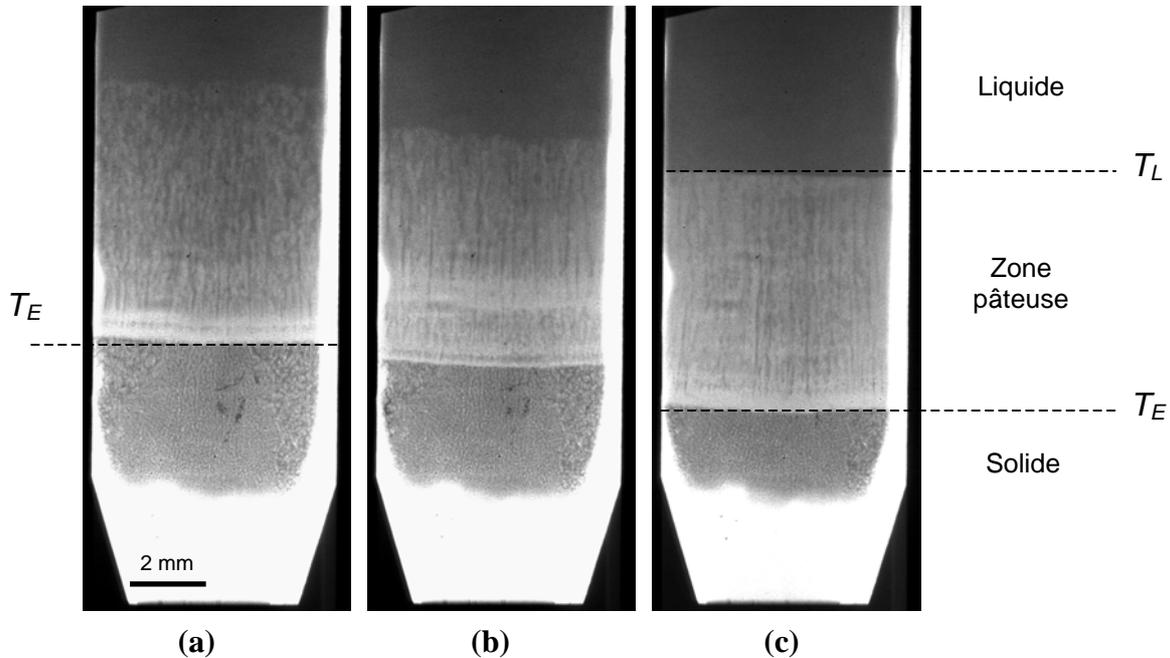


Figure III-7 : Evolution de la zone pâteuse par TGZM enregistrée au cours de la phase de stabilisation,
 (a) $t = t_0 + 10830s$, (b) $t = t_0 + 18054s$, (c) $t = t_0 + 37764s$.

D'autre part, les Fig.III-7b et III-7c montrent que la zone pâteuse se déplace en bloc vers la zone froide de l'échantillon au cours de la phase stabilisation. Le déplacement vers le bas de l'interface située à T_L de la zone pâteuse s'explique par un mécanisme de re-fusion induit par le rejet de nickel au niveau de l'interface [1]. En effet, l'enrichissement en nickel conduit à un abaissement de la température d'équilibre suivant le diagramme de phase et donc une re-fusion de la partie supérieure de la zone pâteuse. Grâce à l'enregistrement par radiographie X de toute la phase de stabilisation, nous avons pu observer en continu la dynamique de cette interface. Les mesures de la vitesse de déplacement de l'interface supérieure, déduite de ses positions successives (Fig.III- 8, courbe rouge), montrent qu'elle descend d'abord avec une vitesse de l'ordre de V_{mig} (entre 0,3 et 0,2 $\mu\text{m/s}$) puis ralentit avant d'atteindre une position d'équilibre quand l'apport en nickel tend vers zéro.

D'autre part, nous avons pu observer également un déplacement vers le bas de l'interface située à T_E au cours de la phase de stabilisation, ce qui n'était *a priori* pas attendu

(Fig.III-8, courbe bleue). Ce déplacement est plus faible que celui de l'interface supérieure ce qui suggère que son origine est différente. Au bout d'une dizaine d'heures, la position de l'interface du bas est elle aussi constante. Grâce à la Radiographie X, nous avons pu observer au bas de la zone pâteuse un phénomène répétitif constitué d'une succession de fusions partielles du talon solide. A chaque fusion, de nouvelles inclusions liquides riches en nickel sont re-injectées dans la zone pâteuse. Celles – ci ensuite vont migrer à leur tour sous l'effet du TGZM, donnant l'impression que les bandes d'aluminium précédemment créée se déplacent vers le haut de la zone pâteuse (Fig.III-7). L'origine de ces fusions successives n'est pas encore claire. Une première possibilité pourrait être des fluctuations thermiques induites par le système de régulation thermique. Néanmoins, le fait que Y. Dabo est également remarqué ce phénomène au cours de sa thèse mais dans un autre dispositif expérimental suggère que ce phénomène a bien une origine physique. Une deuxième explication plus probable serait des modifications du champ thermique dues aux changements de la structure de la zone pâteuse. Changement en longueur comme le montre les Fig.III-7 et le graphe de la Fig.III-8, mais aussi changement de sa structure propre puisqu'il y a remplacement d'une zone pâteuse d'Al – 3,5 % pds Ni par une zone solide d'aluminium, ce qui change certainement la conductibilité thermique de la zone pâteuse et donc le gradient dans l'échantillon.

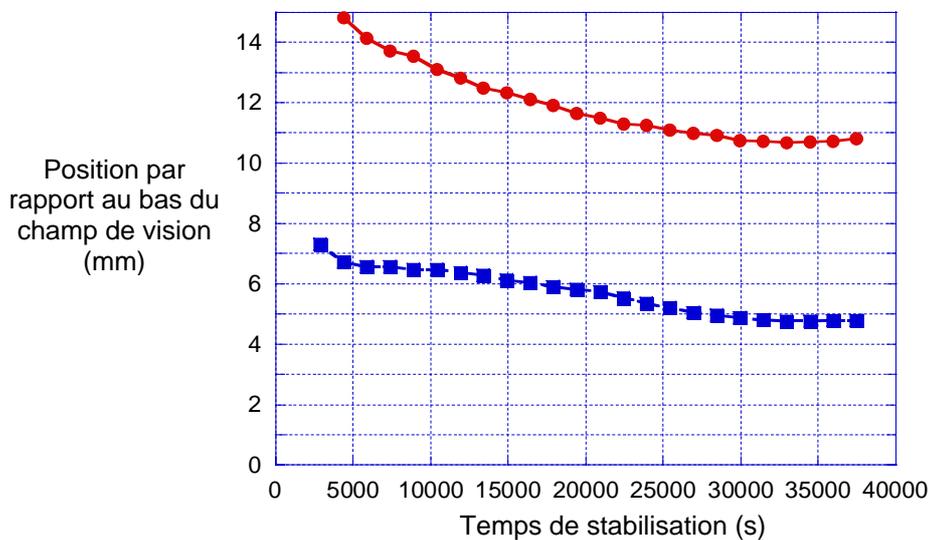


Figure III-8 : Evolution de la position de l'interface du haut (●) et du bas (■) de la zone pâteuse au cours de la phase de stabilisation.

La Fig.III-9 montre l'évolution de la zone pâteuse d'un autre échantillon au fil des expériences de solidification. Pour cet échantillon, une série de 5 solidifications a été réalisée. La durée des phases de stabilisation avant la 1^{ère} solidification et ensuite entre deux

solidifications était d'environ 1 heure. Les photographies présentées ont été prises juste avant le début du tirage. La transformation de la partie basse de l'échantillon est clairement visible : La partie basse devient de plus en plus uniforme et pauvre en nickel (de plus en plus claire sur les images), les canaux verticaux ont complètement disparu sur la dernière image et l'interface solide – liquide est de plus en plus lisse.

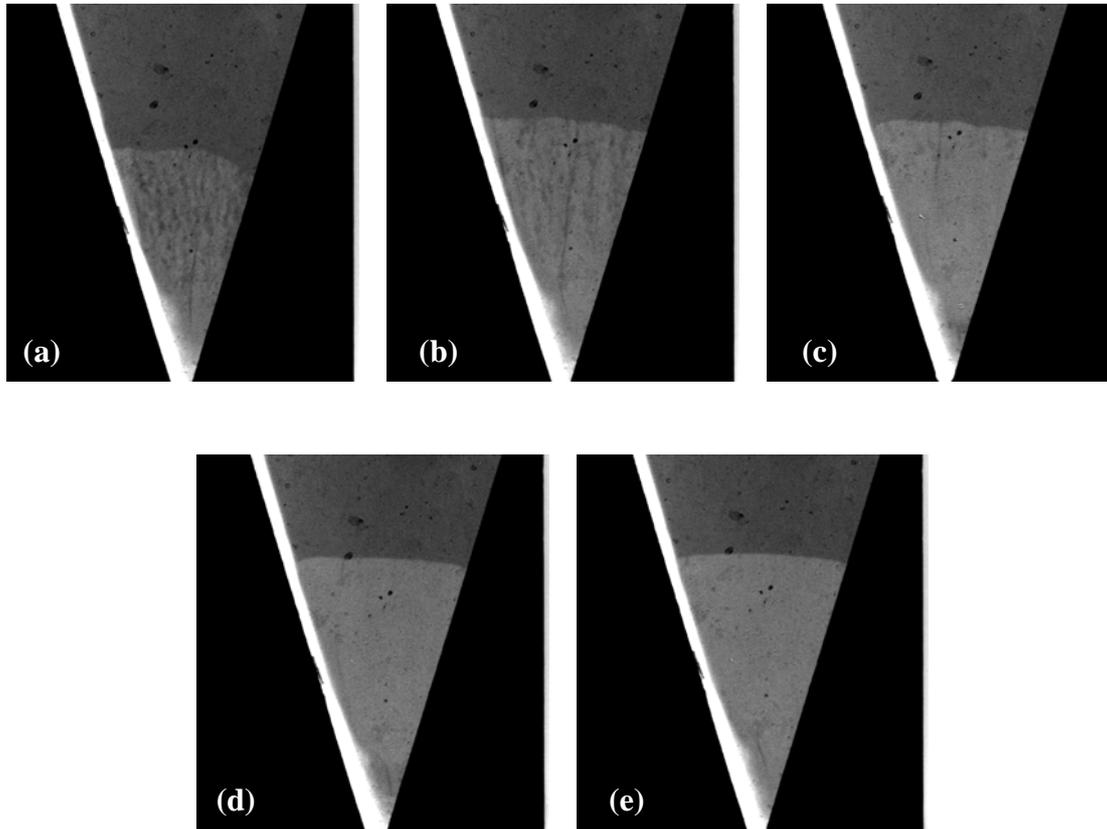


Figure III-9 : Zone pâteuse après stabilisation d'un même échantillon pour 5 solidifications consécutives. Les photographies ont été prises avant le début de chaque phase de solidification, après une heure de stabilisation. La première phase de stabilisation a débuté au temps t_0 .

(a) $t = t_0 + 1h$, (b) $t = t_0 + 2h30$, (c) $t = t_0 + 5h40$, (d) $t = t_0 + 9h10$, (e) $t = t_0 + 12h40$

c) Interface initiale avant le début de la solidification dirigée :

Au cours de nos expériences de solidification, la durée de la phase de stabilisation est variable compte tenu du temps de faisceau attribué et du nombre d'échantillon à traiter. Dans la plupart des cas, elle est inférieure au temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, formé d'une bande complète d'aluminium presque pur et d'une phase liquide homogène. Par conséquent, l'interface solide-liquide initiale est plus proche de celle présentée [Fig.III- 9a et](#)

III-10a, avec la présence de nombreux canaux liquides riches en nickel débouchant dans la phase liquide.

Grace au dispositif de radiographie-topographie, nous avons pu réaliser des topographies du solide initial. L'analyse des taches de diffraction montre que la zone solide après plusieurs heures de stabilisation est constituée de seulement quelques grains séparés par des canaux liquides (Fig.III-10a et III-10b). La plupart du temps, chaque grain possède une orientation cristallographique différente des autres. Les microstructures de solidification posséderont l'orientation cristallographique du grain à partir duquel elles se développeront. Par la suite, la morphologie de la microstructure variera selon l'orientation cristallographique du grain dont elle est issue par rapport à la direction du gradient thermique [6].

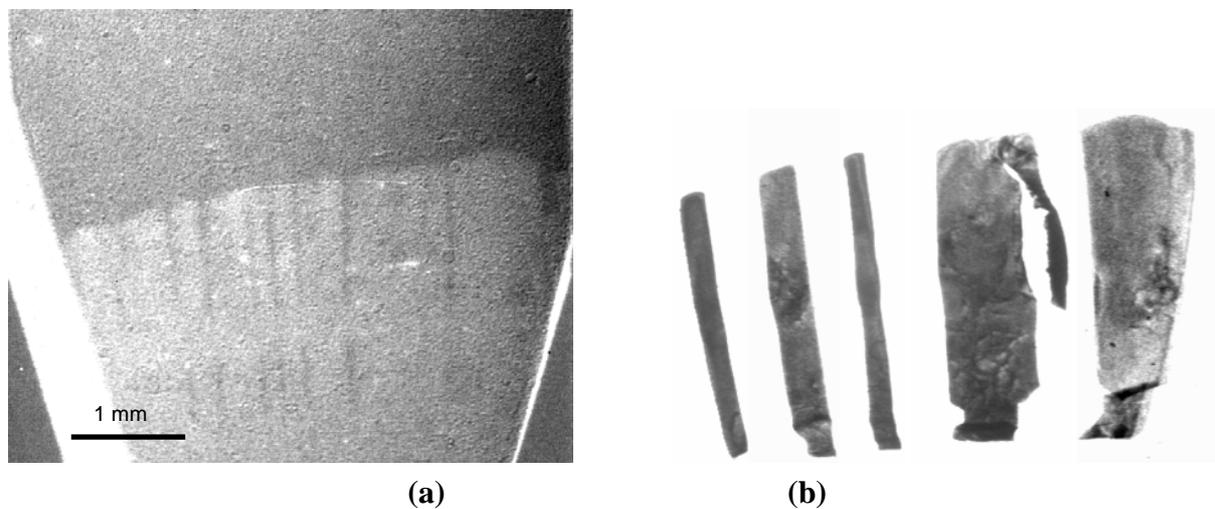


Figure III-10 : (a) Radiographie du solide initial après 5 heures de stabilisation et (b) montage réalisé à partir de 5 taches de diffraction enregistrées sur la topographie du même échantillon.

II.2-4 Conclusion sur les expériences de fusion - stabilisation

Les étapes préliminaires (fusion + stabilisation) ont une influence cruciale sur la formation de l'état initial. Dans les modèles traitant des transitoires initiaux de solidification, l'état initial est souvent constitué d'une interface solide-liquide plane, séparant un solide et un liquide de composition uniforme C_0 . L'analyse que nous avons menée complète les travaux de Y. Dabo et confirme que ces hypothèses sont fausses dans les expériences « standard » de solidification directionnelle avec un alliage Al – 3.5 % pds Ni. L'analyse en topographie montre également que le solide est composé de plusieurs grains avec des orientations cristallographiques différentes. Ceci peut entraîner une compétition entre les structures de solidification issues des différents grains comme récemment étudié dans des simulations numériques réalisées par H.B. Dong et P.D. Lee [7].

III.3 ETUDE DE LA CROISSANCE COLONNAIRE PAR RADIOGRAPHIE X MONOCHROMATIQUE

Dans ce sous-chapitre, nous allons présenter les résultats des expériences effectuées en radiographie monochromatique et concernant la croissance colonnaire dendritique à partir de l'interface stabilisée précédemment décrite. Plus particulièrement, nous porterons notre attention sur l'aspect dynamique de cette croissance c'est-à-dire la formation et le développement de la microstructure (naissance des instabilités, régime transitoire).

III.3-1 Définition des expériences

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées avec des gradients de température constants et différentes vitesses de tirage dans le but d'observer par radiographie X la dynamique de formation de microstructures colonnaires dans des échantillons d'Al - 3.5 % pds Ni affinés et non affinés. Un alliage est dit affiné quand des particules sont inoculées dans le bain fondu afin d'obtenir une croissance de type équiaxe (paragraphe I.6). Pour l'étude de la croissance colonnaire, nous avons essentiellement utilisé des alliages non affinés mais les résultats obtenus à basses vitesses avec des alliages affinés ont également été pris en compte. Pour la gamme de gradient de température et de vitesse de tirage que nous avons utilisée (Tableau III-2), la croissance se fait toujours sous forme d'une **structure colonnaire dendritique** (paragraphe I.4-3).

Al – 3,5 % pds Ni	Epaisseur de l'échantillon (µm)	Gradient de température (K/cm)	Vitesse de tirage (µm/s)
Non affiné	200	27	1
Non affiné	200	27	2
Non affiné	200	27	4
Non affiné	300	23	2
Non affiné	300	23	4
Non affiné	300	23	8
Non affiné	300	23	20
Affiné	200	30,5	1,5 (3 fois)
Affiné	200	30,5	2
Affiné	200	28	1,5 (5 fois)

Tableau III-2 : Paramètres des expériences de solidification dirigée pour lesquelles la croissance d'une microstructure colonnaire à été obtenue.

III.3-2 Structuration de l'interface au cours du régime transitoire initial

L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'effectuer une observation dynamique de la solidification. Les Fig.III-11 et III-12 montrent l'évolution typique de la morphologie de l'interface solide-liquide pour un même échantillon solidifié avec deux vitesses de tirage différentes (respectivement $V_p = 1 \mu\text{m/s}$ et $V_p = 4 \mu\text{m/s}$). Un enregistrement continu des images radiographiques est réalisé dès le début du tirage de l'échantillon vers la zone froide. Le début du tirage sera référencé t_0 dans la suite.

Les Fig.III-11a et III-12a présentent l'interface solide – liquide obtenue après 7 heures de stabilisation. Comme expliqué dans le sous-chapitre précédent (III-2.), une bande d'aluminium presque pur s'est formée par le processus de TGZM et des canaux liquides riches en nickel débouchent dans la phase liquide. La structuration de l'interface après application de la vitesse de tirage V_p s'effectue en plusieurs étapes. En premier lieu la position de l'interface solide – liquide recule et des protubérances apparaissent sous l'effet de l'instabilité de Mullins-Sekerka (Fig.III-11b et 12b). Ensuite des dendrites se développent à partir de ces protubérances (Fig.III-11c et 12c) et s'avancent dans la phase liquide. Un front eutectique apparaît dans les régions où le soluté rejeté au cours de la solidification s'est accumulé. La position du front eutectique correspond à la position de l'isotherme $T_E = 640^\circ\text{C}$ et se situe à une position plus basse que la position des pointes des dendrites à la température T^* .

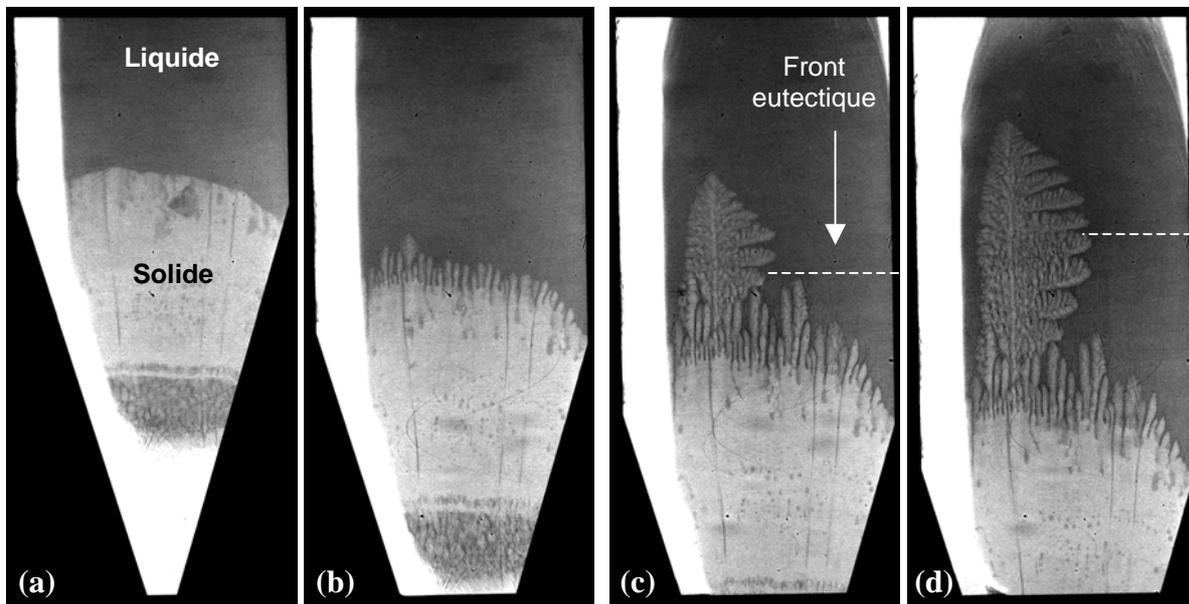


Figure III-11 : Série de radiographies montrant la déstabilisation de l'interface solide - liquide et la croissance dendritique au cours de la solidification d'un alliage Al-3.5% pds Ni non affiné, $G = 27 \text{ K/cm}$, $V_p = 1 \mu\text{m/s}$,

(a) $t = t_0$ début du tirage, (b) $t = t_0 + 3142\text{s}$, (c) $t = t_0 + 4947\text{s}$, (d) $t = t_0 + 6139\text{s}$.

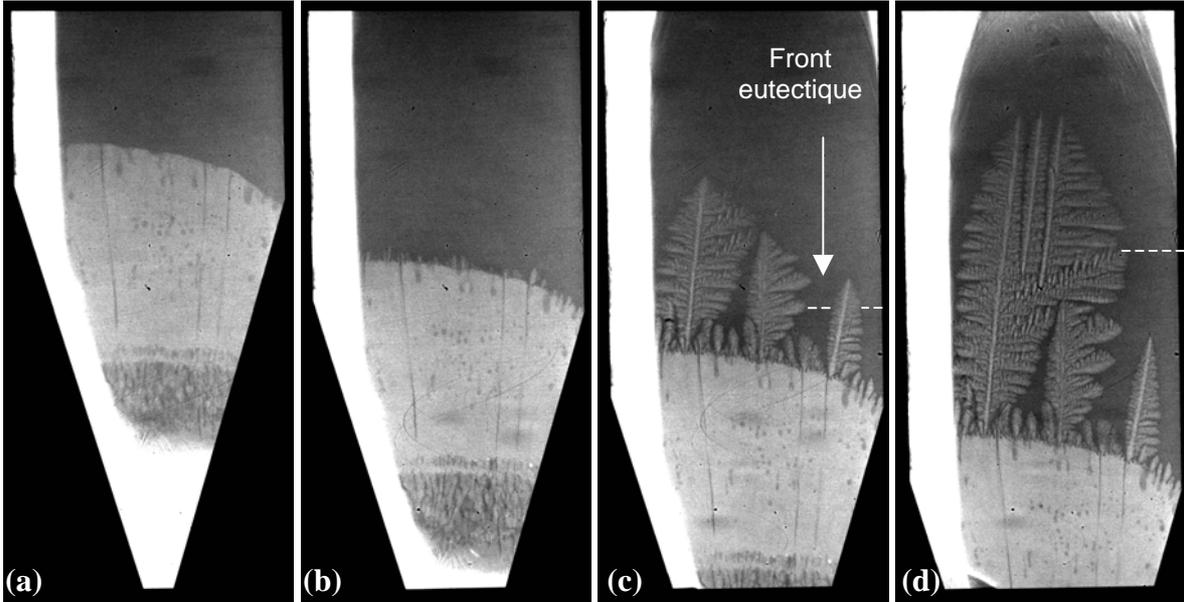


Figure III-12 : Série de radiographies montrant la déstabilisation de l'interface solide - liquide et la croissance au cours de la solidification d'un alliage Al-3.5% pds Ni non affiné, $G = 27 \text{ K/cm}$, $V_p = 4 \mu\text{m/s}$,
 (a) $t = t_0$ début du tirage, (b) $t = t_0 + 821\text{s}$, (c) $t = t_0 + 1352\text{s}$, (d) $t = t_0 + 1814\text{s}$.

A partir de ces images, les variations de la position de n'importe quel point de l'interface solide - liquide peuvent être mesurées. La vitesse locale s'obtient en mesurant la variation de la position z entre deux instants donnés séparés de $2\Delta t$. Si z est mesuré par rapport à un point fixe du champ de la caméra, on obtient la vitesse par rapport au gradient de température $V_{/G}$:

$$V_{/G}(t) = \frac{z(t + \Delta t) - z(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{III-5})$$

Pour un front parfaitement stationnaire, cette vitesse serait nulle.

La vitesse de croissance V_g est obtenue en tenant compte du déplacement vers le bas de l'échantillon à la vitesse de tirage V_p , soit :

$$V_g(t) = |V_p| + V_{/G}(t) = |V_p| + \frac{z(t + \Delta t) - z(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{III-6})$$

Cette définition est applicable pour une interface lisse, la pointe d'une cellule ou d'une dendrite ou encore un front eutectique.

a) Recul du front et naissance des instabilités :

Après application du tirage à la vitesse V_p , le front obtenu après stabilisation descend vers la zone froide sans modification visible de sa morphologie. C'est le **processus de recul du front plan dans le repère du gradient thermique** (ou dans le champ de la caméra pour nos expériences). La vitesse de croissance est presque nulle et l'interface solide - liquide recule dans le champ de la caméra à une vitesse proche de V_p (Fig.III-13).

Ce processus, qui a lieu quand on applique une vitesse de tirage à un échantillon initialement à l'arrêt, a été analysé en détail par J.A Warren et J.S. Langer [8]. Il exprime le fait que *i*) l'interface de solidification ne peut pas atteindre instantanément la vitesse de tirage et *ii*) la couche limite solutale en D_L/V ne peut pas se créer spontanément devant le front, ce qui étaient des hypothèses prises par Tiller et col. [9] et Smith et col. [10]. Dans le modèle de Warren et Langer, l'épaisseur de la couche solutale ainsi que la vitesse de solidification varient durant une phase transitoire initiale. Un résultat obtenu de leur analyse est que l'interface plane de solidification devrait atteindre sa position finale d'équilibre de façon oscillante. Néanmoins, la deuxième étape de leur analyse établit que, dans la majorité des situations réelles, le front plan n'a pas le temps d'atteindre une position stationnaire car la déstabilisation morphologique a lieu durant ce transitoire initial. Dans le cas de l'alliage Al-3,5 % pds Ni, ceci est d'autant plus vrai que le coefficient de partage de l'alliage est très petit devant 1. En effet, on a de manière concomitante : *i*) un allongement du temps d'établissement du front plan (qui varie en $1/k$) jusqu'à 8 à 9 heures de tirage comme l'ont montré les calculs réalisés par R. Guérin (L2MP) à partir du modèle développé par J.A Warren et J.S. Langer, et *ii*) une déstabilisation très rapide de l'interface plane due au rejet important de soluté qui a lieu pendant la phase transitoire de solidification.

L'instant précis de la déstabilisation morphologique ne peut être déterminé avec une grande précision compte tenu de la résolution spatiale ($7,46 \mu\text{m}$) de la radiographie X. Néanmoins, les mesures de la Fig.III-13 montrent un décrochage de la courbe « position en fonction du temps », qui traduit le fait que les instabilités se projettent dans la phase liquide (Fig.III-11b et 12b).

Dans le cas des expériences réalisées à la vitesse de tirage de $1,5 \mu\text{m/s}$, l'analyse des transitoires initiaux montrent que le temps que mettent les premières instabilités à apparaître varie en fonction de la durée de la phase de stabilisation thermique. Plus la phase de stabilisation est longue, plus le front plan de solidification reste stable longtemps : $\approx 600\text{s}$ après 2 heures de stabilisation et $\approx 1500\text{s}$ après 7 heures de stabilisation. Ces temps sont bien inférieurs au temps d'établissement théorique du front plan à sa position stationnaire et montrent que la stabilité du front plan est influencée de manière significative par la morphologie initiale de l'interface, en particulier la composition de la couche adjacente à

l'interface solide - liquide où le soluté s'est accumulé [1], ainsi que la présence plus ou moins grande de joints de grain.

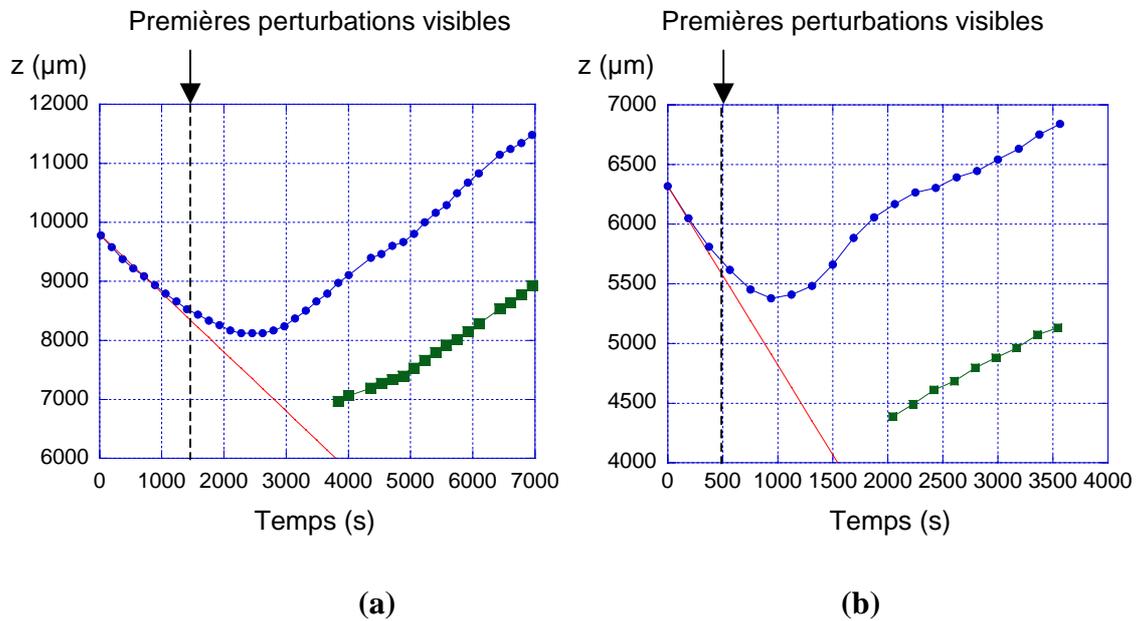


Figure III-13 : Evolution dans le champ de la caméra de la position de l'interface solide – liquide au cours du recul front, de la croissance des fronts dendritique (●) et eutectique (■) et d'un point de l'échantillon (—), pour des paramètres de solidification : (a) $G = 27 \text{ K/cm}$ et $V_p = 1,0 \mu\text{m/s}$ et (b) $G = 30,5 \text{ K/cm}$ et $V_p = 1,5 \mu\text{m/s}$.

b) Développement des microstructures et établissement de la structure quasi-stationnaire :

Pour des faibles vitesses de tirage ($V_p = 1 \mu\text{m/s}$), les perturbations se développent d'abord sous forme de cellules avant de prendre une forme plus dendritique avec l'apparition de branches secondaires. L'espacement des perturbations initiales, mesuré à partir de la Fig.III-11b, est d'environ $140 \mu\text{m}$. A plus grandes vitesses ($4 < V_p < 20 \mu\text{m/s}$), les premières structures visibles ont déjà la forme de petites dendrites et sont plus espacées et irrégulièrement réparties (Fig.III-12b). Pour $V_p = 4 \mu\text{m/s}$, l'espacement moyen entre les dendrites initiales est d'environ $260 \mu\text{m}$.

Dans toutes nos expériences, la vitesse du front dendritique augmente progressivement, passe par une valeur maximale avant de diminuer et se stabiliser à une valeur plateau supérieure à la vitesse de tirage (Fig.III-14). Ce phénomène d'« overshoot » est d'autant plus prononcé que la vitesse appliquée est grande. Par exemple, pour $V_p = 1 \mu\text{m/s}$ (resp. $V_p = 1,5 \mu\text{m/s}$), la vitesse du front dendritique maximale est de $2,0 \mu\text{m/s}$ (resp. $2,6 \mu\text{m/s}$) et la valeur plateau est de $1,7 \mu\text{m/s}$ (resp. $2,0 \mu\text{m/s}$). Ce comportement est identique à

celui observé par Somboonsuk et Trivedi [11] lors de l'application de sauts de vitesse au cours de la solidification d'alliages transparents. Ces auteurs constatent que cet « overshoot » n'a pas lieu dans le cas du succinonitrile pur et concluent que ce comportement est dû à la déstabilisation de l'interface plane.

En effet, en régime stationnaire, les pointes de dendrites se situent en avant du front plan à une distance de l'ordre de $(V/V_c - 1)D_L/V$ (Chapitre I). Dans les expériences, à cause du recul du front plan, les sommets des perturbations quand le front se déstabilise sont nettement en arrière de leur position en régime stationnaire. Pour rattraper ce décalage en position, la vitesse des sommets des dendrites doit augmenter au-delà de la vitesse stationnaire. Une fois cette position atteinte, la valeur de la vitesse de croissance diminue alors jusqu'à la valeur stationnaire.

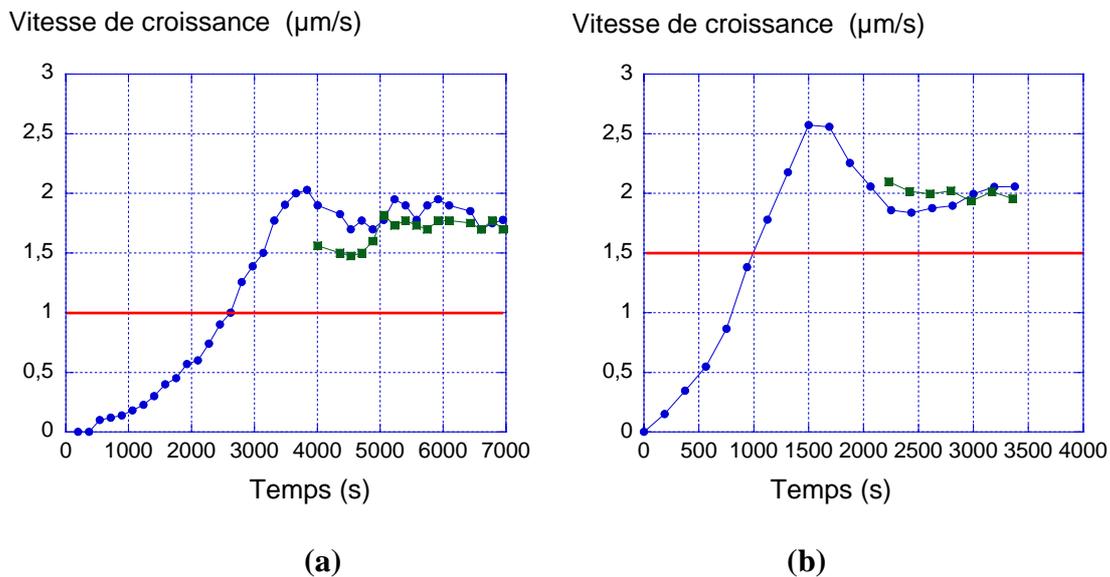


Figure III-14 : Evolution de la vitesse des fronts dendritique (●) et eutectique (■), après application de la vitesse de tirage (—) pour des paramètres de solidification: (a) $G = 27 \text{ K/cm}$ et $V_p = 1,0 \text{ } \mu\text{m/s}$ et (b) $G = 30,5 \text{ K/cm}$ et $V_p = 1,5 \text{ } \mu\text{m/s}$.

Dans nos expériences le front eutectique se situe à une distance constante en dessous du sommet des dendrites (Fig.III-13) et sa vitesse mesurée à partir des radiographies X est la même que la vitesse de croissance du sommet des dendrites (Fig.III-14). Les mesures des vitesses des sommets des dendrites V_{tip} et du front eutectique V_{eut} donnent des valeurs sensiblement constantes mais supérieures à la vitesse de tirage que nous appliquons (Fig.III-14a et III-14b). Cette différence systématique entre les vitesses de croissance mesurées et la vitesse de tirage appliquée a lieu dans toutes nos expériences avec l'alliage Al-3,5% pds Ni.

Un régime quasi-stationnaire est donc atteint mais qui n'a pas lieu à la vitesse appliquée (Fig.III-15).

Nous attribuons cet effet aux problèmes de transfert thermique associés aux dimensions réduites de l'échantillon et des éléments chauffants. En effet, des mesures préliminaires effectuées avec un échantillon - test pourvu de thermocouples ont montré que le champ de température dans l'échantillon varie suivant la position de l'échantillon dans le four. Comme on pouvait s'y attendre, les températures de l'échantillon - test sont plus élevées (resp. plus basse) quand une plus grande partie de l'échantillon se trouve dans la zone chaude (resp. dans la zone froide). De plus, dans le cas des expériences réalisées avec des quasicristaux (voir Chapitre V), nous avons utilisé des échantillons deux fois plus épais, typiquement de l'ordre de 500 μm et pour des températures plus élevées ($\approx 700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$). Les vitesses réelles de croissance ont alors été sensiblement égales aux vitesses de tirages. Enfin, Dans le but de réduire les pertes thermiques, un couvercle a été ajouté sur la partie supérieure du four. La figure III-15 montre le décalage entre la vitesse du front eutectique et la vitesse de tirage avant et après modification du four. On peut voir que le décalage diminue de manière significative après modification mais reste quand même important pour les vitesses les plus élevées. Un étalonnage plus précis du four est en cours de réalisation à l'ESRF afin de mieux quantifier l'évolution de la thermique au cours d'une expérience de solidification.

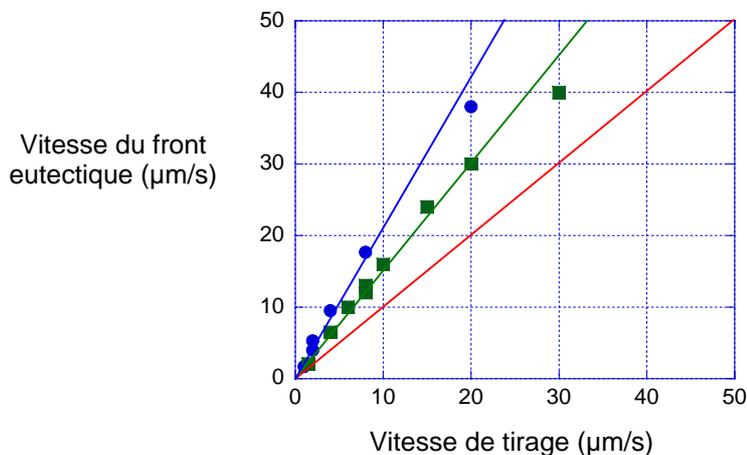


Figure III-15 : Vitesse du front eutectique avant (●) et après (■) modification du four par rapport à la vitesse de tirage appliquée (—).

c) Morphologie dendritique en fonction de la vitesse de croissance :

Au cours de leur développement, les dendrites les plus en avant provoquent le ralentissement puis l'arrêt de la croissance des cellules ou dendrites voisines situées en arrière. Ce mécanisme de compétition est provoqué par le rejet de soluté et le développement latéral des branches de dendrites (Fig.III-11c). Pour les vitesses de tirage les plus faibles, une seule dendrite subsiste en fin d'échantillon (Fig.III-11d). Dans certaines expériences, de nouveaux troncs primaires peuvent se développer à partir des branches tertiaires comme observé sur les Fig.III-12c et Fig.III-12d. L'espacement entre les troncs primaires est alors fortement diminué. Ce mécanisme de réduction de l'espacement par création de dendrites primaires avait été proposé par Jackson et Hunt [12] et également observé au cours de la croissance d'alliages transparent par Somboonsuk et Trivedi [11]. Par la suite, la forme générale de la microstructure reste la même jusqu'à la fin de l'échantillon.

D'une manière générale, les dendrites deviennent de plus en plus ramifiées quand on augmente la vitesse, l'espacement primaire final diminue et plusieurs dendrites peuvent croître en parallèle (Fig.III- 16). Dans nos expériences, il est difficile voire impossible d'étudier l'espacement primaire en fonction de la vitesse pour différentes raisons :

- A basse vitesse, l'influence de la convection (paragraphe III.3-3) entraîne une forte déformation de la microstructure de solidification, empêchant toute mesure valide.
- A grande vitesse, l'influence de la convection diminue mais la qualité des images radiographiques diminue de manière catastrophique. Les résolutions spatiale et temporelle ($7,46 \mu\text{m}/\text{pixels}$ et 1 image toutes les 3 secondes) ne permettent plus de distinguer les microstructures de manière satisfaisante (Fig.III- 16c).

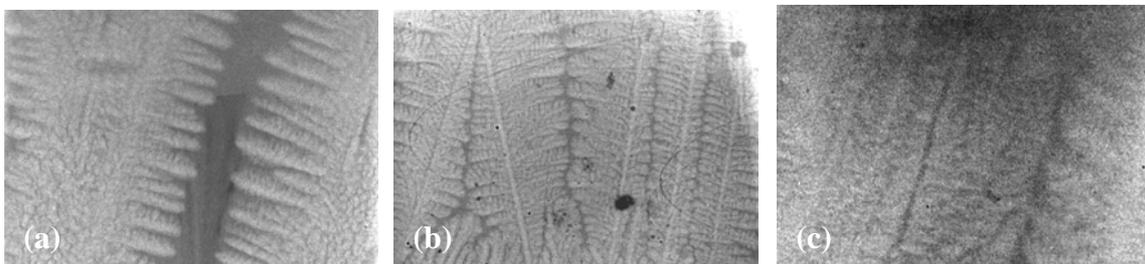


Figure III-16 : Microstructures dendritiques en fin de croissance obtenues pour différentes vitesses ($G = 23 \text{ K/cm}$): (a) $V_g = 10 \mu\text{m/s}$; (b) $V_g = 20 \mu\text{m/s}$; (c) $V_g = 40 \mu\text{m/s}$.

A partir des radiographies X enregistrées au cours de solidifications successives d'un même échantillon, nous avons pu estimer l'espace des bras secondaires λ_2 qui est un paramètre important pour caractériser les structures dendritiques car il détermine les ségrégations finales du matériau solidifié. La mesure de ce paramètre n'est pas aisée à cause de la nature irrégulière des branches secondaires dont le développement s'effectue en régime non-linéaire [13]. Deux méthodes extrêmes peuvent être utilisées pour mesurer l'espace secondaire. L'une consiste à compter toutes les branches existantes, sans tenir compte du fait qu'elles aient été bloquées par le développement des branches voisines ou non (Fig.III-17b). Cette méthode, qui donne une valeur minimale $\lambda_{2,min}$ est celle qu'avaient choisie Q. Li et C. Beckermann [13] pour mettre en évidence l'existence d'un régime initial linéaire puis d'un régime non-linéaire dû au mûrissement au cours de la croissance de bras secondaires de dendrites de succinonitrile. Une autre méthode consiste à ne compter que les branches encore en cours de croissance et qui forment l'enveloppe finale de la dendrite. On obtient alors une estimation supérieure $\lambda_{2,max}$.

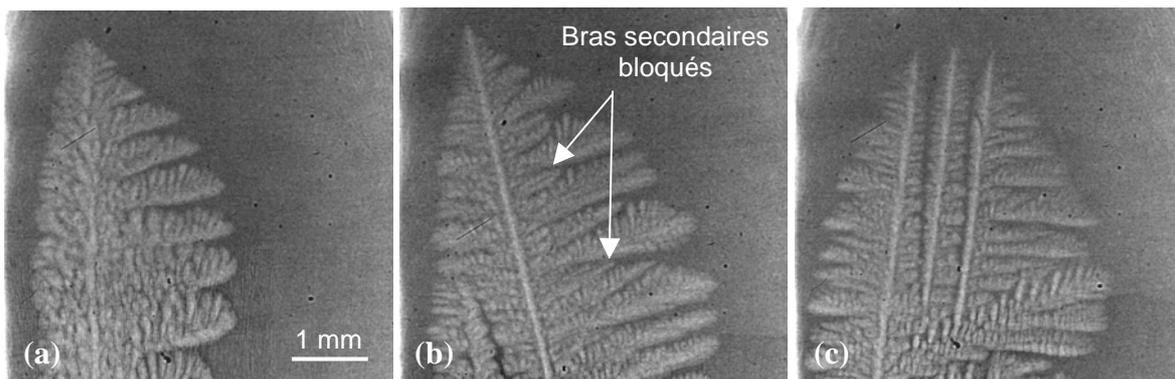


Figure III-17 : Morphologie de l'interface solide – liquide pour différentes vitesses de croissance avec un même échantillon, (a) $V_g = 1,7 \mu\text{m/s}$; (b) $V_g = 4 \mu\text{m/s}$; (c) $V_g = 6,5 \mu\text{m/s}$.

Les résultats des mesures des espacements secondaires par les deux méthodes, pour trois solidifications effectuées sur un même échantillon sont présentés Fig.III-18. L'espace secondaire mesuré par la deuxième méthode $\lambda_{2,max}$ est jusqu'à 5 fois plus grand que l'espace secondaire mesuré par la première méthode. Ceci est dû au phénomène de compétition qui a lieu entre les bras secondaires au cours de leur croissance.

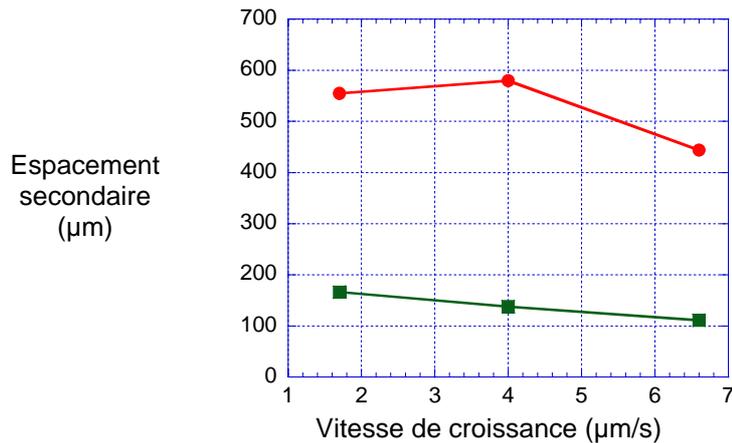


Figure III-18 : Espacement $\lambda_{2,min}$ (■) et $\lambda_{2,max}$ (●) des bras secondaires des structures dendritiques colonnaires en fonction de la vitesse de croissance ($G = 27K/cm$).

L'espacement secondaire final des dendrites pour un alliage binaire dépend du temps de solidification t_f sous forme d'une fonction puissance [14]:

$$\lambda_2 = 5,5(Mt_f)^{1/3} \quad (\text{III-7})$$

avec M un facteur de maturation qui dépend des propriétés de l'alliage et de t_f le temps local de solidification qui est le temps passé par les bras de la dendrite dans l'intervalle de solidification $\Delta T' = T_L - T_S$. En présence d'un front eutectique, l'intervalle de solidification est $\Delta T' = T_L - T_E$.

Le temps local de solidification étant inversement proportionnel à la vitesse de tirage à gradient constant, λ_2 devrait varier en $V^{-1/3}$ c'est-à-dire devrait diminuer quand la vitesse de solidification augmente. Nous n'avons cependant pas pu effectuer de comparaison avec les modèles à cause du faible nombre de mesures réalisables dans une gamme de vitesse réduite. De plus, comme pour la mesure des espacements primaires, la résolution spatiale de $7,46 \mu m$ se révèle insuffisante pour effectuer des mesures précises des espacements secondaires pour les expériences à des vitesses élevées.

III.3-3 Influence de la convection sur la forme macroscopique de l'interface

Si on observe la microstructure en fin d'échantillon pour $V_p = 1 \mu m/s$ (Fig.III-11d), on remarque que la microstructure est constituée d'une seule dendrite n'occupant que la moitié de la largeur de l'échantillon, l'autre moitié étant constituée d'un front eutectique : c'est le phénomène de localisation des microstructures ou « clustering » [15]. En outre, le sommet de

la dendrite avance profondément dans la phase liquide et se trouve nettement en avant du front eutectique dont la croissance se fait à une température plus basse ($T_E = 640\text{ °C}$): c'est le phénomène de « *steeping* » [15].

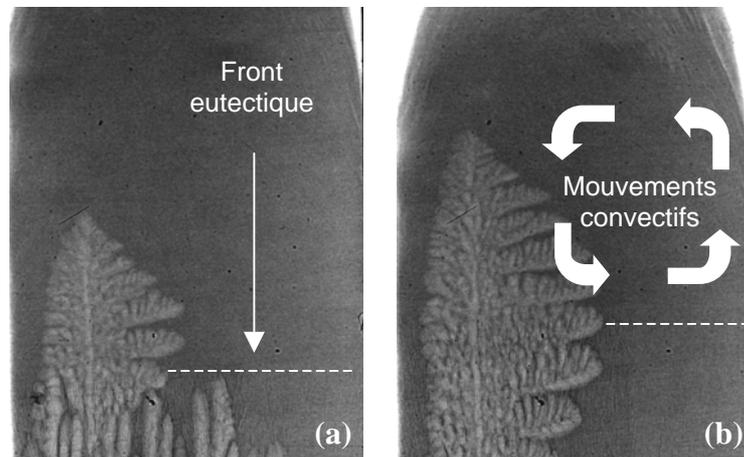


Figure III-19 : Interface solide - liquide en régime quasi-stationnaire de croissance,
 $G = 27\text{ K/cm}$, $V_p = 1\text{ }\mu\text{m/s}$, (a) $t = t_0 + 4947\text{ s}$, (b) $t = t_0 + 6139\text{ s}$.

Pour des vitesses de tirages plus élevées ($V_p > 4\text{ }\mu\text{m/s}$), la microstructure dendritique remplit de plus en plus l'échantillon et le front macroscopique devient plan. Cette déformation macroscopique du front de solidification à basse vitesse est provoquée par la convection présente dans nos expériences malgré la faible épaisseur des échantillons (entre 200 à 300 μm). En effet, même quand la solidification est effectuée dans conditions thermique et solutale stables, de forts mouvements convectifs peuvent se développer sous l'effet d'un gradient de température horizontal (la présence d'un tel gradient est d'ailleurs confirmée par la courbure de l'interface initiale avant le début de la solidification, visibles sur les Fig.III-11a et III-12a). L'interprétation de cette convection est la suivante : au cours de la solidification, le soluté rejeté (nickel) qui est plus lourd que le solvant (aluminium) s'accumule dans les dépressions de l'interface. Localement, la composition va croître jusqu'à atteindre la composition eutectique $C_E = 5,7\text{ \% pds Ni}$. Il y a alors croissance d'un front eutectique qui va rattraper les structures les moins rapides, les capturer et finalement les figer.

H. Nguyen Thi et col. [2] avaient déjà mis en évidence ce phénomène de localisation de la microstructure pour l'alliage Al - 1,5 % pds Ni dans une configuration cylindrique. Ils ont montré que dans les expériences réalisées en microgravité, avec des paramètres expérimentaux identiques aux expériences réalisées à 1g, la déformation macroscopique du front de solidification disparaît complètement.

Il est possible d'estimer une valeur pour la transition entre un régime de transport dominé par la convection (basses vitesses) et un régime de transport essentiellement diffusif à partir du modèle développé par Dupouy et col. [16]. L'idée physique importante dans ce modèle est de supposer que la convection n'aura un effet sensible sur les échanges de matière que si le rapport Γ_c , défini comme le rapport de la vitesse caractéristique de convection U^* à la vitesse de solidification V , est supérieur ou égal à l'unité:

$$\Gamma_c = \frac{U^*}{V} \geq 1 \quad (\text{III.8})$$

La vitesse de convection U^* est estimée par analyse en ordre de grandeur en fonction des caractéristiques du réseau cellulaire ou dendritique considéré comme un milieu poreux. Il est alors possible de tracer la courbe de transition « régime convectif - régime diffusif » dans le plan concentration - vitesse. Ces calculs ont été faits par M.D. Dupouy dans le cas de l'alliage Al-Ni et la courbe correspondante est reportée sur la Fig.III-20. Pour une composition de 3,5 % pds, la transition est prévue pour $\approx 50 \mu\text{m/s}$. Expérimentalement, l'effet de la convection n'est plus visible à partir de $\approx 20 \mu\text{m/s}$. Cette différence peut être attribuée au confinement des structures dans des échantillons relativement minces (150-200 μm), ce qui réduit les mouvements convectifs dans la phase liquide.

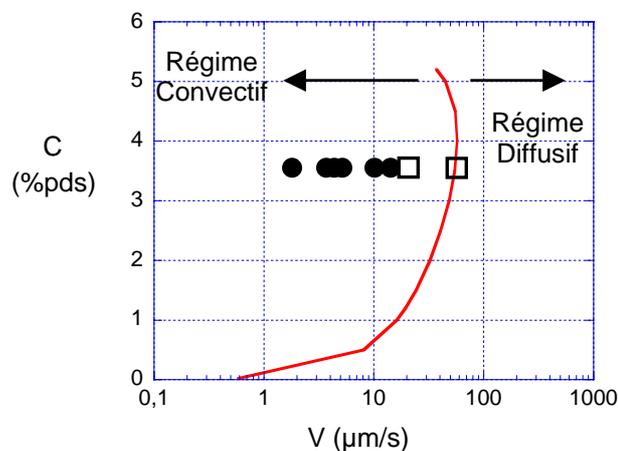


Figure III-20 Courbe de transition régime convectif - régime diffusif pour le système Al - Ni.

(—) courbe représentant les points pour lesquels $\Gamma_c = 1$

(●) expériences présentant un front perturbé par la présence de mouvements convectifs,

(□) expériences présentant un front non déformé par les mouvements convectifs.

III.4 ETUDE DES EFFETS MECANQUES LORS DE LA CROISSANCE COLONNAIRE DENDRITIQUE

Comme décrit précédemment (paragraphe II.3-2), le dispositif expérimental installé sur la ligne de lumière ID19 de l'ESRF a été conçu afin de permettre l'observation en radiographie et en topographie de l'interface solide-liquide au cours de la solidification. Jusqu'à présent, ces deux techniques n'avaient pas été couplées et ont été rapportées seulement des études effectuées uniquement en radiographie [17][18] ou en topographie [19][20][21].

Dans ce paragraphe nous allons présenter les expériences de croissance dendritique colonnaire observées en radiographie et topographie, ainsi que les effets mécaniques que ces deux techniques nous ont permis de mettre en évidence.

III.4-1 Mise en évidence d'effets mécaniques par radiographie X

a) Rotation de branches secondaires :

A partir des vidéos obtenues en radiographies, il est déjà possible de détecter des rotations de bras secondaires au cours de la croissance des structures dendritiques. Par exemple, la Fig.III-21 montre deux images de radiographie enregistrées avec un intervalle de temps de 21 secondes. La rotation d'un bras secondaire à droite de la dendrite est visible. Une mesure directe entre les deux images donne un angle de rotation de $5,5^\circ$ vers le bas. Sur les radiographies suivantes, ce basculement a lieu également pour les bras secondaires situés au – dessus, de sensiblement même angle. Ce phénomène de fléchissement, qui est souvent observé dans nos expériences, est comparable à celui analysé au cours de la solidification horizontale d'alliages aluminium-cuivre par Billia et col. [21].

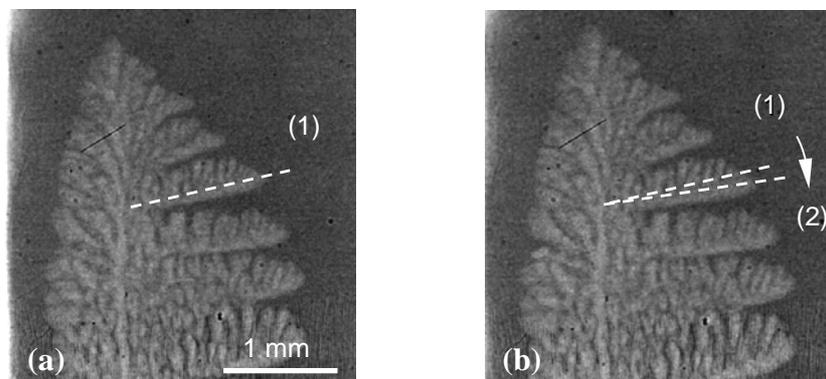


Figure III-21 : Radiographies montrant la rotation d'un bras secondaire au cours de sa croissance. Le temps écoulé entre (a) et (b) est de 21s, pour une vitesse de croissance de $1,7 \mu\text{m/s}$ et un gradient de température $G = 27 \text{ K/cm}$.

Ce phénomène de fléchissement a lieu quand les bras secondaires sont suffisamment longs pour basculer sous leur propre poids à cause de la gravité. En effet, B. Billia et col. ont calculé en symétrie cylindrique le moment de fléchissement en fonction de la longueur du bras secondaire : ils ont montré que ce moment de fléchissement varie comme le carré du temps de croissance. De plus, le phénomène de fléchissement est facilité par le fait que les bras secondaires sont rattachés au tronc primaire de la dendrite par un « cou » (*neck* en anglais), de diamètre plus petit que celui du bras secondaire (Fig.III-22).

Ce rétrécissement de la base du bras secondaire a pour principale origine le phénomène d'élimination qui a eu lieu au cours de la croissance des bras. Les bras dominants se sont élargis pour faire écran et bloquer la croissance des bras voisins. Leur base est par conséquent plus fine et la présence de ce cou constitue un point faible du bras secondaire au niveau duquel il va y avoir fléchissement. Par la suite, ce rétrécissement peut être accentué soit par une re-fusion partielle locale, soit par une dissolution, soit être induit par un effet de tension de surface [22].

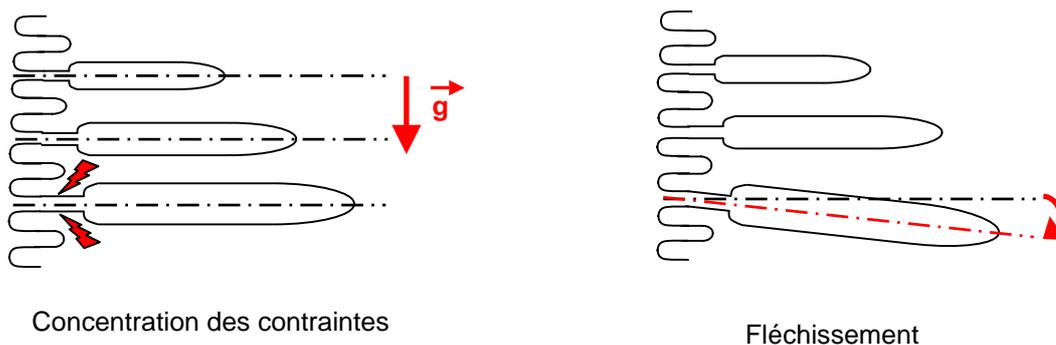


Figure III-22 : Schéma représentant le fléchissement d'un bras secondaire de dendrite sous l'action de la gravité.

Dans le cadre de l'étude de la transition colonnaire-équiaxe qui sera discutée dans le Chapitre IV, nous avons également observé un fléchissement de branches secondaires à une basse vitesse de tirage ($V_p = 4 \mu\text{m/s}$), quand des structures dendritiques colonnaires et équiaxes co-existent et interagissent. Le fléchissement de bras secondaires survient au cours de la solidification quand des grains solides équiaxes se déposent sur celui-ci. La Fig.III-23 montre des radiographies enregistrées au cours de la solidification d'échantillons d'Al - 3,5 % pds Ni **affinés**. La germination d'un grain équiaxe au bout d'un bras secondaire est indiquée par la flèche horizontale sur la Fig.III-23b. Une trentaine de secondes plus tard, un autre grain équiaxe vient se déposer sur le précédent après sédimentation (Fig.III-23c). Les deux grains équiaxes croissent sur le bras secondaire et deviennent de plus en plus lourd avec le temps (Fig.III-23d). Quand la masse du bras secondaire et des grains équiaxes atteint une certaine valeur, le bras secondaire ne peut plus les soutenir et fléchit.

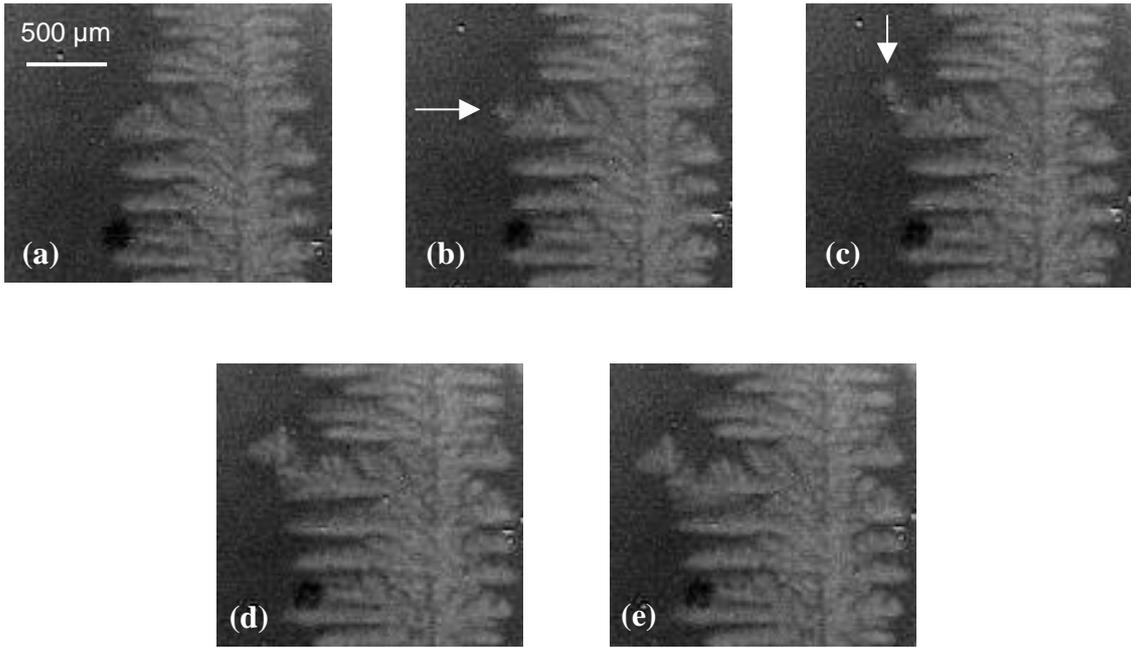


Figure III-23 : Accumulation de deux grains équiaxes provoquant le fléchissement d'un bras secondaire de dendrite colonnaire. $V_p = 4 \mu\text{m/s}$, $G = 23 \text{ K/cm}$.
 (a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 39\text{s}$, (c) $t = t_0 + 62\text{s}$, (d) $t = t_0 + 151\text{s}$, (e) $t = t_0 + 156\text{s}$.

b) Changement d'orientation globale d'une dendrite suite à une brusque décélération :

La création de fragments de dendrite au cours d'une brusque décélération a été avancée comme source possible de grains équiaxes en avant du front de solidification [22]. Pour étudier ce point, nous nous sommes proposés de réaliser une expérience dans laquelle avait lieu une brusque décélération de $V_p = 20 \mu\text{m/s}$ à $V_p = 2 \mu\text{m/s}$. Aucun phénomène de fragmentation n'a été observé mais la Fig.III-24 montre l'évolution d'une des dendrites colonnaires peu après l'application de la forte décélération. Malgré la qualité moyenne des radiographies X, on peut distinguer le changement de niveau de gris de la dendrite dans le contour en pointillé : elle apparaît d'abord entièrement en blanc (Fig.III-24a), puis s'assombrit partiellement de la pointe (Fig.III-24b) jusqu'à sa base (Fig.III-24d), avant de redevenir blanche (Fig.III-24e). L'ensemble de ce phénomène a lieu dans un intervalle de temps relativement court, de l'ordre de 20 secondes.

Cette extinction partielle de l'image est attribuée à un changement d'absorption qui a lieu quand une partie de la dendrite se met en position de diffraction de Bragg. Dans ce cas, il y a atténuation du faisceau monochromatique transmis, ce qui fait apparaître la partie de la dendrite en contraste noir. La nature du mouvement de la dendrite ne peut cependant pas être déterminée avec ce type d'observation.

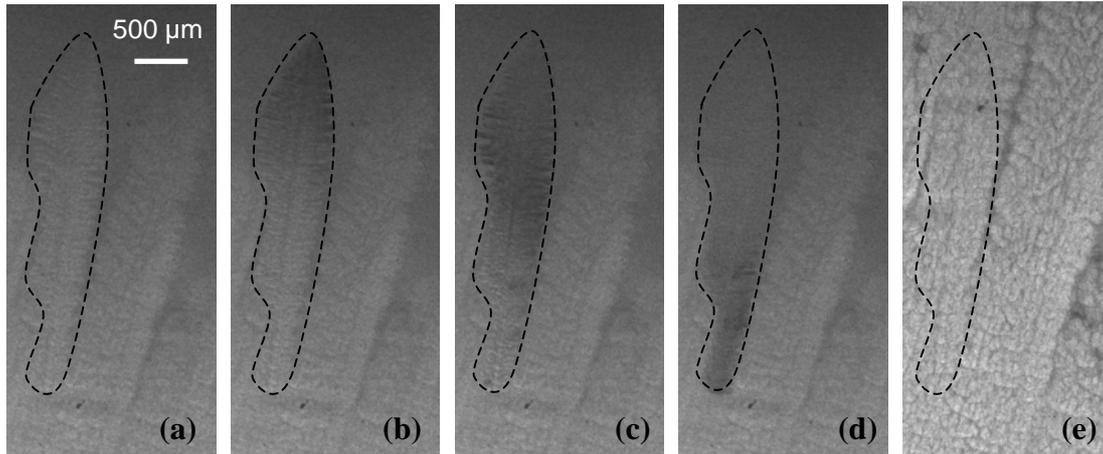


Figure III-24 Radiographies enregistrées au cours du changement d'orientation d'une dendrite colonnaire. Le contraste noir correspond à la perte d'intensité du faisceau quand la dendrite passe par l'orientation de Bragg. $V_p = 2 \mu\text{m/s}$, $G = 23 \text{ K/cm}$.
 (a) $t = t_0 + 625\text{s}$, (b) $t = t_0 + 628$, (c) $t = t_0 + 631$, (d) $t = t_0 + 634\text{s}$,
 (e) entièrement solide.

III.4-2 Observations d'effets mécaniques par radiographie et topographie

Les conséquences des contraintes mécaniques que subit une structure dendritique sont visibles en radiographie quand leur effet est suffisamment important pour provoquer de forts changements d'orientation, mais ne peuvent cependant pas être quantifiées avec cette technique de visualisation. Les phénomènes de désorientation sont plus faciles à étudier en utilisant la technique de topographie aux rayons X synchrotron en faisceau blanc (SWBXRT). Les images enregistrées sont des taches de diffraction et par conséquent leur position sur le film ou la plaque nucléaire dépend de l'orientation cristallographique des éléments (tronc primaire, bras secondaires ou tertiaires) constituant la microstructure de solidification. Ainsi, un changement d'orientation de cellule ou de dendrite en cours de croissance se traduira par un déplacement de son image diffractée.

a) Caractérisation de l'orientation cristallographique de la structure dendritique :

Il est possible de déterminer l'orientation cristallographique de la structure dendritique à partir de la répartition des taches de diffraction récoltées sur un film topographique (diagramme de diffraction). Dans certains cas, l'indexation des topographies enregistrées au cours des solidifications de l'alliage Al-Ni s'effectue à l'aide du logiciel « *OrientExpress* »

qui permet d'obtenir directement une simulation de la projection stéréographique correspondante. Par exemple, la [figure III-25](#) montre que la direction de croissance de la structure dendritique, visible sur la [Fig.III-25a](#), est imposée par son orientation cristallographique qui est l'axe [001]. Après indexation, il est possible de connaître l'angle entre la direction de croissance et la direction du tirage. D'après la projection stéréographique ([Fig.III-25b](#)), l'angle entre l'axe [002] et l'axe Z (direction de tirage) est de : 5° autour de l'axe X, -22° autour de l'axe Y, ce qui signifie que la dendrite croît sur la gauche et est inclinée vers l'observateur.

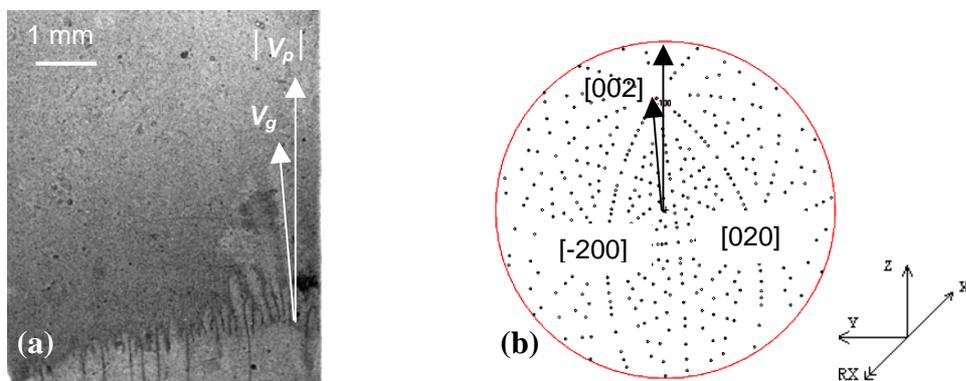


Figure III-25 : (a) Direction de la vitesse de croissance par rapport à la vitesse de tirage et (b) projection stéréographique correspondante. $V_p = 1 \mu\text{m/s}$ et $G \approx 30 \text{ K/cm}$.

b) Etude des désorientations des structures dendritiques au cours de leur croissance :

La [Fig.III-26](#) présente le développement d'une dendrite colonnaire d'Al - 3,5 % pds Ni non-affiné à partir d'une interface stabilisée pour une vitesse de tirage $V_p = 1 \mu\text{m/s}$ et $G \approx 30 \text{ K/cm}$. La croissance de cellules et le début du développement en dendrites est visible par radiographie et topographie ([Fig.III-26a](#)). Le vecteur de diffraction \mathbf{g}_1 indique la direction de la tache de diffraction par rapport au centre du film. Une image en topographie peut être fortement déformée en fonction de sa position azimutale. Les topographies présentées correspondent à la réflexion $(-2-2 0)$ pour laquelle le vecteur de diffraction \mathbf{g}_1 est presque horizontal, ce qui réduit la déformation de l'image par rapport à la structure réelle. On peut constater sur le zoom de la topographie que la résolution spatiale des films est meilleure que celle des radiographies : il est possible de distinguer de petites structures cellulaires (jusqu'à quelques microns de largeur) et le développement de bras secondaires d'une dendrite encore peu développée.

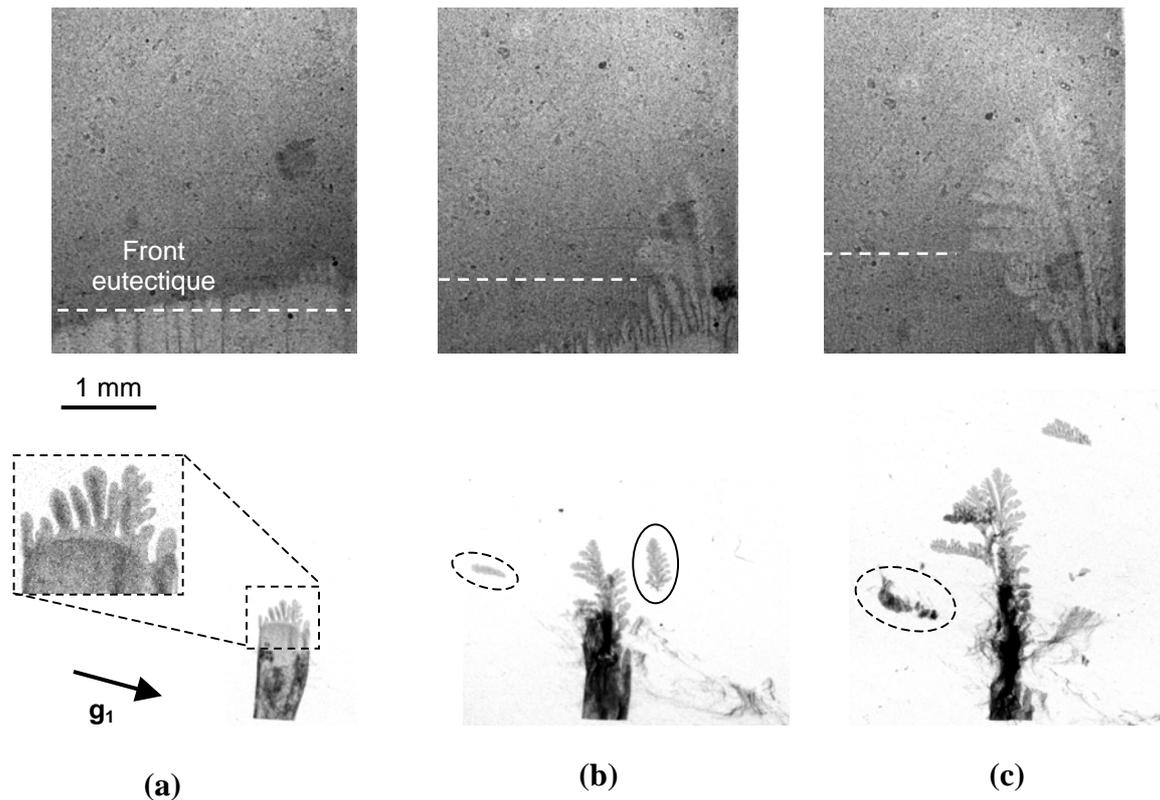


Figure III-26 : Radiographies et topographies (réflexion -2-2 0) enregistrées au cours de la croissance d'une dendrite colonnaire. $V = 1\mu\text{m/s}$; $G \approx 30 \text{ K/cm}$.

(a) $t = t_0 + 1574\text{s}$, (b) $t = t_0 + 2461\text{s}$, (c) $t = t_0 + 3253\text{s}$.

Les Fig.III-26b et III-26c montrent le développement de la structure dendritique à deux instants successifs. Sur la Fig.III-26b on peut voir que l'image de la dendrite apparaît « éclatée » en topographie alors que la structure reste entière sur l'image en radiographie. Ceci montre qu'une partie du tronc primaire (à droite) ainsi qu'un bras secondaire (à gauche) sont désorientés par rapport à la structure principale. L'image diffractée du bras secondaire de gauche (entouré en pointillé noir) se trouve au même emplacement sur les deux topographies b) et c) : cela signifie que ce bras secondaire a gardé la même orientation au cours de sa croissance entre les deux images. Par contre, l'image diffractée du morceau de tronc primaire de droite (entouré en trait continu) a changé de position entre les deux topographies b) et c) : cela signifie que son orientation cristallographique a changé. Cette observation montre qu'un processus de désorientation a eu lieu au cours de la solidification. De plus, l'absence de « vide » dans l'image du tronc primaire de la structure principale Fig.III-26c suggère que le morceau de la dendrite Fig.III-26b a retrouvé la même orientation cristallographique que la structure principale. Ceci peut être relié à un comportement de type élastique des contraintes au cours de la croissance colonnaire, certaines parties de la dendrite se désorientant avant de revenir à leur orientation initiale. Des observations identiques ont été obtenues pour une seconde expérience de solidification dirigée pour un gradient de température deux fois plus faible $G \approx 15\text{K/cm}$.

Le phénomène de fléchissement décrit dans le paragraphe précédent (III.4-1a) ne peut expliquer seul les observations décrites précédemment. En effet, un fléchissement dû à la gravité est un processus irréversible et la partie désorientée ne peut pas retourner à son orientation initiale. De plus, pour des structures orientées suivant l'axe de croissance, le moment de fléchissement peut être considéré comme négligeable. B. Billia et col. [21] ont montré qu'en plus du moment de fléchissement (« bending moment ») M_B , un moment de torsion (« torque moment ») M_T induit par des contraintes de cisaillement peut également être généré par les structures au cours de leur croissance. Les contraintes de cisaillement sont attribuées aux variations locales de composition suivant θ (Fig.III-27b), qui peuvent induire une variation des contraintes tangentielles le long des branches [23]. Le moment de torsion ainsi généré peut être à l'origine d'une rotation de la structure. Au cours de la croissance, les deux moments mécaniques s'additionnent. Si on transpose le calcul de B. Billia et col. pour le cas de la croissance cellulaire horizontale au cas des bras secondaires, M_T varie linéairement avec le temps alors que M_B est une fonction quadratique du temps. Par conséquent, le phénomène de fléchissement est dominant par rapport au phénomène de rotation des structures. Comme évoqué précédemment, les contraintes se concentrent au niveau du cou des branches secondaires, et l'accumulation des contraintes peut causer une désorientation par fléchissement ou torsion de la branche, voire mener le cou à céder (Fig.III-27).

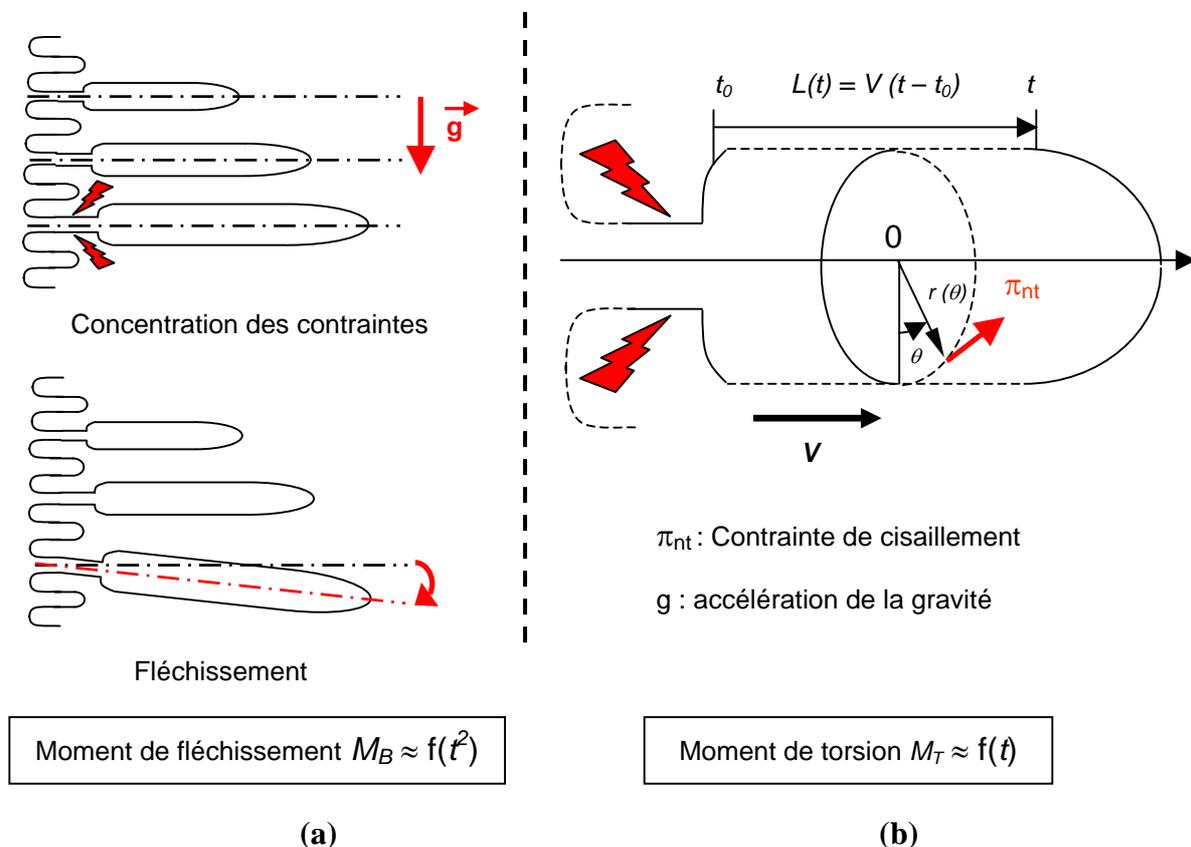


Figure III-27 : Schémas représentant l'action des moments de fléchissement et de torsion sur une structure en croissance.

Si on réussit à indexer la topographie, il est possible de quantifier les désorientations des morceaux de dendrite en mesurant le déplacement de leur image sur le film par rapport à la structure initiale. Comme le montre la Fig.III-28, la désorientation $\delta\theta$ des plans cristallins peut être déterminée par considération géométrique (dans le cas où $d \ll D$):

$$2\delta\theta = d/D_x \approx d/D \quad (\text{III-9})$$

avec d déplacement de l'image, D_x Distance « échantillon – tache de diffraction » et D distance « échantillon-film ».

A partir des mesures effectuées sur la topographie Fig.III-26b on peut estimer que le morceau de tronc primaire a subi seulement une rotation de $\approx -0,2^\circ$ autour de l'axe Z par rapport à la structure principale. En revanche, dans le cas du bras secondaire, il est impossible de dire si cette désorientation est due à un fléchissement et/ou une rotation de la structure à partir d'une seule tache. Nous n'avons pas réussi à déterminer sa désorientation en recoupant les observations effectuées à partir des autres taches de diffraction.

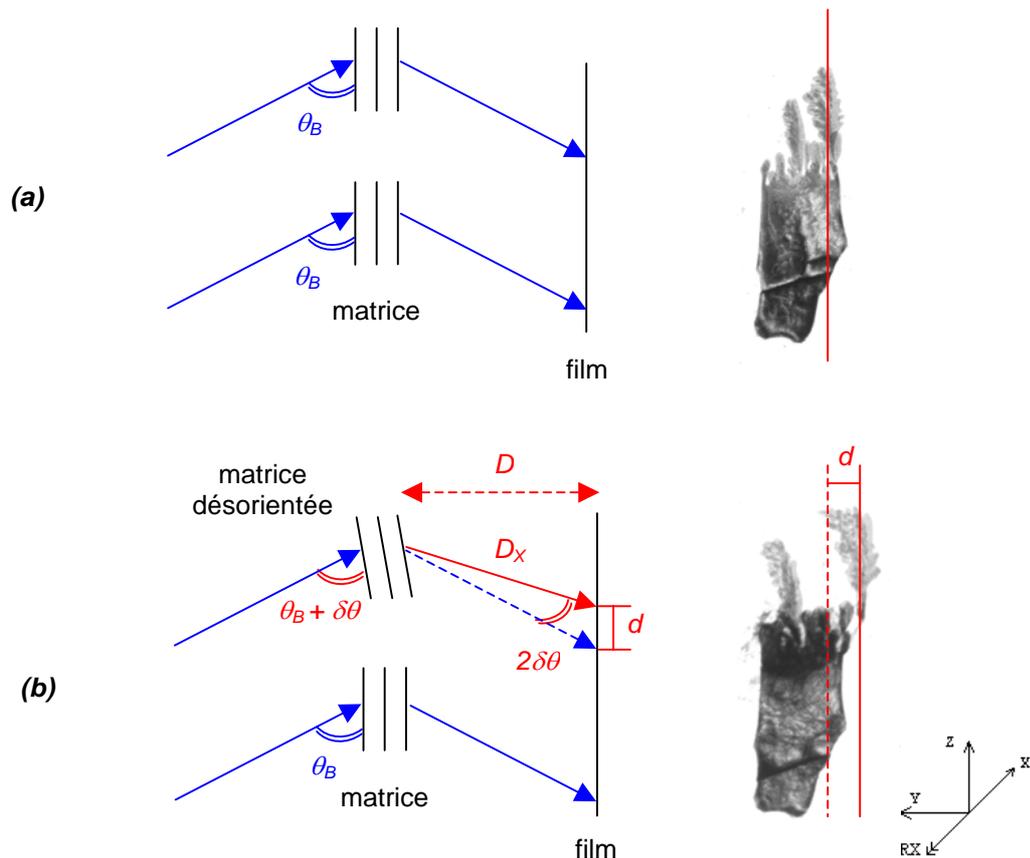


Figure III-28 : Schéma représentant l'effet sur la position d'une tache de diffraction d'une désorientation des plans cristallins par rapport à leur orientation initiale.

Au cours de ce travail, nous n'avons pas réussi à indexer d'autres films topographiques avec suffisamment de précision pour procéder au calcul des désorientations entre les différentes parties des dendrites. La difficulté vient du trop petit nombre de taches collectées à cause de la grande distance film-échantillon (23,2 cm). On peut cependant estimer que les désorientations sont également de l'ordre de quelques dixièmes de degrés, ce qui est non négligeable à l'échelle de la microstructure. De telles désorientations sont suffisantes pour favoriser la formation de défauts tels que des sous-joints de grains ou une déviation de l'alignement des dendrites, ce qui est préjudiciable à la qualité finale du matériau [21][24][25].

c) Détérioration après capture par le front eutectique :

Sur les Fig.III-26b et Fig.III-26c, on remarque dans la partie inférieure des topographies un contraste foncé accompagné d'une traînée échevelée. Ceci est provoqué par le phénomène d'astérisme qui est lié à la présence de contraintes dans le solide, entraînant la déformation des plans cristallins [26]. Dans nos expériences, l'astérisme apparaît quand la structure dendritique est capturée par le front eutectique comme le montre de manière plus nette la Fig.III-29. Les topographies Fig.III-29b et Fig.III-29c correspondent à deux vecteurs de diffraction différents, pour lesquels seule une des deux dendrites colonnaires diffracte. Pour la réflexion la moins intense (Fig.III-29c), il est possible de voir la structure dendritique capturée par l'eutectique. Cette structure présente des variations de contrastes dues aux contraintes, contrairement à la partie de la dendrite encore entourée de la phase liquide. Ces déformations sont induites par les parois du creuset : quand la structure dendritique croît dans la phase liquide, elle n'est pas en contact avec les parois et ne subit aucune contrainte extérieure. Quand l'eutectique se solidifie, le solide remplit tout le creuset et les parois exercent une compression sur l'échantillon. Par conséquent, le solide transmet les contraintes des parois à la structure dendritique.

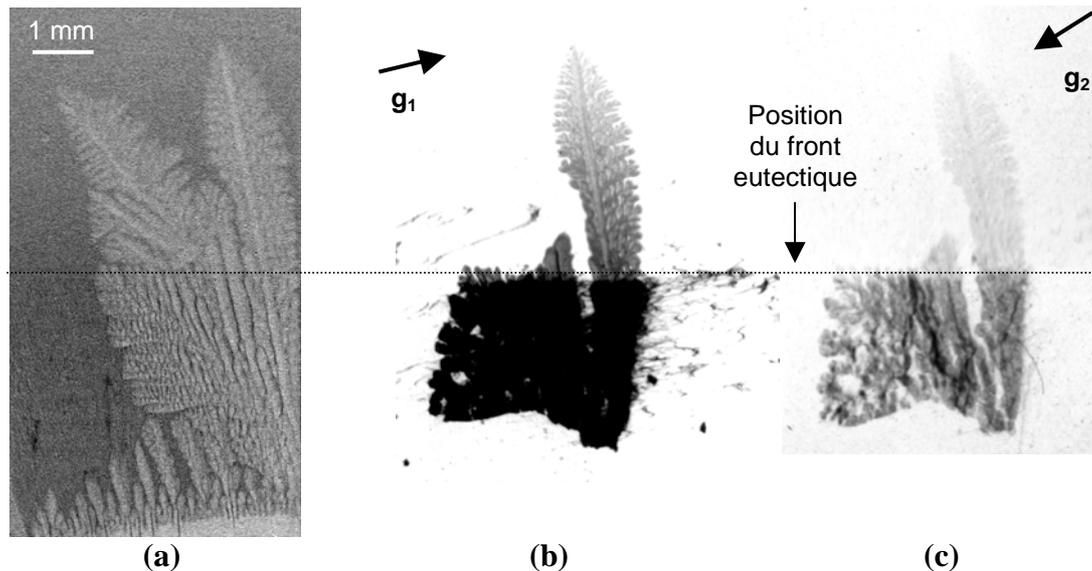


Figure III-29 : Images enregistrées à $t = t_0 + 4507s$ au cours d'un refroidissement à $0,5$ K/min. (a) radiographie de l'interface solide-liquide, (b) et (c) topographies de la structure dendritique pour deux réflexion différentes.

On peut également remarquer sur la Fig.III-29b que le niveau de gris de la dendrite colonnaire dans la phase liquide diminue de bas en haut. Cette variation est attribuable à un changement d'orientation graduel de la structure. Dans ce cas, il n'a pas été possible d'identifier si cette observation est due à une rotation ou bien à une inclinaison de la dendrite au cours de sa croissance car il n'a pas été possible d'indexer ces taches.

d) Qualité cristalline d'une dendrite au cours de sa formation :

Une expérience a été effectuée au cours de laquelle la solidification de la microstructure a été provoquée en diminuant progressivement la température de la zone chaude jusqu'à la température de la zone froide, sans déplacer l'échantillon dans le four, et avec une vitesse de refroidissement d'environ $0,5$ K/minute (solidification par refroidissement contrôlé). Comme observé précédemment, l'interface lisse se déstabilise et une microstructure dendritique se développe à droite de l'échantillon. Une seule dendrite s'avance et s'étale dans la partie liquide alors que les petites structures à gauche de l'image se retrouvent capturées par le front eutectique. La Fig.III-30 montre la germination d'un grain devant la partie gauche de la dendrite colonnaire qui cesse alors de croître et est déformée par l'interaction avec le grain qui a germé.

Les images en topographie de la dendrite colonnaire et du grain présentent des franges d'interférences, ou franges de Pendellösung, qui sont la preuve de l'absence de défauts cristallins (moins de 10 cm/cm³) et de contraintes à l'intérieur de la structure. Ces franges ne

sont visibles que pour les taches de réflexion les plus intenses. On peut conclure que la qualité cristalline des structures dendritiques, quand elles sont encore entourées de la phase liquide, est excellente.

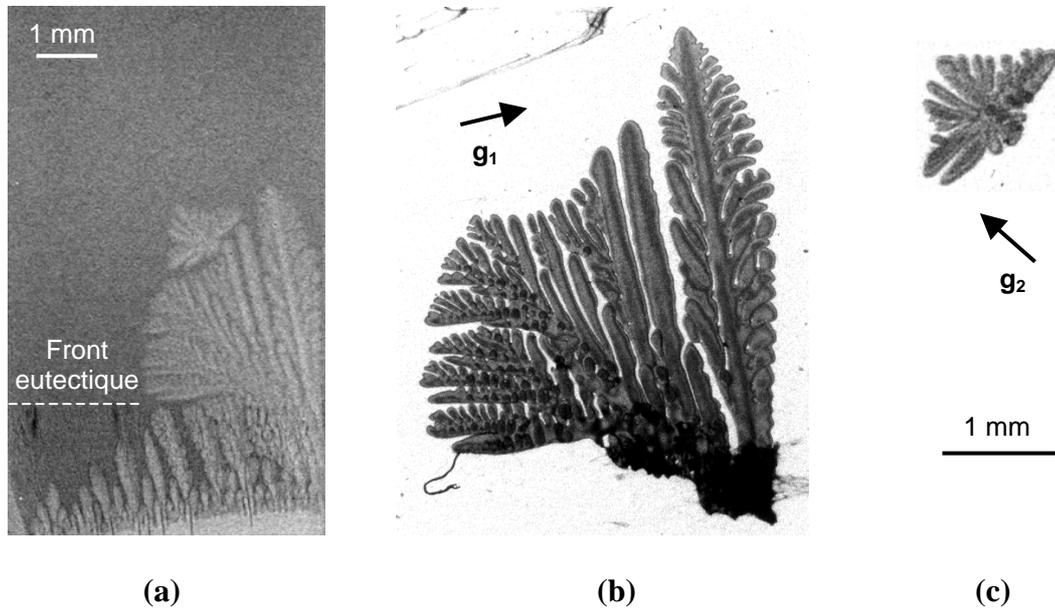


Figure III-30 : Images enregistrées à $t = t_0 + 3594s$ au cours d'un refroidissement à $0,5 K/min$. (a) radiographie de l'interface solide-liquide, (b) topographie de la structure dendritique colonnaire, (c) topographie du grain qui a germé devant la structure dendritiques. L'absence de défauts se traduit par des franges d'interférences de Pendellösung visibles en topographie dans les images des dendrites.

Références du chapitre III

1. H. Nguyen Thi, B. Drevet, J.M. Debierre, D. Camel, Y. Dabo, B. Billia, *J. Cryst. Growth* **253**, pp539-548, 2005
2. H. Nguyen Thi, Y. Dabo, B. Drevet, M.D. Dupouy, D. Camel, B. Billia, J.D. Hunt, A. Chilton, *J. Cryst. Growth* **281**, pp654-668, 2005
3. W.G. Pfann, R.S. Wagner, *Trans. Met. Soc. AIME* **224**, p1139, 1962
4. W.A. Tiller, *J. of Applied Physics* **34 N° 9** p2757, 1963
5. Yakouba Dabo, *Ph D. Thesis*, Université d'Aix-Marseille III, France, 2001
6. S. Akamatsu, G. Faivre, *Phys. Rev. E*, **vol.58 n°3**, pp3302-3315, 1998
7. H.B. Dong et P.D. Lee, *Acta Materialia* **53**, p659, 2005
8. J.A Warren, J.S. Langer, *Physical Review E*, **vol.47 n°4**, pp2702-2712, 1993
9. W.A. Tiller et col., *Acta Metallurgica* **1**, p428, 1953
10. V.G. Smith, W.A. Tiller, J.W. Rutter, *Canad. J Phys.* **33**, p723, 1953
11. K. Somboonsuk, R. Trivedi, *Acta. Metall.* **Vol.33 n°6**, pp1051-1066,1985
12. K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlman, T.P. Seward III, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs* **236**, p153, 1966
13. Q. Li, C. Beckermann, *Acta mater.* **Vol.47 n°8**, pp 2345-2356, 1999
14. W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification 4th revised edition*, trans tech publications ltd, p85, 1998
15. M.H. Burden, D.J. Hebditch, J.D. Hunt, *J. Cryst. Growth* **20**, pp121-124, 1973
16. M.D. Dupouy, D. Camel, J.J. Favier, *Acta metall.* **37**, p1157, 1989
17. R. H. Mathiesen, L. Arnberg, F. Mo, T. Weitkamp, A. Snigirev, *Physical review Letters* **33B**, p613, 2002
18. H. Yasuda, I. Ohnaka, K. Kawasaki, A. Sugiyama, T. Ohmichi, J. Iwane, K. Umetani, *Journal of crystal growth* **262**, pp645-652, 2004
19. T. Matsumiya, W. Yamada, T. Ohashi, O. Nittono, *Metallurgical Transactions A* **vol.18A**, p723, 1987
20. G. Grange, C. Jourdan, J. Gastaldi, B. Billia, *J. Phys. III France* **4**, pp293-304, 1994
21. B. Billia, N. Bergeon, H. Nguyen Thi, H. Jamgotchian, J. Gastaldi, G. Grange, *Physical Review Letters* **vol.93 n°12**, 2004
22. K.A. Jackson, *Trans. Metall. Soc. of AIME* **236**, pp149-158, 1966
23. W. Bardsley, J. B. Mullin, D. T. J. Hurle, *The Solidification of Metals (The Iron and Steel Institute P110, London)*, p93, 1968
24. N. Siredey, M. Boufoussi, S. Denis, J. Lacaze, *J. Cryst. Growth* **130**, pp132-146, 1993
25. E. Blank, W. Kurz, M. Rappaz, *Helvetica Physica Acta* **58**, p469, 1985
26. J-L Martin, A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romanes, p120, 1998

CHAPITRE IV

TRANSITION COLONNAIRE – EQUIAXE ET CROISSANCE EQUIAXE DANS LE CAS DE L'ALLIAGE Al – 3,5 % pds Ni

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des observations effectuées au cours d'expériences réalisées avec l'alliage binaire Al - 3,5 % pds Ni affiné et non-affiné et portant sur la transition colonnaire-équiaxe (en anglais CET : *Columnar – Equiaxed Transition*) et la croissance équiaxe. Les différentes étapes de la CET ont été analysées, ainsi que la propagation ultérieure du front de solidification en régime de croissance équiaxe. Une comparaison de nos observations expérimentales avec le modèle de J.D. Hunt [1] a été effectuée. Une caractérisation de la morphologie des microstructures en fonction de la vitesse de solidification a également été réalisée.

IV.1 ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE LA TRANSITION COLONNAIRE-EQUIAXE

IV.1-1 Procédure expérimentale

Dans le but d'observer les phénomènes dynamiques qui ont lieu au cours de la transition d'une microstructure colonnaire à une microstructure équiaxe (CET), des expériences ont été réalisées avec différents gradients de température sur 3 échantillons d'Al - 3.5 % pds Ni affinés. Un alliage est dit affiné quand on lui a ajouté des particules qui feront office de sites de germination hétérogène préférentiels pendant la solidification. Cette opération appelée « inoculation » est couramment utilisée dans l'industrie de l'aluminium et permet d'obtenir un matériau avec une structure fine et homogène de grains. L'utilisation d'échantillons affinés nous assure d'obtenir la CET dans la gamme de paramètres expérimentaux accessibles (vitesses basses et gradient thermique moyen). Les échantillons utilisés pour cette étude ont tous été mis en forme à partir de barreaux cylindriques fournis par HYDRO aluminium (en collaboration avec Mr Gerd-Ulrich Grün), dans le cadre du MAP (*Microgravity Application Promotion*) intitulé CETSOL (*Columnar to Equiaxed Transition in SOLidification*) de l'Agence Spatiale Européenne (ESA). L'inoculation a été effectuée par

ajout de 0,5 % pds de $AlTi_5B$ au matériau d'origine en phase liquide, avant sa solidification par extrusion. Cet affinant est utilisé de manière industrielle dans la production d'alliages commerciaux à base d'aluminium.

Un protocole identique a été appliqué au cours de toutes les expériences : après fusion et stabilisation, l'échantillon est d'abord solidifié à une vitesse suffisamment lente (vitesse de croissance en régime stationnaire $V_g = 2 \mu\text{m/s}$) afin d'obtenir une structure colonnaire. Une fois le régime de croissance colonnaire établi, une ou plusieurs augmentations abruptes de la vitesse de tirage à des valeurs élevées sont appliquées pour provoquer la CET. Les valeurs des vitesses pour lesquelles il y a ou non germination sur les particules ont été déterminées au cours d'expériences préliminaires. D'autre part, plusieurs expériences peuvent être effectuées sur un même échantillon sans que son comportement change significativement, ce qui indique un effet négligeable de la sédimentation des particules au cours du temps.

Les paramètres de solidification des expériences de CET sont récapitulés dans le [tableau IV-1](#). La vitesse de solidification est assimilée à la vitesse moyenne du front eutectique dans le repère de l'échantillon et servira de référence pour la suite de la discussion.

Al – 3,5 % pds Ni	Epaisseur de l'échantillon (μm)	Gradient de température (K/cm)	Vitesse de solidification V_g ($\mu\text{m/s}$)
Affiné	200	23	4 → 14 → 16 → 33
Affiné	200	30,5	2 → 21
Affiné	200	30,5	2 → 9,5
Affiné	200	30,5	2 → 14
Affiné	200	30,5	2,5 → 9 → 13
Affiné	200	28	2 → 40
Affiné	200	28	2 → 30
Affiné	200	28	2 → 18
Affiné	200	28	2 → 12
Affiné	200	28	2 → 6,5

Tableau IV-1 : Paramètres des expériences de solidification dirigée pour lesquelles une transition colonnaire – équiaxe de la microstructure à été provoquée par un saut de vitesse à gradient de température constant.

IV.1-2 Sédimentation et croissance des grains équiaxes

Les images correspondant aux différentes étapes de la CET pour différents sauts de la vitesse de solidification sont présentées Fig.IV-1, Fig.IV-2, et Fig.IV-3. Dans un premier temps, pour une vitesse de solidification lente ($V_g = 2 \mu\text{m/s}$), les structures sont semblables à celles obtenues au cours de la solidification d'alliages non-affinés discutées dans le chapitre précédent: on observe une structure dendritique colonnaire qui s'avance dans la phase liquide avec un front eutectique à sa base. On peut remarquer dans la phase liquide l'existence d'une zone sombre autour et/ou entre les dendrites. Cette zone plus sombre correspond au liquide enrichi par le rejet de nickel au cours de la solidification. En théorie, il serait possible de quantifier la variation de concentration à travers cette couche solutale comme l'a fait R.H. Mathiesen et col. [2]. Néanmoins, ceci n'a pas pu être effectué dans nos expériences à cause de la résolution limitée et une dynamique de niveaux de gris trop faible.

La vitesse de tirage est ensuite augmentée de manière abrupte à un instant t_0 . Dans certains cas, la phase eutectique qui se solidifie sur le bord de la structure colonnaire devient plus sombre (Fig IV.3b et IV.3c). Ce changement est peut être lié à une variation de composition de la phase eutectique et donc de la taille relative des lamelles eutectiques. Des mesures locales de composition seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse mais elles n'ont pas pu être effectuées car l'échantillon a été refondu pour effectuer d'autres expériences de solidification. Peu de temps après (une à deux minutes), des grains équiaxes commencent à être visibles autour et au-dessus des dendrites, puis dans une bande presque horizontale. Il est important de noter que les grains ne sont visibles que lorsque leur dimension atteint une valeur de l'ordre de $50 \mu\text{m}$, nettement supérieure à la résolution spatiale de la technique ($7,46 \mu\text{m}$), ce qui nous empêche d'observer les premiers instants de la germination. Après avoir germés, les grains équiaxes se développent et la plupart d'entre eux sédimentent sous l'action de la gravité. Ces grains tombent sur les dendrites colonnaires ou remplissent le canal liquide au dessus du front eutectique (Fig.IV-1b et IV-1c). Il est à noter qu'une analyse post-mortem de cette partie de l'échantillon pourrait conduire à la fausse conclusion que le régime de croissance est mixte dans cette région (dendrites colonnaires + grains équiaxes croissant en parallèle), alors que l'étude dynamique montre que ce n'est pas le cas.

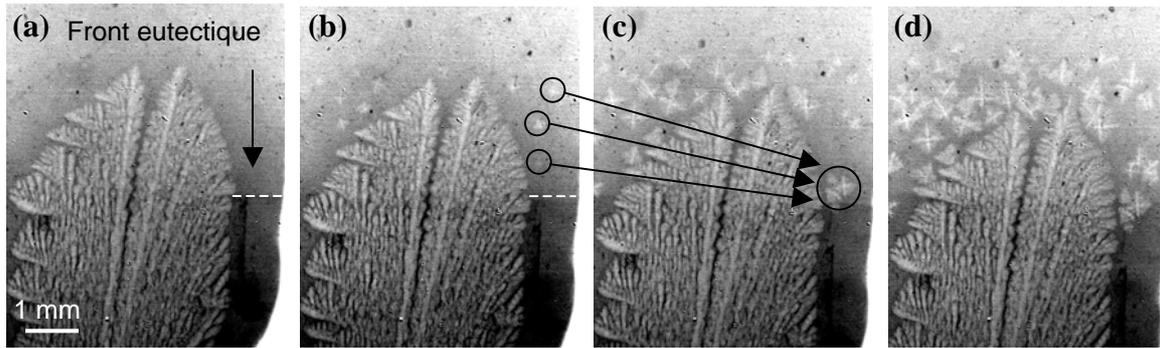


Figure IV-1 : Transition colonnaire-équiaxe pour un gradient de température $G = 30,5 \text{ K/cm}$ et un saut de la vitesse de solidification $V_g = 2 \rightarrow 21 \mu\text{m/s}$ appliqué à t_0 .
 a) $t = t_0 + 42\text{s}$, b) $t = t_0 + 63\text{s}$, c) $t = t_0 + 87\text{s}$, d) $t = t_0 + 111\text{s}$.

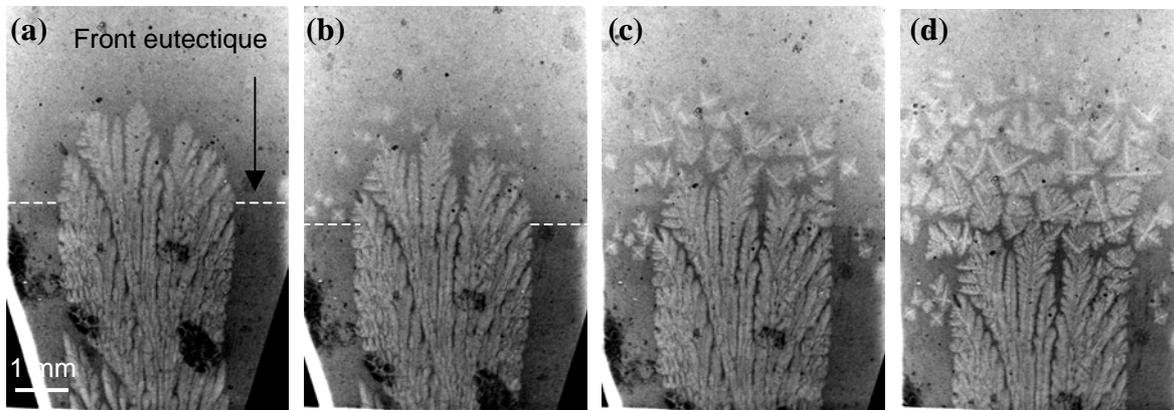


Figure IV-2 : Transition colonnaire-équiaxe pour un gradient de température $G = 30,5 \text{ K/cm}$ et un saut de la vitesse de solidification $V_g = 2 \rightarrow 18 \mu\text{m/s}$ appliqué à t_0 .
 a) $t = t_0$, b) $t = t_0 + 116\text{s}$, c) $t = t_0 + 185\text{s}$, d) $t = t_0 + 309\text{s}$.

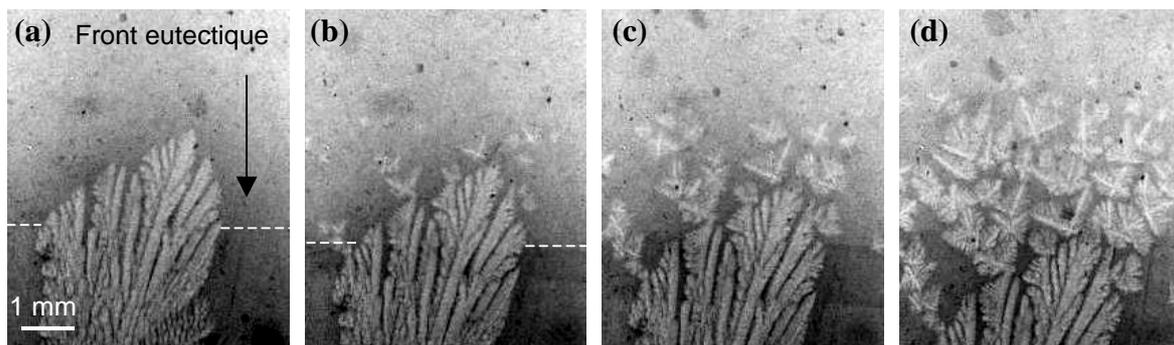


Figure IV-3 : Transition colonnaire-équiaxe pour un gradient de température $G = 30,5 \text{ K/cm}$ et un saut de la vitesse de solidification $V_g = 2 \rightarrow 14 \mu\text{m/s}$ appliqué à t_0 .
 (a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 188\text{s}$, (c) $t = t_0 + 228\text{s}$, (d) $t = t_0 + 317\text{s}$.

L'étude en dynamique montre deux comportements pour les grains équiaxes : *i*) certains grains chutent immédiatement, ce qui suggère que la germination s'est faite sur des particules affinantes dans la phase liquide, alors que *ii*) d'autres se développent jusqu'à atteindre une taille critique avant de sédimenter. Les grains équiaxes sédimenter car la densité des grains solides d'aluminium ($\rho_{Al} = 2550 \text{ kg/m}^3$) est supérieure à celle du liquide enrichi en nickel ($\rho_{Al-6\%pds Ni} = 2474 \text{ kg/m}^3$). Le second comportement est visible dans la Fig.IV-4 : le grain se développent jusqu'à atteindre un diamètre de $\approx 500 \mu\text{m}$ avant de sédimenter. Ce comportement suggère que le grain a germé sur la paroi ou bien sur une particule collée à la paroi. Dans ce cas, le grain ne chute que quand son poids atteint une valeur suffisante pour le décrocher. Actuellement, nous ne sommes pas arrivés à estimer quelle proportion de grains germent sur les particules accrochées à la paroi ou dans la phase liquide.

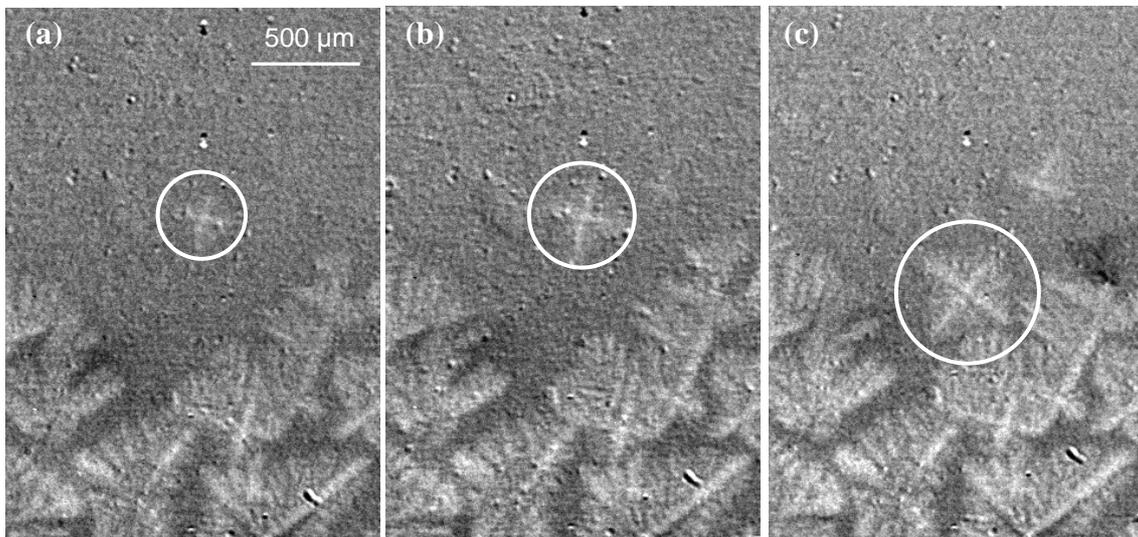


Figure IV-4 : Développement et sédimentation d'un grain équiaxe qui a germé sur une particule affinante accrochée à la paroi, (a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 21s$, (c) $t = t_0 + 42s$.

La vitesse de sédimentation des grains est mesurée en calculant la variation de la position z d'un grain entre deux instants donnés séparés de $2\Delta t$. z est mesuré par rapport à un point fixe du champ de la caméra, le décalage entre les images dû à la vitesse de tirage étant négligeable compte tenu des vitesses de sédimentation mesurées. On obtient la vitesse de sédimentation expérimentale $V_{séd-exp}$:

$$V_{séd-exp}(t) = \frac{z(t+\Delta t) - z(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{IV-1})$$

Dans nos expériences, la sédimentation des grains équiaxes est très souvent observée. Néanmoins, la chute des grains se fait sur de très faibles hauteurs (quelques centaines de microns) et sur des temps très courts (1 à 3 secondes). Compte tenu de la résolution temporelle de nos observations (1 image / 3 secondes), il existe une grande imprécision sur la valeur de Δt . Ceci explique le faible nombre de mesures de vitesse de sédimentation que nous avons pu effectuer (Tableau IV-2).

D'autre part, une vitesse théorique de sédimentation des grains peut être évaluée à partir de la loi de Stokes. Cette loi décrit la vitesse de chute d'une sphère dans un liquide sous l'action de la gravité. La vitesse de Stokes est donnée par:

$$V_{Stokes} = \frac{2r^2 g \Delta \rho}{9\eta} \quad (IV-2)$$

avec r rayon de la sphère, g accélération de la gravité, $\Delta \rho$ la différence de densité entre la sphère et le liquide et η la viscosité dynamique du fluide.

La comparaison entre la vitesse de Stokes et celle mesurée a été effectuée pour 4 grains et les résultats sont donnés dans le tableau IV-2. La tendance générale est correcte : les grains les plus gros tombent les plus vite. Par contre, les vitesses théoriques et mesurées sont différentes d'un ordre de grandeur. Cette différence peut être attribuée au fait que les grains tombent sur de faibles distances : les mesures sont effectuées au cours du régime d'établissement de la vitesse de chute alors que la vitesse de Stokes donne la vitesse de chute en régime permanent. De plus, les grains équiaxes sont assimilés à des sphères alors que la morphologie dendritique réelle est beaucoup plus complexe.

Rayon moyen du grain au cours sa chute (μm)	$V_{\text{séd-th}}$ ($\mu\text{m/s}$)	$V_{\text{séd-exp}}$ ($\mu\text{m/s}$)
78	1100	71
123	2724	111
130	3043	123
171	5265	156

Tableau IV-2 : Vitesses de sédimentation théoriques et vitesses de sédimentation mesurées expérimentalement au cours de la chute de 4 grains équiaxes.

($\rho_{Al} = 2550 \text{ kg/m}^3$ (solide); $\rho_{Al-6\%pd\text{s Ni}} = 2474 \text{ kg/m}^3$ (liquide) ; $g = 9,81 \text{ m/s}^2$;
 $\eta = 9,2.10^{-4} \text{ kg/m.s}$).

On peut voir sur les figures précédentes (Fig.IV-1 à IV-4) que la plupart des grains ne sont pas alignés dans le sens du gradient de température longitudinal et ont une forme en V. Avec notre résolution limitée, il n'est pas possible de connaître l'orientation des grains au moment de leur germination et dans les premiers instants de leur croissance. Cependant, une fois une taille suffisante atteinte, nos observations montrent que les grains peuvent *i*) tourner au cours de leur chute, *ii*) rouler sur les grains situés au-dessous pour atteindre une position plus stable après leur chute, ou encore *iii*) être déséquilibrés et basculer si un de leur bras s'allonge plus que les autres. Par exemple, la Fig.IV-5 montre la croissance d'un grain équiaxe après sédimentation. Les deux branches de la partie inférieure ne se développent pas car elles sont bloquées par les grains situés en-dessous. Les deux branches supérieures s'allongent mais celle de gauche est à son tour bloquée par les grains voisins alors que la branche de droite qui n'est pas gênée continue de croître librement jusqu'à atteindre une longueur suffisante pour faire tourner le grain entier de 25°.

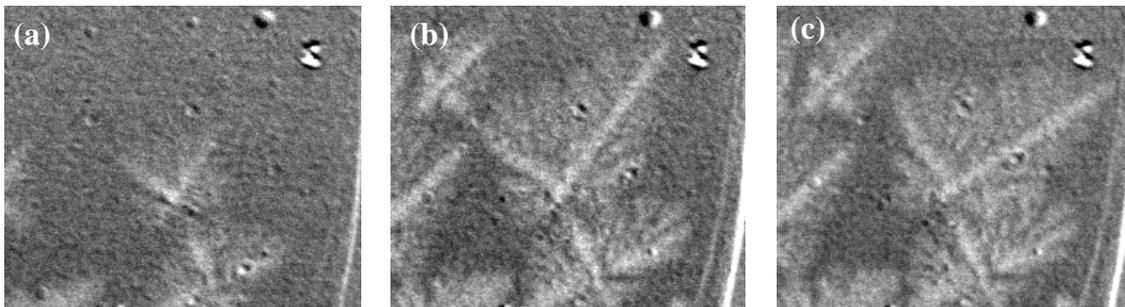


Figure IV-5: Rotation d'un grain suite à l'allongement d'une de ses branches.
 $G = 30,5 \text{ K/cm}$, $V_g = 9,5 \text{ } \mu\text{m/s}$. (a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 163\text{s}$, (c) $t = t_0 + 176\text{s}$.

IV.1-3 Blocage de la microstructure colonnaire

Quand le nombre de grains équiaxes est suffisamment important, les grains peuvent bloquer la progression des dendrites colonnaires et la transition colonnaire – équiaxe a lieu (Fig.IV-1d, IV-2d, IV-3d). La vitesse de croissance des dendrites colonnaires est mesurée à partir des images enregistrées suivant la procédure détaillée dans le paragraphe III.2-2. Pour le saut de vitesse de solidification de 2 à 21 $\mu\text{m/s}$ (Fig.IV-1), les vitesses de croissance des pointes des deux dendrites colonnaires sont rapportées sur le graphique Fig.IV-6. Pour le saut de vitesse de 2 à 18 $\mu\text{m/s}$ (Fig.IV-2), les vitesses de croissance des pointes des trois dendrites colonnaires sont rapportées sur le graphique Fig.IV-7.

Suite à l'application du saut de vitesse, la vitesse de croissance des dendrites augmente progressivement durant approximativement une minute. Quelques secondes après l'apparition des premiers grains équiaxes (indiqué sur les figures par la ligne en pointillés), la vitesse de

croissance des dendrites atteint un maximum avant de décroître jusqu'à zéro. Pour le saut de vitesse de solidification de 2 à 21 $\mu\text{m/s}$, la dendrite de gauche cesse de croître plus tôt que la dendrite de droite car plus de grains équiaxes ont germé devant sa pointe, entraînant un blocage plus rapide. La dendrite de droite a pu croître un peu plus longtemps en se faufilant entre les grains équiaxes (Fig.IV-1d) avant de ralentir et s'arrêter à son tour. De même, pour le saut de la vitesse de solidification de 2 à 18 $\mu\text{m/s}$, ce sont les dendrites sur les côtés qui sont bloquées avant la dendrite centrale.

D'après les observations précédentes, le blocage de la croissance colonnaire a deux origines possibles. Dans certain cas, la croissance de la dendrite colonnaire s'arrête brusquement quand un ou plusieurs grains équiaxes tombent sur sa pointe par sédimentation. Dans d'autres cas, les dendrites cessent de croître sans être en contact avec les grains équiaxes, une fine couche sombre de liquide enrichi en nickel est alors visible sur les radiographies. Dans ce dernier cas, l'arrêt de la croissance colonnaire se fait de manière progressive comme l'indique les mesures de vitesse (Fig.IV-6 et IV-7). Ces observations montrent clairement que **le blocage du front colonnaire est dû à une interaction solutale entre la structure colonnaire et les grains équiaxes.**

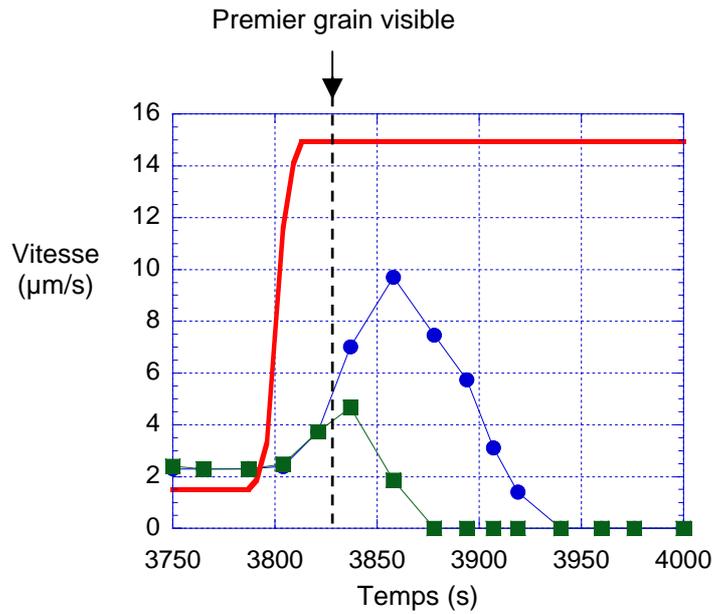


Figure IV-6 : Mesures de la vitesse du creuset (—), de la pointe de la dendrite colonnaire de gauche (■) et de droite (●) au cours de la CET provoquée par un saut de la vitesse de tirage de $V_p = 1,5 \mu\text{m/s}$ à $V_p = 15 \mu\text{m/s}$, correspondant à un saut de la vitesse de solidification de $V_g = 2 \mu\text{m/s}$ à $V_g = 21 \mu\text{m/s}$.

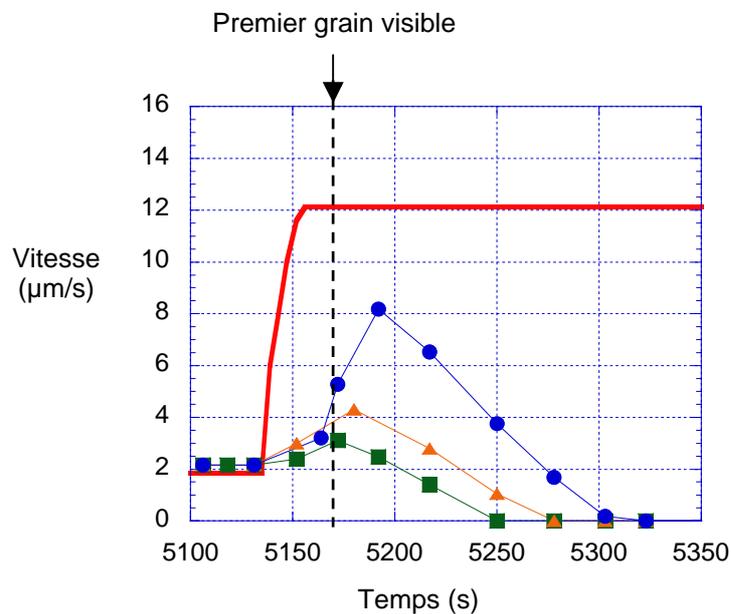


Figure IV-7 : Mesures de la vitesse du creuset (—), de la pointe de la dendrite colonnaire de gauche (■), du milieu (●) et de droite (▲) au cours de la CET provoquée par un saut de la vitesse de tirage de $V_p = 1,5 \mu\text{m/s}$ à $V_p = 12 \mu\text{m/s}$, correspondant à un saut de la vitesse de solidification de $V_g = 2 \mu\text{m/s}$ à $V_g = 18 \mu\text{m/s}$.

IV.2 ETUDE DE LA CROISSANCE EN REGIME EQUIAXE DE L'ALLIAGE AL-NI AFFINE

IV.2-1 Front de solidification équiaxe

Après la CET, les germinations successives entraînent l'établissement d'un régime de croissance de grains équiaxes jusqu'à la fin de l'échantillon. Le front de solidification en régime équiaxe est montré Fig.IV-8 pour quatre vitesses de solidification différentes. En régime équiaxe, on remarque la disparition des zones eutectique sur les bords de l'échantillon, ce qui signifie que les mouvements convectifs deviennent négligeables et n'induisent plus de ségrégation transverse pour ces conditions de solidification. En régime colonnaire, pour les mêmes vitesses et le même gradient de température mais avec un alliage non affiné ([chapitre précédent](#)), les effets de la convection étaient visibles. Ceci suggère qu'en régime équiaxe, l'écoulement convectif est fortement freiné par la zone pâteuse, constituée de nombreux grains équiaxes entourés d'une phase liquide.

a) Définition d'un front effectif :

D'après la Fig.IV-8, on peut voir que la microstructure observée est composée :

- En bas, d'une zone constituée de grains entassés les uns sur les autres. Dans cette zone, certains grains sont complètement entourés d'autres grains et ne peuvent plus croître. Par contre, les grains situés dans la partie supérieure de cette zone et en contact avec la phase liquide continuent de croître avec une vitesse de pointe proche de la vitesse de tirage.
- En haut, des grains équiaxes entourés de liquide et poussant de manière isotrope. Les vitesses de croissance de ces grains équiaxes ne sont pas mesurables à cause de la résolution limitée en temps et en espace.

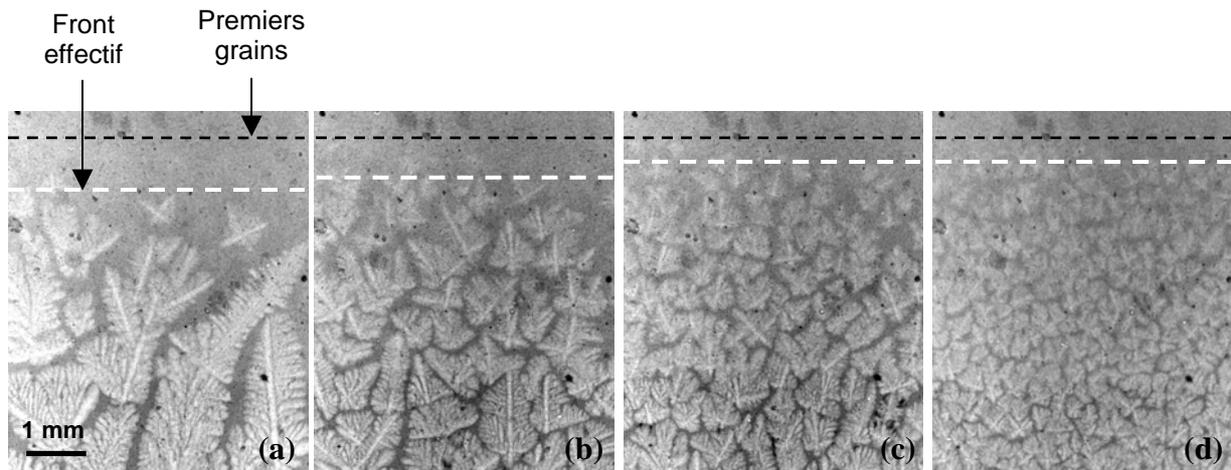
On définit la position du front effectif au niveau de l'isotherme séparant ces deux zones (indiquée par un trait en pointillé blanc sur la Fig.IV-8). Le front effectif joue alors un rôle similaire au front dendritique colonnaire.

b) Propagation du front effectif :

Les observations en dynamique montrent que le front effectif se propage en deux étapes :

- Le front effectif jouant le même rôle qu'un front dendritique colonnaire, il y a existence d'une zone de liquide surfondu qui va permettre la germination de nouveaux grains équiaxes.
- Les nouveaux grains équiaxes vont se développer. Deux cas peuvent se produire : *i)* après croissance, le grain équiaxe chute sous l'action de la gravité et s'intègre au front effectif, *ii)* le grain équiaxe est rattrapé et capturé par le front effectif avant d'avoir sédimenter. Dans les deux cas, il y formation d'un nouveau front effectif par ajout d'une nouvelle couche de grains équiaxes.

Ce mécanisme de propagation du front effectif se répète jusqu'à la fin de l'échantillon.



*Figure IV-8: Fronts de solidification en régime de croissance équiaxe pour un gradient de température $G = 28 \text{ K/cm}$ et des vitesses de solidification de :
(a) $V_g = 6 \mu\text{m/s}$, (b) $V_g = 12 \mu\text{m/s}$, (c) $V_g = 18 \mu\text{m/s}$, (d) $V_g = 40 \mu\text{m/s}$.*

Les quatre images présentées Fig.IV-8 ont été enregistrées à la même position de l'échantillon dans le four, pour différentes vitesses de solidification. Une comparaison directe de la microstructure est alors possible. La position (et donc la température) du front effectif augmente avec la vitesse de solidification, ce qui signifie que la longueur de la zone de surfusion diminue avec la vitesse de solidification. Ce comportement est similaire à celui donné par les modèles classiques [3] pour prédire la surfusion devant un réseau de dendrites colonnaires en fonction de la vitesse de solidification. De plus, la position des premiers grains

équiaxes visibles (indiquée par un trait en pointillé noir sur la Fig.IV-8) ne semble pas varier en fonction de la vitesse de la solidification, ce qui suggère que la germination a lieu à une température donnée, indépendamment de la vitesse de solidification. Cependant, comme mentionné précédemment, nous ne pouvons pas observer les grains dans les premiers instants de leur croissance avec la résolution spatiale utilisée. Nous ne pouvons donc pas déduire de ces observations une valeur de la surfusion de germination ($\Delta T_N = T_L - T_N$, avec T_L la température locale du liquidus et T_N la température de germination).

IV.2-2 Diminution de la taille des grains avec la vitesse de solidification

Comme on peut le voir Fig.IV-8, la morphologie de la microstructure change considérablement en fonction de la vitesse de solidification. Les grains deviennent de plus en plus petits et globulaires (moins allongés) quand la vitesse de solidification augmente, comme observé par Vandyoussefi et col. au cours d'analyses post-mortem d'alliages Al-Mg [4]. Dans le but de quantifier cette évolution, nous avons dans un premier temps mesuré le diamètre équivalent (défini comme le diamètre d'un cercle occupant la même surface que le grain mesuré) moyen des grains en fonction de la vitesse de solidification. La mesure du diamètre équivalent ne prend pas en compte le caractère plus ou moins allongé des grains qui sera discuté par la suite.

Expérimentalement, une mesure de ce diamètre équivalent peut être obtenue à partir d'analyses post-mortem en utilisant la technique d'anodisation (Fig.IV-9b). Cependant, le mûrissement des dendrites et le fait d'effectuer les mesures sur des coupes métallographiques peuvent fortement affecter les résultats. De plus, l'attaque chimique réalisée au cours de l'anodisation pour révéler la structure de grains est délicate à effectuer et peut endommager l'échantillon. Grâce à la radiographie synchrotron, le diamètre équivalent peut être directement mesuré sur les images à partir de la taille des grains équiaxes peu après leur capture par le front eutectique (Fig.IV-9a). Les résultats de ces mesures sont présentés Fig.IV-10.

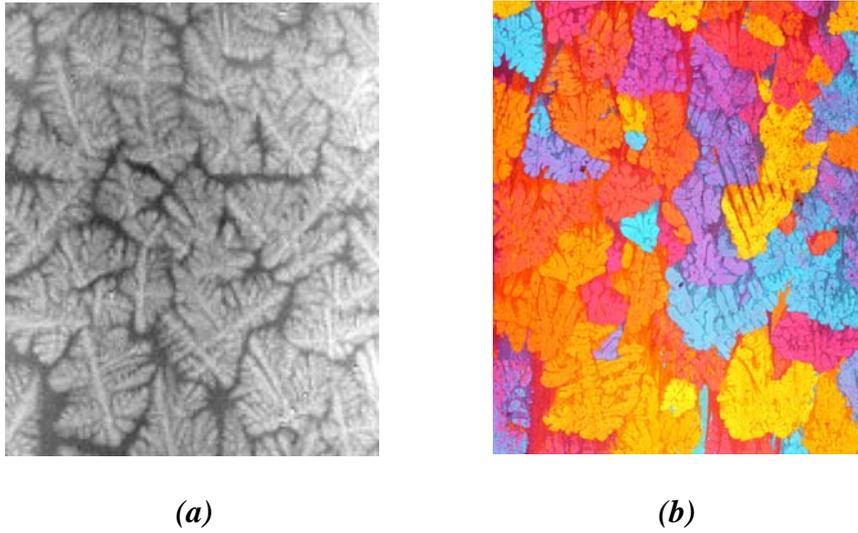


Figure IV-9: (a) radiographie d'une microstructure dendritique peu après sa capture par le front eutectique et (b) anodisation de la même zone après traitement métallographique.

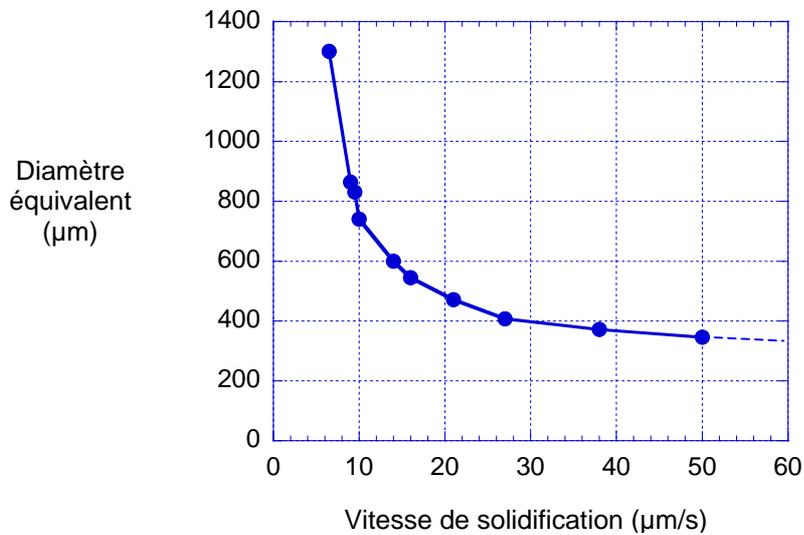


Figure IV-10: Evolution du diamètre équivalent des grains équiaxes en fonction de la vitesse de solidification. Le diamètre équivalent diminue d'abord rapidement puis tend vers une valeur asymptotique.

La taille des grains (resp. le nombre) diminue (resp. augmente) rapidement puis tend vers une valeur asymptotique. Deux effets peuvent expliquer la rapide diminution de la taille des grains :

Une première explication de la rapide diminution du diamètre fait intervenir la distribution en taille des particules affinantes. Cette distribution en taille existe toujours dans les situations réelles, comme montré par Greer et col. [5] qui ont mesuré des diamètres de particules variant typiquement entre 0,2 et 10 μm . La surfusion de germination des particules dépend de leur taille : les particules les plus grosses ont besoin d'une surfusion plus faible que les plus petites particules. Pour les basses vitesses de tirage, seules les grosses particules seront actives c'est-à-dire donneront naissance à des grains équiaxes. En augmentant la vitesse de solidification, la surfusion de constitution devant le front colonnaire augmente et une plus grande gamme de particules devient active.

Une seconde explication a été récemment avancée par A. Badillo et C. Beckermann [6], qui expliquent ce comportement par une augmentation de la vitesse de croissance des grains équiaxes qui conduit simultanément à une augmentation locale de la surfusion et une réduction de la longueur de diffusion autour des grains. L'augmentation de la surfusion favorise la germination de nouveaux grains. La réduction de la longueur de diffusion autour des grains réduit les interactions solutales pouvant empêcher la germination de nouveaux grains. Comme dans nos expériences, leurs simulations numériques montrent une augmentation du nombre de germinations quand la vitesse de solidification augmente.

Pour les grandes vitesses, la taille des grains tend vers une valeur asymptotique, ce qui indique une saturation de l'efficacité de l'affinage, ce qui est en accord avec les modèles analytiques et les études expérimentales [1][5]. Ceci peut être expliqué en considérant que l'amplitude et l'étendue de la surfusion de constitution devant le front dendritique sont de moins en moins modifiées par l'augmentation de vitesse. Ainsi, le nombre de particules actives devient plus ou moins constant.

Une autre explication possible [6] est que le rejet de nickel par un grand nombre de grains peut augmenter la concentration locale du liquide autour des grains équiaxes et diminuer l'amplitude de la surfusion de constitution. Les particules affinantes au voisinage de ces grains peuvent alors ne plus être activées. Ce mécanisme d'« écrantage » est similaire au phénomène de recalescence analysé par Maxwell et Hellawell [7] et peut expliquer l'efficacité partielle de l'inoculation des alliages d'aluminium (on estime qu'au mieux 1% des particules deviennent actives [5]).

La densité de grains par unité de volume N est un paramètre clé pour déterminer les conditions de CET et de croissance équiaxe. Dans la plupart des modèles et simulations numériques, N ainsi que la surfusion de germination sont des paramètres ajustables afin

d'obtenir un bon accord avec les observations expérimentales. Par exemple, la densité de grains est prise dans la gamme 10^{11} - 10^{13} m^{-3} par Vandyoussefi et Col. [4], 10^5 - 10^{11} m^{-3} par Martorano et col. [8] et constante à 10^{12} m^{-3} par Dong et Lee [9]. Dans nos expériences, il est possible d'estimer la densité de grains actifs par unité de volume N à partir de la taille des grains (Fig.IV-11). A partir de nos mesures expérimentales, nous trouvons une valeur asymptotique $N_{max} = 1,25 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$ qui est du même ordre de grandeur que les densités de grains évoquées plus haut.

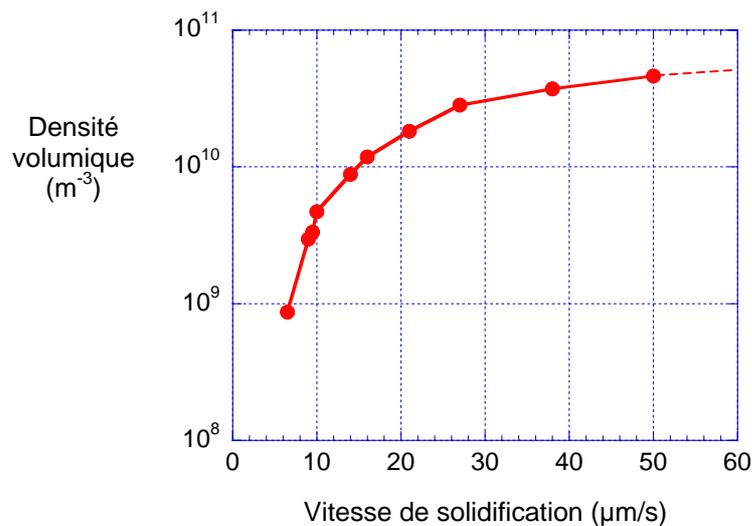


Figure IV-11: Evolution de la densité volumique de grains équiaux en fonction de la vitesse de solidification.

Nos expériences sont rapportées sur le diagramme de Hunt de la transition colonnaire-équiaxe [1], calculé pour une densité volumique d'affinant $N = N_{max} = 1,25 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$ et une surfusion de germination $\Delta T_N = 0,1 \text{ K}$ qui est une valeur standard utilisée pour les alliages d'aluminium affinés (Fig.IV-12). On peut voir que nos points expérimentaux correspondent à la région qui prédit une microstructure mixte colonnaire-équiaxe. Dans le modèle de Hunt [1] les grains équiaxes qui ont germé en avant du front colonnaire ont une forme sphérique c'est-à-dire qu'ils se sont développés de manière isotrope. La microstructure mixte est composée à la fois de grains colonnaires et de grains équiaxes qui ont germé et se sont développés de manière isotrope. Dans ce cas, les grains équiaxes ne bloquent pas la croissance du front colonnaire et sont capturés par ce dernier.

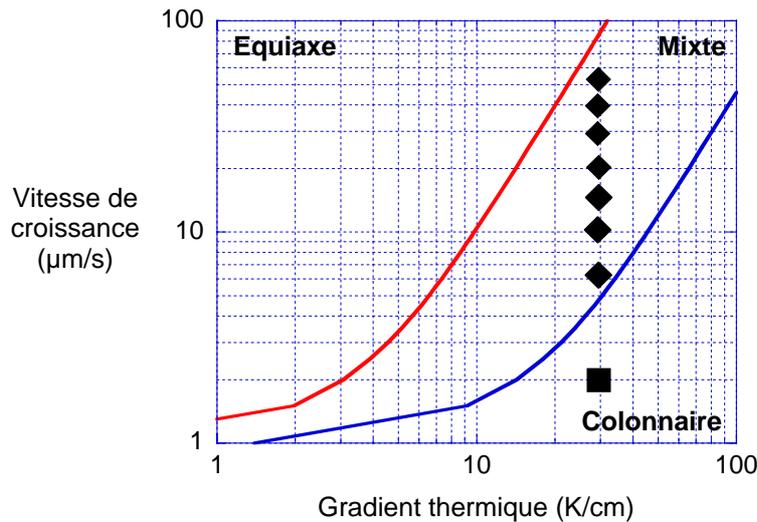


Figure IV-12: Diagramme de Hunt pour l'alliage Al – 3,5 % pds Ni pour une surfusion de germination $\Delta T_N = 0,1 \text{ K}$ et une densité volumique d'affinant $N = N_{\max} = 1,25 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$.

Les symboles représentent les expériences pour lesquelles ont été observés :

- (■) une microstructure purement colonnaire,
- (◆) une microstructure composée de grains d'origine équiaxe.

Dans nos expériences, le régime mixte n'a jamais été observé. Pour une vitesse de croissance $V_g = 6 \text{ } \mu\text{m/s}$ (Fig.IV-8a) les grains germent et sont suffisamment nombreux pour bloquer la structure colonnaire. Ensuite, les grains ont le temps de croître dans la direction du gradient thermique et de se développer en courtes structures colonnaires avant d'être bloqués à leur tour par de nouveaux grains. La propagation du front effectif est semblable à une succession de transitions colonnaire-équiaxe. Quand on augmente la vitesse de croissance (Fig.IV-8b-c-d) les grains deviennent de plus en plus globulaires car ils ont moins de temps pour développer leurs bras avant d'être bloqués par de nouveaux grains. Ce type de microstructure composée de grains allongés a également été mis en évidence par A. Badillo et C. Beckermann [6] dans des simulations numériques 2D en champ de phase prenant en compte les interactions solutales. Cependant, le fait que nous n'observions pas de croissance mixte peut être dû à la faible épaisseur de nos échantillons ($\approx 200 \text{ } \mu\text{m}$). Les grains équiaxes peuvent bloquer plus facilement la structure colonnaire si elle est confinée dans une direction de l'espace. Dans le cas d'échantillons volumiques, les structures colonnaires peuvent se développer dans plusieurs directions de l'espace ce qui rend plus difficile leur blocage par les germinations.

De plus, même pour les plus grandes vitesses de solidification appliquées, les grains ne croissent pas de manière isotrope et sont toujours allongés dans le sens du gradient de température. Comme précisé précédemment, la mesure du diamètre équivalent ne prend pas en compte le caractère plus ou moins allongé des grains. Il est donc nécessaire d'effectuer une étude plus précise de la morphologie des grains afin de pouvoir déterminer le caractère colonnaire ou équiaxe de la microstructure en fonction de la vitesse de solidification.

IV-2-3. Caractérisation de la morphologie de la microstructure équiaxe en fonction de la vitesse de solidification

Il est important de caractériser de manière quantitative la morphologie des grains. En effet, si initialement les grains peuvent être considérés comme équiaxes (leur croissance a eu lieu de manière à peu près isotrope), par la suite ils peuvent prendre différentes formes suivant leur histoire (sédimentation, rotation, croissance, interaction avec les grains voisins...). La Fig.IV-13 montre les différents types de morphologies les plus souvent obtenues au cours de nos expériences. Les grains peuvent soit être très allongés dans le sens du gradient thermique (Fig.IV-13a et Fig.IV-13c), soit prendre une forme plus ou moins en V (Fig.IV-13b et Fig. IV13b). Pour les plus petites vitesses de solidification, les morphologies sont plus allongées que pour les plus grandes vitesses.

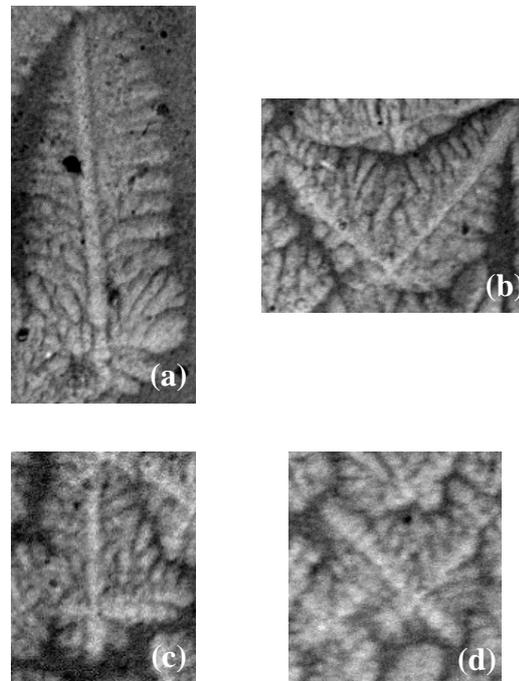


Figure IV-13: Exemples de morphologies de grains observées au cours de solidification de l'alliage Al – 3,5 % pds Ni affiné.

(a) et (b) $V_g = 6 \mu\text{m/s}$, (c) et (d) $V_g = 18 \mu\text{m/s}$.

Afin de caractériser l'évolution de la morphologie des grains en fonction de la vitesse de croissance de la manière la plus complète possible, nous avons effectué les mesures de plusieurs paramètres caractéristiques. En s'inspirant des travaux effectués par M. Rappaz et col. [10] sur la forme de grains eutectiques solidifiant dans un gradient de température, nous avons défini 4 paramètres représentatifs d'un grain, illustrés sur la Fig.IV-14 :

- l'angle θ entre le bras le plus développé du grain et la direction du gradient de température,
- un facteur d'élongation F_{elong} défini comme le rapport entre a (longueur du bras faisant le plus petit angle avec la direction du gradient de température) et b (longueur du bras perpendiculaire),
- un facteur d'asymétrie longitudinale $F_{asym-long}$ défini comme le rapport entre r_0 (distance entre le centre de germination du grain et le point le plus haut du grain, parallèlement au gradient de température) et r_π (distance entre le centre de germination du grain et le point le plus bas du grain, parallèlement au gradient de température),
- un facteur d'asymétrie transverse $F_{asym-trans}$ défini comme le rapport entre $r_{\pi/2}$ (distance entre le centre de germination du grain et le point le plus à droite du grain, perpendiculairement au gradient de température) et $r_{-\pi/2}$ (distance entre le centre de germination du grain et le point le plus à gauche du grain, perpendiculairement au gradient de température).

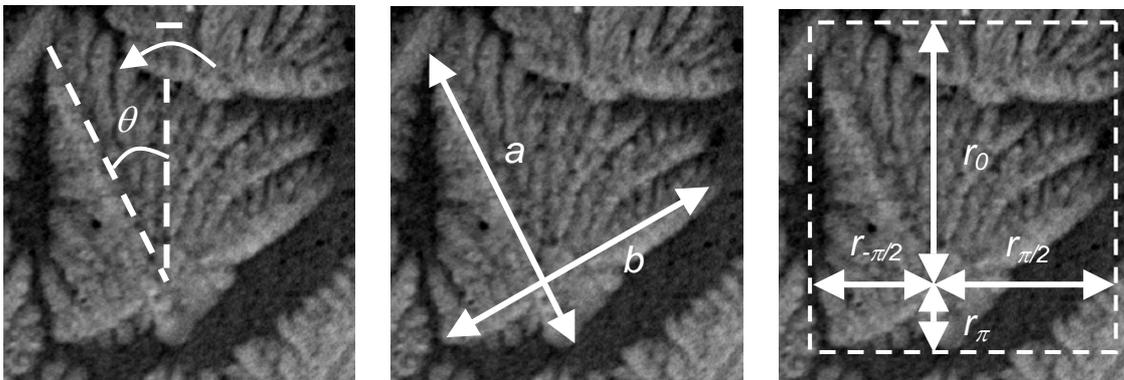


Figure IV-14: Schémas des mesures des paramètres caractéristiques effectués sur les expériences de croissance équiaxe.

Nous avons vu que la plupart des grains peuvent subir une rotation, avec une probabilité équivalente entre la gauche et la droite. Par conséquent, la valeur moyenne de l'angle θ observée entre les grains et la direction du gradient de température doit être proche de zéro. C'est le cas pour les vitesses de croissance rapides (Tableau IV-3) mais pour la plus faible vitesse de croissance ($V_g = 6 \mu\text{m/s}$), l'angle θ moyen est de $6,5^\circ$. Ceci signifie que les grains allongés sont orientés préférentiellement sur la droite. En croissance équiaxe, l'orientation cristallographique initiale des grains étant aléatoire, on ne peut pas faire intervenir des effets cristallographiques. Cette inclinaison pourrait être liée aux mouvements

convectifs qui peuvent être encore présents quand la vitesse de tirage est petite et favoriser un sens de rotation des grains. La même observation est confirmée par le facteur d'asymétrie transverse moyen, qui tend vers 1 : la tendance des grains dendritiques à croître sur la droite diminue quand la vitesse de solidification augmente. Pour les plus grandes vitesses de solidification la valeur moyenne de ce facteur est proche de 1, ce qui signifie que les grains sont horizontalement symétriques par rapport à leur centre de germination.

Vitesse de solidification ($\mu\text{m/s}$)	θ moyen (degrés)	$F_{\text{asym-trans}}$ ($= r_{\pi/2}/r_{-\pi/2}$) moyen
6	6,5	1,6
12	-1,5	1,4
18	0,6	1,0
30	1,1	1,2
40	-	1,2

Tableau IV-3: Mesures de l'angle et du facteur d'asymétrie transverse moyen pour différentes vitesses de solidification.

Pour les plus faibles vitesses de solidification ($V_g = 6 - 12 \mu\text{m/s}$), on peut remarquer sur les radiographies que les grains sont très allongés (Fig.IV-15). Ceci est confirmé par les mesures du facteur d'élongation $F_{\text{élong}}$, dont l'histogramme est donné Fig.IV-16a. Le facteur d'élongation varie entre 1 et 3 et on voit deux pics correspondant aux deux morphologies décrites précédemment : un grain en V a un facteur d'élongation $F_{\text{élong}}$ proche de 1 alors qu'un grain développé dans le sens du gradient thermique a un facteur d'élongation nettement supérieur à 1.

Pour des vitesses de solidification élevées ($V_g = 30 - 40 \mu\text{m/s}$), le facteur d'élongation de tous les grains est proche de 1 quelle que soit la morphologie du grain (Fig.IV-16b). Ceci est dû au fait que, quand la vitesse de solidification augmente, les grains sont bloqués plus tôt au cours de leur croissance par la germination de nouveaux grains. Ils cessent donc de croître et leur enveloppe garde encore une forme globulaire. Le facteur d'élongation $F_{\text{élong}}$ ne permet donc pas de faire la différence entre les deux morphologies à grande vitesse.

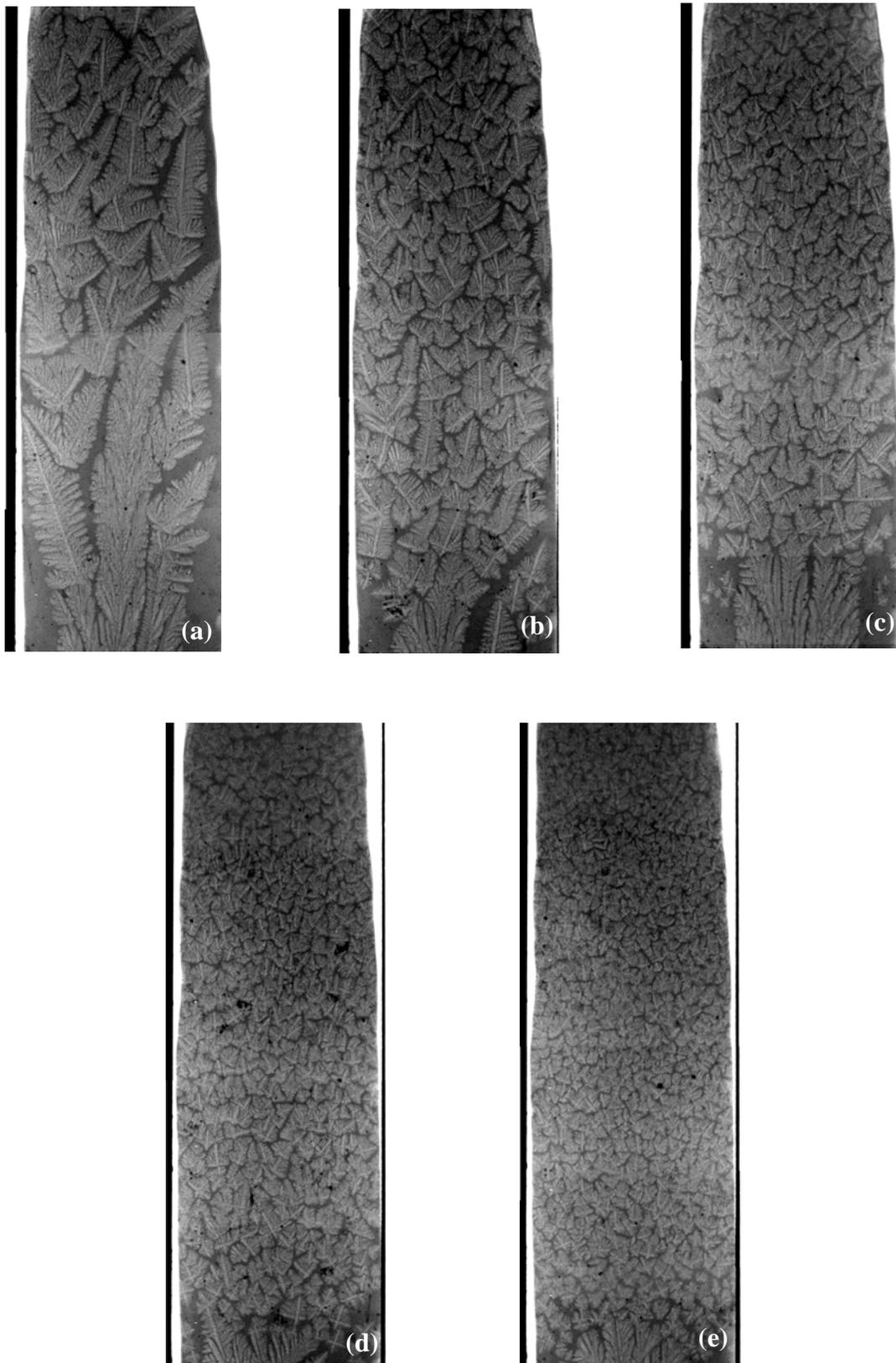


Figure IV-15: Radiographies montrant les microstructures obtenues après la solidification d'un échantillon d'Al-Ni affiné. La CET observée a été provoquée par un saut de vitesse de $V_g = 2 \mu\text{m/s}$ à : (a) $V_g = 6 \mu\text{m/s}$, (b) $V_g = 12 \mu\text{m/s}$, (c) $V_g = 18 \mu\text{m/s}$, (d) $V_g = 30 \mu\text{m/s}$, (e) $V_g = 40 \mu\text{m/s}$.

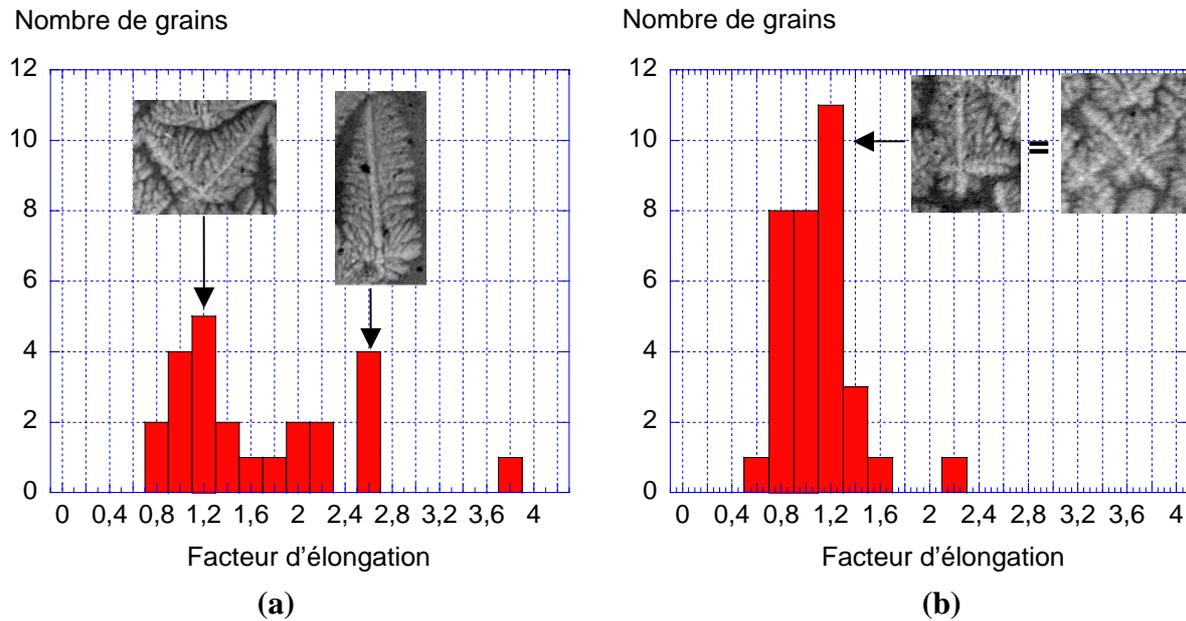


Figure IV-16: Distribution des grains en fonction de leur facteur d'élongation $F_{\text{élong}}$ pour deux vitesses de solidification : (a) $V_g = 6 \mu\text{m/s}$ et (b) $V_g = 40 \mu\text{m/s}$.

Les tableaux IV-4 montrent les valeurs moyennes du facteur d'élongation $F_{\text{élong}}$ et du facteur d'asymétrie longitudinale $F_{\text{asym-long}}$ mesurés pour les grains situés dans les parties inférieures, médianes et supérieures de la zone équiaxe des échantillons. Comme déjà indiqué, la valeur moyenne de $F_{\text{élong}}$ diminue quand la vitesse de solidification augmente, à cause de l'augmentation du nombre de voisins. Pour la même raison, la moyenne du facteur d'asymétrie $F_{\text{asym-long}}$ décroît quand la vitesse augmente. Pour tous les échantillons, $F_{\text{asym-long}}$ est supérieur à 1, ce qui signifie que les grains sont toujours plus longs vers le haut (dans le sens du gradient de température longitudinale) que vers le bas (dans le sens opposé au gradient de température longitudinale). Deux origines peuvent expliquer l'asymétrie des grains : *i*) la partie inférieure des grains subit une interaction solutale avec les grains du front effectif situés en dessous. La partie inférieure des grains va cesser de croître plus tôt par blocage solutal alors que la partie supérieure continue de se développer librement jusqu'à ce que de nouveaux grains germent au dessus. *ii*) la partie inférieure d'un grain cessera également de croître prématurément si le grain sédimente et se dépose sur le front effectif. De plus, l'asymétrie est également accentuée par le fait que la partie supérieure du grain peut se développer dans l'espace libéré par le grain au cours de sa chute.

$V_g = 6 \mu\text{m/s}$	$F_{\text{élong}} (= a/b)$	$F_{\text{asym-long}} (= r_0/r_\pi)$
Partie inférieure	$1,7 \pm 0,6$	$6,6 \pm 2,2$
Partie médiane	$2,0 \pm 0,9$	$7,5 \pm 4,9$
Partie supérieure	$1,6 \pm 0,7$	$8,6 \pm 4,1$

$V_g = 12 \mu\text{m/s}$	$F_{\text{élong}} (= a/b)$	$F_{\text{asym-long}} (= r_0/r_\pi)$
Partie inférieure	$1,6 \pm 0,5$	$5,1 \pm 2,0$
Partie médiane	$1,4 \pm 0,5$	$4,9 \pm 3,2$
Partie supérieure	$1,2 \pm 0,3$	$4,2 \pm 2,7$

$V_g = 18 \mu\text{m/s}$	$F_{\text{élong}} (= a/b)$	$F_{\text{asym-long}} (= r_0/r_\pi)$
Partie inférieure	$1,4 \pm 0,3$	$3,3 \pm 2,6$
Partie médiane	$1,2 \pm 0,3$	$4,2 \pm 2,5$
Partie supérieure	$1,4 \pm 0,4$	$3,6 \pm 1,4$

$V_g = 30 \mu\text{m/s}$	$F_{\text{élong}} (= a/b)$	$F_{\text{asym-long}} (= r_0/r_\pi)$
Partie inférieure	$1,2 \pm 0,4$	$3,0 \pm 1,8$
Partie médiane	$1,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 1,0$
Partie supérieure	$1,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,9$

$V_g = 40 \mu\text{m/s}$	$F_{\text{élong}} (= a/b)$	$F_{\text{asym-long}} (= r_0/r_\pi)$
Partie inférieure	$1,0 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,7$
Partie médiane	$1,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,6$
Partie supérieure	$1,0 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,6$

Tableaux IV-4: Mesures du facteur d'élongation moyen et du facteur d'asymétrie moyen pour différentes vitesses de solidification.

Les radiographies (Fig.IV-15) révèlent que les microstructures varient le long des échantillons : les grains en haut de l'échantillon sont moins allongés que les grains en bas de l'échantillon. Ceci est confirmé par les mesures des facteurs d'élongation et d'asymétrie longitudinale des tableaux IV-4, qui montrent également que les grains sont de moins en moins allongés en allant vers le haut de l'échantillon, à l'exception de $V_g = 6 \mu\text{m/s}$. Pour cette vitesse, le nombre de grains étant très faible pour chaque zone, l'erreur sur la moyenne est très importante. Ce gradient de microstructure peut être attribué soit au fait qu'un régime stationnaire de croissance n'est pas atteint avant la fin de l'échantillon, soit plus probablement à une augmentation constante de la vitesse de solidification. Effectivement, l'évolution de la vitesse du front effectif après la CET rapportée Fig.IV-17 montre qu'elle augmente de manière importante pendant le transitoire qui suit le saut de vitesse de $V_g = 2 \mu\text{m/s}$ jusqu'à $40 \mu\text{m/s}$, atteint un régime à peu près constant et accélère brutalement en fin d'échantillon. Ce profil de vitesse, qui se retrouve dans toutes nos expériences, est dû aux dimensions réduites du dispositif expérimental et aux difficultés de régulation thermique que ces dimensions entraînent.

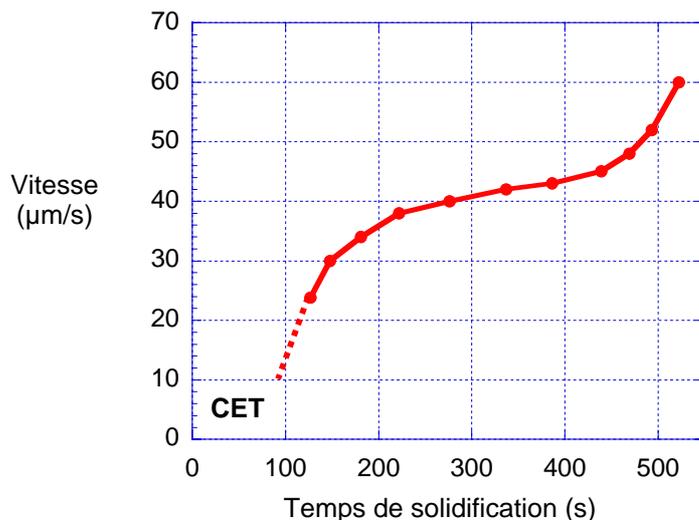


Figure IV-17: Evolution de la vitesse du front effectif, de la CET jusqu'à la fin de l'échantillon. La vitesse moyenne est de $40 \mu\text{m/s}$.

En conclusion, l'étude morphologique effectuée permet de caractériser les différentes formes observées dans nos expériences ainsi que leur évolution en fonction de la vitesse de solidification. Nous avons également mis en évidence les effets de la sédimentation et des interactions solutales entre grains sur la morphologie des grains « équiaxes ». Une comparaison avec des modèles qui prennent en compte les interactions solutales mais aussi les phénomènes de convection et la sédimentation est nécessaire afin de mieux prédire les zones d'existence des microstructures colonnaires et équiaxes ainsi que l'allongement des grains observé dans nos expériences.

IV.3 ETUDE PRELIMINAIRE DE LA CET DANS L'ALLIAGE AL-NI NON-AFFINE

IV.3-1 Fragmentation de bras secondaires

Dans le cas de la solidification d'alliages non-affinés, la fragmentation des bras secondaires peut être à l'origine de la transition colonnaire-équiaxe [11]. Si les fragments de dendrites sont amenés dans la zone de liquide surfondu en avant du front de solidification par les mouvements convectifs dans la phase liquide, ils peuvent alors continuer de croître et bloquer la croissante colonnaire. Un exemple de fragmentation observée au cours de la solidification d'un échantillon de Al - 3,5 % pds Ni non affiné est présenté Fig.IV-17. On peut voir sur la Fig.IV-17b qu'un bras secondaire (indiqué par une flèche en trait plein) s'est détaché du tronc primaire. Ensuite, le bras secondaire situé au-dessus (indiqué par une flèche en pointillé) fléchit (Fig.IV-17c) puis se détache et glisse sur le bras secondaire au-dessous.

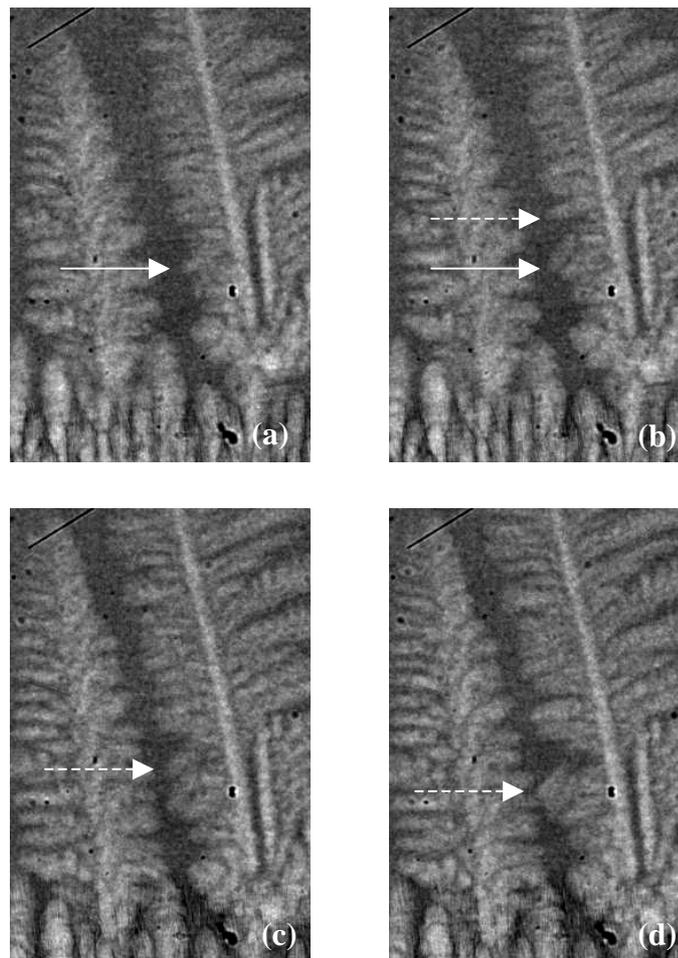


Figure IV-17 : Fragmentations successives de deux bras secondaires au cours de la solidification d'un échantillon d'Al - 3,5 % pds Ni non-affiné. $G = 27 \text{ K/cm}$, $V_g = 4 \text{ } \mu\text{m/s}$.

Dans nos expériences, la fragmentation des bras secondaires ne peut pas être à l'origine du blocage du front colonnaire. En effet, la fragmentation des bras secondaires n'a été observée que très rarement, ce qui a également été observé par S. Liu et col [12] en régime stationnaire de solidification pour des alliages transparents. Ces auteurs obtiennent un taux important de fragmentation seulement au cours de phase de décélération, ce qui n'a pas été le cas dans la seule expérience de décélération que nous avons réalisée (Cf Chapitre III). De plus, le transport des fragments hors de la zone pâteuse ne peut se faire par la poussée d'Archimède seule puisque le fragment de dendrite en aluminium est plus dense que la phase liquide ($\rho_{Al} = 2550 \text{ kg/m}^3 > \rho_{Al-6\%pdNi} = 2474 \text{ kg/m}^3$). Par conséquent, le transport éventuel des fragments de dendrites nécessite la présence de mouvements convectifs. Cependant, l'utilisation d'échantillons minces ($\approx 200 \text{ }\mu\text{m}$) réduit fortement les mouvements convectifs.

IV.3-2 Expériences par diminution du gradient de température

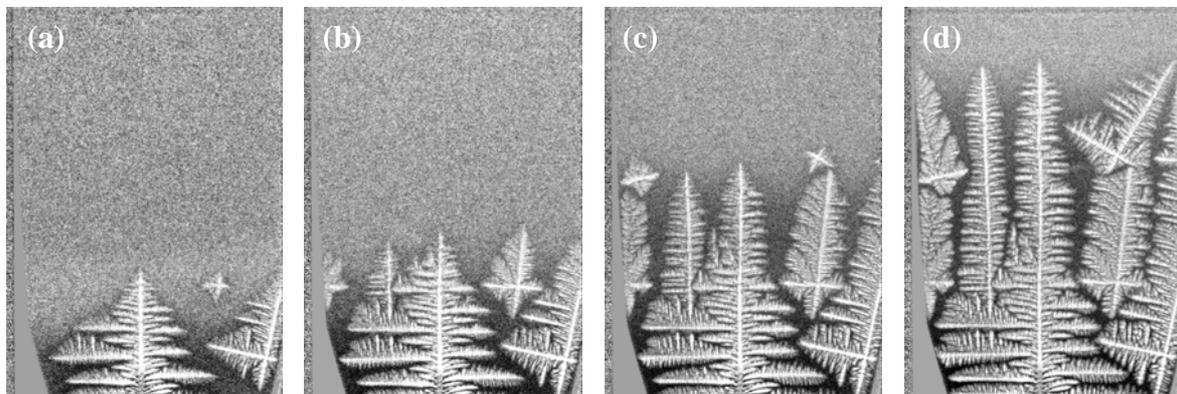
D'une manière générale, la transition d'une structure colonnaire à une structure équiaxe est favorisée par une augmentation de la vitesse de solidification et une diminution du gradient de température. Nous n'avons pas observé de CET dans les échantillons non-affinés avec un gradient de l'ordre de 30 K/cm pour la plus grande vitesse de solidification utilisée ($V_g = 40 \text{ }\mu\text{m/s}$). Pour ce gradient de température, des expériences effectuées au laboratoire L2MP en symétrie cylindrique jusqu'à des vitesses de 2750 $\mu\text{m/s}$ montrent encore une croissance colonnaire.

Afin de provoquer la CET dans les échantillons non-affinés, nous avons effectué des solidifications par diminution du gradient de température : la température de la zone chaude est progressivement diminuée à une vitesse de refroidissement R , sans bouger l'échantillon. Le gradient de température diminue et la vitesse de solidification augmente en parallèle ($R = G.V = \text{constante}$). Avec cette technique, les conditions pour avoir une CET peuvent être plus facilement obtenues et sont plus proches de la solidification en fonderie. L'inconvénient est que les paramètres « vitesse de croissance » et « gradient de température » sont couplés.

Dans un premier temps, l'échantillon est solidifié à basse vitesse ($V_g = 4 \text{ }\mu\text{m/s}$) et la croissance d'une seule dendrite colonnaire est obtenue. Ensuite, le tirage est arrêté et le refroidissement de l'échantillon est provoqué à t_0 . La Fig.IV-18 montre l'évolution du front de solidification pour une vitesse de refroidissement de 0,2 K/min. L'échantillon restant immobile dans le four et donc dans le repère de la caméra, il est possible d'appliquer un traitement d'image qui consiste à diviser toutes les images par la première image enregistrée au début du refroidissement. Il est ainsi possible de corriger les défauts d'imagerie dus aux impuretés situées sur la paroi du creuset, aux variations d'intensité du faisceau et aux

variations en épaisseur de l'échantillon. Le contraste résultant n'a plus que pour origine l'absorption due à la variation de concentration des différents éléments chimiques au cours de la solidification. On peut ainsi distinguer nettement la couche solutale autour des dendrites et l'enrichissement en soluté du liquide interdendritique. Cependant, la résolution limitée et une dynamique de niveaux de gris trop faible empêchent de quantifier la variation de concentration à travers cette couche solutale comme l'a fait R.H. Mathiesen et col. [2]

Au cours du refroidissement, des grains germent à côté de la structure colonnaire déjà présente et s'allongent dans le sens du gradient de température. L'étude complète en dynamique de l'expérience montre définitivement que l'origine de ces grains n'est pas la fragmentation des dendrites. La germination s'est probablement faite sur des impuretés ou bien des rugosités de la paroi de l'échantillon. La structure colonnaire continue de croître sans être bloquée jusqu'à sortir du champ de la caméra.



*Figure IV-18 : Croissance mixte colonnaire – équiaxe dans un alliage Al – 3,5 % pds Ni non-affiné au cours d'un refroidissement contrôlé de 0,2 K/min.
(a) $t = t_0 + 118s$, (b) $t = t_0 + 163s$, (c) $t = t_0 + 226s$, (d) $t = t_0 + 340s$*

La Fig.IV-19 montre l'évolution du front de solidification pour une vitesse de refroidissement de 0,8 K/min, qui est à peu près la vitesse de refroidissement naturelle du four dans la gamme de température utilisée. La couche solutale entourant les dendrites est plus fine et plus sombre. On peut voir en comparant les images Fig.IV-18a et Fig.IV-19a que des grains germent sur les mêmes emplacements pour les deux vitesses de refroidissement. Pour cette vitesse de refroidissement, le nombre de germinations est beaucoup plus important. Il est suffisamment important pour bloquer la structure colonnaire initiale avant qu'elle ne sorte du champ de la caméra. La structure finale est composée de longs grains colonnaires.

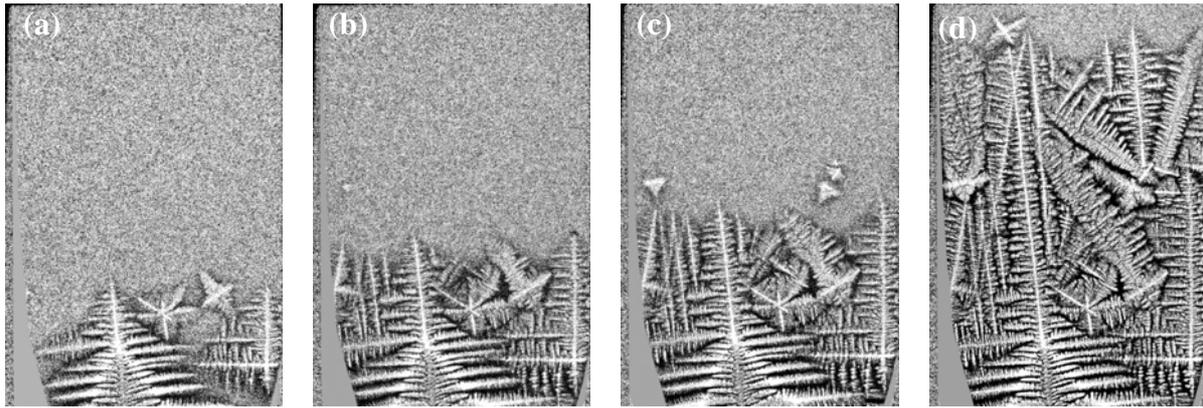


Figure IV-19 : Transition colonnaire - équiaxe dans un alliage Al – 3,5 % pds Ni non-affiné au cours d'un refroidissement contrôlé de 0,8 K/min.

(a) $t = t_0 + 43s$, (b) $t = t_0 + 52s$, (c) $t = t_0 + 61s$, (d) $t = t_0 + 109s$

La transition colonnaire-équiaxe pourrait être observée au cours de la solidification d'échantillons non-affinés en utilisant la technique de refroidissement contrôlé de la zone chaude pour atteindre les conditions de transition. De plus, il est possible avec cette technique d'appliquer un traitement d'image permettant d'obtenir des images de bien meilleure qualité qu'en radiographie directe.

La technique de refroidissement contrôlé peut également se révéler particulièrement utile dans l'étude de la CET pour l'alliage Al – 7 % pds Si. Pour cet alliage, des expériences réalisées au laboratoire par H. Jung [13] montrent qu'une CET a lieu pour des alliages non affinés à faible gradient (5 K/cm). Une structure dendritique plus fine et des effets convectifs en volume plus importants peuvent expliquer cette différence de comportement entre les alliages Al-Si et Al-Ni.

Références du chapitre IV

1. J.D. Hunt, *Mater. Sci. Eng.* **vol.65**, pp75-83, 1984
2. R.H. Mathiesen, L. Arnberg, *Acta Materialia* **53**, pp947-956, 2005
3. M.H. Burden, J.D. Hunt, *J. Cryst. Growth* **vol.22**, pp109-116, 1974
4. M. Vandyoussefi, A.L. Greer, *Acta Mater.* **vol.50**, pp1693-1705, 2002
5. A.L. Greer, A.M. Bunn, A. Tronche, P.V. Evans, D.J. Bristow, *Acta Mater.* **vol.48**, pp2823-2835, 2000
6. A. Badillo, C. Beckermann, *Acta Mater.* **vol.54**, pp2015-2026, 2006
7. I. Maxwell, A. Hellawell, *Acta Metall.* **vol.23**, pp229-237, 1975
8. M.A. Martorano, C. Beckerman, Ch.-A. Gandin, *Metall. Mater. Trans. A*, **vol.34A**, pp1657-1674, 2003
9. H.B. Dong et P.D. Lee, *Acta Materialia* **53**, p659, 2005
10. M. Rappaz, Ch. Charbon, R. Sasikumar, *Acta Metall. Mater.* **Vol.42 n°7**, pp2365-2374, 1994
11. K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlman, T.P. Seward III, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs* **236**, p153, 1966
12. S. Liu, S.Z. Lu, A. Hellawell, *Journal of Crystal Growth* **234**, pp740-750, 2002
13. H. Jung, N. Mangelinck-Noël, H. Nguyen Thi, B. Billia, *Proceeding de la conférence MCWASP XI*, p399-406, 2006

CHAPITRE V

ETUDE DE LA CROISSANCE DE LA PHASE QUASICRISTALLINE *i*-AlPdMn

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats des observations effectuées au cours d'expériences réalisées avec l'alliage ternaire Al-Pd-Mn dans le but d'étudier la croissance de la phase quasicristalline icosaédrique de cet alliage. Nous avons observé en temps réel la croissance facettée de la phase quasicristalline. Après la croissance de grains colonnaires, la germination de grains quasicristallins a été provoquée par un saut de la vitesse de tirage. La dynamique de croissance de ces grains a pu être suivie et analysée. Les observations combinant radiographie et topographie X ont montré que les grains sont fortement contraints y compris dans leurs premiers instants de croissance. Enfin, l'apparition et l'évolution de porosités ont été observées au cours de phases de fusion lentes.

V.1 GENERALITES SUR LES QUASICRISTAUX

En 1984, les physiciens D. Shechtman, I. Blech, J.W. Cahn et D. Gratias [1] annoncent la découverte d'un alliage $Al_{86}Mn_{14}$ dont les clichés de diffraction électronique présentent une symétrie d'ordre 5 avec des taches de diffraction d'une grande finesse, témoignant donc d'un ordre orientationnel à longue distance mais avec des atomes répartis de façon non périodique, dont un exemple est donné Fig.V-1. En outre, les angles entre les différents axes de symétrie du cliché de diffraction indiquent que cet alliage possède la symétrie icosaédrique (symétries d'ordre 2, 3 et 5)

La structure icosaédrique étant incompatible avec toute symétrie de translation, cette phase ordonnée mais non-périodique fut dénommée phase « quasi-cristalline ». Naturellement, les premiers travaux consacrés à l'étude des quasicristaux ont consisté à proposer des méthodes permettant de construire de telles structures et d'interpréter ces clichés de diffraction.

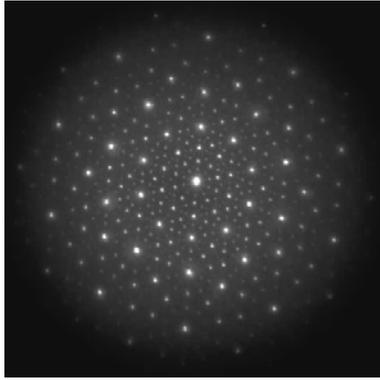


Figure V-1 : Cliché de diffraction électronique de l'alliage Al-Pd-Mn (d'après M. Texier, thèse de doctorat, université de Poitiers, France, 2004). Ce cliché possède une symétrie d'ordre 5 qui témoigne de la non-périodicité de l'alliage.

Vingt ans après la parution de l'article de Shechtamn et col., les alliages quasicristallins continuent de susciter l'intérêt de la communauté scientifique. Après la curiosité causée par leur extraordinaire structure auprès des cristallographes, la découverte de phases quasicristallines stables dans plusieurs systèmes et la maîtrise des techniques d'élaboration d'échantillons massifs ont largement contribué à l'étude de leurs propriétés physiques.

Quelques caractéristiques communes à l'ensemble des alliages quasicristallins ont été identifiées, dont certaines mettent en lumière des propriétés électriques, thermiques ou mécaniques surprenantes en regard de leurs compositions chimiques. Ainsi, à une faible conductivité électrique et thermique, les quasicristaux associent une faible mouillabilité et présentent des coefficients de frottement anormalement bas pour des alliages intermétalliques. L'étude de leurs propriétés mécaniques a également révélé un comportement plastique atypique. Fragiles à basse température, les quasicristaux deviennent brutalement ductiles et même « superplastiques » au delà d'une température voisine de 70 % de leur température de fusion.

V.1-1 Ordre et non-périodicité

La description géométrique d'une structure cristalline se réduit à la construction d'un pavage tridimensionnel auquel on associe un motif. Un pavage est un assemblage de « pavés » élémentaires permettant de remplir l'espace sans chevauchement ni espace libre entre eux. Un pavage construit à l'aide d'un seul pavé élémentaire est forcément périodique, avec des symétries de translation et de rotation. Dans un plan, les seuls pavés élémentaires permettant d'obtenir un pavage bidimensionnel périodique sont le parallélogramme, le rectangle, le losange, le carré, le triangle et l'hexagone. Ainsi, les structures cristallines sont

représentées par des réseaux périodiques qui ne peuvent posséder que les symétries d'ordre 2, 3, 4 ou 6. L'utilisation d'un pentagone de symétrie 5 entraîne un phénomène de frustration.

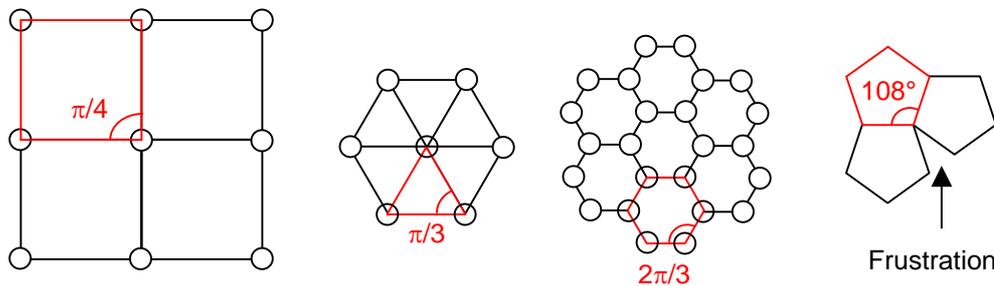


Figure V-2 : Il est possible de paver le plan avec des carrés, des triangles ou des hexagones. Par contre, il est impossible de paver périodiquement le plan avec un pentagone.

Néanmoins, il est possible de remplir l'espace avec plusieurs pavés élémentaires, ce qui autorise la présence de symétries de rotation interdites dans les structures périodiques, mais supprime l'ordre translationnel. L'existence de tels pavages ordonnés non-périodiques a été démontrée, le plus célèbre étant le pavage de Penrose [2]. Celui-ci est constitué de 4 pavés élémentaires et présente une symétrie de rotation d'ordre 5 (Fig.V-3) incompatible avec toute périodicité de translation. Ce type de structure est qualifié de « quasipériodique ». La construction de structures quasipériodiques nécessite de définir des règles de croissance ou d'assemblage plus complexes que pour les structures périodiques. Jusqu'à la découverte des quasicristaux, ces modèles de pavages furent donc *a priori* exclus de toute description de croissance de matière condensée.

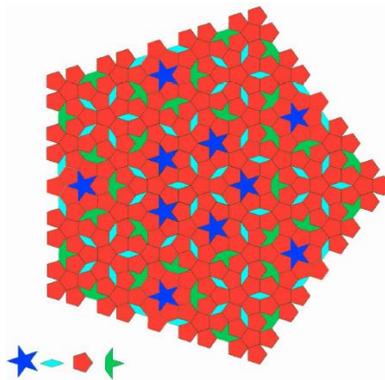


Figure V-3 : Pavage de Penrose, constitué de 4 pavés élémentaires et montrant une symétrie de rotation d'ordre 5 et sans aucune périodicité. On peut noter que chaque détail du pavage se répète à une distance voisine du double de sa propre taille.

V.1-2 Construction et règles d'assemblage

Bien que la construction de pavages mathématiques quasi-périodiques à 2D soit récente (1974), la connaissance de la quasi-périodicité à 1D date de près de 800 ans avec la chaîne de Fibonacci. De façon analogue au pavage de Penrose constitué de plusieurs pavés élémentaires, la construction de la chaîne de Fibonacci repose sur l'utilisation de deux éléments, un long (**L**) et un court (**C**). Sa construction s'effectue de façon itérative par substitution en respectant les règles de croissance suivantes : à chaque étape, chaque segment **L** est remplacé par un segment **L** plus un segment **C**, tandis que chaque segment **C** est remplacé par un segment **L**. Conformément à ces règles dites d'inflation, on obtient pour les premières étapes de substitution :

Départ : **L**
1^{ère} substitution : **LC**
2^{ème} substitution : **LCL**
3^{ème} substitution : **LCLLC**
4^{ème} substitution : **LCLLCLCL**
5^{ème} substitution : **LCLLCLCLLCLLC**
6^{ème} substitution : **LCLLCLCLLCLLCLLCLCL**
...etc.

La chaîne de Fibonacci est la représentation géométrique de la suite du même nom dont chaque terme est la somme des deux termes précédents (1,1,2,3,5,8,13,21...etc.). De même que le rapport de deux termes successifs de cette suite tend vers le nombre d'or τ ($\tau = (1+\sqrt{5})/2 \approx 1,618$), le rapport du nombre de segments L sur le nombre de segments C de la chaîne de Fibonacci tend vers τ . La structure obtenue par cette méthode est non-périodique mais ordonnée car elle est déterminée dès le départ par les règles de croissance par substitution.

Comme dans le cas à une dimension, la construction de pavages quasi-périodiques à 2 ou 3 dimensions nécessite l'emploi de plusieurs pavés élémentaires et la définition de règles d'assemblage ou de substitution.

Ainsi, le pavage bidimensionnel de Penrose peut être construit par étapes, chaque étape de construction obéissant alors à des règles de substitution similaires à celles régissant la croissance de la chaîne de Fibonacci. Par exemple, dans le cas de deux pavés élémentaires en forme de losanges, il est possible de construire un pavage du plan possédant la symétrie d'ordre 5 (Fig.V-4).

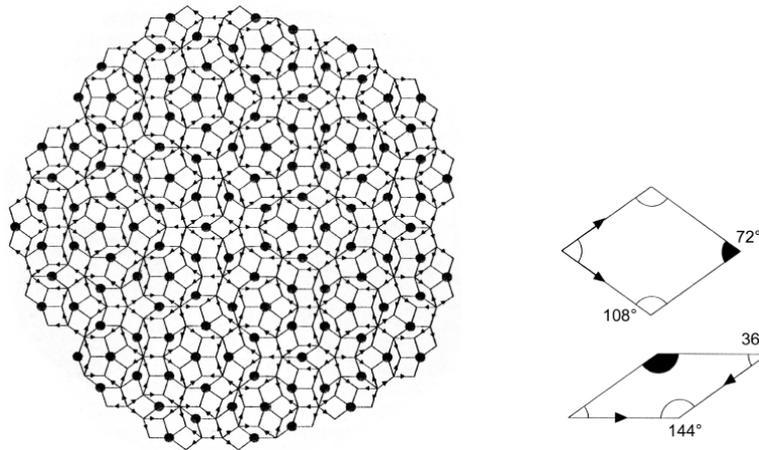


Figure V-4 : Pavage quasipériodique constitué de deux losanges. L'utilisation des règles d'assemblage permet de faire croître le pavage de Penrose à l'aide de seulement deux pavés élémentaires. Ces deux losanges sont décorés à leurs sommets de telle sorte que leur juxtaposition doit conserver la décoration de chacun des sommets communs. Le pavage obtenu est similaire à celui constitué de 4 pavés élémentaires dont la construction s'effectue par substitution (ou découpage des motifs).

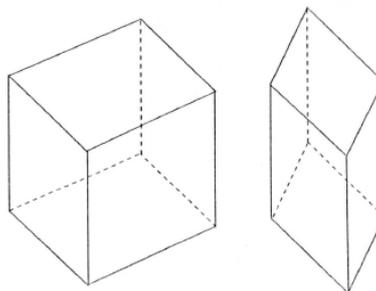


Figure V-5 : Les rhomboèdres d'Amman. Toutes les facettes des losanges sont identiques pour chaque rhomboèdre. La construction du pavage d'Amman s'effectue en décorant chaque sommet des rhomboèdres, définissant ainsi les règles d'assemblage.

Dans l'espace, le seul groupe de rotation incompatible avec une propriété de périodicité est le groupe ponctuel icosaédrique (53m). Par conséquent, tout pavage quasi-périodique dans les trois dimensions de l'espace doit présenter une structure icosaédrique, i.e. dans laquelle apparaissent les symétries d'ordre 2, 3 et 5. Le pavage d'Amman (ou pavage de Penrose à trois dimensions), construit à l'aide de deux rhomboèdres (Fig.V-5), est un exemple de structure tri-dimensionnelle quasipériodique à symétrie icosaédrique.

V.1-3 Méthode de coupe et projection

La construction d'un réseau quasi-périodique peut également être obtenue par une méthode mathématique ne nécessitant pas de définir au préalable les règles de croissance [3][4]. Cette méthode de coupe et projection permet de construire une structure quasipériodique à N dimensions par projection d'un hyperréseau périodique contenu dans un espace \mathbf{E} à $2N$ dimensions. L'espace physique de dimension N contenant la structure quasi-périodique est appelé « espace parallèle » et noté \mathbf{E}_{\parallel} tandis que l'espace de projection (complémentaire de l'espace parallèle dans \mathbf{E}) est appelé « espace perpendiculaire » et noté \mathbf{E}_{\perp} . Ainsi, la chaîne de Fibonacci, quasipériodique à une dimension, s'obtient par projection sur une droite d'un réseau périodique à deux dimensions. La décoration du réseau quasipériodique nécessite d'associer un motif à l'hyperréseau périodique. La construction d'une structure quasipériodique décorée revient à effectuer une coupe par l'espace parallèle \mathbf{E}_{\parallel} de « surfaces atomiques » contenues dans l'espace perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} (Fig.V-6).

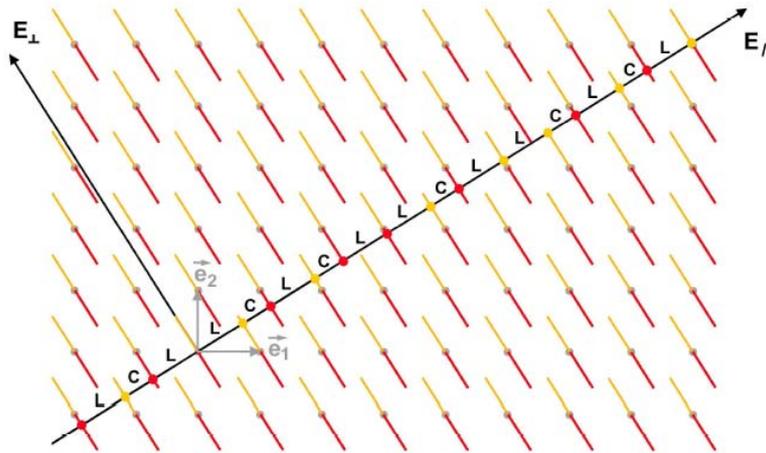


Figure V-6 : Méthode de coupe et projection. Construction de la chaîne de Fibonacci. Le réseau quasipériodique à 1D est obtenu par la coupe d'un réseau périodique carré à 2D décoré par des surfaces atomiques contenues dans \mathbf{E}_{\perp} . La pente est irrationnelle, égale à $1/\tau$. La chaîne est constituée des deux éléments L et C qui se succèdent conformément aux règles définies par la croissance de la chaîne Fibonacci. De la décoration des surfaces atomiques dépend la nature des nœuds du réseau quasipériodique.

Chaque vecteur \mathbf{u} de l'espace parallèle \mathbf{E}_{\parallel} peut s'écrire $\mathbf{u} = k.(p.\mathbf{e}_i + q.\mathbf{e}_j)$, avec k , p et q des réels et où \mathbf{e}_i et \mathbf{e}_j sont des vecteurs de base de \mathbf{E} . Lorsque les surfaces atomiques sont contenues entièrement dans l'espace perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} (i.e. la projection est perpendiculaire à \mathbf{E}_{\parallel}), le rapport p/q détermine alors le type de structure obtenue dans \mathbf{E}_{\parallel} :

- Si ce rapport est irrationnel, un seul nœud du réseau périodique dans \mathbf{E} est contenu dans \mathbf{E}_{\parallel} et la structure est quasipériodique. Dans le cas illustré par la Fig.V-6, le rapport p/q est égale à τ . Ainsi, la coupe du réseau carré décoré par une droite avec une pente $1/\tau$ conduit à la construction de la chaîne de Fibonacci. De même, les structures icosaédriques sont obtenues par coupe et projection d'un réseau périodique à 6 dimensions, avec une pente égale à $1/\tau$ suivant les trois directions de l'espace physique.
- Si le rapport p/q est rationnel, le réseau obtenu dans \mathbf{E}_{\parallel} est périodique (Fig.V-7). A mesure que ce rapport tend vers τ , la taille de la maille élémentaire du réseau périodique augmente tandis que la structure tend vers la structure icosaédrique. L'existence de ces structures périodiques à grandes mailles appelées « phases approximantes », déduites de la méthode de coupe et projection, a été vérifiée expérimentalement par des observations en MET.

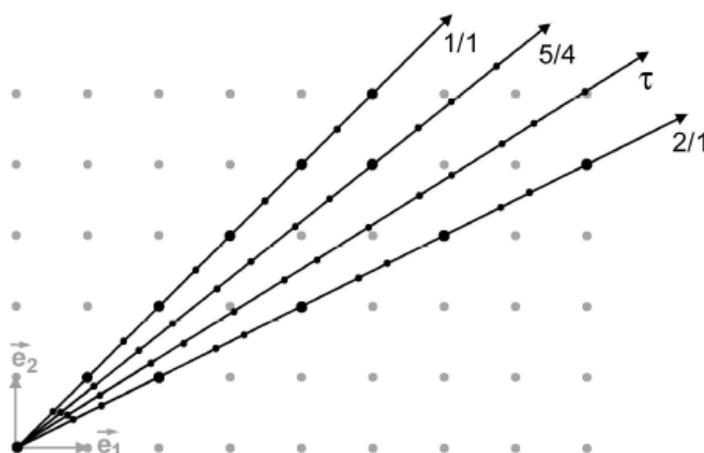


Figure V-7 : Méthode de coupe et projection. Construction de structures approximantes. Le rapport p/q détermine la nature du réseau construit dans l'espace \mathbf{E}_{\parallel} . Si la pente de \mathbf{E}_{\parallel} est rationnelle, la chaîne intercepte plusieurs nœud de l'hyperréseau périodique. Pour des valeurs de p/q proches de τ , les structures obtenues sont dites approximantes et identifiées par le rapport p/q .

Les propriétés structurales du réseau quasipériodique construit par la méthode de coupe et projection sont entièrement déterminées par la structure de l'hyperréseau périodique et par le choix de conditions de coupe et projection appropriées. Dans le cas des quasicristaux à structure icosaédrique, les réseaux à 6D sont de type hypercubique simple ou « primitif » (**P**) et hypercubique à face centrées (**F**). Le réseau de type hypercubique centré (**I**) n'a pas encore

été observé expérimentalement. La décoration du réseau quasipériodique dans l'espace physique, i.e. la nature chimique des éléments distribués sur les nœuds du réseau, est quant à elle dépendante de la forme des surfaces atomiques associées à chaque élément de l'alliage. Les surfaces atomiques contenues entièrement dans l'espace \mathbf{E}_\perp (Fig.V-6) constituent alors le motif de l'hyperréseau périodique.

Outre la construction de structures quasipériodiques tridimensionnelles, cette méthode permet également de calculer leur spectre de Fourier et de déterminer ainsi l'intensité des pics de diffraction obtenus dans l'espace réciproque [5].

V.1-4 Base et système d'indexation [6]

La projection de l'hyperréseau de $\mathbf{E}_{(6D)}$ dans \mathbf{E}_\parallel s'effectue à l'aide d'une matrice de projection \mathbf{P} permettant d'associer à tout vecteur \mathbf{u} de $\mathbf{E}_{(6D)}$ un unique vecteur de \mathbf{E}_\parallel . Les vecteurs \mathbf{u} parallèles aux 6 axes d'ordre 5 de la structure icosaédrique dans \mathbf{E}_\parallel sont les projetés des 6 vecteurs parallèles aux arêtes de l'hyperréseau dans $\mathbf{E}_{(6D)}$. Dans le cas des quasicristaux à symétrie icosaédrique, le choix d'une base constituée de 3 vecteurs parallèles à 3 axes d'ordre 2 orthogonaux entre eux (Fig.V-8) permet d'obtenir par la suite un système d'indexation de coordonnées cubiques dans lequel les plans et leurs normales sont indexés avec les mêmes indices. Dans cette base, les indices de Miller des vecteurs \mathbf{u} parallèles aux axes d'ordre 5 sont de la forme $(\tau, 1, 0)$ qui peut s'écrire dans un système à 6 indices :

$$\mathbf{u} = (h + \tau h', k + \tau k', l + \tau l') \quad (\text{V.1})$$

où h, h', k, k', l et l' sont des entiers et τ le nombre d'or.

Tous les vecteurs du réseau périodique à 6D pouvant être construits à l'aide des 6 vecteurs parallèles aux arêtes de l'hypercube, tout vecteur du réseau réciproque à 3D s'écrit comme une combinaison de vecteurs \mathbf{q} (vecteurs duaux des vecteurs \mathbf{u}) et sont repérés par 6 indices entiers.

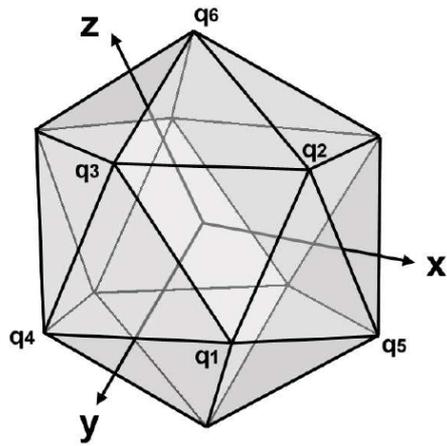


Figure V-8 : Base orthogonale construite suivant 3 axes d'ordre 2 de l'icosaèdre. Le trièdre indirect formé par les axes x , y et z sert de base à l'espace réciproque dans le système d'indexation proposé par J. Cahn et al. [6]. Les 6 axes de symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre sont orientés suivant ses 6 sommets, les 10 axes d'ordre 3 suivant le centre des faces triangulaires et les 15 axes d'ordre 2 suivant le milieu de chaque arête.

V.2 EXPERIENCES

V.2-1 L'alliage Al-Pd-Mn

Pour nos expériences, nous avons choisi d'étudier la solidification de l'alliage Al-Pd-Mn. L'alliage Al-Pd-Mn présente une phase quasicristalline icosaoédrique stable qui peut précipiter depuis le liquide dans un certain domaine de composition (Fig.V-9).

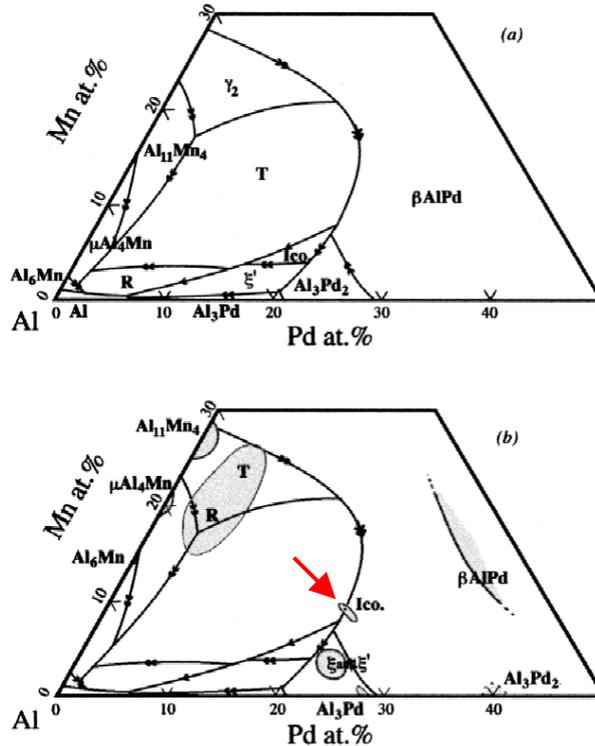


Figure V-9: Projection des liquidus dans la partie riche en aluminium du système Al-Pd-Mn d'après [7]. Les lignes monovariantes sont montrées en noir avec des flèches pointant dans le sens des températures décroissantes. Une flèche simple indique une ligne eutectique, une flèche double indique une ligne péritectique. Les lignes en gris délimitent les zones dans lesquelles la composition de la phase solide est en équilibre avec le liquide.

Cette propriété permet l'élaboration par des techniques de solidification lente de mono-grains de quasicristaux de taille centimétrique. Par exemple, l'utilisation de la méthode Czochralski, a permis d'obtenir des mono-grains d'Al-Pd-Mn de très bonne qualité structurale et dont les dimensions atteignent plusieurs centimètres [8]. La croissance de la phase *i*-AlPdMn en utilisant la technique de solidification de type Bridgman a également été réalisée avec succès par M. de Boissieu et col. [9]. Cet alliage présente la particularité remarquable de présenter deux phases quasicristallines de structure différentes : la phase décagonale *D*-AlPdMn (2D-quasipériodique) et la phase icosaoédrique *i*-AlPdMn (3D-quasipériodique). De

plus, dans un étroit domaine de composition autour de $\text{Al}_{71,5}\text{Pd}_{20,3}\text{Mn}_{8,2}$, la fusion de la phase icosaédrique *i*-AlPdMn s'effectue à 893°C de façon presque congruente. Il est alors possible de faire croître des mono-quasicristaux *i*-AlPdMn directement à partir du bain liquide.

Le [tableau V-1](#) fournit les principaux paramètres cristallins de quelques phases observées dans la région d'existence de *i*-AlPdMn. Suivant la température et la composition initiale de l'alliage, la phase *i*-AlPdMn peut se trouver en équilibre avec plusieurs de ces phases [10][7]. L'extrême finesse des raies obtenues lors d'expériences de diffraction témoigne de la perfection structurale des échantillons quasicristallins obtenus par tirage Czochralski, comparable à celle des meilleurs monocristaux de silicium. L'hyperréseau associé à la phase *i*-AlPdMn est de type (F) avec un paramètre de maille $a_{(6D)} = 6,4521 \text{ \AA}$. Cependant, l'ordre chimique introduit une sur-structure de paramètre $2a_{(6D)}$.

Phase	Structure	Composition	Paramètre de maille (Å)
<i>i</i> -AlPdMn	icosaédrique (type F)	$\approx \text{Al}_{71,5}\text{Pd}_{20,3}\text{Mn}_{8,2}$	$a_{(6D)} = 6,4521$
D-AlPdMn	décagonale	$\approx \text{Al}_{69,0}\text{Pd}_{11,8}\text{Mn}_{19,2}$	$a_{(5D)} = 5,77$
T-AlPdMn	orthorhombique		$a_T = 14,717$; $b_T = 14,717$; $c_T = 14,717$
R-AlPdMn	orthorhombique		$a_R = \tau \cdot a_T$; $b_R = b_T$; $c_R = \tau^{-1} \cdot c_T$
ξ'	orthorhombique	$\approx \text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$	$a = 23,541$; $b = 16,566$; $c = 12,339$
ξ	orthorhombique		$a = \tau \cdot c_{\xi'}$; $b = b_{\xi'}$; $c = \tau^{-1} \cdot a_{\xi'}$
$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ (ou Al_3Mn)	orthorhombique	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$	$a = 14,83$; $b = 12,43$; $c = 12,51$
H	triclinique	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$	$a = 5,095$; $b = 8,879$; $c = 5,051$
ϵ	orthorhombique	Al_3Pd	$a = 23,36$; $b = 12,32$; $c = 12,59$
δ	hexagonale	Al_3Pd_2	$a = 23,36$; $c = 5,17$

Tableau V-1: Structures et paramètres de maille des principales phases apparaissant dans le système AlPdMn.

Dans le cadre de ma thèse, la plupart des échantillons utilisés ont été fournis par le Dr B. Grushko (Forschungszentrum, Jülich, Allemagne). Ils ont été découpés dans des cylindres solidifiés par la méthode Czochralski et leur composition initiale est $\text{Al}_{72,4} \text{Pd}_{20,5} \text{Mn}_{7,1}$. La composition initiale de ces échantillons est bien établie et reproductible, avec une barre d'erreur relative de 1% d'après des mesures effectuées par EDS (*Energy Dispersive*

Spectrometry). A cette composition la phase quasicristalline icosaédrique peut croître directement à partir de la phase liquide après fusion des échantillons. Un échantillon a également été solidifié à partir d'un lingot fourni par le Dr H. Klein (Laboratoire de Cristallographie, Grenoble, France). Ce lingot a été obtenu par refroidissement lent dans un four à induction. Pour cet échantillon, la composition initiale est supposée être $Al_{71,5}Pd_{20,3}Mn_{8,2}$. Il est à noter que l'incertitude sur la composition des échantillons peut être grande à cause de la difficulté d'élaboration des lingots, notamment dans le cas de l'échantillon obtenu par refroidissement lent. Pour l'échantillon du Dr Klein, nous n'avons pas eu le temps d'effectuer des mesures de composition de l'échantillon avant de les fondre au cours de nos expériences.

V.2-2 Définition des expériences

Plusieurs séries d'expériences de solidification dirigée ont été réalisées dans le but d'observer par imagerie X la dynamique de formation des structures obtenues pendant la solidification d'échantillons d'Al-Pd-Mn. Nous avons fabriqué des échantillons relativement épais, de l'ordre de 500 μm . L'extrême fragilité des échantillons complique beaucoup leur préparation au cours de la phase de mise en forme. Dans la plupart des cas, les échantillons se sont brisés en plusieurs parties au cours de la phase de préparation. Par conséquent, une éprouvette est constituée de 2 ou 3 morceaux de longueur centimétrique issus d'un même échantillon. Nous avons placé les différents morceaux pour qu'ils s'emboîtent le mieux possible. Dans certaines expériences, les différents morceaux se sont « recollés » au cours de la phase de fusion et stabilisation (voir par exemple la [Fig.V-17](#)), ce qui a permis de faire des expériences de solidification sur des spécimens plus longs (plusieurs centimètres).

Le gradient de température appliqué au cours des expériences est constant, de l'ordre de 30 K/cm. Plusieurs phases de fusion, stabilisation et solidification par tirage ont été effectuées afin d'étudier différents phénomènes : croissance d'une phase primaire, croissance colonnaire/équiaxe de la phase i-AlPdMn, formation et évolution de cavités macroscopiques. Les paramètres des expériences ainsi que les différentes procédures utilisées pour chaque échantillon sont reportés dans le [tableau V-2](#). L'état initial avant solidification est obtenu après une heure de stabilisation thermique effectuée après une fusion partielle ou complète de l'échantillon, ou encore après formation d'un germe dans la pointe de l'échantillon.

Le caractère quasicristallin des grains solidifiés est confirmé par *i*) l'indexation des films topographiques enregistrés au cours des expériences de solidification, *ii*) par l'indexation de diagramme de Laue effectuée *post-mortem* au CRMCN à Marseille et *iii*) des mesures de composition effectuées à la microsonde de Castaing au laboratoire LTPCM à Grenoble, avec l'aide Florence Robaut.

Composition initiale	Epaisseur de l'échantillon (μm)	Gradient de température (K/cm)	Protocole d'expérience
$\text{Al}_{72.4} \text{Pd}_{20.5} \text{Mn}_{7.1}$ (B. Grushko)	700	32	- Fusion partielle de l'échantillon - Solidification à $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$
$\text{Al}_{72.4} \text{Pd}_{20.5} \text{Mn}_{7.1}$ (B. Grushko)	700	31	- Formation d'un germe - Solidification à différentes vitesses ($V_p = 1,2 - 0,4 - 3,6 \mu\text{m/s}$) - Fusion partielle ($V_p = -3,6 \mu\text{m/s}$) - Stabilisation - Solidification à différentes vitesses ($V_p = 0,4 - 3,6 \mu\text{m/s}$) - Fusion partielle ($V_p = -3,6 \mu\text{m/s}$) - Stabilisation - Solidification à différentes vitesses ($V_p = 1,2 - 3,6 \mu\text{m/s}$)
$\approx \text{Al}_{71.5} \text{Pd}_{20.3} \text{Mn}_{8.2}$ (H. Klein)	500	37	- Formation d'un germe - Solidification ($V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$) - Stabilisation - Fusion partielle ($V_p = -1,2 \mu\text{m/s}$) - Stabilisation - Solidification à différentes vitesses ($V_p = 1,2 - 2,8 \mu\text{m/s}$)
$\text{Al}_{72.4} \text{Pd}_{20.5} \text{Mn}_{7.1}$ (B. Grushko)	500	30	- Fusion complète de l'échantillon - Solidification à différentes vitesses ($V_p = 1,2 - 0,4 - 3,6 - 0,4 \mu\text{m/s}$)
$\text{Al}_{72.4} \text{Pd}_{20.5} \text{Mn}_{7.1}$ (B. Grushko)	400	≈ 30	- Fusion partielle de l'échantillon - Solidification à différentes vitesses ($V_p = 1,2 - 3,6 \mu\text{m/s}$)

Tableau V-2 : Paramètres des expériences de solidification dirigée effectuées avec les échantillons d'alliage Al-Pd-Mn.

V.3 ETUDE DE LA CROISSANCE COLONNAIRE DE GRAINS QUASICRISTALLINS

V.3-1 Germination de la phase *i*-AlPdMn

a) A partir d'un échantillon partiellement fondu:

La croissance de grains quasicristallins peut être obtenue en effectuant la solidification directionnelle d'un échantillon partiellement fondu (Fig.V-10, avec un échantillon de composition initiale $\text{Al}_{72.4}\text{Pd}_{20.5}\text{Mn}_{7.1}$). L'interface solide-liquide est d'abord positionnée dans le champ de la caméra en ajustant les températures des deux éléments chauffant. Après 1 à 2 heures de stabilisation, une interface lisse et concave est obtenue (Fig.V-10a). Après l'application du tirage vers la zone froide ($V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$), plusieurs grains quasicristallins commencent à croître au niveau de l'interface et s'allongent dans le sens du gradient de température appliqué (Fig.V-10b et Fig. V-10c). L'observation *in situ* révèle sans ambiguïté que la croissance est de type facettée, ce qui est en accord avec les analyses post-mortem de C. Beeli et H.U. Nissen [11] et I.R. Fischer [12].

Par un phénomène de compétition, le nombre de grains diminue dans les premiers temps de la solidification. Finalement, 4 à 5 grains se développent en parallèle (Fig. V-10d). Il est important de noter que le solide apparaît plus foncé que la phase liquide. Le palladium étant l'élément le plus absorbant à l'énergie utilisée de 24 keV, ceci signifie que le quasicristal est plus riche en Pd que la phase liquide.

Au cours de la solidification, des grains peuvent germer et croître devant le front colonnaire (Fig.V-10e). L'image en radiographie, qui est une projection suivant le faisceau incident, montre que ce grain est un dodécaèdre étiré dans le sens du gradient de température. Cette observation est confirmée par l'indexation des diagrammes de Laue enregistrés au cours de la croissance ou effectués *post-mortem*. La germination de grains devant le front de solidification a lieu de manière aléatoire pour la vitesse de tirage considérée ($V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$). Les grains s'allongent et s'intègrent ensuite au front de solidification (Fig.V-10f).

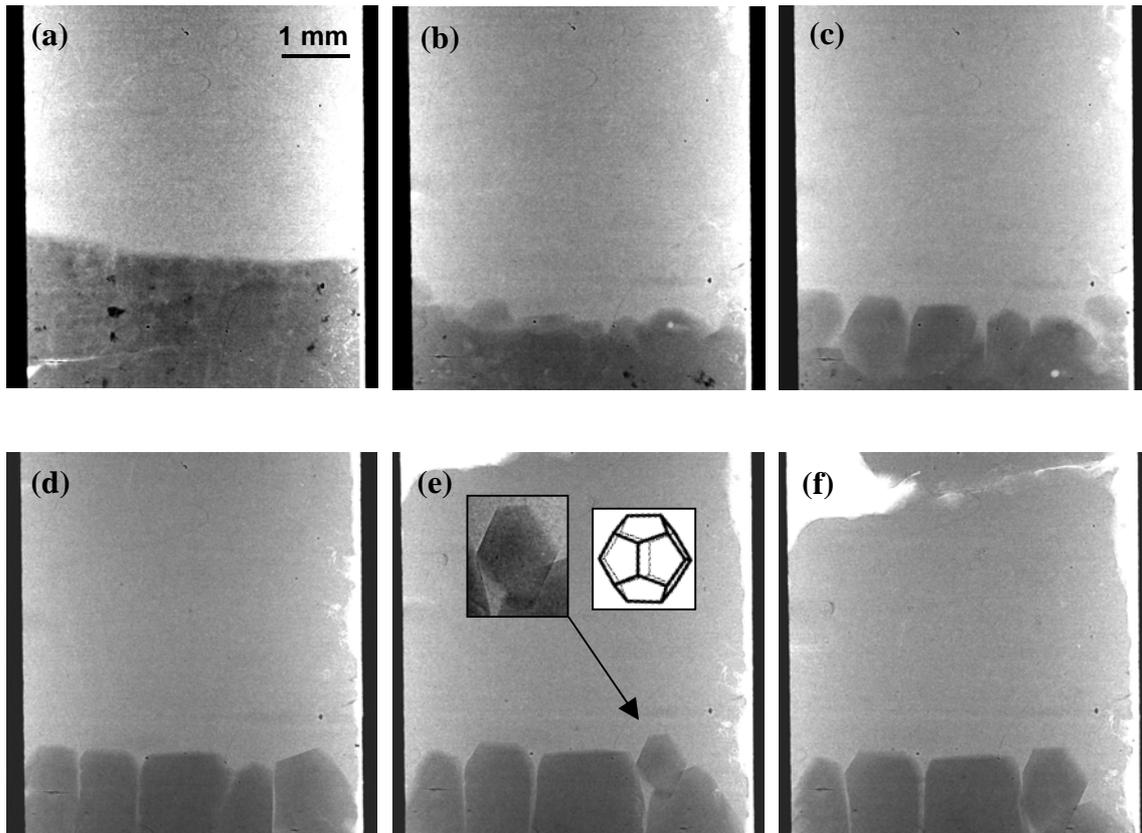


Figure V-10: Croissance de plusieurs grains quasicristallins à partir d'un échantillon partiellement fondu. $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$. (a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 1262\text{s}$, (c) $t = t_0 + 1915\text{s}$, (d) $t = t_0 + 3479\text{s}$, (e) $t = t_0 + 5182\text{s}$, (f) $t = t_0 + 5832\text{s}$.

b) A partir d'un échantillon entièrement fondu :

D'une manière générale, le nombre de grains obtenus en partant d'un échantillon partiellement fondu est grand et plusieurs taches de diffraction peuvent se superposer et compliquer l'interprétation des topographies. Afin de réduire le nombre de grains, nous avons par la suite débuté la solidification dans la pointe en V des échantillons. La Fig.V-11 montre la germination de deux grains sur les bords de la pointe après application d'une vitesse de tirage $V_p = 0,4 \mu\text{m/s}$ (composition initiale : $\text{Al}_{72,4} \text{Pd}_{20,5} \text{Mn}_{7,1}$). Après germination, les grains s'allongent sur le bord de la pointe et se développent, avec un angle constant au niveau de leur joint de grain. Pour cette valeur faible de la vitesse de tirage, les facettes et les arêtes des grains sont moins marquées que précédemment (pour une vitesse de tirage de $1,2 \mu\text{m/s}$).

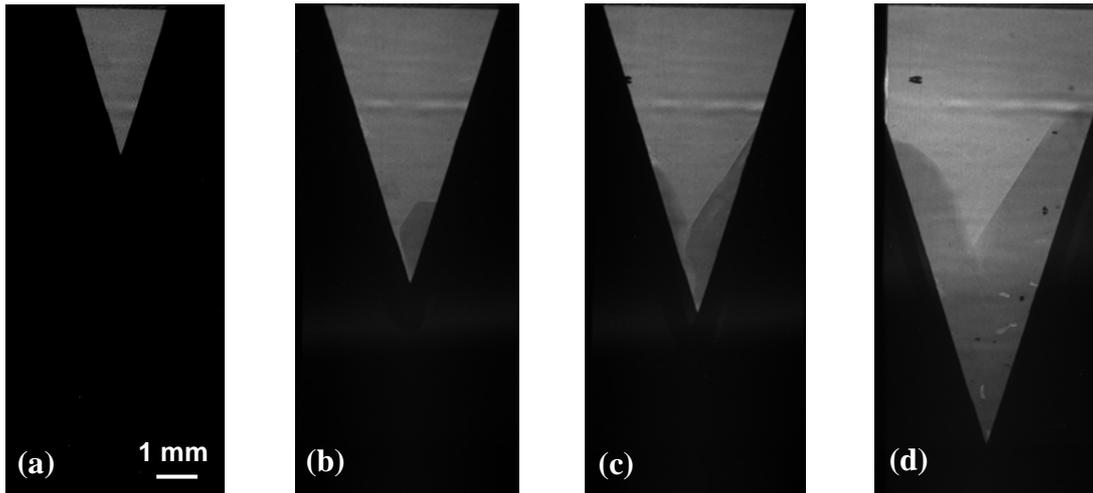


Figure V-11: Germination et croissance de deux grains quasicristallins.

$V_p = 0,4 \mu\text{m/s}$. (a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 2528\text{s}$, (c) $t = t_0 + 4214\text{s}$, (d) $t = t_0 + 11800\text{s}$.

c) A partir d'un germe :

Toujours dans le but de faire croître le plus petit nombre de grains quasicristallins, nous avons débuté la solidification après avoir formé un germe dans le bas de la pointe. La formation de ce germe est obtenue après plusieurs fusions et solidifications au niveau de la pointe en modifiant les consignes de températures des éléments chauffants. Ce réglage se révèle délicat car le champ température au niveau de la pointe est très sensible d'un point de vue thermique.

Les figures V-12 et V-13 montrent la solidification de la pointe pour deux échantillons de composition initiale $\text{Al}_{72,4}\text{Pd}_{20,5}\text{Mn}_{7,1}$ et $\text{Al}_{71,5}\text{Pd}_{20,3}\text{Mn}_{8,2}$ et une vitesse de tirage $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$. Pour les deux expériences, nous avons observé dans un premier temps la croissance d'une phase primaire présentant une morphologie dendritique (Fig.V-12a et Fig.V-13a, V-13b et V-13c). Après un certain temps, des grains facettés quasicristallins apparaissent autour des dendrites : deux grains dans la Fig.V-12b et 5 grains dans la Fig.V-13f. La croissance de la phase primaire a lieu plus longtemps dans le cas de l'échantillon de composition initiale $\text{Al}_{71,5}\text{Pd}_{20,3}\text{Mn}_{8,2}$. Les dendrites englobées dans le quasicristal cessent alors de croître. Les grains quasicristallins se développent ensuite dans le sens du gradient de température appliqué. Comme précédemment, il est possible de déterminer leur orientation en comparant leur projection en radiographie avec un schéma de dodécaèdre (Fig.V-12d).

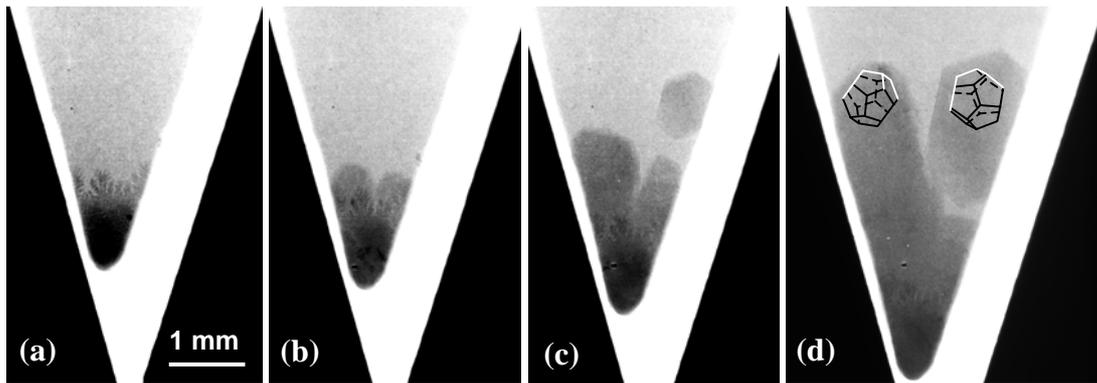


Figure V-12: Croissance de dendrites puis germination et croissance de la phase quasicristalline facettée. $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$. (a) $t = t_0 + 3151\text{s}$, (b) $t = t_0 + 3453\text{s}$, (c) $t = t_0 + 3737\text{s}$, (d) $t = t_0 + 4529\text{s}$

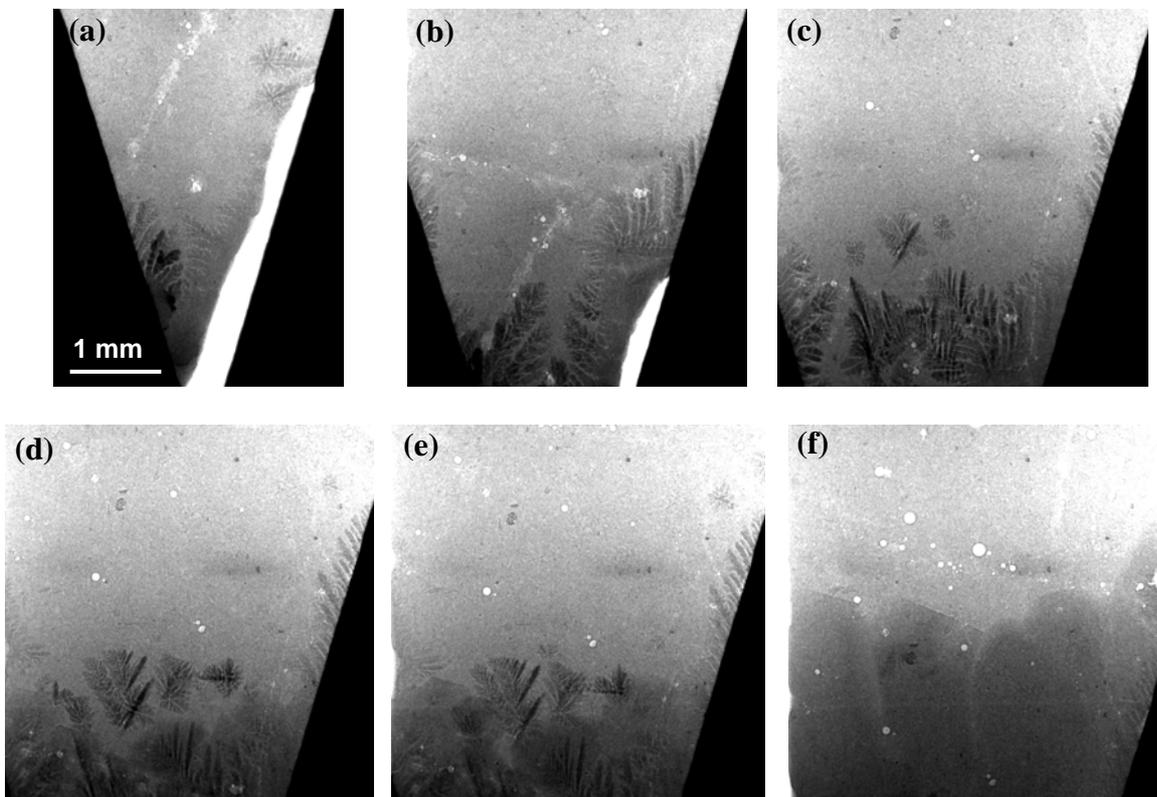


Figure V-13: Croissance de dendrites puis germination et croissance de la phase quasicristalline facettée. $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$. (a) $t = t_0 + 7989\text{s}$, (b) $t = t_0 + 10089\text{s}$, (c) $t = t_0 + 11378\text{s}$, (d) $t = t_0 + 12953\text{s}$, (e) $t = t_0 + 15694\text{s}$, (f) $t = t_0 + 17123\text{s}$.

Le fait que la première phase qui croît à partir du germe n'est pas la phase quasicristalline (alors que c'est le cas pour la croissance à partir d'un échantillon entièrement fondu) suggère que la composition du liquide ne permet pas de faire germer directement la phase quasicristalline. Ceci peut être dû au fait que la composition du liquide est localement modifiée par les diverses solidifications et fusions effectuées pour placer le germe dans le bas de la pointe. Dans ces conditions, la germination de la phase quasicristalline doit avoir lieu par une solidification péritectique via la phase primaire.

Dans un premier temps, nous allons rappeler les principes d'une solidification péritectique dans le cas des alliages binaires. Ensuite, nous discuterons le cas de l'obtention de la phase i-AlPdMn.

➤ Solidification péritectique hors équilibre dans le cas d'alliages binaires [13]: par définition, un péritectique est un point invariant dans un diagramme de phase binaire, où il s'établit un équilibre entre trois phases : deux phases solides distinctes α et β et une phase liquide. Le péritectique se caractérise par une réaction du type :



Dans un diagramme de phase binaire (Fig V-14), le point péritectique se trouve en « P ». La figure V-14 montre le chemin de solidification d'un alliage péritectique de composition P . La première étape débute par la formation d'un germe solide de composition « a_1 » qui commence à se former au point « l_1 », à la température T_1 . Le rejet d'élément B augmente progressivement la composition du liquide (qui suit alors le liquidus) et du solide formé (qui suit le solidus). Lorsque la température péritectique T_p est atteinte, l'alliage est composé d'une fraction « Pb/ab » de solide α et de composition « a » et d'une fraction « aP/ab » de liquide de composition « b » (règle du levier).

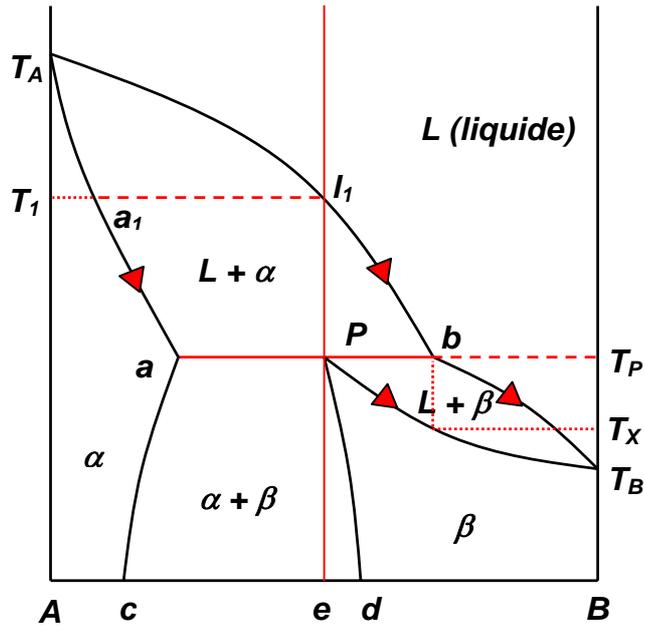


Figure V-14: Solidification d'un alliage péritectique de composition P .

Une seconde étape est la formation par réaction péritectique d'une couche de solide β de composition « P » croissant autour des particules solides α , jusqu'à ce qu'elles soient complètement entourées (Fig.V-15). Ensuite, la troisième étape qui est la transformation péritectique, devrait prendre la relève pour augmenter la quantité de β au dépend du solide α . Cependant, la transformation péritectique implique la diffusion des atomes A à travers la couche de solide β qui de plus s'épaissit graduellement. Ce processus est très lent et nécessite des temps extrêmement longs à l'équilibre et la transformation péritectique n'est jamais observée dans la réalité. Dans ces conditions, l'alliage sera composé d'une proportion légèrement diminuée de phase α , d'un peu de β et du liquide à une composition « b ».

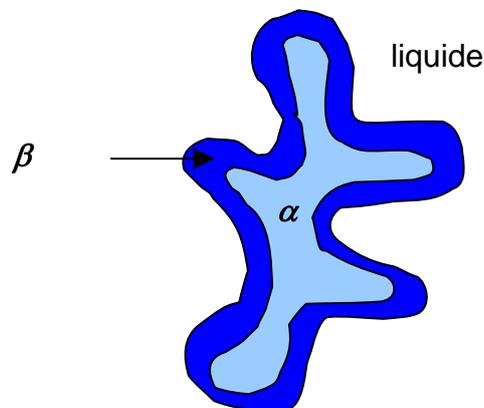


Figure V-15: Schéma d'une structure de solidification péritectique.

Au cours de la dernière étape, le refroidissement se poursuit sans modification des phases solides α et β existantes et le liquide restant se solidifie comme un alliage de composition « b ». Le liquide devrait se transformer en solide β d'une composition de plus en plus grande en élément B , jusqu'à T_X (Fig.V-14). A cette température, tout le liquide sera devenu un solide β de composition « b ». L'alliage résultant sera constitué de grains α entourés par une couche de β .

Pour des alliages de composition différente de « P », mais situées entre « a » et « b », la proportion de α résiduel et de β varie, mais la structure reste sensiblement la même, c'est à dire des zones (particules, cellules ou dendrites) de α entourées de β .

➤ Il est bien connu que, selon la composition initiale, l'obtention de la phase icosaoédrique peut se faire suivant une ou plusieurs réactions péritectiques. Il est à noter que le point péritectique est très proche du liquidus et la phase icosaoédrique peut aussi être directement obtenue à partir d'un liquide surfondu. Un diagramme de phase pseudo-binaire schématisant le chemin de solidification d'un alliage de composition initiale $Al_{70}Pd_{21.5}Mn_{8.5}$ [14] est donné en exemple Fig.V-16.

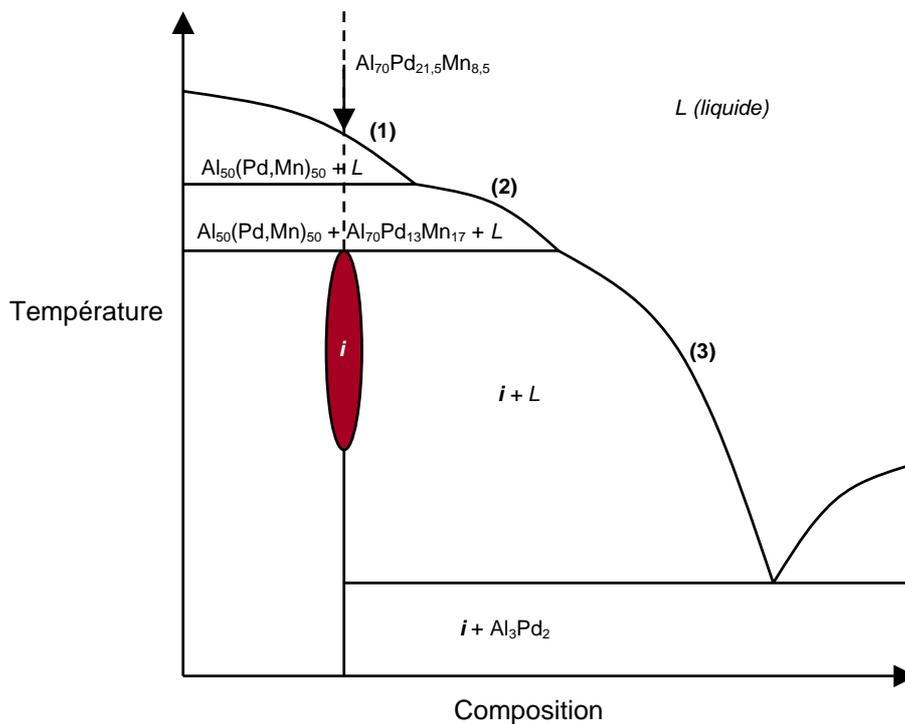


Figure V-16: Diagramme de phase pseudo-binaire schématisant le chemin de solidification d'un lingot de composition initiale $Al_{70}Pd_{21.5}Mn_{8.5}$ (d'après [14]).

(1) Une phase cristalline dendritique de $Al_{50}(Pd,Mn)_{50}$ précipite. (2) L'aluminium s'accumule dans le liquide jusqu'à ce que la phase cristalline $Al_{50}(Pd,Mn)_{50}$ et une phase

décagonale $Al_{70}Pd_{13}Mn_{17}$ se solidifient simultanément sous forme d'une structure lamellaire dans laquelle les deux phases alternent. (3) L'aluminium continue de s'accumuler jusqu'à ce que la composition du liquide favorise la précipitation directe de la phase quasicristalline *i*-AlPdMn.

Des expériences de solidification de type Bridgman réalisées par M. de Boissieu et col. [9] à partir un alliage de composition $Al_{70}Pd_{20.5}Mn_{9.5}$ ont permis de mettre en évidence que la phase icosaédrique est obtenue après formation d'une phase primaire d' Al_3Pd_2 ($L \rightarrow Al_3Pd_2 + L$), deux réactions eutectiques (E1 : $L \rightarrow Al_3Pd_2 + Al_{72.2}Pd_{21.5}Mn_{6.3}$ (phase orthorhombique) et E2 : $L \rightarrow Al_3Pd_2 + D$ -AlPdMn) et une réaction péritectique ternaire ($L + Al_3Pd_2 + D$ -AlPdMn $\rightarrow i$ -AlPdMn).

Dans le cadre de notre étude, nous avons réalisé sur certains échantillons des mesures de composition *post-mortem* à la microsonde de Castaing (ou WDS : *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) au LTPCM. Ces mesures ont permis de mettre en évidence le fait que la phase primaire dendritique est formée de lamelles alternant une phase de composition Al_3Pd_2 (en noir) et la phase *i*-AlPdMn (en blanc) de composition $Al_{68.5}Pd_{23}Mn_{8.5}$ (Fig.V-17), entourée d'une matrice de phase *i*-AlPdMn.

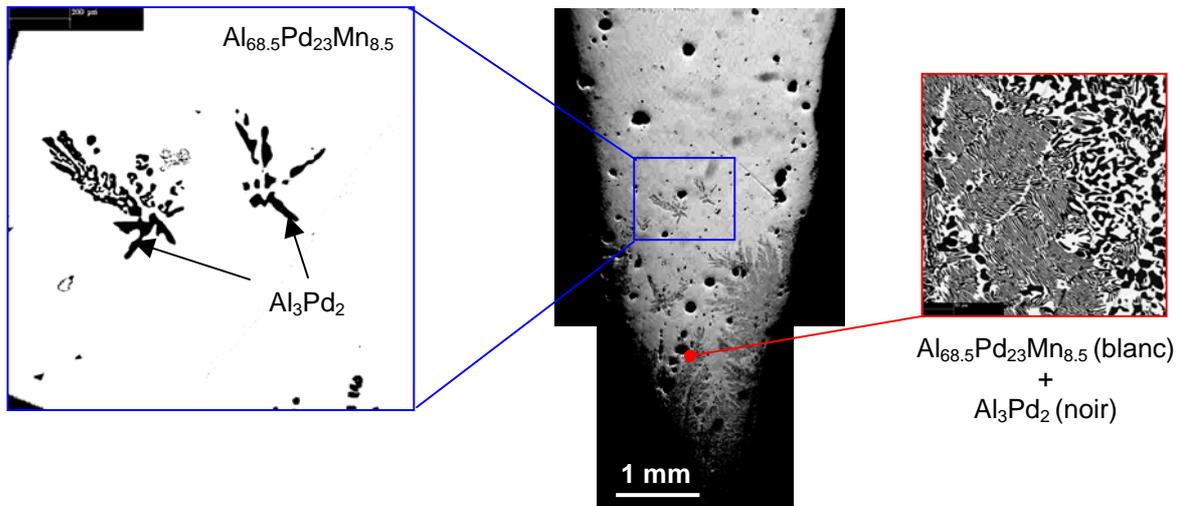


Figure V-16: Coupe longitudinale obtenue par métallographie de l'échantillon de composition initiale $Al_{71,5}Pd_{20,3}Mn_{8,2}$ après solidification et images MEB de deux dendrites de phase primaire (à gauche) et de l'intérieur d'une dendrite de phase primaire (à droite). La phase Al_3Pd_2 apparaît en noir et la phase $i-AlPdMn$ en blanc.

Actuellement, nous ne pouvons pas affirmer si la phase primaire que nous avons fait croître est bi-phasée au cours de sa croissance ou si cet aspect bi-phasé résulte d'une réaction à l'état solide (eutectoïde par exemple). La résolution limitée de la radiographie X ne nous permet pas de différencier la croissance de structures bi-phasées $Al_3Pd_2 + i-AlPdMn$ de celle de structures d' Al_3Pd_2 uniquement. De plus, la composition du liquide à partir de laquelle la solidification a lieu étant incertaine après formation du germe, nous ne pouvons pas non plus déterminer précisément le chemin de solidification à partir d'un diagramme de phase. Nous pouvons cependant conclure que la composition du liquide se modifie au cours de la croissance d'une phase primaire jusqu'à ce que la phase $i-AlPdMn$ puisse germer suite à une transition péritectique que nous avons observé *in situ* et en temps réel grâce à la radiographie X synchrotron.

V.3-2 Croissance colonnaire dirigée de la phase i-AlPdMn

a) Instabilité de facette et cinétique de croissance:

Dans toutes nos expériences, les grains quasicristallins que nous avons observés sont facettés tout au long de leur croissance. La morphologie de ces grains peut se modifier sous l'effet d'instabilité de croissance en fonction de la vitesse de solidification appliquée. La Fig.V-17 montre deux étapes de la croissance colonnaire de deux grains. La Fig.V-17a correspond à un état stationnaire de croissance pour une vitesse de tirage $V_p = 0,4 \mu\text{m/s}$. L'interface entre le liquide et les deux grains présente un sillon au niveau du joint de grains. Deux facettes sont visibles sur le grain de gauche et trois sur le grain de droite. Quand un saut de vitesse à $V_p = 3,6 \mu\text{m/s}$ est appliqué, le sillon devient plus profond et les facettes se propagent latéralement en formant des marches de $150 \mu\text{m}$ de hauteur en moyenne (Fig.V-17b et V-17c). Les striations noires et blanches à l'intérieur des grains sont dues à ces marches dont le profil est visible Fig.V-17c.

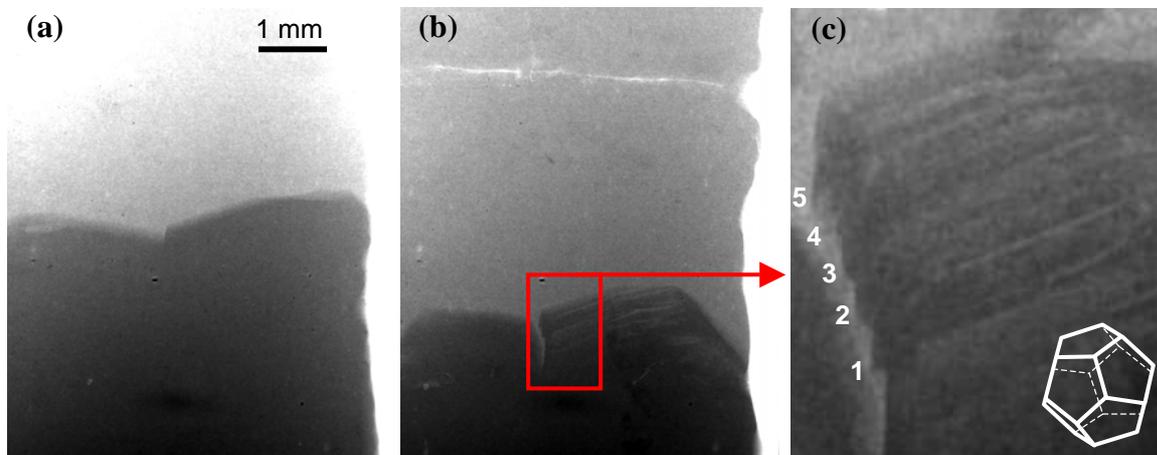


Figure V-17 : Croissance de deux grains quasicristallins à partir de la phase liquide, (a) au cours d'un tirage à $V_p = 0,4 \mu\text{m/s}$, (b) et (c) après application d'une vitesse de tirage de $V_p = 3,6 \mu\text{m/s}$. Les grains croissent en formant des marches (c) qui sont dues à l'instabilité de facette.

L'origine des marches est une succession d'instabilités cinétiques au cours de la croissance des facettes et conduisant au développement de formes typique (*skeletal shapes*) comme c'est le cas pour la croissance à partir de solution ou du bain fondu [15][16]. La description du processus d'instabilité de facette est relativement simple (Fig.V-18) : à cause du fort gradient local de soluté dans le bain fondu et de la rugosité de l'interface, les arêtes des grains et les sommets sont des sources préférentielles de marches. Pendant qu'elles s'étalent latéralement le long de la facette, ces marches rejettent et balayent le soluté devant elles. L'accumulation de soluté diminue localement la température d'équilibre ce qui empoisonne la croissance des marches précédentes jusqu'à complète inhibition. Dans ce cas, une instabilité macroscopique de type *skeletal* est apparente.

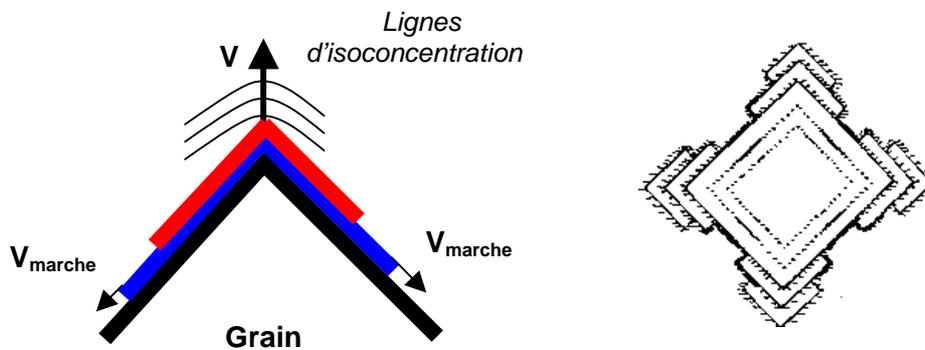


Figure V-18 : Schémas représentant le mouvement latéral des marches et l'instabilité de facette, entraînant une forme des grains de type « skeletal ».

D'une manière générale, pour qu'une croissance normale (c'est à dire limitée uniquement par le flux local de chaleur ou de soluté) ait lieu, il faut que la vitesse d'attachement des atomes au solide soit infiniment grande pour ne pas limiter le processus. Ceci n'est pas le cas pour le quasicristal Al-Pd-Mn. En effet, la position du front de solidification recule dans le champ de la caméra après application du saut de vitesse de tirage (Fig.V-18). Cette observation révèle que le sous-refroidissement est plus grand à plus grande vitesse et que la cinétique de croissance est lente, à cause d'un attachement difficile des atomes à partir du liquide jusqu'au front de solidification du quasicristal. La croissance par marche étant caractérisée par une cinétique linéaire [17] et en supposant un recul solutal sensiblement identique pour les deux vitesses [18], le saut de vitesse ΔV et le décalage en température ΔT entre les deux images Fig.V-18 peuvent être reliés par la relation :

$$\Delta V = -\mu \cdot \Delta T \quad (V.3)$$

avec μ le coefficient cinétique. Il est ainsi possible pour la première fois d'évaluer directement le coefficient cinétique du quasicristal Al-Pd-Mn. En utilisant les mesures déduites de nos expériences ($\Delta V = 3,2 \mu\text{m/s}$ et $\Delta T = -3,5 \text{ K}$) il vient $\mu = 0,9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La cinétique de croissance du quasicristal est beaucoup plus lente que celle des métaux purs ($\mu = 1,25 \cdot 10^4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour Sn pur) mais pas aussi lente que généralement admise. En effet, $\mu = 0,9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est deux ordres de grandeur plus grand que la valeur estimée par Dong et col. [19] en utilisant l'équation d'Avrami dans le cas de croissance isotherme. Cette différence peut être expliquée en considérant que les mesures de Dong et col. ont été effectuées dans les derniers instants de solidification, quand la vitesse de croissance est ralentie par les interactions solutales entre grains. La cinétique de croissance du quasicristal est plutôt comparable à la cinétique de croissance des semi-conducteurs et des oxydes ($\mu = 0,826 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_2$ [20]) qui sont également connus pour croître avec une morphologie facettée.

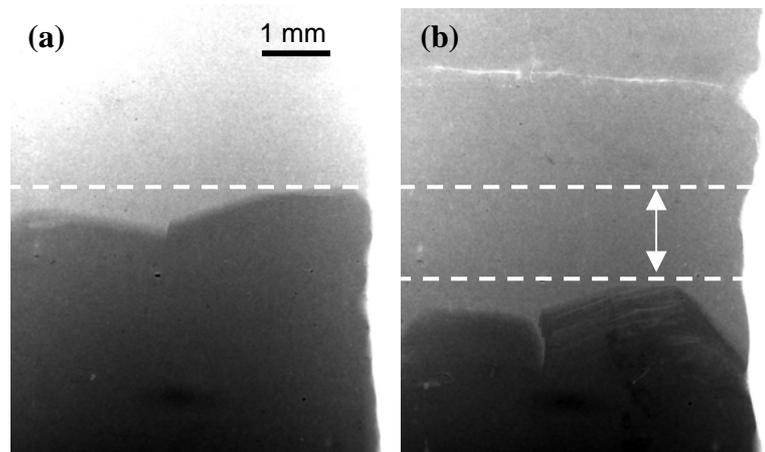


Figure V-18 : Position du front de solidification dans le champ de la caméra pour deux vitesses de tirage successives. (a) $V_p = 0,4 \mu\text{m/s}$ et (b) $V_p = 3,6 \mu\text{m/s}$.

b) Evolution des contraintes au cours de la croissance dirigée:

La croissance d'un grain quasicristallin a pu être suivie en utilisant le dispositif expérimental dans le mode combinant les techniques de radiographie et topographie. Le grain étudié a été obtenu à partir d'un échantillon de composition initiale $\text{Al}_{72,4}\text{Pd}_{20,5}\text{Mn}_{7,1}$

partiellement fondu et solidifié à une vitesse de tirage $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$ à partir d'un instant t_0 . Dans les premiers moments de la solidification, trois grains ont germés et celui de droite a progressivement bloqué la croissance des deux autres. La croissance d'un seul grain quasicristallin a ainsi été obtenue. Ce grain a pu être indexé à partir des diagrammes de diffraction obtenus au cours de l'enregistrement des topographies. La projection stéréographique correspondante est reportée Fig.V-19b. D'après l'indexation, le grain possède un axe d'ordre 2 faisant un angle de l'ordre de 5 degrés avec le faisceau de rayons X.

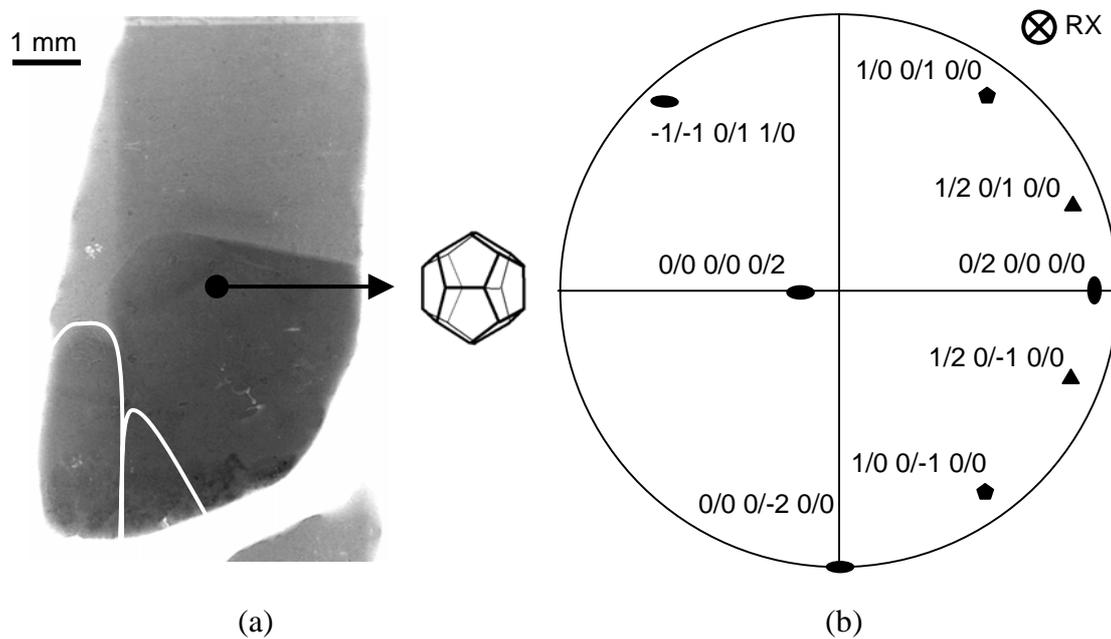


Figure V-19 : (a) Image montrant un grain quasicristallin bloquant la croissance de deux autres en les recouvrant au cours de sa croissance et (b) projection stéréographique de ce grain avec les indices des taches qui ont servi à l'indexation.

L'observation de la croissance en radiographie montre que des zones sombres apparaissent en haut à gauche du grain et évoluent ensuite sur toute la largeur du grain (Fig.V-20). Au cours de leur évolution, il arrive que ces zones sombres disparaissent puis apparaissent à nouveau au même endroit quelques secondes plus tard. Ces contrastes semblent donc ne pas correspondre à des variations locales de concentration en Palladium (qui est l'élément absorbant pour l'énergie utilisée), mais plutôt à la diffraction de plans réticulaires qui se mettent en position de Bragg suite à une variation de la structure locale du grain.

La comparaison entre les radiographies (Fig.V-20) et les topographies correspondant à la réflexion $-1/0\ 0/-1\ 0/0$ enregistrées quelques secondes plus tard (Fig.V-21) montre que,

avant l'apparition de ces contrastes, le grain est fortement contraint car son image topographique est entièrement noire (Fig.V-21a). Les contraintes peuvent être attribuées entre autre aux parois du creuset comprimant le grain qui occupe toute l'épaisseur de l'échantillon. Sur la topographie suivante (Fig.V-21b), la partie supérieure du grain apparaît en niveaux de gris, ce qui indique une relaxation des contraintes dans le solide. Par la suite, toute la partie du grain qui continue de croître apparaît également grise sur les topographies (Fig.V-21c et V-21d). Actuellement, il est difficile de dire si les parties du grain apparaissent grises sur les topographies suite à une modification de la structure propre au processus de croissance du quasicristal ou bien parce que la partie supérieure du grain n'est plus au contact de la paroi au cours de sa croissance.

L'observation des topographies correspondant à d'autres réflexions moins intenses permet de visualiser l'évolution de défauts à l'intérieur du grain au cours de sa croissance (Fig.V-22 et Fig.V-23). Le bas des images en topographie présente des traînées échevelées qui correspondent à un phénomène d'astérisme. Cet astérisme est lié au fait que le bas de l'échantillon est fortement contraint car il est en contact avec les parois du creuset et les autres grains qui ont germé au début de la solidification. Les facettes n'apparaissent pas aussi nettement en topographie qu'en radiographie ce qui signifie qu'elles sont déformées et contiennent de nombreux défauts. Comme ces défauts ne peuvent pas être résolus, on peut dire que leur densité est supérieure à la résolution limite de la topographie aux rayons X qui est de l'ordre de 10^4 - 10^5 cm/cm³.

De manière surprenante, les topographies que nous avons enregistrées au cours de la croissance de quasicristaux montrent que le solide est beaucoup plus contraint et présente plus de défauts que dans le cas de topographies enregistrées sur des grains quasicristallins à température ambiante au cours d'études réalisées par Gastaldi et Col. [21]. Ces défauts peuvent être dus à un attachement du quasicristal à la paroi au cours de sa croissance ou bien être intrinsèques au processus de croissance de la structure quasicristalline. Avant de mettre en cause le processus de croissance de la phase quasicristalline, il est prévu d'effectuer des solidifications avec une couche de nitrure de bore entre l'échantillon et la paroi dans de prochaines expériences afin de diminuer l'attachement du quasicristal à la paroi.

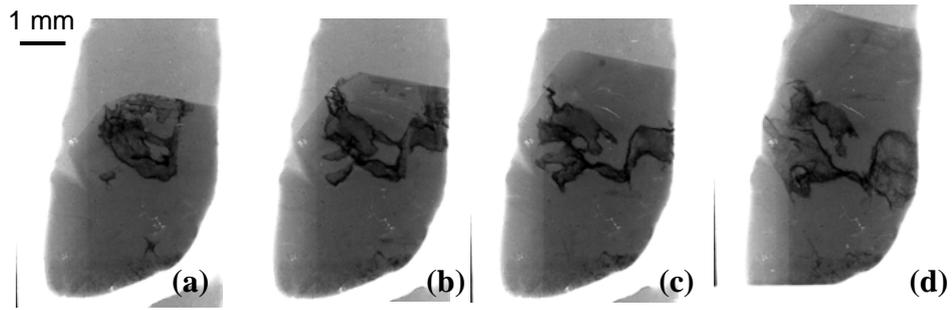


Figure V-20 : Croissance d'un grain quasicristallin pour une vitesse de tirage $V_p = 1,2 \mu\text{m/s}$
 (a) $t = t_0 + 5010\text{s}$, (b) $t = t_0 + 5598\text{s}$, (c) $t = t_0 + 6389\text{s}$, (d) $t = t_0 + 7391\text{s}$.

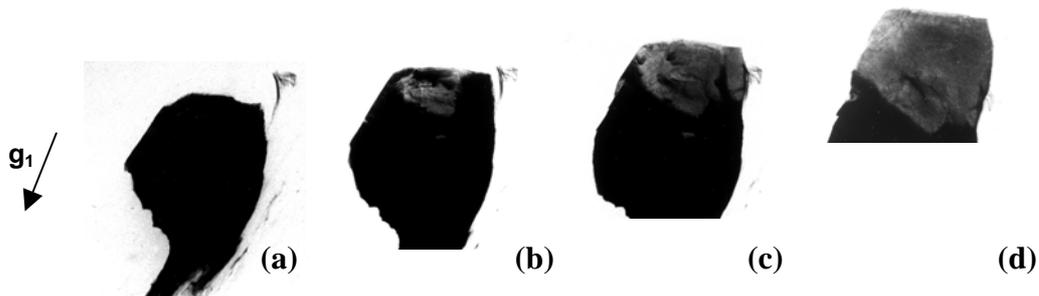


Figure V-21 : Topographies correspondant à la réflexion $-1/0 \ 0/-1 \ 0/0$
 (a) $t = t_0 + 5104\text{s}$, (b) $t = t_0 + 5674\text{s}$, (c) $t = t_0 + 6403\text{s}$, (d) $t = t_0 + 7485\text{s}$.

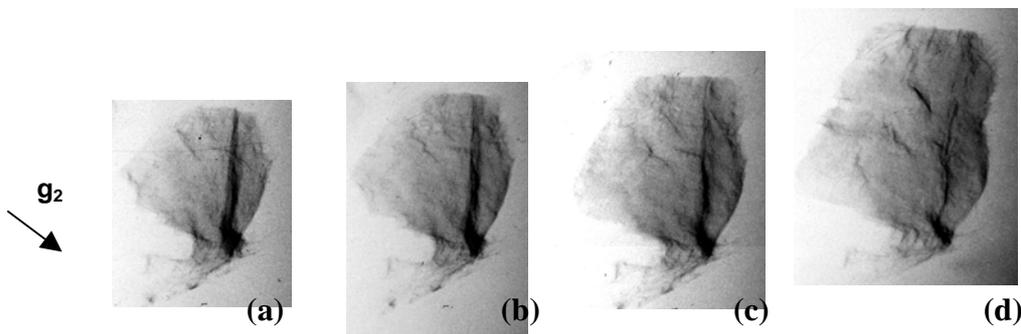


Figure V-22 : Topographies correspondant à la réflexion $-1/-1 \ 0/-1 \ 1/0$
 (a) $t = t_0 + 5104\text{s}$, (b) $t = t_0 + 5674\text{s}$, (c) $t = t_0 + 6403\text{s}$, (d) $t = t_0 + 7485\text{s}$

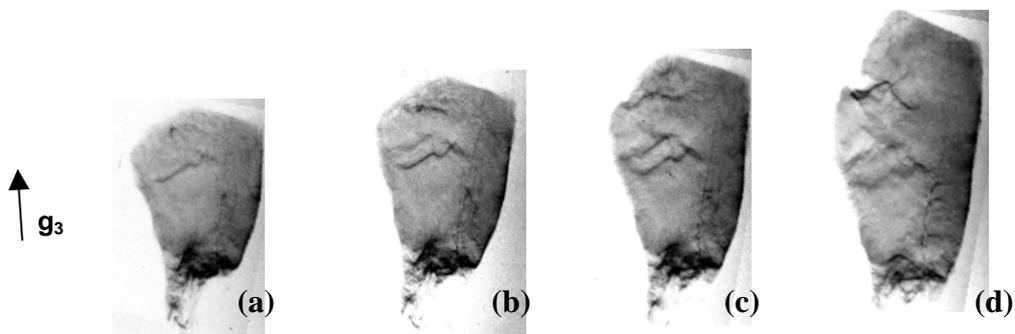


Figure V-23 : Topographies correspondant à la réflexion $-1/0 \ 0/1 \ 0/0$
 (a) $t = t_0 + 5104\text{s}$, (b) $t = t_0 + 5674\text{s}$, (c) $t = t_0 + 6403\text{s}$, (d) $t = t_0 + 7485\text{s}$

c) Evolution des concentrations au cours de la croissance d'un monograin quasicristallin:

Comme discuté précédemment, la croissance de la phase quasicristalline s'effectue selon une solidification non-congruente. Il peut donc exister un gradient de concentration entre le haut et le bas d'un grain colonnaire. Afin de quantifier ce gradient de concentration dans nos échantillons, nous avons effectué des mesures de composition *post-mortem* à la microsonde de Castaing (ou WDS : *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) au LTPCM, sur le monograin quasicristallin présenté Fig.V-24 et dont nous avons étudié la croissance au paragraphe précédent.

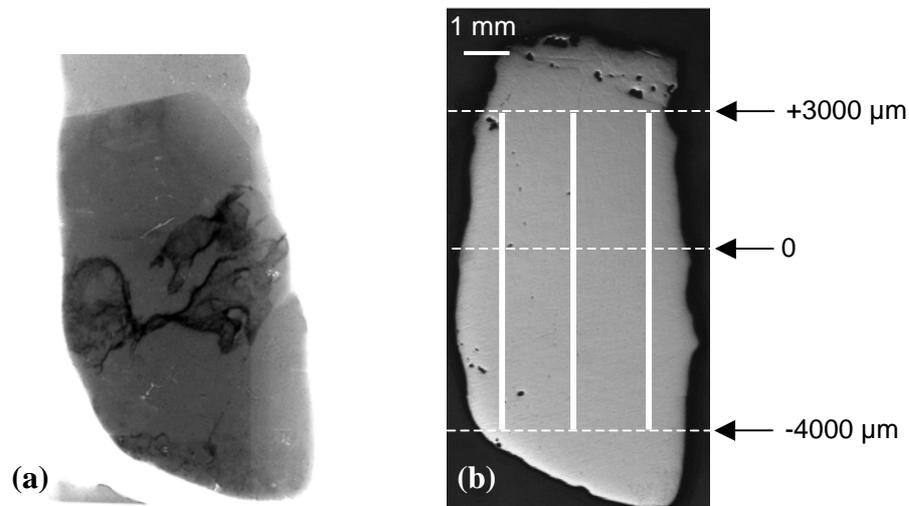


Figure V-24 : (a) Radiographie enregistrée au cours de la solidification d'un monograin quasicristallin et (b) micrographie post-mortem de l'échantillon. Les traits en pointillés représentent les repères pour les mesures à la microsonde. Les traits pleins représentent les zones où les mesures de composition ont été effectuées (à gauche, au milieu et à droite de l'échantillon).

L'évolution des concentrations en aluminium, palladium et manganèse le long de l'échantillon a été mesurée au milieu et sur les bords (Fig.V-24b) de l'échantillon. Les résultats des mesures de concentration sont reportés sur les graphiques Fig.V-25.

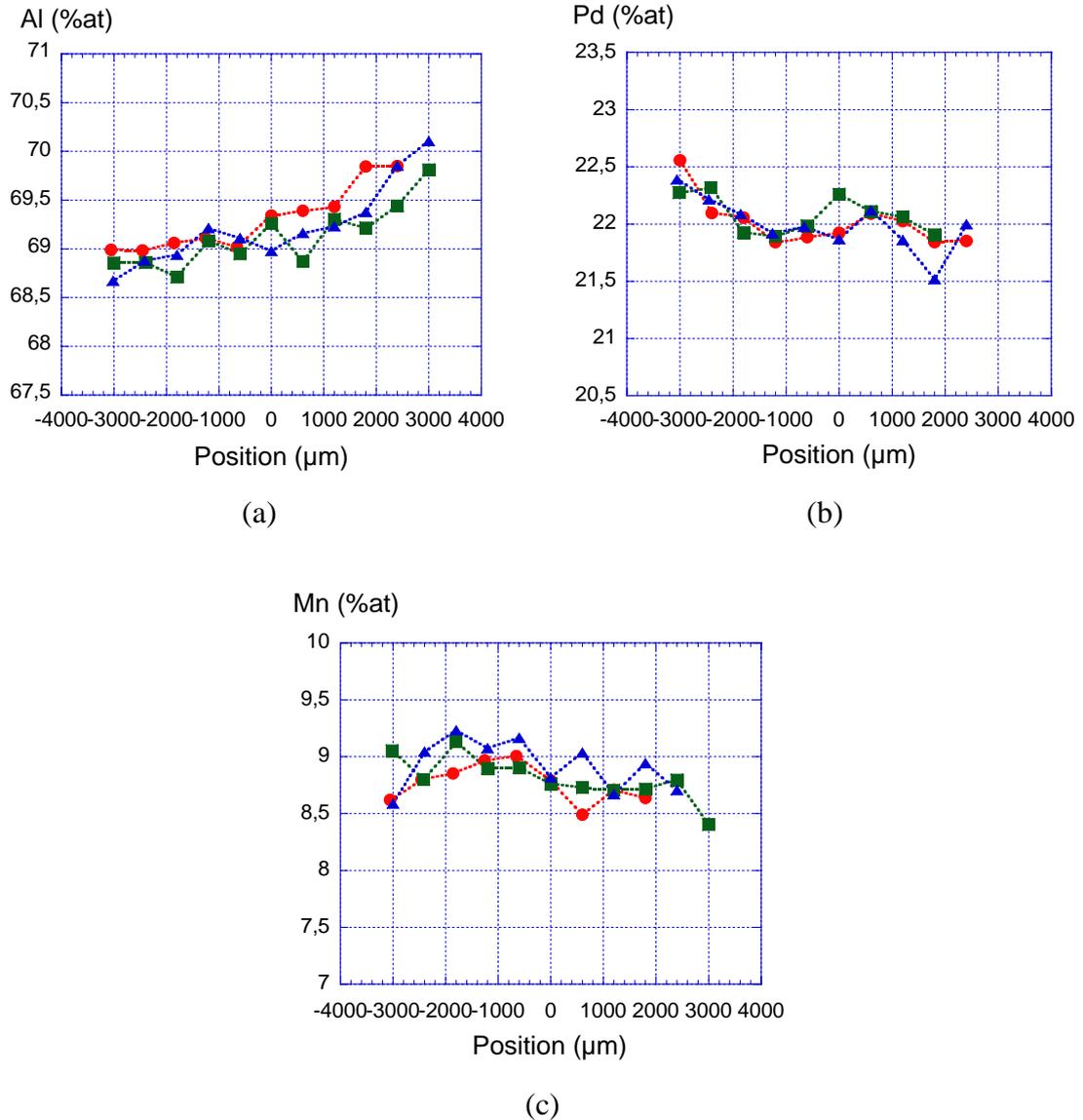


Figure V-25 : Evolution des concentrations en (a) aluminium, (b) palladium et (c) manganèse de bas en haut de l'échantillon pour des mesures effectuées (●) à gauche, (■) au milieu et (▲) à droite de l'échantillon.

On peut voir Fig.V-25a que la concentration en aluminium augmente significativement de bas en haut (de $\approx 68,5$ %at jusqu'à ≈ 70 %at). Les concentrations en palladium et manganèse diminuent quant à elles de bas en haut. Ceci est en accord avec le fait que solidification de la phase i -AlPdMn est non-congruente avec rejet d'aluminium d'après le diagramme de phase de Al-Mn-Pd [7][22]. Enfin, on peut estimer que la composition moyenne du quasicristal varie de $\text{Al}_{68,5}\text{Pd}_{22,5}\text{Mn}_9$ au début de la solidification jusqu'à $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21,5}\text{Mn}_{8,5}$ d'après les mesures effectuées le plus haut dans l'échantillon. Ces valeurs mesurées correspondent bien au domaine d'existence de la phase icosaédrique du diagramme de phase Fig.V-9.

V.4 ETUDE DE LA CROISSANCE DE GRAINS QUASICRISTALLINS « EQUIAXES »

V.4-1 Germination de grains « équiaxes » et blocage des grains colonnaires

Dans la plupart de nos expériences, nous avons appliqué des sauts de vitesses (Tableau V-2) comme pour l'étude de la transition colonnaire – équiaxe précédente (chapitre IV). Pour les basses vitesses initiales de croissance (0,4 $\mu\text{m/s}$ et 1,2 $\mu\text{m/s}$), un front colonnaire facetté est obtenu (Fig.V-26a). Comme pour la CET dans l'alliage Al-Ni affiné, le saut à des vitesses de tirage supérieures (2,8 $\mu\text{m/s}$ et 3,6 $\mu\text{m/s}$) induit la germination et croissance de petits grains facettés devant le front colonnaire (Fig.V-26b-d). Le caractère quasicristallin de ces nouveaux grains a été vérifié *a posteriori* par indexation des topographies. Par commodité et extension de langage, nous qualifierons ces grains d'« équiaxes ». Pour ces vitesses, les nouveaux grains étaient suffisamment nombreux pour bloquer la croissance des grains colonnaires, comme illustré Fig.V-26 pour une augmentation de la vitesse de tirage de 0,4 à 3,6 $\mu\text{m/s}$ appliquée à un instant t_0 .

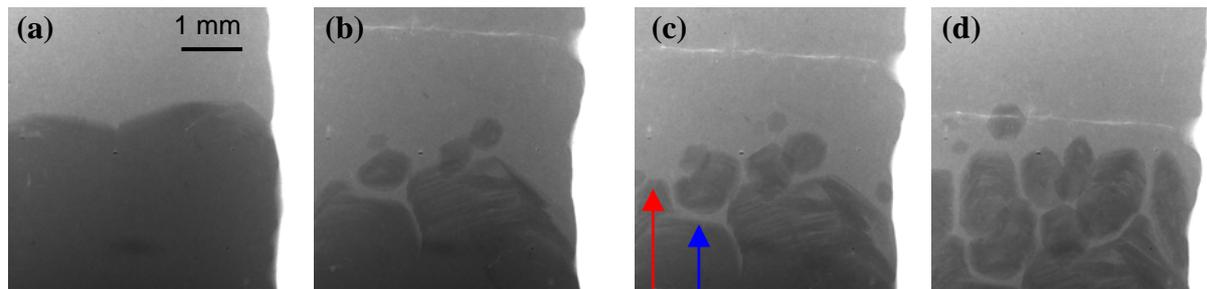


Figure V-26: Germination de grains équiaxes et blocage de deux grains colonnaires après une augmentation de la vitesse de tirage de 0,4 à 3,6 $\mu\text{m/s}$ appliqué à t_0 .
(a) $t = t_0$, (b) $t = t_0 + 724\text{s}$, (c) $t = t_0 + 845\text{s}$, (d) $t = t_0 + 1193\text{s}$

Pour le grain colonnaire de gauche, nous avons mesuré les vitesses de croissance de ses parties gauche et droite. Les valeurs mesurées sont rapportées sur le graphique de la Fig.V-27. Dans les instants suivant immédiatement le saut de vitesse, les deux vitesses augmentent parallèlement jusqu'à atteindre la valeur de tirage de 3,6 $\mu\text{m/s}$. Suite à la germination d'un grain équiaxe, la partie droite du grain est bloquée (Fig.V-26b) et sa vitesse devient très rapidement nulle. Pendant ce temps, la partie gauche continue de croître à 3,6 $\mu\text{m/s}$ dans un liquide ne contenant aucun grain équiaxe (Fig.V-26c). Elle cesse de croître à son tour quand un grain germe devant elle (Fig.V-26d). Ce processus de transition colonnaire/équiaxe est similaire à celui observé dans le cas de la solidification d'alliages métalliques que nous avons discuté dans le chapitre précédent.

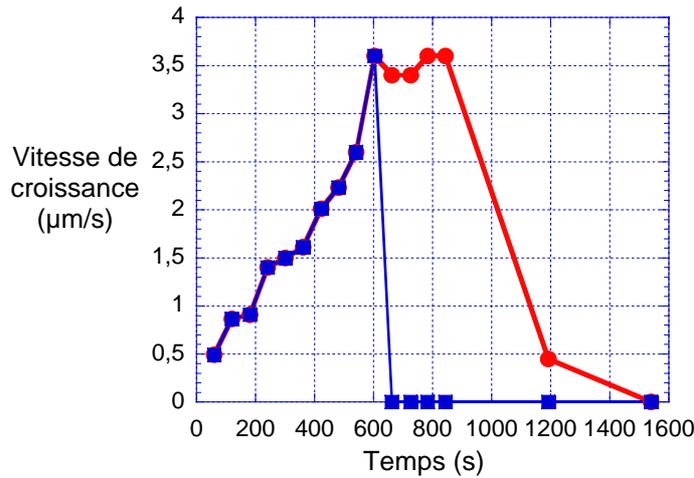


Figure V-27: Vitesse de croissance de la partie gauche (●) et de la partie droite (■) du grain colonnaire de gauche Fig.V-26.

Le saut de vitesse de 0,4 à 3,6 $\mu\text{m/s}$ est appliqué à $t_0 = 0\text{s}$ en abscisse.

Le fait que des grains germent devant les grains colonnaires signifie que, pour des vitesses de tirages suffisamment élevées (2,8 et 3,6 $\mu\text{m/s}$) la surfusion devant le front de solidification est supérieure à la valeur critique de surfusion de germination. Ces vitesses de tirage sont faibles en comparaison des vitesses de tirage nécessaires pour faire germer des grains dans les alliages métalliques à base d'aluminium (plusieurs dizaines de $\mu\text{m/s}$). Ceci peut être dû au fait que: *i*) la surfusion en avant du front quasicristallin colonnaire est très élevée comparée aux alliages métalliques usuels du style Al-Ni. Il est bien connu que, pour une croissance facettée, la surfusion d'origine cinétique est très importante, ce qui est confirmé par la valeur du coefficient cinétique $\mu = 0,9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (soit 10^4 plus petit que pour les alliages métalliques) que nous avons mesuré précédemment. *ii*) La surfusion de germination des grains quasicristallins pourrait être faible. En effet, bien que les germinations aient vraisemblablement lieu sur les parois en graphite, une faible résistance à la germination peut être supposée à cause de la similarité topologique entre l'ordre local de la structure icosaédrique de la phase *i*-AlPdMn et les clusters icosaédriques présents dans la phase liquide [23][24]. Ce point important pour comprendre le mécanisme de croissance des quasicristaux à partir de la phase liquide ne sera pas développé car il sort du cadre de l'étude de la présente thèse.

V.4-2 Etude de la croissance des grains équiaxes quasicristallins

Après avoir germés, les grains se développent et se bloquent mutuellement lorsqu'ils se rapprochent les uns des autres. L'interaction entre un grain et ses voisins est montrée Fig.V-28. La vitesse de tirage est de $3,6 \mu\text{m/s}$ et a été appliquée à un temps t_0 après la croissance de grains colonnaires à une vitesse de tirage de $0,4 \mu\text{m/s}$. Le grain entouré Fig.V-28a se développe d'abord dans toutes les directions de l'espace puis est bloqué en bas et sur les côtés par la croissance des grains voisins (Fig.V-28b et V-28c). Enfin, ce grain s'allonge vers le haut où il est libre de croître (Fig.V-28b et V-28d) aussi longtemps qu'aucun nouveau grain ne germe pas devant lui.

Quand les grains s'approchent les uns des autres, leurs facettes deviennent plus arrondies. Ce phénomène peut être relié au rejet d'aluminium au cours de la solidification des grains qui s'accumule entre les grains et révèle un caractère solutal des interactions entre grains au cours de leur blocage.

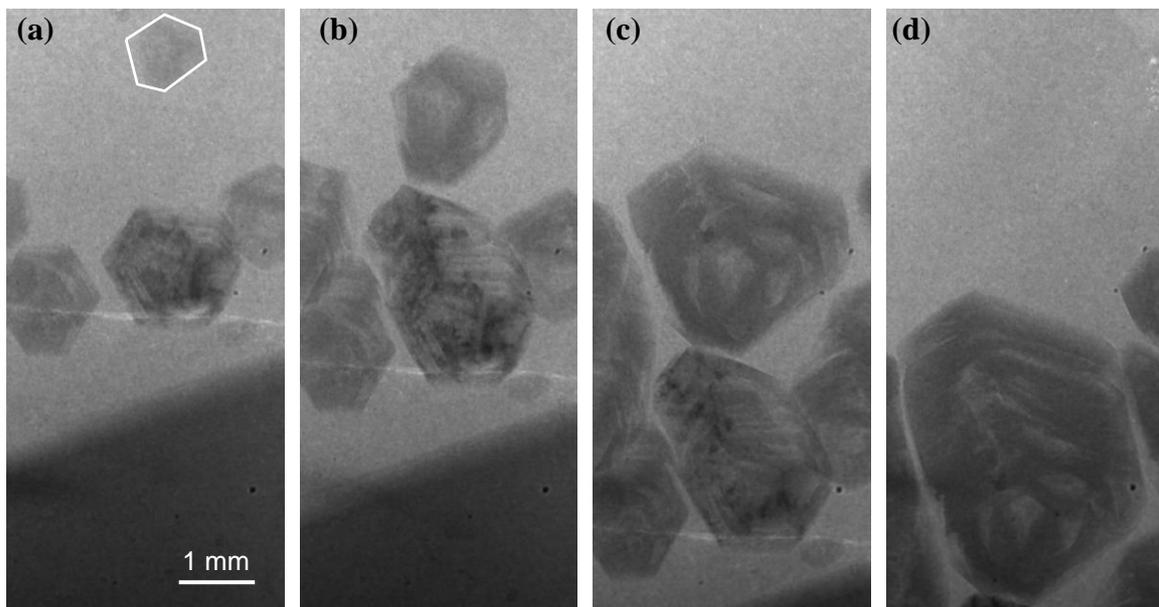


Figure V-28: Germination et croissance d'un grain dodécaédrique quasicristallin
(a) $t = t_0 + 601s$, (b) $t = t_0 + 722s$, (c) $t = t_0 + 1083s$, (d) $t = t_0 + 1627s$

Il est possible de mesurer la vitesse de croissance des facettes ou des arêtes en superposant les enveloppes du grain à différents instants de sa croissance. On peut déterminer si les bords de l'image du grain en radiographie correspondent à la projection d'une facette ou d'une arête en comparant l'image du grain (Fig.V-29a) avec un schéma de dodécaèdre (Fig.V-29b). Les variations de la vitesse des arêtes et des sommets du grain Fig.V-28 sont rapportées sur la Fig.V-30.

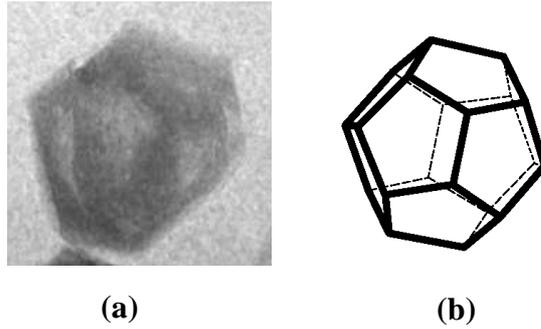


Figure V-29: (a) image d'un grain quasicristallin en radiographie et (b) schéma de dodécaèdre ayant la même orientation.

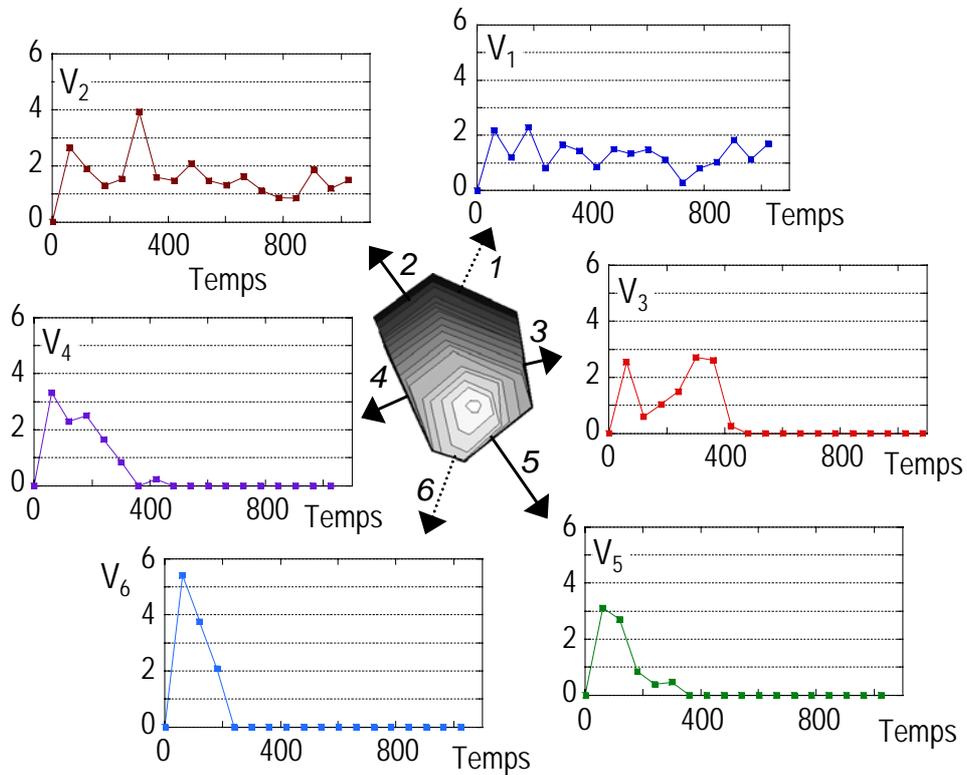


Figure V-30: Variation avec le temps (s) de la vitesse ($\mu\text{m/s}$) des facettes (flèches 2 à 5, vitesses V_2 à V_5) et des arêtes (flèches 1 et 6, vitesses V_1 et V_6). L'origine du temps en abscisse est la germination du grain, 540s après application du tirage à $3,6 \mu\text{m/s}$.

Pour toutes les facettes/arêtes, la vitesse mesurée augmente d'abord et finalement diminue. La décroissance des vitesses des facettes/arêtes du bas et des cotés du grain est due aux interactions avec les grains voisins. Quand une facette où une arête du grain s'approche

d'un grain voisin, sa vitesse diminue progressivement jusqu'à devenir nulle après blocage (de V_3 à V_6). Pendant ce temps, les facettes ou arêtes dirigées vers le haut peuvent continuer de croître librement, ce qui entraîne l'élongation du grain (V_1 et V_2).

L'analyse des différentes courbes de vitesse montre que, dans les premiers instants de croissance, les vitesses augmentent mais différemment suivant les directions des facettes ou arêtes. Ceci indique que la croissance du grain est libre mais pas isotrope, par exemple la valeur maximale atteinte par V_6 est nettement supérieure aux autres (flèches 1 et 6 sur la Fig.V-30). Ces différences de comportement des vitesses des facettes/arêtes sont dues à la convection thermo-solutale causée par le rejet d'aluminium et de chaleur latente au cours de la solidification. Les rejets d'aluminium et de chaleur latente rendent plus léger le liquide entourant le grain et créent ainsi un mouvement convectif autour du grain et dirigé de bas en haut. Il s'ensuit que les facettes inférieures se retrouvent en contact avec un liquide appauvri en aluminium et plus froid et par conséquent poussent plus vite que les autres. Le liquide chaud entourant le grain s'écoule vers le haut où se situent les facettes et arêtes supérieures qui, par conséquent, se propagent plus lentement.

Le comportement des vitesses V_2 et V_3 (première diminution et seconde augmentation de la vitesse de croissance) peut être lié au blocage des facettes 4 et 5: dans un premier temps, le flux de liquide chaud vers le haut lié au rejet d'aluminium et de chaleur latente des facettes 4 et 5 ralentit la vitesse de croissance des facettes 2 et 3 situées au-dessus. L'augmentation ultérieure de la vitesse de croissance des facettes 2 et 3 correspond à l'arrêt du flux de liquide chaud suite à la cessation de croissance des facettes 4 et 5.

La succession de germinations et blocages formant un front de solidification composé de grains allongés dans le sens du gradient de température est similaire à la propagation du front effectif décrit précédemment dans le cadre de l'étude la croissance de l'alliages Al – 3,5 % pds Ni affinés en régime équiaxe (Chapitre IV). A cause de la faible longueur des échantillons et du petit nombre d'expériences effectuées, nous n'avons pas pu réaliser une étude aussi détaillée dans le cas de la croissance en régime équiaxe des grains quasicristallins que dans le cas de l'alliage Al – 3,5 % pds Ni affinés.

V.4-3 Qualité des grains quasicristallins équiaxes au cours de leur croissance

Dans le but de caractériser la qualité des grains quasicristallins dans les premiers instants de germination et croissance, nous avons effectué un suivi en radiographie et topographie d'une expérience au cours de laquelle une augmentation de la vitesse de tirage de 1,2 $\mu\text{m/s}$ à 3,6 $\mu\text{m/s}$ est appliquée à un temps t_0 . Les différentes étapes de cette expérience sont rapportées Fig.V-31. Comme discuté précédemment, la germination de nouveaux grains

bloque la croissance des deux grains colonnaires. Les nouveaux grains se bloquent entre eux latéralement et s'allongent ensuite vers le haut de l'échantillon.

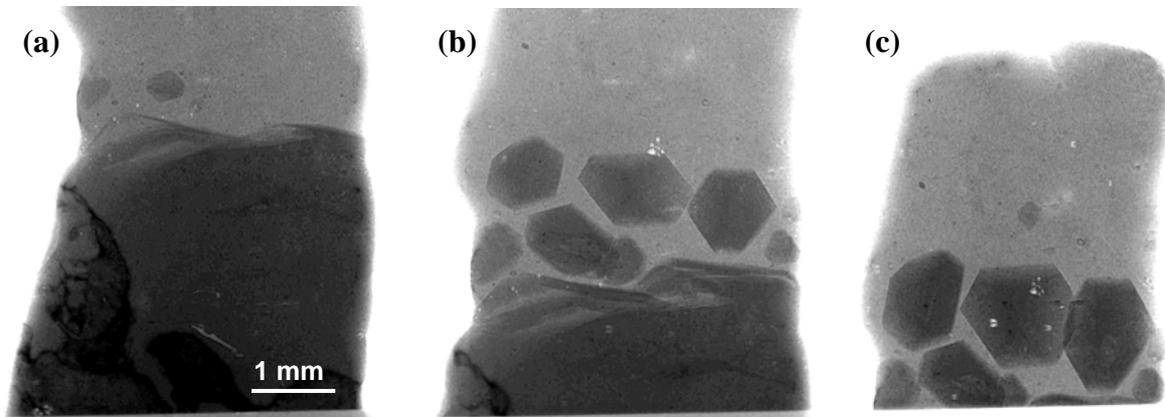


Figure V-31: Germination et croissance de grains quasicristallins après une augmentation de la vitesse de tirage de $1,2 \mu\text{m/s}$ à $3,6 \mu\text{m/s}$ appliquée à t_0 .

(a) $t = t_0 + 1906\text{s}$, (b) $t = t_0 + 2435\text{s}$, (c) $t = t_0 + 2892\text{s}$

Les images en topographies d'un grain en cours de croissance sont montrées [Fig.V-32](#). Les facettes du grain n'apparaissent pas aussi nettement en topographie qu'en radiographie ce qui signifie qu'elles sont déformées et contiennent de nombreux défauts (plus de 10^4 - 10^5 cm/cm^3 qui est la résolution limite de la topographie aux rayons X), y compris dans les tout premiers instants de croissance du grain. La [Fig.V-32a](#) montre la topographie du grain 106s au plus après sa germination. On ne reconnaît pas la forme dodécédrique du grain et la présence d'astérisme révèle que les plans réticulaires sont fortement déformés. Ces déformations peuvent être due soit au fait que le grain a germé sur la paroi en graphite du creuset et reste attaché (ce qui génère des contraintes au cours de la croissance), soit être intrinsèques au processus de croissance de la structure quasicristalline. Nos expériences ne permettent pas de répondre à cette question.

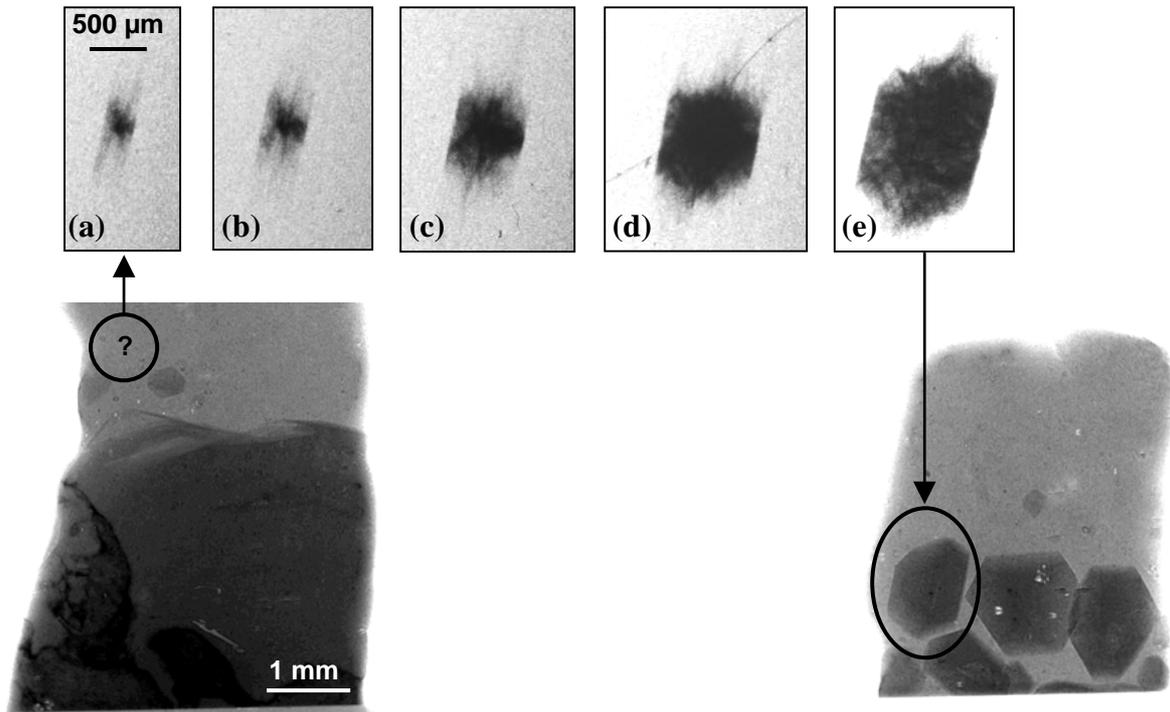


Figure V-32: Topographies d'un grain quasicristallin en cours de croissance au cours d'un tirage à $3,6 \mu\text{m/s}$ appliqué à t_0 . (a) $t = t_0 + 2012\text{s}$, (b) $t = t_0 + 2053\text{s}$, (c) $t = t_0 + 2149\text{s}$, (d) $t = t_0 + 2353\text{s}$, (e) $t = t_0 + 2951\text{s}$

Enfin, remarquons que les topographies que nous avons enregistrées au cours de la croissance de quasicristaux montrent que le solide est beaucoup plus contraint et présente plus de défauts que dans le cas de topographies enregistrées sur des grains quasicristallins à température ambiante (Fig.V-33b) au cours d'études réalisées par Gastaldi et Col. [21]. Cette observation est surprenante compte tenu du fait que les structures cristallines sont généralement plus déformées à température ambiante par les contraintes thermiques qu'au cours de leur croissance à partir de la phase liquide. Par exemple, la qualité de grains dendritiques d'aluminium en cours de croissance et ayant également germé sur les parois du creuset est très bonne dans nos expériences (des franges de Pendellösung sont visibles dans leurs images en topographie) (Fig.V-33c), ce qui n'est pas du tout le cas pour les grains quasicristallins (Fig.V-33a).

Avant d'invoquer le processus de croissance de la phase quasicristalline, il est prévu d'effectuer des solidifications avec une couche de nitrure de bore entre l'échantillon et la paroi dans de prochaines expériences afin de diminuer l'attachement du quasicristal à la paroi.

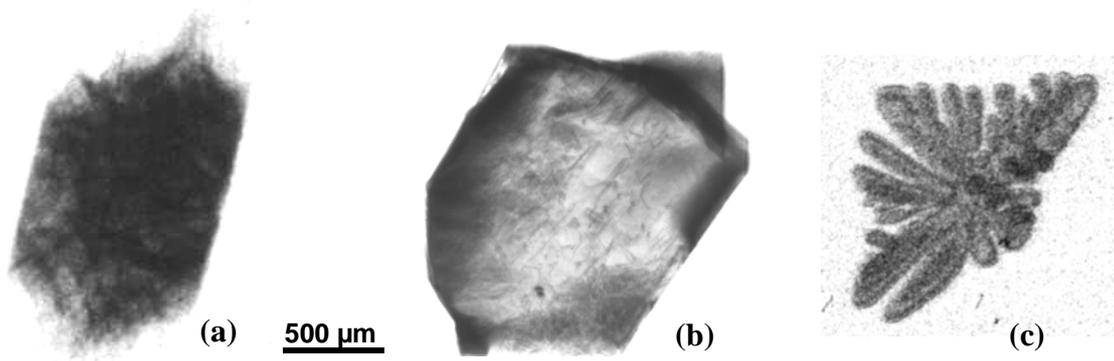


Figure V-33: (a) Topographie d'un grain quasicristallin en cours de croissance, (b) topographie d'un grain quasicristallin réalisée par Gastaldi et Col. [21] à température ambiante et (c) topographie d'un grain dendritique d'aluminium ayant germé sur la paroi du creuset et présentant des franges de Pendellösung.

V.5 ETUDE DE LA FORMATION ET DE L'EVOLUTION DE POROSITES MICROSCOPIQUES DANS LES GRAINS QUASICRISTALLINS

De nos jours, des grains quasicristallins peuvent être obtenus avec un haut degré de perfection [25]. Cependant, la présence récurrente de défauts microscopiques tels que des pores ou des cavités est souvent observée et ces défauts peuvent affecter significativement les propriétés physiques des quasicristaux. Dans le cas de l'alliage Al-Pd-Mn ces pores sont facettés en forme de dodécaèdre et ont été observés sur la surface d'échantillons par Beeli et H.U. Nissen [11] et à l'intérieur d'échantillons volumiques par L. Mancini et col. [26]. Leur diamètre peut varier de 1 à 100 μm et leur fraction volumique peut atteindre 0,7 %. Ces valeurs sont très grandes par rapport aux porosités généralement observées dans les métaux.

Les différents travaux effectués ont permis de bien caractériser les porosités dans les quasicristaux [27] [28], cependant leur origine reste encore un sujet de discussion. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation des porosités. La première est la condensation de lacunes thermiques [29], la seconde invoque un modèle qui considère les porosités comme une caractéristique intrinsèque à la structure quasicristalline [30]. Jusqu'à présent, toutes les études ont été effectuées sur des quasicristaux à température ambiante et aucune conclusion définitive ne peut être tirée sur l'origine des porosités dans les quasicristaux.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de formation de ces porosités, nous avons réalisé des observations *in situ* et en temps réel en radiographie de la formation et de l'évolution de porosités au cours de plusieurs cycles de solidification-fusion sur deux grains quasicristallins d'Al-Pd-Mn.

V.5-1 Résultats des expériences

Deux grains quasicristallins ont été obtenus après fusion et solidification d'un échantillon de composition initiale $\text{Al}_{72,4}\text{Pd}_{20,5}\text{Mn}_{7,1}$ à une vitesse de tirage $V_p = 0,4 \mu\text{m/s}$. Comme le montrent les images de la croissance de ces grains (paragraphe V.4-1, Fig.V-26a), aucune porosité n'a été détectée en radiographie au cours de la phase de solidification avec la résolution spatiale que nous avons utilisé (7,46 μm). L'apparition et la croissance de pores micrométriques a en fait été observée au cours d'une phase de fusion à 3,6 $\mu\text{m/s}$. Les pores ne sont pas visibles juste sous l'interface de fusion mais approximativement 2 mm en dessous (Fig.V-34, Les images présentées sont des radiographies enregistrées sur des films radio SR). Le contraste est inversé par rapport aux images enregistrées avec la caméra CCD FreLoN. Le

liquide apparaît en gris foncé, le solide en gris clair, les porosités sont noires et leur périmètre apparaît en blanc par contraste de phase.

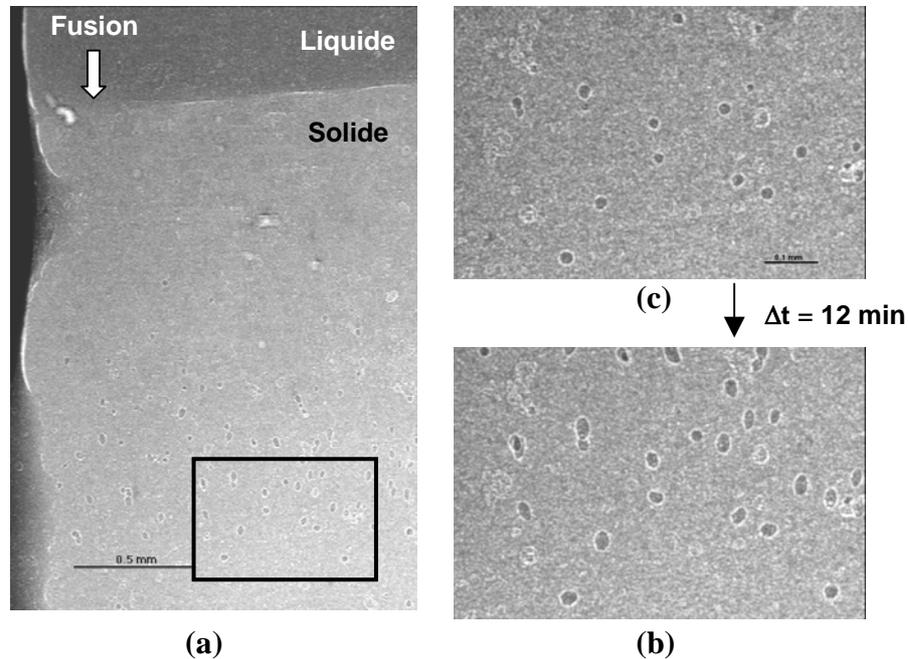


Figure V-34 : Radiographies montrant l'augmentation de la taille des pores au cours d'une phase de fusion. (a) les pores croissent dans une bande située environs 2 mm au dessous de l'interface qui régresse, (b) agrandissement de la région entourée d'un rectangle sur l'image (a) et (c) agrandissement de la même région sur une image enregistrée 12 minutes plus tôt.

Il est impossible de visualiser la phase de germination des pores à cause de la faible résolution spatiale. Cependant nous avons pu observer une réduction de la taille des pores au cours d'une reprise de la croissance de l'interface (Fig.V-35), ou juste avant d'être absorbés par l'interface en régression (Fig.V-36). La vitesse moyenne d'élargissement des pores $\Delta D/\Delta t$ (D diamètre du pore, t le temps) est approximativement 5 fois plus grande que la vitesse de réduction ($\approx 0,5 \mu\text{m}/\text{min}$ contre $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$) au cours de la phase de croissance ou avant d'être absorbé par l'interface au cours de la phase de fusion.

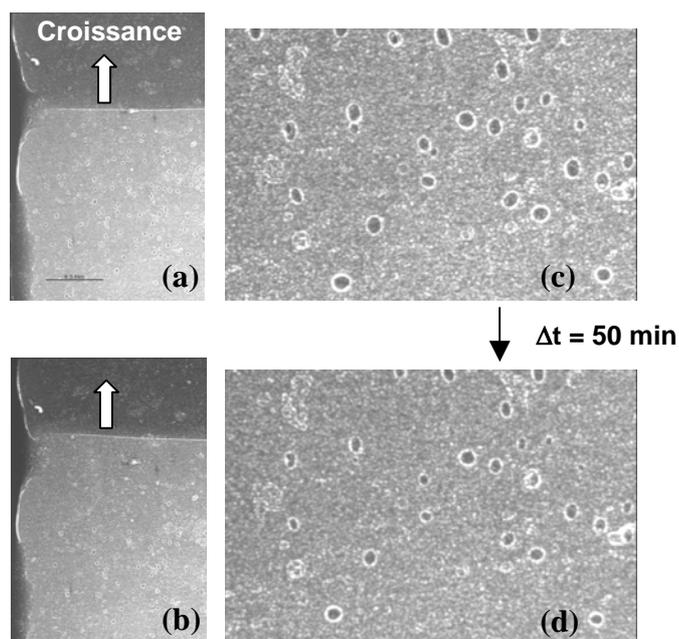


Figure V-35 : Radiographies montrant la réduction de la taille des pores au cours d'une reprise de croissance après la phase de fusion de la Fig.V-31. (a) et (b) croissances de l'interface solide-liquide, (c) et (d) agrandissements d'une région des images (a) et (b). Les images (a) et (c) ont été enregistrées 50 min avant les images (b) et (d).

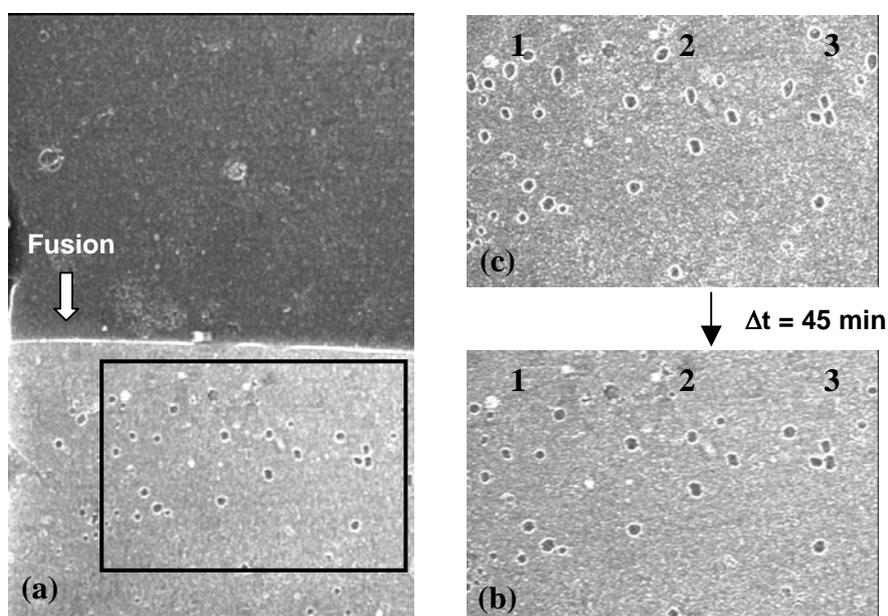


Figure V-36 : Radiographies montrant la réduction de la taille des pores avant d'être absorbés par l'interface en régression. (a) L'interface arrive au niveau des pores, (b) agrandissement de la région entourée d'un rectangle, (c) agrandissement de la même régions 45 minutes plus tôt. Les chiffres 1,2 et 3 montrent des pores diminuant rapidement ou disparaissant proche de l'interface.

V.5-2 Discussion

Les observations *in situ* de l'évolution des pores au cours des phases de solidification et fusion prouvent, pour la première fois, que les porosités de tailles micrométriques observées dans les quasicristaux solidifiés n'apparaissent pas au cours de la phase de solidification. Le fait qu'elles ne soient détectables que quand elles se développent dans une bande située approximativement 2 mm au dessous de l'interface au cours de la fusion (Fig.V-34) est en accord avec la distribution des porosités observée par Ross et col. [31] en dessous d'interfaces trempées. De même, nos observations sont en accord avec les résultats antérieurs reportant l'absence de pores près des surfaces extérieures et des joints de grains [32] et la diminution de la taille des pores au cours de recuits [33].

Nos observations confirment également que l'origine des porosités est la présence de lacunes comme établi par Beeli et col., mais elles sont en désaccord avec le mécanisme de formation proposé. La sursaturation de lacunes thermique $S_{(T)}$ est définie comme :

$$S_{(T)} = \frac{C_T}{C_{(e)T}} \quad (\text{V.4})$$

avec C_T = concentration actuelle de lacunes dans le grain à la température T,

et $C_{(e)T}$ = concentration de lacunes à l'équilibre thermique pour la même température T.

Le calcul de cette sursaturation peut être effectué pour une zone située par exemple à 1 cm de l'interface à partir de l'équation :

$$S_{(T)} = \exp \left[\frac{-\Delta H_f \left(\left(\frac{1}{T_m} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right)}{k} \right] \quad (\text{V.5})$$

avec ΔH_f = enthalpie de formation des lacunes,

et k = constante de Boltzman,

En prenant 20 K/cm comme gradient de température et la valeur de ΔH_f dans l'alliage AlPdMn donnée par Sato et col. [34] qui est de 2,3 eV, et en supposant que toutes les porosités présentes à la température de fusion T_m condensent en porosités quand $T < T_m$, on trouve une valeur de la sursaturation très faible, approximativement 1,5. Cette valeur n'est pas très différente de celle calculée pour de l'aluminium pur (pour $\Delta H_f = 0,76$ eV). A 2 mm de l'interface (distance à laquelle les porosités apparaissent et se développent), cette sursaturation est seulement de 1,08. Ceci n'est pas suffisant pour créer une force (osmotique)

chimique assez forte pour faire germer d'aussi large porosités ($S_{(T)} > 1000$ d'après [35]). Par conséquent, même si la formation de porosités microscopiques a été observée dans nos expériences au cours de phases de fusion, l'origine de la sursaturation de lacunes doit être autre que thermique. Elle peut par exemple résulter de la structure de croissance particulière des quasicristaux, lesquelles semblent ne pas être dans un équilibre thermodynamique parfaitement stable immédiatement après avoir solidifiés [36]. Ceci serait en accord avec l'inhabituelle grande concentration de lacunes de structure dans le volume des quasicristaux rapportée par de nombreux auteurs [34][36] qui est d'approximativement 10^{-3} à température ambiante, c'est-à-dire plus grande que la concentration de lacunes thermiques dans les cristaux à la température de fusion (10^{-4}). Cette hypothèse permettrait aussi d'expliquer les concentrations de lacunes calculées par Mancini et col. [26] au cours d'études sur la densité de pores dans des grains quasicristallins à température ambiante.

Le fait que les porosités deviennent visibles à une distance proche de l'interface de fusion rappelle fortement la germination et la croissance de gouttes observées dans des alliages transparent surchauffés [37]. Enfin, la réduction de la taille des pores à l'approche du front de fusion suggère une diminution de la sursaturation de lacunes dans le volume. Ce phénomène peut être relié à une attraction des lacunes à proximité de l'interface solide-liquide.

Références du chapitre V

1. D. Shechtman, I. Blech, J.W. Cahn, D. Gratias, *Phys. Rev. Lett.* **53**, pp1951-1953, 1984
2. R. Penrose, *The bulletin of the institute of mathematics and its application* **10**, 1974
3. D. Levine, P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, pp2477-2480, 1984
4. D. Levine, P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. B* **34**, pp596-616, 1986
5. M. Duneau, A. Katz, *Journal of Microscopy* **146**, p225, 1986
6. J. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias, *J. Mater. Res.* **1**, p13, 1986
7. Holger Klein, Madeleine Durand-Charre, Marc Audier *J. Alloys and Compounds* **296**, pp128, 2000
8. Y. Yokoama, T. Miura, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metal.* **33**, p97, 1992
9. M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessière, S. Lefebvre, C. Janot et M. Audier, *Phil. Mag. Lett.* **65**, pp147-153, 1992
10. B. Grushko, M. Yurechko, N. Tamura, *J. Alloys and Compounds* **290**, pp164, 1999
11. C. Beeli, H.U. Nissen, *Phil. Mag. B* **68**, p487, 1993
12. I.R. Fisher et col., *Phil. Mag. B* **79**, p1673, 1999
13. W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification 4th revised edition, trans tech publications ltd*, p111, 1998
14. A. Goldman, J. Anderreg, M. Besser, S.L. Chang, D. Delaney, C. Jenks, Matthew Kramer, T. Lograsso, D. Lynch, R.W. McCallum, J. Shield, D. Sordelet, P. Thiel, *American Scientist* **vol.84**, pp230-241, 1996
15. A.A. Chernov, *J. Crystal Growth* **24-25**, p11, 1974
16. L M Kolganova et al., in *Growth of Crystals - Vol. 11*, Consultants Bureau, New York, p295, 1979
17. W.A. Tiller, *The science of Crystallization : Microscopic Interfacial Phenomena, Chapitre 2*, Cambridge Univ. Press., UK, 1991
18. B. Caroli, C. Caroli, L. Ramirez-Piscina, *J. Crystal Growth* **132**, pp377-388, 1993
19. C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu, M. Boudard, C. Janot, *J. Mater. Res.* **6**, pp2637-2645, 1991
20. V.D. Golyshev, M.A. Gonik, V.B. Tsvetovsky, *J. Crystal Growth* **237-239**, p735, 2002
21. J. Gastaldi, S. Agliozzo, A. Letoublon, J. Wang, L. Mancini, H. Klein, J. Härtwig, J. Baruchel, I.R. Fisher, T. Sato, A.P. Tsai, M. de Boissieu, *Phil. Mag* **83**, p1, 2003
22. O. Dovbenko, T. Velikanova, S. Balanetsky, Al-Mn-Pd in *Landolt-Bornstein – Group IV Physical Chemistry (Springer, Berlin,)*, **vol.11**, Subvolume **A3**, p1, 2005
23. V. Simonet et col., *Phys. Rev. B* **65**, p024203, 2001
24. H. Tanaka, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, pL491, 2003

25. J. Gastaldi, S. Agliozzo, A. Letoublon, J. Wang, L. Mancini, H. Klein, J. Härtwig, J. Baruchel, I.R. Fisher, T. Sato, A.P. Tsai, M. de Boissieu, *Phil. Mag* **83**, p1, 2003
26. L. Mancini, E. Reinier, P. Cloetens, J. Gastaldi, J. Härtwig, M. Schlenker, J. Baruchel, *Phil. Mag. A* **78**, p1175, 1998
27. S. Agliozzo, E. Brunello, H. Klein, L. Mancini, J. Härtwig, J. Baruchel, J. Gastaldi, *J. Cryst. Growth* **281**, pp623-638, 2005
28. E. Brunello, S. Agliozzo, H. Klein, L. Mancini, J. Härtwig, J. Baruchel, J. Gastaldi, *J. Cryst. Growth* **282**, pp228-235, 2005
29. C. Beeli, T. Godecke, R. Luck, *Phil. Mag. Lett.* **78**, p339, 1998
30. C. Janot, L. Loreto, R. Farinato, L. Mancini, J. Gastaldi, J. Baruchel, *Mater. Res. Soc. Proc.* **553**, p55, 1999
31. A.R. Ross, T.A. Wiener, I.R. Fisher, P.C. Canfield, T.A. Lograsso, *Mat. Sci. Engin.* **294-296**, p53, 2000
32. A.R. Ross, I.R. Fisher, P.C. Canfield, T.A. Lograsso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **643**, K.1.5.1, 2001
33. S. Agliozzo, J. Gastaldi, H. Klein, J. Härtwig, J. Baruchel, E. Brunello, *Phys. Rev. B* **6914**, p144204, 2004
34. K. Sato, F. Baier, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. B* **68**, p214203, 2003
35. K.A. Jackson, *Phil. Mag.* **7**, p1117, 1962
36. R. Würschum, B. Grushko, K. Urban, H.-E Schaefer, *Phil. Mag. B* **70**, 913, 1994
37. D. Benielli, N. Bergeon, H. Jamgotchian, B. Billia, P. Voge, *Phys. Rev, E* **65**, p051604, 2002

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce mémoire est consacré à l'étude de la dynamique de formation de microstructures au cours de la solidification dirigée d'alliages métalliques en utilisant les techniques de radiographie et topographie X. Nous avons montré que la combinaison de ces deux techniques permet d'effectuer des observations *in situ* et en temps réel de la morphologie de l'interface de solidification, et permet aussi d'accéder à des informations cruciales comme l'orientation cristallographique des structures et la visualisation des contraintes. Ce travail apporte des résultats significatifs sur plusieurs aspects de la solidification des alliages métalliques binaires (expériences effectuées avec les alliages modèles Al – 3,5 % pds Ni non-affinés et affinés) et sur la croissance des quasicristaux (expériences effectuées avec l'alliage ternaire Al-Pd-Mn).

En ce qui concerne les expériences effectuées avec l'alliage Al – 3,5 % pds Ni non-affiné, nous avons pu observer par radiographie la formation d'une couche d'aluminium induite par le phénomène de TGZM (*Thermal Gradient Zone Melting*) au cours des phases de stabilisation précédant la solidification par tirage. L'analyse de sa formation a montré que, pour des temps de stabilisation assez long, presque tout le soluté est évacué vers le haut dans la phase liquide et la couche est composée d'aluminium quasiment pur. L'étude dynamique a permis d'observer un phénomène de refusion de la partie supérieure de la couche d'aluminium suite au rejet de soluté. Nous avons aussi observé des refusions répétitives du talon solide situé en dessous de la couche d'aluminium. L'origine de ces refusions n'est pas encore certaine, des fluctuations thermiques induites par le système de régulation peuvent être mises en cause. Nous avons montré que la morphologie de l'interface solide – liquide initiale est très différente de celle généralement considérée dans les modèles. Elle est composée de plusieurs grains d'aluminium qui n'ont pas la même orientation cristallographique et qui sont séparés par des canaux liquide riches en soluté débouchant sur la phase liquide.

A partir de cet état initial, nous avons observé pour la première fois la déstabilisation de l'interface solide – liquide et le développement des perturbations en cellules puis dendrites au cours du transitoire initial de solidification d'un alliage métallique. Les différentes étapes du transitoire initial ont été décrites et caractérisées par des mesures de position et de vitesse de l'interface solide – liquide. Le recul du front de solidification initial en début de tirage a été analysé. Ce front n'a jamais le temps d'atteindre une position stationnaire à cause de la naissance d'instabilités. Nous avons montré que l'instant d'apparition des instabilités est fortement influencé par le temps de stabilisation (plus le temps de stabilisation est long, plus le front reste stable longtemps). Les mesures des vitesses de croissance ont montré qu'un régime quasi-stationnaire de croissance est atteint mais qui a lieu à une vitesse plus grande que la vitesse de tirage appliquée. Nous avons attribué ce décalage aux problèmes de

transferts thermiques associés aux dimensions réduites du dispositif expérimental. La morphologie des structures dendritiques et la forme macroscopique de l'interface ont été caractérisées en fonction de la vitesse de croissance. Nous avons observé des structures dendritiques plus ramifiées et moins espacées quand la valeur de la vitesse de croissance est plus grande. A faible vitesse de croissance, les effets dus à la convection induite par le gradient de température horizontal ne sont pas négligeables malgré la faible épaisseur des échantillons et le front de solidification est fortement déformé. Les expériences effectuées montrent que ces effets sont négligeables pour les plus grandes vitesses de croissance. Les conditions pour la transition entre un régime de transport contrôlé par la convection et un régime de transport essentiellement diffusif ont ainsi pu être évaluées.

Grâce à la combinaison des techniques de radiographie et topographie X, nous avons pu déterminer l'orientation cristallographique des microstructures dendritiques et mettre en évidence les effets mécaniques qui ont lieu au cours de la croissance. Le fléchissement des bras secondaires sous leur poids a été observé en radiographie. Nous avons également observé et quantifier la rotation d'une partie de tronc primaire en topographie. Contrairement aux fléchissement des bras secondaires, qui est un processus irréversible, il semble que la rotation du tronc primaire soit réversible au cours de la croissance. L'analyse des contrastes en topographie montre que la structure est fortement déformée après sa capture par le front eutectique. Nous avons attribué cette détérioration à la compression exercée par les parois. L'analyse des contrastes en topographie montre également que la qualité cristalline des structures dendritiques est excellente quand elles sont encore entourées de la phase liquide.

L'observation dynamique de la solidification de l'alliage Al – 3,5 % pds Ni affiné nous a permis d'étudier pour la première fois les différentes étapes de la transition colonnaire – équiaxe (CET), ainsi que la propagation ultérieure du front de solidification en régime de croissance équiaxe. Nous avons provoqué la CET en solidifiant d'abord une structure colonnaire à basse vitesse puis en appliquant différentes vitesses de croissance pour lesquelles des grains germent sur les particules affinantes. Nous avons pu visualiser la sédimentation des grains équiaxes sur le front de solidification et leur croissance après leur germination. L'étude du blocage du front colonnaire a montré que le blocage est du à une interaction solutale entre la structure colonnaire et les grains équiaxes. Nous avons ensuite observé et décrit le mécanisme de propagation du front de solidification équiaxe en mettant en évidence l'existence d'un front effectif. Ce front effectif est composé de grains entassés et est entretenu par les germinations et croissances successives de nouveaux grains. Nous avons pu mesurer l'évolution de la densité de grain en fonction de la vitesse de croissance. Les résultats montrent une saturation de l'efficacité de l'affinage comme prévu par les modèles analytiques et les études expérimentales. La comparaison entre la carte de microstructure donnée par le modèle de Hunt et nos expériences a été effectuée en utilisant comme paramètre la densité de grains

maximale que nous avons calculé. Il est ressorti de cette comparaison qu'une étude plus précise de la morphologie des grains est nécessaire afin de pouvoir déterminer le caractère colonnaire ou équiaxe de la microstructure. Nous avons donc effectué la mesure de plusieurs paramètres caractéristiques de la morphologie des grains et étudié leur évolution en fonction de la vitesse de solidification. Cette étude a permis de quantifier l'allongement des grains dans le sens du gradient de température. A partir de ces mesures, nous avons pu montrer que la croissance des grains n'était jamais isotrope, même pour les plus grandes valeurs de la vitesse de croissance, car la partie inférieure d'un grain est toujours bloquée prématurément à cause des interactions solutales qui ont lieu avec les grains situés en-dessous ou bien suite à la sédimentation du grain.

Une étude préliminaire de la transition colonnaire – équiaxe dans l'alliage Al – 3,5 % pds Ni non-affiné a été menée. Nous avons montré que la diminution du gradient de température par refroidissement contrôlé de la zone chaude, sans déplacer l'échantillon, est une technique intéressante. Dans ce cas la germination des grains conduisant à la transition colonnaire – équiaxe a principalement lieu sur les parois et la microstructure finale est composée de longs grains colonnaires. Il est possible dans cette configuration d'appliquer un traitement d'image simple qui corrige à la fois les défauts dus aux variations d'épaisseur de l'échantillon et aux variations d'intensité du faisceau. Il est alors possible de bien distinguer le champ de concentration de soluté autour des structures.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la solidification de la phase *i*-AlPdMn (phase quasicristalline icosaédrique de l'alliage ternaire Al-Pd-Mn). Nous avons pu observer que les grains quasicristallins sont facettés au cours de leur croissance et ont la forme de dodécaèdres allongés dans le sens du gradient de température. Selon la composition initiale de l'échantillon, la phase quasicristalline germe directement à partir de la phase liquide ou bien une structure primaire dendritique se développe avant qu'apparaisse la phase quasicristalline par réaction péritectique. Nous avons montré que l'instabilité de facette pouvait être à l'origine d'une croissance par marches des grains quasicristallins. Nous avons aussi évalué le coefficient cinétique du quasicristal. Nous trouvons une valeur comparable à celui des oxydes et des semiconducteurs. Les mesures de composition que nous avons effectuées montrent un enrichissement en aluminium et un appauvrissement en palladium et manganèse au cours de la croissance d'un monograin.

Au cours de l'étude de la croissance de grains quasicristallins « équiaxes » nous avons mis en évidence les interactions entre grains et les effets de la convection thermosolutale sur les vitesses de croissance des facettes et arêtes des grains. A partir des topographies enregistrées au cours de la croissance des grains, nous avons pu conclure que les grains sont fortement déformés dès les premiers instants de leur croissance. Nous n'avons pas pu attribuer

cette déformation aux contraintes induites par les parois ou bien au processus de croissance de la phase quasicristalline.

L'apparition de porosités en dessous de l'interface a été observé uniquement au cours de phases de fusion. L'évolution de ces porosités a pu être suivie en temps réel. Leur taille augmente d'abord puis diminue quand l'interface de fusion se rapproche. Nous avons montré que l'activation de la germination des porosités pouvait être thermique mais que leur grande densité laisse à penser que leur origine peut être due à la structure particulière des quasicristaux.

L'ensemble de nos résultats a montré que l'utilisation combinée des techniques de radiographie et topographie X est un puissant moyen qui permet d'effectuer des observations inédites dans le domaine de la formation des microstructures au cours de la solidification d'alliages métalliques. La poursuite de l'étude effectuée sur les alliages Al – 3,5 % pds Ni affinés permettrait d'approfondir la comparaison avec les modèles pour déterminer les différentes conditions de CET et la morphologie résultante des grains. Un prolongement naturel de l'étude de la croissance dendritique en régimes colonnaire et équiaxe est l'étude de ces deux régimes pour l'alliage Al – 7 % pds Si qui est plus proche des alliages utilisés dans les applications industrielles. En effet, bien que l'aluminium et le silicium aient un coefficient d'absorption très proche, nous avons récemment réussi à observer la microstructure dendritique au cours d'expériences de solidification par diminution du gradient de température (grâce à un traitement d'image faisant ressortir la différence de phase entre le solide et le liquide entre deux instants donnés). L'étude de cet alliage est d'autant plus intéressante que ce dernier semble fragmenter plus facilement, ce qui pourrait permettre l'étude de la CET dans un alliage non-affiné.

Les effets mécaniques qui ont lieu au cours de la croissance dendritique et conduisant à la désorientation des bras secondaires et des troncs primaires sont sources de défauts pour le matériau final. Une étude plus approfondie combinant radiographie et topographie permettrait de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes qui ne sont pas encore pris en compte dans les modèles et ont été très peu étudiés jusqu'à maintenant.

En ce qui concerne la croissance de quasicristaux, des expériences effectuées avec un creuset dont les parois ne sont pas en graphite (par exemple du nitrure de bore) seraient nécessaires pour déterminer l'origine des contraintes observées dans les grains quasicristallins dès les premiers instants de croissance. Une étude systématique serait également nécessaire pour caractériser de manière rigoureuse l'évolution des porosités apparues en fusion.

Enfin, des études de la croissance d'autres matériaux et microstructures sont en cours (matériaux à grande maille Al_3Mg_2 , croissance eutectique Al-Cu, microstructure en paillette Al - 18 % pds Mn...), ainsi que l'amélioration du dispositif expérimental (suivi en temps réel des images topographiques au cours de la croissance...).

Nomenclature

<i>A</i>	Nombre de Sekerka
<i>a</i>	Taille caractéristique de l'objet étudié
a_{Al}	Paramètre de maille de l'aluminium
<i>C</i>	Contraste
C_0	Concentration initiale de l'alliage
C_E	Concentration eutectique
C_L	Concentration du liquide
C_P	Capacité calorifique
C_T	Concentration de lacunes dans le grain à la température T
$C_{(e)T}$	Concentration de lacunes à l'équilibre thermique pour la température T
<i>c</i>	Vitesse de la lumière ($= 3.10^8$ m/s)
c_J	Concentration de l'élément J
<i>D</i>	Distance détecteur-échantillon
D_L	Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide
D_{th}	Diffusivité thermique du liquide
D_X	Distance échantillon – tâche de diffraction
<i>d</i>	Déplacement d'une image en topographie
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire
E	Espace à 2N dimension
E_{\parallel}	Espace parallèle
E_{\perp}	Espace perpendiculaire
f'	Partie réelle du facteur de diffusion atomique
<i>G</i>	Gradient de température dans le liquide
G_c	Gradient de concentration
G_S	Gradient de température dans le solide
g	Accélération de la gravité terrestre
g_1	Vecteur de diffraction
g_2	Vecteur de diffraction
I_0	Intensité du rayonnement incident
I_t	Intensité transmise
K_L	Conductivité thermique du liquide
K_S	Conductivité thermique du solide
<i>k</i>	Constante de Boltzmann ($= 1,38.10^{-23}$ J/K)
<i>k</i>	Coefficient de partage
<i>L</i>	Chaleur latente de fusion
Le	Nombre de Lewis ($= D_{th}/D_L$)
<i>M</i>	Gacteur de maturation
M_B	Moment de fléchissement
M_T	Moment de torsion
<i>m</i>	Pente du liquidus
m_S	Pente du solidus
N_0	Nombre de sites de germination par unité de volume
<i>n</i>	Indice de réfraction complexe
<i>p</i>	Pression dynamique
Pe	Nombre de Péclet ($= RV/2D_L$)
<i>q</i>	Vecteur d'onde

\mathbf{q}	Vecteurs duaux des vecteurs \mathbf{u} dans l'espace réciproque
R	Rayon de courbure
R	Constante des gaz parfaits (= 8,314 J/K/mol)
R_f	Espacement entre les grains équiaxes
r	Rayon d'un grain équiaxe
r_0	Rayon classique de l'électron (= $2,817 \cdot 10^{-15}$ m)
r_F	Rayon de la zone de Fresnel
S	Fonction de stabilité de Mullins - Sekerka
S_e	Surface équivalente d'un grain équiaxe
$S_{(T)}$	Sursaturation de lacunes thermiques
T	Coefficient de transmission
$T(z)$	Température imposée
$T_{eq}(z)$	Température d'équilibre
T_M	Température de fusion du corps pur
T_L	Température du liquidus
T^*	Température à la pointe de dendrite
T_E	Température eutectique
T_N	Température de germination
T_S	Température du solidus
t	Temps
t_f	Temps local de solidification
U^*	Vitesse caractéristique de la convection
\mathbf{u}	Vecteur vitesse du fluide
\mathbf{u}	Vecteur de l'espace \mathbf{E}
V	Vitesse de solidification
V_a	Vitesse de stabilité absolue
V_c	Vitesse critique d'apparition de l'instabilité morphologique
$V_{C/E}$	Vitesse de transition front eutectique – front cellulaire
V_e	Vitesse de croissance d'un grain équiaxe
$V_{/G}$	Vitesse par rapport au gradient de température
V_g	Vitesse de croissance
$V_{P/C}$	Vitesse de transition front plan – front cellulaire
V_{mig}	Vitesse de migration
V_p	Vitesse de tirage
x	Épaisseur de l'échantillon
Z	Nombre total de premier voisins d'un atome
Z	Numéro atomique
z	Position
α	Facteur de Jackson
α_L	Coefficient d'expansion thermique du liquide
β	Partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe
β_C	Coefficient de dilatation solutale
β_L	Coefficient d'expansion solutal dans le liquide
β_T	Coefficient d'expansion thermique
δ_c	Couche limite de soluté (= D_L/V)
$\delta\theta$	Rotation d'un plan cristallin
$1-\delta$	Partie réelle de l'indice de réfraction complexe

ΔH_f	Enthalpie de formation des lacunes
ΔT^*	Surfusion à la pointe de dendrite
$\Delta T'$	Intervalle de solidification
ΔT_0	Ecart de température de référence ($= mC_0(k-1)/k$)
ΔT_c	Surfusion chimique (ou de constitution)
ΔT_k	Surfusion cinétique
ΔT_N	Surfusion de germination
ΔT_r	Surfusion de courbure
Δt	Intervalle de temps
ΔS_f	Entropie de fusion
ε	Paramètre d'anisotropie cristalline rugueuse
ε_4	Paramètre d'anisotropie d'énergie de surface
ε_d	Fraction volumique de liquide intradendritique
ε_g	Fraction volumique de grain
ε_l	Fraction volumique de liquide interdendritique
ε_s	Fraction volumique de solide
ϕ	Phase associée à l'objet que l'on veut étudier
ϕ_E	Fraction volumique étendue
Γ	Coefficient de Gibbs-Thomson
Γ_c	Rapport de la vitesse caractéristique de convection à la vitesse de solidification
γ	Energie interfaciale
η	Nombre de premier voisins adjacent à un atome dans le plan de l'interface
η	Viscosité dynamique
κ^*	Courbure de l'interface
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayons X
λ	Espacement
λ_1	Espacement primaire
λ_2	Espacement secondaire
λ_i	Longueur d'onde de la stabilité marginale
μ	Coefficient cinétique
μ_J	Coefficient linéaire d'absorption de l'élément J
ν	Viscosité cinématique
π_{nt}	Contrainte de cisaillement
θ_B	Angle de Bragg
ρ_a	Densité atomique
ρ	Densité volumique
$\sigma(q)$	Taux de croissance d'une instabilité
τ	Nombre d'or ($= (1+\sqrt{5})/2 \approx 1,618$)
Ω	Sursaturation
ω	Position angulaire
[hkl]	Axes du cristal
(hkl)	plans cristallins

Résumé de la thèse

Nous avons étudié *in situ* et en temps réel la solidification dirigée d'échantillons minces d'alliages binaires et d'un quasicristal en combinant radiographie et topographie X.

Sur Al-3,5%pdsNi non-affiné, nous avons étudié la formation de l'état initial et la morphologie du front de solidification (croissance cellulaire puis dendritique). Les effets des contraintes mécaniques ont été mis en évidence.

La transition colonnaire-équiaxe a été étudiée sur Al-3,5%pdsNi affiné. Nous avons décrit le blocage du front colonnaire et le régime de croissance équiaxe ultérieure. L'efficacité des affinants tend vers une limite. Une analyse de la morphologie des microstructures a été effectuée.

L'étude du quasicristal *i*-AlPdMn montre la croissance de grains dodécaédriques facettés. Nous avons mis en évidence les effets de la convection thermosolutale. La visualisation des contraintes montre une forte déformation des grains. L'apparition de porosités a été observée au cours de la fusion des grains.

Mots clefs: Solidification dirigée, Alliages, Microstructures, Dendrites, Transition Colonnaire - Equiaxe, Quasicristaux, Radiographie X synchrotron, Topographie X synchrotron, Contraintes.

Formation dynamics of solidification microstructures of metallic alloys: characterisation by synchrotron X-ray imaging

Summary

We studied *in situ* and real-time the directional solidification of thin samples of binary alloys and a quasicrystal using both X-ray radiography and topography techniques.

On Al-3.5wt%Ni non-refined alloys, we studied the formation of the initial state and the solidification front morphology (cellular then dendritic growth). Mechanical strains were highlighted.

The Columnar to Equiaxed Transition was studied on Al-3.5wt%Ni refined alloys. We described the blocking of the columnar front and the following equiaxed growth regime. The refining particles efficiency reaches a limit. An analysis of the microstructure morphology was performed.

The study of the *i*-AlPdMn quasicrystal shows the growth of faceted dodecahedral grains. Thermosolutal convection effects were highlighted. Strain visualisation shows a strong deformation of grains. The apparition of porosity was observed during fusion of grains.

Key words: Directional Solidification, Alloys, Microstructures, Dendrites, Columnar – Equiaxed Transition, Quasicrystals, Synchrotron X-ray radiography, Synchrotron X-ray topography, Strains.

Discipline: Science des Matériaux

Thèse effectuée au sein du laboratoire **L2MP** (Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence)
UMR CNRS 6137