



HAL
open science

**ETUDE IN SITU, PAR COMBINAISON DE
TECHNIQUES D'IMAGERIE SYNCHROTRON
(RADIOGRAPHIE X / TOPOGRAPHIE X), DE LA
FORMATION DE LA MICROSTRUCTURE DE
SOLIDIFICATION D'ALLIAGES METALLIQUES**

Adeline Buffet

► **To cite this version:**

Adeline Buffet. ETUDE IN SITU, PAR COMBINAISON DE TECHNIQUES D'IMAGERIE SYNCHROTRON (RADIOGRAPHIE X / TOPOGRAPHIE X), DE LA FORMATION DE LA MICROSTRUCTURE DE SOLIDIFICATION D'ALLIAGES METALLIQUES. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00335142

HAL Id: tel-00335142

<https://theses.hal.science/tel-00335142>

Submitted on 28 Oct 2008

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.

EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY
UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE

**Étude *in situ*, par combinaison de techniques d'imagerie
synchrotron (radiographie X / topographie X), de la
formation de la microstructure de solidification d'alliages
métalliques**

Thèse

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Joseph Fourier

Discipline : Sciences des Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Adeline Buffet

le 23 septembre 2008

Composition du jury

G. Amberg	KTH	Stockholm	Président
B. Capelle	Université P. et M. Curie	Paris	Rapporteur
C.A. Gandin	ARMINES-CEMEF	Sophia-Antipolis	Rapporteur
J. Gastaldi	CRMC2-CNRS	Marseille	Invité
H. Nguyen-thi	Im2np-CNRS	Marseille	Invité
J. Baruchel	ESRF	Grenoble	Directeur
B. Billia	Im2np-CNRS	Marseille	Co-directeur

Ce qui importe, ce n'est pas d'arriver, mais d'aller vers.

La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier.

Antoine de St Exupéry

Table des matières

1	Introduction et objectifs	1
I	Concepts de base	5
2	Imagerie synchrotron	7
2.1	L'ESRF et ID19	7
2.1.1	Le rayonnement synchrotron	7
2.1.2	L'ESRF	10
2.1.3	ID19 : Imaging Beamline	14
2.2	Radiographie	16
2.2.1	Contraste d'absorption	16
2.2.2	Contraste de phase	24
2.2.3	Bilan	27
2.3	Diffraction RX (Topographie)	28
2.3.1	Théorie cinématique / Théorie dynamique de la diffraction . . .	29
2.3.2	Théorie dynamique pour les cristaux déformés	34
2.3.3	Les mécanismes de formation des contrastes en topographie . . .	34
3	Solidification dirigée	39
3.1	Principe de la solidification dirigée	40
3.2	Instabilité morphologique	40
3.2.1	Déstabilisation de l'interface	40
3.2.2	Equations de base de la solidification dirigée d'un alliage binaire	41
3.2.3	La notion de surfusion de constitution	44
3.2.4	Analyse linéaire de stabilité	47
3.2.5	Sélection de la microstructure en fonction des paramètres de so- lidification	48

3.3	Convection naturelle	52
3.3.1	Convection thermo-solutale	52
3.3.2	Convection induite par les gradients horizontaux	54
3.3.3	Influence de la convection sur les microstructures	55
3.4	Contraintes cristallographiques	56
3.4.1	Croissance facetée/non facetée : coefficient de Jackson	57
II	Techniques expérimentales	59
4	Dispositif Solidification	61
4.1	Préparation des échantillons	61
4.1.1	Principaux alliages étudiés	61
4.1.2	Elaboration et intégration des échantillons	62
4.1.3	Mesure du gradient thermique au niveau de l'échantillon	64
4.2	Dispositif Solidification	66
4.2.1	Four Bridgman	66
4.2.2	Les différents types de solidification	69
5	Dispositif Imagerie	71
5.1	Radiographie X	71
5.1.1	Dipositif de radiographie X	71
5.1.2	Traitement d'image	73
5.2	Observation combinée	77
5.2.1	Mode radiographie	77
5.2.2	Mode topographie	79
5.2.3	Complémentarité	82
III	Résultats et discussion : Alliages à croissance rugueuse	85
6	TGZM	87
6.1	Rappel sur le processus de TGZM	87
6.2	TGZM durant les phases de fusion et stabilisation	90
6.2.1	Etat initial avant la fusion	90
6.2.2	Fusion	91
6.2.3	Stabilisation thermique	91
6.3	Evolution de la microstructure	101

6.3.1	Mouvement ascendant des bras secondaires induit par le processus de TGZM	101
6.3.2	Mécanismes de croissance et mûrissement des microstructures . .	103
7	Concentration en soluté	107
7.1	Procédure d'analyse	108
7.1.1	Radiographie d'absorption	108
7.1.2	Hypothèses	111
7.1.3	Expression des coefficients d'absorption linéaire	111
7.2	Validation de la méthode	116
7.2.1	Détermination de l'épaisseur de l'échantillon	116
7.2.2	Récapitulatif	117
7.3	Etude du transitoire initial en front plan	121
7.3.1	Mesure de la vitesse de croissance	121
7.3.2	Evolution de la composition	123
7.3.3	Description exponentielle	126
7.4	Croissance dendritique	140
7.4.1	Description linéaire	141
8	Etude 3D de la forme des dendrites	145
8.1	Application de la théorie dynamique de la diffraction	146
8.2	Observation des franges de Pendellösung	148
8.3	Représentation 3D des microstructures	153
8.3.1	Al-7.0wt%Si	153
8.3.2	Al-3.5wt%Ni	155
8.4	Etude tridimensionnelle	160
8.4.1	Modèle pour la croissance "libre"	160
8.4.2	Modèle pour la croissance "confinée" : équation de Saffman-Taylor	161
8.4.3	Al-7.0wt%Si	162
8.4.4	Al-3.5wt%Ni	162
8.5	Automatisation	167
8.5.1	Procédure de reconstruction tridimensionnelle	167
8.5.2	Validation de la méthode	169
8.5.3	Application de la méthode à une image obtenue par topographie	174
9	Défauts microstructuraux	181
9.1	Effets mécaniques	182

9.1.1	Effets mécaniques réversibles et irréversibles	182
9.1.2	Phénomène de fléchissement	186
9.2	Piégeage par la phase eutectique	189
9.2.1	α -Al/Al ₃ Ni	189
9.2.2	α -Al/Si	194
IV	Conclusions et perspectives	201
10	Conclusion et perspectives	203
A	Paramètres physico-chimiques des alliages étudiés	217
B	Diagrammes de phases	219

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé à l'ESRF (X-ray Imaging Group, ID19) en collaboration avec le CNRS-Marseille (Im2np). Je commencerai donc par remercier mes directeur et co-directeur de thèse, José Baruchel (ESRF) et Bernard Billia (CNRS) pour avoir accepté d'assurer la direction de cette thèse. J'ai appris beaucoup de l'un comme de l'autre pendant ces trois dernières années.

Je souhaiterais également remercier Joseph Gastaldi, Benjamin Grushko, Schaun Mc Fadden, Jürgen Härtwig, Petra Rejmankova-Pernot, Peter Cloetens, Jean-Pierre Guigay, John Morse, Till Metzger, Tobias Schüllli... pour les discussions scientifiques constructives que nous avons eues au cours de ma thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury de thèse. Je remercie particulièrement Bernard Capelle et Charles-André Gandin pour avoir accepté de rapporter sur ce travail. Un grand merci à Gustav Amberg pour avoir accepté de faire partie de ce jury "franco-phone".

Je souhaiterais remercier Jean-Paul Valade pour le temps précieux qu'il a consacré au développement du dispositif expérimental. Son travail a fortement contribué au bon déroulement des expériences.

Je remercie l'équipe de Marseille (Henri, les 2 Nathalie, Guillaume, Hyejin, Aziz...) pour m'avoir supportée (dans les deux sens du terme : anglais et français 😊) pendant ces trois dernières années et, en particulier pendant les manip. Un grand merci à Henri pour le temps qu'il a bien voulu accorder à la correction du manuscrit.

Bei Thomas Schenk möchte ich mich bedanken, da er mir die Beamline und ihren Bedienung mit Geduld erklärt hat und mir gezeigt hat, wie man Nachtschichten überleben kann.

I also would like to thank Andy for his patience in reviewing my publications.

Je tiens aussi à remercier Paul Tafforeau pour sa disponibilité et son ouverture scientifique. Sa contribution a permis l'obtention de belles représentations de dendrites en 3D.

Un grand merci à l'équipe du Sample Environment (Jeroen, Hugo) pour les dépannages de dernière minute!

Un grand merci à toute l'équipe d'ID19, les jeunes et les moins jeunes... ☺

MERCI à tous les copains de Grenoble : skieurs, nageurs, jongleurs, randonneurs, grimpeurs, cyclistes et monocyclistes, tennis players, lakebikejumpers, coffee drinkers... et déconneurs!

Chapitre 1

Introduction et objectifs

L'élaboration des matériaux de structure à base d'alliages métalliques ayant des propriétés spécifiques fait appel à des procédés de solidification maîtrisés. En effet, les propriétés des matériaux élaborés dépendent fortement des microstructures de solidification. Depuis plus d'un demi-siècle, ces microstructures font l'objet d'études scientifiques. Les besoins nouveaux et croissants des industriels alimentent sans cesse la recherche. Afin de mieux contrôler les microstructures de solidification et donc les propriétés des matériaux élaborés, il est nécessaire de comprendre les phénomènes/mécanismes fondamentaux intervenant dans le processus de solidification.

Dans le cadre de l'étude de la solidification d'alliages métalliques - systèmes opaques - une des difficultés majeures est la visualisation *in situ* et en temps réel de l'interface solide-liquide.

Les techniques de trempe, décantation ou de démarcation de l'interface par marquage Peltier [1] 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 *postmortem* 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'utilisation d'**alliages organiques transparents à la lumière visible** a permis de vérifier les théories de croissance avec succès [2]. Cependant, l'analogie n'est pas parfaite en raison de la différence de propriétés physiques entre ces deux types d'alliages (en particulier la faible conductivité thermique des alliages organiques).

La volonté de la communauté scientifique d'étudier la dynamique des instabilités morphologiques a conduit à la fin du siècle dernier au développement de méthodes d'observation *in situ* des alliages métalliques à l'aide du **rayonnement synchrotron**.

Plusieurs équipes participent à cette recherche : certaines à l'ESRF [3, 4, 5, 6, 7, 8], d'autres à APS [9] ou bien à Spring8 [10], l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, France), APS (Advanced Photon Source, Etats Unis) et Spring8 (Japon) étant actuellement les trois plus puissantes sources synchrotron au monde pour la gamme des rayons X durs.

Toutes ces équipes utilisent la **radiographie X** pour observer *in situ* et en temps réel la croissance d'alliages métalliques. Notre équipe est la seule à combiner deux techniques d'imagerie X - **la radiographie X et la topographie X** (ou diffraction des rayons X, technique utilisée seule antérieurement [11, 12, 13, 14, 15, 16]) - pour l'observation pendant la croissance.

L'objectif de cette thèse est d'exploiter l'observation *in situ* et en temps réel de la croissance des **alliages métalliques** par imagerie synchrotron combinée (radiographie X + topographie X). En effet, la combinaison des deux techniques d'imagerie permet d'obtenir des informations complémentaires *in situ* et en temps réel pour la même microstructure de solidification.

Les résultats obtenus ne sont pas seulement qualitatifs mais aussi **quantitatifs**. Ils démontrent le fort potentiel offert par la combinaison de ces deux techniques pour l'observation et l'étude des **phénomènes dynamiques** intervenant lors du processus de solidification.

Ce mémoire de thèse est divisé en trois parties.

La première partie rassemble trois chapitres rappelant les concepts de base des différents domaines abordés dans le cadre des travaux de thèse, nécessaires à la compréhension des résultats.

Cette partie commence par un chapitre (chapitre 2) consacré aux caractéristiques du rayonnement synchrotron et aux techniques d'imagerie X synchrotron utilisées.

Après une brève présentation de l'ESRF et de la ligne de lumière ID19, où les expériences ont été réalisées, les principes de base des deux techniques d'imagerie X utilisées (radiographie et topographie) et l'interprétation de leurs contrastes seront expliqués. Une première section sera consacrée à la radiographie : on y distinguera contraste d'ab-

sorption et contraste de phase. Une seconde section sera consacrée à la topographie (technique d'imagerie basée sur la diffraction des RX). Après un bref rappel sur les théories cinématique et dynamique de la diffraction, les mécanismes de formation des contrastes seront détaillés.

Dans le chapitre 3, les principes généraux de la solidification dirigée de type Bridgman et de l'instabilité morphologique de l'interface solide-liquide lors de la solidification seront présentés. Les différentes origines de la convection dans la phase liquide, ainsi que l'influence de la convection sur les microstructures de solidification seront évoquées. Enfin, il sera question de l'anisotropie du matériau et de son rôle dans la compréhension des phénomènes étudiés.

La deuxième partie rassemble deux chapitres concernant les techniques et les méthodes utilisées.

Le chapitre 4 est consacré à la description de la préparation des échantillons et du dispositif expérimental de solidification dirigée.

Le chapitre 5 est dédié à la partie imagerie du dispositif expérimental. On y décrira les deux modes d'observation : le mode d'observation simple par radiographie X et le mode d'observation combinée - alliant radiographie X et topographie X.

La troisième partie rassemble quatre chapitres, dans lesquels sont présentés et discutés les résultats.

Le chapitre 6 est consacré au processus de TGZM (Temperature Gradient Zone Melting) dont les effets sur la formation et sur l'évolution (mûrissement) de la microstructure de solidification sont majeurs.

Le chapitre 7 présente une étude quantitative de l'évolution de la composition d'un alliage métallique au cours du processus de solidification à partir d'images obtenues en radiographie X.

Le chapitre 8 est consacré à une étude morphologique tridimensionnelle des dendrites qui, lorsqu'elles sont complètement entourées de liquide, présentent une haute qualité cristalline. On verra plus précisément comment - à partir d'images 2D obtenues en topographie X - il est possible de reconstruire une représentation 3D de la microstructure

de solidification (avant son mûrissement), en utilisant des résultats de la théorie dynamique de la diffraction. Les formes obtenues seront ensuite comparées à celles prédites par la théorie.

Le chapitre 9 est consacré à l'étude combinée (radiographie et topographie) de phénomènes mécaniques - réversibles (rotation) ou irréversibles (fléchissement) - observés pendant la croissance. On analysera également l'apparition de distorsions au sein de la microstructure de solidification lors de la solidification de la phase eutectique.

Les perspectives de travail seront énoncées dans le chapitre 10 "Conclusion et Perspectives".

Première partie

Concepts de base

Chapitre 2

Techniques d'imagerie et d'analyse en rayonnement synchrotron

2.1 L'ESRF : Une source synchrotron de troisième génération

2.1.1 Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des particules relativistes chargées lorsqu'elles sont soumises à une accélération. Ce rayonnement est généré quand la trajectoire des particules chargées est courbée (Fig. 2.1), par un champ magnétique.

Les particules relativistes chargées (habituellement des électrons ou des positrons) émettent le rayonnement à l'intérieur d'un cône étroit d'angle d'ouverture θ :

$$\theta \approx \frac{1}{\gamma} = \frac{mc^2}{E} \quad (2.1)$$

avec m la masse de la particule chargée et c la vitesse de la lumière. Pour des électrons (ou des positrons) : $\gamma = 1957 \cdot E [GeV]$.

A l'ESRF, γ vaut 11740 (l'énergie des électrons dans l'anneau de stockage est de 6 GeV), d'où une ouverture angulaire typique d'environ $100 \mu\text{rad}$ soit $20''$. L'étroitesse de ce cône explique la très grande densité de photons émis par une source synchrotron dans une direction donnée.

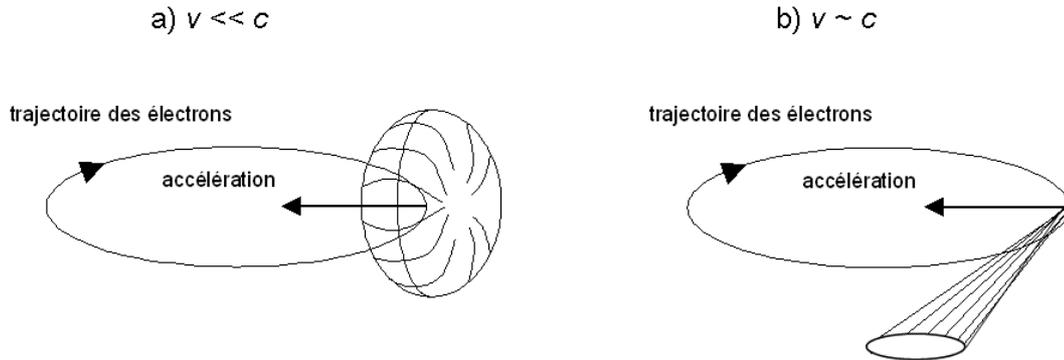


FIG. 2.1 – Rayonnement émis par des électrons animés d'un mouvement circulaire uniforme dans les cas a) non relativiste et b) relativiste

Trois générations de sources de rayonnement synchrotron se sont succédées, chacune étant plus brillante que la précédente (Fig. 2.2). La **brillance** correspond au flux spectral par angle solide et par surface pour 0.1% de la gamme de longueurs d'onde. Elle s'exprime en photons/s/mm²/mrad²/0.1% largeur de bande spectrale.

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 électronique de faible **émittance** (émittance = taille du faisceau x divergence). La brillance a atteint alors des valeurs de l'ordre de 10^{15} . Les sources de troisième génération ont apporté un grand changement quant aux systèmes employés, avec l'introduction dans l'anneau de stockage d'un grand nombre d'éléments d'insertion (Insertion Device 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).

De nos jours, le rayonnement synchrotron est un outil essentiel pour l'étude de la matière condensée au sens large, allant de la science des matériaux à la biologie en passant par l'environnement et les fossiles.

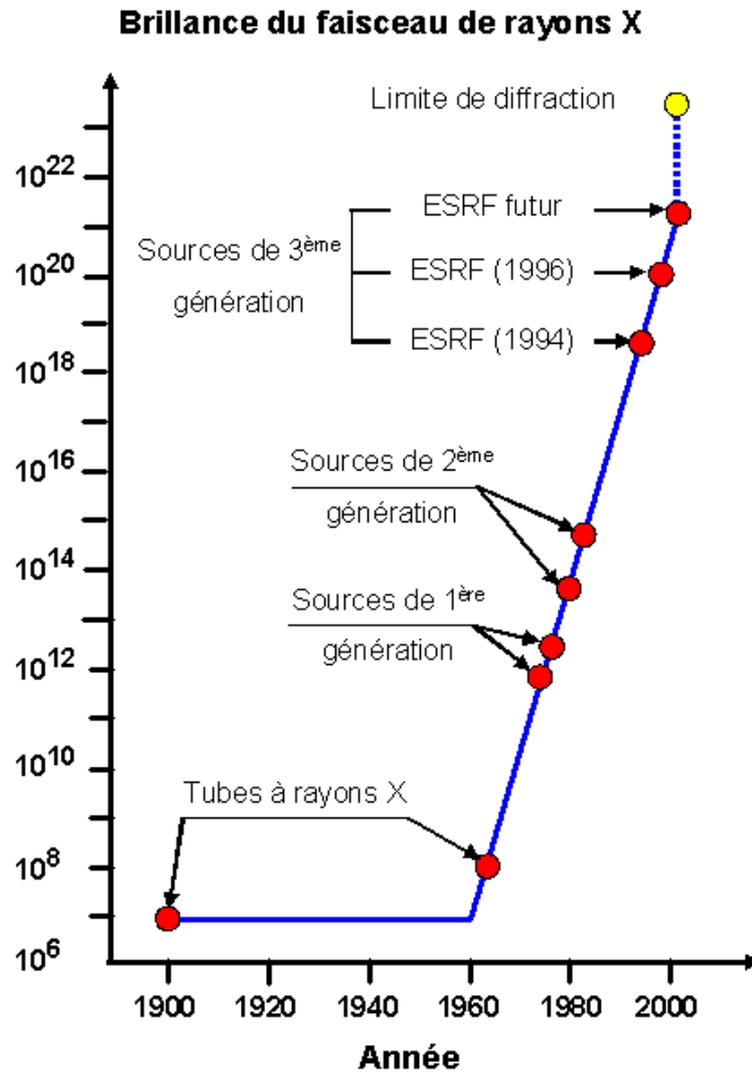


FIG. 2.2 – Evolution de la brillance (en photons/s/mm²/mrad²/0.1%) des sources synchrotrons au fil des trois générations.

Les principaux avantages d'une source de rayonnement synchrotron pour l'imagerie et la diffraction sont les suivants :

- Un flux de photons très élevé, et donc également une 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) très élevée, permettant une réduction considérable des temps d'exposition pendant les expériences.
- Un spectre continu, qui permet de travailler en faisceau polychromatique (faisceau blanc) ou de sélectionner une énergie (longueur d'onde) donnée avec un monochromateur.
- Une faible ouverture angulaire de faisceau permettant de positionner l'échantillon à une grande distance de la source, tout en gardant une forte intensité du rayonnement incident.
- Une polarisation linéaire du faisceau dans le plan de l'orbite. Il est possible d'utiliser la polarisation afin d'obtenir une sensibilité différente aux déformations (par exemple en faisant varier la longueur de pénétration en géométrie de Bragg).
- Une 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.

2.1.2 L'ESRF

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) est la première source synchrotron de troisième génération dans le domaine des rayons X durs (10-120 keV). A l'ESRF, le rayonnement synchrotron est émis par un faisceau d'électrons (Fig. 2.3).

Les électrons sont produits par un canon à électrons, puis accélérés dans un accélérateur linéaire (LINAC = LINear ACcelerator) 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 une énergie finale de 6 GeV. Ils sont alors transférés dans l'anneau de stockage (844 m de circonférence), où ils circulent à énergie constante pendant des heures. L'anneau de stockage est constitué d'une alternance de parties courbées en arc de cercle (les aimants de courbure) et de sections droites. L'énergie perdue par rayonnement par les électrons au cours de leur révolution est restituée par des **cavités radiofréquences**. Les électrons sont regroupés en paquets (*bunch*). Il existe plusieurs modes de fonctionnement de la machine (Table : 2.1). En fonction du mode choisi, le rayonnement émis est pulsé avec des fréquences différentes.

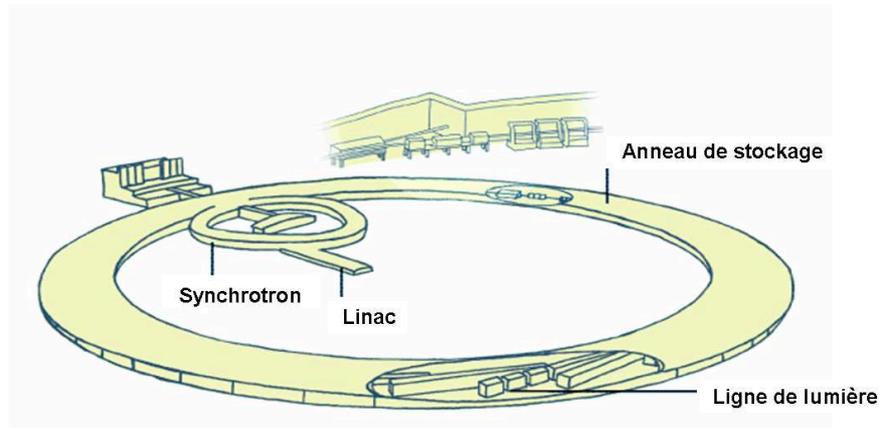


FIG. 2.3 – Représentation schématique de l'ESRF

Mode	Intensité	Durée de vie
uniforme	200 mA	60 h
2 * 1/3	200 mA	55 h
7/8 + 1	200 mA	55 h
24 * 8 + 1	200 mA	40 h
16 bunch	90 mA	10 h
4 * 10	40 mA	6 h

TAB. 2.1 – Modes de fonctionnement de la machine

Dans le cadre de nos expériences (imagerie X), une forte intensité (200 mA) est appréciée. Il nous est tout de même arrivé de travailler avec des modes moins intenses (16 bunch par exemple).

L'anneau où circulent les électrons est sous vide (10^{-9} - 10^{-10} mbar). La durée de vie du faisceau dépend de la qualité du vide et du type de remplissage (Tab. 2.1). La trajectoire des électrons est contrôlée par différents aimants :

- **Les aimants de courbures**, répartis tout le long de la circonférence, forcent le faisceau d'électrons à suivre une trajectoire "circulaire". A chaque passage dans un aimant de courbure, les électrons émettent du rayonnement synchrotron qui peut être utilisé sur une ligne de lumière.
- **Les aimants de focalisation** (quadrupôles et sextupôles) servent à confiner les électrons dans un faisceau de diamètre minimal.
- **Les éléments d'insertion**, wigglers et onduleurs, situés sur les sections droites entre deux aimants de courbure, sont constitués d'une série d'aimants à polarités alternées. Grace à ces éléments, on obtient un rayonnement synchrotron bien plus intense qu'avec les aimants de courbure. En effet, ils forcent les électrons à suivre une trajectoire oscillante dans le plan de l'orbite (Fig. 2.4), de sorte que le flux produit le long de l'axe de la trajectoire est au moins $2N$ fois plus intense, N étant le nombre de périodes de la trajectoire. Un paramètre important pour ce type de source est l'angle de déflexion maximale α (Fig. : 2.4).
 1. Si α est bien supérieur à l'angle d'émission naturelle $1/\gamma$, on peut négliger les effets d'interférence du rayonnement émis par les différentes périodes. La structure se comporte comme un ensemble incohérent d'aimants de courbure. Le spectre d'émission est continu. Dans ce cas, le dispositif est appelé **wiggler**.
 2. Si α est du même ordre de grandeur (ou plus petit) que $1/\gamma$, les effets d'interférence sont importants et génèrent un spectre de raies. Dans ce cas, le dispositif est appelé **onduleur**. Pour certaines longueurs d'ondes, la brillance est renforcée d'un facteur 10^3 par rapport à celle obtenue avec un wiggler.

Les aimants des élément d'insertion sont montés sur deux mâchoires. En faisant varier la distance (gap) entre les deux mâchoires, on peut modifier le domaine spectral du rayonnement émis pour les wigglers ou modifier les longueurs d'onde d'émission préférentielle pour les onduleurs.

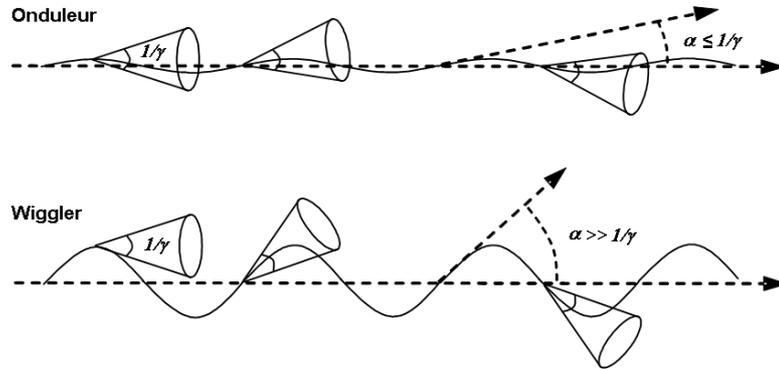


FIG. 2.4 – Les régimes onduleur et wiggler

Le rayonnement synchrotron ESRF est extrait sur 40 lignes de lumière, placées tangentielllement à la trajectoire du faisceau d'électrons. Chaque **ligne de lumière** est composée (Fig. 2.5) :

- d'une **cabine optique** qui dispose de systèmes optiques permettant de modifier les caractéristiques du faisceau
- d'une **cabine expérimentale** où se trouvent les dispositifs expérimentaux, les détecteurs et des systèmes mécaniques de précision permettant le positionnement et l'orientation de l'échantillon.
- d'une **salle de contrôle** qui contient les systèmes d'acquisition des données et de commande des appareils placés dans les autres cabines.

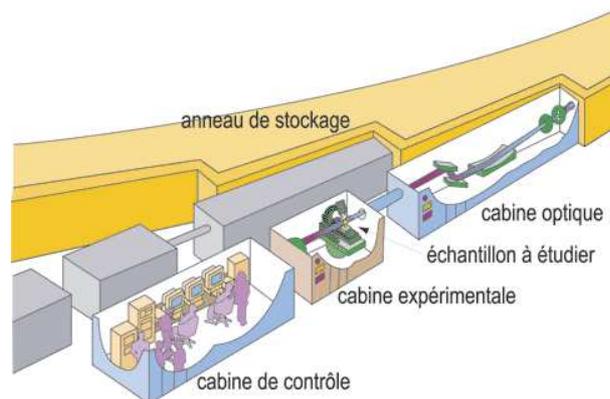


FIG. 2.5 – Schéma des cabines composant une ligne de lumière

2.1.3 ID19 : Imaging Beamline

Toutes les expériences exposées dans ce travail de thèse ont été réalisées sur la ligne ID19 de l'ESRF. La ligne de lumière ID19, dédiée à l'imagerie par rayons X, est caractérisée par une très longue distance source - échantillon ($L = 145\text{m}$). La grande distance source-échantillon associée à la faible taille de la source (Σ) nous assure une divergence efficace ou taille angulaire du faisceau (Ω_e) vue par un point de l'échantillon bien inférieure à $1/\gamma$.

$$\Omega_e = \frac{\Sigma}{L} \quad (2.2)$$

Une haute brillance de la source implique une haute résolution spatiale et une grande longueur de cohérence transversale L_c du faisceau de rayons X émis.

$$L_c = \frac{\lambda}{2\Omega_e} \quad (2.3)$$

Pour l'ensemble des expériences réalisées sur ID19, nous avons presque toujours utilisé comme source un wiggler avec un gap de 60 mm. Le gap détermine le champ magnétique \mathbf{B} dans le wiggler. Un gap de 60 mm correspond à un champ magnétique $\mathbf{B} \approx 0.57\text{ T}$, et permet de travailler dans la gamme d'énergie $E=13\text{-}24\text{ keV}$ (gamme d'énergie utilisée pour mes travaux de thèse).

La taille maximum du faisceau au niveau de l'échantillon est (en faisceau blanc) : 45 mm (largeur) x 15 mm (hauteur). La ligne ID19 dispose également de deux autres sources, de type onduleur, que nous avons utilisées occasionnellement. Les tableaux 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5 résument les principales caractéristiques de la source à l'ESRF et du faisceau sur les lignes ID19, et BM05 pour comparaison.

Les techniques d'imagerie disponibles sur la ligne ID19 sont la radiographie (en absorption et/ou contraste de phase), la topographie (imagerie en diffraction de Bragg), la tomographie et les combinaisons de ces techniques : l'holo-topographie, l'holo-tomographie, la topo-tomographie... Dans la section suivante, nous nous limiterons à la description des techniques d'imagerie X que nous avons utilisées au cours nos expériences c'est à dire la radiographie X et la topographie X.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé deux techniques d'imagerie X - la radiographie X et la topographie X - pour l'observation *in situ* pendant la solidification dirigée des alliages.

ESRF	
Energie des électrons	6 GeV
Intensité du courant	jusqu'à 200 mA
Circonférence de l'anneau de stockage	844 m
Ouverture angulaire du faisceau	$8.9 \cdot 10^{-5} rad \times 7.10^{-13} rad$
Emittance	$7.10^{-12} rad \times 7.10^{-13} rad$

TAB. 2.2 – Principales caractéristiques de la source à l'ESRF

ID19	
Domaine spectral	8 - 120 keV (wiggler) 6 - 40 keV (onduleur)
Distance source - échantillon	145 m
Taille maximale du faisceau à 145 m	45 mm \times 15 mm (wiggler) 26 mm \times 3 mm (onduleur)

TAB. 2.3 – Principales caractéristiques de la ligne de lumière ID19

BM05	
Domaine spectral	6 - 60 keV (Bending Magnet)
Distance source - échantillon	28 m, 40 m ou 55 m
Taille maximale du faisceau à 50 m	165 mm \times 7 mm (WB) 120 mm \times 6 mm (MB)

TAB. 2.4 – Principales caractéristiques de la ligne de lumière BM05

L	145 m
Σ_h	120 μm
Σ_v	30 μm
$\Omega_{e,h}$	8×10^{-7}
$\Omega_{e,v}$	2×10^{-7}
$1/\gamma$	$\approx 10^{-4}$
$L_{c,h}$	$\approx 60 \mu\text{m}$ (pour $\lambda = 1\text{\AA}$ - E ≈ 12.4 keV)
$L_{c,v}$	$\approx 242 \mu\text{m}$ (pour $\lambda = 1\text{\AA}$ - E ≈ 12.4 keV)

TAB. 2.5 – Divergence efficace du faisceau et longueurs de cohérence transverse à ID19.
(h : horizontal, v : vertical)

2.2 Radiographie

Pour cette technique (Fig. 2.6), l'échantillon est illuminé par un faisceau monochromatique de rayons X. Un détecteur plan (film ou caméra CCD) est placé à une distance D_{radio} de l'échantillon, typiquement comprise entre 1 cm et quelques mètres. Le détecteur collecte en chaque point de sa surface l'intensité transmise après traversée de l'échantillon.

Les propriétés optiques des matériaux sont caractérisées par l'indice de réfraction n défini par la relation (voir par exemple [17]) :

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.4)$$

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 le coefficient δ est donné par la relation :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} \rho_a (Z + f') \quad (2.5)$$

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 et f' la partie réelle du facteur de diffusion atomique.

β est directement associé au coefficient linéaire d'absorption μ par la relation :

$$\beta = \lambda \frac{\mu}{4\pi} \quad (2.6)$$

Les variations d'intensités observées sont liées aux contributions respectives des deux parties de l'indice de réfraction. On distingue ainsi deux types de contrastes : le contraste d'absorption et le contraste de phase.

2.2.1 Contraste d'absorption

L'interaction rayons X / matière met en jeu des processus inélastiques (perte d'énergie du rayonnement incident ou bien absorption totale). On distingue trois types d'interaction rayons X / matière : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires. Pour la gamme d'énergies utilisées au cours de mes travaux de thèse ($E = 10-30$ keV), l'effet photoélectrique est prédominant pour l'absorption des rayons X par la matière.

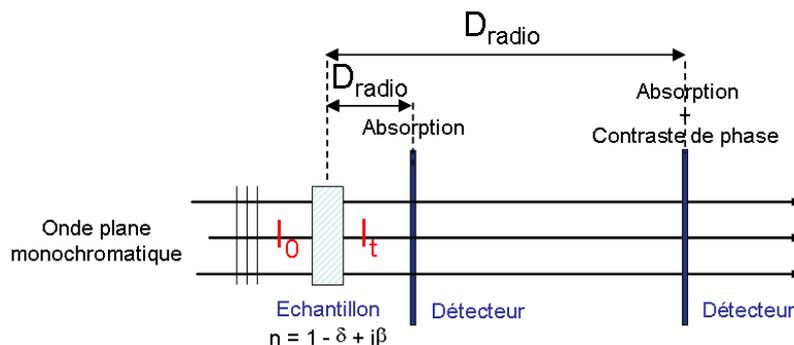


FIG. 2.6 – Principe de la radiographie X par absorption et/ou contraste de phase (I_0 : intensité incidente, I_t : intensité transmise, D_{radio} : distance échantillon - détecteur).

Dès leur découverte, les rayons X ont permis de réaliser les premières radiographies en absorption. En effet, les différents éléments/phases constituant l'objet traversé par les rayons X sont plus ou moins denses et par conséquent absorbent plus ou moins les rayons X. On parle alors de contraste d'absorption.

L'intensité I_t du rayonnement transmis est proportionnelle à l'intensité I_0 du rayonnement incident. Elle décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur x de matière traversée et du coefficient d'absorption linéaire μ (qui a la dimension inverse d'une longueur). Pour une énergie donnée, le coefficient μ dépend de la température T et de la composition C .

$$I_t = I_0 \exp(-\mu(T, C) \cdot x) \quad (2.7)$$

ou encore

$$I_t = I_0 \exp(-\mu' \cdot \rho(T, C) \cdot x) \quad (2.8)$$

avec $\rho(T)$ la densité volumique et μ' le coefficient d'absorption massique. Il a été observé que la valeur du coefficient d'absorption massique μ' est - en première approximation - indépendante de l'état physique du matériau (solide ou liquide) et de la température [18].

$$\mu' = \frac{\mu(T, C)}{\rho(T, C)} = \mu'(C) \quad (2.9)$$

De plus, dans le cas d'échantillons **composés** de plusieurs éléments J (cas des alliages métalliques) le coefficient d'absorption massique μ' du composé peut s'écrire comme une combinaison linéaire des coefficients d'absorption massiques μ'_J des différents éléments pondérés par leurs concentrations c_J (en fraction massique) [19] :

$$\mu' = \sum \mu'_J c_J = \mu'_A c_A + \mu'_B c_B + \dots + \mu'_J c_J \quad (2.10)$$

ou encore

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum \frac{\mu}{\rho_J} c_J = \frac{\mu}{\rho_A} c_A + \frac{\mu}{\rho_B} c_B + \dots + \frac{\mu}{\rho_J} c_J \quad (2.11)$$

D'un point de vue pratique l'intensité transmise dépend :

- de l'épaisseur x de l'échantillon
- de la composition de l'échantillon à travers μ' et ρ .
- de la température à travers le coefficient ρ . Les valeurs des densités utilisées pour les phases solide $\rho^S(T)$ et liquide $\rho^L(T)$ sont récapitulées dans le Tab. 2.6. Pour simplifier, les calculs sont effectués pour une température de 660°C (température de fusion de l'Al).

Element	$\rho^S(kgm^{-3})$ à T_{amb}	$\rho^L(kgm^{-3})$ à 660°C	$\rho^S(kgm^{-3})$ à 660°C
Al	2700	2375	2581
Ni	8800	7180	-
Si	2330	2570	-
Cu	8960	8278	-

TAB. 2.6 – Densité de la phase solide ρ^S et de phase liquide ρ^L pour différents éléments à T_{amb} et à $T = 660^\circ\text{C}$.

Contraste et Transmission

Pour obtenir une radiographie de bonne qualité, il faut que le **contraste** entre les différents constituants de l'échantillon soit le plus grand possible. Les alliages Al-Ni ($Z_{Al} = 13$ et $Z_{Ni} = 28$) et Al-Cu ($Z_{Al} = 13$ et $Z_{Cu} = 29$) sont de bons candidats pour la radiographie d'absorption. Lors de la solidification de ces alliages, le contraste

provient de la différence d'absorption entre la phase solide, principalement constituée d'Al et la phase liquide riche en soluté (respectivement Ni ou Cu).

La qualité de l'image dépend aussi de la quantité de photons transmis : plus on collecte de photons sur le détecteur, meilleur est le rapport signal sur bruit. Augmenter l'énergie permet d'augmenter la transmission T mais au dépens du contraste.

Pour chaque alliage, nous avons réalisé une étude empirique afin de déterminer l'énergie de travail optimale. Le choix de l'énergie résulte d'un compromis entre transmission et contraste pour un temps d'exposition donné.

En première approximation, cette énergie peut être déterminée en traçant, pour chaque alliage, en fonction de l'énergie du rayonnement X :

- la courbe de transmission $T = I_t/I_0$ (rapport intensité transmise sur intensité incidente),
- la courbe de contraste $C = \Delta T/T$ entre la phase solidifiée et le liquide environnant (ou bain fondu).

Les courbes obtenues pour les alliages Al-Ni, Al-Si et Al-Cu sont présentées dans cette section (Fig. 2.7, Fig. 2.8 et Fig. 2.9).

Les énergies finalement retenues pour ces trois systèmes sont récapitulées en Tab. 2.7, Tab. 2.8 et Tab. 2.9.

Dans le cas de l'alliage Al-Si, pour remédier au faible contraste d'absorption ($Z_{Al} = 13$ et $Z_{Si} = 14$), nous préférons travailler avec un coefficient de transmission relativement élevé, qui permet au moins de maximiser le rapport signal/bruit. L'énergie optimale pour l'alliage Al-Si a été déterminée expérimentalement : $E \approx 17.5$ keV ($T \approx 0.8$). En théorie, à cette énergie, le contraste serait de l'ordre de 1% pour la composition initiale Al-7.0wt%Si (C_0). Le contraste minimum détectable en radiographie d'absorption est de l'ordre de 1%.

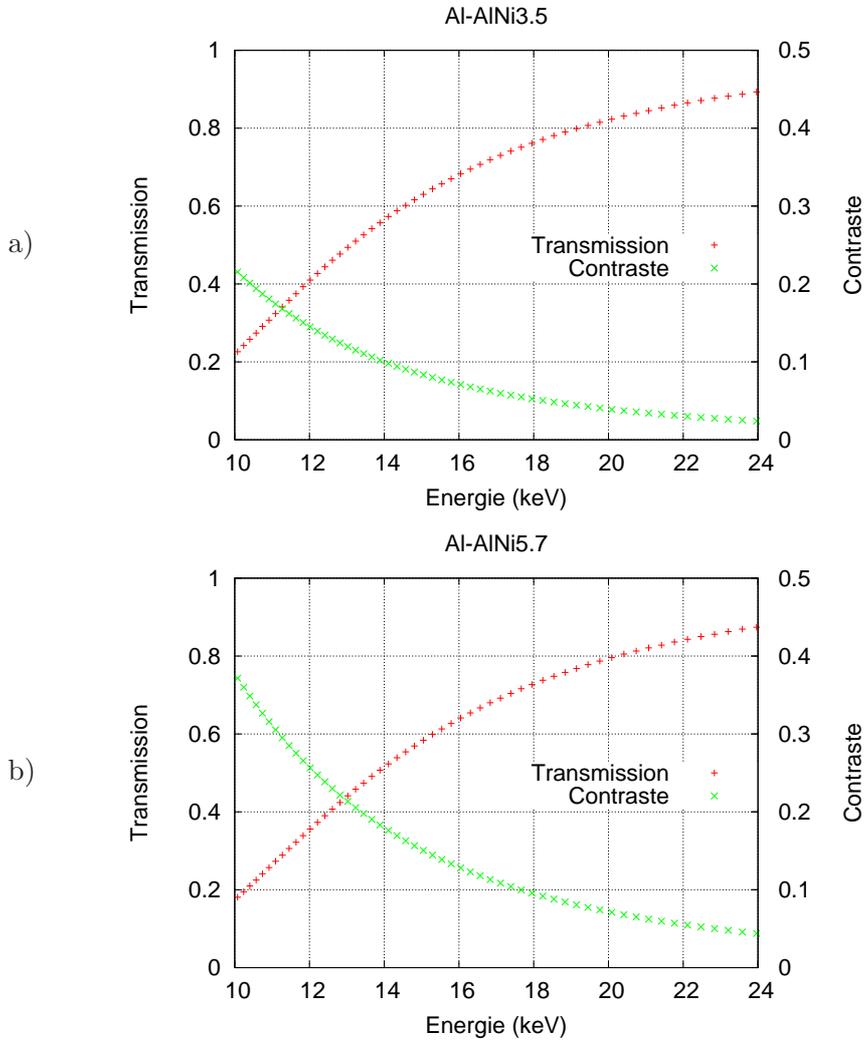


FIG. 2.7 – (+) Courbe de transmission pour un alliage Al-Ni - phase liquide à $T = 660^{\circ}C$. (x) Courbe de contraste entre une phase solide d'Al pur et une phase liquide Al-Ni à $T = 660^{\circ}C$ pour une épaisseur de $200 \mu m$. (a) $C = C_0 = Al - 3.5wt\%Ni$ et (b) $C = C_E = Al - 5.7wt\%Ni$.

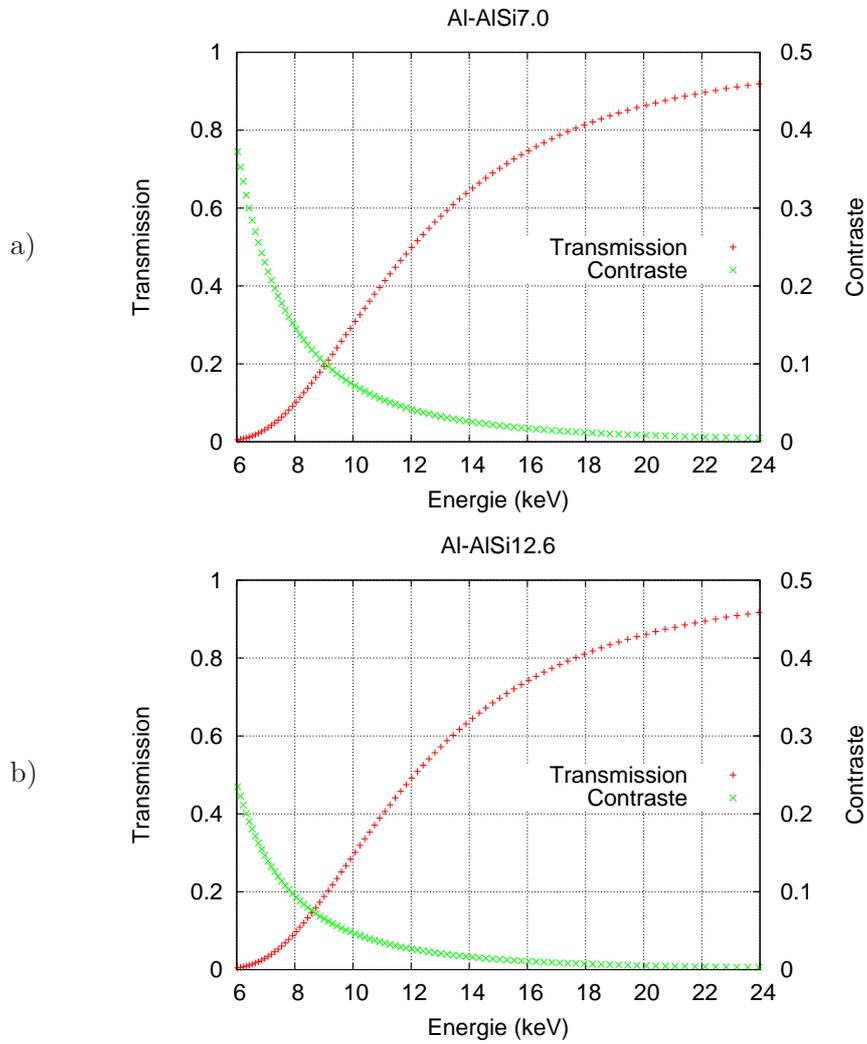


FIG. 2.8 – (+) Courbe de transmission pour un alliage Al-Si - phase liquide à $T = 660^{\circ}C$.
 (×) Courbe de contraste entre une phase solide d'Al pur et une phase liquide Al-Cu
 à $T = 660^{\circ}C$ pour une épaisseur de $200 \mu m$. (a) $C = C_0 = Al - 7.0wt\%Si$ et (b)
 $C = C_E = Al - 12.6wt\%Si$.

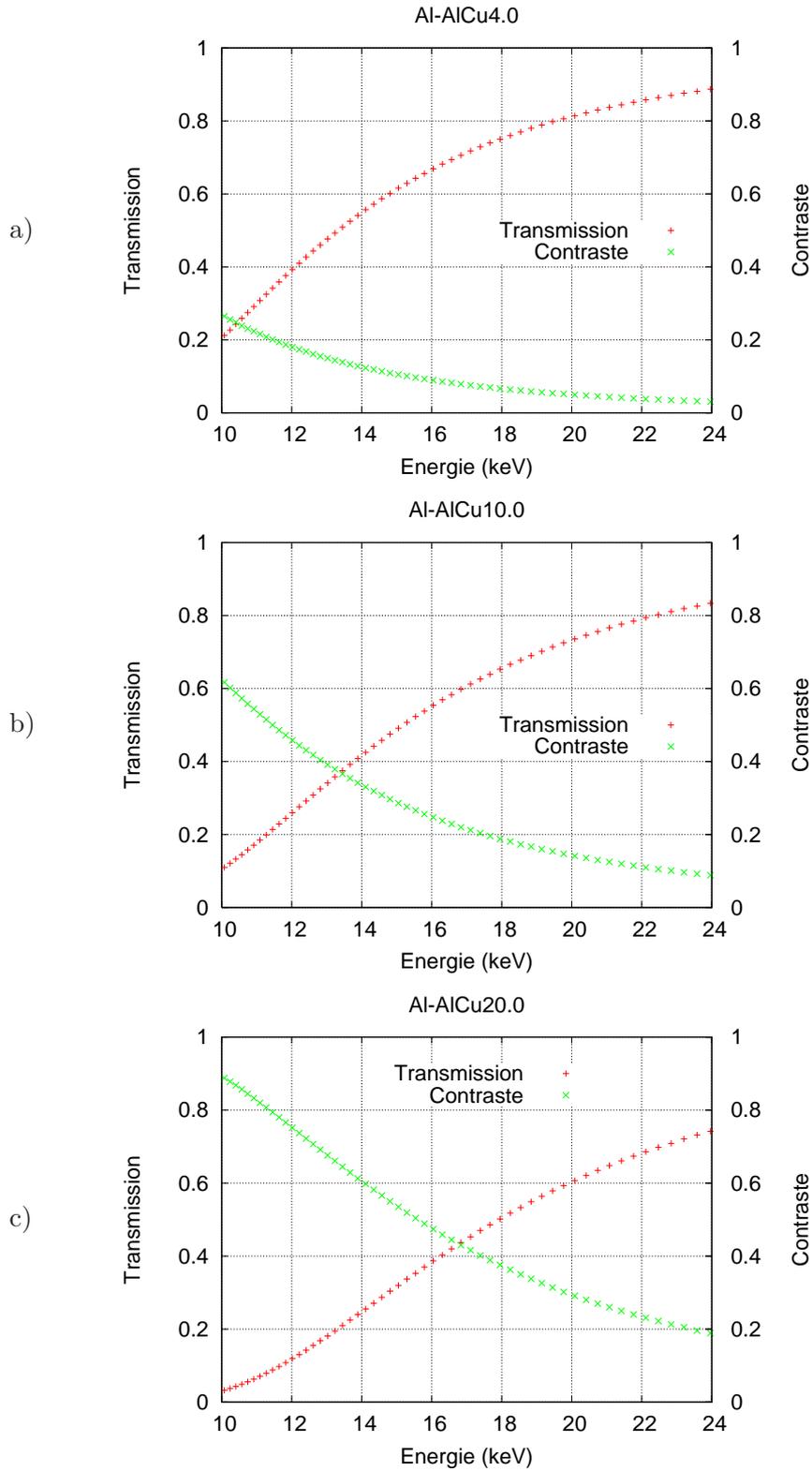


FIG. 2.9 – (+) Courbe de transmission pour un alliage Al-Cu - phase liquide à $T = 660^{\circ}\text{C}$. (x) Courbe de contraste entre une phase solide d'Al pur et une phase liquide Al-Cu à $T = 660^{\circ}\text{C}$ pour une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$. (a) $C = C_0 = \text{Al} - 4.0\text{wt}\% \text{Cu}$, (b) $C = C_1 = \text{Al} - 10.0\text{wt}\% \text{Cu}$ et (c) $C = C_2 = \text{Al} - 20.0\text{wt}\% \text{Cu}$.

Composition	Transmission	Contraste	Energie
Al-3.5wt%Ni	0.53	0.11	13.5 keV
Al-5.7wt%Ni	0.48	0.20	13.5 keV

TAB. 2.7 – Transmission et Contraste pour un alliage Al-Ni - Composition initiale : $C_0 = Al - 3.5wt\%Ni$, composition eutectique $C_e = Al - 5.7wt\%Ni$ - Epaisseur considérée : 200 μm . Energie de travail adoptée 13.5 keV.

Composition	Transmission	Contraste	Energie
Al-7.0wt%Si	0.80	0.01	17.5 keV
Al-12.6wt%Si	0.80	0.01	17.5 keV

TAB. 2.8 – Transmission et Contraste pour un alliage Al-Si - Composition initiale : $C_0 = Al - 7.0wt\%Si$, composition eutectique $C_E = Al - 12.6wt\%Si$ - Epaisseur considérée : 200 μm . Energie de travail adoptée 17.5 keV.

Composition	Transmission	Contraste	Energie
Al-4.0wt%Cu	0.73	0.07	17.5 keV
Al-10.0wt%Cu	0.63	0.20	17.5 keV
Al-20.0wt%Cu	0.48	0.39	17.5 keV

TAB. 2.9 – Transmission et Contraste pour un alliage Al-Cu - Composition initiale : $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$, autres compositions $C_1 = Al - 10.0wt\%Cu$ et $C_2 = Al - 20.0wt\%Cu$ - Epaisseur considérée : 200 μm . Energie de travail adoptée 17.5 keV.

En combinant les résultats obtenus par le tracé des courbes de transmission et de contraste, et les mesures tests effectuées en radiographie d'absorption, une énergie optimale de travail a finalement été déterminée, pour une épaisseur de 200 μm , pour chacun des différents alliages étudiés au cours de mes travaux de thèse (Tab. 2.10).

Alliage	Energie
Al-3.5wt%Ni	13.5 keV
Al-7.0wt%Si	17.5 keV
Al-4.0wt%Cu	17.5 keV
$\beta - Al_3Mg_2$	13.5 keV
Al-Pd-Mn	24.0 keV

TAB. 2.10 – Energie du faisceau monochromatique choisie pour chaque l'alliage afin d'optimiser transmission et contraste d'absorption en radiographie

2.2.2 Contraste de phase

La cohérence transversale des faisceaux produits par les sources de troisième génération (comme l'ESRF) permet de visualiser des objets qui modifient non pas l'amplitude mais la phase ϕ du faisceau incident. Les variations de la phase de l'onde incidente le long du chemin optique (dues à la diffraction de Fresnel [20]) génèrent des modifications d'intensité au niveau du détecteur (Fig. 2.10). On parle alors de contraste de phase. Le contraste est produit par interférence entre les parties du front d'onde qui ont subi différentes modulations de phase. Le contraste en un point du détecteur est principalement déterminé par la première zone de Fresnel autour du point de l'objet correspondant. Le rayon de cette zone est donnée par la relation :

$$r_F = \sqrt{\lambda D_{radio}} \quad (2.12)$$

avec D_{radio} la distance échantillon - détecteur (en radiographie). Suivant la valeur de r_F , on distingue quatre régimes [21] :

- Si $r_F \leq R_{detect}$ avec R_{detect} la résolution spatiale du détecteur, alors on est en **régime d'absorption pure** (cf paragraphe précédent). En effet, le détecteur est très proche de l'échantillon, on ne peut pas distinguer de franges d'interférence.
- Si $r_F \leq a$ avec a la dimension caractéristique de l'objet étudié dans une direction perpendiculaire au faisceau, on est en **régime de détection des bords**. Chaque

- bord de l'objet est imagé indépendamment, mais on ne peut extraire la mesure de la phase locale. On obtient une vue géométrique directe de l'objet traversé.
- Si $r_F \geq a$, on est en **régime holographique**. Le détecteur est situé loin de l'échantillon et on peut observer de nombreuses franges d'interférence. Cependant il n'est plus possible de les attribuer à un bord spécifique. L'image de l'objet est déformée.
 - Si $r_F \gg a$, on est en **régime de Fraunhofer**. Ce régime est utilisé pour obtenir l'image d'un petit objet ($a \ll L_c$ avec a la taille de l'objet) à partir des interférences (speckles) dans le faisceau diffusé (références [21-32] citées dans [22]).

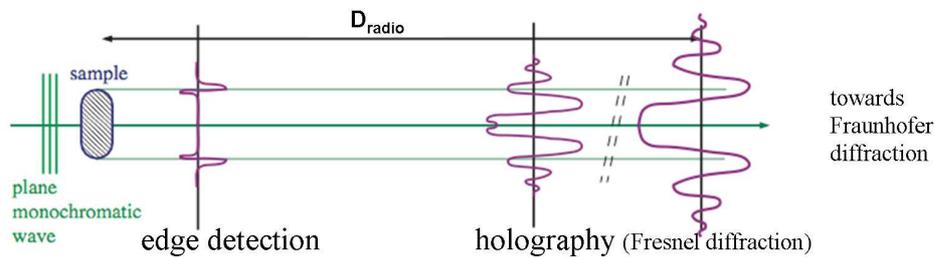


FIG. 2.10 – Variation spatiale de la phase à l'origine des différents régimes de détection

Le tableau 2.11 présente les valeurs du rayon de la première zone de Fresnel et de la largeur de zone (blanche ou noire) calculées pour différents échantillons (en tenant compte des conditions expérimentales : énergie du faisceau incident et distance échantillon - détecteur). Les valeurs du rayon de la première zone de Fresnel sont comprises entre 7 et 10 μm . Elles sont sensiblement du même ordre de grandeur que la taille de pixel (7.5 μm) dans nos images. On se trouve donc à la limite entre régime d'absorption pure et régime de détection des bords et l'origine du contraste en radiographie peut être double : contraste d'absorption et/ou contraste de phase au niveau des bords.

Il a été montré [17] que la distance D_{opt} qui donne un contraste de phase optimal pour un objet de dimension caractéristique a est donnée par la relation :

$$D_{opt} \approx \frac{a^2}{2\lambda} \quad (2.13)$$

Cependant, il n'est pas toujours possible de travailler à cette distance D_{opt} . Les distances

Alliage	E (keV)	λ (Å)	D_{radio} (m)	r_{F1} (μm)
AlNi	13.5	0.92	1.0	9.58
AlSi	17.5	0.71	1.0	8.42
AlCu	17.5	0.71	1.0	8.42
AlPdMn	24.0	0.52	1.0	7.19

TAB. 2.11 – Calcul du rayon de la première zone de Fresnel pour différents échantillons étudiés et pour une distance échantillon - détecteur de 1 m.

échantillon - détecteur accessibles sont définies par :

- limite inférieure : l’environnement proche de l’échantillon (four, cryostat, enceinte ultra-vide, presse...). Dans notre cas, on ne peut s’approcher à moins de 20 cm de l’échantillon en raison de l’enceinte ultra-vide.
- limite supérieure : la longueur de la cabine expérimentale (≈ 10 m à ID19).

Dans le cadre de nos expériences, la distance échantillon - détecteur est de l’ordre du mètre. Cette distance nous permet d’observer du contraste de phase pour des objets de petites dimensions (dizaine de microns) ou sur les bords d’objets de plus grandes dimensions : le contraste de phase est perceptible au niveau des interfaces entre phase solide et phase liquide.

Alliage	E (keV)	λ (Å)	$D_{opt}(a=10 \mu\text{m})$ (m)	$D_{opt}(a=100 \mu\text{m})$ (m)
AlNi	13.5	0.92	0.54	54.44
AlCu	17.5	0.71	0.71	70.56
AlSi	17.5	0.71	0.71	70.56
AlPdMn	24.0	0.52	0.97	96.77

TAB. 2.12 – Calcul de la distance de contraste optimal pour des microstructures de 10 et 100 μm

La radiographie en contraste de phase se révèle très précieuse pour l’étude de matériaux présentant une faible absorption aux rayons X ou bien pour l’étude de matériaux constitués d’éléments de densités très proches. En effet, dans la gamme d’énergies où l’effet photoélectrique est dominant et si on se place loin des seuils d’absorption, les valeurs de δ sont deux ordres de grandeur supérieures à celles de β : $\delta \propto E^{-2}$, $\beta \propto E^{-4}$

(cf § 2.2). L'amplitude des variations du front d'onde est donc bien supérieure à celle des phénomènes d'absorption. En conséquence, la sensibilité de l'imagerie par contraste de phase est supérieure à celle de l'imagerie par contraste d'absorption.

Le déphasage $\Delta\phi$ introduit par un objet d'épaisseur x est donné par la relation :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} x \Delta\delta \quad (2.14)$$

où $\Delta\delta$ est égal à la différence entre la valeur δ associée à l'objet lui-même et la valeur δ associée au milieu qui l'entoure (la matrice). Le contraste minimum détectable en radiographie de phase correspond à une modulation de phase de 0.05 rad [17].

2.2.3 Bilan : Origines du contraste en radiographie

En radiographie, l'origine du contraste est double : absorption et phase. Le contraste minimum détectable en radiographie d'absorption est de l'ordre de 1%. Le contraste minimum détectable en radiographie de phase est de l'ordre de 5%. Pour les rayons X durs, $\delta \approx 100 \times \beta$, la radiographie par contraste de phase permet donc une mesure plus sensible. Elle se révèle une technique indispensable pour les matériaux présentant une faible absorption aux rayons X, ou pour les matériaux hétérogènes dont les constituants ont des faibles écarts en densité ($\approx 1\%$).

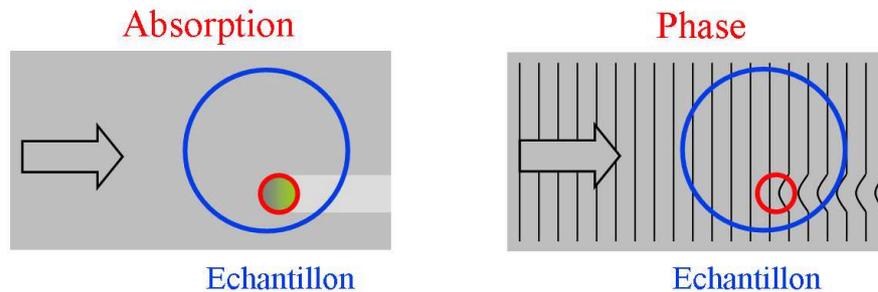


FIG. 2.11 – Origines du contraste en radiographie : absorption et phase

2.3 Diffraction RX (Topographie)

La topographie par diffraction des RX est une technique d'imagerie non destructive qui permet la caractérisation de défauts et de déformations à longue distance dans les monocristaux [23]. 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 une famille de plans réticulaires du monocristal étudié suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (2.15)$$

où d_{hkl} est la distance entre les plans (hkl) du réseau cristallin, et θ_B (nommé angle de Bragg) est l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires. On distingue deux géométries principales de diffraction en fonction de l'orientation des plans cristallins par rapport à la surface du cristal : la géométrie de Bragg (en réflexion) et la géométrie de Laue (en transmission).

Grâce aux caractéristiques des sources synchrotron, il est très aisé d'utiliser la technique de topographie aux rayons X en faisceau blanc (SWBXT : 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. Chaque tache de diffraction correspond à une image topographique ou topographie. Dans le cadre de ma thèse, nous avons travaillé dans une configuration de Laue (géométrie en transmission) avec un faisceau incident polychromatique (Fig. 2.12).

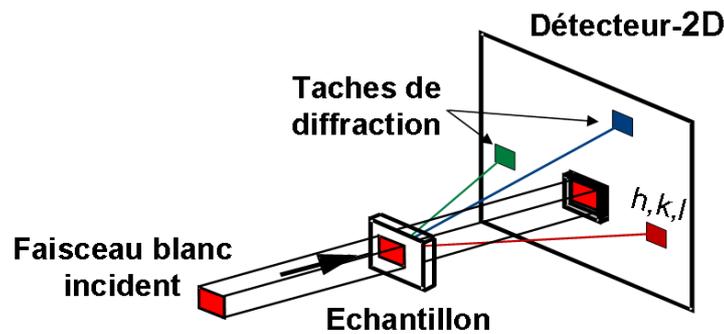


FIG. 2.12 – Principe de la topographie RX en faisceau blanc

Les variations locales d'intensité diffractée (contraste) révèlent la présence d'hétérogénéités dans la région de l'échantillon traversée par les rayons X. Ces hétérogénéités sont souvent des défauts cristallins, tels des inclusions (cavités ou précipités), des défauts

linéaires (dislocations), bidimensionnels (macles, fautes d'empilement), etc... Les images topographiques ne montrent pas le défaut élémentaire, mais le champ de distorsion à longue distance qu'il génère. Aussi, lorsque la densité de défauts devient trop importante (densité supérieure à 10^6 cm/cm³ dans le cas des défauts linéaires), on constate une forte superposition de ces images et il devient impossible de résoudre le champ de contrainte d'un défaut particulier.

2.3.1 Théorie cinématique / Théorie dynamique de la diffraction

Il existe deux interprétations théoriques des intensités observées en diffraction des RX.

Dans le cadre de la première, **la théorie cinématique**, chaque onde incidente n'est diffractée qu'une seule et unique fois dans le cristal. Cette théorie suppose aussi que l'intensité du faisceau diffracté est faible par rapport à celle du faisceau incident, de sorte que son effet sur l'onde incidente peut être négligé [24]. La théorie cinématique est seulement valable dans le cas de cristaux minces ou fortement déformés. Cette théorie est largement utilisée car les cristaux réels sont habituellement distordus.

La seconde théorie, **la théorie dynamique**, prend en compte la diffraction multiple ainsi que les effets de cohérence/interférence qui lui sont liés. Cette théorie prédit des effets normalement observés dans le cas de cristaux épais et de grande perfection. Elle a tout d'abord été développée pour le cas simple d'un faisceau assimilé à une *onde plane*. Ce cas n'existe pas dans la réalité. Cependant, il reste une approximation valable lorsque la taille angulaire de la source vue par un point du cristal est plus petite que la largeur intrinsèque de diffraction du cristal (souvent appelée *largeur de Darwin*). Cette condition est par exemple satisfaite dans le cas d'une source synchrotron telle que l'ESRF (§ 2.1.2). Quand la divergence du faisceau incident est plus grande que la largeur de Darwin, l'onde est assimilée à une *onde sphérique*. Celle-ci peut être développée en une superposition cohérente d'ondes planes [25, 26]. La théorie dynamique valable pour les ondes planes peut alors être appliquée à chacune de ces ondes planes et devient donc valable pour les ondes sphériques.

Largeur de Darwin

La théorie dynamique de la diffraction prévoit une largeur intrinsèque de diffraction du cristal (souvent appelée *largeur de Darwin*) ω_D qui s'écrit :

$$\omega_D^\theta = 2 |P| \frac{r_0 \lambda^2 |F_{hkl}|}{\pi V \sin(2\theta_B)} \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \quad (2.16)$$

avec P le facteur de polarisation ($P_\sigma=1$ et $P_\pi=\cos(2\theta_B)$), r_0 le rayon classique de l'électron, F_{hkl} le facteur de structure, V le volume d'une cellule élémentaire, θ_B l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde des rayons X, γ_h et γ_0 les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté.

Triangle de Borrmann

En diffraction aux rayons X, le cas à m ondes ($m > 2$) est exceptionnel. On peut donc faire une approximation, connue sous le nom de *cas à deux ondes*. On suppose que seules deux ondes ayant une amplitude non négligeable se propagent dans le cristal : l'onde incidente et l'onde diffractée. Ces ondes sont couplées dans le cristal pour former une entité appelée *champ d'onde*. Chaque champ d'onde se propageant dans le cristal est constitué de deux ondes planes dont les vecteurs d'onde sont parallèles aux directions incidente K_0 et diffractée K_h . La différence de leurs vecteurs d'onde est le vecteur du réseau réciproque \vec{h} . La direction du vecteur de Poynting d'un champ d'onde donné est incluse à l'intérieur du triangle de Borrmann [24, 27]. Pour une onde sphérique, les directions de propagation des champs d'onde couvrent tout l'intervalle angulaire entre le faisceau incident et le faisceau diffracté : ils remplissent tout le triangle de Borrmann ABC (Fig. 2.13).

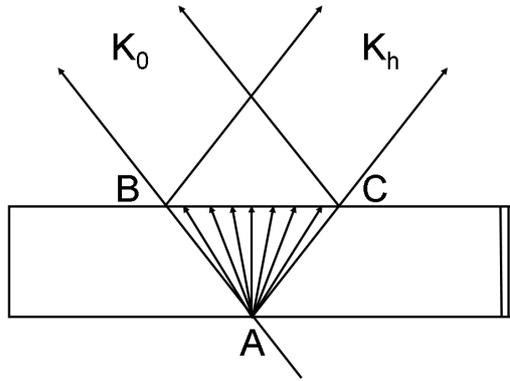


FIG. 2.13 – Triangle de Borrmann - Géométrie Laue symétrique.

Les champs d'onde générés interfèrent et donnent naissance à une modulation de l'intensité dans le cristal, connue sous le nom d'*effet de Pendellösung*. Cette interférence est

caractérisée par une quantité appelée longueur de Pendellösung ou longueur d'extinction Λ_0 , définie par :

$$\Lambda_0 = \frac{\pi V}{r_0 \lambda |P| |F_{hkl}|} \sqrt{|\gamma_h| \cdot \gamma_0} \quad (2.17)$$

où P est le facteur de polarisation ($P_\sigma = 1$ et $P_\pi = \cos(2\theta_B)$), r_0 le rayon classique de l'électron, F_{hkl} le facteur de structure, V le volume d'une cellule élémentaire, λ la longueur d'onde des rayons X, γ_h et γ_0 les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté.

A la surface de sortie du cristal, chaque champ d'onde se découple en deux composantes respectivement parallèle aux directions incidente et diffractée (Fig. 2.13).

Intensité intégrée

La Fig. 2.14 représente, pour un cristal **parfait**, l'intensité intégrée R_H en fonction de l'épaisseur du cristal, normalisée par rapport à la longueur de Pendellösung Λ_0 , dans la géométrie de Laue symétrique et avec une absorption nulle.

L'intensité intégrée prédite par la théorie cinématique est proportionnelle au volume (i.e. à l'épaisseur du cristal si on travaille avec une surface unité) et à $|F_{hkl}|^2$. Elle correspond à la limite de la théorie dynamique quand t tend vers zéro (cas des cristaux de faible épaisseur). Pour des cristaux plus épais, l'intensité intégrée n'augmente pas, mais - dans le cas de Laue - oscille autour d'une valeur moyenne proportionnelle à $|F_{hkl}|$. Pour un cristal réel (cristal imparfait), cette valeur moyenne se situe entre celle prédite par la théorie cinématique (cristal idéalement imparfait) et celle prédite par la théorie dynamique (cristal parfait).

L'image obtenue par cette technique n'est pas créée par une onde monochromatique plane mais par la superposition de telles ondes. Cela signifie que le faisceau incident doit être divergent (onde sphérique monochromatique) et/ou non-monochromatique (onde plane polychromatique). L'intensité intégrée est l'intégrale de la courbe de diffraction sur tous les angles (faisceau divergent) et/ou l'intégrale de la courbe de diffraction sur toutes les énergies (faisceau polychromatique). On retrouve facilement cette équivalence en dérivant l'équation de Bragg :

$$\begin{aligned} 2d \sin \theta_B &= \lambda_B \\ 2d \cos \theta_B \cdot \Delta \theta &= \Delta \lambda \\ \Delta \theta \cdot \lambda_B \cot \theta_B &= \Delta \lambda \end{aligned} \quad (2.18)$$

ou pour l'expression de la largeur Darwin [28] :

$$\omega_D^\lambda = \omega_D^\theta \cdot \lambda_B \cot \theta_B \quad (2.19)$$

et de l'intensité intégrée [28] :

$$R_H^\lambda = R_H^\theta \cdot \lambda_B \cot \theta_B \quad (2.20)$$

Les courbes d'intensité intégrée R_H^θ obtenue en faisceau divergent monochromatique (intégration sur θ) et R_H^λ obtenue en faisceau parallèle polychromatique (intégration sur λ) sont donc semblables à un facteur $\lambda_B \cot \theta_B$ près sur l'axe des ordonnées et présentent des oscillations caractérisées par la même périodicité sur l'axe des abscisses.

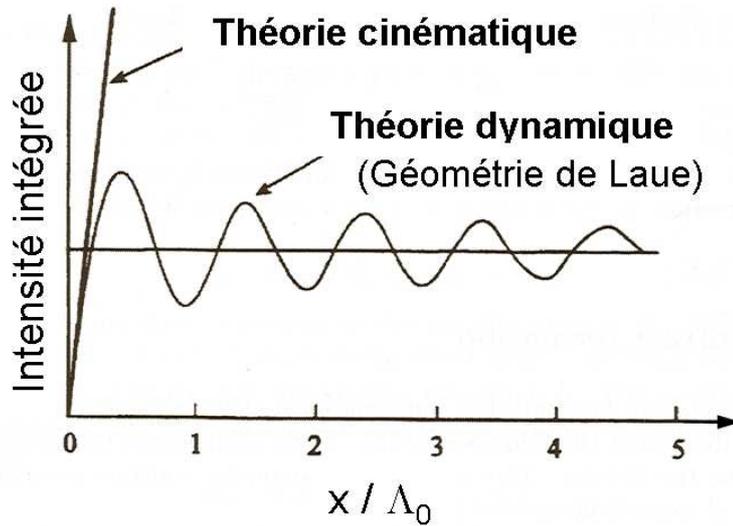


FIG. 2.14 – Intensité intégrée en fonction de l'épaisseur du cristal x normalisée à la longueur d'extinction (Λ_0) dans le cas de Laue avec une absorption nulle

Ces oscillations produisent les franges d'égal épaisseur sur une l'image topographique d'un cristal d'épaisseur non uniforme. L'observation de ces franges (Fig. 2.15) est une signature de la haute qualité cristalline de la zone de l'échantillon étudiée (densité de défauts inférieure à environ $10\text{cm}/\text{cm}^3$ dans le cas des dislocations).

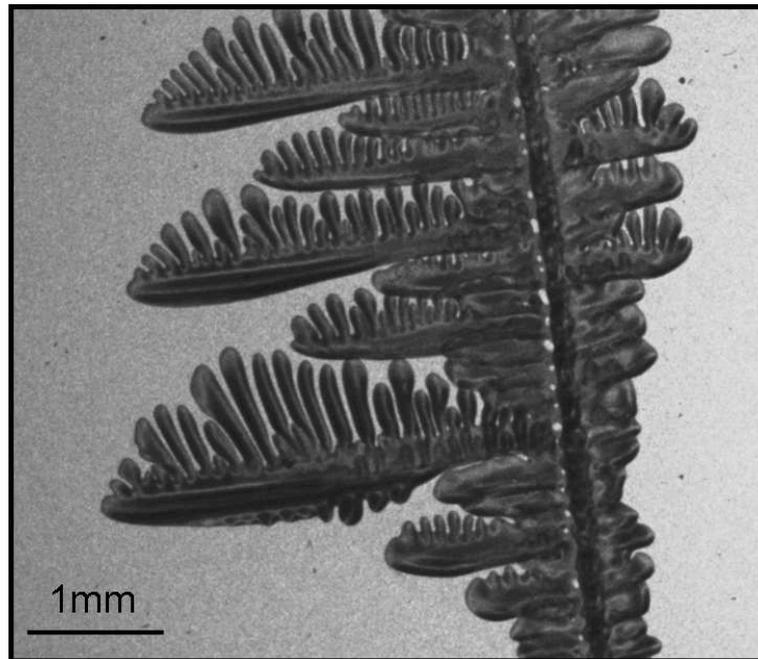


FIG. 2.15 – Observation de franges d'épaisseur en topographie lors de la solidification d'un alliage Al-7.0wt%Si par refroidissement contrôlé ($R = 0.5 \text{ K/min}$).

2.3.2 Théorie dynamique pour les cristaux déformés

La présence de défauts à l'intérieur du cristal modifie la solution pour la propagation de l'onde. Dans ce cas, la théorie dynamique doit être généralisée au cas du cristal déformé [29] (ou encore [30] cité dans [24]). Une distorsion du réseau peut être considérée comme équivalente à une rotation α des plans réticulaires autour d'une certaine direction et à une variation $\Delta d/d$ de la distance interplanaire. Il en résulte un écart $\delta\theta$ par rapport à la position de Bragg initiale, définie par un paramètre angulaire appelé la *désorientation efficace* [24] :

$$\delta\theta = \alpha \cdot \cos \phi - \frac{\alpha^2}{2} \tan \theta_B + \frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B \quad (2.21)$$

où θ_B est l'angle initial de Bragg et ϕ l'angle entre la direction de l'axe de rotation et la normale au plan d'incidence. Si l'axe de rotation est normal au plan d'incidence ($\phi = 0$), pour de faibles angles de rotation (α petit), l'Eq. 2.21 devient :

$$\delta\theta = \alpha + \frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B \quad (2.22)$$

On peut aussi exprimer la désorientation efficace en fonction du champ de déplacement de la distorsion $\vec{u}(\vec{r})$:

$$\delta\theta = -\frac{\lambda}{\sin 2\theta_B} \frac{\partial(\vec{g} \cdot \vec{u})}{\partial s_g} \quad (2.23)$$

où \vec{g} est le vecteur du réseau réciproque non déformé et s_g est la coordonnée le long de la direction de diffraction.

2.3.3 Les mécanismes de formation des contrastes en topographie

On peut schématiquement dire qu'il existe essentiellement trois types de contrastes : le contraste d'orientation, le contraste d'extinction et le contraste dû au facteur de structure.

Le contraste d'orientation

Le contraste d'orientation se produit lorsque les régions du cristal sont désorientées de façon à ne pas pouvoir diffracter en même temps que le reste du cristal (Fig. 2.16a), ou quand les faisceaux diffractés par ces régions ont des directions de propagation différentes dans l'espace (Fig. 2.16b) [27, 31, 32]. La désorientation peut être générée aussi bien par des contractions-dilatations que par des rotations du réseau cristallin.

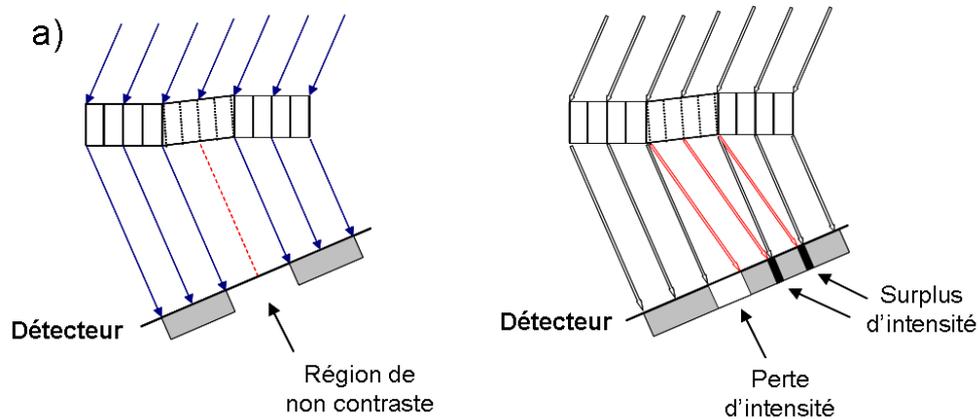


FIG. 2.16 – Schéma montrant l'origine du contraste d'orientation pour a) un faisceau monochromatique faiblement divergent et b) un faisceau blanc et parallèle

Dans l'exemple de la Fig. 2.16a (faisceau incident monochromatique), la région centrale n'est pas en condition de diffraction. Elle ne produira donc pas d'image sur le détecteur. Par contre, dans le cas de la Fig. 2.16b (faisceau incident blanc et parallèle), l'image enregistrée présentera des régions avec un déficit ou un surplus d'intensité, qui correspondent au contour des régions désorientées. Les contours qui donnent des faisceaux divergents amènent 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.

Le 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 généralisée au cas du cristal déformé. Le processus de diffraction peut donner origine à :

- une **image directe**, ou image cinématique (1 sur la Fig. 2.17), quand la région désorientée peut diffracter d'autres composantes en λ ou en θ du faisceau inci-

dent, blanc ou monochromatique divergent, par rapport à celles diffractées par la matrice parfaite. Dans le cas d'absorption faible ($\mu t \leq 1$), il en résulte une intensité supplémentaire par rapport à l'intensité diffractée par la matrice parfaite [33]. Les images directes montrent un contraste noir (convention film topographique).

- une **image dynamique** (3 sur la Fig. 2.17), associée à l'effet d'écran que le défaut produit sur la propagation des champs d'onde à l'intérieur du triangle de Borrmann, dans les régions très déformées autour du défaut [33]. Les images dynamiques présentent une intensité plus faible (contraste blanc en convention film topographique) et sont souvent accompagnées par une figure d'interférence complexe : l'**image intermédiaire** (2 sur la Fig. 2.17). En effet, de nouveaux champs d'onde peuvent se créer dans la région du défaut et venir interférer avec les champs d'onde originaux quand ils rentrent à nouveau dans la matrice parfaite. Les nouveaux champs d'onde se propagent par exemple le long de direction comme SS' sur la Fig. 2.17. L'image intermédiaire montre un caractère oscillatoire. La périodicité des oscillations dans l'épaisseur du cristal est donnée par Λ_0 .

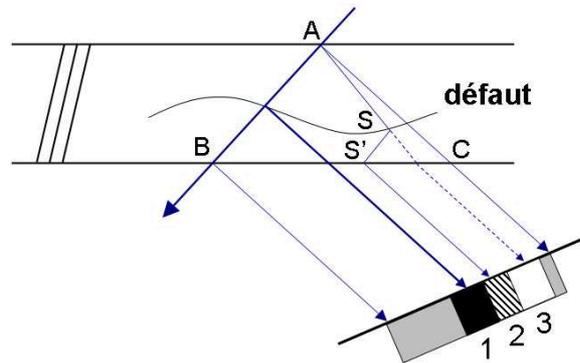


FIG. 2.17 – Le mécanisme de formation des images directe (1), dynamique (3) et intermédiaire (2) dans un cristal contenant un défaut ayant un gradient de déformation important

Si le cristal est très absorbant ou son épaisseur est importante ($\mu t \geq 5$), le défaut ne peut être à l'origine d'une augmentation d'intensité, mais au contraire il peut écranter les champs d'onde se propageant par *effet Borrmann*. Il en résulte une diminution d'intensité et un contraste appelé contraste Borrmann.

L'interprétation de l'effet Borrmann est liée aux ondes stationnaires générées dans le cristal par l'interférence entre composantes d'un champ d'onde. Le couplage entre ondes

constituant un champ d'onde est maximum pour des ondes se propageant parallèlement (ou presque) aux plans réticulaires. Parmi les ondes stationnaires générées, seules celles dont les noeuds se trouvent sur des centres diffuseurs, subiront une absorption anormalement faible connue sous le nom d'*effet Borrmann* (ou absorption anormale).

Le 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 qui n'appartient pas au groupe ponctuel du cristal (par exemple : élément de symétrie du réseau dans le cas des macles [32, 34]).

Chapitre 3

Solidification dirigée d'alliages binaires

La solidification est un changement de phase de l'état liquide vers l'état solide. Selon les conditions expérimentales, la croissance de la phase solide peut être *libre*, *dirigée* ou bien *libre et dirigée* à la fois (comme dans le cas du procédé industriel connu sous le nom de "casting").

La croissance libre se produit dans une phase liquide sous-refroidie (i.e. à une température inférieure à sa température d'équilibre thermodynamique solide-liquide) quand des nucléations (homogènes ou hétérogènes) initient le processus de solidification. Pendant l'évolution de la transformation de phase, la chaleur latente dégagée au cours de la solidification est extraite à travers la phase liquide - plus froide que la phase solide en croissance - puis par les parois du creuset. Le gradient thermique est donc négatif dans le bain fondu (la température diminue de l'interface vers le creuset). Le paramètre de contrôle d'une telle expérience est le sous-refroidissement : différence entre la température de l'interface et celle du creuset.

Dans le cas d'une **solidification dirigée**, un gradient thermique positif est imposé au système : la chaleur latente est évacuée à travers le solide. Ce gradient peut évoluer avec le temps comme dans le cas du "casting" (le gradient diminue quand la fraction solide augmente) ou il peut être contrôlé, ce qui est le cas dans la plupart des techniques de solidification dirigée comme les solidifications de type Czochralski ou de type Bridgman (cf paragraphe suivant).

Ce chapitre présente les bases de la solidification nécessaires à la compréhension des

travaux effectués au cours de ma thèse. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer au "Handbook of crystal growth, vol 1" [35], utilisé comme principale référence pour la rédaction de ce chapitre.

3.1 Principe de la solidification dirigée

Le principe d'une croissance dirigée de type Bridgman est schématisé sur la Fig. 3.1. Un alliage de concentration initiale C_0 est placé dans un gradient de température G imposé par le four. L'échantillon est positionné de sorte qu'il soit en partie dans l'état liquide (région haute du four) et en partie dans l'état solide (région basse du four). Une interface solide-liquide correspondant au front de solidification est ainsi créée. Quand l'échantillon est tiré à une vitesse constante V hors de la région chaude du four, la solidification de l'échantillon est initiée 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 :

- C_0 la composition initiale de l'alliage,
- G le gradient thermique imposé par le four,
- V la vitesse de tirage ou de solidification.

En fonction du choix de ces trois paramètres de contrôle, l'interface solide-liquide peut être plane ou présenter une structuration spatiale associée à l'instabilité morphologique de Mullins et Sekerka [36].

3.2 Instabilité morphologique de l'interface solide-liquide

3.2.1 Déstabilisation de l'interface

A gradient thermique dans le liquide G fixé et concentration initiale C_0 fixée, on observe une interface solide-liquide plane à faible vitesse de tirage. 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 microns, sont appelées cellules ou dendrites (Fig. 3.2).

Les propriétés finales du matériau élaboré dépendent de la microstructure de solidification (Fig. 3.2). En fonderie, on utilise de grandes vitesses de solidification et les structures les plus couramment observées sont dendritiques.

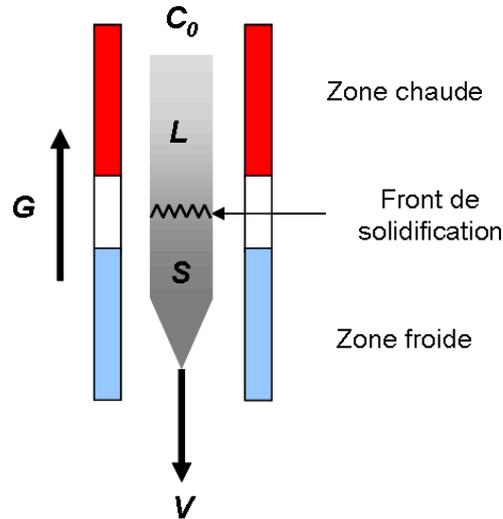


FIG. 3.1 – Principe d’une expérience de solidification dirigée de type Bridgman. Les trois paramètres de contrôle sont : C_0 la composition initiale de l’alliage, G le gradient thermique imposé par le four et V la vitesse de tirage ou de solidification.

3.2.2 Equations de base de la solidification dirigée d’un alliage binaire

Considérons le cas modèle de deux phases (une solide, une liquide) semi-infinies, séparées par une interface (Fig. 3.3). Pour simplifier le problème, on peut émettre les hypothèses suivantes :

- La diffusion du soluté est négligée dans la phase solide.
- La température est continue à l’interface.
- Tous les coefficients physico-chimiques sont constants.
- Les effets élastiques ou plastiques sont négligés.
- La convection dans le liquide est pour l’instant négligée (la convection fera le sujet d’un paragraphe plus loin dans le manuscrit).

Les équations qui régissent le comportement de l’interface solide-liquide pendant la solidification dirigée d’un alliage binaire sont les suivantes :

- Diffusion de la chaleur dans le liquide (L) et dans le solide (S) :

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = D_{th}^i \nabla^2 T_i + V \frac{\partial T_i}{\partial z} \quad (3.1)$$

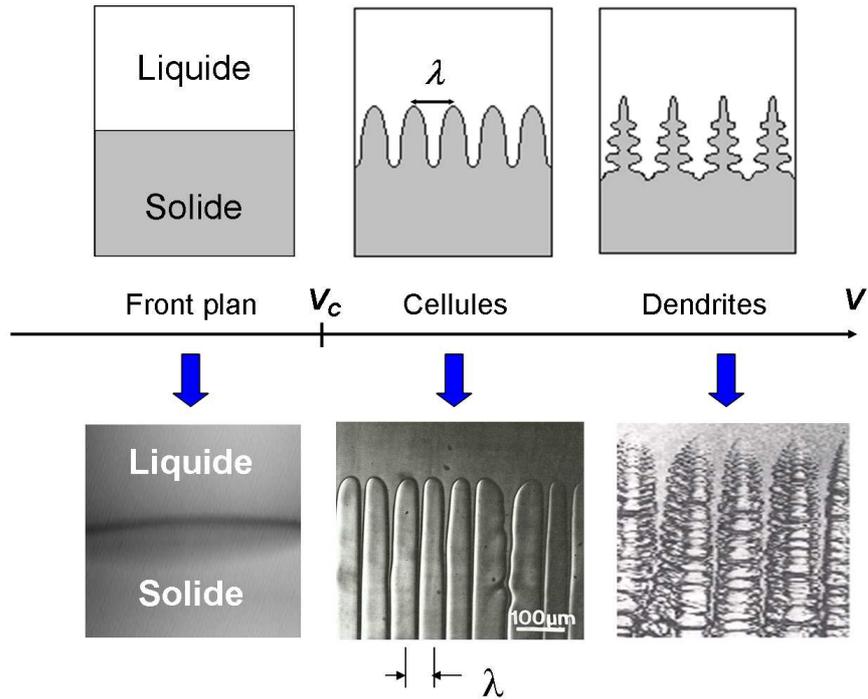


FIG. 3.2 – Représentation schématique (haut) et images réelles (bas) des différentes morphologies d'interface en fonction de la vitesse V , à gradient thermique G fixé et concentration initiale C_0 fixée.

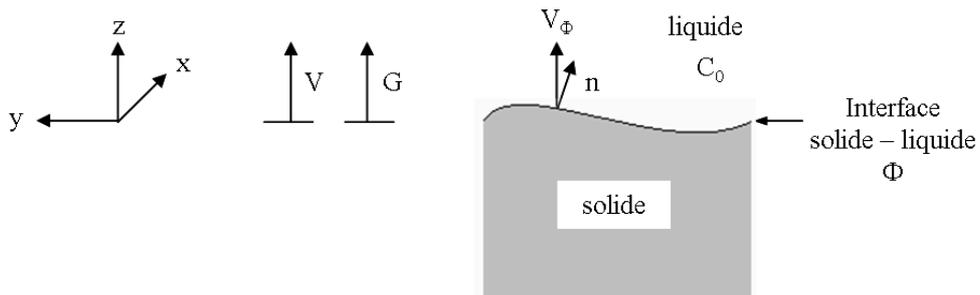


FIG. 3.3 – Modélisation de la solidification dirigée à vitesse de tirage imposée V dans un gradient thermique G pour un alliage de concentration initiale C_0 .

où $i = L$ ou S , T_i est la température dans la phase i et D_{th}^i le coefficient de diffusion thermique de la phase i .

- Diffusion du soluté dans le liquide

Au cours de la solidification, les concentrations en soluté à l'interface dans la phase solide C_S et dans la phase liquide C_L sont différentes et données par le diagramme de phases (Fig. 3.4). Le coefficient de partage k est défini par le rapport de ces concentrations :

$$k = \left[\frac{C_S}{C_L} \right]_\phi \quad (3.2)$$

Pours les alliages étudiés au cours de ma thèse, le coefficient de partage k est inférieur à 1, il y a donc rejet de soluté à l'interface et diffusion de ce soluté dans la phase liquide.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \nabla^2 C_L + V \frac{\partial C_L}{\partial z} \quad (3.3)$$

avec C_L la concentration en soluté dans le liquide et D_L le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide.

- Conservation de la chaleur à l'interface :

$$[K_S \vec{\nabla} T_S - K_L \vec{\nabla} T_L]_\phi \cdot \vec{n} = L \vec{V}_\phi \cdot \vec{n} \quad (3.4)$$

où L est la chaleur latente de fusion par unité de volume, V_ϕ et \mathbf{n} les vecteurs vitesse de croissance et normale à l'interface, dirigés vers le liquide, K_S et K_L les conductivités thermiques respectivement de la phase solide et de la phase liquide. L'indice ϕ indique que les quantités concernées doivent être prises au niveau de l'interface.

- Conservation du soluté à l'interface :

$$D[\nabla C]_\phi \cdot \mathbf{n} = [C_S - C_L]_\phi V_\phi \cdot \mathbf{n} \quad (3.5)$$

avec C_S (C_L) la concentration en soluté dans la phase solide (liquide).

- Continuité de la température à l'interface :

$$T_{l\phi} = T_{s\phi} = T_\phi \quad (3.6)$$

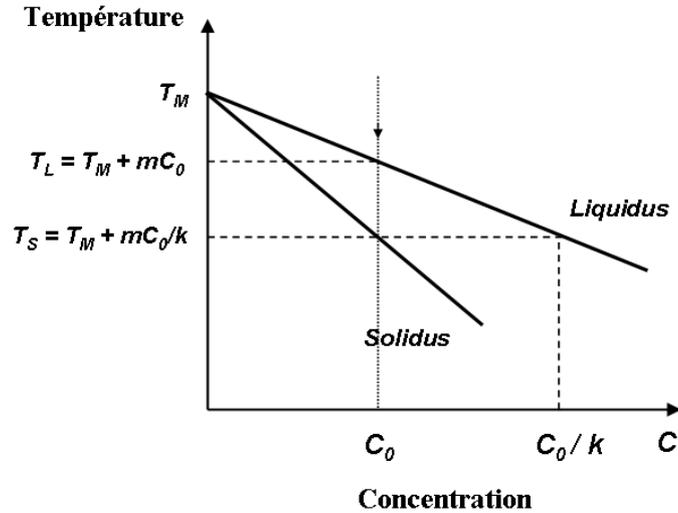


FIG. 3.4 – Représentation schématique d'un diagramme de phases binaire (cas $k < 1$).

3.2.3 La notion de surfusion de constitution

Dans le cas des **alliages binaires** et avec un gradient thermique positif, l'origine de l'instabilité morphologique est constitutionnelle. Rutter et Chalmers [37] ont proposé une première interprétation en introduisant 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 sa température d'équilibre $T_{eq}(z)$. L'expression analytique, en solidification stationnaire, du critère de surfusion de constitution a été établie par Tiller et collaborateurs [38].

Considérons le cas d'un alliage binaire de composition C_0 , et d'une interface plane avançant avec une vitesse V en régime stationnaire ($V_\phi = V$). Pour k inférieur à 1, il y a rejet de soluté en avant de l'interface et établissement d'un profil exponentiel de concentration (Eq. 3.7) dans la phase liquide par diffusion (Fig. 3.5).

$$C(z) = C_0 \left[1 + \left(\frac{1-k}{k} \right) \exp\left(-\frac{V}{D_L} z\right) \right] \quad (3.7)$$

où k est le coefficient de partage.

La longueur caractéristique de décroissance de l'exponentielle est donnée par la longueur solutale l_s :

$$l_s = \frac{D_L}{V} \quad (3.8)$$

avec D_L le coefficient de diffusion du soluté dans la phase liquide et V la vitesse de propagation de l'interface.

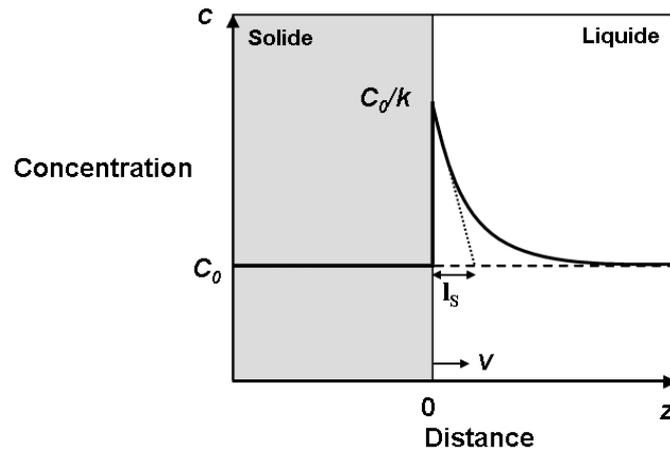


FIG. 3.5 – Profil de concentration à l'interface solide-liquide. Le rejet de soluté est localisé dans la zone adjacente à l'interface.

En accord avec le diagramme de phases (Fig. 3.4), la température d'équilibre du liquide est décrite par la relation :

$$T_{eq}(z) = T_M + mC_L(z) \quad (3.9)$$

où T_M est la température de fusion du corps pur et m la pente du liquidus.

En supposant la diffusion thermique instantanée (ce qui est vrai dans le cas des alliages métalliques), le profil thermique dans la phase liquide est imposée par le gradient thermique au voisinage du front et la température réelle du liquide s'écrit :

$$T_L(z) = T_M + m\frac{C_0}{k} + Gz \quad (3.10)$$

En portant sur une même figure les deux températures $T_L(z)$ et $T_{eq}(z)$ à gradient thermique et concentration fixés (Fig. 3.6), on distingue deux cas :

(1) $T(z) > T_{eq}(z)$ quelque soit z : le front plan de solidification est stable.

(2) $T(z) < T_{eq}(z)$ quelque soit z : le front plan de solidification peut se déstabiliser. Cette condition d'instabilité est appelée *surfusion de constitution*, car elle dépend uniquement du rejet de soluté pour un gradient thermique donné.

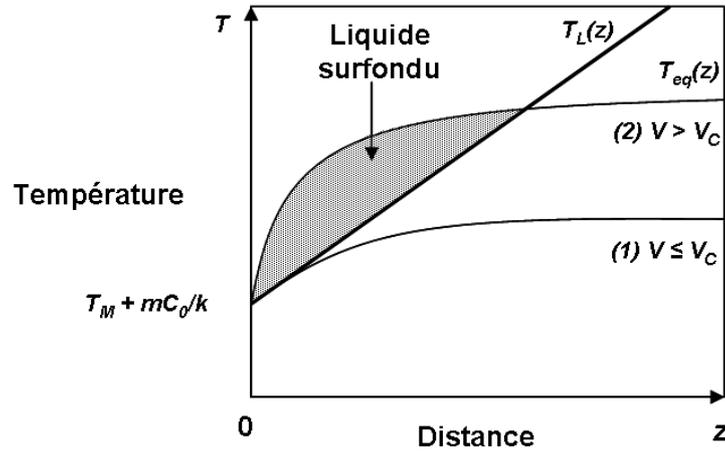


FIG. 3.6 – Profil de température au niveau de l'interface solide-liquide. Le système peut rester dans des conditions stables (1) ou se retrouver en surfusion constitutionnelle (2) partie hachurée.

Le critère de surfusion de constitution suppose que toute perturbation naissant au niveau de l'interface plane se développera à condition que soit vérifiée la relation [38] :

$$G - mG_C < 0 \quad (3.11)$$

où G_C est le gradient de concentration dans le liquide à l'interface. On peut déduire G_C de l'équation 3.7 :

$$G_C = \frac{k-1}{k} \frac{C_0 V}{D_L} \quad (3.12)$$

A partir de la relation précédente, on peut définir la vitesse critique V_c de déstabilisation d'une interface en solidification dirigée :

$$V > V_c = \frac{GD_L k}{mC_0(k-1)} \quad (3.13)$$

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 - en première approche - considéré comme satisfaisant.

Cette analyse met en évidence l'effet stabilisant du gradient de température et déstabilisant du gradient de concentration. Par contre, il est évident que la surfusion constitutionnelle 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. De plus, un facteur important est négligé dans ce modèle : l'effet de la tension de surface.

3.2.4 Analyse linéaire de stabilité

La première étude complète de stabilité du front de solidification plan a été réalisée par Mullins et Sekerka [36] en introduisant la tension interfaciale à travers la relation de Gibbs-Thomson. L'équation de Gibbs-Thomson donne la température d'équilibre à l'interface T_Φ pour une interface courbe :

$$T_\Phi = T_M + mC_{L\Phi} - \Gamma\kappa_\Phi \quad (3.14)$$

avec T_M la température de fusion du corps pur, m la pente du liquidus, $C_{L\Phi}$ la concentration du liquide à l'interface, κ_Φ la courbure de l'interface et Γ la constante capillaire donnée par :

$$\Gamma = \frac{\gamma T_M}{L} \quad (3.15)$$

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. Il donnent, en outre, la longueur d'onde au seuil d'instabilité et définissent le critère de stabilité (Equation 3.16). Toutes les perturbations sont atténuées si le critère de stabilité est vérifié.

$$\frac{K_S G_S + K_L G_L}{K_S + K_L} - m G_C S > 0 \quad (3.16)$$

avec K_S et K_L les conductivités thermiques respectivement du solide et du liquide, et S la fonction de stabilité ($S < 1$), qui caractérise l'effet stabilisant de la tension interfaciale. Quand cet effet stabilisant est faible, S tend vers 1, quand l'effet stabilisant augmente, 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 la vitesse de stabilité absolue au-delà de laquelle le front plan redevient stable [39]. Au-delà du seuil de stabilité absolue, les effets capillaires restabilisent le système.

En introduisant le gradient thermique pondéré G^* :

$$G^* = \frac{K_S G_S + K_L G_L}{K_S + K_L} \quad (3.17)$$

on peut écrire le critère de stabilité sous une forme analogue au critère de surfusion (Eq. 3.11).

$$G^* - m G_C S > 0 \quad (3.18)$$

En supposant les conductibilités thermiques K_S et K_L égales et en négligeant les effets capillaires ($S = 1$), 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, le critère de surfusion de constitution reste très utilisé (car plus simple) pour l'estimation du seuil d'instabilité morphologique.

3.2.5 Sélection de la microstructure en fonction des paramètres de solidification

Différentes morphologies (front plan, front eutectique, cellules/dendrites) peuvent co-exister au cours de la solidification d'un alliage binaire. A chaque morphologie correspond une température caractéristique.

– 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 est donnée en première approximation dans le modèle de Bower-Brody-Flemings [40] par :

$$T^* = T_L - \frac{G D_L}{V} \quad (3.19)$$

– Front eutectique

La température caractéristique de l'interface eutectique est la température eutectique T_E .

En utilisant le critère de température maximale (la structure qui se développera au niveau de l'interface est celle dont la température interfaciale caractéristique est la plus

élevée, i.e. celle qui minimise la surfusion), Dupouy et al. [41] définissent 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/dendrite 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 :

$$C_0^{PC} = \frac{GD_L k}{|m|(1 - k)V} \quad (3.20)$$

– **Transition cellule/dendrite - eutectique**

La transition front cellule/dendrite - front eutectique a lieu pour $T_E = T_L - GD_L/V$.

$$C_0^{CE} = C_E - \frac{GD_L}{|m|V} \quad (3.21)$$

– **Transition front plan - eutectique**

La transition plan - eutectique a lieu à la limite de solubilité :

$$C_0^{PE} = kC_E \quad (3.22)$$

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

$$C_0 = kC_E \quad (3.23)$$

et

$$V = \frac{GD_L}{|m|(1 - k)C_E} \quad (3.24)$$

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 pour le domaine hypo-eutectique (côté riche en aluminium) des diagrammes de phase des alliages Al-Ni, Al-Si et Al-Cu (Fig. 3.7, 3.8 et 3.9).

Pour l'alliage **Al-4.0wt%Cu**, la vitesse de transition front plan - front cellulaire est de l'ordre de $0.11 \mu m/s$ (en prenant $k = 0.14$, $m = -2.6 \text{ K/wt}\%$, $D_L = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s$ et $G = 30 \text{ K/cm}$).

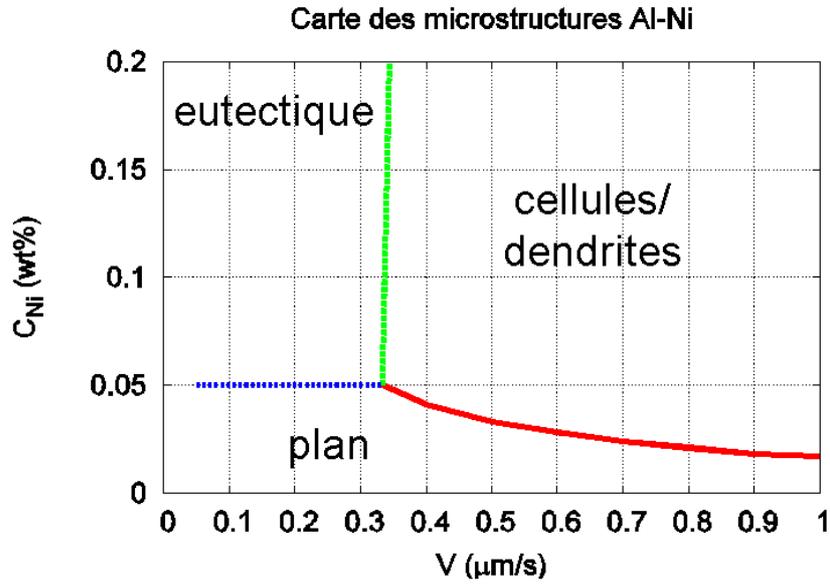


FIG. 3.7 – Carte de microstructures calculée pour l’alliage Al-Ni en régime diffusif pur en prenant $D_L = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($G = 30 \text{ K/cm}$).

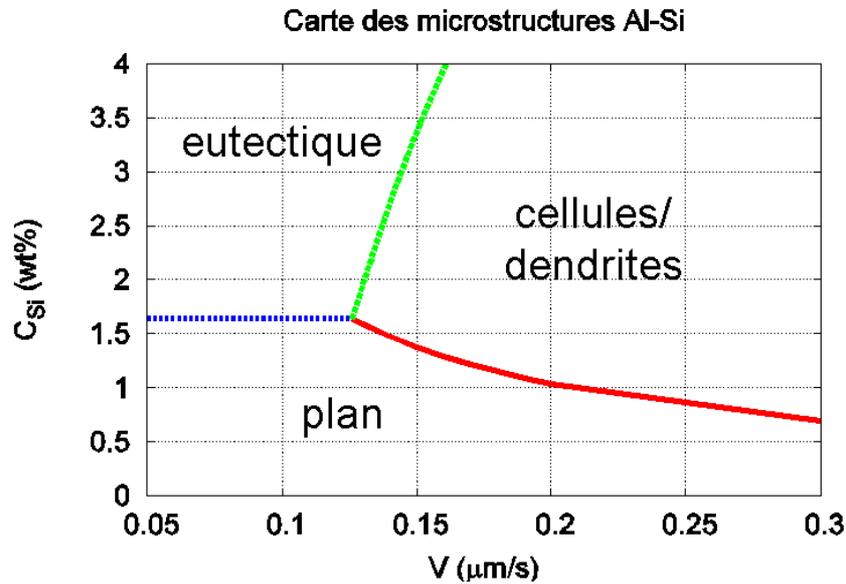


FIG. 3.8 – Carte de microstructures calculée pour l’alliage Al-Si en régime diffusif pur en prenant $D_L = 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($G = 30 \text{ K/cm}$).

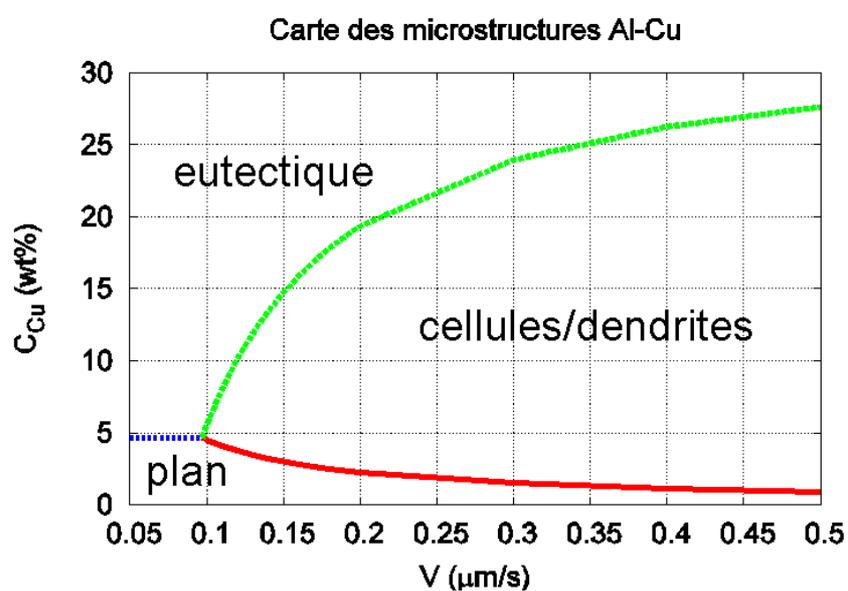


FIG. 3.9 – Carte de microstructures calculée pour l’alliage Al-Cu en régime diffusif pur en prenant $D_L = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($G = 30 \text{ K/cm}$).

3.3 Solidification dirigée en présence 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 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 (i.e. la densité) dans le bain fondu.

Dans le cas de la solidification dirigée d'alliages sous gravité terrestre - ce qui sera le cas dans toutes nos expériences - les deux premières causes sont en général négligeables. *Seule la convection naturelle associée aux gradients de température ou aux gradients de concentration est significative.*

3.3.1 Convection thermo-solutale

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 là où sa densité est plus forte. La configuration du liquide peut alors être stable ou instable (Fig. 3.10).

Les profils de concentration (pour $k < 1$) et de température définis par les relations 3.7 et 3.10 sont représentés sur la Fig. 3.11. Dans cette configuration (solidification vers le haut), le gradient thermique est stabilisant (liquide chaud au-dessus du liquide froid). Par contre, le gradient de concentration peut être soit stabilisant, soit déstabilisant, en fonction de la valeur du coefficient de partage k et du 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.
- si $k < 1$ et si le soluté est plus léger que le solvant la configuration est instable et des mouvements convectifs apparaissent.

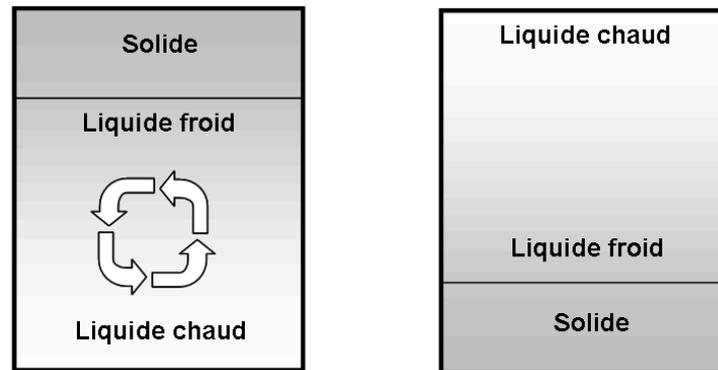


FIG. 3.10 – Phénomène de convection d’origine thermique : configurations thermiquement instable (à gauche) et thermiquement stable (à droite)

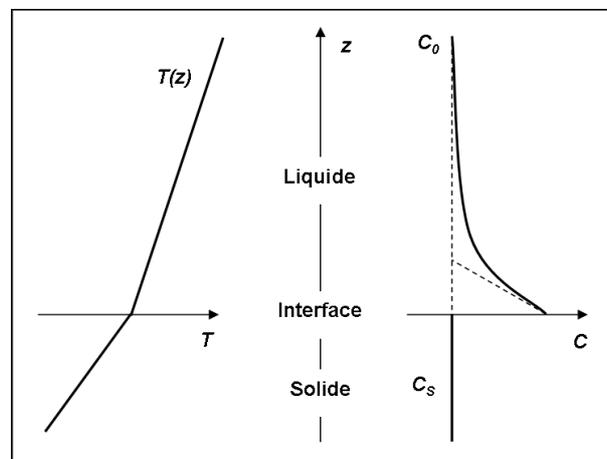


FIG. 3.11 – Profils de température et de concentration en amont de l’interface lors de la solidification unidirectionnelle stationnaire.

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. Considérons le nombre de Lewis, défini comme le rapport de la diffusivité thermique sur la diffusivité solutale :

$$Le = \frac{D_{th}}{D_L} \quad (3.25)$$

Pour la majorité des alliages métalliques, Le est de l'ordre de 10^4 [42]. *Par conséquent, les effets associés à la concentration en soluté sont prédominants par rapport aux effets dus à la température.*

3.3.2 Convection induite par les gradients horizontaux

Afin de limiter la convection thermosolutale durant la solidification directionnelle, les expériences peuvent être effectuées dans un mode thermiquement et solutalement stable : cas 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. Cependant, même dans cette configuration, des résultats expérimentaux montrent que de forts mouvements de convection perturbent 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 provoque une courbure de l'interface solide-liquide au niveau du contact avec le creuset. Il existe alors des gradients horizontaux de température et de concentration qui sont à l'origine de mouvements convectifs (Fig. 3.12).

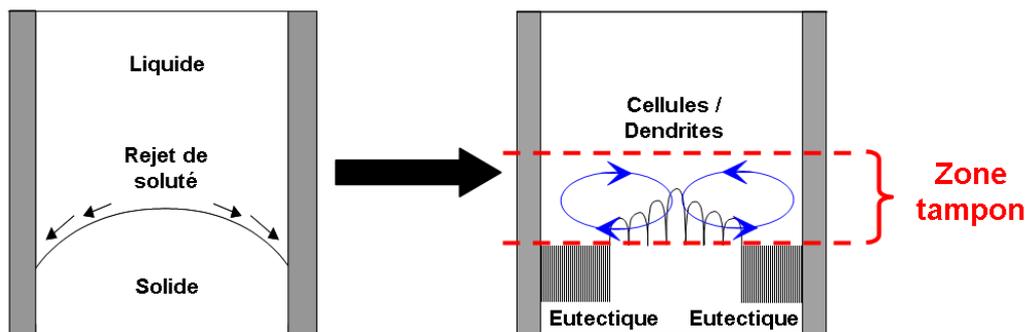


FIG. 3.12 – Convection due à des gradients horizontaux de température et de soluté. Le liquide proche du front, plus dense (car enrichi en soluté), s'écoule vers les creux de l'interface.

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 ($k < 1$), accentuant l'effet de courbure initial.

Il peut aussi arriver que, suite à une fluctuation, une ou plusieurs cellules se trouvent en retrait par rapport à d'autres, donnant naissance à une micro-dépression. Au cours de la solidification, le soluté se déverse dans le creux du front cellulaire, accentuant la profondeur et la taille de la dépression et donnant naissance à des mouvements convectifs (Fig. 3.13).

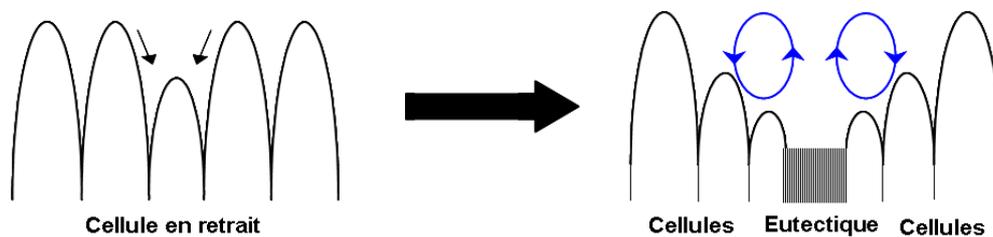


FIG. 3.13 – Convection due à des gradients horizontaux de température et de soluté. Microconvection au sommet des cellules.

Ce type de convection s'applique aux alliages étudiés : Al-Ni et Al-Cu.

3.3.3 Influence de la convection sur les microstructures

Influence de la convection thermosolutale

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

- **Irrégularité de taille**

En présence de convection dans le bain fondu, le réseau cellulaire présente des irrégularités de taille [43]. Quand on s'affranchit de la convection, par exemple en microgravité, les réseaux cellulaires sont plus réguliers et homogènes [44].

- **Direction et cinétique de croissance**

La convection modifie la direction et la cinétique de croissance des dendrites colonnaires [45].

– **Modulation du front**

On observe généralement une modulation du front, représentative des mouvements hydrodynamiques adjacents au front de solidification [42, 46].

– **Variation de concentration**

La convection thermosolutale crée un mouvement hydrodynamique à l'échelle de l'échantillon, entraînant une importante variation de concentration le long de l'échantillon.

Influence de la convection due aux gradients horizontaux

La convection induit des mouvements de fluide confinés dans une zone "tampon" adjacente à l'interface solide-liquide. Ces mouvements hydrodynamiques entraînent principalement :

- une localisation des microstructures de l'interface (*clustering*) et un gradient de microstructure associée aux gradients transverses (horizontaux) de concentration. Cet effet a entre autre été observé dans le cas d'alliages succinonitrile-acétone [47] et dans le cas d'alliages hypo et hyper-eutectiques Al-Cu [48, 49].
- une courbure importante du front de solidification. Celle-ci s'accroît au cours de la solidification (*steeping*). Cet effet, mis en évidence par Burden et al. dans le cas des alliages Al-10wt%Cu [50], disparaît pour des vitesses élevées de croissance i.e. quand le front de solidification présente une microstructure dendritique [48].

3.4 Contraintes cristallographiques

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

- la diffusion de la chaleur ou de soluté
- 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. Pour les matériaux présentant une morphologie de croissance *non-facétée* (métaux), 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. Par contre, pour

les matériaux présentant un mode de croissance *facetée* (la plupart des substances non-métalliques ou des composés intermétalliques), le terme cinétique peut devenir un facteur limitant.

3.4.1 Croissance facetée/non facetée : coefficient de Jackson

Les matériaux sont classés en deux types faceté/non-faceté en fonction de leur morphologie de croissance (Fig. 3.14).

Les métaux ainsi que certains composés moléculaires organiques (les cristaux plastiques) appartiennent au type **non-faceté** : ils présentent une interface solide-liquide lisse, malgré leur nature cristalline. L'attachement cinétique dépend peu de l'orientation des plans cristallins considérés. Il existe de nombreux sites pour l'attachement de nouveaux atomes : l'interface solide-liquide est *rugueuse*. Cependant, en raison de l'anisotropie de l'énergie interfaciale, les structures dendritiques ont tendance à croître de manière anisotrope. La direction de croissance des troncs primaires est fortement influencée par la cristallographie. Les directions des bras secondaires correspondent à de bas indices. En revanche, des matériaux possédant une structure cristalline complexe et un caractère directionnel d'attachement des atomes appartiendront au **type faceté**. Ils formeront des cristaux possédant des surfaces planes (facettes).

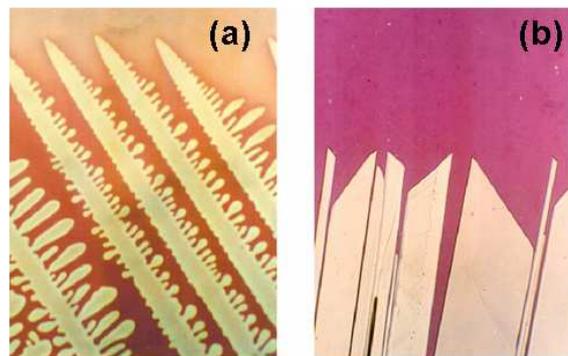


FIG. 3.14 – (a) Dendrites colonnaires pour un alliage transparent ayant un comportement analogue aux alliages métalliques. (b) Cristal de benzyle présentant des facettes bien développées [51]

En évaluant le taux d'attachement (qui dépend de la diffusion des atomes dans le liquide) et de détachement (qui dépend du nombre de voisins liant l'atome à l'interface) des atomes à l'interface, K.A. Jackson a défini un facteur α (coefficient de Jackson) qui

permet de prédire le caractère faceté ou non-faceté des matériaux au cours de leur croissance [14, 51] :

$$\alpha_J = \frac{\eta}{Z} \frac{L'}{R \cdot T_M} \quad (3.26)$$

avec η le nombre de premiers voisins d'un atome dans le plan de l'interface, Z le nombre total de premiers voisins d'un atome dans le cristal, L' la chaleur latente de fusion molaire, T_M la température de fusion et R la constante des gaz parfaits. Suivant la valeur du coefficient α_J , on aura une morphologie de croissance de type facétée ou non-facétée :

- $\alpha_J \leq 2$: le matériau a tendance à croître avec une morphologie non facétée.
- $\alpha_J > 2$: le matériau présente une croissance facétée.

Le tableau 3.1 donne la valeur du coefficient de Jackson α_J et la morphologie de croissance pour différents matériaux.

α_J	Matériau	Phase	Morphologie
≈ 1	métaux	bain fondu	non-facétée
≈ 1	cristaux plastiques	bain fondu	non-facétée
2-3	semiconducteurs	solution	non-facétée/facétée
2-3	semimétaux	solution	non-facétée/facétée
≈ 6	cristaux moléculaires	solution	facétée
≈ 10	métaux	vapeur	facétée
≈ 20	molécules complexes	bain fondu	facétée
≈ 100	polymères	bain fondu	facétée

TAB. 3.1 – Morphologies de croissance à partir de différentes phases et coefficients de Jackson pour différents matériaux

Deuxième partie

Techniques expérimentales

Chapitre 4

Dispositif expérimental de solidification dirigée

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'élaboration des échantillons et le dispositif expérimental de solidification. Seule la partie expérimentale sera décrite. Les résultats scientifiques proprement dits seront présentés dans les chapitres suivants.

4.1 Préparation des échantillons

4.1.1 Principaux alliages étudiés

Différents types d'alliages ont été étudiés au cours de ma thèse. L'origine de ces alliages est indiquée dans le Tab. 4.1.

Alliage	Origine	Etude
Al-3.5wt%Ni	Goodfellow	Croissance/Orientation, Bending
Al-7.0wt%Si	Hydro Aluminium	Croissance, Bending/Fragmentation
Al-4.0wt%Cu	Goodfellow	Profil de concentration
$\beta - Al_3Mg_2$	FZ-Jülich	Alliage métallique complexe
Al-Pd-Mn	FZ-Jülich	Phase δ -QC

TAB. 4.1 – Origine des échantillons et objectif d'étude

Les thématiques d'étude de mes travaux de thèse sont les suivantes :

- La croissance dendritique des alliages Al-3.5wt%Ni, Al-7.0wt%Si et Al-4.0wt%Cu.
- La croissance de la phase $\beta - Al_3Mg_2$, un composé à grande maille (avec plus de 1000 atomes par cellule élémentaire). Cet alliage métallique complexe a été étudié dans le cadre d'un projet européen CMA (Complex Metallic Alloys).
- La croissance de la phase icosaédrique quasicristalline du composé Al-Pd-Mn.

Dans le cadre de ce manuscrit, je me limiterai aux alliages pour lesquels une étude systématique d'un problème physique a été réalisée : les alliages Al-3.5wt%Ni, Al-7.0wt%Si et Al-4.0wt%Cu. Les principaux paramètres physico-chimiques pour ces trois alliages sont récapitulés en annexe (§ A). Les diagrammes de phases correspondant à ces trois systèmes sont donnés en annexe (§ B).

4.1.2 Elaboration et intégration des échantillons

L'élaboration des échantillons est réalisée au L2MP (CNRS) à Marseille, devenu IM2NP en janvier 2008. Cette étape est cruciale non seulement pour l'obtention d'images radiographiques et topographiques de qualité, mais aussi pour assurer de bonnes conditions de solidification. Il est important que l'épaisseur des échantillons n'excède pas quelques centaines de microns, afin de limiter la convection dans la phase liquide. Ceci permet aussi d'éviter l'éventuelle superposition de plusieurs couches de microstructure qui rendrait les radiographies difficilement exploitables. Au cours de cette phase de préparation, il est aussi essentiel d'introduire le moins de contraintes mécaniques possibles. En effet, la qualité de surface des échantillons est déterminante pour l'étude topographique.

Le protocole d'élaboration est le suivant :

1. Découpe mécanique

Les échantillons sont fabriqués à partir de lingots cylindriques ou rectangulaires. Ces lingots sont débités en lames "épaisses" de longueur ≥ 40 mm, de largeur ≥ 6 mm et d'épaisseur $\approx 500 \mu\text{m}$ à l'aide d'une scie à fil diamanté (ESCIL, type W3242). Cette opération, qui se révèle très simple avec les échantillons Al-Ni, n'est malheureusement pas applicable aux quasicristaux, ceux-ci étant trop fragiles. Il faut alors effectuer une découpe grossière qui permet d'obtenir des échantillons de 3 à 4 mm et passer plus de temps sur l'étape suivante d'amincissement.

2. Amincissement et polissage mécanique

Les lames sont ensuite collées à la cire sur un plot métallique, puis amincies au

cours d'un pré-polissage sur des feuilles de papier abrasif en carbure de silicium (granulométries : 320, 500 et 1000 grains/cm²). Un polissage plus fin des deux faces à l'aide de pâtes diamantées (6 et 3 microns) déposées sur des draps circulaires permet d'obtenir l'épaisseur finale désirée (entre 100 et 200 μm pour la plupart des alliages, entre 300 et 500 μm pour les QC) et une surface de haute qualité.

3. Découpe par électro-érosion

La forme finale des échantillons (en pointe ou à fond plat, Fig. 4.1) est obtenue en utilisant un appareil de découpage par électro-érosion (MR "Metal Research Limited", type SERVOMET). Cette technique est lente (quelques heures) mais permet d'effectuer une découpe très précise. De plus, elle introduit moins de contraintes dans l'échantillon qu'un procédé mécanique.

4. Polissage électrolytique

La dernière étape de préparation est le polissage électrolytique. Pour des raisons de fragilité, nous n'avons pas pu appliquer cette opération aux quasicristaux. Ils sont donc restés "bruts" de polissage mécanique. En revanche, tous les autres échantillons ont subi ce traitement. L'électro-polissage permet d'éliminer les tensions internes ainsi que les aspérités superficielles (planage). En effet, la présence de rugosités de surface engendrerait des contrastes "parasites" en radiographie X, et donc une moins bonne qualité d'images. Dans certaines conditions, il est possible de former par passivation un film d'oxyde mince et brillant (brillantage). La couche d'oxyde ainsi formé présente la particularité d'augmenter considérablement la résistance à la corrosion. Contrairement à la couche d'oxyde naturelle qui possède une structure cristalline, elle possède une structure amorphe et ne produit donc pas de réflexion parasite sur un diagramme de diffraction ou une topographie.

Les échantillons mis en forme sont ensuite intégrés dans des creusets à parois non-rigides afin de minimiser les contraintes mécaniques. Les creusets sont constitués (Fig. 4.2) :

- d'une entretoise en papier graphite (Papyex) dans laquelle a été préalablement découpée la forme des échantillons. Son épaisseur est sensiblement égale à celle de l'échantillon.
- de deux parois souples en papier graphite (épaisseur = 200 μm)
- de deux diaphragmes en molybdène.

Ces éléments sont maintenus ensembles par deux pinces en molybdène. Une fois as-

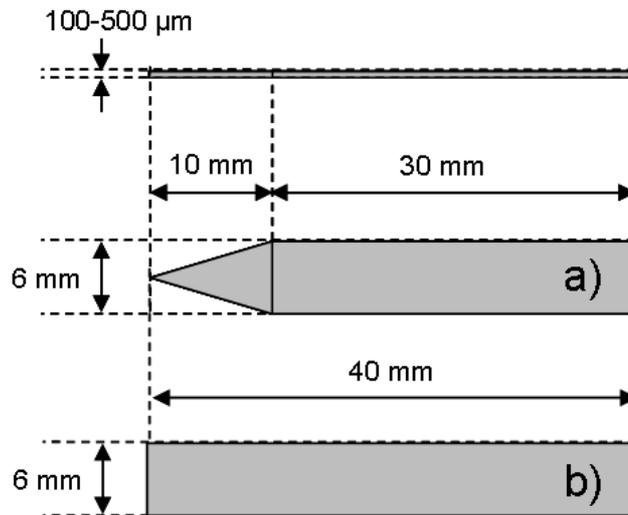


FIG. 4.1 – Dimensions des échantillons après découpe à la scie à électroérosion : a) échantillon en pointe, b) échantillon à fond plat.

semblé, le creuset est vissé sur un pied en molybdène qui se fixe sur un socle à l'intérieur de l'enceinte ultravide du dispositif expérimental.

Dans le cas des échantillons AlPdMn, les parois du papier graphite - côté échantillon - sont préalablement recouvertes de nitrure de bore (*BN coating*) afin de minimiser toute adhérence entre l'échantillon et les parois du creuset. Suite à cette modification, une nette amélioration de la qualité cristalline des grains QC a effectivement été observée en topographie X.

4.1.3 Mesure du gradient thermique au niveau de l'échantillon

Un paramètre essentiel en solidification dirigée est le gradient thermique au niveau de l'échantillon. Nous avons donc décidé de placer des thermocouples à l'intérieur même des creusets contenant l'échantillon (Fig. 4.3). Les creusets ont été légèrement modifiés. Deux thermocouples de type K, distants de 20 mm, ont été insérés sur chaque creuset entre les diaphragmes en molybdène. Ces thermocouples permettent éventuellement de réaliser une régulation thermique au niveau de l'échantillon pendant la solidification.

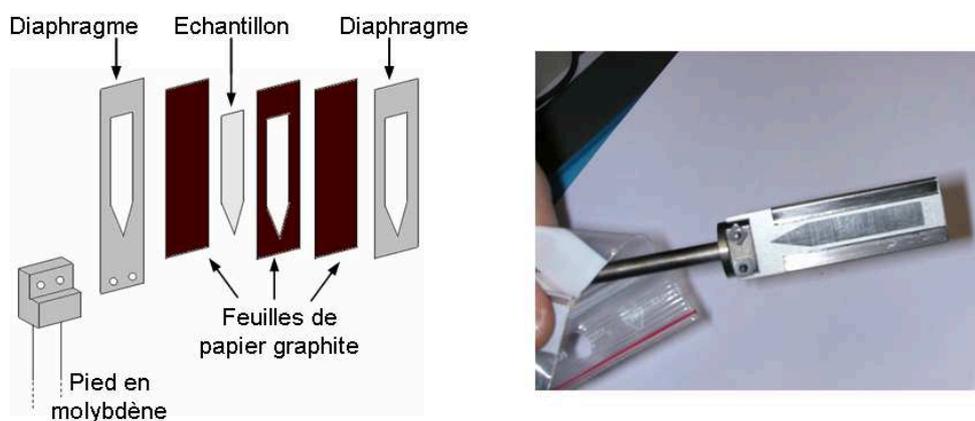


FIG. 4.2 – Schéma et photographie du creuset

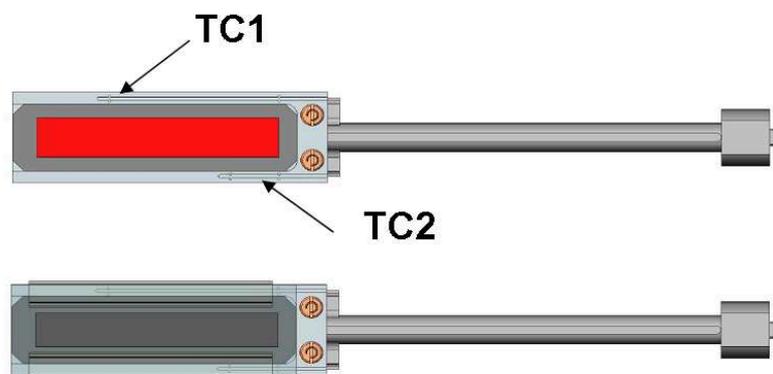


FIG. 4.3 – Deux thermocouples (type K, diamètre 0.6 mm) distants de 2 cm sont montés sur chaque creuset.

4.2 Dispositif expérimental de solidification

4.2.1 Four Bridgman

Un dispositif expérimental a été conçu à l'ESRF en collaboration avec le CRM-CN (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 inséré dans une enceinte ultravide (Fig. 4.4).

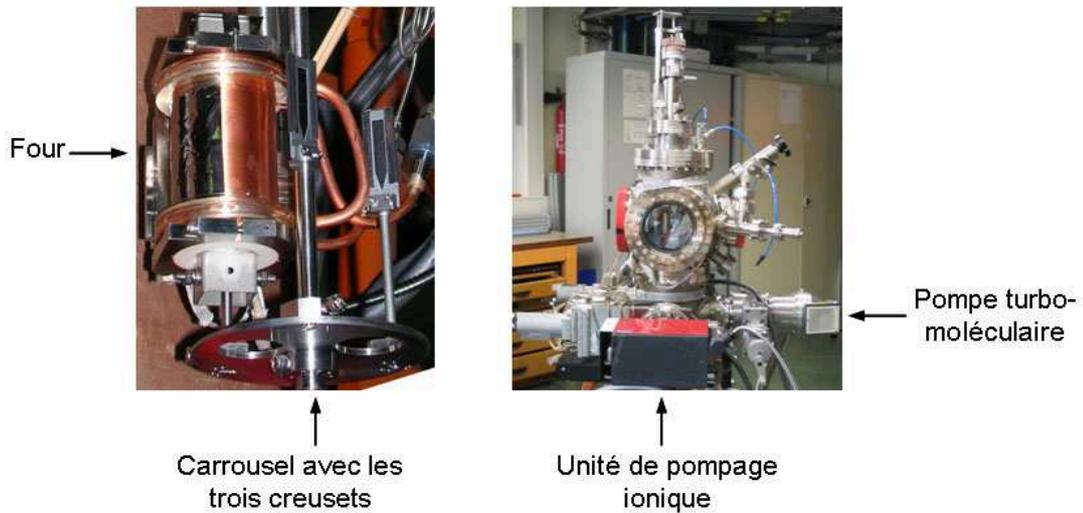


FIG. 4.4 – Photographies du four avec le carrousel (à gauche) et de l'enceinte ultra-vide (à droite)

Le four est composé de deux éléments chauffants (deux résistances en carbone insérées dans du nitrure de bore). Ces éléments sont contrôlés indépendamment.

La température est un paramètre physique très délicat à mesurer. Le contrôle de la thermique du four était un problème majeur au début de ma thèse (non reproductibilité des mesures de température). Pour cette raison, nous avons remplacés les deux thermocouples placés (initialement de type K) par deux thermocouples de type S mieux adaptés aux gammes de températures utilisées, en particulier pour les quasi-cristaux. Ces thermocouples sont placés en contact avec les résistances (un pour la résistance du haut et un pour celle du bas, Fig. 4.5a) et un régulateur *Eurotherm 2704* possédant deux modules de régulation indépendants. Il est ainsi possible d'appliquer un gradient de

température G entre les deux éléments chauffants (Fig. 4.5b). Dans la partie supérieure du four, l'échantillon est liquide, dans la partie inférieure, il est solide.

Pour certaines expériences (croissance isotherme), il est préférable de réaliser la régulation thermique en utilisant les thermocouples placés au niveau de l'échantillon.

Des fenêtres aménagées sur les parois du four et sur celles de l'enceinte ultra-vide permettent le passage du faisceau incident (correspond à l'axe x dans notre convention) et des faisceaux transmis et/ou diffractés. Les fenêtres de l'enceinte sont en aluminium poli pour éviter toute image de phase parasite. La fenêtre de l'enceinte côté sortie est plus large que celle côté entrée, afin de préserver la sortie d'un maximum de faisceaux diffractés par le cristal.

Un carrousel permettant de stocker trois échantillons est situé à proximité du four à l'intérieur de l'enceinte ultravide (Fig. 4.5c et d). Le carrousel (avec les creusets) 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 vertical de l'échantillon à l'intérieur du four (vitesse de tirage : V_p).

Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à palette (2 vitesses) et de deux pompes turbomoléculaires. Alternativement, il est possible d'utiliser deux unités de pompage ionique (seules) si on veut limiter au maximum les vibrations du dispositif expérimental. L'enceinte UHV est posée sur un diffractomètre. Les fenêtres de l'enceinte et du four sont alignées avec le faisceau de rayons X.

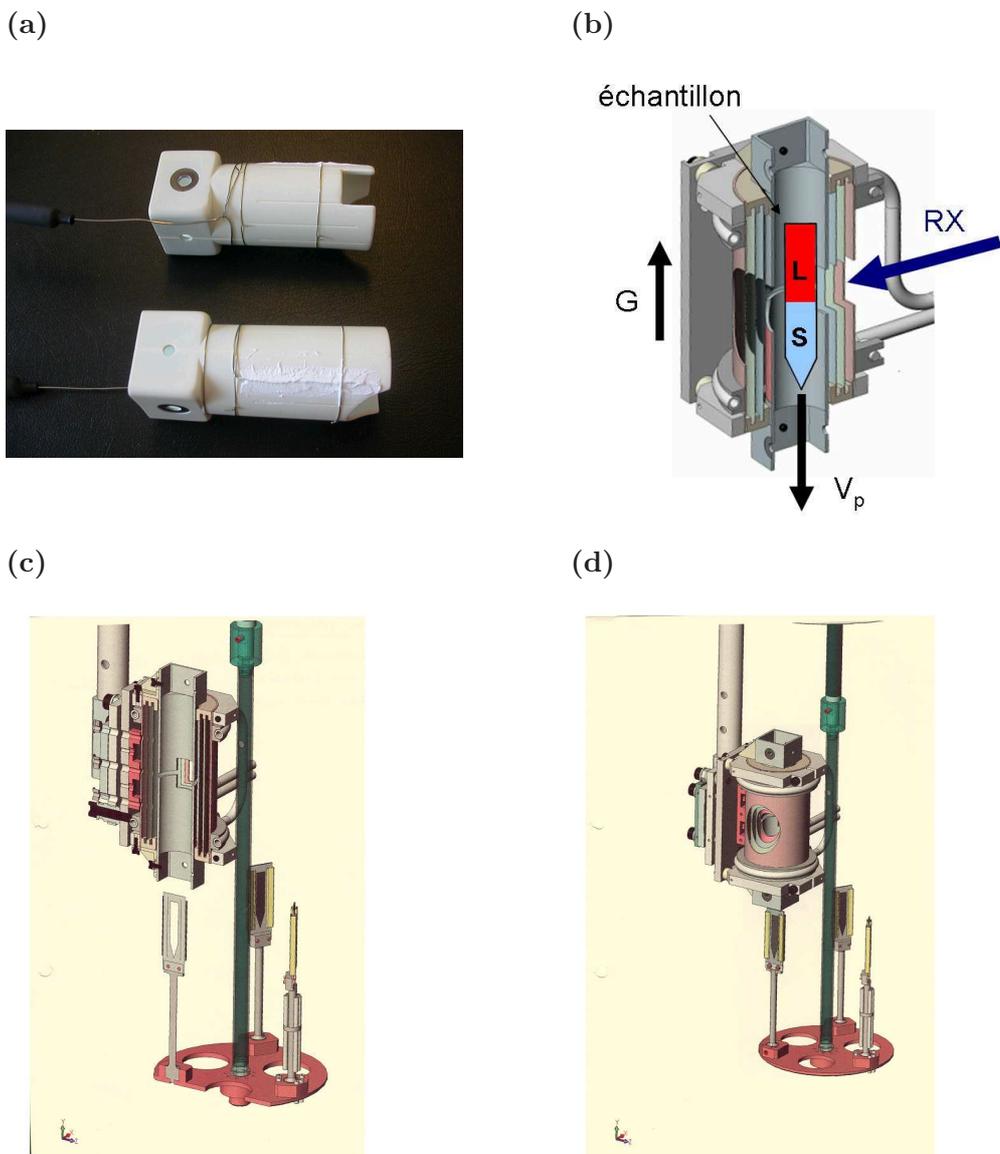


FIG. 4.5 – (a) Photographie des éléments chauffants (deux résistances en carbone enrobées de nitrure de bore) sur lesquels ont été fixés des thermocouples de type K, remplacés par la suite par des thermocouples de type S - car mieux adaptés à la gamme de température utilisée. (b) Schéma du four de type Bridgman (G : gradient thermique, V_p : vitesse de tirage). (c) et (d) Schémas du four et du carrousel avec les échantillons.

4.2.2 Les différents types de solidification

Dans le cadre de mes travaux, nous avons utilisé principalement trois types de solidification :

– **La solidification par tirage**

Ce mode de solidification est réalisé à gradient thermique G constant. L'échantillon est tiré de la zone supérieure (chaude) du four vers la zone inférieure (froide) à une vitesse de tirage V_p réglée par un fréquencemètre. La vitesse de croissance V_g est imposée par la vitesse de tirage V_p indépendamment du gradient thermique G .

– **La solidification par diminution de gradient ou solidification par refroidissement contrôlé**

Un refroidissement constant R (K/min) est imposé à la zone chaude du four, alors que la zone froide est maintenue à puissance constante. Le gradient thermique initial imposé entre la partie supérieure du four (zone chaude) et la partie inférieure (zone froide) a donc tendance à diminuer. Etant donné la relation : $R = G(t) \times V(t)$, une diminution du gradient thermique G se traduit par une augmentation de la vitesse de croissance V .

– **La solidification par déplacement d'isothermes**

Un refroidissement constant R (K/min) est imposé simultanément à la zone chaude et à la zone froide du four. On a donc un déplacement des isothermes à gradient thermique constant.

Pour ces deux derniers modes de solidification (refroidissement contrôlé et déplacement d'isothermes), l'échantillon reste immobile à l'intérieur du four. Ceci présente un avantage majeur pour le traitement d'images réalisé par la suite (cf § 5.1.2).

Chapitre 5

Dispositif expérimental d'imagerie

Deux configurations du dispositif expérimental d'imagerie X ont été utilisées pour l'observation *in situ* des phénomènes dynamiques pendant les expériences de solidification dirigée.

- La première configuration permet des observations de haute qualité en radiographie X avec un champ de vue optimal : $15mm \times 15mm$. Elle requiert un faisceau incident monochromatique.
- La deuxième configuration permet d'utiliser alternativement radiographie X et topographie X. La combinaison des informations apportées par ces deux techniques d'imagerie permet une meilleure compréhension des phénomènes de solidification, la topographie apportant des informations complémentaires (orientation cristallographique, évolution de la qualité cristalline de la microstructure... au cours de la solidification).

5.1 Radiographie X

5.1.1 Dipositif de radiographie X

Dans cette configuration, l'échantillon est illuminé par un faisceau monochromatique. Le choix de l'énergie du faisceau dépend de la composition et de l'épaisseur de l'échantillon. Il résulte d'un compromis entre transmission et contraste (§ 2.2.1). Une caméra placée derrière l'enceinte ultravide - côté sortie du faisceau - permet l'enregistrement des images correspondant au signal transmis (Fig. 5.1).

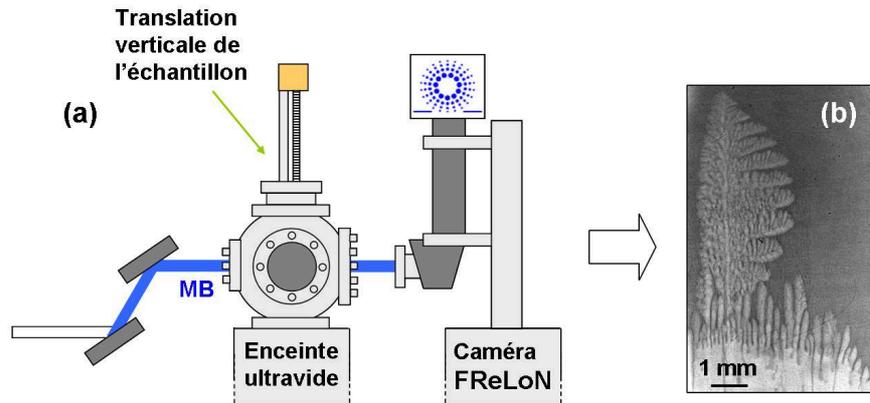


FIG. 5.1 – (a) Schéma du dispositif expérimental simple en mode radiographie. MB signifie Monochromatic Beam (faisceau monochromatique). (b) Exemple de radiographie enregistrée au cours de la solidification d'un alliage Al-3.5wt%Ni ($V_p = 1\mu m$) avec une énergie de 13.5 keV

La caméra FReLoN

Le détecteur utilisé en radiographie est une caméra CCD (Charge-Coupled Device) développée à l'ESRF : la caméra FReLoN (Fast Read out Low Noise) [52]. Cette caméra, caractérisée par une dynamique sur 14 bits et un capteur 2048*2048 pixels, permet une acquisition rapide pour les études par imagerie aux RX (Fig. 5.4).

L'optique choisie détermine la taille de pixel sur l'image. Un scintillateur assure la conversion des photons X en lumière visible. Pour l'optique 7.46 microns - l'optique la plus souvent utilisée - le scintillateur est en Oxyde de Gadolinium (Gadox).

Résolution spatiale et résolution temporelle en radiographie

La résolution spatiale et le champ d'observation du détecteur sont déterminés par le choix de l'optique. Choisir une optique revient à faire un compromis entre champ d'investigation et résolution spatiale. Afin d'obtenir le champ d'observation le plus grand possible, $15mm \times 15mm$, nous avons opté pour une optique correspondant à une taille de pixel de $7.46 \mu m$ soit une résolution spatiale d'environ $15 \mu m$.

Récemment, nous avons testé une optique correspondant à une taille de pixel de $2.8 \mu m$ afin de travailler avec une meilleure résolution dans un champ d'observation de 6 mm par 6 mm. Dans cette configuration, nous devons utiliser un onduleur, afin d'augmenter le flux de photons. Néanmoins, les onduleurs disponibles actuellement sur ID19 sont

mal adaptés à la gamme d'énergies recherchées (13-20 keV).

Les images enregistrées ne permettent pas - à ce jour - d'étudier la dynamique du processus de solidification. L'installation d'un nouvel onduleur (énergie de travail optimale 17.6 keV) et l'amélioration de l'efficacité du scintillateur (actuellement : YAG - Yttrium Aluminium Garnet - 100 μm) devraient permettre de résoudre ce problème.

La résolution temporelle est donnée par le temps d'exposition des images. Le choix du temps d'exposition est le résultat d'un compromis entre qualité des images et dynamique des phénomènes observés. Plus le temps d'exposition sera long, meilleure sera la qualité des images (augmentation du rapport signal sur bruit), jusqu'à saturation. Cependant, dans notre cas, le caractère dynamique des phénomènes observés (modification des microstructures de solidification) est le facteur limitant. Le temps d'exposition doit rester inférieur au temps caractéristique d'évolution de la microstructure de solidification pour conserver la netteté des images. Des temps de pose compris entre 1 et 5 secondes ont été utilisés suivant les alliages et les microstructures étudiées.

Bilan : Résolutions (spatiale et temporelle) et champ de vue du dispositif expérimental d'imagerie - configuration simple

Taille de pixel	Scintillateur	Résolution spatiale	Résolution temporelle	Champ d'observation
7.46 μm	Gadox	15 μm	1 - 5 s	15 mm \times 15 mm
2.8 μm	YAG - 100 μm	6 μm	5 - 20 s	6 mm \times 6 mm

TAB. 5.1 – Résolutions (spatiale et temporelle) et champ de vue en radiographie en fonction de l'optique choisie.

5.1.2 Traitement d'image en radiographie

Au cours de ma thèse, plusieurs types de traitement d'image ont été développés suivant les caractéristiques de l'alliage.

Cas des alliages à fort contraste (Al-Ni)

Le traitement d'image classique utilisé en imagerie X consiste à effectuer l'opération suivante :

$$Im_{fin} = \frac{Im_{raw} - Dark}{Bright - Dark} \quad (5.1)$$

où Im_{fin} désigne l'image finale obtenue après traitement d'image, Im_{raw} l'image initiale (brute) à laquelle on applique le traitement d'image, $Dark$ une image enregistrée sans faisceau et $Bright$ une image enregistrée avec faisceau mais sans échantillon. Les quatre images doivent avoir les mêmes dimensions et les même temps d'exposition.

L'image $Dark$ permet de corriger les défauts de l'optique (dérive thermique de la caméra par exemple).

L'image $Bright$ permet de corriger les modulations spatiales (inhomogénéité du faisceau en raison de l'harmonique) / temporelles (variation de l'intensité au cours du temps) du faisceau X.

Afin de corriger au mieux l'évolution de l'optique et du faisceau, il faudrait - en théorie - réaliser une image $Dark$ et une image $Bright$ immédiatement après chaque nouvelle acquisition d'une image de l'échantillon. Dans notre cas, étant donné les conditions expérimentales (stabilisation thermique de l'échantillon dans le four + ultra vide), il est impossible de retirer l'échantillon du champ de vue pendant une expérience. On ne peut donc pas réaliser une image $Bright$ après chaque radiographie.

Cependant, pour les expériences de solidification par tirage, on peut enregistrer une image $Bright$ à la fin de la solidification et appliquer le traitement décrit ci-dessus.

Cas des alliages à faible contraste (Al-Cu dilué)

Un traitement d'image alternatif consiste à diviser l'image brute Im_{raw} par une image de référence Im_{ref} (Eq. 5.2). Les deux images sont enregistrées (avec le même temps d'acquisition) lors de la même expérience à des instants différents. Elles doivent avoir les mêmes dimensions. L'image de référence est enregistrée en début d'expérience, après la phase de stabilisation (préparation de l'état initial) et avant le début de la solidification. La région de l'échantillon dans le champ de vue est en grande partie liquide (interface positionnée en bas du champ de vue).

$$Im_{fin} = \frac{Im_{raw}}{Im_{ref}} \quad (5.2)$$

La division permet de corriger :

- les inhomogénéités spatiales du faisceau (flux plus intense au niveau de l'harmonique)

- les défauts présents au niveau des cristaux du monochromateur (poussières, rayures) et au niveau du creuset (rugosité, trou...).

Elle met en évidence l'évolution de la microstructure entre l'état initial et l'état considéré. La zone grise en bas de l'échantillon correspond à la partie non fondue de l'échantillon qui a peu évolué entre les deux images. La zone blanche correspond à la partie solidifiée, riche en Al. Dans la phase liquide, on peut observer l'enrichissement en soluté (ici, Cu) principalement en avant de l'interface S-L (zone plus sombre).

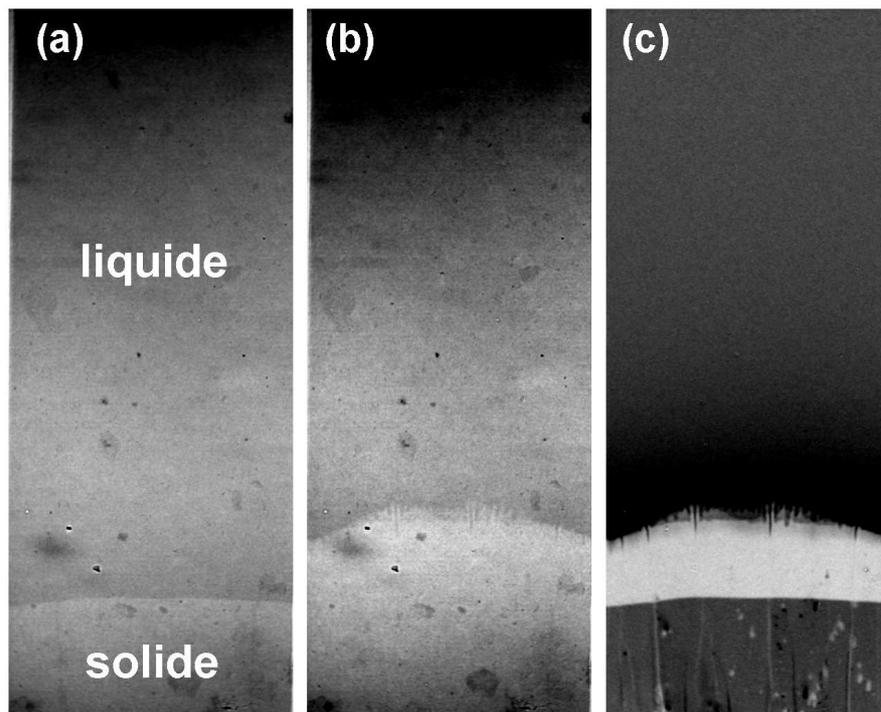


FIG. 5.2 – Images obtenues par radiographie X : (a) Image de référence ($t = t_0$); (b) Image avant traitement d'image ($t = t_0 + 1917s$). (c) Image obtenue par division de l'image (b) ($t = t_0 + 1917s$) par l'image (a) (à $t = t_0$). Dimension des images ≈ 4.9 mm x 12.3 mm; temps d'exposition = 2.5s.

Cas des alliages à contraste presque nul (Al-Si)

Dans le cas des alliages à très faible contraste (par exemple Al-7.0wt%Si), un troisième type de traitement d'image peut être appliqué. Ce traitement d'image consiste à diviser

l'image brute par une image antérieure. L' intervalle de temps Δt séparant l'acquisition des deux images est choisi en fonction du temps caractéristique d'évolution de la microstructure.

$$Im_{fin} = \frac{Im(t)}{Im(t - \Delta t)} \quad (5.3)$$

Un intervalle de temps trop court ne révèle aucune modification de la microstructure. Un intervalle trop long donne des images floues (Fig. 5.3). Les zones grises correspondent aux régions de l'échantillon (solide ou liquide) qui n'ont pas évoluées entre l'image considérée Im_{raw} et l'image de référence Im_{ref} . Les zones sombres traduisent une transformation liquide \triangleright solide, les zones claires une transformation solide \triangleright liquide.

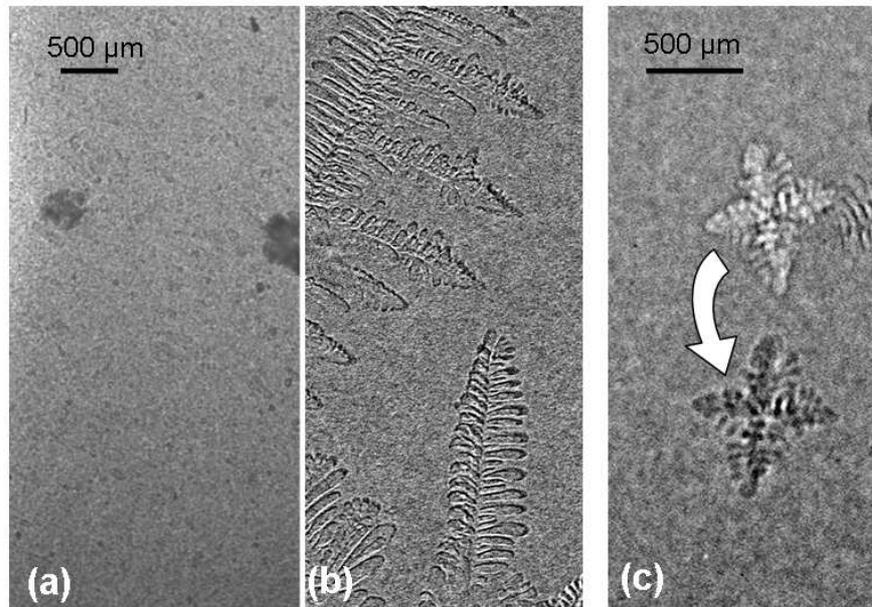


FIG. 5.3 – Radiographies enregistrées pendant la solidification par refroidissement contrôlé ($R = 1.0 \text{ K/min}$) d'un alliage Al-7.0wt%Si (a) avant traitement d'image, (b) après traitement d'image. Le traitement d'image permet de visualiser la microstructure dendritique, non visible sur l'image brute (a). (c) Sédimentation d'un grain dendritique révélée par le traitement d'image pendant la croissance d'un alliage Al-7.0wt%Si. L'image claire indique la position initiale du grain, l'image sombre la position actuelle du grain.

5.2 Combinaison radiographie/topographie X [8]

La deuxième configuration expérimentale permet la combinaison de deux techniques d'imagerie X : la radiographie et la topographie. Cette configuration est caractérisé par l'utilisation d'un faisceau incident polychromatique.

Faisceau blanc et charge thermique

L'utilisation d'un faisceau initial polychromatique (faisceau blanc ou "White Beam" WB) permet de collecter plusieurs réflexions (topographies) pour un même cristal et donc d'obtenir plus d'informations mais elle pose un problème de charge thermique. Il est possible de diminuer cette charge thermique en utilisant un dispositif appelé "chopper". Ce dispositif est constitué de deux disques partiellement évidés. L'ajustement de leur position respective permet de couper partiellement (0 - 50%) le faisceau incident. Cependant, la charge thermique demeure non négligeable. Des mesures tests effectuées au cours de nos campagnes d'expériences ont montré - en mode uniforme ($I \approx 200$ mA) avec un chopper à 15% - des variations de 6 à 10 degrés sur les thermocouples placés au niveau de l'échantillon lors de l'arrêt du faisceau. Ces variations thermiques induisent la solidification ou la fusion non contrôlée de l'échantillon. Pour éviter toute perturbation thermique au niveau de l'échantillon, il est donc indispensable de travailler avec une illumination permanente de l'échantillon.

Dans cette configuration expérimentale, une roue est placée derrière l'enceinte ultra-vide (Fig. 5.4, 5.5 et 5.8). Cette roue présente huit fenêtres : sept d'entre elles permettent le stockage de films photographiques pour la topographie, la dernière fenêtre (ouverte) permet le passage du faisceau direct (transmis) pour la radiographie. Par simple rotation de la roue, il est donc possible de passer d'un mode d'imagerie à l'autre. Cette permutation est relativement rapide (quelques secondes) comparée à la dynamique de la plupart des phénomènes observés pendant les expériences de solidification. Elle s'avère cependant un facteur limitant dans l'étude de certains phénomènes très rapides et imprévisibles comme la nucléation et les premiers stades de croissance de grains.

5.2.1 Observation combinée : mode radiographie

En mode radiographie, la roue est positionnée de façon à placer la fenêtre ouverte dans la trajectoire du faisceau direct (Fig. 5.5).

La Fig. 5.6 récapitule le chemin suivi par les RX en mode radiographie. Le détecteur utilisé en radiographie dans la configuration combinée est le même que celui utilisée en radiographie dans la configuration simple : la caméra FReLoN (§ 5.1.1).

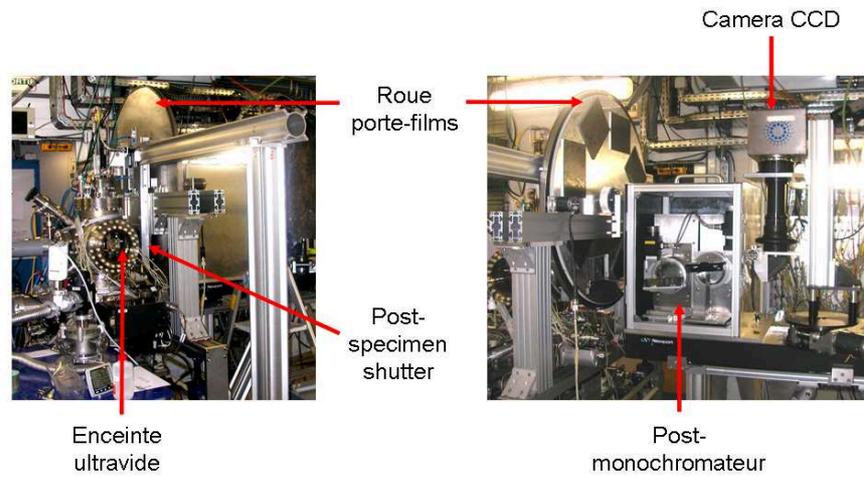


FIG. 5.4 – Photographies du dispositif expérimental de solidification et du dispositif expérimental d'imagerie

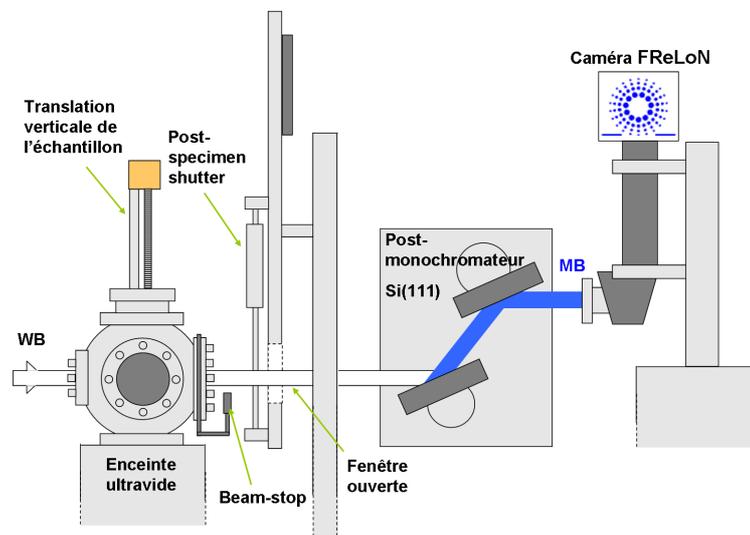


FIG. 5.5 – Schéma du dispositif expérimental combiné en mode radiographie. WB signifie White Beam (faisceau blanc). MB signifie Monochromatic Beam (faisceau monochromatique).

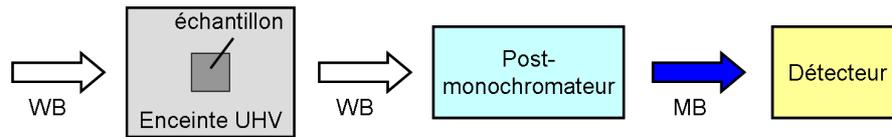


FIG. 5.6 – Chemin parcouru par les RX de la source au détecteur. WB signifie White Beam (faisceau blanc). MB signifie Monochromatic Beam (faisceau monochromatique).

Le post-monochromateur

Afin de protéger le détecteur et d'obtenir un contraste optimal, il est indispensable de monochromatiser le faisceau transmis. Un monochromateur, constitué de deux cristaux Si(111) (Fig. 5.4 et 5.7), est placé après l'échantillon. La distance d_x entre les deux cristaux est fixe. L'énergie permettant d'optimiser contraste et transmission est déterminée pour chaque échantillon (§ 2.2.1). Les valeurs de l'angle d'inclinaison θ des cristaux et de la hauteur h entre les deux cristaux calculées pour les énergies choisies sont récapitulées dans le Tab. 5.2.

Echantillon	Energie (keV)	θ	h (mm)
Al-Ni	13.5	8.393°	55.8
Al-Si, Al-Cu	17.5	6.475°	42.5
Al-Pd-Mn	24.0	4.721°	30.8

TAB. 5.2 – Valeurs des angles θ et hauteurs h pour les différentes énergies utilisées. Le calcul a été effectué en utilisant la loi de Bragg (distance inter-réticulaire $d_{111} = 3.138\text{\AA}$ pour le Si) et $d_x = 185\text{mm}$ (Fig. 5.7).

La taille maximale du faisceau délivré à la station expérimentale ID19 est $45\text{mm} \times 15\text{mm}$ (voir § 2.1.3). Dans notre dispositif, la hauteur de faisceau utilisée est, dans cette configuration, limitée par la longueur des cristaux du post-monochromateur. Pour des angles d'inclinaison très faibles (comme dans le cas du QC avec $\theta = 4.721^\circ$ et $E=24.0\text{ keV}$), on obtient une hauteur maximale de 10 mm, ce qui reste acceptable.

5.2.2 Observation combinée : mode topographie

En mode topographie, la roue est positionnée de façon à placer un film dans la trajectoire du faisceau direct (Fig. 5.8).

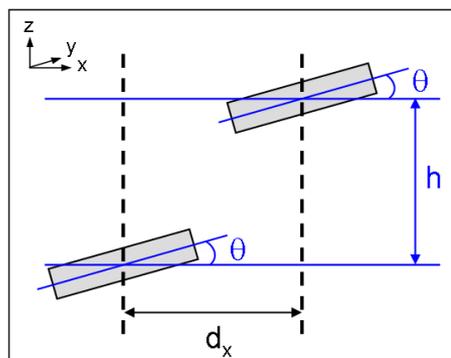


FIG. 5.7 – Schéma du post-monochromateur. L'angle d'inclinaison des deux cristaux Si(111) est noté θ . La hauteur entre les deux cristaux est noté h . La distance entre les deux cristaux projetée sur un axe x parallèle à la direction du faisceau est notée d_x . Cette distance est fixe

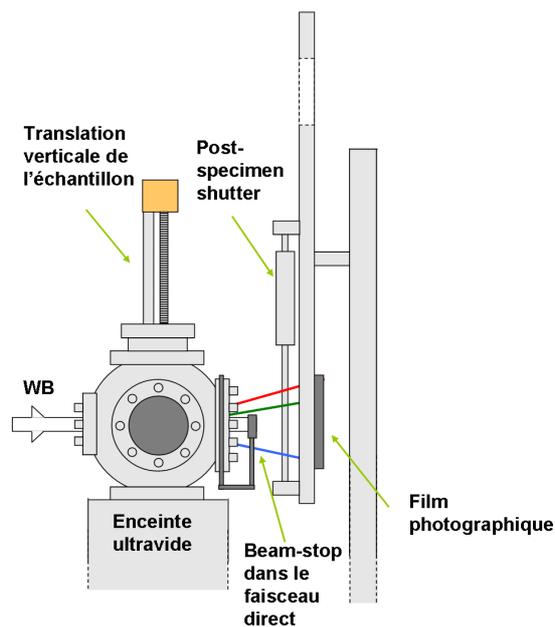


FIG. 5.8 – Schéma du dispositif expérimental combiné en mode topographie. WB signifie White Beam (faisceau blanc).

Résolution spatiale et résolution temporelle en topographie

L'utilisation de films photographiques (Fig. 5.9) permet d'avoir à la fois un grand champ d'investigation $17.8 \text{ cm} \times 12.8 \text{ cm}$ et une bonne résolution spatiale : $1 \mu\text{m}$ pour les films haute résolution (HR) et $5 \mu\text{m}$ pour les films à résolution standard (SR). On peut souligner que - dans notre convention - le contraste en topographie est inversé par rapport à celui adopté en radiographie. Plus le cristal diffracte, plus la réflexion sera sombre (convention habituelle en topographie).

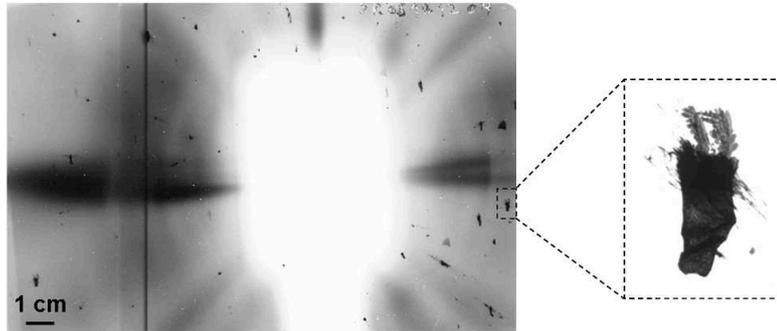


FIG. 5.9 – Exemple d'un film enregistré lors de la solidification d'un alliage Al-3.5wt%Ni montrant la croissance dendritique d'un grain.

Afin d'illuminer en permanence l'échantillon (charge thermique), le contrôle du temps d'exposition est assuré par un "post-specimen shutter" situé après l'enceinte UHV et avant la roue (Fig. 5.4 et 5.8). Les temps d'exposition utilisés lors de nos campagnes d'expériences sont de l'ordre de la seconde. Un "beam-stop", fixé sur la fenêtre de l'enceinte UHV - côté sortie, permet d'absorber le faisceau direct (visible sur la Fig. 5.9). Sans cette précaution, le faisceau direct, beaucoup plus intense que les faisceaux diffractés, provoquerait une surexposition (noircissement) des films. Le beam-stop est évidemment déplacé hors du faisceau transmis quand le dispositif est utilisé en mode radiographie.

La topographie aux RX en faisceau polychromatique (voir § 2.3) permet d'enregistrer, en une seule exposition, plusieurs taches de diffraction, apportant des informations complémentaires (Fig. 5.10). La distance échantillon-détecteur (film) est donc un paramètre crucial en topographie. Plus on réussira à minimiser cette distance, plus on collectera de réflexions sur le film. Dans notre cas, étant donnée la taille de l'enceinte ultra-vide, la distance D_{topo} minimale accessible est de l'ordre d'une vingtaine de cm.

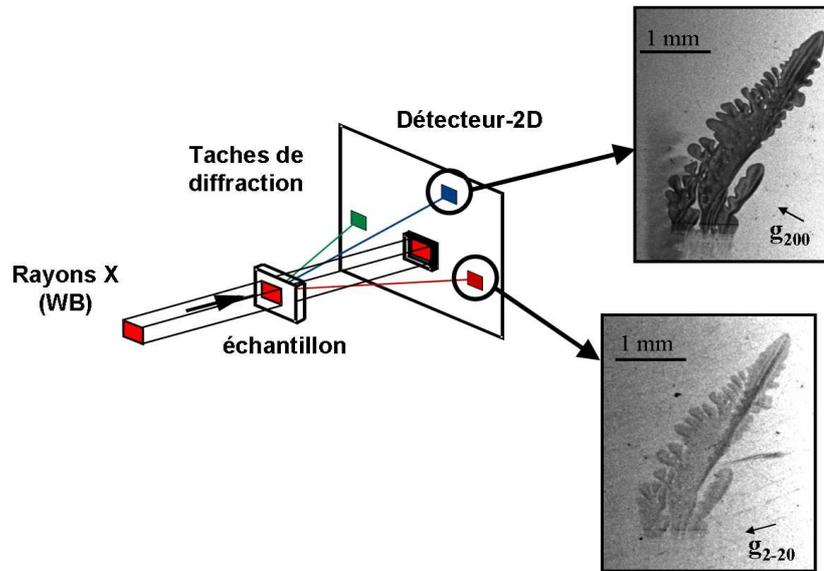


FIG. 5.10 – Croissance d'un alliage Al-7.0wt%Si. Les deux taches de diffraction (réflexions 200 et $\bar{2}20$) montrent des contrastes différents et apportent donc des informations complémentaires.

Grace à cette technique, il est possible de déterminer l'orientation un cristal *a priori* inconnue. Il est aussi possible de caractériser (quantifier) des distorsions de la microstructure (rotation, bending) et de déterminer la présence ou non de défauts : dislocations, sous-joints de grain, macles.

5.2.3 Complémentarité des deux techniques d'imagerie

La Fig. 5.11 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 clairement visible.

D'un point de vue théorique

La **radiographie** permet la visualisation sans déformation et en temps réel de la forme de la microstructure en cours de développement.

La **topographie** donne des renseignements sur la qualité cristalline et les défauts présents au sein de la microstructure de solidification. L'image obtenue en topographie peut être distordue, le plus souvent suivant la direction de diffraction.

D'un point de vue pratique

En topographie, seule la phase cristalline solidifiée diffracte : le liquide n'est donc pas visible. Sur la radiographie, on peut observer la nucléation d'un grain en avant d'une microstructure colonnaire. Ce grain n'est pas visible sur l'image topographique. En effet, ce grain présente une orientation cristallographique différente de celle de la microstructure colonnaire et diffracte pour un autre angle. Suite à la nucléation de ce grain, la croissance de la microstructure colonnaire est stoppée. Les franges d'interférence visibles au niveau des branches (sur l'image obtenue en topographie) témoignent de la haute qualité cristalline de la microstructure. Le contraste noir au bas de l'image révèle une forte distorsion à ce niveau.

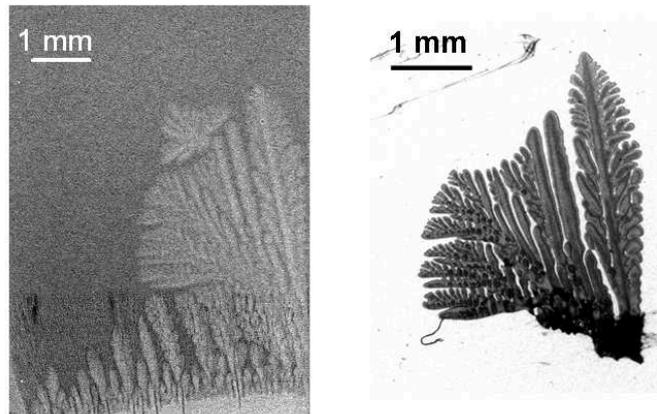


FIG. 5.11 – Images obtenues par radiographie (à gauche) et topographie (à droite) pendant la solidification de l'alliage Al-3.5wt%Ni.

Bilan : Résolutions (spatiale et temporelle) et champ de vue du dispositif expérimental d'imagerie - configuration combinée

Mode d'imagerie	Résolution spatiale	Résolution temporelle	Champ d'observation
Radiographie	15 μm	1 - 5 s	15 mm \times 15 (10) mm
Topographie	1 - 5 μm	0.5 - 2 s	17.8 cm \times 12.8 cm

TAB. 5.3 – Résolutions (spatiale et temporelle) et champ de vue en radiographie et en topographie

Troisième partie

Résultats et discussion : Alliages
à croissance rugueuse

Chapitre 6

Analyse in situ et en temps réel du processus de TGZM

Il a été clairement démontré [10, 53, 54], que la phase de stabilisation thermique après la fusion de l'échantillon est primordiale pour le bon déroulement des expériences de solidification. En effet, c'est durant cette phase que l'état initial de l'échantillon (morphologie de l'interface, ségrégation de soluté dans le bain fondu) se prépare.

L'évolution de la microstructure pendant la phase de stabilisation est liée au processus de TGZM (*Temperature Gradient Zone Melting*), mis en évidence par Pfann [55] en 1955, révélé par des analyses postmortem en 2003 [53] et récemment (2006) observé directement par radiographie X synchrotron [54].

Après un bref rappel sur l'origine du TGZM, nous analyserons les effets induits par le TGZM pendant les phases de fusion et stabilisation. Une seconde partie portera sur l'influence du TGZM au cours du mûrissement de la microstructure dendritique.

6.1 Rappel sur le processus de TGZM

Le processus de TGZM (*Temperature Gradient Zone Melting*) a été mis en évidence par Pfann [55]. Pour expliquer ce mécanisme, considérons le cas simple d'une goutte liquide incluse dans une matrice solide d'un alliage, le tout soumis à un gradient de température (Fig. 6.1).

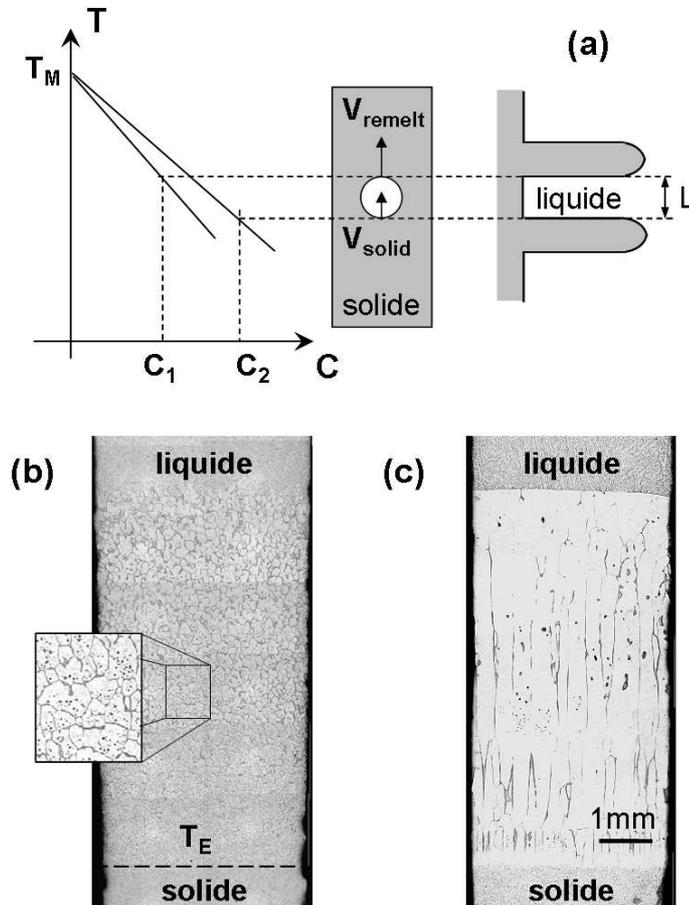


FIG. 6.1 – (a) Représentation schématique de l'effet du processus de TGZM (Temperature Gradient Zone Melting) sur une goutte de liquide insérée dans une matrice solide et sur un canal de liquide situé entre deux bras secondaires d'une dendrite. (b) et (c) Sections longitudinales d'un échantillon Al-1.5wt%Ni montrant la microstructure de la zone pâteuse juste après la fusion (b) et après 7 heures de stabilisation thermique (c) [53]. Sur l'image (c), la plupart des inclusions de liquide ont disparu. Quelques canaux verticaux sont visibles. Ce changement prononcé de microstructure est dû au processus de TGZM [56].

Cette étude est réalisée en considérant un équilibre thermodynamique local. Les parties opposées (chaude et froide) de cette goutte se trouvent à des températures et à des concentrations différentes (C_1 et C_2). Par conséquent, un flux de diffusion du soluté s'établit du bas vers le haut à l'intérieur du liquide. La concentration de la partie froide (resp. chaude) de la goutte C_2 décroît (resp. croît) et donc sa température d'équilibre croît (resp. décroît). On a ainsi simultanément : un phénomène de **solidification** de la partie froide du liquide et un processus de **fusion** de la partie chaude. Par ce mécanisme, la goutte migre vers les régions les plus chaudes. Ce phénomène a notamment été étudié en détail par Nguyen-Thi et al. [53] mais par des analyses *postmortem*. Les coupes longitudinales (Fig. 6.1b et c) soulignent l'évolution de la microstructure de la zone pâteuse due au phénomène de TGZM.

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 [57]. En négligeant la diffusion dans le solide et les phénomènes de thermo-transport, l'expression de la vitesse moyenne de migration s'écrit [57] :

$$V_{mig} = \frac{-G_d D_L}{m C_L^* (1 - k)} \quad (6.1)$$

avec G_d le gradient du liquide dans la goutte/canal, D_L le coefficient de diffusion de soluté dans le liquide, k le coefficient de partition, m la pente du liquidus (m est négatif quand $k < 1$) et C_L^* la composition du liquide à l'interface. Il est important de noter que le gradient de température à l'intérieur des gouttes dépend du milieu environnant. Il peut donc varier de G_L , le gradient thermique dans la phase liquide, à G_S , le gradient thermique dans la phase solide.

La relation entre G_S et G_L est la suivante [35] :

$$G_S = \frac{K_L}{K_S} G_L \quad (6.2)$$

avec K_L et K_S les conductivités thermiques de l'alliage dans le liquide et dans le solide. Typiquement (pour les métaux), $K_L/K_S = 0.5$ et l'équation 6.2 devient :

$$G_L = 2 \cdot G_S \quad (6.3)$$

Dans le cas de l'alliage Al-3.5wt%Ni, en prenant $C_L^* \approx C_E = 5.7wt\%$, $G_d \approx 15$ K/cm, $D_L \approx 2.2 \times 10^{-5}$ cm²/s, $m = -3.51$ K/wt% et $(1-k) \approx 1$, on obtient une vitesse de migration de l'ordre de 0.17 $\mu\text{m/s}$.

Par ce même mécanisme, Allen et Hunt [58] expliquent également le phénomène de dérive vers la pointe des branches secondaires des dendrites de succinonitrile observée expérimentalement. Ce mouvement résulterait à la fois de la solidification (côté froid) et de la refusion (côté chaud) du bras secondaire (Fig. 6.1a). Les expressions analytiques des vitesses de solidification aux interfaces solide-liquide - côté froid (Equation 6.4) et côté chaud (Equation 6.5) - du liquide pris entre deux bras secondaires s'écrivent [56, 58] :

$$V_{solidification} = \frac{-G_d D_L}{m C_L^* (1 - k)} \left(1 + \frac{V L}{2 D_L} \right) \quad (6.4)$$

et

$$V_{refusion} = \frac{-G_d D_L}{m C_L^* (1 - k)} \left(1 - \frac{V L}{2 D_L} \right) \quad (6.5)$$

avec V la vitesse de croissance, L la largeur du canal de liquide situé entre deux bras secondaires (Fig. 6.1a), G_d le gradient thermique dans le canal de liquide. La valeur de G_d dépend de la quantité relative des phases solide et liquide à proximité du canal liquide. On notera que la vitesse moyenne de migration du canal liquide est simplement égale à la vitesse de migration d'une goutte de liquide (Eq. 6.1) proposée par Tiller [57].

6.2 TGZM durant les phases de fusion et stabilisation

Le protocole de solidification pour obtenir l'interface solide-liquide initiale est identique pour tous les échantillons. Les étapes de ce protocole sont directement observées par radiographie X. 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. La durée de cette phase de stabilisation peut varier entre une et dix heures. Le but est d'obtenir des conditions thermiquement et chimiquement stables avant le début de la solidification. Fusion et stabilisation déterminent l'état initial à partir duquel débute la solidification et jouent donc un rôle critique sur le transitoire initial de solidification puis sur la microstructure de croissance. Par conséquent, il est essentiel d'analyser ces étapes préliminaires.

6.2.1 Etat initial avant la fusion

La caractérisation de l'état initial des échantillons a déjà été effectuée dans le cadre de la thèse de Y. Dabo pour un alliage Al-1.5wt%Ni [59]. Les conclusions de son étude

restent valables dans le cas des l'alliage Al-3.5wt%Ni et Al-7.0wt%Si. Le barreau initial est constitué d'une matrice d'aluminium contenant des inclusions ou précipités riches en soluté. L'origine de ces inclusions se trouve dans la phase d'élaboration des barreaux. Ils ont été obtenus par croissance équiaxe à partir du bain fondu qui donne une structure à grains fins. Dans le cas du système Al-Ni, la très faible solubilité du nickel dans l'aluminium est responsable d'un rejet quasiment complet du soluté (nickel) au cours de la solidification. Le soluté rejeté se concentre dans les joints de grain et entre les bras des dendrites avant de solidifier à une composition proche de l'eutectique, donnant naissance à des inclusions.

6.2.2 Fusion

Pendant la fusion, on observe l'apparition d'une zone pâteuse mi-solide mi-liquide (*Mushy Zone*), correspondant à l'intervalle de température situé entre la température du liquidus T_L et celle de l'eutectique T_E (Fig. 6.2 et 6.3). Cette zone pâteuse appuie sur les parois souples du creuset et l'échantillon s'épaissit. Pendant cette phase de fusion le processus de TGZM a déjà commencé, mais son effet est encore négligeable.

6.2.3 Stabilisation thermique

Le mécanisme de diffusion des inclusions liquides par TGZM prend toute son importance au cours de la phase de stabilisation. Les zones liquides se déplacent progressivement du bas vers le haut jusqu'à atteindre l'interface située à une température T , $T \leq T_L$, puis sont rejetées dans la phase liquide. Ainsi, la zone pâteuse se vide progressivement de ses inclusions riches en soluté et se transforme en une bande constituée de la phase α -Al (Fig. 6.2 et 6.3).

Une analyse du processus de TGZM a été réalisée *in situ* pendant la phase de stabilisation d'un alliage Al-3.5%wtNi. Pour cet alliage, étant donné le diagramme de phases, la zone pâteuse s'étend d'une température proche de la température eutectique $T_E = 640^\circ C$ à une température proche de la température du liquidus $T_L \approx 648^\circ C$. La longueur de la zone partiellement fondue peut-être estimée par $L_{MZ} = (T_L - T_E)/G_L$ (en début de tgzm) ou $L_{MZ} = (T_L - T_E)/G_S$ (en fin de TGZM) soit $3 \text{ mm} \ll L_{MZ} \ll 5 \text{ mm}$ en prenant $G_L = 30 \text{ K/cm}$ et $G_S = 15 \text{ K/cm}$ (valeurs typiques utilisées pour nos expériences). Dans le cas de l'alliage Al-3.5wt%Ni, il est possible d'observer en continu l'évolution de la zone pâteuse en radiographie, la caméra FReLoN (objectif 7.46) offrant un champ de vue maximal de $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ (cf § 5.1.1). Cette étude n'est en revanche pas réalisable avec l'alliage Al-7.0wt%Si, qui présente un intervalle de solidi-

fication beaucoup plus étendu ($T_L = 618^\circ C$ et $T_E = 577^\circ C$) et donc une longueur de zone pâteuse de l'ordre de $14 \text{ mm} \ll L_{MZ} \ll 27 \text{ mm}$ (en considérant les mêmes $G_L = 30 \text{ K/cm}$ et $G_S = 15 \text{ K/cm}$), supérieure aux dimensions du champ d'observation.

Le Fig. 6.2 montre une séquence d'images enregistrées pendant la phase de stabilisation thermique d'un alliage Al-3.5wt%Ni. t_0 correspond à la fin de la phase de fusion et au début de la phase de stabilisation thermique, qui durera 10h30min. Tout au long de l'expérience, des images de la zone partiellement fondue sont enregistrées en continu. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de formation de la microstructure de cette zone. Le protocole expérimental est le suivant.

La première étape consiste à fondre partiellement l'échantillon original (conservation d'un talon non-fondu) en augmentant simultanément les températures des deux éléments chauffants. Au cours de cette phase de fusion, les isothermes se déplacent de haut en bas dans le champ d'observation de la caméra alors que l'échantillon reste immobile. Cette fusion partielle provoque un épaississement de l'échantillon (à l'intérieur de son creuset souple), qui se traduit par une absorption des rayons X accrue. La fusion progressive de l'échantillon est donc facilement révélée par la radiographie en absorption.

La phase de fusion est arrêtée à $t = t_0$, quand toute la zone pâteuse est dans le champ d'observation. Les températures des deux éléments chauffants sont alors maintenues constantes pour toute la durée de la phase de stabilisation. Le gradient thermique vertical (G_L en début de stabilisation) est de l'ordre de 20 K/cm . Pendant la phase de stabilisation, l'épaisseur de l'échantillon s'uniformise.

Peu de temps après l'arrêt de la fusion (Fig. 6.2b), on observe une re-solidification partielle au bas de l'échantillon avec une remontée de l'isotherme T_E d'environ 3-4 mm. Ce phénomène est probablement dû à une surchauffe de l'échantillon (inertie thermique), non négligeable dans des expériences de fusion réalisées avec des échantillons de petites dimensions et en particulier de faible épaisseur. De plus, dans ce type d'expérience, l'échantillon est situé en grande partie dans la zone supérieure (chaude) du four, ce qui favorise cet effet de surchauffe.

Le processus de TGZM a déjà commencé pendant les phases de fusion et re-solidification, entraînant une migration des gouttes/canaux situé(e)s au sommet de la zone pâteuse vers la phase liquide. Cependant ces effets restent peu visibles comparés à ceux observés pendant la phase de stabilisation.

Les figures suivantes (Fig. 6.2c-f) montrent l'évolution de la microstructure de la zone

pâteuse pendant la phase de stabilisation. La diminution progressive de la fraction de liquide se traduit par une image de la zone pâteuse (obtenue en radiographie) de plus en plus claire. En effet, le soluté (Ni) est progressivement évacué de la zone pâteuse, laissant une bande d'aluminium pur.

Après 10h30min de stabilisation thermique (Fig. 6.2f), presque tous les canaux horizontaux et inclusions ont disparu alors que les canaux verticaux sont toujours présents.

Le cas des canaux est plus complexe que celui des gouttes. En effet, le comportement des canaux dépend fortement de leur orientation par rapport au gradient thermique. Pour des canaux horizontaux, dans notre configuration perpendiculaires au gradient thermique, le flux de chaleur est transmis à travers le canal liquide de telle sorte que $G_d \approx G_L$. Pour des canaux verticaux, le flux de chaleur est transmis à travers la matrice solide et $G_d \approx G_S$. En conséquence, la migration par TGZM à une température donnée (Eq. 6.1) est environ deux fois plus rapide pour les premiers que pour les seconds ($G_L = 2 \cdot G_S$, Eq. 6.3).

Deux phénomènes participent à la diminution de la longueur de la zone pâteuse L_{MZ} au cours de la phase de stabilisation (Fig. 6.3b) :

- la migration du liquide entraînant la formation d'une bande d'aluminium pur en avant de la température eutectique T_E
- le soluté rejeté dans la phase liquide provoquant une refusion de la partie supérieure de la zone pâteuse et l'accumulation de Ni dans cette zone.

On notera que la partie inférieure de l'échantillon, zone blanche sur les images de la Fig. 6.2 (en raison du contraste accentué), ne présente aucun changement durant toute la phase de stabilisation. Ceci confirme son état solide.

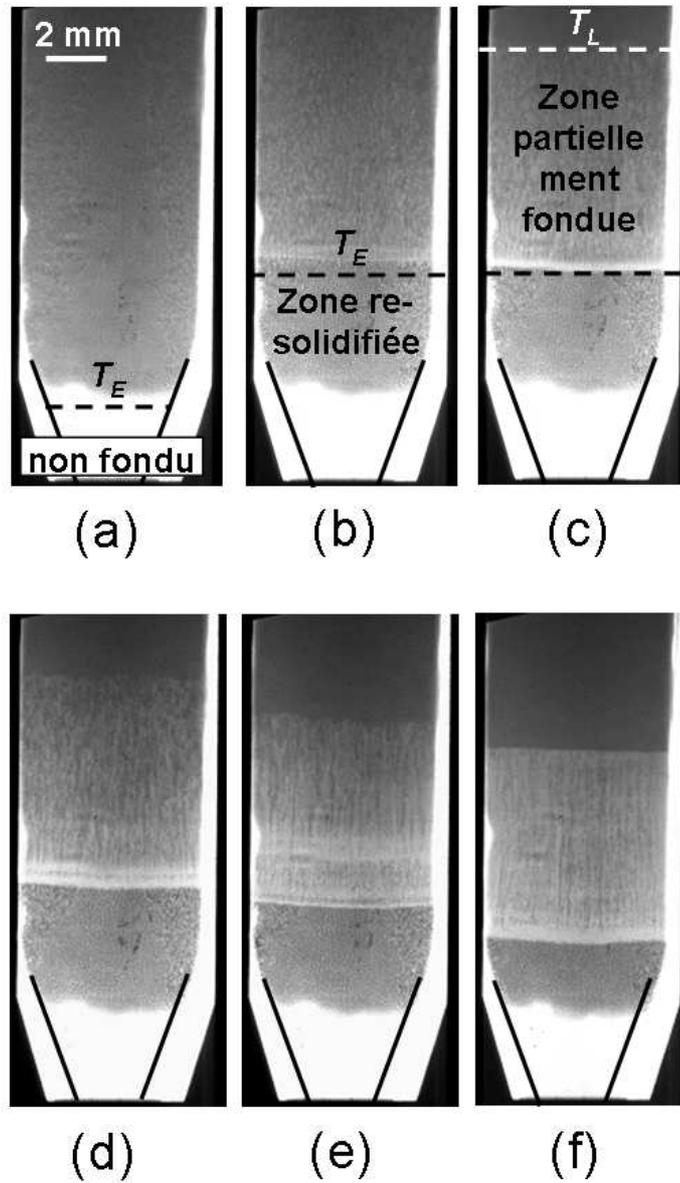


FIG. 6.2 – Al-3.5wt%Ni. Radiographies illustrant l'évolution de la microstructure de la zone pâteuse pendant la phase de stabilisation thermique : (a) $t = t_0 + 20min$, (b) $t = t_0 + 1h$, (c) $t = t_0 + 2h30min$, (d) $t = t_0 + 3h$, (e) $t = t_0 + 5h$, (f) $t = t_0 + 10h30$. La largeur de l'échantillon est ≈ 6 mm. La talon non-fondu de l'échantillon n'est pas visible en raison du contraste poussé des images.

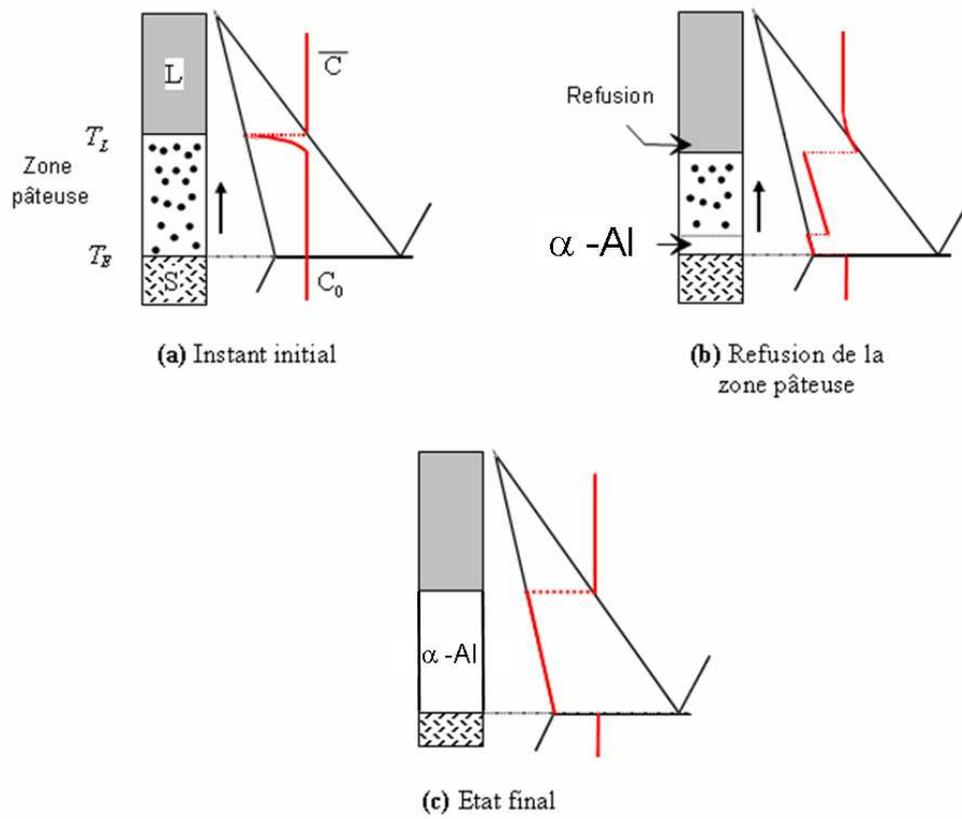


FIG. 6.3 – Evolution de la zone pâteuse au cours de la phase de stabilisation thermique.

Mesure de la vitesse de migration des gouttes pendant la phase de stabilisation [56]

A partir des images de la zone pâteuse enregistrées en radiographie X pendant la phase de stabilisation (Fig. 6.2), il est possible de déterminer la position des gouttes de liquide en fonction du temps. Par souci de clarté, seules les données expérimentales pour une sélection de 6 gouttes sont reportées sur le graphique en Fig. 6.4 :

- Sur la gauche du graphique, les mesures effectuées sur trois gouttes en début de TGZM - la fraction de liquide dans la zone pâteuse est encore importante. On observe une variation linéaire de la position des gouttes en fonction du temps. La vitesse de migration de chaque goutte est donc simplement donnée par la pente de la droite : $V_1^{exp} = 0.25, 0.29$ et $0.31 \mu\text{m/s}$. Ces valeurs sont en accord avec la valeur théorique $V_{mig} = 0.3 \mu\text{m/s}$ donnée par l'équation 6.1 en prenant $G_d = G_L = 30 \text{ K/cm}$, $D_L = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $m = -3.51 \text{ K/wt}\%$, $C_L^* = C_E = 5.7 \text{ wt}\%$ and $1 - k \approx 1$.
- Sur la droite du graphique, les mesures effectuées sur trois gouttes en fin de TGZM. On observe aussi une variation linéaire de la position des gouttes en fonction du temps. Mais les vitesses (pentes) mesurées sont plus faibles : $V_2^{exp} = 0.14, 0.15$ et $0.18 \mu\text{m/s}$.

On a donc $V_1^{exp} \approx 2 * V_2^{exp}$. Ce facteur 2 pourrait être attribué à la diminution progressive du gradient thermique dans la goutte G_d , de $G_d = G_L = 2 * G_S$ (Eq. 6.3) à $G_d = G_S$ liée à la diminution de la fraction liquide dans la zone pâteuse durant la phase de stabilisation.

A partir des vitesses de migration mesurées, il est possible d'estimer le temps nécessaire pour atteindre un état asymptotique (obtention d'une bande d'aluminium pur) en calculant le temps mis par une goutte pour traverser toute la zone pâteuse :

$$\tau_{mig} = \frac{T_L - T_E}{G_d} \cdot \frac{1}{V_{mig}} \quad (6.6)$$

Pour l'alliage Al-3.5wt%Ni, ($T_E = 640^\circ\text{C}$ et $T_L = 648^\circ\text{C}$), en prenant $G_d \approx 25 \text{ K/cm}$ et en considérant une vitesse de migration moyenne de $0.22 \mu\text{m/s}$, le temps nécessaire pour atteindre un état asymptotique (Equation 6.6) serait de l'ordre de 4 heures.

Dans le cas de l'alliage Al-Ni, l'homogénéisation du liquide se fait principalement par diffusion du nickel (plus dense que l'aluminium). Ce phénomène de diffusion de soluté requiert un temps très long :

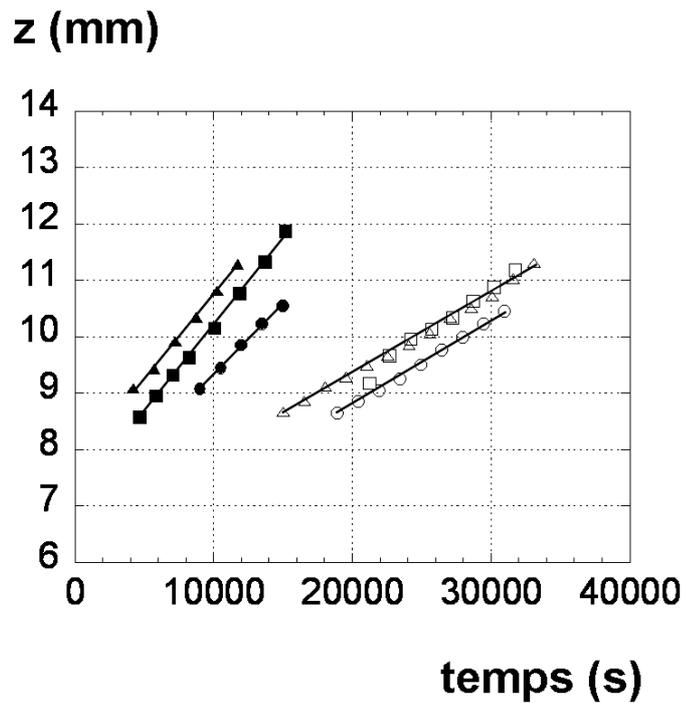


FIG. 6.4 – Evolution de la position des gouttes de liquide en fonction du temps durant la phase de stabilisation thermique. La vitesse de migration de la goutte est donnée par la pente de la droite. Une valeur moyenne de $0.3 \mu\text{m/s}$ (respectivement $0.15 \mu\text{m/s}$) est obtenue pour la série de gauche (respectivement de droite). Ce facteur 2 entre les vitesses mesurées pour les gouttes de la série de gauche et celles de la série de droite est dû à une variation de gradient thermique dans la zone pâteuse en raison de l'augmentation de la fraction solide pendant la phase de stabilisation thermique.

$$\tau_{diff} = \frac{L_{MZ}^2}{D_L} \quad (6.7)$$

avec L_{MZ} la longueur totale de la zone pâteuse et D_L la diffusivité du soluté dans le liquide. En prenant $3 \text{ mm} \ll L_{MZ} \ll 5 \text{ mm}$ et $D_L = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, on obtient $1h \ll \tau_{diff} \ll 3h$.

Etant donné les valeurs calculées pour τ_{mig} et τ_{diff} , il faudrait prévoir une étape de stabilisation de l'ordre de 5 à 6h avant chaque expérience de solidification. Cependant, afin d'optimiser au maximum le temps attribué pour les expériences, l'étape de stabilisation est - dans la mesure du possible (i.e. sans négliger la préparation de l'état initial de l'échantillon) - écourtée. L'état asymptotique final (bande complète d'aluminium presque pur + phase liquide homogène) présenté sur la Fig. 6.3c n'est jamais atteint. Par conséquent, l'interface solide-liquide initiale présente de nombreux canaux liquides riches en soluté débouchant dans la phase liquide.

L'utilisation du dispositif d'imagerie combinée (radiographie/topographie X) développé pendant ma thèse, nous a permis de caractériser le talon solide obtenu après stabilisation. L'analyse des taches de diffraction montre qu'après plusieurs heures de stabilisation, le nombre de grains a fortement diminué par rapport au nombre de grains initialement présents avant la fusion (cf. § 6.2.1). La zone pâteuse est maintenant constituée de plusieurs grains séparés par des canaux liquides (Fig. 6.5). La plupart du temps, les grains ont des orientations cristallographiques différentes. Ces grains imposeront par la suite leur orientation cristallographique aux microstructures de solidification (Fig. 6.6).

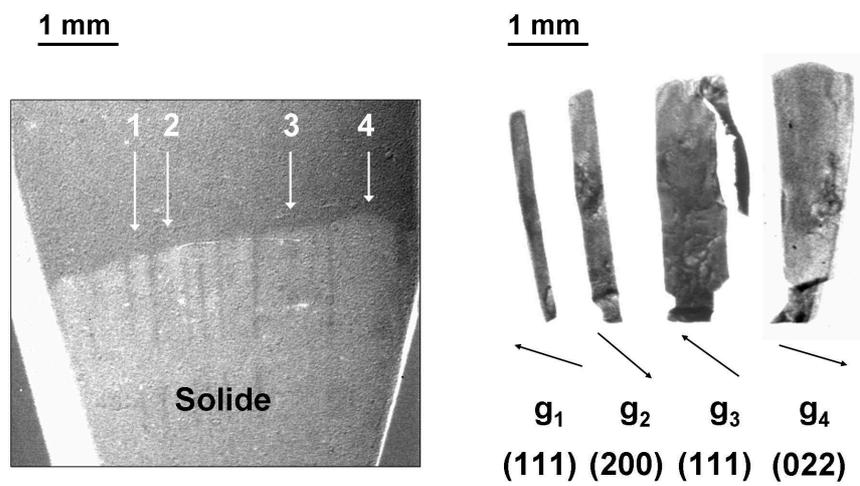


FIG. 6.5 – Radiographie (gauche) et topographie (droite) du solide initial après 5 heures de stabilisation. L'emplacement des taches de diffraction a été réarrangé de façon à retrouver la forme du talon solide de l'échantillon. les grains ont des orientations cristallographiques différentes.

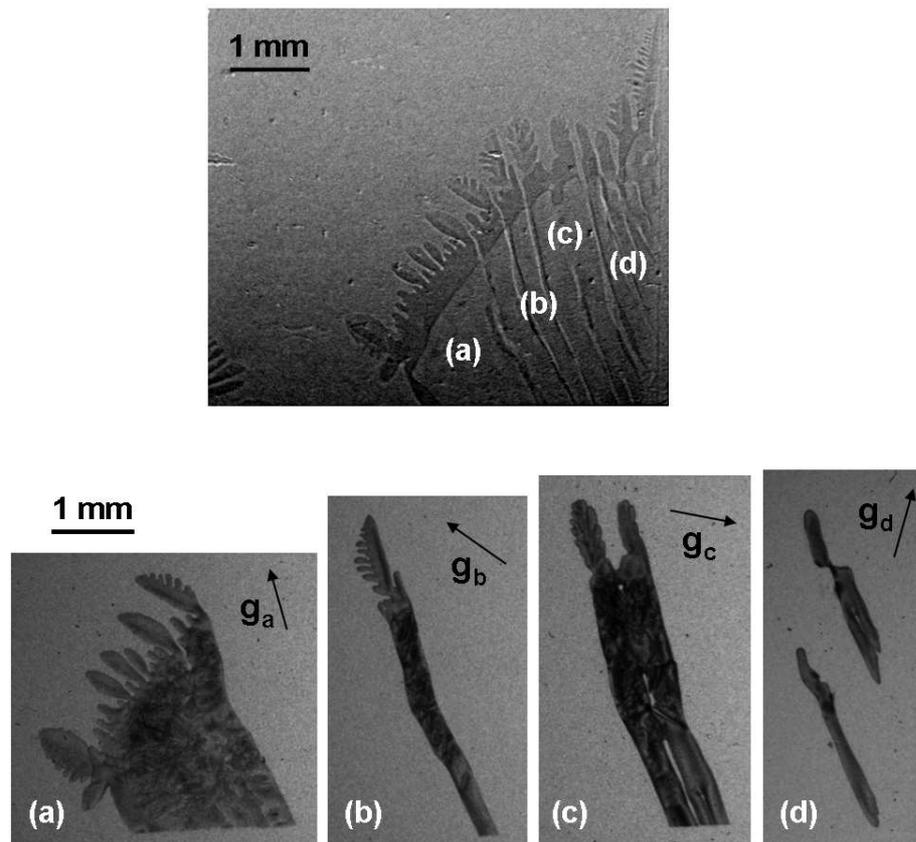


FIG. 6.6 – Radiographie (haut) et topographies (bas) enregistrées lors de la solidification de l’alliage Al-7.0wt%Si ($G_{init} \approx 17.5$ K/cm, refroidissement appliqué à la zone chaude : $R = 0.25$ K/min, $t = t_0 + 28$ min). Les microstructures dendritiques adoptent la même orientation que le grain à partir duquel elles se développent.

6.3 Evolution de la microstructure de solidification

L'évolution des bras secondaires des dendrites est principalement contrôlée par deux mécanismes : les effets de courbures (dissolution par courbure [60]) et les effets dus au TGZM. Le dispositif d'imagerie X combinée (radiographie/topographie) nous a permis d'observer ces deux mécanismes.

6.3.1 Mouvement ascendant des bras secondaires induit par le processus de TGZM

De récentes études [9, 56, 58] ont montré que le phénomène de TGZM entraîne un mouvement ascendant des bras secondaires suivant le gradient thermique.

Ce mouvement migratoire des bras secondaires est négligeable sur les alliages Al-Ni pour essentiellement deux raisons :

- un intervalle de solidification court ($T_E = 913K = 640C^o$ et $T_L = 921K = 648C^o$) qui entraîne une capture rapide de la microstructure dendritique par l'eutectique solide (le processus de TGZM ne peut agir efficacement).
- une microstructure dendritique pas très fine qui rend difficile l'observation de la migration des bras secondaires (canaux liquides de faible épaisseur).

Aussi, les expériences ont été réalisées sur un alliage Al-7.0wt%Si. Cet alliage présente un intervalle de solidification plus grand ($T_E = 850K = 577C^o$ et $T_L = 891K = 618C^o$) et une microstructure dendritique de croissance plus fine (fraction liquide plus importante). La Fig. 6.7 montre une séquence de trois radiographies X après traitement d'image. Pour l'alliage Al-Si, alliage présentant un très faible contraste en radiographie d'absorption, on applique le traitement d'image décrit par l'Eq. 5.3 au § 5.1.2.

Pour cette expérience, une vitesse de refroidissement $R = 0.5$ K/min a été imposée sur la partie haute du four. La vitesse de solidification mesurée à partir du déplacement des isothermes est $10 \mu m/s$. La position quasi-horizontale des bras secondaires (i.e perpendiculaire à la direction du gradient thermique) rend l'analyse plus facile. Les bras secondaires sur la gauche du tronc primaire sont numérotés. Il est possible de suivre leur mouvement de migration dans le sens du gradient thermique. Il est encore plus facile d'observer ce mouvement ascensionnel sur les films réalisés à partir d'une séquence de radiographies. Dans cette configuration où les canaux de liquide horizontaux coupent le flux thermique, le gradient thermique est imposé par la zone liquide : $G_d \approx G_L$. Le trai-

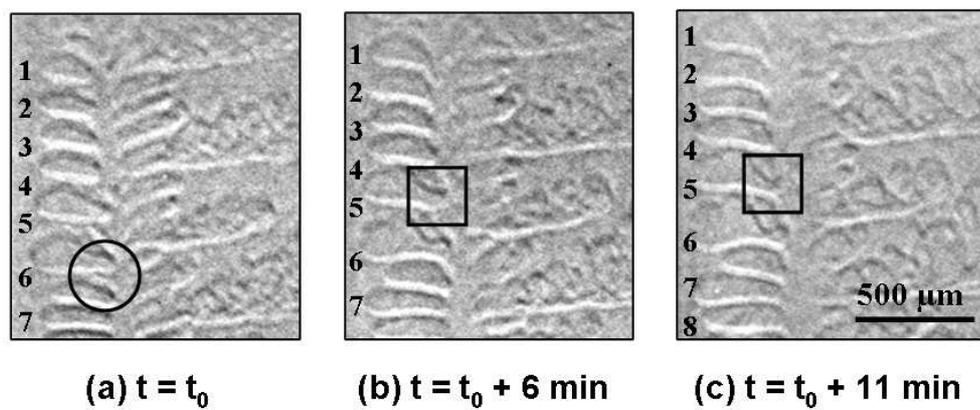


FIG. 6.7 – Séquence de trois radiographies ($E = 17.5 \text{ keV}$) montrant l'évolution de la microstructure dendritique et le mouvement des bras secondaires. Les bras sont numérotés afin de faciliter l'observation. Alliage Al-7.0wt%Si, $V = 10 \mu\text{m/s}$, t_0 référence temporelle choisie arbitrairement. Le cercle (a) marque l'existence d'une cellule - entre les cellules 6 et 7 - qui par la suite disparaît (b) et (c). Les carrés (b) et (c) soulignent une refusion/dissolution partielle au niveau du cou de la cellule 5.

tement d'image met en évidence les phénomènes de solidification et refusion/dissolution impliqués dans le mouvement de migration. Tous les bras secondaires présentent une bande blanche (zone de refusion) et une bande sombre (zone de solidification). En raison de la résolution spatiale en radiographie X, il est impossible de mesurer précisément les vitesses de refusion et solidification. Cependant, il est possible de déterminer la vitesse moyenne de migration du liquide situé entre deux bras : $V^{exp} = 0.17 \mu\text{m}/\text{s}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur théorique $V_{mig} = 0.16 \mu\text{m}/\text{s}$ donnée par l'équation 6.1 en prenant $D_L = 3.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $m = -6.5 \text{ K}/\text{wt}\%$, $C_L^* = C_E = 13.0 \text{ wt}\%$, $k=0.13$ et $G_d = G_L \approx 40 \text{ K}/\text{cm}$.

6.3.2 Mécanismes de croissance et mûrissement des microstructures

Pendant la migration des bras secondaires induite par le processus de TGZM (Fig. 6.8 r1, r2 et r3), on peut également observer le mûrissement des dendrites (Fig. 6.8 t1, t2 et t3). Le mécanisme de mûrissement le plus fréquemment observé est le pontage par coalescence. Ce mécanisme est illustré sur les topographies Fig. 6.8 et Fig. 6.9d (voir aussi Fig. 2.15). Les branches tertiaires, en se collant aux branches secondaires adjacentes, laissent des trous dans la microstructure. Le mécanisme de pontage par coalescence a notamment été étudié par Grasso et al. [61], Boettinger et al. [62] et Rappaz et al. [63].

D'autres mécanismes participent à la croissance et au mûrissement des branches secondaires. Parmi eux : la dissolution-reprécipitation et la coalescence. Ils agissent de façon compétitive et il n'est pas rare d'observer l'action quasi-simultanée des deux mécanismes sur la microstructure. La Fig. 6.9 illustrent ces mécanismes. On observe - par exemple - la disparition d'une petite cellule située entre les branches 1 et 2 - contour trait pointillé probablement par dissolution. Les images suggèrent que la matière diffuse puis se dépose sur la branche voisine 2 qui s'épaissit. Ce mécanisme correspond au **modèle A** (Fig. 6.10) proposé par Kattamis et col [60]. Les cercles en trait plein soulignent un autre mécanisme, correspondant au **modèle B** (Fig. 6.10) suggéré par Kattamis et al. [60]. Dans ce cas, la matière issue de la dissolution des pointes de deux cellules voisines diffuse vers l'espace initialement compris entre les deux cellules.

De tels mécanismes ont également été récemment observés par micro-tomographie (3D) synchrotron par Limodin et al. [64] pendant le mûrissement de la microstructure dendritique obtenue dans le cas d'alliages Al-Cu.

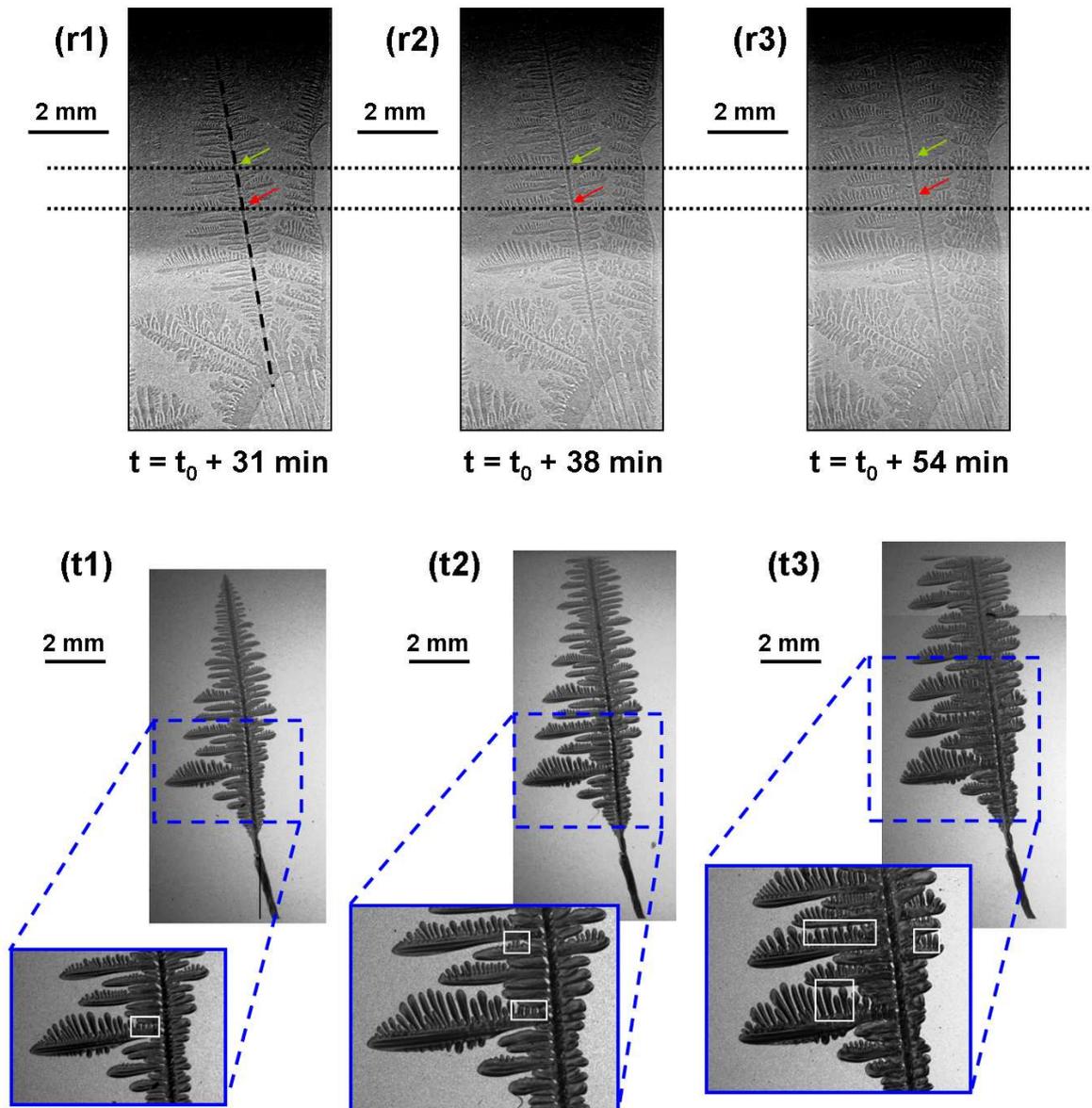


FIG. 6.8 – Croissance et mûrissement de la microstructure dendritique au cours de la solidification de l'alliage Al-7.0wt%Si ($G_{init} \approx 17.5$ K/cm, refroidissement appliqué à la zone chaude : $R = 0.5$ K/min). Radiographies (r) et topographies (t) enregistrées à $t = t_0 + 31\text{min}$ (r1 et t1), $t = t_0 + 38\text{min}$ (r2 et t2) et $t = t_0 + 54\text{min}$ (r3 et t3). Sur les radiographies, on peut observer la migration des bras secondaires (flèches rouge/verte). Sur les topographies, on peut observer le mécanisme de pontage par coalescence (dans les zones encadrées par exemple).

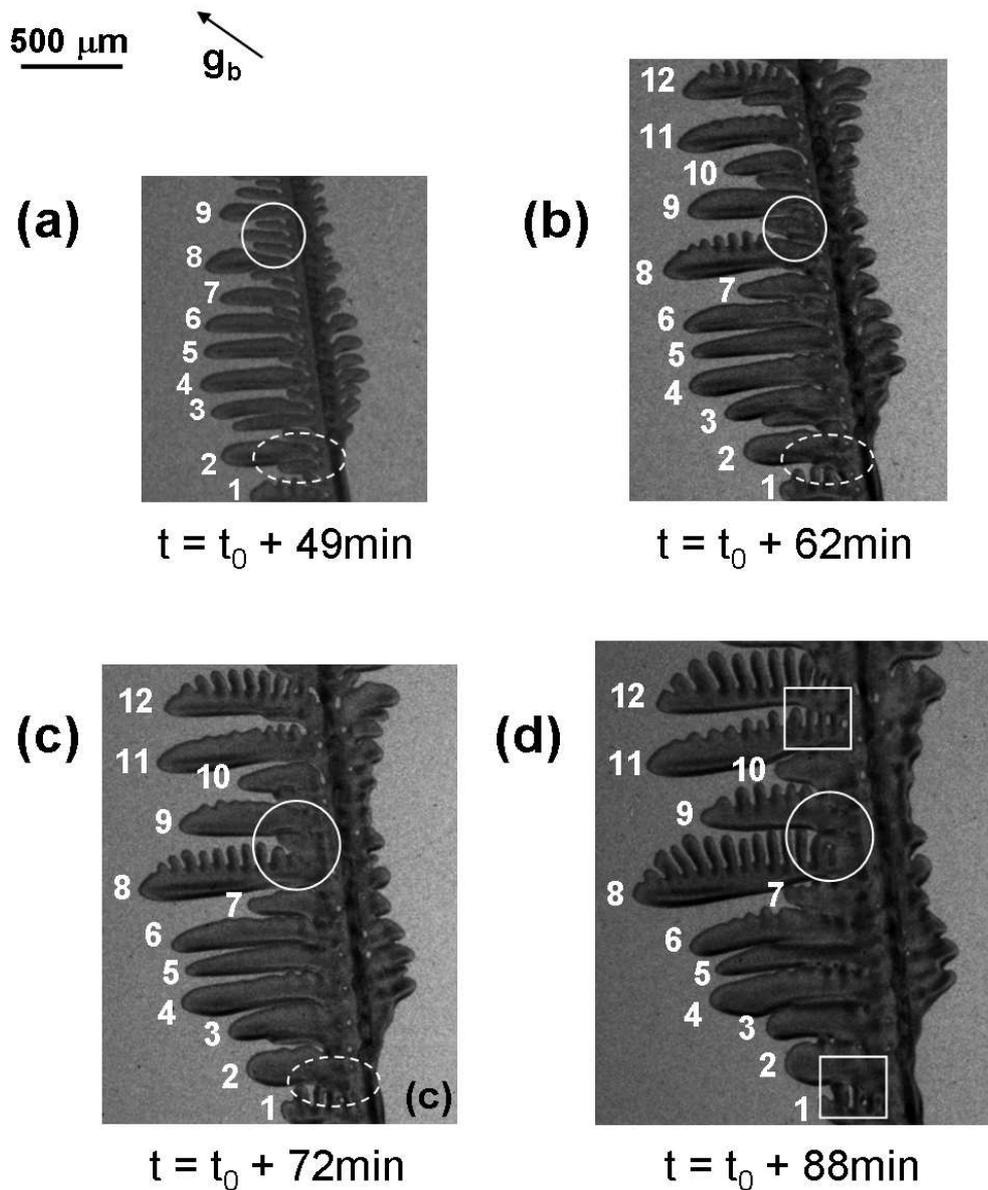


FIG. 6.9 – Croissance et mûrissement de la microstructure dendritique au cours de la solidification de l'alliage Al-7.0wt%Si ($G_{init} \approx 17.5 \text{ K/cm}$, refroidissement appliqué à la zone chaude : $R = 0.25 \text{ K/min}$). Topographie (Fig. 6.6 : g_b) à $t = t_0 + 49\text{min}$ (a), $t = t_0 + 62\text{min}$ (b), $t = t_0 + 72\text{min}$ (c) et $t = t_0 + 88\text{min}$ (d). Les mécanismes de mûrissement correspondant aux modèles A et B proposés par Kattamis et al. [60] agissent de manière compétitive. Mécanisme/modèle A entre les branches 1 et 2 - pointillés - et entre les branches 8 et 9. Mécanisme/modèle B entre les branches 8 et 9 - cercles trait plein - Combinaison des deux mécanismes (modèles A et B) entre les cellules 2 et 3. On observe également des mécanismes de pontage par coalescence - carrés trait plein.

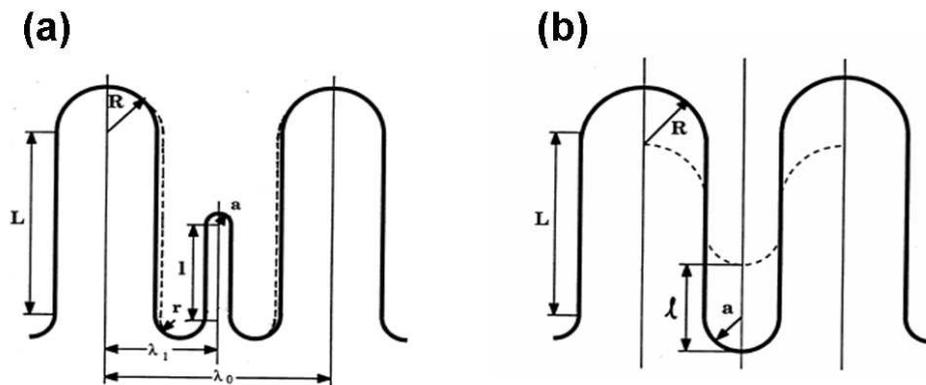


FIG. 6.10 – Modèles A et B proposés par Kattamis et al. [60] pour expliquer les mécanismes de mûrissement des microstructures dendritiques. **Modèle A** (a) : disparition par dissolution des petites dendrites au profit des plus grosses - la matière issue de la dissolution diffuse et se dépose sur les dendrites voisines. **Modèle B** (b) : dissolution des pointes de deux dendrites adjacentes de dimensions semblables. La matière provenant de la dissolution vient combler l'espace entre les dendrites en se déposant au niveau du cou entre les deux dendrites.

Chapitre 7

Etude quantitative de la concentration en soluté

Introduction

Au cours de la solidification d'un alliage, la phase liquide s'enrichit progressivement en soluté ($k < 1$). Le soluté rejeté s'accumule en avant de l'interface et forme une couche appelée *couche limite solutale*. Un gradient de concentration en soluté s'établit donc dans la phase liquide. Ce gradient dépend du régime de solidification (front plan / cellules / dendrites) et du type de transport (régime diffusif/régime convectif).

Les phénomènes de ségrégation peuvent se manifester à différentes échelles : ségrégation à grande portée (typiquement quelques longueurs de diffusion $l_s \approx D_L/V$) ou **macro-ségrégation**, ségrégation à courte portée (typiquement quelques R_{tip} , R_{tip} désignant le rayon de courbure au niveau de la pointe de la dendrite) ou **micro-ségrégation**. Les propriétés finales des matériaux solidifiés dépendent fortement des phénomènes de ségrégation survenant pendant la croissance. Par conséquent l'étude de ces phénomènes se révèle indispensable. La caractérisation de la ségrégation devrait permettre un meilleur contrôle des processus de fabrication et donc des propriétés des matériaux élaborés.

Des mesures classiques par microsonde électronique permettent de mesurer les profils de soluté dans l'échantillon [65, 66, 67]. Cependant, ces mesures *postmortem* sont en général faussées par les effets de trempe et de diffusion à l'état solide. Elles sont donc principalement limitées à l'étude de systèmes dans des conditions stationnaires. Seule une étude *in situ* permet une observation directe des phénomènes dynamiques de ségrégation mis en jeu dans le processus de solidification. Dans le cas des alliages transparents, Losert

et al. [68, 69] ont mesuré l'évolution des profils de concentration dans la phase liquide en ajoutant un colorant (coumarin 152) dans l'alliage initial. Dans le cas des alliages métalliques, les premières observations des champs de soluté ont été réalisées par Yin et al. [19, 70] en laboratoire (source W) sur des alliages Ga-In. Un dispositif optique (tube RX + microfoc) développé par Boden et al. [71] a également permis l'étude par radioscopie X des champs de concentration et du flux de soluté toujours dans le cas des alliages Ga-In. Récemment, Mathiesen et al. [4] ont mesuré *in situ* les champs de concentration en soluté à proximité des dendrites (pointes, bras secondaires) par radiographie synchrotron pour des alliages Al-Cu. Cependant, le champ de vue très réduit (1mm^2) de leur dispositif expérimental ne permet pas l'étude des profils de soluté à longue portée.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons développé une méthode quantitative permettant de suivre l'évolution de la concentration d'un alliage pendant sa croissance. Dans ce chapitre, nous expliquerons comment, à partir des images obtenues en radiographie en transmission pendant la croissance d'un alliage binaire métallique, il est possible de mesurer les champs de concentration - dans la phase solide et dans la phase liquide - tout au long du processus de solidification. Cette méthode sera ensuite appliquée à l'étude de la solidification d'un alliage Al-4.0wt%Cu, principalement pendant la phase de croissance en front plan.

7.1 Procédure d'analyse

7.1.1 Radiographie d'absorption

L'alliage Al-4.0wt%Cu est un bon candidat pour la radiographie d'absorption (Cf § 2.2.1). L'origine du contraste d'absorption provient non seulement de la différence de densité entre les deux éléments - Al et Cu ($Z_{Al} = 13$ et $Z_{Cu} = 29$) - mais aussi de l'écart de densité entre les différentes phases - solide et liquide.

Le traitement d'image par division (Eq. 5.2) s'est révélé ici nécessaire : l'image choisie pour référence correspond à une image enregistrée à la fin de la phase de stabilisation et juste avant le début de solidification - $t = t_0$ - (Fig. 7.1a) : l'échantillon est en grande partie liquide - l'interface S-L en bas du champ de vue. Le résultat de la division (Fig. 7.1c) met clairement en évidence la microstructure nouvellement solidifiée (zone blanche). On peut aussi observer - dans la partie inférieure de l'image - les canaux formés par TGZM (migration de gouttes de soluté à l'intérieur du talon solide - Cf.

§ 6.1). La zone plus sombre en avant de l'interface S-L correspond à la couche limite solutale. L'accumulation de soluté (cuivre) est donc déjà qualitativement visible.

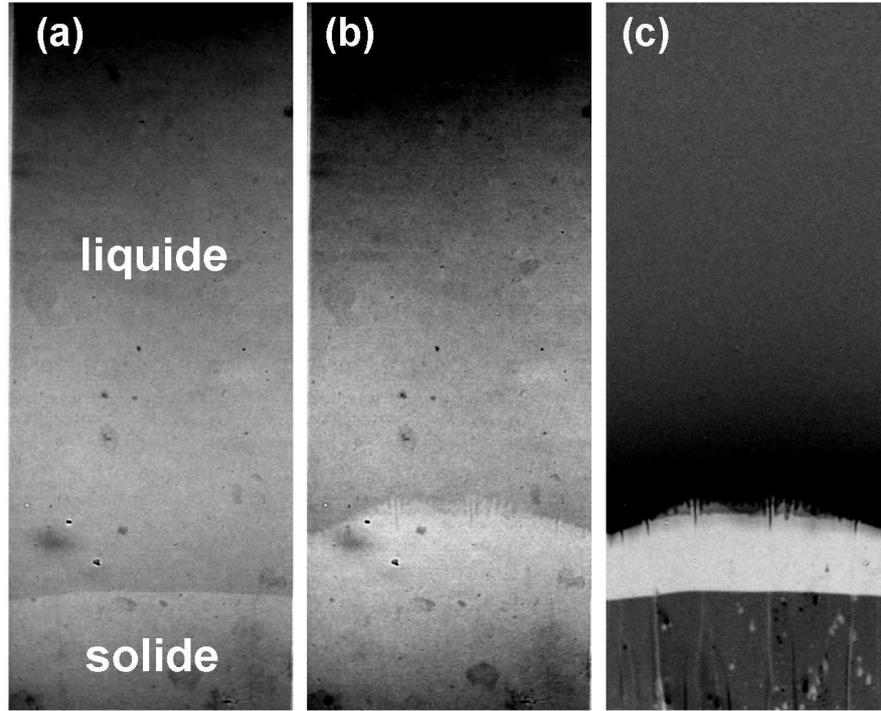


FIG. 7.1 – Images obtenues par radiographie X : (a) Image de référence ($t = t_0$); (b) Image avant traitement d'image ($t = t_0 + 1917s$). (c) Image obtenue par division de l'image (b) par l'image (a). TDimension des images $\approx 4.9 \text{ mm} \times 12.3 \text{ mm}$; temps d'exposition = 2.5s.

Si on considère l'image obtenue après division (Fig. 7.1c), l'information apportée par cette image est donnée par :

$$I_{div} = \frac{I_{raw}}{I_{ref}} \quad (7.1)$$

avec I_{div} l'intensité transmise de l'image obtenue par division, I_{raw} l'intensité transmise de l'image brute à l'instant considéré et I_{ref} l'intensité transmise de l'image de référence.

Soit en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$I_{div} = \frac{I_0(t) \cdot \exp(-\mu_{raw} \cdot x_{raw})}{I_0(t_0) \cdot \exp(-\mu_{ref} \cdot x_{ref})} \quad (7.2)$$

avec μ le coefficient d'absorption linéaire et x l'épaisseur de l'échantillon pour l'image de référence (ref) ou l'image brute (raw).

La simplification par $I_0(t)$ est uniquement possible si la variation de I_0 entre les deux images est négligeable comparée à la variation du paramètre étudié i.e. la concentration en cuivre (Eq 7.3). Cette hypothèse (**hyp 0**) doit être vérifiée en fin d'étude.

$$\frac{\Delta I_0}{I_0} \ll \frac{\Delta C_{Cu}}{C_{Cu}} \quad (7.3)$$

Un facteur correctif $F_{corr}(t)$ peut être éventuellement appliqué pour corriger les variations d'intensité. Ces variations sont principalement liées à la dérive de l'optique (monochromateur, scintillateur...) et/ou à la diminution d'intensité I_0 du faisceau électronique dans l'anneau. Dans notre cas, nous avons mesuré : $\Delta I_0/I_0 < 1\%$.

$$I_{div} = F_{corr}(t) \cdot \frac{\exp(-\mu_{raw} \cdot x_{raw})}{\exp(-\mu_{ref} \cdot x_{ref})} \quad (7.4)$$

et finalement la transmission T_{raw} s'exprime :

$$T_{raw} = \exp(-\mu_{raw} \cdot x_{raw}) = I_{div} \cdot \exp(-\mu_{ref} \cdot x_{ref}) \quad (7.5)$$

ou encore

$$T_{raw} = I_{div} \cdot T_{ref} \quad (7.6)$$

I_{div} est donnée par la valeur - en niveau de gris - des pixels de l'image obtenue après division (Fig. 7.1c). L'information recherchée i.e. la composition de l'alliage à un instant t est contenue dans le coefficient μ_{raw} via la densité ρ_{raw} . Afin de pouvoir déterminer T_{raw} et donc μ_{raw} , il nous faut tout d'abord calculer la transmission T_{ref} correspondant à une *référence idéale* i.e. un échantillon de composition initiale C_0 et d'épaisseur x_{ref} .

Pour accéder aux valeurs absolues de concentration, il est nécessaire d'émettre certaines hypothèses.

7.1.2 Hypothèses sur la composition et l'épaisseur de l'échantillon

On définit la *référence idéale* comme une phase liquide de composition uniforme (**hyp1**) et égale à la composition initiale de l'échantillon. Les mesures de composition chimique (spectroscopie de masse, CNRS Vernaison) réalisées sur trois autres échantillons Al-Cu issus du même lingot que l'échantillon utilisé pour l'expérience indique une composition $C_0 \approx Al - 4.0wt\%Cu$ soit la valeur donnée par le fournisseur (Goodfellow). On prendra donc comme composition initiale $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$ (pour la phase liquide homogénéisée - image de référence).

On considèrera que l'épaisseur x de l'échantillon est uniforme et reste constante au cours de la solidification (**hyp2**). Etant donné les mesures d'épaisseurs réalisées avant ($200 \leq x_{init} \leq 220\mu m$) et après la série d'expériences ($200 \leq x_{fin} \leq 240\mu m$), l'épaisseur x de l'échantillon est supposée comprise entre 200 et 240 microns.

7.1.3 Expression des coefficients d'absorption linéaire

Comme souligné précédemment, la densité $\rho(C, T)$ et le coefficient d'absorption linéaire $\mu(C, T)$ - pour un alliage donné et une énergie donnée - dépendent de la température. Les valeurs trouvées habituellement dans la littérature sont données à la température ambiante et ne sont donc pas adaptées à notre situation. Pour simplifier, les calculs sont effectués pour une température de $660^\circ C$ (température de fusion de l'Al).

L'expression du coefficient d'absorption linéaire de la **phase liquide** à une température $T \approx 660^\circ C$ pour la *référence idéale* s'écrit (Eq. 2.9) :

$$\mu_{ref}(660) = \mu'_{ref} \cdot \rho_{ref}^L(660) \quad (7.7)$$

où le coefficient d'absorption massique μ'_{ref} , (Eq. 2.10) pour la composition $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$ est donné par :

$$\mu'_{ref} = 0.96 \times \mu'_{Al} + 0.04 \times \mu'_{Cu} \quad (7.8)$$

et où la densité de la phase liquide à la même température $T \approx 660^\circ C$ pour la composition C_0 est donnée par :

$$\rho_{ref}^L(660) = \left(\frac{0.96}{\rho_{Al}(660)} + \frac{0.04}{\rho_{Cu}(660)} \right)^{-1} \quad (7.9)$$

De la même façon, l'expression du coefficient linéaire d'absorption pour l'image brute s'écrit :

$$\mu_{raw}(660) = \mu'_{raw} \cdot \rho_{raw}^i(660) \quad (7.10)$$

suivant la phase considérée - $i = S$ phase solide ou $i = L$ phase liquide.

Cependant, cette fois ci, la composition de la phase solide/liquide est inconnue et l'expression du coefficient μ'_{raw} s'écrit suivant Eq. 2.10 :

$$\mu'_{raw} = w_{Al} \cdot \mu'_{Al} + w_{Cu} \cdot \mu'_{Cu} \quad (7.11)$$

ou encore

$$\mu'_{raw} = (1 - w_{Cu}) \cdot \mu'_{Al} + w_{Cu} \cdot \mu'_{Cu} \quad (7.12)$$

avec w_{Al} et w_{Cu} les fractions massiques en Al et en Cu respectivement.

La densité à 660°C $\rho_{raw}^i(660)$ est donnée par :

$$\rho_{raw}^i(660) = \left(\frac{1 - w_{Cu}}{\rho_{Al}^i(660)} + \frac{w_{Cu}}{\rho_{Cu}^i(660)} \right)^{-1} \quad (7.13)$$

avec $i = S$ ou $i = L$ suivant la phase considérée.

L'expression de μ_{ref} obtenue (Eq. 7.7) nous permet de calculer la transmission T_{ref} pour la *référence idéale* de composition Al-4.0wt%Cu et d'épaisseur x_{ref} :

$$T_{ref} = \exp(-\mu_{ref} \cdot x_{ref}) \quad (7.14)$$

puis de remonter à la valeur de T_{raw} en utilisant l'équation 7.5.

Finalement, en injectant l'expression de μ_{raw} (Eq. 7.10) dans Eq. 7.5, on obtient :

$$w_{Cu} = - \frac{\rho_{Cu}^i \cdot \frac{\ln(T_{raw})}{x_{raw}} + \mu'_{Al} \cdot \rho_{Cu}^i \cdot \rho_{Al}^i}{[\mu'_{Cu} - \mu'_{Al}] \cdot \rho_{Cu}^i \cdot \rho_{Al}^i + [\rho_{Al}^i - \rho_{Cu}^i] \cdot \frac{\ln(T_{raw})}{x_{raw}}} \quad (7.15)$$

où les valeurs des densités sont prises à 660°C : $\rho_{Al}^i(660)$ et $\rho_{Cu}^i(660)$.

Le tableau 7.1 rassemble les valeurs des densités $\rho^i(660)$ apparaissant dans l'Eq. 7.15. Ces valeurs ont été calculées à partir des équations 7.16 et 7.17 et des tableaux 7.2 et 7.3 :

– pour la phase solide

$$\rho^S(T_{exp}) = \rho^S(25^\circ C) [1 - \alpha_{3D}(T_{exp} - 25)] \quad (7.16)$$

avec $\alpha_{3D} = 3\alpha$; α étant le coefficient de dilatation linéaire à $25^\circ C$.

– pour la phase liquide

$$\rho^L(T_{exp}) = \rho_M - \eta(T_M - T_{exp}) \quad (7.17)$$

avec ρ_M la densité à la température de fusion T_M de l'élément et η le coefficient de dilatation volumique pour la phase liquide.

Par la suite, il sera important de distinguer le cas phase **liquide** du cas phase **solide**. Pour chaque profil, il faudra tracer deux courbes de concentration (Fig. 7.2a), une pour chaque phase. Pour la région solidifiée (en blanc sur la Fig. 7.1c), on considèrera la courbe calculée pour la phase solide. Pour la région encore liquide (en gris sur la Fig. 7.1c), on considèrera la courbe calculée pour la phase liquide. Finalement, on obtient le profil tracé en Fig. 7.2b.

Elément	$\rho^S(kgm^{-3})$ à T_{amb}	$\rho^L(kgm^{-3})$ à $660^\circ C$	$\rho^S(kgm^{-3})$ à $660^\circ C$
Al	2700	2375	2581
Cu	8960	8278	8678

TAB. 7.1 – Densité en phase solide ρ^S et en phase liquide ρ^L à T_{amb} et à $T = 660^\circ C$.

Elément	$\rho(25)(kgm^{-3})$ à $25^\circ C$	$\alpha(^{\circ}C^{-1})$	$\alpha_{3D}(^{\circ}C^{-1})$
Al	2700	23.1×10^{-6}	69.3×10^{-6}
Cu	8960	16.5×10^{-6}	49.5×10^{-6}

TAB. 7.2 – Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de la densité en phase solide (Eq. 7.16). α est le coefficient de dilatation linéaire à $25^\circ C$

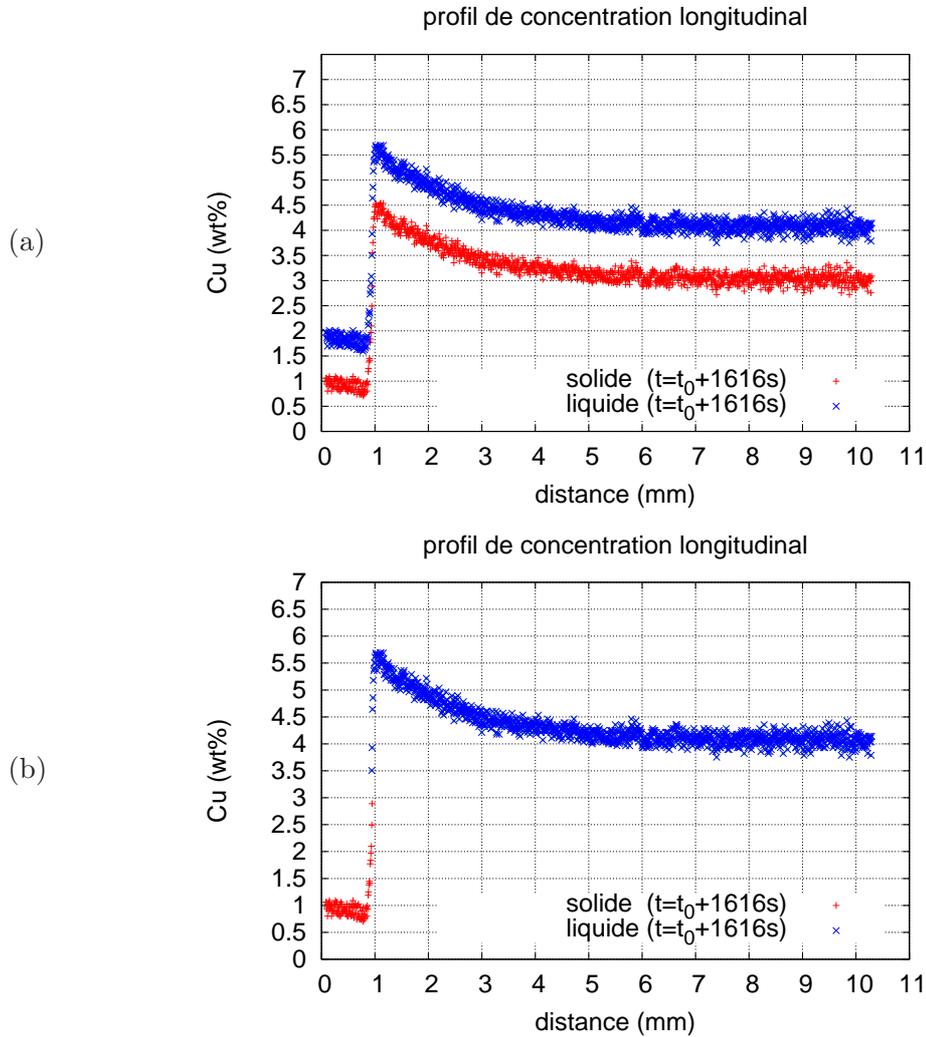


FIG. 7.2 – (a) Courbes de concentration calculées pour la phase solide (+ rouge) et pour la phase liquide (\times bleu) à $t = t_0 + 1616s$ (profil p1). Le saut en concentration visible sur les deux courbes correspond à l'interface solide/liquide. A gauche de cette interface (zone solide - blanche sur la radiographie) seule la courbe calculée pour la phase solide est pertinente, à droite de l'interface (zone liquide - grise sur la radiographie), seule la courbe calculée pour la phase liquide est pertinente. (b) Profil final. ($C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$, $x_{raw}^S = x_{raw}^L = x_{ref}^L = x = 240$ microns.)

Elément	$\rho_M(kgm^{-3})$	$T_M(^{\circ}C)$	$\eta (gcm^{-3} \text{ } ^{\circ}C^{-1})$
Al	2375	660	0.000233
Cu	8020	1085	0.000609

TAB. 7.3 – Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de la densité en phase liquide (Eq. 7.17).

7.2 Validation de la méthode

7.2.1 Détermination de l'épaisseur de l'échantillon

Afin de résoudre l'équation 7.5, il faut préciser la valeur de l'épaisseur x de l'échantillon. Ceci a été réalisé à partir des profils de concentration calculés pour différentes épaisseurs x : $200 \leq x \leq 240 \mu\text{m}$ (**hyp2**).

Cinq images enregistrées durant la croissance d'un alliage Al-4.0wt%Cu (Fig. 7.3) ont été sélectionnées pour cette étude. La solidification a été réalisée par refroidissement contrôlé (cf. § 4.2.2) avec $R = 0.5 \text{ K/min}$ puis 1.0 K/min . Pour chaque image, les calculs de composition ont été réalisés selon trois profils - p1, p2 et p3 - sur une longueur de l'ordre de 10 mm, soit quelques longueurs de diffusion l_s de l'ordre du mm.

Les Fig. 7.4a et b montrent les profils de concentration obtenus à deux instants différents ($t = t_0 + 712s$ et $t = t_0 + 1616s$) de l'expérience pour trois épaisseurs x (200, 220 et 240 μm). Les profils calculés paraissent - à première vue - semblables. Comment déterminer plus précisément l'épaisseur x de l'échantillon ?

Deux paramètres peuvent nous aider à répondre à cette question :

- C_∞ : la valeur de la concentration loin de l'interface
- $k = C_S/C_L$.

Concernant la concentration loin de l'interface, quelque soit l'épaisseur x considérée, on devrait avoir - au moins en début d'expérience (Fig. 7.4a) - $C_\infty = 4.0\text{wt}\%Cu$. Ce critère n'est pas vérifié pour une épaisseur $x = 200 \mu\text{m}$, mais ne permet pas de départager les courbes obtenues pour les épaisseurs 220 et 240 μm .

Regardons maintenant les valeurs $k = C_S/C_L$ mesurées à l'interface sur les différents profils (Fig. 7.5). Les valeurs obtenues pour $x = 240 \mu\text{m}$ sont très proches de la valeur donnée par le diagramme de phase ($k = 0.14$). On considèrera donc par la suite une épaisseur $x = 240 \mu\text{m}$.

Il faut signaler que la mesure du coefficient k devient de plus en plus difficile au cours de la solidification. En effet, pour des raisons d'échanges thermiques, l'interface S-L n'est pas seulement convexe dans le plan du creuset (convexité visible sur les images 2D obtenues en radiographie) mais aussi convexe dans la direction du faisceau X (Fig 7.6). Il existe donc une zone intermédiaire, d'épaisseur h_ϕ , séparant la phase totalement

solide de la phase totalement liquide. On peut aussi observer cet effet sur les profils de concentration calculés (Fig. 7.8) : le saut en concentration peut s'étendre sur des distances allant jusqu'à 0.5 mm.

7.2.2 Récapitulatif des hypothèses et des valeurs prises pour les calculs

Par la suite, tous les calculs seront effectués en considérant les valeurs suivantes :

- **hyp1** : *référence idéale* de composition uniforme.
On prendra $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$.
- **hyp2** : épaisseur de l'échantillon constante et uniforme, $x_{raw}^S = x_{raw}^L = x_{ref}^L = x$.
On prendra $x = 240\mu m$.

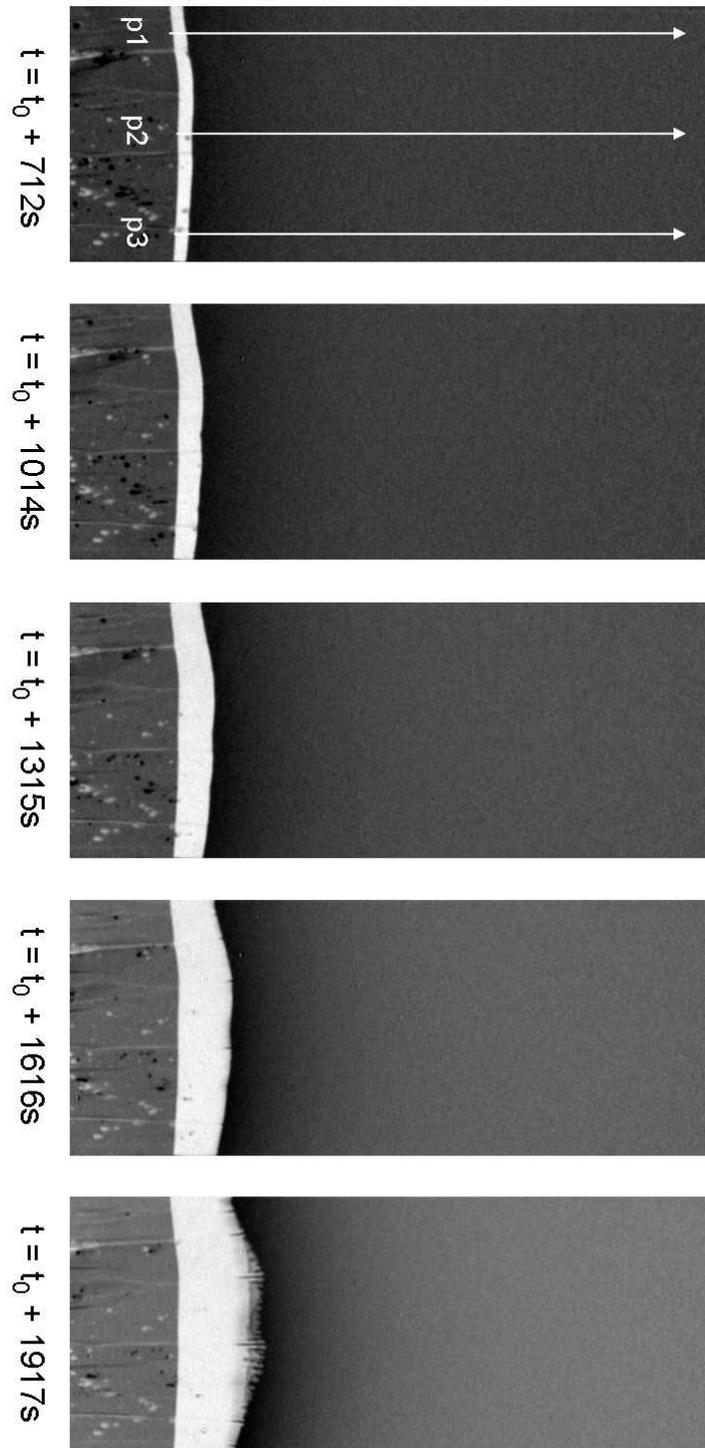


FIG. 7.3 – Images enregistrées en radiographie X lors de la solidification de l’alliage Al-4.0wt%Cu. Les images présentées sont celles obtenues après division par l’image de référence. $t_0 < t < t_0 + 1917s$: avancée du front plan. $t = t_0 + 1917s$: premières instabilités visibles. p1, p2 et p3 désignent les trois profils de concentration présentés dans cette section. Taille des images $\approx 4.9 \text{ mm} \times 12.3 \text{ mm}$. $t = t_0$ correspond à l’image de référence utilisée pour le traitement d’image pas division (Cf. 5.1.2).

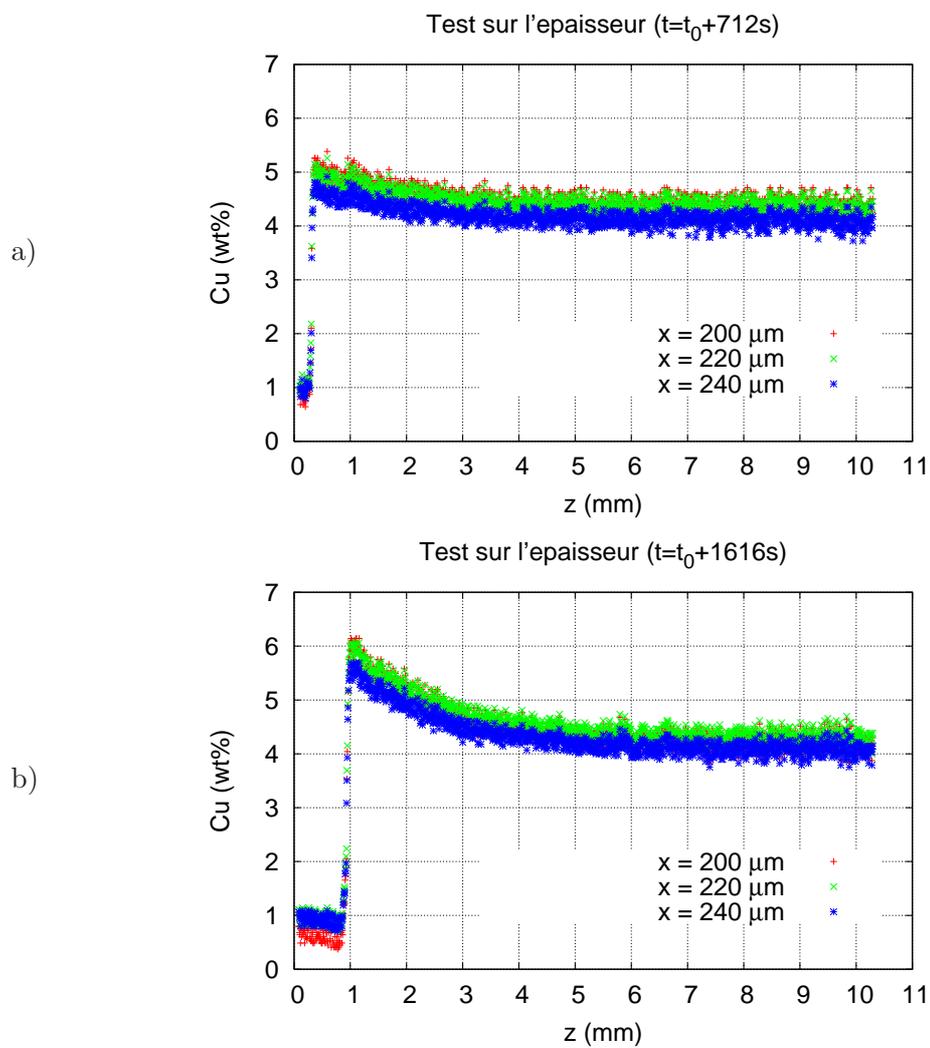


FIG. 7.4 – Profil (p1) de concentration calculé pour trois épaisseurs d'échantillon x et à deux instants différents : a) $t_0 + 712s$ et b) $t_0 + 1616s$.

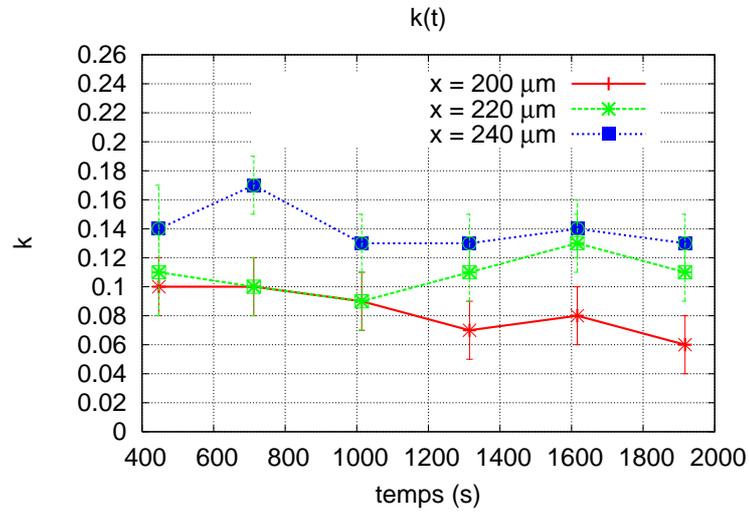


FIG. 7.5 – Coefficient de partage $k(t) = C_S/C_L$ pendant le transitoire initial pour trois épaisseurs d'échantillon $x = 200, 220$ et $240 \mu\text{m}$.

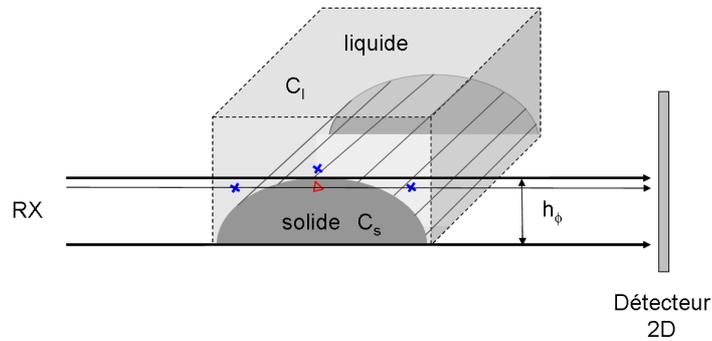


FIG. 7.6 – Schéma de l'interface S-L. Etant donné la convexité, le domaine d'existence de l'interface s'étend sur une certaine hauteur h_ϕ sur l'image obtenue en projection (radiographie X par transmission).

7.3 Etude du transitoire initial en front plan

7.3.1 Mesure de la vitesse de croissance

Dans un premier temps, nous avons mesuré la vitesse d'avancée du front au cours du régime transitoire. Pour cela, nous avons repéré la position de l'interface S-L au cours du temps (Fig. 7.7) : la vitesse d'avancée du front est donnée par la pente de la courbe. Les valeurs mesurées pour les trois profils - p1, p2 et p3 - sont récapitulées dans le Tab. 7.4.

On peut définir trois périodes, chacune caractérisée par une vitesse de propagation du front sensiblement constante :

- $t_0 \leq t \leq t_0 + 1130s$: front plan ($R = 0.5$ K/min)
- $t_0 + 1130 \leq t \leq t_0 + 1700s$: front plan ($R = 1.0$ K/min)
- $t_0 + 1700 \leq t \leq t_0 + 2300s$: front cellulaire ($R = 1.0$ K/min) après destabilisation.

Front	R (K/min)	V[p1] ($\mu\text{m/s}$)	V[p2] ($\mu\text{m/s}$)	V[p3] ($\mu\text{m/s}$)
Plan	0.5	0.51 ± 0.02	0.60 ± 0.03	0.51 ± 0.01
Plan	1.0	0.89 ± 0.03	1.04 ± 0.04	0.87 ± 0.03
Cellulaire	1.0	1.61 ± 0.05	2.00 ± 0.50	1.65 ± 0.09

TAB. 7.4 – Vitesses d'avancées du front pour les trois profils p1, p2 et p3.

On notera que la vitesse de l'interface au centre (profil p2) est supérieure à celle sur les deux bords (profils p1 et p3). Ceci est dû au rejet de soluté et à son accumulation dans les zones de dépression, induisant une interface de plus en plus convexe.

Pour une vitesse de croissance V , la longueur du transitoire l_{trans} prédite par le modèle de Tiller et al. [38] peut être estimée par :

$$l_{trans} = \frac{D_L}{k \cdot V} \quad (7.18)$$

En prenant $k = 0.14$ et $D_L = 2.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (valeur la plus basse trouvée dans la littérature [72]), on trouve une longueur du transitoire $l_{trans} \approx 17$ mm pour $V = 1.0$ $\mu\text{m/s}$ et $l_{trans} \approx 34$ mm pour $V = 0.5$ $\mu\text{m/s}$. Etant donné les dimensions de notre échantillon ($h_{max} = 40$ mm) et du champ d'investigation de la caméra ($h_{max} = 15$ mm), il est impossible - dans notre configuration - d'atteindre et d'observer un régime

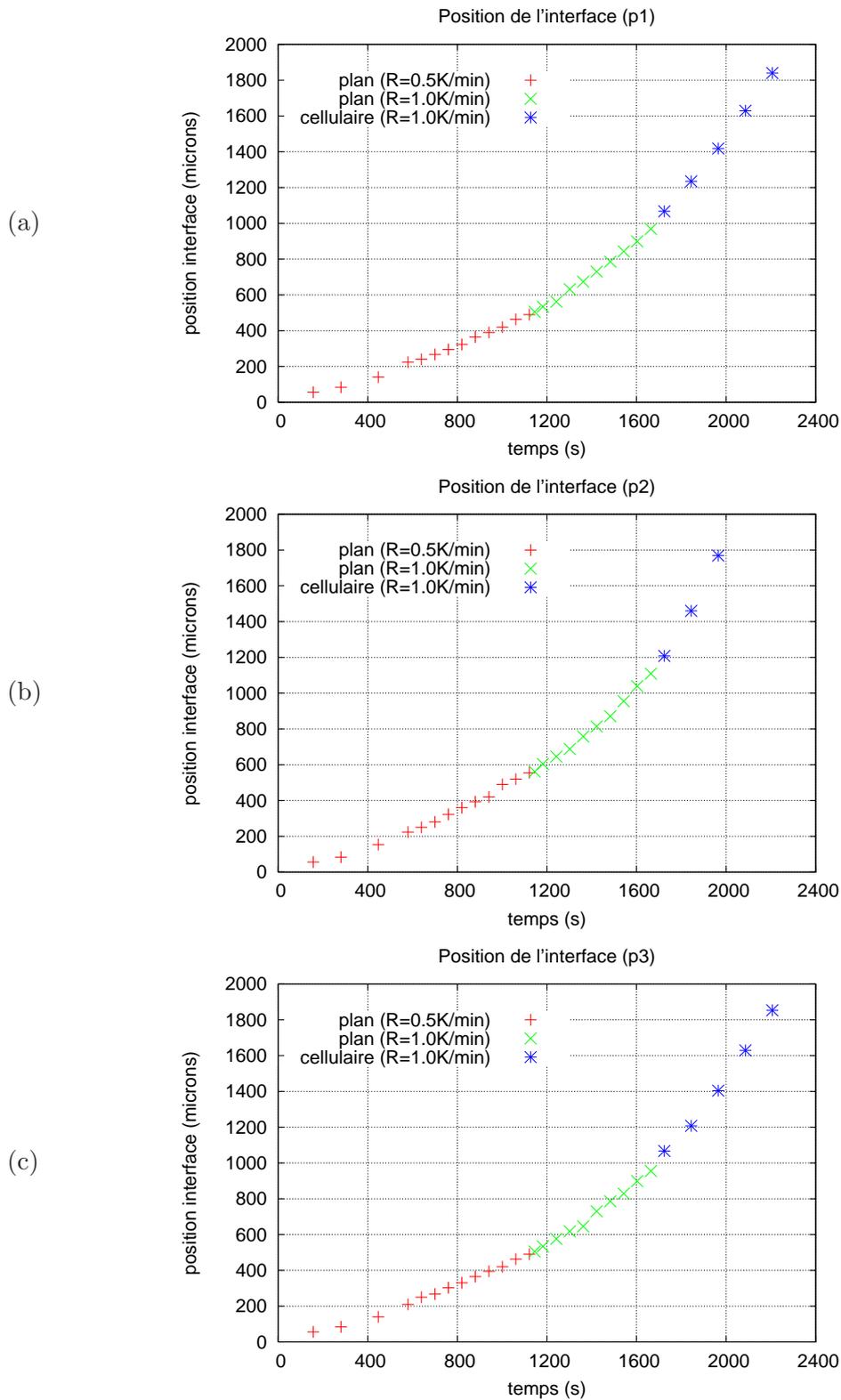


FIG. 7.7 – Solidification de l'alliage Al-4.0wt%Cu par refroidissement contrôlé. Position de l'interface S-L mesurée au niveau des profils (a) p1, (b) p2 et (c) p3.

de croissance permanent. En d'autres termes, nos expériences se font nécessairement dans des conditions transitoires.

7.3.2 Evolution de la composition de l'échantillon en fonction du temps

La Fig. 7.8 montre l'évolution du profil longitudinal de concentration (p1) au cours du temps. L'interface S-L est repérée par le saut abrupt de concentration. La partie gauche du profil donne la concentration en soluté du solide formé (la longueur de cette zone augmente au cours du temps), la partie droite montre l'établissement d'un profil exponentiel de concentration dans la phase liquide.

On peut déjà noter l'augmentation de la concentration en soluté dans la phase liquide à l'interface C_L^* et du gradient de concentration à l'interface G_C .

Ces observations sont qualitativement indépendantes du profil longitudinal considéré : p1, p2 ou p3 (Fig. 7.9).

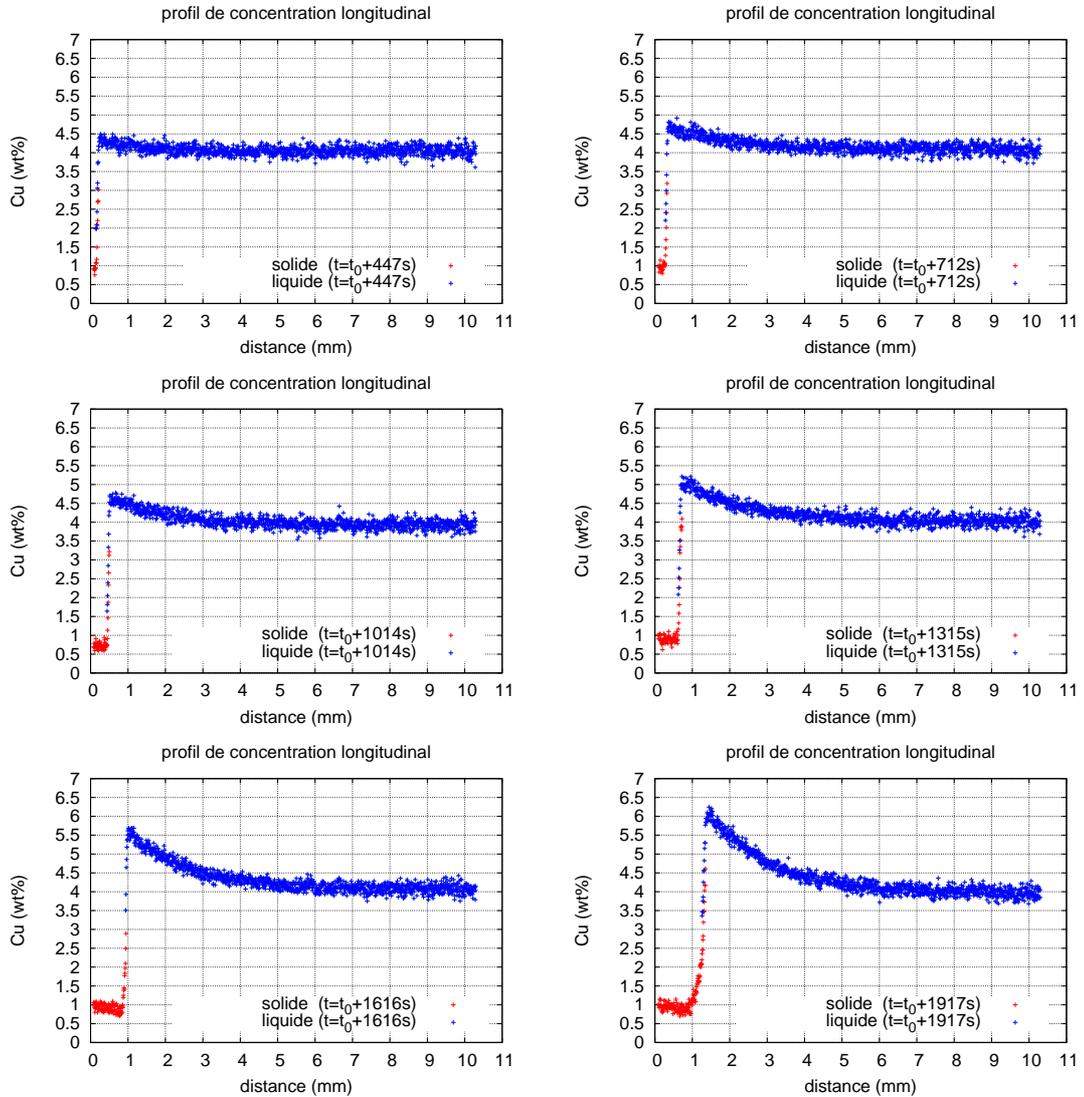


FIG. 7.8 – Profil de concentration p1 (voir Fig. 7.3) calculé à $t = t_0 + 447s$, $t = t_0 + 712s$, $t = t_0 + 1014s$, $t = t_0 + 1315s$, $t = t_0 + 1616s$ et $t = t_0 + 1917s$. Le saut en concentration correspond à l'interface solide/liquide. Le profil tracé correspond à la courbe calculée pour la phase solide/liquide selon la région considérée (gauche/droite de l'interface). $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$, $x_{raw}^S = x_{raw}^L = x_{ref}^L = 240$ microns.

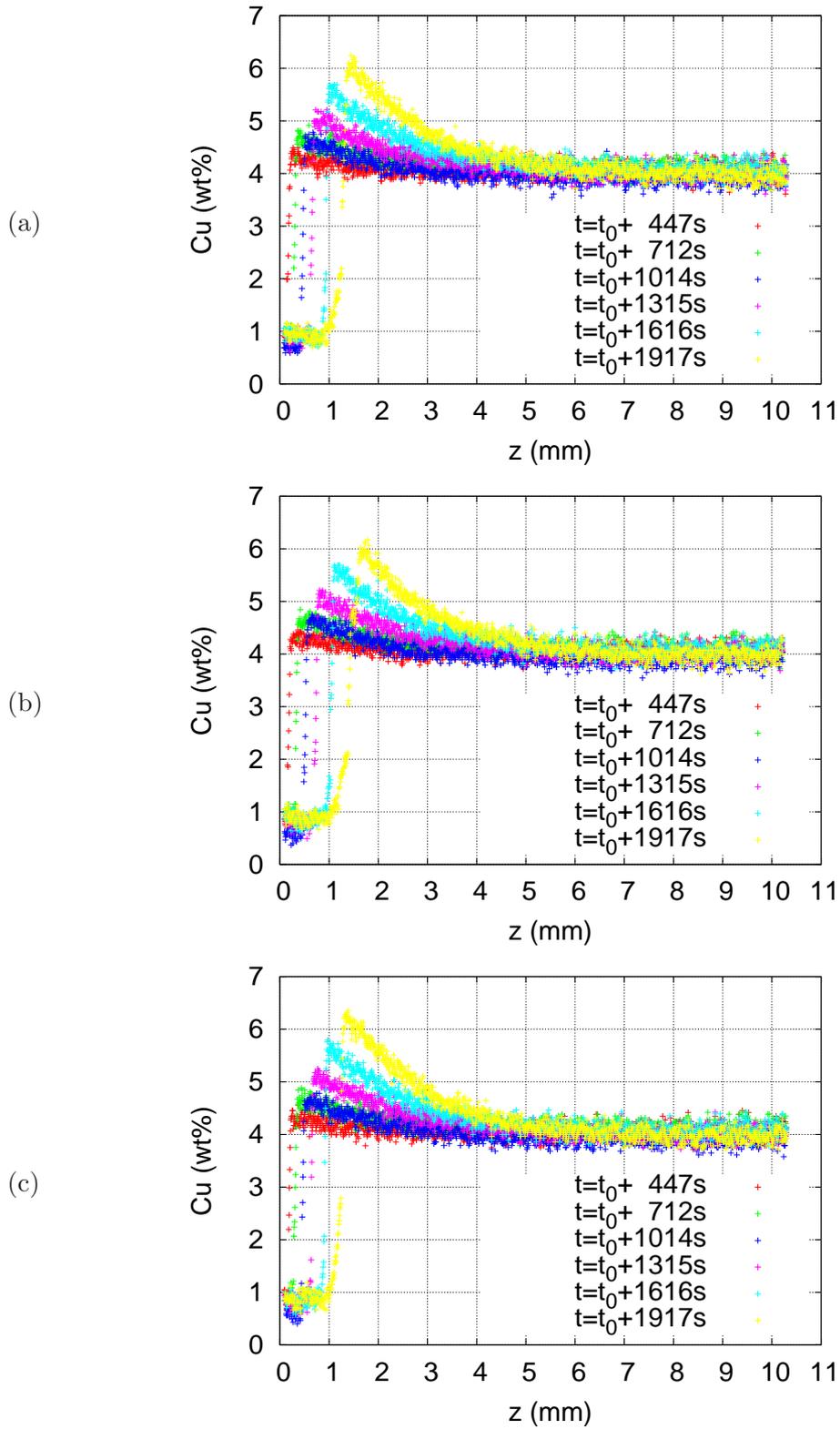


FIG. 7.9 – Etablissement des profils exponentiels : (a) p1, (b) p2 et (c) p3. Le profil tracé correspond à la courbe calculée pour la phase solide/liquide selon la région considérée. $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$, $x_{raw}^S = x_{raw}^L = x_{ref}^L = 240$ microns.

7.3.3 Description exponentielle du profil de concentration dans la phase liquide

Considérons la courbe de composition dans la phase liquide. Dans leur analyse du transitoire initial, Warren et Langer [73] émettent l'hypothèse que le profil de concentration non stationnaire peut être approximé par une fonction du type :

$$C(z, t) = C_\infty + [C_L^*(t) - C_\infty] \cdot \exp\left(-\frac{z}{l_s(t)}\right) \quad (7.19)$$

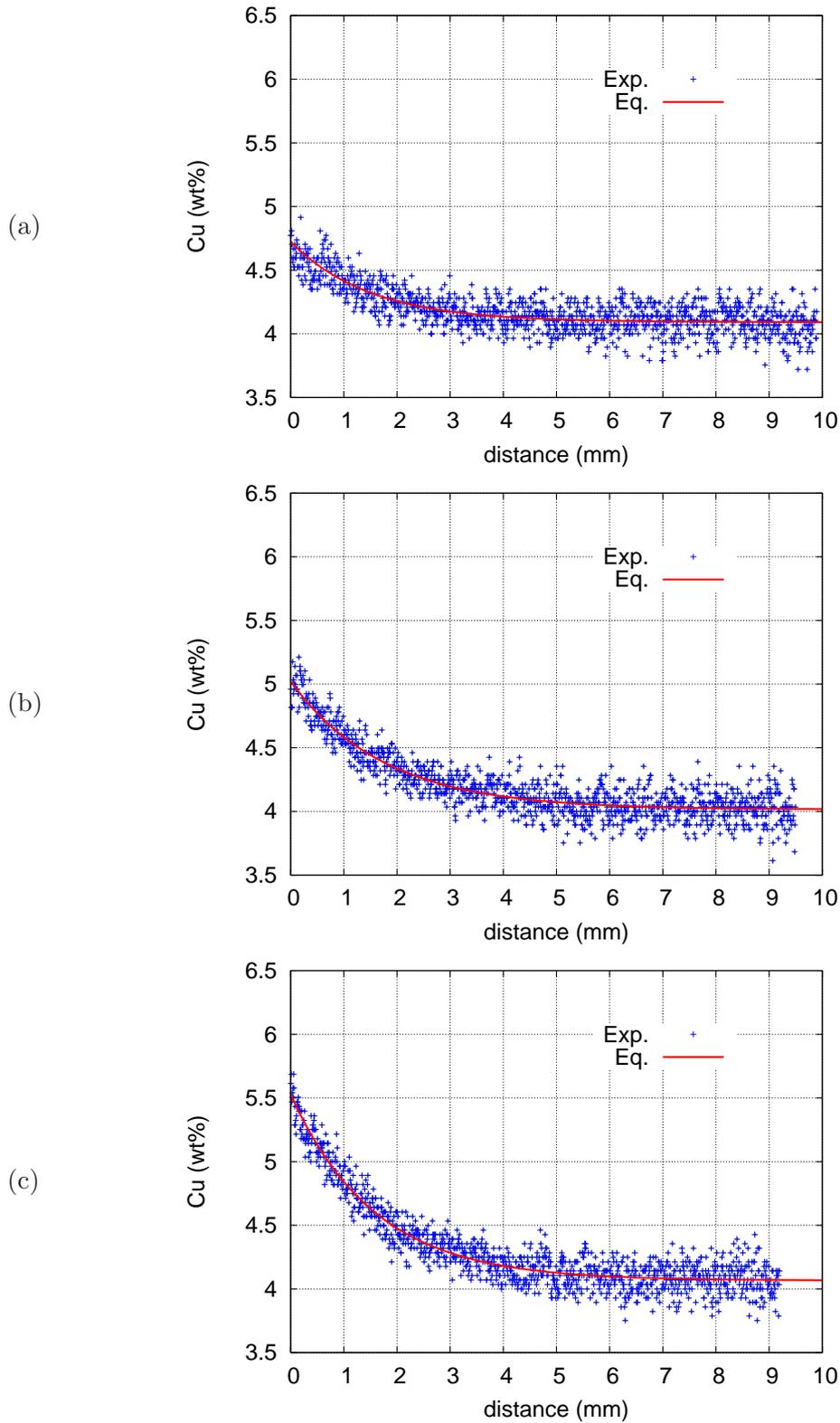
avec C_L^* la concentration en soluté dans la phase liquide à l'interface et $l_s(t)$ la longueur solutale instantanée. Il est important de noter que la relation $l_s = D/V$ ne devient valable que lorsque le régime stationnaire est atteint, ce qui ne correspond pas à notre cas.

Nous avons vérifié expérimentalement la proposition émise par Warren et Langer en ajustant les profils mesurés par l'Eq. 7.19. Un exemple est donné en Fig 7.10, pour différents instants du régime transitoire.

Les valeurs obtenues pour $l_s(t)$, $C_\infty(t)$ et $C_L^*(t)$ sont récapitulés dans le Tab. 7.5. Malgré la légère convexité de l'interface, les valeurs obtenues sont sensiblement identiques pour les trois profils longitudinaux. Le gradient de concentration G_C est donné par la pente à l'origine de la courbe ajustée.

Profil	t(s)	C_L^* (wt%)	l_s (mm)	C_∞ (wt%)	$ G_C $ (wt%/cm)
p1	$t_0 + 447s$	4.38 ± 0.05	0.87 ± 0.12	4.05 ± 0.01	3.8 ± 1.3
p1	$t_0 + 712s$	4.72 ± 0.04	1.50 ± 0.09	4.09 ± 0.01	4.2 ± 0.5
p1	$t_0 + 1014s$	4.67 ± 0.05	1.47 ± 0.09	3.93 ± 0.01	5.0 ± 0.6
p1	$t_0 + 1315s$	5.03 ± 0.05	1.75 ± 0.09	4.02 ± 0.01	5.8 ± 0.5
p1	$t_0 + 1616s$	5.53 ± 0.08	1.57 ± 0.07	4.07 ± 0.01	9.3 ± 0.9
p1	$t_0 + 1917s$	6.04 ± 0.09	1.75 ± 0.07	3.95 ± 0.01	11.9 ± 0.9
p2	$t_0 + 447s$	4.45 ± 0.05	0.77 ± 0.09	4.05 ± 0.01	5.2 ± 1.1
p2	$t_0 + 712s$	4.76 ± 0.04	1.41 ± 0.08	4.08 ± 0.01	4.8 ± 0.5
p2	$t_0 + 1014s$	4.81 ± 0.06	1.24 ± 0.07	3.92 ± 0.01	7.2 ± 0.8
p2	$t_0 + 1315s$	5.14 ± 0.10	1.66 ± 0.08	4.02 ± 0.01	6.8 ± 0.9
p2	$t_0 + 1616s$	5.61 ± 0.08	1.56 ± 0.07	4.05 ± 0.01	10.0 ± 0.9
p2	$t_0 + 1917s$	6.21 ± 0.17	1.46 ± 0.08	3.96 ± 0.01	15.4 ± 1.9
p3	$t_0 + 447s$	4.39 ± 0.05	0.90 ± 0.10	4.04 ± 0.01	3.9 ± 1.3
p3	$t_0 + 712s$	4.68 ± 0.04	1.66 ± 0.10	4.09 ± 0.01	3.6 ± 0.6
p3	$t_0 + 1014s$	4.70 ± 0.04	1.58 ± 0.09	3.92 ± 0.01	4.9 ± 0.5
p3	$t_0 + 1315s$	5.31 ± 0.05	1.56 ± 0.06	4.02 ± 0.01	8.3 ± 0.6
p3	$t_0 + 1616s$	5.89 ± 0.08	1.45 ± 0.05	4.06 ± 0.01	12.6 ± 0.9
p3	$t_0 + 1917s$	6.26 ± 0.12	1.48 ± 0.05	3.96 ± 0.01	15.5 ± 1.3

TAB. 7.5 – Valeurs finales obtenues pour $C_L^*(t)$, $l_s(t)$, $C_\infty(t)$ et G_C (Eq. 7.19).



Concentration de la phase liquide à l'interface

Considérons tout d'abord la concentration en soluté dans la phase liquide à l'interface C_L^* (Tab. 7.5 et Fig. 7.11).

Tiller et al. ont montré [38, 74], qu'en régime transitoire initial, l'évolution de la concentration en soluté de la phase liquide à l'interface en fonction du temps s'écrit :

$$C_L^* = \frac{C_0}{k} \cdot \left[1 - (1 - k) \cdot \exp\left(-\frac{kV^2}{D_L}t\right) \right] \quad (7.20)$$

Dans leur approche, ils supposent que la vitesse du front passe instantanément de zéro à la vitesse de solidification imposée V_p . Cette hypothèse est gravement inexacte au début de la solidification : la vitesse du front, initialement nulle, ne peut également instantanément la vitesse de solidification imposée. Ceci a d'ailleurs été vérifié expérimentalement [74].

Dans des travaux plus récents, Warren et Langer [73] puis Caroli et al. [75], ont décrit le transitoire initial lors de la solidification dirigée, mettant en évidence le phénomène de recul du front lors de la mise en mouvement du gradient thermique. Contrairement aux travaux de Tiller, Warren et Langer traitent le déplacement de l'interface par rapport à sa position stationnaire finale en fin de transitoire. La vitesse de l'interface varie donc en fonction du temps durant le transitoire initial. Afin de résoudre analytiquement les équations, ils émettent l'hypothèse, qu'à tout instant du transitoire initial, le profil de concentration est exponentiel et que la longueur solutale dépend du temps $l_s(t)$ (Eq. 7.19).

Pour tracer les courbes théoriques - modèle de Tiller et modèle de Warren et Langer (Fig. 7.11), on prendra pour la vitesse de solidification imposée : $V_p = 1 \mu\text{m/s}$ (vitesse de propagation du front avant déstabilisation) et pour le coefficient de diffusion du soluté dans la phase liquide : $D_L = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (les valeurs trouvées dans la littérature sont comprises entre 2.4 et $5.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

On note (Fig. 7.11) que les points obtenus expérimentalement (profils p1, p2 et p3) se situent entre les deux courbes théoriques : modèle de Tiller (ligne rouge continue) et modèle de Warren et Langer (ligne bleue discontinue). Ce résultat est satisfaisant étant donné l'hypothèse émise sur la vitesse de solidification $V_p = \text{cste} = 1 \mu\text{m/s}$.

On peut également noter une excellente concordance entre les points expérimentaux et la courbe prédite par Warren et Langer pendant le transitoire avant déstabilisation du front ($t < t_0 + 1700\text{s}$).

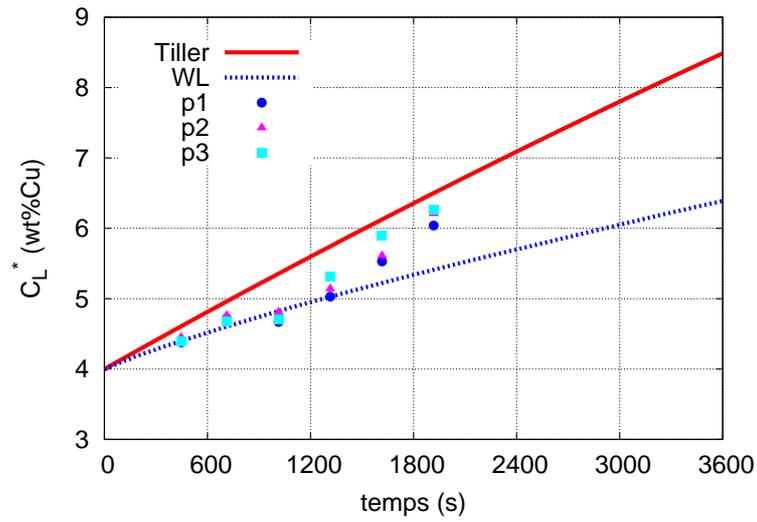


FIG. 7.11 – Evolution de la concentration en cuivre dans la phase liquide à l'interface C_L^* . Comparaison avec la courbe tracée selon le modèle de Tiller (ligne continue rouge) et avec la courbe tracée selon le modèle de Warren et Langer ($V = 1 \mu\text{m/s}$ et $D_L = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Remarque Les valeurs obtenues pour C_L^* nous permettent de vérifier l'hypothèse émise sur $\Delta I_0/I_0$ (Eq. 7.3). La variation de la concentration en soluté à l'interface entre $t = t_0 + 447\text{s}$ et $t = t_0 + 1917\text{s}$ correspond à $\Delta C_{Cu}/C_{Cu} \approx 30\%$. Or $\Delta I_0/I_0$ est de l'ordre - voire inférieur - à 1%. L'hypothèse est donc vérifiée.

Concentration à l'infini

La Fig. 7.12 montre la valeur de la concentration en soluté à l'infini (i.e. loin de l'interface). On note que cette valeur est quasi-constante et égale à la concentration initiale en cuivre (4.0wt%Cu) tout au long de la solidification. Ce résultat indique l'absence de macroségrégation (ségrégation à l'échelle de l'échantillon) et donc l'absence de convection longitudinale (thermosolutale).

Cette hypothèse peut être vérifiée par une étude des profils transverses en concentration. Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

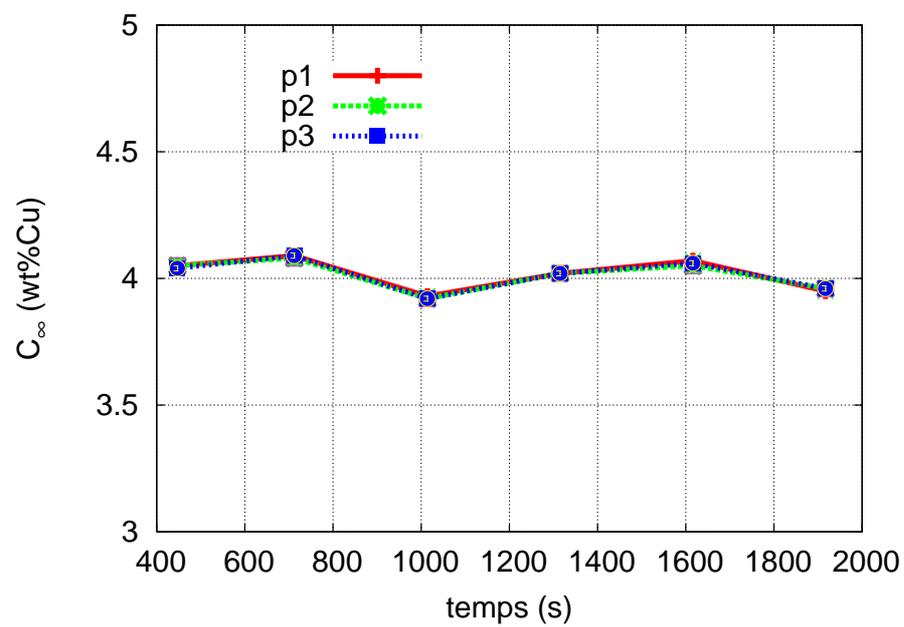


FIG. 7.12 – Evolution de la concentration en cuivre à l'infini (loin de l'interface).

Etude des profils transverses dans la phase liquide

Une étude préliminaire des profils transverses de concentration dans la phase **liquide** a été effectuée. Les courbes de composition correspondant aux profils tracés sur une radiographie du front plan enregistrée après 27 minutes de solidification (Fig. 7.13) sont présentées sur la Fig. 7.14.

Plus on s'éloigne de l'interface, plus la valeur moyenne de la concentration diminue pour finalement tendre vers la valeur $C = C_\infty$. On retrouve logiquement la valeur $C_\infty = C_0 = 4.0wt\%$ extraite de l'approximation exponentielle.

Par ailleurs, on note la présence d'un gradient transverse en concentration à proximité de l'interface (de l'ordre de $1.2wt\%/cm$, Fig. 7.15).

En effet, pour des raisons d'échanges thermiques, il existe des gradients horizontaux de température. Ces gradients sont à l'origine de mouvements convectifs transverses dans une zone liquide située juste en avant du front, la "zone tampon" (Fig. 3.12) [50].

Pour l'alliage Al-Cu ($k < 1$), le soluté (Cu) rejeté durant la solidification - plus dense que le solvant - s'accumule dans la zone de dépression, accentuant la courbure de l'interface (*steeping*, cf. § 3.3.3) et les mouvements convectifs dans la zone tampon.

Il serait intéressant d'approfondir cette étude à plus haute résolution. Une analyse plus précise des mouvements convectifs dans la zone tampon permettrait d'analyser les effets de la convection sur la microstructure de solidification.

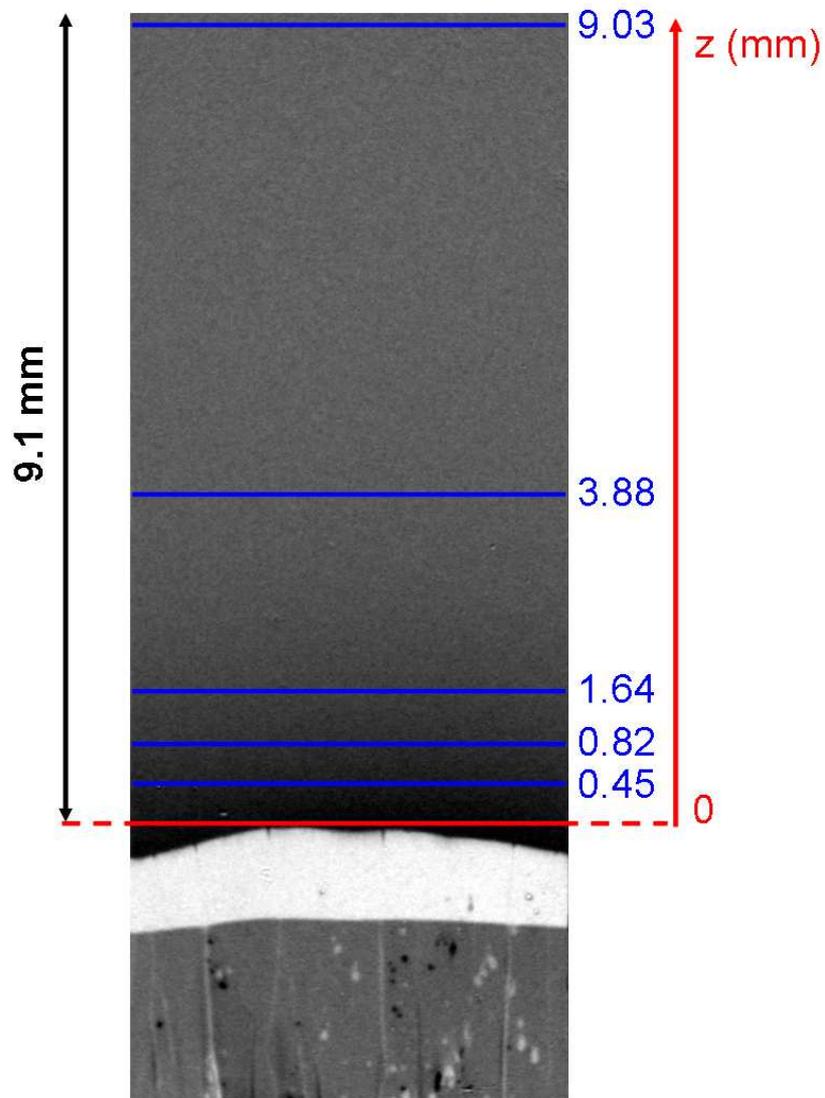


FIG. 7.13 – Profils transverses à $t = t_0 + 1616s$ ($t = t_0$ correspond à l'image de référence). Taille de l'image : ≈ 4.9 mm x 12.3 mm. Les valeurs indiquées sur la droite correspondent à la distance z (mm) au front. Le front étant légèrement convexe, on a pris pour origine le profil le plus proche de la partie la plus en avant du front.

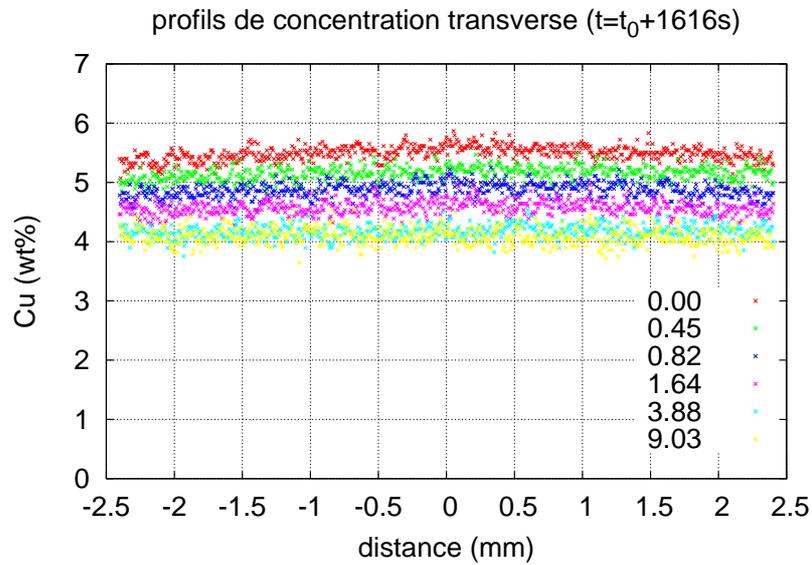


FIG. 7.14 – Profils de concentration transverses à $t = t_0 + 1616s$ en $z = 0, 0.45, 0.82, 1.64, 3.88$ et 9.03 mm (Cf. Fig. 7.13). On a pris pour origine de l'axe des abscisses (distance) le centre du creuset.

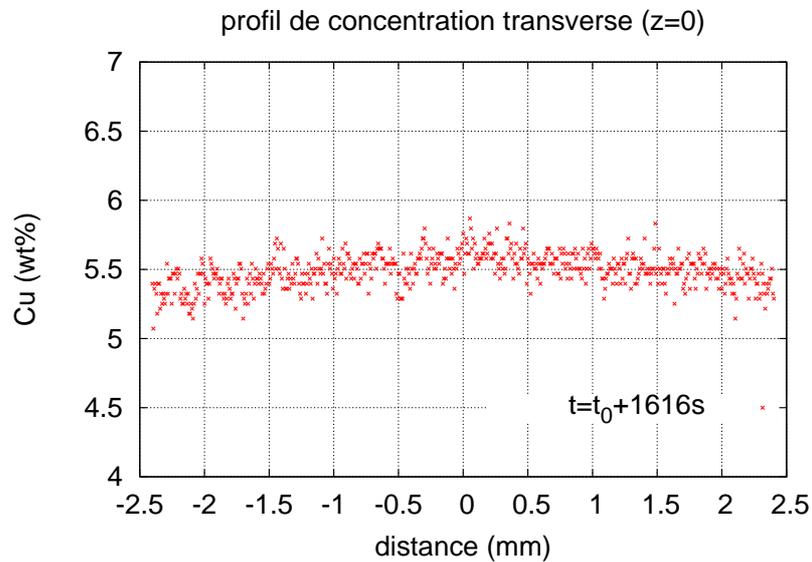


FIG. 7.15 – Profil de concentration transverse mesuré à $t = t_0 + 1616s$ en avant de l'interface ($z = 0$) (Cf. Fig. 7.13). On a pris pour origine de l'axe des abscisses (distance) le centre du creuset.

Couche limite solutale

Considérons maintenant l'évolution de la longueur solutale l_s en fonction du temps (Tab. 7.5). On remarque que la longueur solutale tend rapidement vers une valeur asymptotique : $l_{s,\infty} = 1.6$ mm (Fig. 7.16). En effet, pour $k < 1$, le temps caractéristique τ_{l_s} (Eq. 7.21) pour atteindre $l_{s,\infty}$ est bien inférieur au temps caractéristique $\tau_{z_{ST}}$ (Eq. 7.22) nécessaire à l'établissement de la position de l'interface en régime permanent [68].

$$\tau_{l_s} = \frac{D}{V^2} \quad (7.21)$$

$$\tau_{z_{ST}} = \frac{D}{kV^2} \quad (7.22)$$

En prenant une vitesse $V = 1 \mu\text{m/s}$ (vitesse de propagation du front avant déstabilisation) et $D_L = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, on obtient $\tau_{l_s} \approx 40$ minutes et $\tau_{z_{ST}} \approx 5$ heures. Nos expériences de solidification durent typiquement entre 1 et 3h. Elles permettent donc d'observer l'établissement de la couche solutale (valeur asymptotique atteinte) mais ne permettent pas d'atteindre le régime permanent.

La courbe (ligne noire discontinue Fig 7.16, correspond à l'évolution de la longueur solutale $l_s(t)$ calculée selon le modèle proposé par Warren et Langer [73]. Dans ce modèle, la dynamique de l'interface est contrôlée par l'interaction entre deux processus :

- le taux de rejet de soluté en avant de l'interface en mouvement
- le taux de diffusion de soluté dans la phase liquide.

L'accumulation de soluté en avant de l'interface et la largeur de la couche solutale dépendent fortement de la balance entre ces deux processus.

On peut noter que les valeurs expérimentales tendent plus rapidement vers une valeur asymptotique que l'évolution prévue par le modèle de Warren et Langer. Ce résultat confirmerait la présence de mouvements convectifs dans la zone liquide en avant de l'interface, qui favorise la ségrégation transverse durant le transitoire (Fig. 3.12)).

On observe par ailleurs que la valeur asymptotique atteinte est inférieure à celle prévue par le modèle de Warren et Langer (Fig. 7.16). Cette réduction de la couche limite solutale indiquerait également la présence de convection dans la "zone tampon".

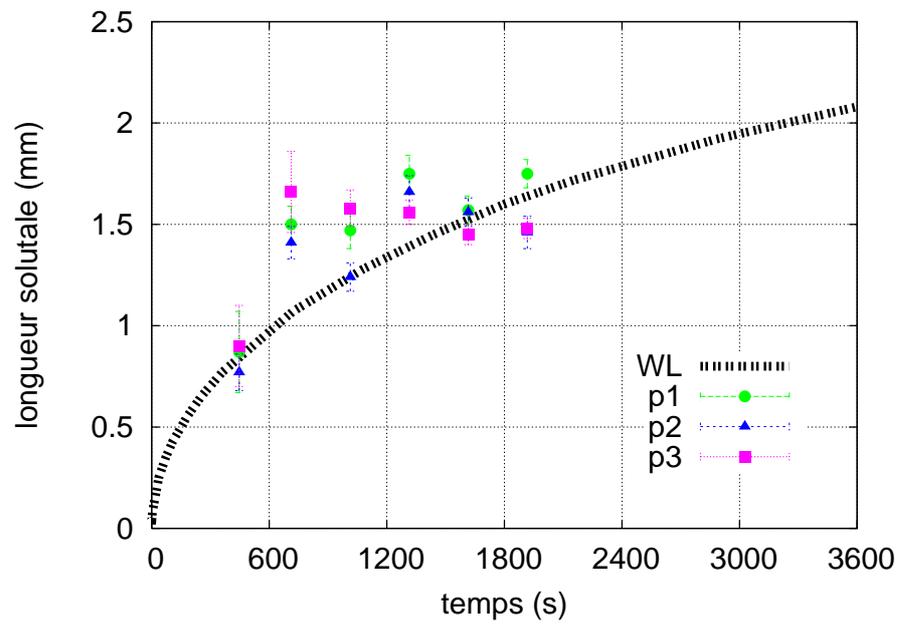


FIG. 7.16 – Evolution de la longueur solutale pendant le transitoire (Tab. 7.5). Comparaison avec la courbe tracée selon le modèle proposé par Warren et Langer [73] en prenant $V_p = 1 \mu\text{m/s}$ et $D_L = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Une fois la longueur asymptotique atteinte, il est possible de calculer la valeur du coefficient de diffusion de soluté dans la phase liquide $D_L = l_s \times V$ à partir des valeurs de vitesse mesurées pour les trois profils (§ 7.3.1) et des valeurs obtenues pour l_s (Tab. 7.5).

Profil	t(s)	l_s (mm)	V ($\mu\text{m/s}$)	D_L (cm^2/s)
p1	$t_0 + 1315s$	1.75 ± 0.09	0.89 ± 0.03	$1.6 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p1	$t_0 + 1616s$	1.57 ± 0.07	0.89 ± 0.03	$1.4 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p1	$t_0 + 1917s$	1.75 ± 0.07	0.89 ± 0.05	$2.8 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p2	$t_0 + 1315s$	1.66 ± 0.08	1.04 ± 0.04	$1.7 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p2	$t_0 + 1616s$	1.56 ± 0.07	1.04 ± 0.04	$1.6 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p2	$t_0 + 1917s$	1.49 ± 0.07	2.00 ± 0.50	$3.0 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p3	$t_0 + 1315s$	1.56 ± 0.06	0.87 ± 0.03	$1.4 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p3	$t_0 + 1616s$	1.45 ± 0.05	0.87 ± 0.03	$1.3 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
p3	$t_0 + 1917s$	1.48 ± 0.05	1.65 ± 0.09	$2.4 \pm 0.1 \times 10^{-5}$

TAB. 7.6 – Calcul du coefficient de diffusion en soluté dans la phase liquide D_L .

On trouve $1.3 \pm 0.1 \leq D_L \leq 3.0 \pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Tab. 7.6). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles trouvées dans la littérature (D_L compris entre 2.4 et $5.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), mais restent du même ordre de grandeur.

Gradient de concentration à l'interface

Le gradient de concentration à l'interface G_C est donné par la valeur de la pente à l'origine de la courbe décrite par l'Eq. 7.20. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tab. 7.5. La Fig. 7.17 montre clairement l'établissement progressif d'un gradient de concentration longitudinal (parallèle à la direction de croissance) à l'interface S-L.

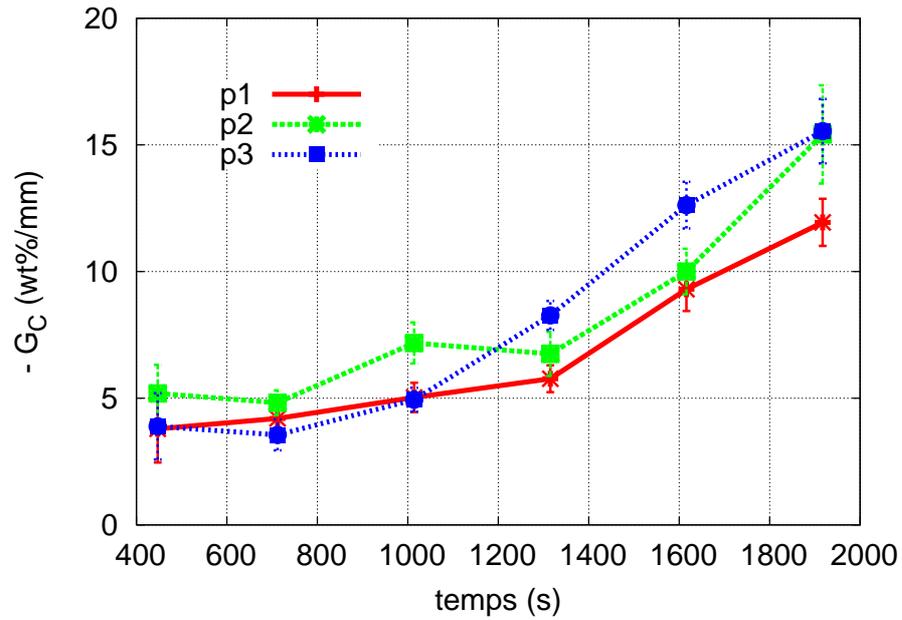


FIG. 7.17 – Gradient de concentration en soluté (Cu) à l'interface S-L pour les profils p1, p2 et p3 (Tab. 7.5).

Gradient thermique

Comme il a été montré [69], l'instabilité apparaît généralement pendant la phase transitoire. Dans notre cas, étant donné la convexité de l'interface, l'instabilité apparaît d'abord pour le profil p2. Au niveau du seuil d'instabilité ($t = t_0 + 1785s$), on peut utiliser le critère de surfusion de constitution "modifié" (Eq. 3.18) en prenant $S = 1$ (S étant la fonction de stabilité) pour calculer le gradient thermique pondéré G^* (Eq. 7.23).

$$G^* = -m \cdot G_C \quad (7.23)$$

avec m la pente du liquidus. Les valeurs obtenues (en prenant $m = -2.6K/wt\%$ [76]) sont récapitulées dans le Tab. 7.7.

Pour les métaux, on a typiquement $K_S = 2 \cdot K_L$ et $G_L = 2 \cdot G_S$. L'expression du gradient thermique pondéré (Eq. 3.17) devient alors :

$$G^* = \frac{2}{3} \cdot G_L \quad (7.24)$$

Utilisant l'Eq. 7.24, on peut finalement estimer la valeur du gradient thermique dans le liquide G_L à partir de G^* (Tab. 7.7).

Profil	t(s)	G_C (wt%/cm)	G^* (K/cm)	G_L (K/cm)
p2	$t_0 + 1785s$	13.5 ± 1.4	35 ± 4	53 ± 6

TAB. 7.7 – Calcul du gradient thermique pondéré G^* et du gradient thermique dans le liquide G_L au seuil d'instabilité ($t_0 + 1785s$).

Les deux thermocouples (type K) distants de 20 mm fixés à l'intérieur du creuset permettent de mesurer le gradient thermique pendant l'expérience. Au seuil d'instabilité, ils indiquent un gradient G_{exp} de l'ordre de 36 K/cm. Cette valeur reste cohérente avec les valeurs calculées pour G^* .

7.4 Croissance dendritique

La seconde partie de l'étude porte sur les profils longitudinaux de concentration mesurés dans la phase **liquide** située entre la zone dendritique pâteuse et les bords du creuset. Les images (Fig. 7.18) sélectionnées pour cette étude ont été enregistrées un peu plus tard au cours de la solidification (après déstabilisation de l'interface) pendant la croissance d'une microstructure dendritique.

Les hypothèses émises pour le calcul sont les mêmes que celles précisées au § 7.2.2. Cette fois-ci, on considèrera uniquement la phase liquide de l'échantillon.

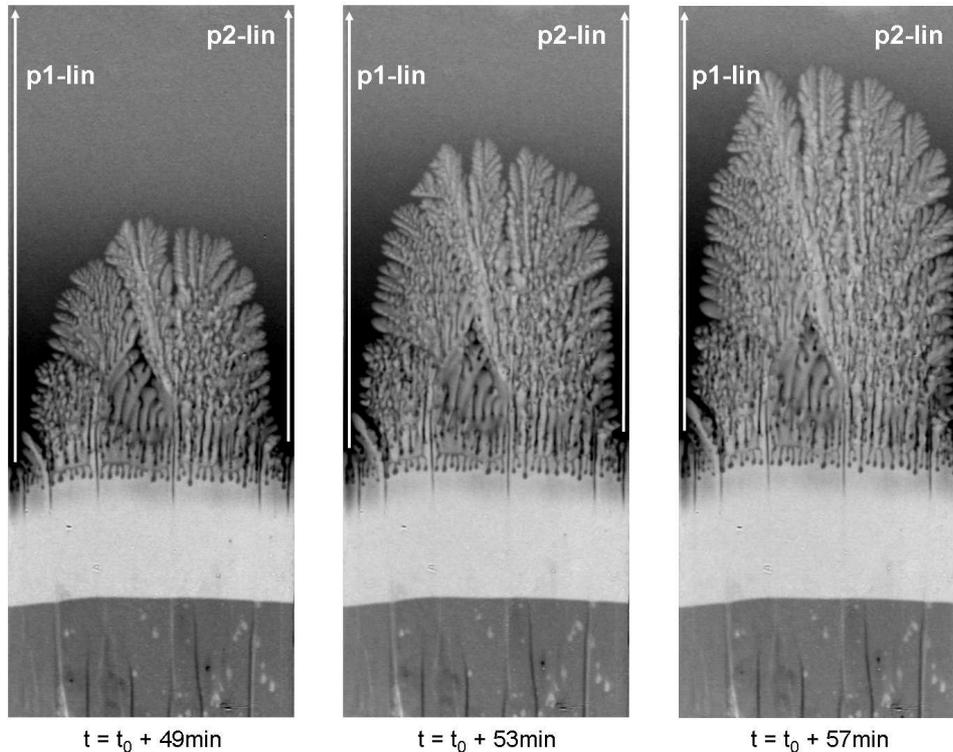


FIG. 7.18 – Images enregistrées en radiographie X lors de la solidification de l'alliage Al-4.0wt%Cu à $t = t_0 + 49\text{min}$, $t = t_0 + 53\text{min}$ et $t = t_0 + 57\text{min}$. Les images présentées sont celles obtenues après division par l'image de référence ($t = t_0$). p1-lin et p2-lin désignent les deux profils de concentration présentés dans cette section. Taille des images $\approx 4.9\text{ mm} \times 12.3\text{ mm}$.

7.4.1 Description linéaire du profil de concentration dans la phase liquide

Quelque soit le profil considéré (p1-lin ou p2-lin, Fig. 7.18), on observe un comportement linéaire (Fig. 7.19) :

$$y(z) = a \cdot z + b \quad (7.25)$$

Les valeurs obtenues pour les coefficients a et b sont récapitulées dans le Tab. 7.8. Le coefficient a (pente de la droite, exprimée en wt%) est de l'ordre de l'unité pour les quatre profils calculés. Il correspond au gradient de concentration pour la phase liquide située dans le sillon : $G_C = a$.

Ce profil linéaire confirme que le liquide est proche de l'équilibre thermodynamique (solidification suffisamment lente). On peut donc estimer le gradient thermique G_M en utilisant la relation $G_M = m \cdot G_C$. En prenant $m = -2.6$ K/wt% [76], on trouve un gradient thermique $G_M \approx 22\text{-}23$ K/cm. Etant donné la place prise par la microstructure dendritique dans le creuset à cet instant avancé de la solidification, on s'attendrait à avoir $G_S \approx G_M$.

t(min)	Profil	a (wt%/mm)	b (wt%)	G_M (K/cm)
$t_0 + 49min$	p1-lin	-0.85 ± 0.01	8.23 ± 0.01	22.1 ± 0.3
$t_0 + 49min$	p2-lin	-0.90 ± 0.01	8.25 ± 0.01	23.4 ± 0.3
$t_0 + 53min$	p1-lin	-0.86 ± 0.01	8.34 ± 0.01	22.4 ± 0.3
$t_0 + 53min$	p2-lin	-0.88 ± 0.01	8.92 ± 0.01	22.9 ± 0.3
$t_0 + 57min$	p1-lin	-0.86 ± 0.01	8.85 ± 0.01	22.4 ± 0.3
$t_0 + 57min$	p2-lin	-0.83 ± 0.01	9.14 ± 0.01	21.6 ± 0.3

TAB. 7.8 – Valeurs finales obtenues pour les paramètres a et b (Eq. 7.25). Le gradient de concentration G_C est donné par la pente de la courbe ajustée.

Les figures 7.19 et 7.20 montrent l'évolution des profils p1-lin et p2-lin avec le temps. On observe une augmentation progressive de la concentration en cuivre dans le sillon (fig. 7.20). Ce résultat est directement lié à l'enrichissement en soluté du sillon pendant le processus de solidification ($k < 1$: rejet de soluté).

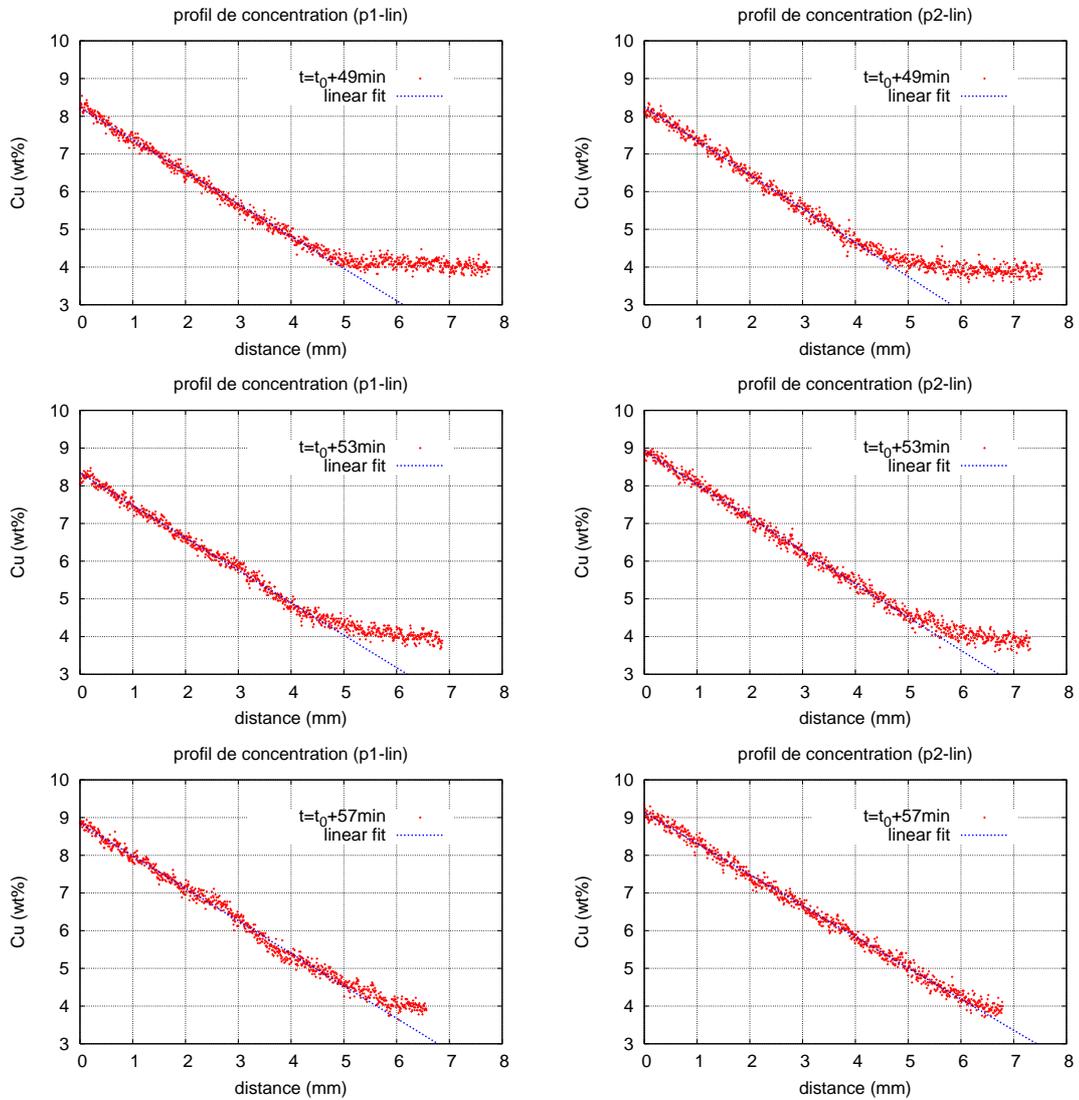


FIG. 7.19 – Profils (p1-lin et p2-lin) de concentration en cuivre dans la phase liquide à $t = t_0 + 49 \text{ min}$, $t = t_0 + 53 \text{ min}$ et $t = t_0 + 57 \text{ min}$. La courbe d'interpolation linéaire est définie par l'Eq. 7.25. $C_0 = Al - 4.0 \text{ wt\% Cu}$ et $t_{raw}^L = t_{ref}^L = 240 \text{ microns}$.

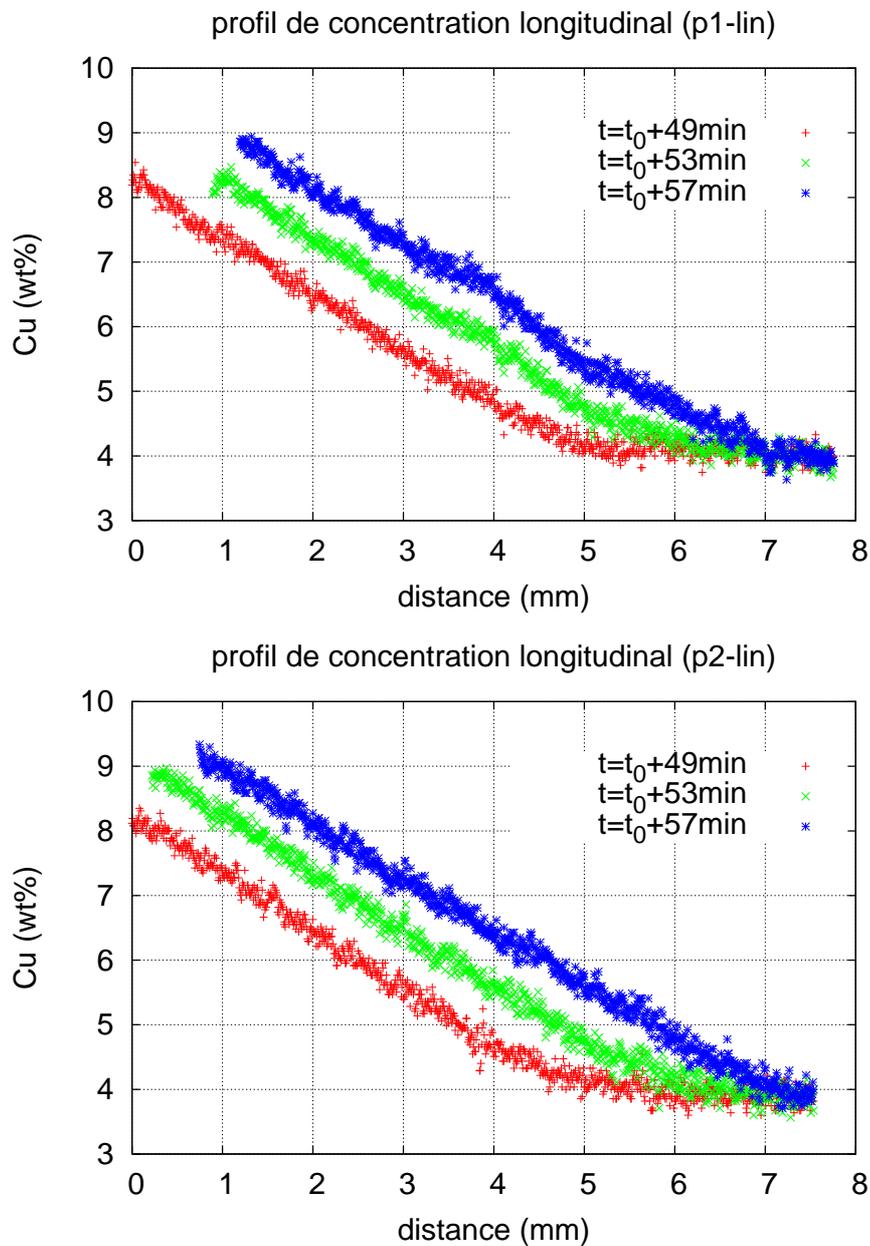


FIG. 7.20 – Profils de concentration en cuivre (p1-lin et p2-lin) à $t = t_0 + 49min$, $t = t_0 + 53min$ et $t = t_0 + 57min$. Les positions des profils calculés pour $t = t_0 + 53min$ et $t = t_0 + 57min$ ont été ajustées de façon à coïncider spatialement avec ceux calculés pour $t = t_0 + 49min$ (étant donné l'avancée du front de solidification). $C_0 = Al - 4.0wt\%Cu$ et $t_{raw}^L = t_{ref}^L = 240$ microns.

On vérifie également (Fig. 7.20) que la concentration à l'infini reste égale à la concentration initiale en cuivre : $C_\infty = C_0 = 4.0wt\%Cu$. Ce résultat confirme l'absence de macroségrégation longitudinale pendant la croissance d'alliage Al-4.0wt%Cu dans notre configuration expérimentale (Bridgman vertical, creuset souple d'épaisseur 200 μm).

Conclusion

Une méthode quantitative permettant de suivre l'évolution de la composition d'un alliage métallique pendant sa croissance a été développée. Cette méthode a été validée pour deux cas limites simples : cas du front plan (transitoire initial) et cas des sillons (microstructure dendritique). Il serait intéressant de d'appliquer cette méthode à des cas plus complexes comme, par exemple, une étude des profils de concentration en avant des pointes de dendrite en régime colonnaire et en régime equiaxe.

Chapitre 8

Etude tridimensionnelle de la forme des dendrites : Reconstruction 3D à partir des franges de Pendellösung [77]

Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'imagerie X par rayonnement synchrotron est un outil indispensable pour l'étude *in situ* et en temps réel de la solidification des alliages métalliques. Diverses techniques d'imagerie X ont été appliquées à l'étude de la solidification : la topographie [12, 14, 15, 16, 78], la radiographie [3, 4, 5, 7, 9, 10, 79] ou encore, plus récemment, la tomographie [64].

Ces techniques apportent des informations complémentaires :

- la topographie permet de caractériser l'orientation cristallographique et la qualité cristalline du cristal,
- la radiographie donne une image en projection (2D) de la microstructure de solidification,
- la microtomographie donne sa morphologie 3D.

Toutes ces informations sont nécessaires à la compréhension des phénomènes dynamiques impliqués dans le processus de solidification.

Le dispositif expérimental développé au cours de mes travaux de thèse permet justement de combiner radiographie-topographie [8] pour l'étude *in situ* et en temps réel de la

croissance d'alliages métalliques. Il permet en particulier d'obtenir une image 2D de la microstructure de solidification, de suivre l'éventuelle apparition et évolution de défauts en son sein. A priori, l'information 3D - accessible par microtomographie - est ici absente. Et pourtant, nous allons voir qu'il est possible d'obtenir cette information en utilisant la théorie dynamique de la diffraction (§ 8.3).

Dans cette section, nous nous intéresserons à la croissance de dendrites lors des premières étapes de la solidification i.e. lorsque les dendrites sont encore complètement entourées de liquide. A ce stade de la croissance, la microstructure dendritique présente une haute qualité cristalline (Fig. 2.15). L'interprétation des images obtenues par diffraction X (topographie X) doit donc être réalisée en utilisant la théorie dynamique de la diffraction (§ 2.3.1). Nous montrons plus particulièrement, comment - à partir des images 2D obtenues en topographie X pendant la croissance et en utilisant les résultats de la théorie dynamique - il est possible de reconstruire une représentation 3D de la microstructure solidifiée. Les données 3D obtenues permettront ensuite une étude de la section transverse de la dendrite en fonction de la distance à la pointe. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux prédits par la théorie.

8.1 Application de la théorie dynamique de la diffraction

Nous avons vu que (Fig. 2.14), pour un cristal parfait, la courbe de l'intensité intégrée en fonction de l'épaisseur du cristal présente des oscillations (*Pendellösung*, § 2.3.1). Notre cas est plus précisément illustré en Fig. 8.1 [26].

Etant donné la taille de la source à l'ESRF ($\Sigma \approx 100\mu m$) et la distance source-échantillon à ID19 ($L \approx 150m$), l'ouverture angulaire du faisceau vue par un point de l'échantillon est de l'ordre de 10^{-7} rad (Eq. 2.2) soit un ordre de grandeur plus petit que la largeur intrinsèque de diffraction du crystal ω_D^θ (Eq. 2.16) attendue pour les différents cas étudiés dans cette section (Tab. 8.1). On peut donc assimiler le faisceau à une onde plane. Par ailleurs, l'utilisation d'un faisceau polychromatique nous impose une intégration sur l'énergie. Finalement, notre cas correspond au cas *onde plane avec intégration sur l'énergie* (Fig. 8.1).

Etant donné la géométrie du dispositif (Fig. 8.2), l'expression de la longueur de Pendellösung donnée en Eq. 2.17 devient ici :

$$\Lambda_0 = \frac{\pi V}{r_0 \lambda |P| |F_{hkl}|} \sqrt{\cos(2\theta_B)} \quad (8.1)$$

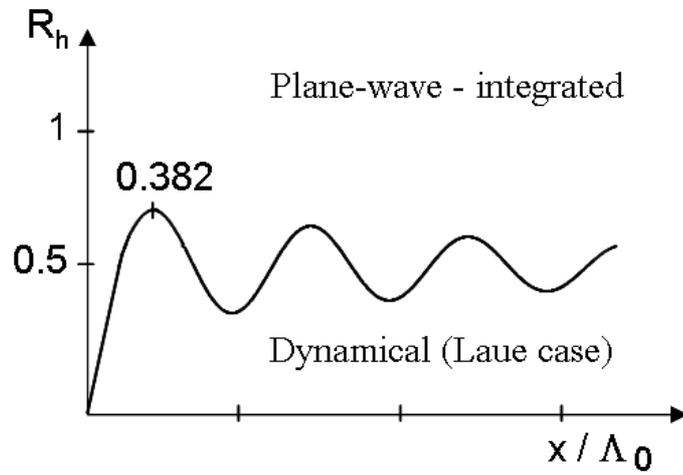


FIG. 8.1 – Distribution de l'intensité intégrée et positions des franges dans la configuration de Laue (transmission) avec une absorption nulle. Notre cas correspond à celui de l'onde plane avec intégration sur l'énergie (faisceau polychromatique). L'intensité R_h est tracée en fonction de l'épaisseur du cristal x (normalisée par rapport à la longueur de Pendellösung Λ_0).

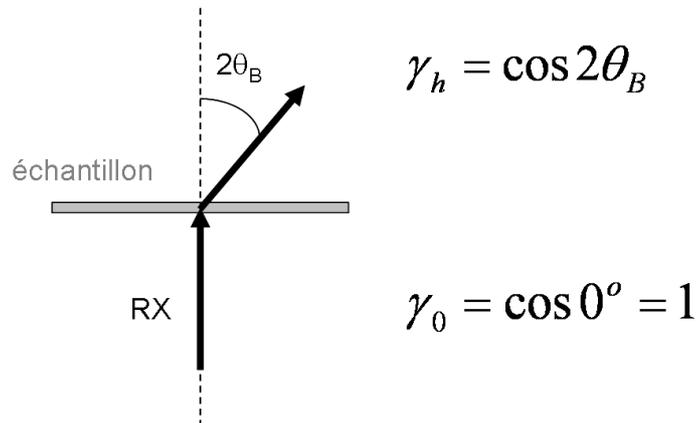


FIG. 8.2 – Schema des faisceaux incident et diffracté et valeurs des cosinus directeurs γ_0 et γ_h .

Le Tab. 8.1 donne les valeurs du produit μx pour les différents cas étudiés dans cette section. On note que le produit $\mu x \ll 1$ (cas de faible absorption). La courbe tracée en Fig. 8.1 est donc pertinente pour l'interprétation de nos résultats.

Alliage	Réflexion	E (keV)	μx	$\Lambda_0(\mu m)$	$\omega_D^\theta(\mu rad)$
Al-3.5wt%Ni	200	23.4 keV	0.1	41.4	9.5
Al-7.0wt%Si	200	59.5 keV	0.005	103.8	3.9
Al-7.0wt%Si	$2\bar{2}0$	65.9 keV	0.00	133.6	2.1

TAB. 8.1 – Valeurs de E , μt , Λ_0 et ω_D^θ pour les différents cas étudiés dans cette section. Epaisseur d'aluminium (alliages à base d'Al) considérée : $x \approx 200\mu m$.

8.2 Observation des franges de Pendellösung

Pour les deux alliages illustrant cette section - Al-3.5wt%Ni et Al-7.0wt%Si - la solidification a été réalisée par refroidissement contrôlé de la zone chaude uniquement avec $R = 0.5$ K/min. Les images présentées sur les Fig. 8.3 et 8.4 ont été enregistrées par topographie X environ 1h après le début de la solidification. La durée totale d'une expérience est de l'ordre de 1h30. Les distances échantillon-détecteur utilisées sont précisées dans le Tab. 8.2.

Echantillon	D_{topo} (cm)
Al-3.5wt%Ni	23.2
Al-7.0wt%Si	24.2

TAB. 8.2 – Distances échantillon-détecteur D_{topo} (en topographie) pour les cas étudiés dans cette section.

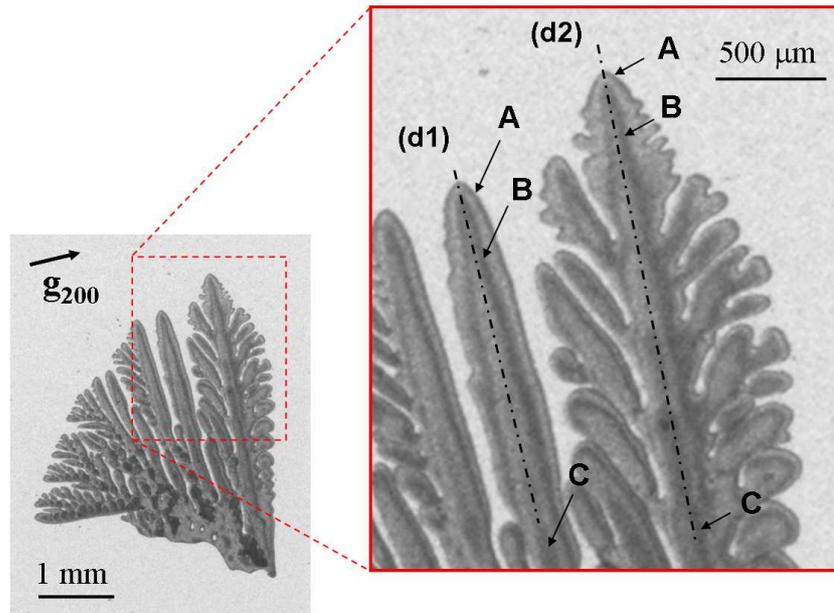


FIG. 8.3 – Observation par topographie X (réflexion 200) de franges de Pendellösung à l'intérieur de la microstructure dendritique au cours de la solidification d'un alliage Al-3.5wt%Ni. Chaque frange noire (A, B ou C) correspond à un maximum de la courbe d'intensité intégrée (Fig. 8.1). La direction de croissance des dendrites sélectionnées (d1 et d2) est proche de la direction [010] (écart de moins de 6° pour d1, de moins de 4° pour d2).

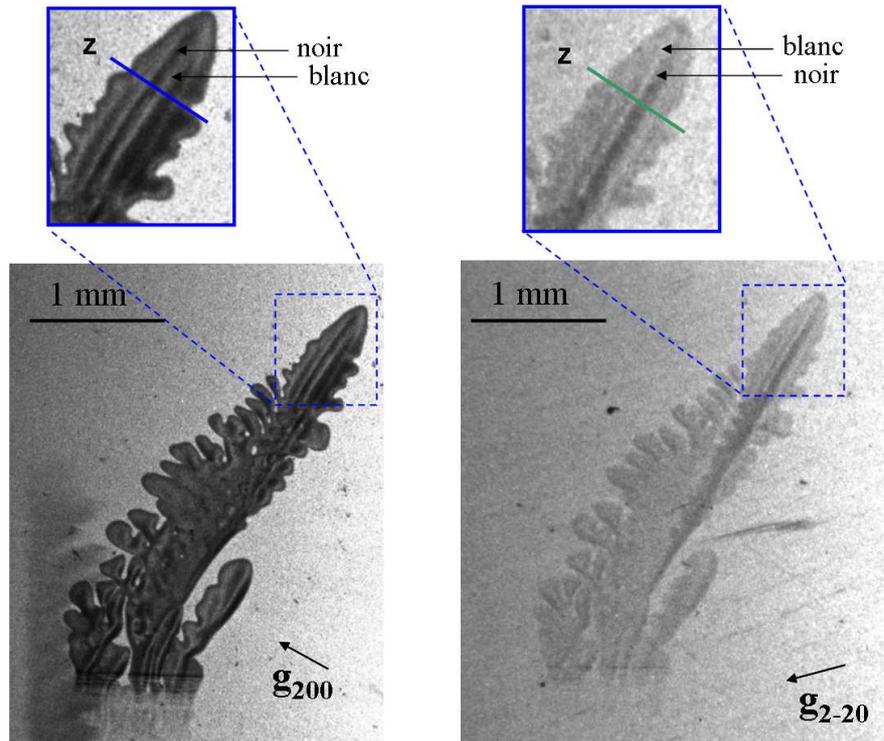


FIG. 8.4 – Observation par topographie X (réflexions 200 et $2\bar{2}0$) de franges d'interférence le long du tronc primaire d'une dendrite d'aluminium pendant la solidification d'un alliage Al-7.0wt%Si. Les franges blanche/noire n'apparaissent pas au même emplacement sur les deux images diffractées.

On rapellera que, dans notre convention, l'axe x est choisi parrallèle au faisceau X incident (Fig. 8.5).

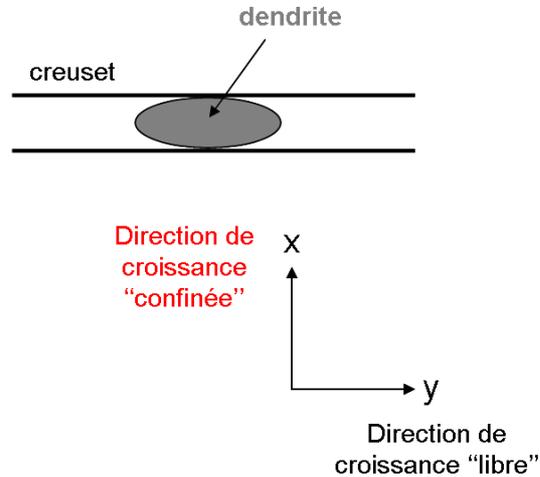


FIG. 8.5 – Schéma de du creuset. Coupe vue de dessus. La dendrite peut se développer librement dans la direction y (direction parallèle aux parois du creuset). Par contre, selon la direction x (direction du faisceau RX), la croissance est limitée par la proximité des parois.

La Fig. 8.3 correspond à l'image diffractée (réflexion 200) d'une microstructure dendritique d'aluminium obtenue lors de la croissance d'un alliage **Al-3.5wt%Ni**. Les franges blanches/noires, visibles sur l'image, témoignent de la quasi-absence de défauts (§ 2.3.1) dans la microstructure. Ces franges correspondent aux oscillations de la courbe d'intensité intégrée prédite par la théorie dynamique de la diffraction (Fig. 8.1). Chaque frange noire (maximum) / blanche (minimum) définit une épaisseur particulière. Les valeurs des épaisseurs correspondant aux trois premiers maxima et trois premiers minima de la courbe ont été calculées en utilisant la Fig. 8.1 et les valeurs de Λ_0 données dans le Tab. 8.1. Elles sont reportées dans le Tab. 8.3. On notera que la troisième frange noire est moins sombre que les autres. L'épaisseur maximale de la dendrite est donc $\leq 98.6\mu m$.

La Fig. 8.4 rassemblent deux topographies (réflexions 200 et $2\bar{2}0$) enregistrées pendant la solidification d'un alliage **Al-7.0wt%Si**. Des franges noires/blanches sont nettement visibles au niveau de la pointe de la dendrite (agrandissement). Le fait que ces franges

n'apparaissent pas à la même place sur les deux réflexions confirme le lien entre le phénomène observé et le processus de diffraction. En effet, la périodicité de ces franges est donnée par la longueur de Pendellösung, qui dépend directement de la longueur d'onde utilisée et de la réflexion via le facteur de structure $|F_{hkl}|$ (Eq. 8.1). Les valeurs correspondant aux trois premiers maxima pour les réflexions 200 et $2\bar{2}0$ sont données dans le Tab. 8.4. L'indexation du cliché de diffraction indique que la dendrite croît selon l'axe [010].

Les franges d'interférence ont uniquement été observées tant que la microstructure solidifiée est complètement entourée par une phase liquide. La perfection des dendrites disparaît par la suite, lorsque le phase eutectique solidifie et capture la microstructure dendritique [8]. Ce point fera d'ailleurs l'objet du paragraphe 9.2. Seule une étude *in situ* et en temps réel permet donc d'observer les dendrites quand elles sont encore parfaites. Ceci souligne encore une fois l'importance de réaliser une observation directe pendant la solidification sans laquelle l'analyse de nombreux phénomènes dynamiques impliqués dans le processus de croissance serait impossible.

Al-3.5wt%Ni	Réflexion	1	2	3
maxima (M)	200	15.8	57.2	98.6
minima (m)	200	36.5	77.9	119.3

TAB. 8.3 – Epaisseurs correspondant aux maxima (M) et minima (m) de la courbe présentée en Fig. 8.1 calculées pour la réflexion 200.

Al-7.0wt%Si	Réflexion	1	2	3
maxima (M)	200	39.6	143.4	247.2
maxima (M)	$2\bar{2}0$	51.0	184.6	318.2

TAB. 8.4 – Epaisseurs correspondant aux maxima (M) de la courbe présentée en Fig. 8.1 calculées pour les réflexions 200 et $2\bar{2}0$.

8.3 Représentation 3D des microstructures

8.3.1 Al-7.0wt%Si

Les informations apportées par les deux réflexions (200 et $2\bar{2}0$) sont complémentaires. Sur la Fig. 8.4, on observe aisément trois franges noires - distribution spatiale A/B/C/C/B/A - sur la réflexion 200 alors qu'on discerne plus difficilement (intensité plus faible) deux franges noires - distribution spatiale A'/B'/A' - sur la réflexion $2\bar{2}0$. Les valeurs des épaisseurs calculées sont approximativement 40 , 143 et $247 \mu\text{m}$ pour les trois premiers maxima de la réflexion 200 et 51 et $185 \mu\text{m}$ pour les deux premiers maxima de la réflexion $2\bar{2}0$. Ces valeurs sont en accord avec les dimensions de l'échantillon. Les parois du creuset étant souples (cf. § 4.1.2), il est tout à fait concevable d'atteindre une épaisseur d'échantillon de l'ordre de $200\text{-}300 \mu\text{m}$.

Sept sections transverses normales à la direction de croissance de la dendrite - axe $[010]$ - ont été reconstruites à partir des valeurs calculées pour les deux réflexions (Tab. 8.4). La direction cristallographique de croissance de la dendrite étant parallèle à l'axe $[010]$, on peut supposer que le plan (001) - plan parallèle aux surfaces principales du creuset en graphite 8.5 - est un plan miroir pour la dendrite (Fig. 8.7).

La Fig. 8.7 montre une vue en projection de la dendrite le long de son axe de croissance, la Fig. 8.8 une représentation 3D de cette dendrite.

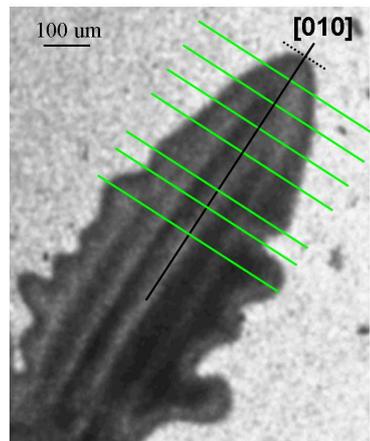


FIG. 8.6 – Al-7.0wt%Si. Positions des sections virtuelles choisies pour la reconstruction des sections transverses de la dendrite.

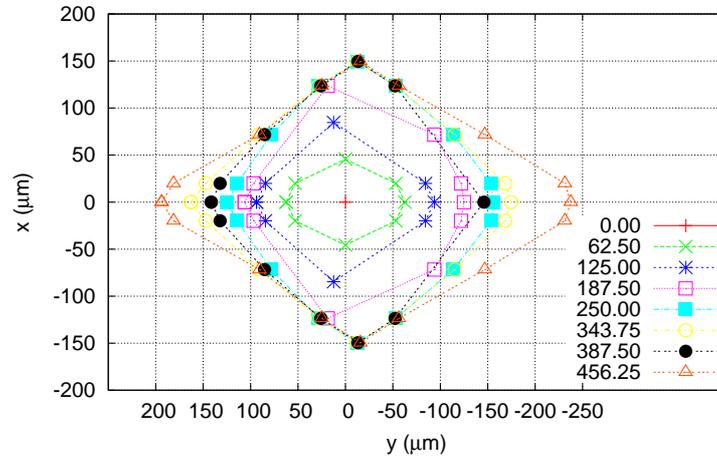


FIG. 8.7 – Al-7.0wt%Si. Vue en projection de la dendrite selon son axe de croissance [010]. La taille des symboles/points utilisés correspond à la taille des barres d'erreur.

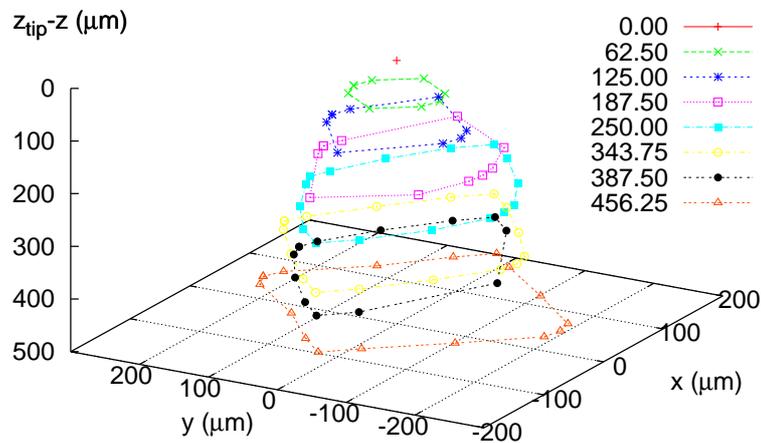


FIG. 8.8 – Al-7.0wt%Si. Représentation 3D de la pointe de la dendrite.

8.3.2 Al-3.5wt%Ni

Dans le cas de l'alliage **Al-3.5wt%Ni**, deux dendrites (d1 et d2) ont été étudiées. Nous allons montrer que - bien qu'appartenant à la même microstructure - ces dendrites illustrent deux types de croissance différents : croissance dans un environnement "confiné" et croissance "libre".

Al-3.5wt%Ni-d1

Six sections transverses (Fig. 8.9) ont été reconstruites à partir des positions et intensités des franges noires/blanches et des valeurs calculées pour les épaisseurs (Tab. 8.3 et 8.4). La direction de croissance de la dendrite **d1** étant proche de la direction [010] (écart inférieur à 6°), les plans (001) et (100) devraient être des plans miroirs pour la dendrite. Cependant, cette dendrite n'est pas isolée et sa croissance est visiblement confinée par les dendrites voisines (Fig. 8.3). Ce "confinement" est probablement à l'origine de la légère asymétrie observée dans le plan de l'échantillon. La symétrie miroir par rapport au plan (100) n'étant plus concevable, seul le plan (001) reste plan miroir pour les sections transverses.

En ajustant les différentes sections le long de l'axe [010], on obtient une vue en projection de la dendrite **d1** le long de son axe de croissance (Fig. 8.10) ainsi qu'une représentation 3D de cette dendrite (Fig. 8.11).



FIG. 8.9 – Al-3.5wt%Ni. Positions des sections virtuelles choisies pour la reconstruction des sections transverses de la dendrite d1

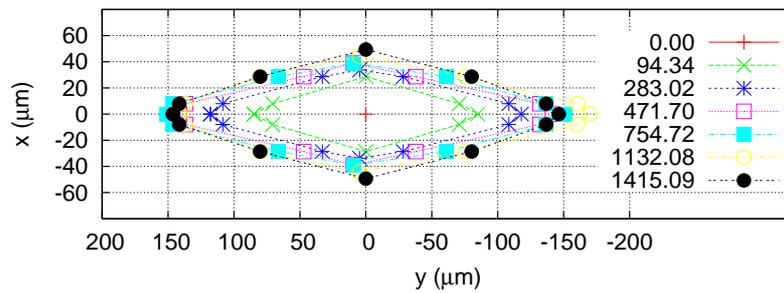


FIG. 8.10 – Al-3.5wt%Ni. Vue en projection de la dendrite d1 selon son axe de croissance $[010]$. La taille des symboles/points utilisés correspond à la taille des barres d'erreur.

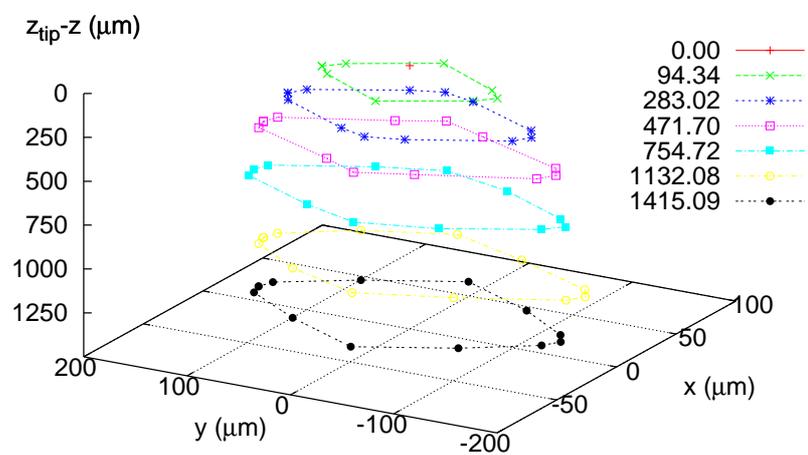


FIG. 8.11 – Al-3.5wt%Ni. Représentation 3D de la dendrite d1.

Al-3.5wt%Ni-d2

Cinq sections transverses (Fig. 8.12) ont été reconstruites à partir des positions et intensités des franges noires/blanches et des valeurs calculées pour les épaisseurs (Tab. 8.3 et 8.4). La direction de croissance de la dendrite **d2** étant elle aussi proche de la direction [010] (écart inférieur à 4°), les plans (001) et (100) devraient être des plans miroirs pour la dendrite. Comme précédemment (milieu latéralement étendu en **y**, confiné en **x**), on supposera que le plan (001) est plan miroir pour la dendrite. La croissance de la dendrite **d2** peut - du moins pour la direction parallèle aux parois principales du creuset - être considérée comme un exemple de croissance "libre".

La Fig. 8.13 montre une vue en projection de la dendrite **d2** le long de son axe de croissance, la Fig. 8.14 une représentation 3D de cette dendrite.

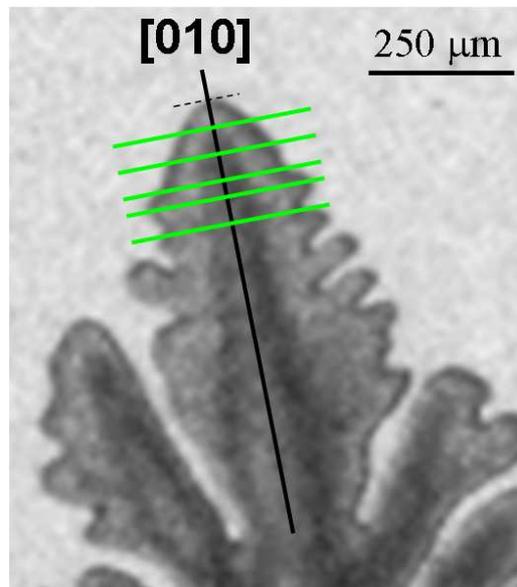


FIG. 8.12 – Al-3.5wt%Ni. Positions des sections virtuelles choisies pour la reconstruction des sections transverses de la dendrite d2

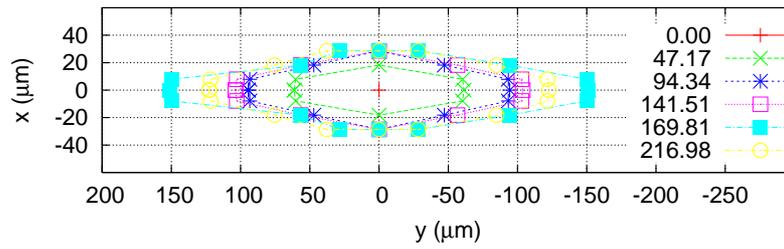


FIG. 8.13 – Al-3.5wt%Ni. Vue en projection de la dendrite d2 selon son axe de croissance [010]. La taille des symboles/points utilisés correspond à la taille des barres d'erreur.

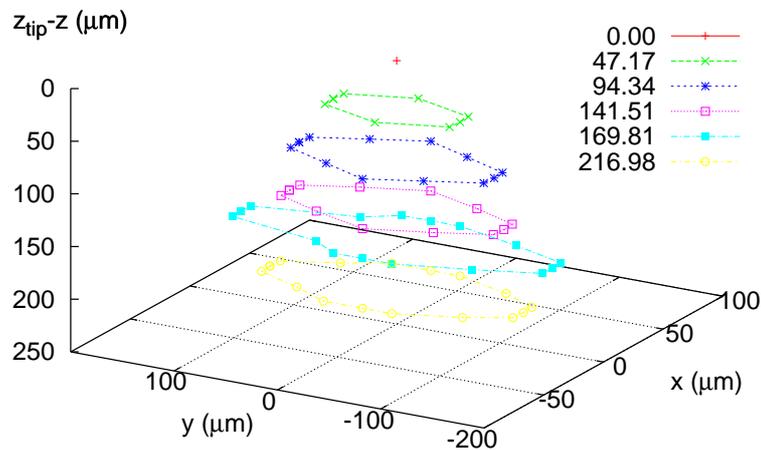


FIG. 8.14 – Al-3.5wt%Ni. Représentation 3D de la dendrite d2.

8.4 Etude de la section transverse de la dendrite en fonction de la distance à la pointe

A partir des données 3D, il est possible de reconstruire la section transverse de la dendrite en croissance en fonction de la distance à la pointe. Cette étude n'a de sens que si elle est effectuée avant tout mûrissement de la microstructure, d'où l'importance de l'observation en *temps réel*. Cette étude a été réalisée dans la région proche de la pointe (région qui ne présente pas de perturbation/amorce de branches secondaires). Comme souligné précédemment, deux cas doivent être considérés : croissance "libre" et croissance "confinée".

8.4.1 Modèle pour la croissance "libre"

Selon le modèle proposé par Brener [80], dans le cas d'une croissance "libre" de symétrie cubique suivant la direction [010], le contour de la dendrite dans le plan (010) peut être décrite - dans la région proche de la pointe - par une loi en puissance :

$$\tilde{m} = a \cdot \tilde{z}^b \quad (8.2)$$

en prenant l'axe \mathbf{z} parallèle à la direction cristallographique de croissance [010]. Les valeurs proposées [81, 82] pour les coefficients a et b sont : $a \approx 1$ et $b \approx 3/5 = 0.6$. \tilde{m} décrit l'amplitude de la dendrite dans les sections perpendiculaires à la direction de croissance z . \tilde{m} et \tilde{z} sont normalisés par rapport au rayon de courbure de la pointe de la dendrite R (grandeur caractéristique de la dendrite) : $\tilde{m} = m/R$ et $\tilde{z} = z/R$. m peut être remplacé par x , y ou même r , en approximant les sections à des disques de surface πr^2 . Cependant, dans notre cas - creuset relativement plat impliquant une croissance limitée dans la direction du faisceau X (axe \mathbf{x}), direction normale aux parois principales du creuset - cette dernière approximation n'apparaît pas très pertinente.

Ce modèle décrit l'amplitude de la dendrite dans la région proche de la pointe. Cette région s'étend sur une longueur de l'ordre de quelques R .

Détermination des rayons de courbure : modèle d'Ivantsov

Si on néglige les tensions interfaciales, la forme de la pointe de la dendrite peut être approximée par une fonction parabolique Eq. 8.3 (modèle d'Ivantsov, cité par exemple en [83] et en [84]). En appliquant ce modèle aux représentations des dendrites obtenues

au paragraphe précédent (§ 8.3), on peut déterminer la valeur des rayons de courbure (Eq. 8.4) pour les directions \mathbf{x} et \mathbf{y} .

$$z(u) = A_u \cdot u^2 \quad (8.3)$$

avec $u = x$ ou $u = y$.

$$R = \frac{(1 + z')^{3/2}}{z''} \quad (8.4)$$

Pour une dendrite décrite par l'Éq. 8.3, l'expression du rayon de courbure (Eq. 8.4) devient [85] :

$$R = \frac{1}{2A_u} \quad (8.5)$$

Les valeurs R_u ($u = x$ ou $u = y$) obtenues sont récapitulées dans le Tab. 8.5.

8.4.2 Modèle pour la croissance "confinée" : équation de Saffman-Taylor (ST)

Le nombre de Péclet, Pe , nombre sans dimension, traduit la relation entre le taux d'advection et le taux de diffusion pour un fluide. Il s'exprime sous la forme :

$$Pe = \frac{L}{l_s} = \frac{e_u \cdot V}{D_L} \quad (8.6)$$

avec L la dimension caractéristique du système (ici, e_u la dimension de confinement dans la direction \mathbf{u} , $\mathbf{u} = \mathbf{x}$ ou $\mathbf{u} = \mathbf{y}$), D_L le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide et V la vitesse de croissance.

Par exemple, pour les dendrites **d1** et **d2** (Al-3.5wt%Ni), nous avons mesuré une vitesse de croissance $V \approx 3\mu\text{m}/\text{s}$. Pour une dimension de confinement e_u de l'ordre d'une centaine de microns, on obtient un nombre de Péclet $Pe \approx 10^{-1}$.

Des études théoriques de la croissance cellulaire 2D ont montré que la forme des pointes des cellules peut - dans le cas d'une croissance confinée - être calculée à partir de modèles basés sur l'analogie entre les équations de doigts visqueux et les équations de solidification des alliages binaires [35, 42]. Lorsque $Pe < 1$ (comme dans notre cas), la formule se réduit à celle proposée par Saffman et Taylor [86], et s'exprime ici :

$$\frac{-z}{R_u} = \left(\frac{\lambda_u}{\pi \cdot R_u} \right)^2 \cdot \ln \left[\cos \left(\frac{\pi \cdot u}{\lambda_u} \right) \right] \quad (8.7)$$

avec $u = x$ ou $u = y$, z la distance à la pointe de la dendrite, R_u le rayon de courbure de la dendrite et λ_u l'épaisseur du doigt loin de la pointe, dans la direction u de confinement.

8.4.3 Al-7.0wt%Si

Pour l'alliage Al-7.0wt%Si, la symétrie 4 visible sur les sections (Fig. 8.7) suggère une croissance libre. Cependant, on note une légère asymétrie pour $z > 250 \mu m$. En effet, à ce niveau la dendrite présente une épaisseur ($\approx 300 \mu m$) de l'ordre de celle du creuset ($\approx 200 - 250 \mu m$). Sa croissance (loin du sommet) est donc probablement limitée par les parois (souples) du creuset.

Les valeurs obtenues pour les coefficients a et b (Eq. 8.2) dans la région proche de la pointe sont en bon accord avec les valeurs théoriques pour une dendrite libre (Tab. 8.5 et Fig. 8.15).

8.4.4 Al-3.5wt%Ni

Croissance "confinée"

Comme précisé précédemment (§ 8.3.2), la dendrite **d1** étudiée n'est pas isolée. En effet, d'autres dendrites se développent simultanément dans le proche voisinage, empêchant la formation de branches secondaires (Fig. 8.3). Cette situation ne correspond pas à celle considérée par Bilgram et col. Il n'est donc pas surprenant de trouver pour les coefficients a et b des valeurs très différentes des valeurs théoriques attendues (Tab. 8.5).

Pour cette dendrite, le modèle du doigt de Saffman-Taylor s'avère mieux adapté (Fig. 8.16). La largeur de la dendrite dans la direction \mathbf{y} - λ_y - peut-être directement mesurée sur les images obtenues par diffraction (Fig. 8.3). Pour la direction \mathbf{x} , nous avons considéré une largeur λ_x de l'ordre de 100 microns (épaisseur maximale calculée ≈ 98 microns (Tab. 8.3). Les valeurs sont reportées dans le Tab. 8.6. Dans le modèle de ST (Eq. 8.7), le paramètre variable est R_u ($u = x$ ou $u = y$) le rayon de courbure de la dendrite au niveau de la pointe. Les valeurs R_u obtenues en appliquant le modèle ST (Tab. 8.6) sont en accord avec les valeurs R_x et R_y déduites des approximations paraboliques (Tab. 8.5).

Croissance "libre"

Pour la dendrite **d2**, la situation apparaît plus complexe. Alors que la dendrite semble croître dans un environnement "libre", on note un fort confinement dans la direction \mathbf{x} pour une épaisseur de l'ordre de 60 microns (Fig. 8.7), i.e. pour une épaisseur bien inférieure à l'épaisseur nominale du creuset ($\approx 200-250$ microns).

Nous avons donc considéré les deux modèles pour l'étude de l'amplitude de la dendrite dans la direction \mathbf{x} (Fig. 8.17 et Tab. 8.6) : celui proposé par Brener (Eq. 8.2) et celui basé sur l'analogie avec le doigt de Saffman et Taylor (Eq. 8.7). Les deux modèles ont été appliqués sur la même région ($0 < z < 100 - 120\mu m$, avec z distance à la pointe de la dendrite). La forme de la dendrite **d2** dans la direction \mathbf{x} semble correspondre à une description obtenue par la combinaison des deux modèles : une pointe libre sur un doigt. On pourra noter qu'une forme similaire a été observée pour la dendrite - cas Al-7.0wt%Si - dans la direction de croissance confinée (§ 8.4.3).

Pour l'étude dans la direction y (pas de confinement), nous avons considéré le modèle en puissance $3/5$ (Eq. 8.2). Les valeurs obtenues pour les coefficients a et b sont proches de celles attendues (Tab. 8.5).

Alliage	Cas	R (μm)	Région considérée	a	b
Al-7.0wt%Si	x	42 ± 3	0-9R	1.0 ± 0.3	0.6 ± 0.2
-	y	38 ± 1	0-9R	1.2 ± 0.3	0.6 ± 0.1
Al-3.5wt%Ni(d1)	x	3 ± 1	0-300R	6 ± 2	0.2 ± 0.1
-	y	32 ± 6	0-28R	2.0 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Al-3.5wt%Ni(d2)	x	4 ± 1	0-25R	0.9	0.6
-	y	43 ± 3	0-5R	1.3 ± 0.3	0.7 ± 0.2

TAB. 8.5 – Paramètres a et b et erreurs asymptotiques obtenus en appliquant l'équation proposée pour décrire l'amplitude de la dendrite dans le cas d'une croissance libre (Eq. 8.2).

Alliage	Cas	λ (μm)	Région considérée	R (μm)
Al-3.5wt%Ni(d1)	x	100 ± 10	0-3 λ	3 ± 1
-	y	320 ± 10	0-3 λ	35 ± 2
Al-3.5wt%Ni(d2)	x	60 ± 10	0-3 λ	5 ± 1

TAB. 8.6 – Croissance confinée : équation de Saffman-Taylor (Eq. 8.7). λ largeur du canal de confinement. R rayon de courbure au sommet du doigt.

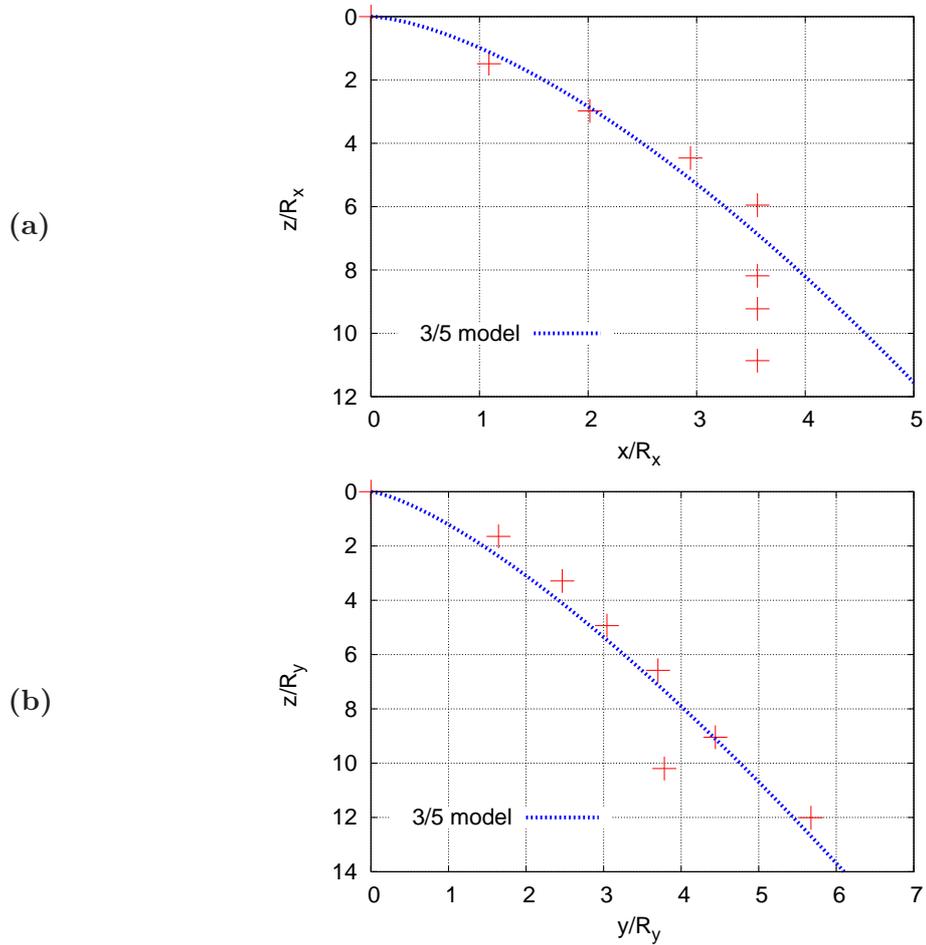


FIG. 8.15 – Al-7.0wt%Si. Caractérisation de l'amplitude de la dendrite en fonction de la distance à la pointe (dans la région proche de la pointe) - modèle proposé par Brener (Eq. 8.2). Pour les valeurs des paramètres du modèle et les valeurs des rayons de courbure R_x et R_y voir Tab. 8.5. La taille des symboles utilisés correspond à la taille des barres d'erreur.

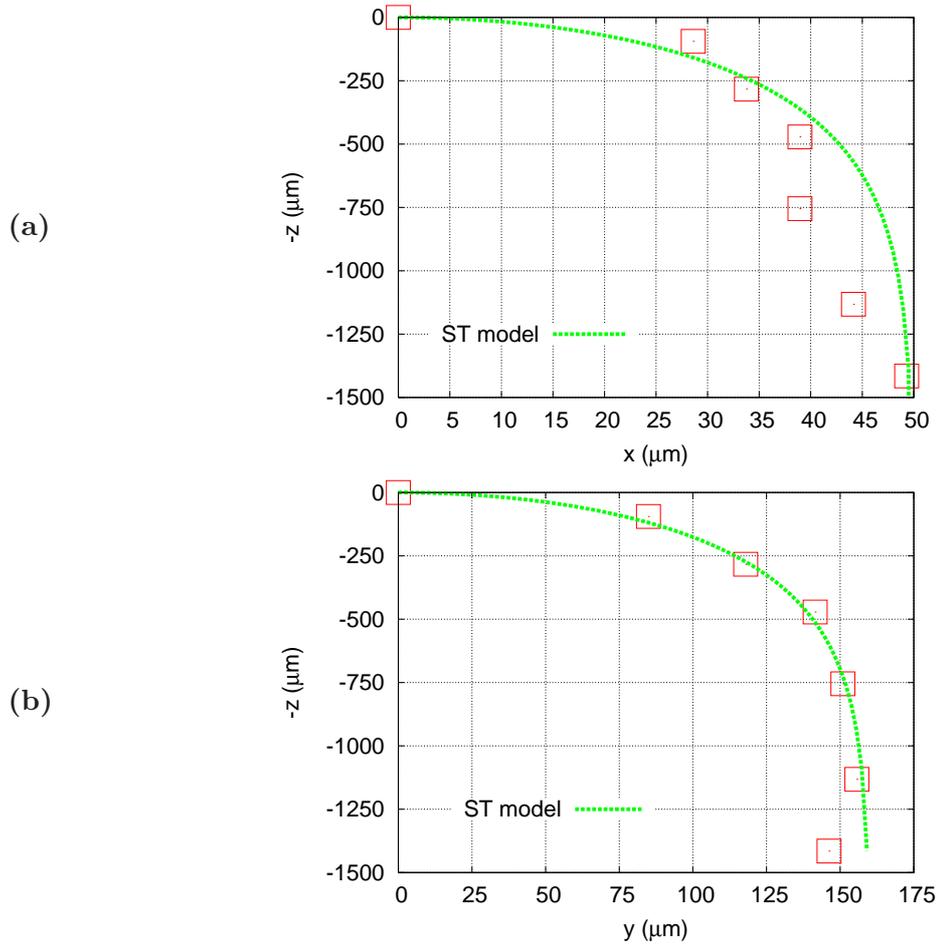


FIG. 8.16 – Al-3.5wt%Ni. Caractérisation de l'amplitude de la dendrite d_1 en fonction de la distance à la pointe (dans la région proche de la pointe) - modèle de Saffman-Taylor (Eq. 8.7). Pour les valeurs des paramètres du modèle voir Tab. 8.6. La taille des symboles utilisés correspond à la taille des barres d'erreur.

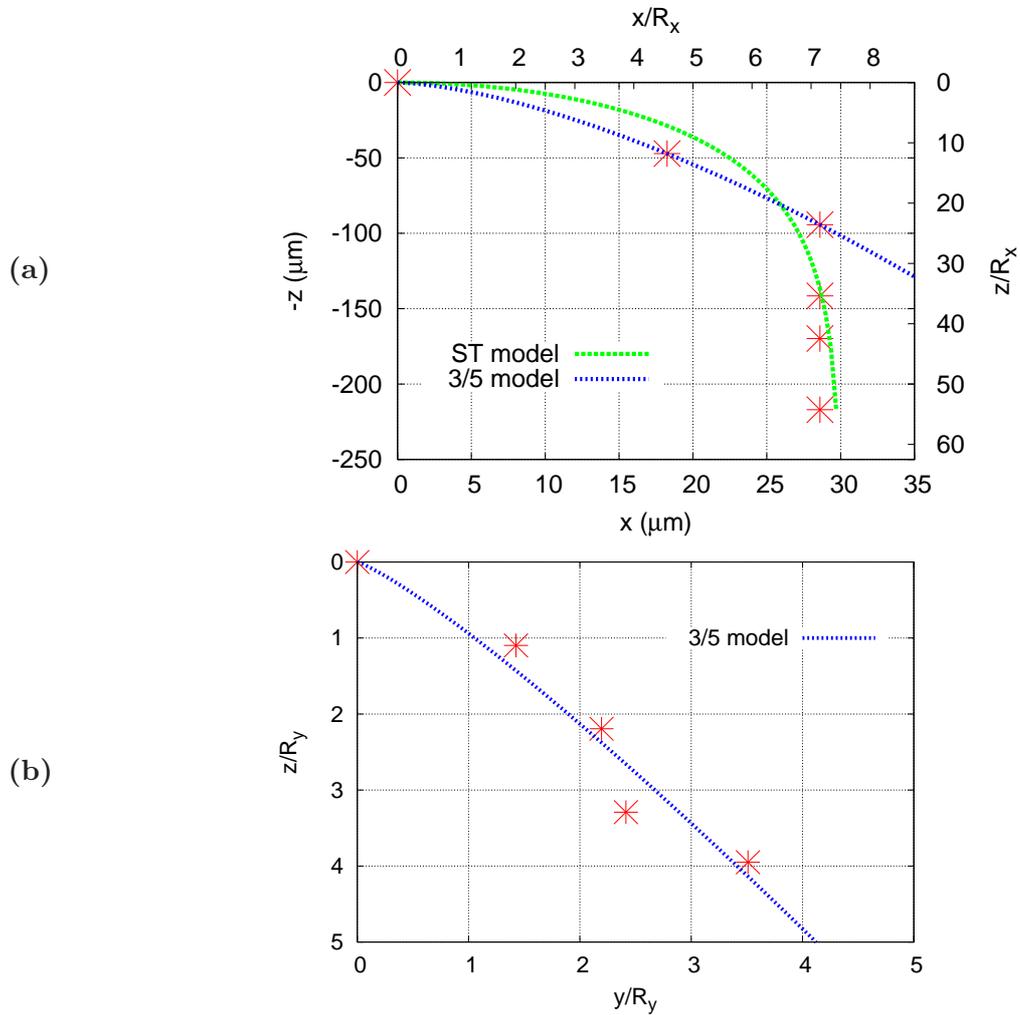


FIG. 8.17 – Al-3.5wt%Ni. Caractérisation de l'amplitude de la dendrite **d2** en fonction de la distance à la pointe (dans la région proche de la pointe) :

a) selon le modèle de croissance libre (Eq. 8.2) et le modèle ST (Eq. 8.7)

b) selon le modèle de croissance libre (Eq. 8.2).

Pour les valeurs des paramètres du modèle de croissance libre, voir Tab. 8.5. Pour les valeurs des paramètres du modèle ST, voir Tab. 8.6.

La taille des symboles utilisés correspond à la taille des barres d'erreur.

8.5 Automatisation de la reconstruction tridimensionnelle et perspectives

La généralisation de la méthode de reconstruction des dendrites (3D) à partir d'images topographiques (2D) implique une automatisation de la reconstruction tridimensionnelle. En effet, le traitement manuel des données n'est pas seulement fastidieux mais également très lent, et ne peut être conçu comme une solution à long terme pour des études systématiques.

8.5.1 Procédure de reconstruction tridimensionnelle

Une procédure de reconstruction des dendrites en 3D a été récemment développée. Cette procédure permet, à partir des franges de Pendellösung observées sur les topographies, d'établir une carte de niveau d'épaisseur de la dendrite puis une représentation tridimensionnelle de la dendrite. Le programme de reconstruction a été écrit en langage *matlab*. La procédure est la suivante :

1. L'image est tout d'abord détournée, débruitée (Fig. 8.18a) et symétrisée pour des raisons géométriques (Fig. 8.18b). L'intensité de cette image est établie en fonction de y et de z : $I(y,z)$.
2. Cette fonction est dérivée pour un angle donné (filtre Sobel horizontal). Les zéros de la dérivée correspondent aux centres des franges noires (max de I) ou blanches (min de I).
3. On considère par la suite la valeur absolue de la dérivée (l'épaisseur de la dendrite est supposée augmenter de façon monotone).
4. La fonction obtenue en 3. est ensuite intégrée.
5. Comme la dendrite est un objet fini (son épaisseur ne peut augmenter indéfiniment), on effectue les mêmes opérations (2. dérivée, 3. valeur absolue et 4. intégrale) dans le **sens opposé** (i.e. en partant de l'autre bord de la dendrite) pour finalement considérer le minimum des deux intégrales obtenues. Cette procédure permet également de s'affranchir des surestimations d'épaisseur induites par le bruit.
6. Pour s'affranchir du bruit, la fonction obtenue en 5. est ensuite lissée (par moyennage sur une distance de l'ordre de celle entre deux franges noires) perpendiculairement à la direction d'intégration.
7. La calibration permet enfin de préciser l'épaisseur correspondant à chaque frange (résultat de la théorie dynamique de la diffraction) et d'obtenir une carte de niveau

d'épaisseur.

8. La reconstruction du volume de la dendrite est finalement réalisée à partir de la carte de niveau d'épaisseur.

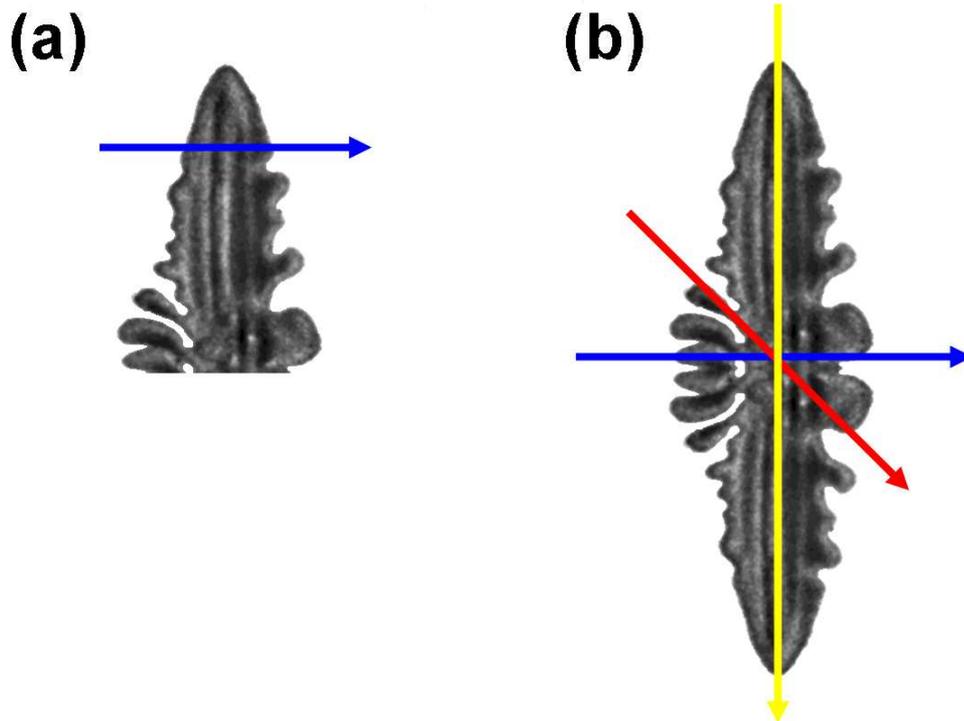


FIG. 8.18 – (a) Image (par topographie X) de la pointe de la dendrite détournée (objet isolé) et débruitée. (b) Image symétrisée.

Exemple

Appliquons cette procédure selon un profil tracé perpendiculairement à la direction de croissance \mathbf{z} (Fig. 8.18a). L'intensité le long du profil $I(y)$ est représentée par la fonction $f(y)$ (Fig. 8.19). Chaque oscillation marque l'emplacement d'une frange noire (max) / blanche (min). Dans un premier temps, les opérations 2., 3. et 4. sont effectuées en partant du bord gauche de la dendrite. La dérivée de la fonction $f(y)$ est représentée par la fonction $d1(y)$, la valeur absolue de cette dérivée par la fonction $e1(y)$ et enfin l'intégrale de la valeur absolue de la dérivée par $i1(y)$. Cette procédure est réitérée selon le même profil mais, cette fois-ci, dans l'**autre sens**, i.e. en partant du bord droit de la dendrite. On obtient ainsi les fonctions $d2(y)$, $e2(y)$ et enfin $i2(y)$. Finalement, on retiendra la fonction "min" donnée par le minimum des deux intégrales obtenues $i1(y)$ et $i2(y)$ (Fig. 8.20).

Etant donné la forme complexe de la dendrite, cette procédure doit être réitérée selon plusieurs axes (Fig. 8.18b). Le nombre N de profils est typiquement compris entre 100 et 500 (en fonction de la taille de l'image). Ce programme a par la suite été parallélisé afin de diminuer les temps de calcul (20h \rightarrow 7min) puis testé sur différents fantômes (modèles).

8.5.2 Validation de la méthode

Deux types de modèles ont été dessinés : le modèle de la **pointe** et le modèle de la **croix** (Fig. 8.21). Pour chacun de ces modèles, deux versions ont été établies : la version **nette** et la version **floue** (obtenue en appliquant un flou gaussien de 10 pixels à la version nette). Les cartes d'épaisseurs obtenues (avec/sans lissage, $N=100$) pour les quatre "fantômes" (modèles) - pointe nette, pointe floue, croix nette et croix floue - sont présentées en Fig. 8.22 et 8.23.

De façon générale (Fig. 8.22 et 8.23), l'algorithme de reconstruction donne des résultats très satisfaisants pour les modèles **nets**. Par contre, il montre quelques imperfections pour les modèles **flous** (plus proches des images réelles obtenues par topographie). Ces imperfections sont dues à la perte de franges suite à l'application du flou gaussien.

On peut noter des artefacts générés par le lissage (opération 6. de la procédure) dans les zones fines, comme au niveau de la pointe. Ces artefacts restent acceptables pour les versions nettes (Fig. 8.22b, Fig. 8.23b et Fig. 8.25b) mais deviennent critiques pour des versions floues (Fig. 8.22d) ou des données réelles (Fig. 8.25d).

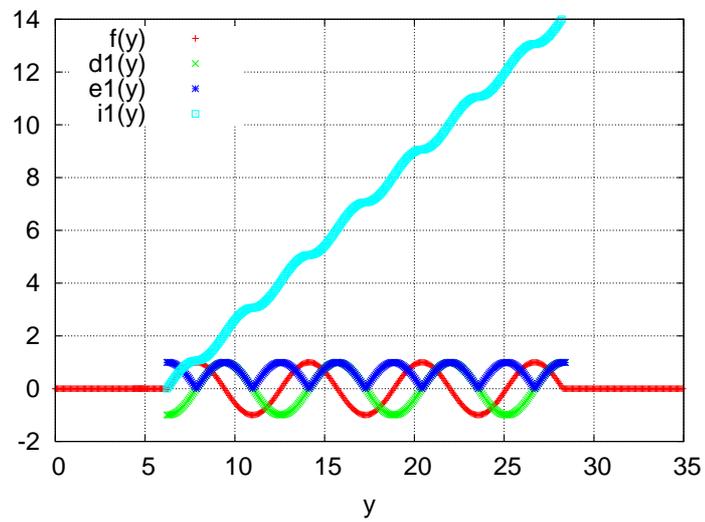


FIG. 8.19 – Représentation schématique des fonctions $f(y)$, $d1(y)$, $e1(y)$ et $i1(y)$.

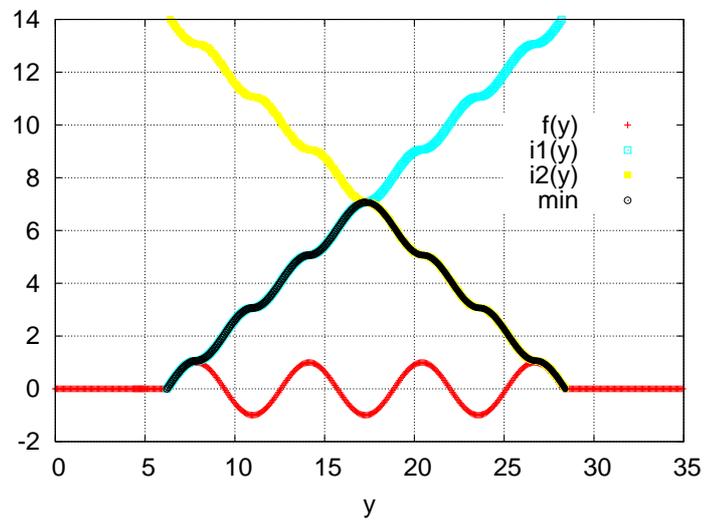
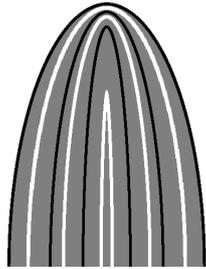


FIG. 8.20 – Finalement, on considère le minimum des deux intégrales $i1(y)$ et $i2(y)$.

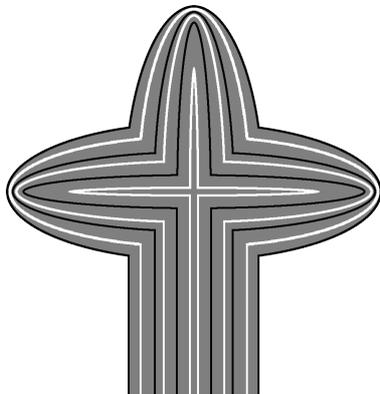
(a)



(b)



(c)



(d)



FIG. 8.21 – Fantômes (modèles) de dendrites réalisés pour valider la procédure de reconstruction 3D. Modèles de la pointe : (a) net et (b) flou. Modèles de la croix : (c) net et (d) flou.

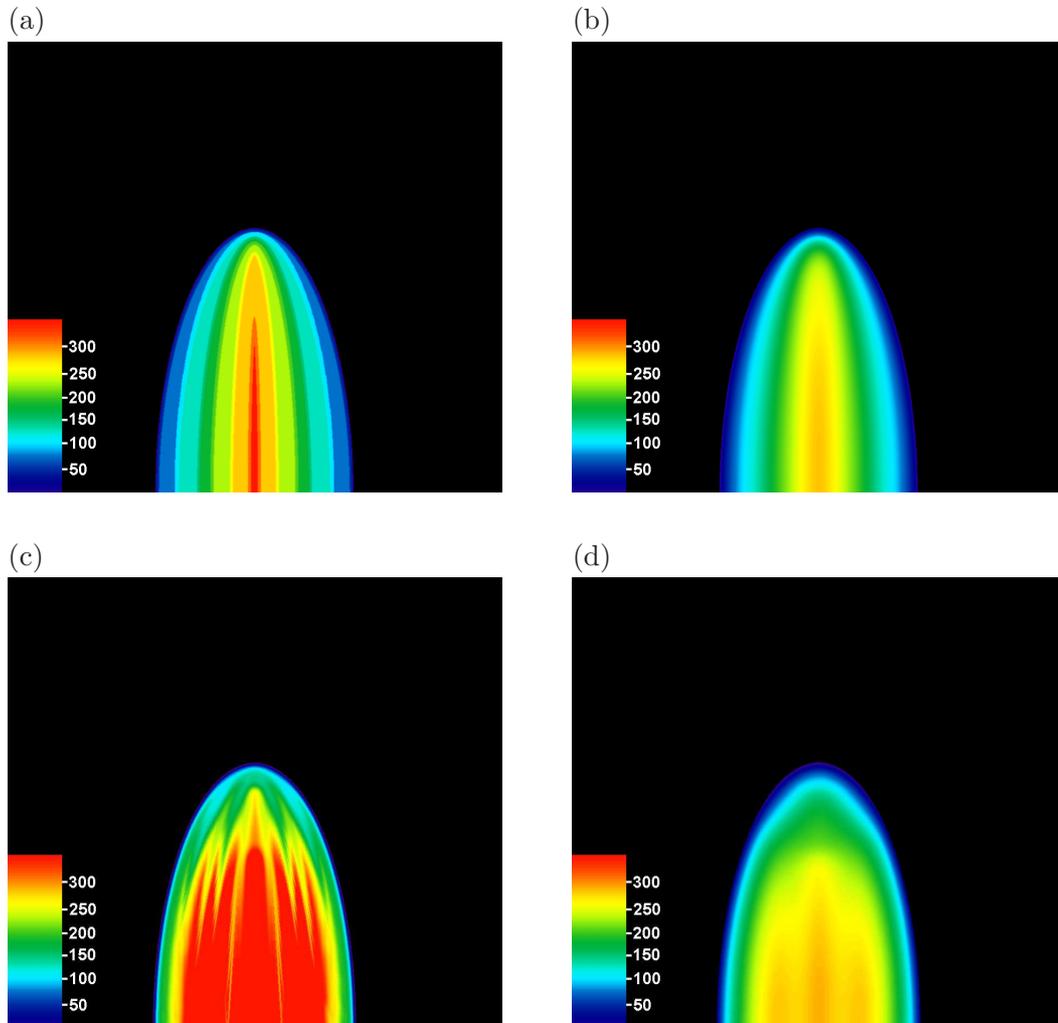


FIG. 8.22 – Cartes de niveau d'épaisseur obtenues pour le modèle de la pointe. A partir de la version nette : (a) résultat obtenu sans lissage et (b) avec lissage. A partir de la version floue : (c) résultat obtenu sans lissage et (d) avec lissage. Les valeurs indiquées pour l'épaisseur sont exprimées en μm .

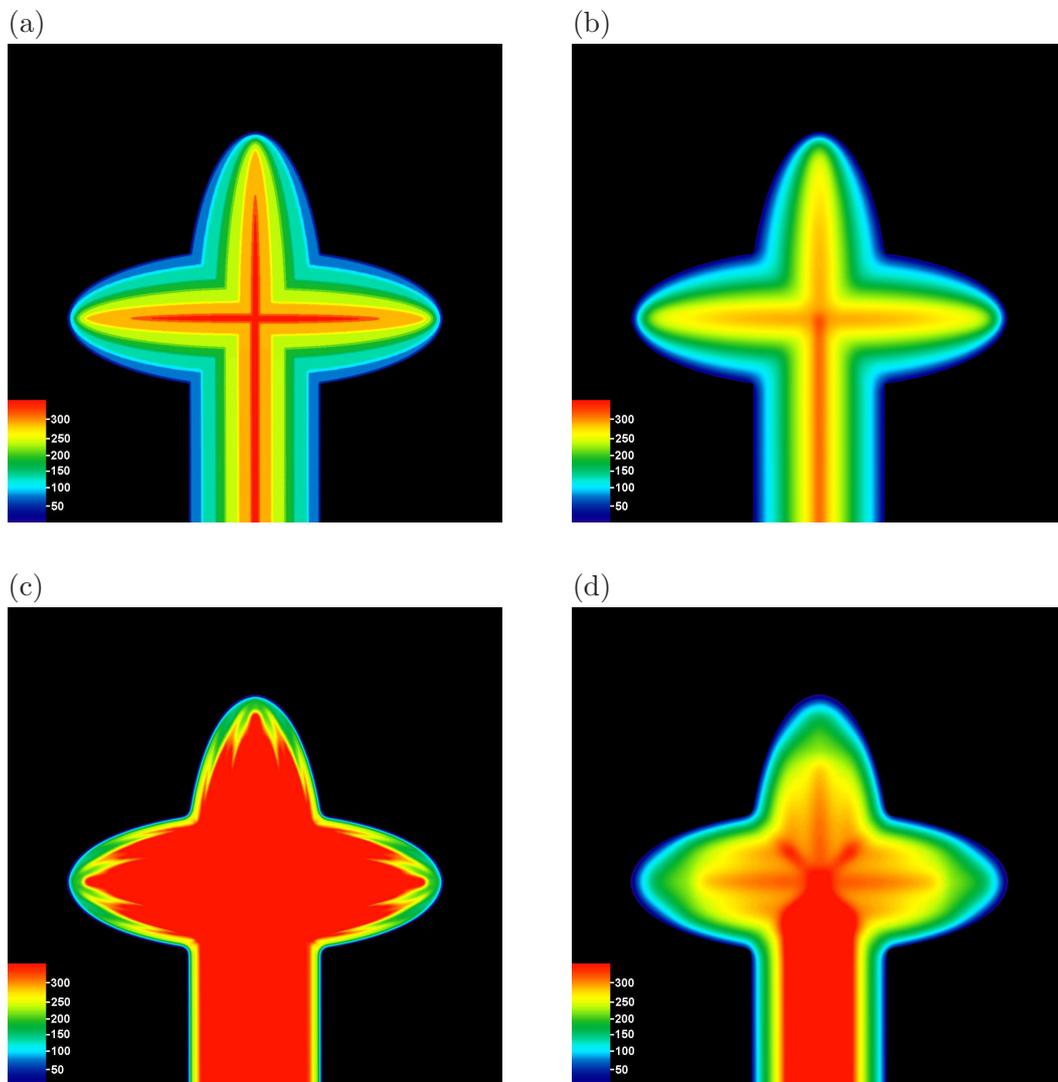


FIG. 8.23 – Cartes de niveau d'épaisseur obtenues pour le modèle de la croix. A partir de la version nette : (a) résultat obtenu sans lissage et (b) avec lissage. A partir de la version floue : (c) résultat obtenu sans lissage et (d) avec lissage. Les valeurs indiquées pour l'épaisseur sont exprimées en μm .

8.5.3 Application de la méthode à une image obtenue par topographie

La procédure a ensuite été appliquée à une version modélisée (franges noires / franges blanches) de l'image topographique de la dendrite (Fig. 8.24) avant d'être appliquée à l'image topographique "brute". Les cartes de niveau d'épaisseur obtenue sont présentées en Fig. 8.25.

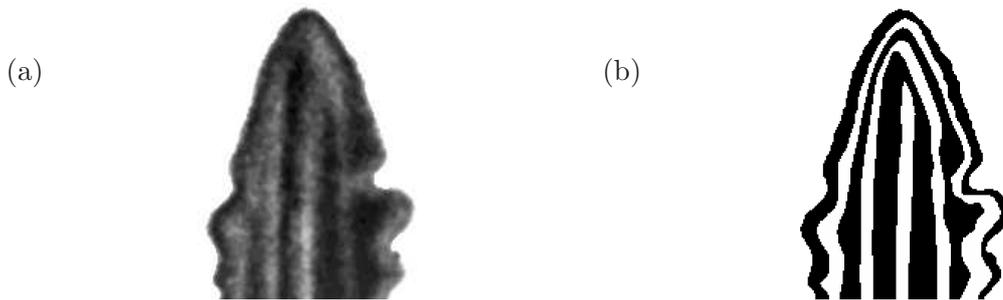


FIG. 8.24 – (a) Image topographique détournée et débruitée de la dendrite. (b) Version modélisée.

Les représentations tridimensionnelles reconstruites à partir des cartes d'épaisseur pour la version modélisée de l'image topographique (sans lissage et avec lissage) et pour l'image topographique "brute" sont comparées en Fig. 8.26.

Regardons tout d'abord les représentations 3D obtenues pour la version modélisée de l'image topographique : sans lissage (à gauche) et avec lissage (au milieu). On note l'effet bénéfique apporté par le lissage (suppression des "marches d'escalier"). Cependant, le lissage génère un affinement au niveau de la pointe. Cette étape de la procédure de reconstruction doit encore être améliorée.

Concernant, la représentation 3D obtenue pour l'image topographique "brute" (à droite), on observe une forte asymétrie. Ce résultat peut être expliqué par la mauvaise résolution des franges au niveau de la pointe et sur la droite de l'image. La reconnaissance des franges reste un point faible de la procédure, sur lequel il reste encore travailler.

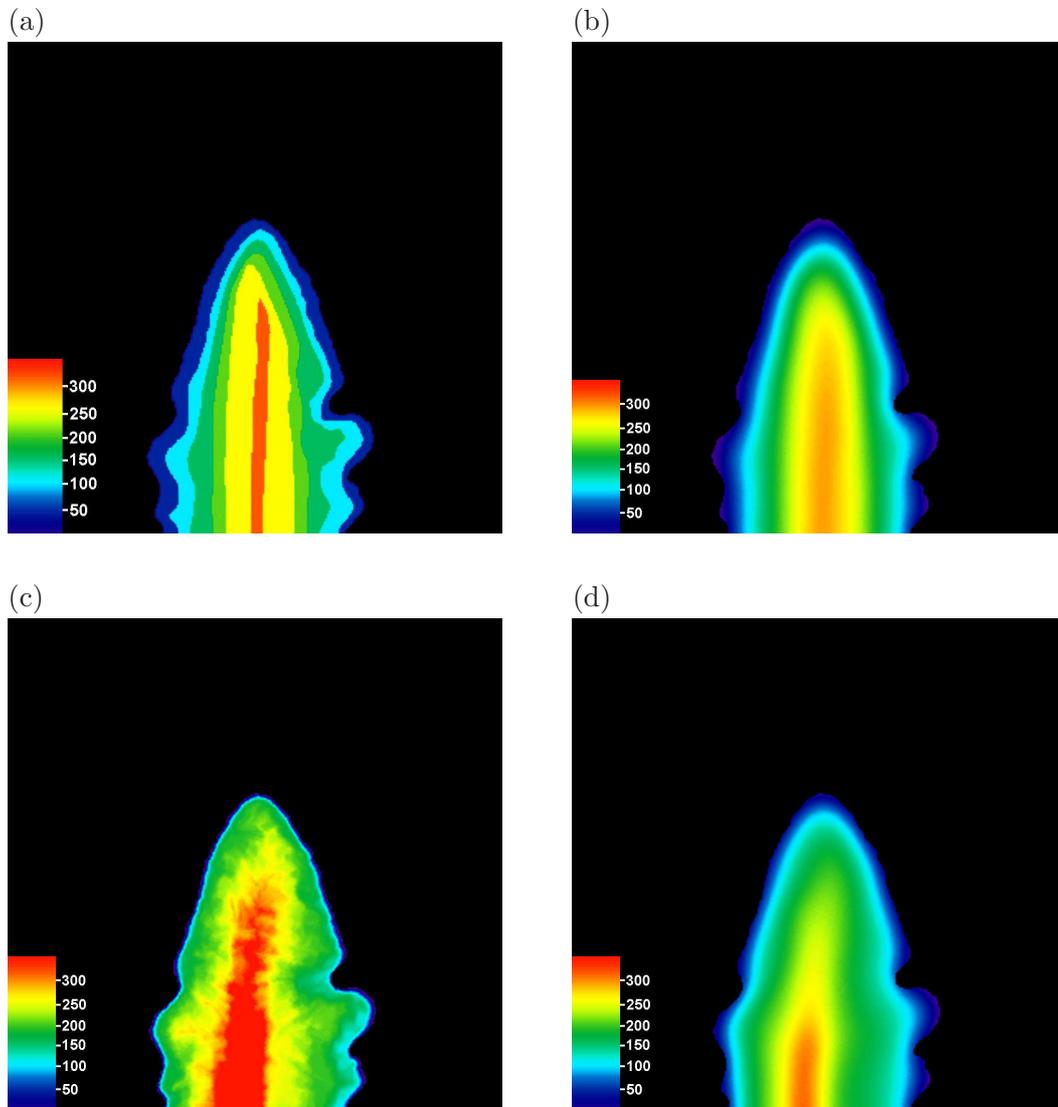


FIG. 8.25 – Cartes de niveau d'épaisseur obtenues à partir de la version simplifiée de l'image topographique (a) sans lissage et (b) avec lissage, à partir de la version brute de l'image topographique (c) sans lissage et (d) avec lissage. Les valeurs indiquées pour l'épaisseur sont exprimées en μm .

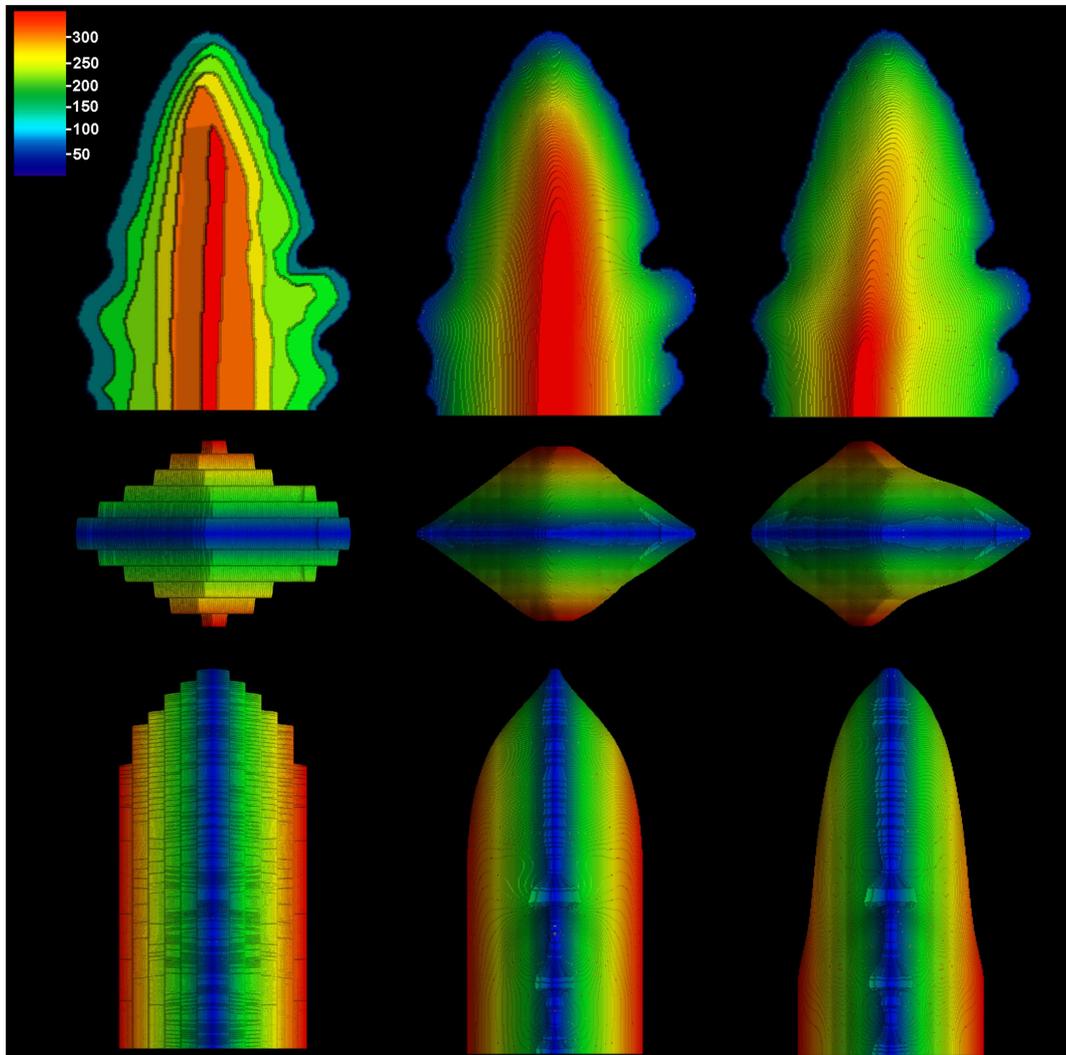


FIG. 8.26 – Comparaison des représentations tridimensionnelles reconstruites à partir des cartes de niveau d'épaisseur. A gauche : version simplifiée de l'image topographique sans lissage (Fig. 8.25a). Au milieu : version simplifiée de l'image topographique avec lissage (Fig. 8.25b). A droite : image topographique avec lissage (Fig. 8.25d). Les valeurs indiquées pour l'épaisseur sont exprimées en μm .

Perspectives

Une méthode plus complexe de reconstruction 3D est en cours de développement. Cette méthode permet de reconstruire des dendrites présentant des branches secondaires et tertiaires (Fig : 8.27). Les premiers résultats obtenus sont encourageants (Fig. 8.28).

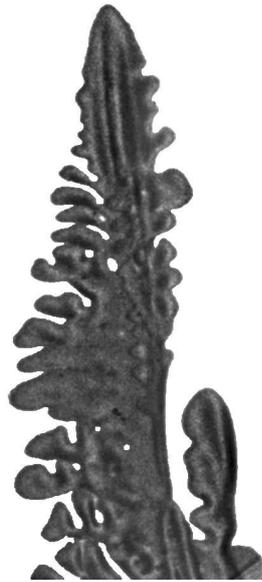


FIG. 8.27 – Image topographique débruitée et détourée d'une dendrite d'aluminium (Fig. 8.4, réflexion 200).

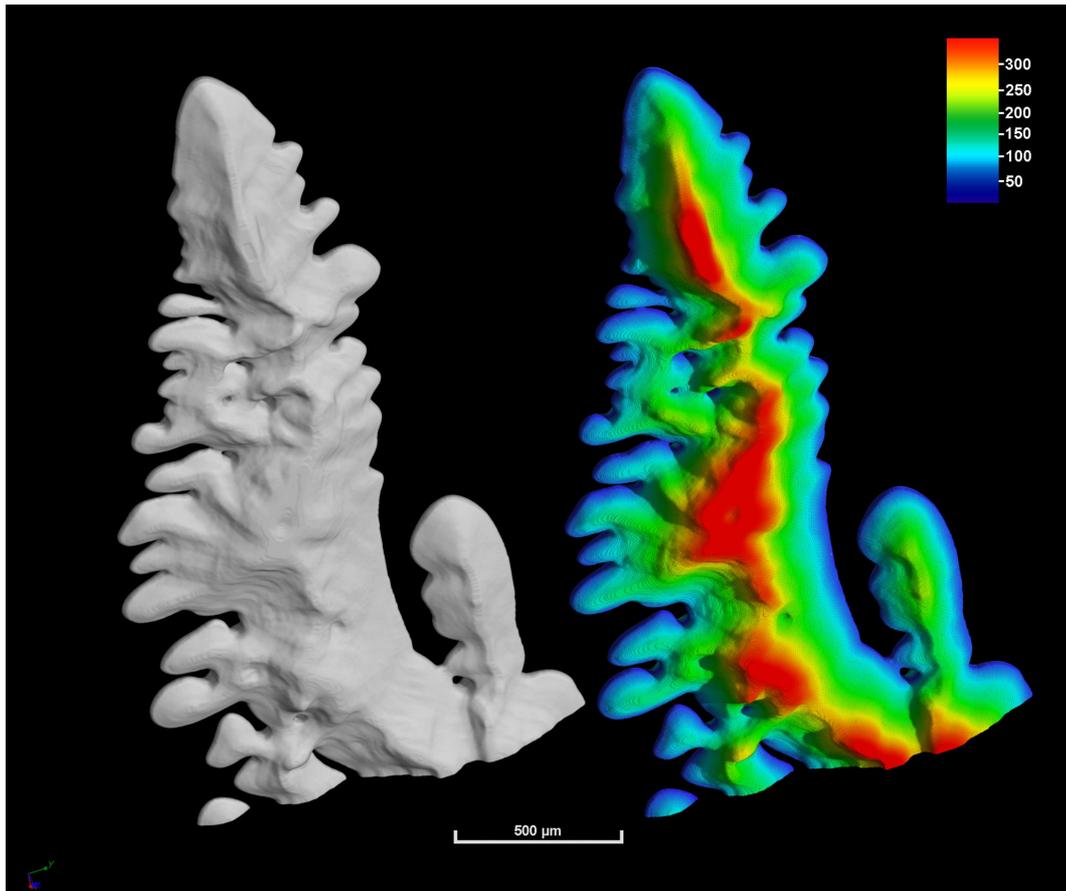


FIG. 8.28 – Représentations 3D de la dendrite illustrée en Fig. 8.27. Les valeurs indiquées pour l'épaisseur sont exprimées en μm .

Conclusion

Des franges de Pendellösung ont été observées à l'intérieur des microstructures dendritiques par topographie X lors de la croissance des alliages Al-3.5wt%Ni et Al-7.0wt%Si. Ces franges sont présentes tant que la microstructure dendritique est complètement entourée de liquide, mais disparaissent quand la microstructure est capturée lors de la solidification de la phase eutectique. En utilisant ces franges - uniquement observable via une expérience *in situ* et en *temps réel* - une représentation 3D de la microstructure dendritique a pu être reconstruite. Les résultats sont en accord avec les données 3D obtenues pour des alliages transparents [87].

Les représentations 3D obtenues nous ont ensuite permis de réaliser une étude de la forme de la dendrite dans la région proche de la pointe. Les résultats ont été comparés à deux modèles proposés pour décrire l'amplitude de la dendrite en fonction de la distance à la pointe. Le premier, proposé par Brener et Bilgram [80, 81, 82] correspond au cas d'une croissance libre. Le second, basé sur l'analogie avec les doigts de Saffman-Taylor [86, 35], correspond au cas d'une croissance confinée. Dans les deux cas (libre et confinée), on obtient une bonne concordance entre les formes issues de la reconstruction et les formes prédites par les modèles.

Il pourrait être intéressant de poursuivre cette étude dans une région plus éloignée de la pointe et présentant des branches secondaires, en utilisant le modèle proposé par Hürlimann et al. [88]

On soulignera encore une fois que les résultats présentés dans ce chapitre sont uniques. En effet, la topographie, avec un temps d'exposition de l'ordre de la seconde, permet l'étude de phénomènes dynamiques très rapides comme la dynamique de croissance des dendrites, étude pour l'instant impossible en micro-tomographie synchrotron (temps d'un scan complet de l'ordre d'une vingtaine de secondes [64]). Cependant, la méthode de reconstruction 3D des dendrites à partir des franges de Pendellösung observées en topographie est limitée au cas de dendrites présentant une haute qualité cristalline (dendrites complètement entourées de liquide). Cette méthode ne peut plus être appliquée dans le cas de dendrites contraintes (dendrites piégées lors de la solidification de la phase eutectique). Les deux techniques restent donc complémentaires : la topographie permet l'étude 3D de phénomènes très rapides comme la dynamique de croissance des pointes de dendrites (microstructure dendritique complètement entourée de liquide), la micro-tomographie permet l'étude 3D de phénomènes plus lents comme le mûrissement des microstructures dendritiques pendant les traitements thermiques haute température [64].

Chapitre 9

Formation des défauts microstructuraux

Introduction

La présence de défauts au sein de la microstructure de solidification peut affecter de façon critique les propriétés des produits finis.

Avant le développement des sources synchrotrons, il était difficile - voire impossible - d'observer la formation et l'évolution des microstructures de solidification dans des systèmes opaques, comme les alliages métalliques. L'apparition de défauts durant le processus de croissance et l'influence de ces défauts sur la microstructure restaient donc mal comprises.

Blank et col. [89] et Siderey et col. [90] ont montré que l'existence de désorientations cristallographiques de l'ordre de quelques dixièmes de degré entre dendrites adjacentes d'aubes de turbine (monocristaux de super-alliage Ni) suffisent à modifier les propriétés physiques du matériau final. Afin d'optimiser le processus de fabrication et d'éviter l'apparition de telles désorientations, il est crucial de comprendre leur origine.

Comme nous l'avons déjà vu (chapitres 6 et 7), l'imagerie X par radiographie synchrotron permet d'observer directement l'évolution de la morphologie de la microstructure de solidification (évolution de la zone pâteuse, déstabilisation du front, croissance dendritique, mûrissement...) et de quantifier la ségrégation chimique de l'alliage (phase solide et phase liquide) au cours du processus de solidification. Cependant, cette technique ne donne aucune information sur la qualité cristalline (déformation, désorientation) de la microstructure solidifiée.

Afin d'étudier les défauts/contraintes généré(e)s pendant la croissance, il faut recourir à la topographie aux rayons X (§ 2.3). Dans le chapitre précédent (chapitre 8), cette technique nous a déjà permis de mettre en évidence la haute qualité cristalline des dendrites en début de solidification et d'en tirer des informations tridimensionnelles.

Dans ce chapitre, nous verrons justement, comment la microstructure de solidification initialement parfaite (franges d'égale épaisseur), peut - au cours de la croissance - se déformer et devenir imparfaite.

9.1 Etude des effets mécaniques observés lors de la croissance colonnaire dendritique

Dans cette section, nous présenterons des expériences de croissance dendritique colonnaire observées en combinant radiographie X et topographie X, et nous étudierons les effets mécaniques que ces deux techniques nous ont permis de mettre en évidence.

9.1.1 Effets mécaniques réversibles et irréversibles

La Fig. 9.1 met en parallèle les images enregistrées en radiographie X (a et c) et en topographie X (b et d) pendant la croissance d'un alliage Al-3.5wt%Ni, qui fournissent des informations complémentaires permettant une meilleure interprétation des phénomènes mécaniques observés pendant le processus de solidification.

Sur la radiographie, on peut observer la croissance de deux dendrites colonnaires en avant du front eutectique. L'image enregistrée simultanément en topographie montre un "détachement" de l'image diffractée du bras secondaire (noté I) de la dendrite de gauche et de l'image diffractée d'une portion du tronc primaire (noté II) de la dendrite de droite, par rapport à l'image diffractée de la structure principale. Cette observation signifie que l'orientation cristallographique des parties notées I et II a changé pendant la croissance, s'écartant légèrement de celle de la structure principale (voir plus loin pour la quantification de ces désorientations).

De nombreuses désorientations ont lieu au cours du processus de solidification. Certaines sont **irréversibles**, comme la désorientation du bras secondaire (I) (Fig. 9.1b), qui dix minutes plus tard (Fig. 9.1d) apparaît toujours au même emplacement sur le film. Sur cette dernière image, le bras est plus développé. Le contraste noir souligne une déformation de la partie du bras piégée par la phase eutectique (Cf. § 9.2).

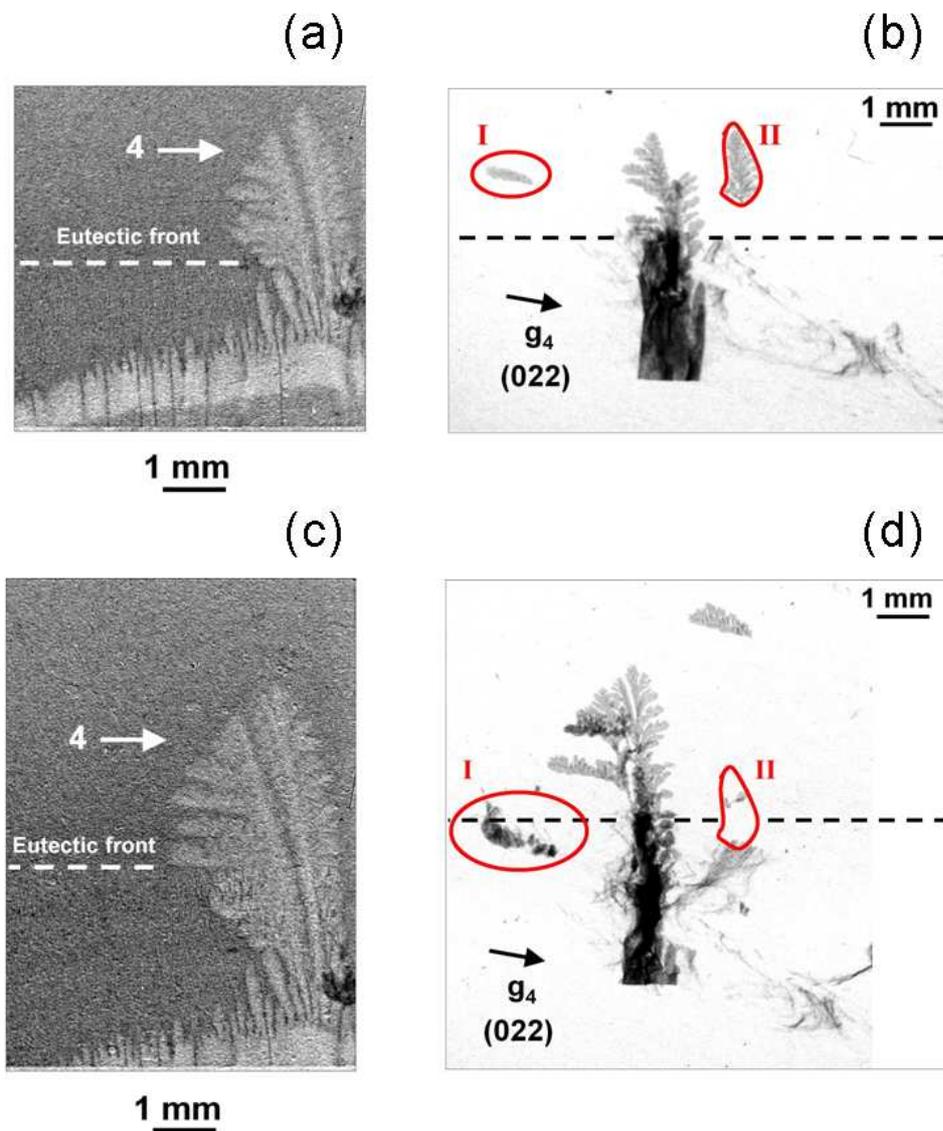


FIG. 9.1 – (a) et (c) Radiographies de l’interface S-L, (b) et (d) topographies (réflexion 022) des grains d’aluminium après respectivement 45 et 55 minutes de tirage ($V_p \approx 1 \mu\text{m/s}$ et $G \approx 30 \text{K/cm}$). (b) Les images diffractées (I) d’un bras secondaire et (II) d’une partie de tronc primaire sont désorientées par rapport à la structure principale. (d) L’image du tronc primaire réapparaît à sa position initiale [91].

D'autres désorientations sont **réversibles**. Par exemple, l'image (II) de la portion du tronc primaire (Fig 9.1b) réapparaît à sa position initiale sur la Fig. 9.1d). Une analyse quantitative du déplacement de l'image diffractée pour différentes réflexions permet de déterminer la désorientation du cristal. La section du tronc primaire a, par exemple, effectué une rotation de quelques dixièmes de degré autour de son axe de croissance. Cette rotation peut être interprétée comme un mécanisme élastique résultant de l'action d'un couple induit par une contrainte de cisaillement accompagnant la croissance de la microstructure [92].

Quantification des désorientations en topographie X

Si on réussit à indexer la topographie, il est possible de définir précisément la rotation effectuée par les parties désorientées en mesurant le déplacement de leur image diffractée sur le film par rapport à la structure initiale. Comme le montre la Fig. 9.2, la désorientation des plans cristallins peut être déterminée géométriquement. Dans le cas où le déplacement de l'image diffractée mesuré sur le film d est bien inférieure à la distance échantillon-détecteur (film en topographie) D_{topo} , on a :

$$2\delta\theta = \frac{d}{D_{spot}} \approx \frac{d}{D_{topo}} \quad (9.1)$$

avec D_{spot} la distance échantillon-tache.

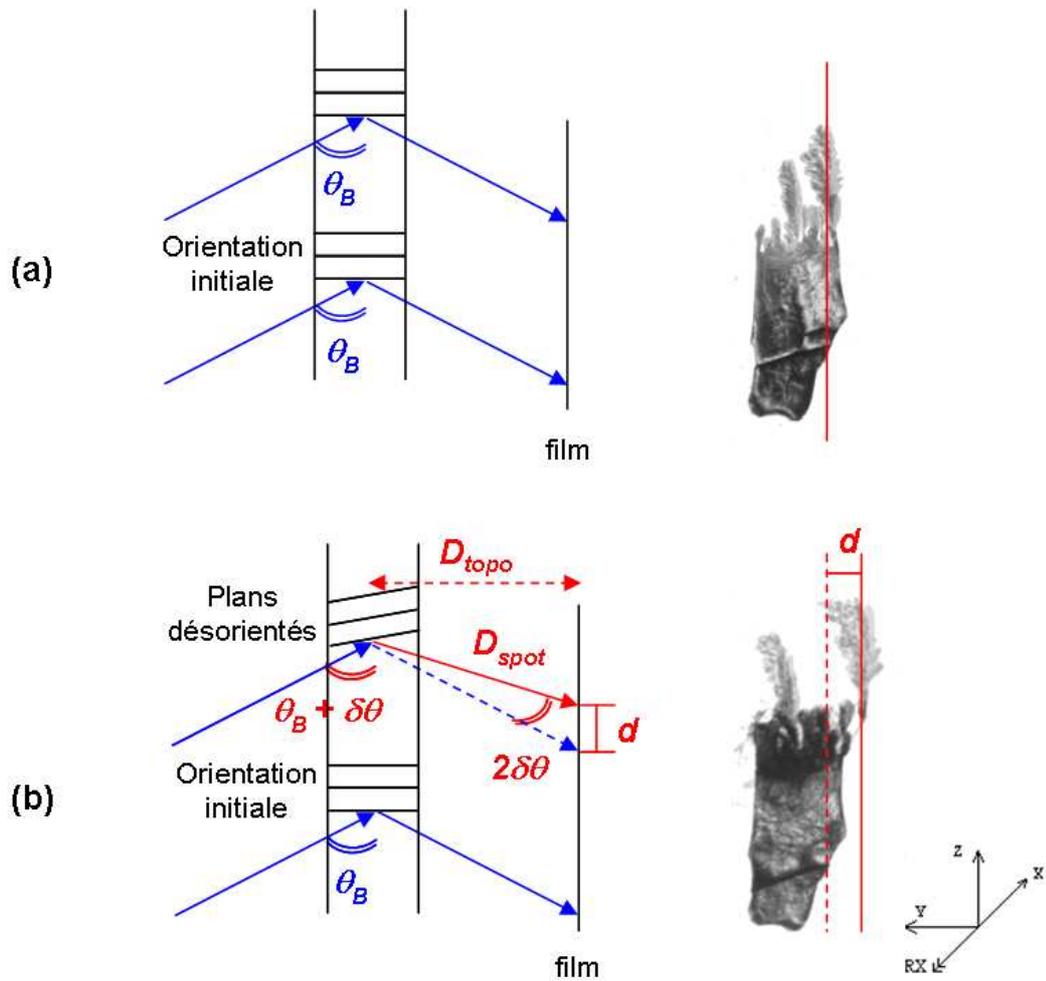


FIG. 9.2 – Schéma représentant l'effet d'une désorientation des plans cristallins par rapport à leur orientation initiale sur la position d'une tache de diffraction.

Un autre mécanisme de désorientation a été mis en évidence par l'analyse du déplacement des images diffractées du bras secondaire entourées en pointillés (Fig. 9.3b et 9.3c). Les déplacements mesurés indiquent une rotation du bras secondaire avec un angle de 3° autour de l'axe du faisceau incident (axe x , dans notre convention) et un angle de 0.3° autour de l'axe y (axe perpendiculaire au faisceau incident). La rotation autour de l'axe du faisceau incident est évidente sur les radiographies (Fig. 9.3a), images projetées de la structure le long du faisceau direct. Par contre, la rotation autour de l'axe y , non détectable en radiographie, est visible et quantifiable en topographie.

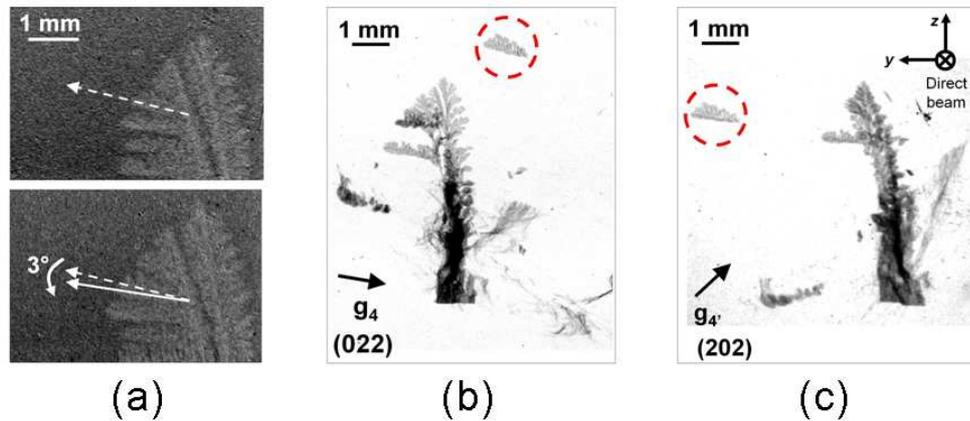


FIG. 9.3 – (a) Radiographies de l'interface S-L enregistrées après 55 et 58 minutes de tirage, (b) et (c) topographies (réflexions 022 et 202) enregistrées après 57 min de tirage ($V_p \approx 1\mu\text{m/s}$ et $G \approx 30\text{K/cm}$). Les radiographies montrent le fléchissement d'un bras secondaire : rotation d'un angle de 3° par rapport à l'axe du faisceau incident. L'analyse du déplacement des images diffractées confirme la rotation d'un angle de 3° autour de l'axe du faisceau incident (axe x) et indique également une rotation d'un angle de 0.3° autour de l'axe y [91].

La rotation autour de l'axe x , très souvent observée au cours du processus de solidification, correspond à un phénomène de fléchissement comparable à celui étudié au cours de la solidification horizontale d'alliages aluminium-cuivre par Billia et al. [92].

9.1.2 Etude quantitative du phénomène de fléchissement

Le phénomène de fléchissement a lieu quand les bras secondaires sont suffisamment longs pour basculer sous leur propre poids à cause de la gravité. Billia et al. [92] ont calculé - pour une symétrie cylindrique - le moment de fléchissement en fonction de la longueur

du bras secondaire. Ils ont montré que ce moment varie comme le carré du temps de croissance.

Ce phénomène 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 inférieur à celui du bras secondaire (Fig. 9.4). La présence de ce cou constitue un point faible du bras secondaire. Par la suite, ce rétrécissement peut s'accroître soit par refusion partielle locale, soit par dissolution, soit par effets de tension de surface [92].

Dans notre cas, les bras secondaires horizontaux génèrent un moment de fléchissement extrinsèque en raison de la gravité. Le cou présentant un faible moment d'inertie I_B , les contraintes viennent s'y localiser préférentiellement (Fig. 9.4a). Au fur et à mesure que le bras se développe et s'alourdit, les contraintes s'accumulent. Après un certain temps, la somme des contraintes accumulées au niveau du cou excède la limite élastique, entraînant une rotation brutale et irréversible du bras (Fig. 9.4b). Il est possible d'estimer analytiquement la déformation due au fléchissement σ_B au niveau du cou, en approximant les bras secondaires par des parallélépipèdes connectés au tronc primaire par de fins cous cylindriques.

Le moment de fléchissement M_B , le moment d'inertie I_B et la contrainte de fléchissement σ_B au niveau du cou, s'écrivent [92] :

$$M_B = \frac{(\rho_S - \rho_L) \cdot V \cdot g \cdot L}{2} \quad (9.2)$$

$$I_B = \frac{\pi \cdot r^4}{4} \quad (9.3)$$

$$\sigma_B = \frac{M_B \cdot r}{I_B} \quad (9.4)$$

avec ρ_S et ρ_L les densités des phases solide et liquide, V le volume d'aluminium solide, g l'accélération terrestre, L la longueur du bras secondaire et r le rayon du cou (Fig. 9.4). La rotation a lieu quand le bras atteint une longueur moyenne L de 1500 μm et une hauteur h de 375 μm .

On notera qu'en assimilant le bras dendritique à un parallélépipède, on surestime son volume. En effet, lors de la mesure de la longueur et la hauteur du parallélépipède, deux phases sont prises en compte : la phase solide et le liquide interdendritique. Afin de ne prendre en compte que la phase solide, le volume obtenu pour le parallélépipède est multiplié par un facteur correctif : la fraction solide f_s (< 1). Si on suppose que

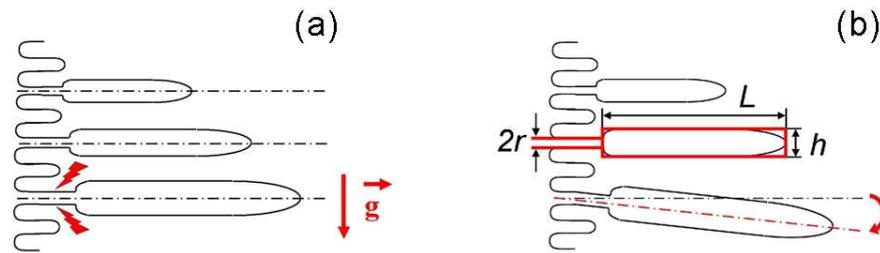


FIG. 9.4 – Représentation schématique du fléchissement d'un bras secondaire. (a) Localisation et accumulation des contraintes au niveau du cou solide fin qui relie le bras secondaire au tronc primaire. (b) Rotation du bras quand la somme des contraintes accumulées au niveau du cou excède la limite élastique.

l'épaisseur de l'échantillon est homogène (pour la partie liquide et la partie solide) - on considèrera une épaisseur de l'ordre de $200 \mu\text{m}$ (épaisseur nominale de l'échantillon), le rapport $S_S/(S_S + S_L)$ - S_S (S_L) surface correspondant à la phase solide (liquide) - nous donne une fraction solide $f_s \approx 0.7$. En prenant $\rho_S - \rho_L = 100 \text{ kg/m}^3$ et $6 \mu\text{m} < r < 15 \mu\text{m}$ (valeurs minimale et maximale mesurées sur les topographes pour le rayon du cou), on trouve $0.01 \text{ MPa} < \sigma_B < 0.34 \text{ MPa}$.

La gamme de valeurs trouvée pour σ_B est assez large en raison de la variation en r^4 du moment d'inertie I_B . Néanmoins, cette estimation nous donne déjà une première approximation pour la limite élastique de l'aluminium pour une température très proche de la température de fusion. La limite supérieure obtenue est du même ordre de grandeur que la valeur utilisée pour la contrainte de cisaillement au point de fusion par Pilling et Hellawell (0.6 MPa) [93], ou que la valeur obtenue par Billia et al. (0.13 MPa) [92] dans l'étude du fléchissement de cellules observé lors de la croissance horizontale d'alliages Al-Cu.

Notre étude montre que les contraintes mesurées en présence de gravité sont suffisantes pour induire des désorientations de microstructure de quelques degrés, voire entraîner la croissance de dendrites voisines avec des orientations cristallographiques différentes. De tels phénomènes ont déjà été observés lors de la croissance de superalliages dans la fabrication d'aubes de turbine et restaient mal compris. L'observation directe de la croissance d'alliages métalliques, rendue possible grâce aux sources synchrotrons de troisième génération, permet de mieux comprendre l'origine de tels phénomènes.

Selon les cartes de mécanisme de déformation pour l'aluminium pur [94], la transition du régime de déformation élastique au régime de déformation plastique (déformation par diffusion ou fluage de Nabarro-Herring) pour une température proche de la température de fusion, se réalise pour une contrainte de l'ordre de quelques dixièmes de MPa. La contrainte critique mesurée est du même ordre de grandeur. Cette transition pourrait donc être à l'origine du phénomène de fléchissement.

9.2 Déformation de la microstructure d'aluminium suite à la solidification de la phase eutectique

Cette étude a été réalisée pour deux systèmes : Al-Ni et Al-Si.

9.2.1 Caractérisation de la phase eutectique α -Al/Al₃Ni et des phénomènes observés suite à sa solidification

La partie inférieure des topographies Fig. 9.1 et Fig. 9.3 montre un contraste foncé, accompagné de traînées de direction parallèle au vecteur de diffraction \mathbf{g} . Cette allongement des taches (*astérisme*) est causé par la déformation des plans cristallins de la microstructure solidifiée. Dans nos expériences, l'astérisme apparaît lors de la capture de la structure dendritique par le front eutectique, comme le montre de manière plus nette la Fig. 9.5.

Quelques mots sur l'astérisme Quand le cristal est imparfait, les normales à une certaine famille de plans réticulaires en tous les points du solide ne sont plus parallèles. Les taches du diagramme de Laue (en transmission) sont alors remplacées par des traînées de longueur variable et dirigées vers le centre du diagramme : on dit qu'il y a astérisme.

Par considération géométrique, on peut démontrer [95] la relation suivante entre le diamètre horizontal et le diamètre vertical de la tache :

$$\phi_2 = \phi_1 \cdot \sin\theta_B \quad (9.5)$$

avec ϕ_1 et ϕ_2 les dimensions de la tache (exprimé en unité d'angle) et θ_B l'angle de Bragg.

Quand θ est petit, comme dans le cas des diagrammes de Laue en transmission, la tache a une largeur ϕ_2 bien inférieure à son étendue radiale ϕ_1 , d'où la forme allongée observée.

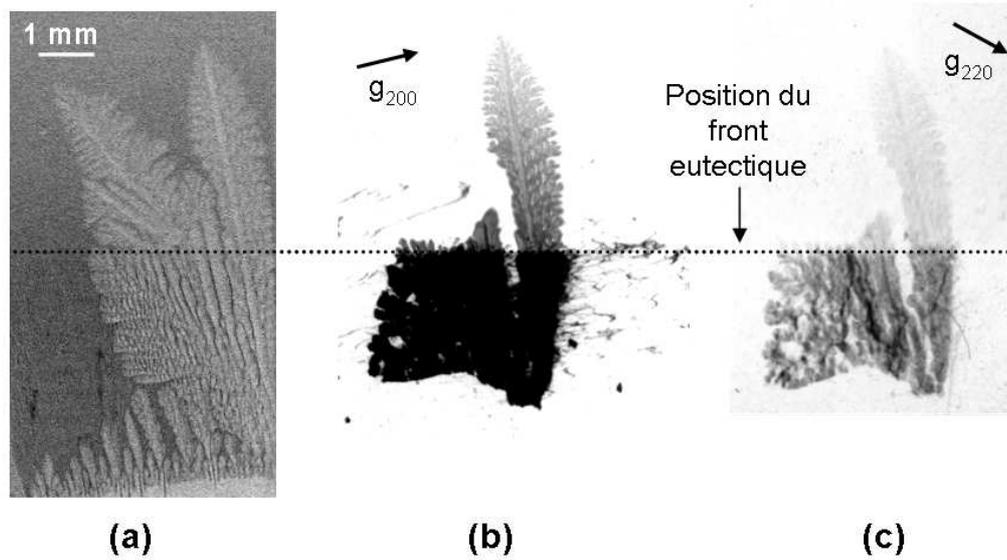


FIG. 9.5 – Images enregistrées après 75 minutes de solidification par diminution de gradient ($R = 0.5 \text{ K/min}$) pour un alliage Al-3.5wt%Ni : (a) radiographie de l'interface S-L, (b) et (c) topographies issues de la même dendrite : réflexions 200 et 220 [91].

Les Fig. 9.5b et Fig. 9.5c sont deux images diffractées provenant du même cristal : réflexions 200 et 220. Sur la réflexion la moins intense, la réflexion 220 (Fig. 9.5c), qui n'est pas saturée, il est possible de discerner la structure dendritique capturée par la phase eutectique. La partie inférieure de la dendrite présente des variations de contrastes dues aux contraintes, contrairement à la partie supérieure encore entourée par la phase liquide.

Les franges d'égale épaisseur visibles en début de solidification (cf. § 8) ont totalement disparu, même dans la partie haute, ce qui indique que cette partie est déjà un peu déformée, bien qu'elle ne soit pas encore entourée par la phase eutectique.

La Fig. 9.6a montre les images enregistrées en radiographie X et en topographie X après 45 minutes de solidification d'un alliage Al-3.5wt%Ni : radiographie de l'interface S-L et réflexion 111 d'un grain d'aluminium (noté 1 sur la radiographie). Des contrastes noirs sont visibles au bas de la topographie dans la zone correspondant à des températures inférieures à la température eutectique T_E . La microstructure d'aluminium devient fortement distordue quand le liquide restant solidifie pour former une phase eutectique.

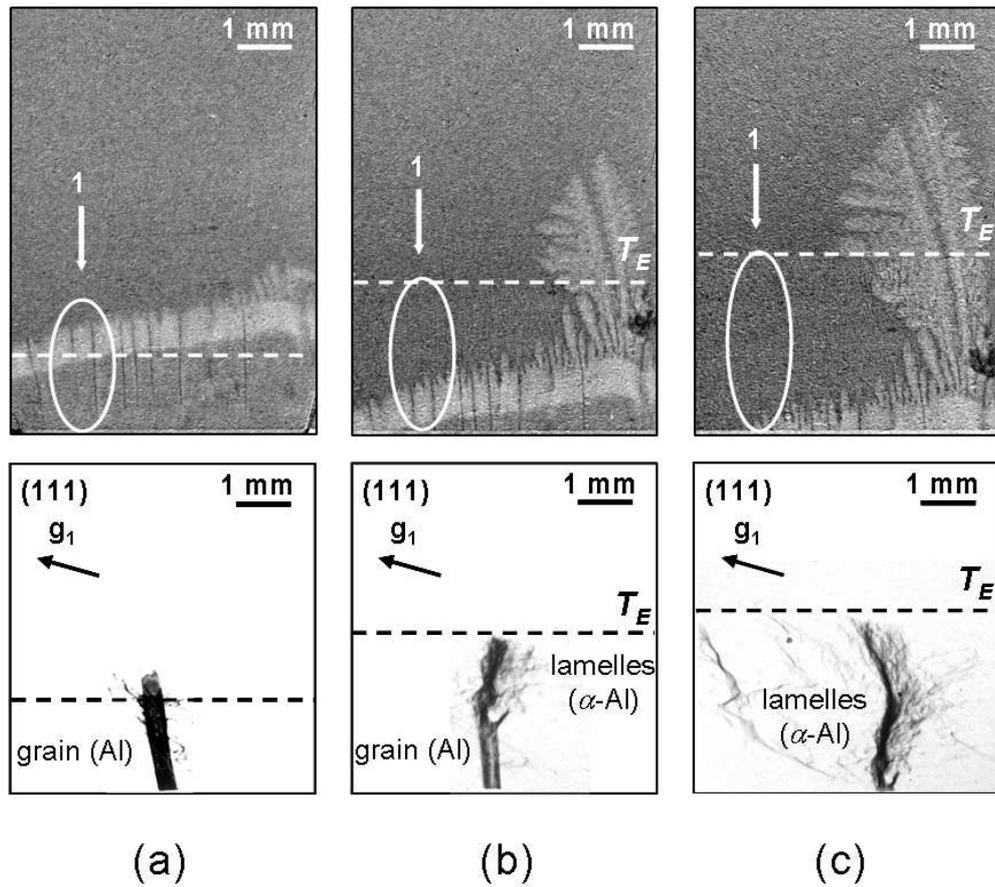


FIG. 9.6 – Séquence de radiographies de l'interface S-L (alliage Al-3.5wt%Ni - $E = 13.5$ keV) et de topographies d'un grain d'aluminium (noté 1 sur les radiographies) illustrant le piégeage de la microstructure d'aluminium lors de la solidification de la phase eutectique [91].

Pour l'alliage étudié, la phase eutectique est composée de lamelles α -Al et β -Al₃Ni. La visibilité de ces lamelles en radiographie dépend de la configuration du dispositif expérimental d'imagerie utilisée. En mode simple (§ 5.1), ces lamelles sont faiblement visibles ; en mode "combiné" (§ 5.2), elles ne sont pas résolues. Sur les topographies, on peut observer sans difficulté les lamelles α -Al (Fig. 9.6b et c). Ces dernières présentent une orientation cristallographique identique à celle de la microstructure d'aluminium. En effet, la phase eutectique se forme à partir du liquide enrichi en soluté (nickel) sur les grains d'aluminium (α -Al) déjà présents. Les lamelles α -Al sont monocristallines et conservent l'orientation du grain d'aluminium à partir duquel elles se sont développées. L'image topographique des lamelles α -Al indique une mosaïcité faible, et des désorientations de l'ordre de la minute d'arc (3×10^{-4} rad) pour la plupart des lamelles α -Al. Ces désorientations peuvent aller jusqu'à 21' d'arc pour certaines lamelles isolées (trainées échevelées).

Comment expliquer les distorsions observées pour les lamelles α -Al et pour la microstructure dendritique d'aluminium primaire (suite à la solidification de la phase eutectique) ?

Les distorsions observées pour les lamelles α -Al et pour la microstructure d'aluminium primaire (suite à la solidification de la phase eutectique) peuvent être attribuées à différents phénomènes.

Un phénomène qui pourrait expliquer partiellement les résultats observés est la variation thermique différentielle.

Le système eutectique α -Al/Al₃Ni est un matériau composite à matrice métallique (MMC : Metal Matrix Composite) où l'aluminium représente la matrice. Le composé intermétallique Al₃Ni agit comme un matériau de renforcement (le matériau renfort possède des propriétés mécaniques différentes de celles de la matrice.) Quand un composite est soumis à des changements de température, la différence de dilatation thermique entre la matrice et le matériau renfort induit des contraintes thermiques, influençant significativement les propriétés mécaniques du composite [96, 97].

Dans notre cas, la différence entre le coefficient de dilatation thermique pour les lamelles α -Al ($\alpha_{Al} = 25 \times 10^{-6} K^{-1}$) et celui pour les lamelles β -Al₃Ni ($\alpha_{Al_3Ni} = 16 \times 10^{-6} K^{-1}$) [98] pourrait expliquer les distorsions observées au niveau des lamelles α -Al.

Considérons une lamelle α -Al. Cette lamelle α -Al adopte initialement la même orienta-

tion que le grain d'aluminium à partir duquel elle se développe. Cependant, en raison de la présence de lamelles $\beta\text{-Al}_3\text{Ni}$ de part et d'autre, la lamelle $\alpha\text{-Al}$ devient fortement contrainte ($\sigma_{\alpha\text{-Al}} \approx 1 \text{ MPa/K}$) lors de la solidification, d'où les distorsions des lamelles visibles en topographie. En effet, pour accommoder la différence de dilatation thermique entre les deux types de lamelles, les plans cristallins des lamelles $\alpha - \text{Al}$ se déforment (Fig. 9.7). Cette déformation est d'autant plus marquée que l'on s'éloigne du grain d'aluminium. En effet, sur la topographie, les lamelles apparaissent resserrées au niveau de la base du grain d'aluminium.

Calcul de la contrainte

$$\sigma_{\alpha\text{-Al}} = \frac{E_{\alpha\text{-Al}}}{1 - \nu_{\alpha\text{-Al}}} (\alpha_{\alpha\text{-Al}} - \alpha_{\text{Al}_3\text{Ni}}) \Delta T \quad (9.6)$$

avec $E_{\alpha\text{-Al}}$ le module d'Young et $\nu_{\alpha\text{-Al}}$ le coefficient de Poisson pour la phase $\alpha\text{-Al}$. En prenant $E_{\alpha\text{-Al}} = 69 \text{ GPa}$ et $\nu_{\alpha\text{-Al}} = 0.33$, on trouve une contrainte $\sigma_{\alpha\text{-Al}} \approx 0.93 \text{ MPa/K}$.

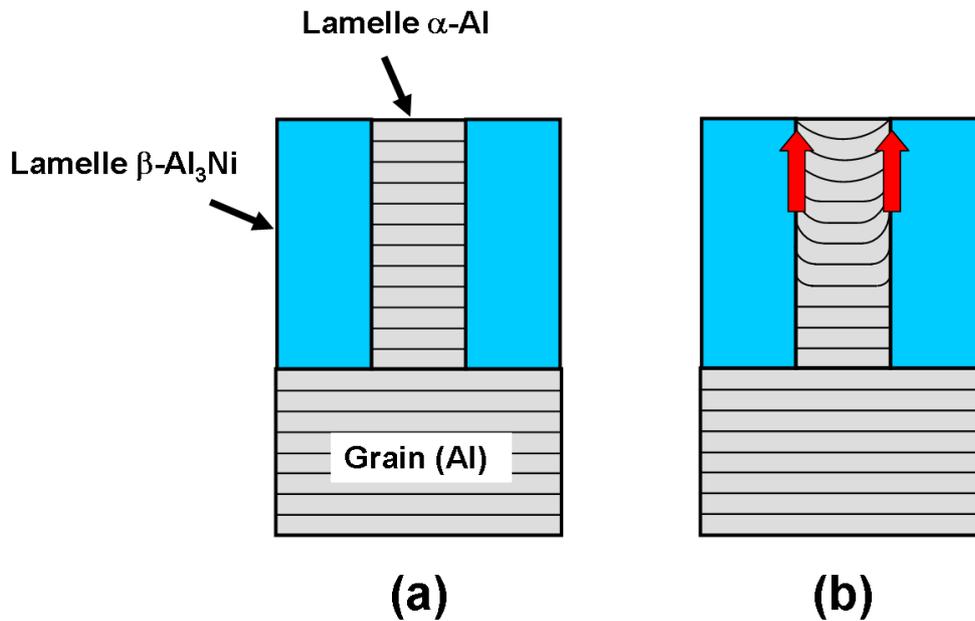


FIG. 9.7 – Schéma illustrant les contraintes exercées par les lamelles $\beta - \text{Al}_3\text{Ni}$ sur les lamelles $\alpha\text{-Al}$ lors de la solidification. (a) $\Delta T = 0$ (b) $\Delta T < 0$.

De même, le coefficient de dilatation thermique de l'eutectique biphasé (α -Al / β -Al₃Ni) est inférieur à celui de la microstructure d'aluminium primaire. Lors de solidification de la phase eutectique autour des grains d'aluminium, cette variation thermique différentielle génère des contraintes qui pourrait être à l'origine des distorsions observées.

L'interaction creuset-échantillon pourrait être une source additionnelle des distorsions observées.

Quand la phase eutectique solidifie à partir du liquide restant, le solide vient remplir l'espace disponible à l'intérieur du creuset. Le contact du solide avec les parois du creuset pourrait générer des contraintes au sein de la phase eutectique et de la microstructure d'aluminium. De plus, on a pu observer qu'en fin d'expérience les échantillons restent collés au parois (graphite) souples du creuset. Ceci confirme la forte interaction creuset / phase solide.

9.2.2 Caractérisation de la phase eutectique α -Al/Si et des phénomènes observés suite à sa solidification

L'évolution de la microstructure dendritique lors de la solidification de la phase eutectique a également été observée et analysée pour le système Al-Si. Les Figures 9.8 et 9.9 mettent en parallèle des images enregistrées par radiographie/topographie, avant et après passage du front eutectique.

Lors de la solidification de la phase eutectique, on observe - comme pour le système Al-Ni - une dégradation de la qualité cristalline des grains d'aluminium. Les déformations de la microstructure dendritique (située en dessous du front eutectique) sont nettement visibles sur les images obtenues en topographie : contraste noir + astérisme.

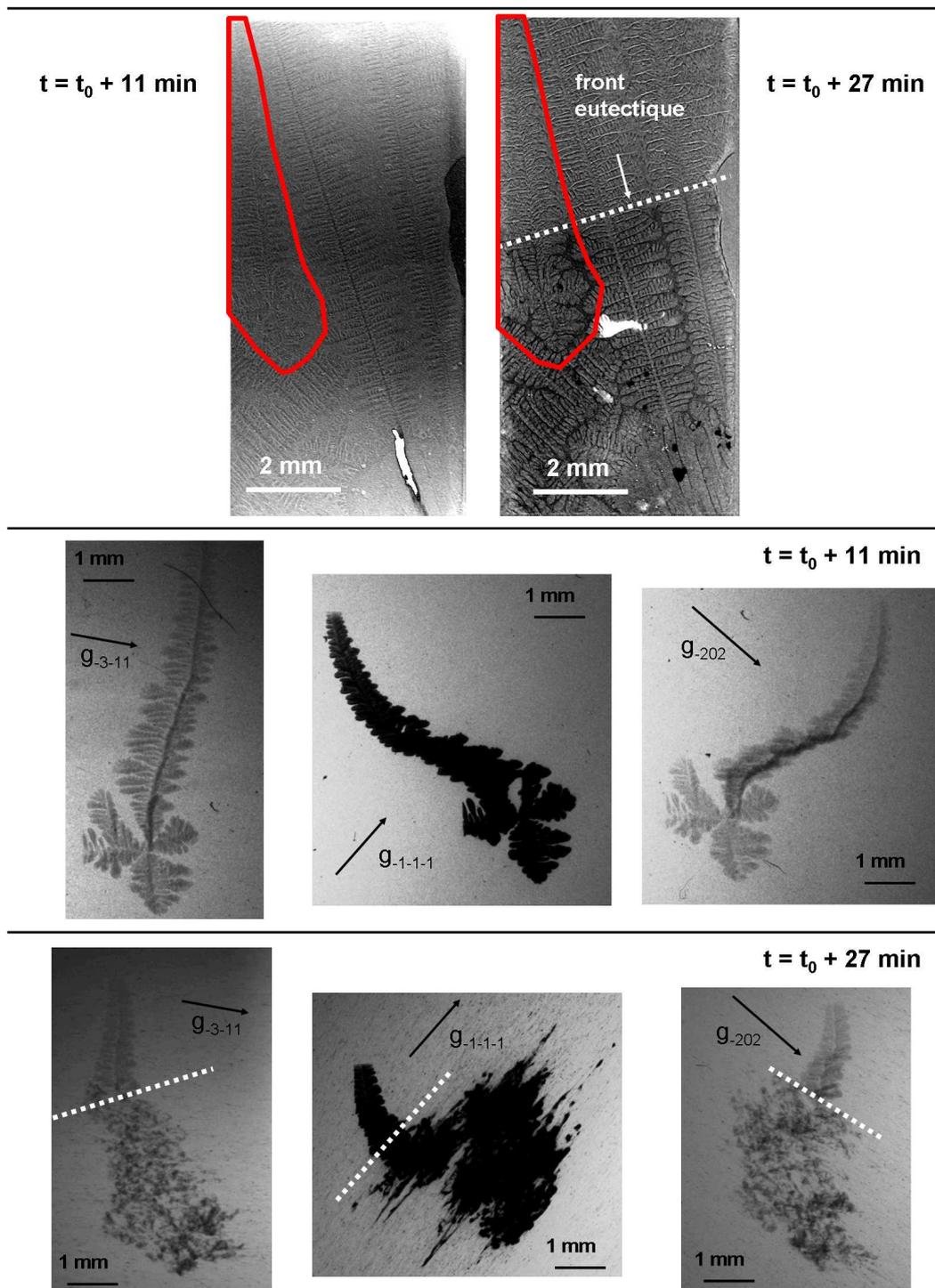


FIG. 9.8 – Radiographies ($E = 17.0 \text{ keV}$) et topographies (réflexions $\bar{3}\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ et $\bar{2}02$ d'un grain d'aluminium entouré d'un trait plein rouge sur la radiographie) enregistrées pendant la croissance d'alliage Al-7.0wt%Si ($R = 4 \text{ K/min}$). Après solidification de la phase eutectique, l'image de la microstructure dendritique est constituée de multiples petites taches.

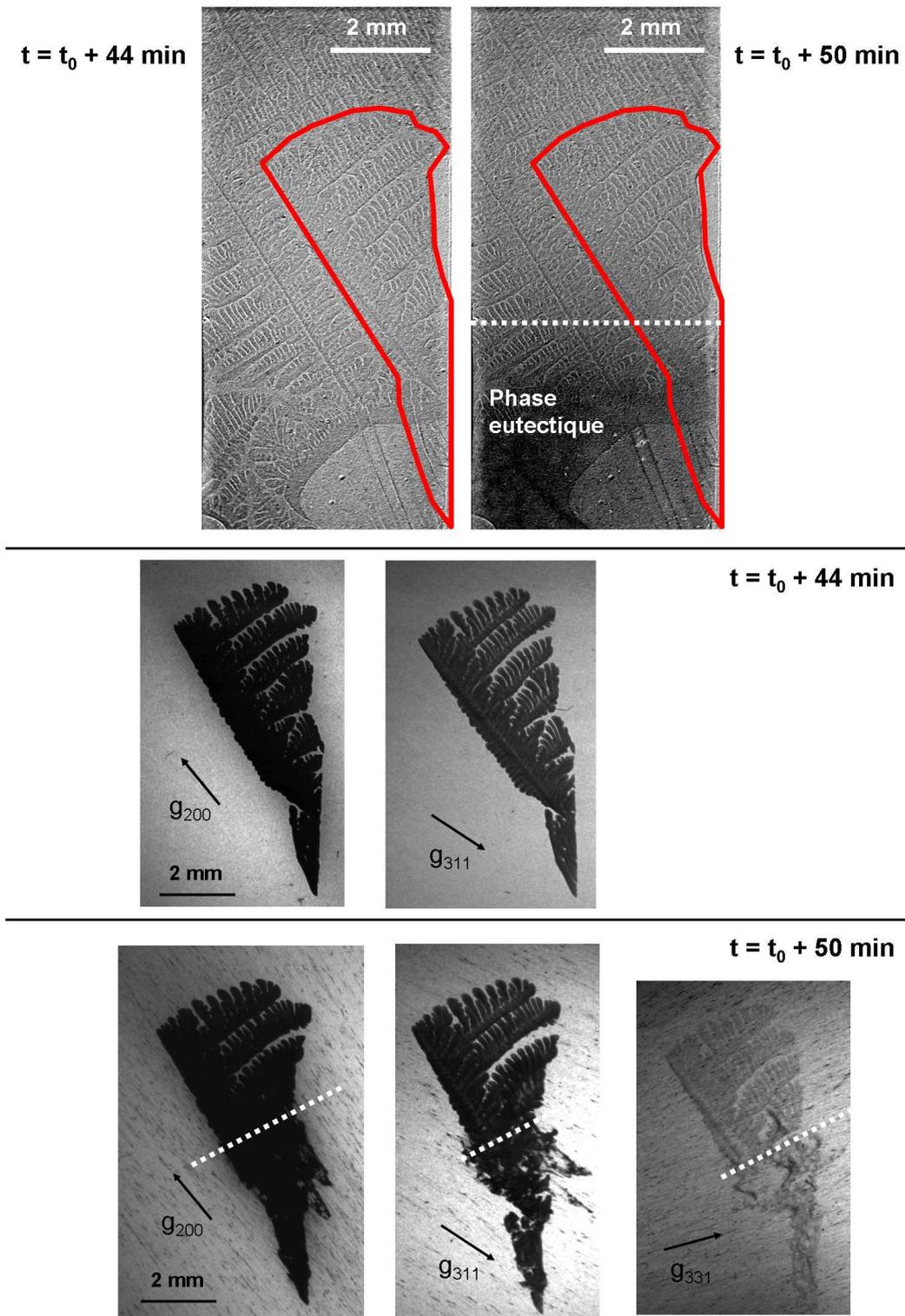


FIG. 9.9 – Radiographies ($E = 17.0 \text{ keV}$) et topographies (réflexions 200, 311 et 331 d'un grain d'aluminium, entouré d'un trait plein rouge sur la radiographie) enregistrées pendant la croissance d'alliage Al-7.0wt%Si ($R = 1 \text{ K/min}$). Les parties du grain piégées lors de la solidification de la phase eutectique (radiographie) montrent de fortes distortions (contraste noir + astérisme en topographie). Les lignes discontinues (pointillés) visibles autour de chaque topographie proviennent de la diffraction de la phase α -Al de l'eutectique solidifié.

Les images diffractées enregistrées à $t = t_0 + 11min$ (Fig. 9.8) montrent que la dendrite sélectionnée (trait plein rouge sur la radiographie) présente déjà des distortions. Il est possible de préciser et quantifier ces distortions en utilisant les différentes réflexions. Les images diffractées indiquent une courbure continue des plans $\overline{111}$, $\overline{202}$ et $\overline{3\overline{1}1}$ (cette dernière semble plus faible). Plus précisément, on mesure :

- une rotation d'un angle de $25'$ d'arc autour de l'axe $\overline{111}$
- une rotation d'un angle de $19'$ d'arc autour de l'axe $\overline{202}$
- une rotation d'un angle de $12'$ d'arc autour de l'axe $\overline{3\overline{1}1}$.

Ce résultat souligne la sensibilité de la méthode. Grâce à la topographie, il est possible de détecter de faibles (de l'ordre de la minute d'arc) distortions de la microstructure.

Après passage du front eutectique, la topographie de la microstructure apparaît tachetée (Fig. 9.8 : $t = t_0 + 27min$, réflexions $\overline{3\overline{1}1}$ et $\overline{202}$). Si on considère l'image constituée par l'ensemble des petites taches, on retrouve une forme globale similaire à celle de la topographie initiale ($t = t_0 + 11min$), mais légèrement plus large. Cet élargissement de l'image diffractée suggère une courbure de la microstructure (Fig. 9.10). De plus, le fait que l'image soit constituée de multiples taches indique que la courbure est discontinue (désorientations de l'ordre de quelque dixièmes de minute d'arc).

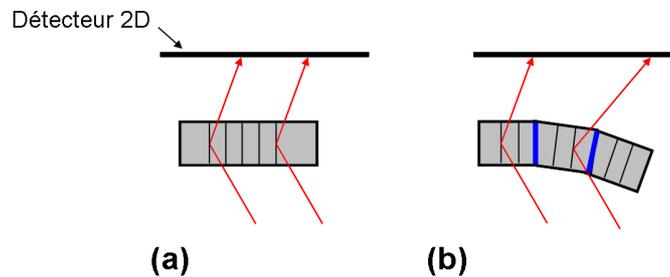


FIG. 9.10 – Schéma des faisceaux diffractés dans le cas d'une microstructure présentant une courbure discontinue.

En effet, la microstructure dendritique est constituée d'un tronc primaire auquel sont rattachées des branches secondaires puis des branches tertiaires. Les "cous" au niveau desquels les branches de rang n sont rattachées aux branches de rang $n-1$ sont très fins et permettent une certaine "articulation" de la microstructure dendritique. Cette "articulation" implique une déformation du cristal. Si cette déformation est plastique,

elle se traduit par la formation de dislocations. Le changement d'aspect des topographies ($t = t_0 + 11min \rightarrow t = t_0 + 27min$) Fig. 9.8 pourrait être interprété par le phénomène de *polygonisation* [99, 100] : passage d'une courbure continue de plan à une courbure discontinue par migration et empilement de dislocations coins de même signe.

On remarquera aussi que certaines taches apparaissent plus intenses que d'autres. Ce surplus d'intensité peut être expliqué par la superposition de faisceaux diffractés provenant de plans légèrement désorientés (contraste d'orientation, Fig. 2.16) ou par l'accumulation de contraintes au niveau des plans de fléchissement (en bleu sur la Fig. 9.10b).

On peut par ailleurs observer des lignes discontinues ("pointillés") autour de chaque topographie (Fig. 9.9 : $t = t_0 + 50min$). En réalité, ces pointillés recouvrent tout le film. Ils apparaissent quand le front eutectique est visible en radiographie et sont donc probablement issus de la diffraction de la phase α -Al de l'eutectique solidifié α -Al/Si. L'eutectique serait donc un polycristal, formé de petits grains fortement désorientés.

α -Al-Si est un exemple typique d'eutectique irrégulier (Fig. 9.11) observé lorsque l'eutectique associe la croissance d'une phase facetée (Si) et celle d'une phase non facetée (α -Al) [101, 102]. Les lamelles Si se développent par branchement continu de nouvelles lamelles ayant des directions cristallographiques différentes. Cette architecture impose aux lamelles α -Al des contraintes anisotropes lorsque l'eutectique est soumis à un changement de température (variation thermique différentielle). Ces contraintes induisent des distorsions qui, en topographie, se traduisent par la décomposition de l'image diffractée des lamelles α -Al en morceaux de taille de l'ordre de la distance entre branchements (10 à 100 μm) [102].

L'astérisme visible au niveau des taches (allongement selon une direction parallèle au vecteur de diffraction \mathbf{g}) indique que chacun de ces grains (morceaux) est déformé. Des déformations de l'ordre de quelques minutes d'arc sont observées quelque soit le vecteur de diffraction considéré : les grains sont donc déformés de façon quasi-isotrope.

Il est difficile de préciser la taille de ces grains étant donné leur distorsion. Cependant, en considérant leur largeur (ϕ_2), on peut supposer que les grains ont une dimension caractéristique $a \leq 100 \mu\text{m}$. Ce résultat est en accord avec le raisonnement exposé plus haut (morceaux de taille de l'ordre de la distance entre branchements : 10 à 100 μm).

Comme dans le système Al-Ni, lors de la solidification de la phase eutectique, on observe une dégradation de la qualité cristalline de la microstructures dendritique. L'interaction

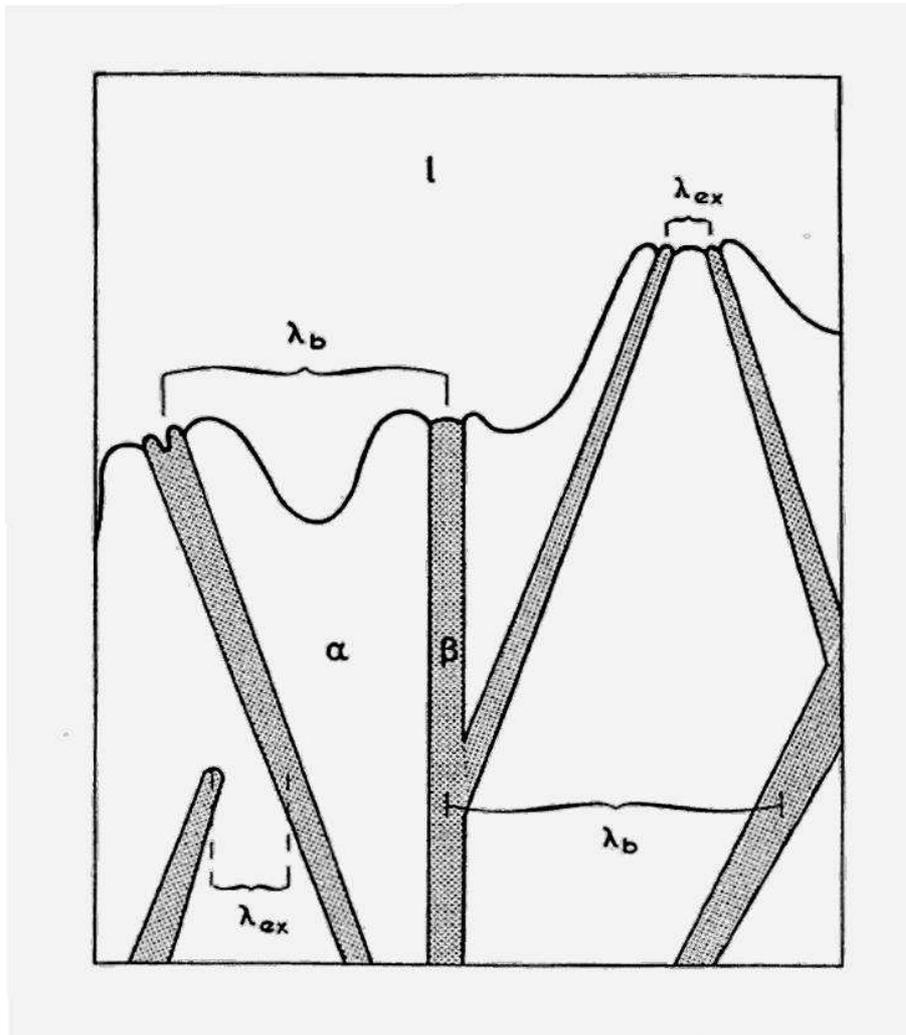


FIG. 9.11 – Représentation schématique de la croissance d'un eutectique irrégulier constitué de la phase α non facétée et de la phase β facétée. Le domaine de croissance stable de l'eutectique est défini par $\lambda_e < \lambda < \lambda_b$ [102].

entre la phase eutectique et la phase d'aluminium primaire génère des contraintes. Les microstructures de la phase eutectique et des grains d'aluminium apparaissent fortement déformées.

Conclusion

Le dispositif combiné d'imagerie développé à ID19 permet l'observation *in situ* et en temps réel de phénomènes mécaniques se produisant pendant le processus de solidification des alliages métalliques. Parmi les phénomènes mécaniques observés, les désorientations de bras secondaires ou de sections de tronc primaire ont pu être quantifiées.

Une étude approfondie du phénomène de fléchissement des branches secondaires a permis le calcul de la contrainte de fléchissement σ_B au niveau du cou de ces branches. La valeur obtenue correspondrait à la transition du régime de déformation élastique au régime de déformation plastique pour une température proche de la température de fusion. Ceci expliquerait le caractère irréversible du phénomène observé.

La combinaison de techniques d'imagerie synchrotron (radiographie et topographie) nous a également permis d'étudier la morphologie des phases eutectiques α -Al/Al₃Ni et α -Al/Si et de mettre en évidence la dégradation de la qualité cristalline de la microstructure dendritique lors de la solidification de la phase eutectique.

Dans ce chapitre, les informations apportées par les deux techniques d'imagerie synchrotron utilisées font particulièrement ressortir l'originalité et l'intérêt de cette nouvelle approche d'observation combinée.

Quatrième partie

Conclusions et perspectives

Chapitre 10

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 par imagerie X synchrotron : radiographie et topographie. Nous avons montré que le dispositif combiné d'imagerie développé à ID19 (ESRF) permet non seulement d'effectuer des observations *in situ* et en temps réel de la morphologie de l'interface de solidification, mais permet aussi d'accéder à des informations cruciales comme l'orientation cristallographique des structures et la qualité cristalline des grains. Ce travail apporte des résultats significatifs et nouveaux sur plusieurs aspects de la solidification des alliages métalliques binaires (alliages modèles pour l'imagerie comme Al-3.5wt%Ni et Al-4.0wt%Cu ou alliages à perspective industrielle comme Al-7.0wt%Si).

Les résultats obtenus ne sont pas seulement qualitatifs mais aussi quantitatifs.

La préparation de l'échantillon avant la solidification est une étape cruciale dont dépend fortement la future microstructure de solidification. La combinaison de techniques d'imagerie au rayonnement synchrotron a permis l'étude de phénomènes dynamiques qui jouent un rôle important dans la préparation (fusion et stabilisation) de l'échantillon avant la solidification. L'importance du processus de TGZM (Temperature Gradient Zone Melting) et ses effets sur la formation et l'évolution (mûrissement) de la microstructure de solidification ont été démontrés.

A partir d'un traitement quantitatif des radiographies enregistrées au cours de la croissance d'un alliage Al-4.0wt%Cu, nous avons pu suivre l'évolution de la composition de l'alliage pendant la solidification. Dans le cas simple d'une croissance de type front plan, nous avons pu observer l'établissement progressif d'un profil exponentiel de concentra-

tion en soluté dans la phase liquide pendant le transitoire initial et mettre en évidence la présence de convection dans la phase liquide située en avant du front dans une zone tampon. Ces résultats soulignent l'importance de réaliser une étude *in situ* et en temps réel du processus de solidification.

Nous avons également exploré les possibilités de reconstruire une représentation tridimensionnelle de la microstructure dendritique (avant son mûrissement) à partir d'images 2D obtenues en topographie X et en utilisant des résultats de la théorie dynamique de la diffraction. Les formes obtenues sont en accord avec celles prédites par la théorie. Cette étude n'est possible que parce que les dendrites présentent une haute qualité cristalline quand elles sont complètement entourées de liquide. Les images doivent donc être enregistrées en début de solidification avant sa capture par la phase eutectique. Une fois encore, l'observation directe de la croissance se révèle indispensable. Le traitement manuel des données étant relativement long et pénible, une méthode automatisée (code écrit en langage *matlab*) a commencé à être développée. Les premières images obtenues sont très satisfaisantes. Cette méthode est en cours d'optimisation et ouvre de nombreuses perspectives d'études pour le futur.

Les phénomènes mécaniques se produisant pendant le processus de solidification peuvent générer des sources de défauts pour le matériau final. Une étude combinant radiographie et topographie, permet de mieux comprendre l'origine de tels phénomènes. Nous avons ainsi pu observer et modéliser des phénomènes mécaniques réversibles (rotation) et irréversibles (fléchissement) qui se produisent au cours de la croissance dendritique. Parmi les phénomènes mécaniques observés, les désorientations de bras secondaires ou de sections de tronc primaire ont pu être quantifiées à partir des images enregistrées pendant la croissance. Le dispositif combiné d'imagerie nous a également permis de mettre en évidence la dégradation de la qualité cristalline de la microstructure dendritique lors de la solidification de la phase eutectique.

Le travail présenté dans ce manuscrit montre les possibilités offertes par le dispositif expérimental d'imagerie combinée développé sur la ligne de lumière ID19 à l'ESRF. Les premiers résultats obtenus sont encourageants et laissent envisager de nombreuses perspectives.

Une perspective intéressante serait l'étude des profils de concentration (par radiographie d'absorption) à plus haute résolution spatiale. Ceci permettrait entre autre d'étudier les champs de concentration en régime équiaxe ou en avant des pointes de dendrites.

En effet, des données expérimentales quantitatives sont indispensables pour vérifier les résultats obtenus par simulation et améliorer les modèles déjà établis [103, 104, 105].

L'étude tridimensionnelle des dendrites pendant les premières phases de la croissance apparaît maintenant possible. Il serait intéressant de poursuivre le développement de la procédure informatique qui permet, à partir des franges d'égale épaisseur observées sur les images topographiques, de reconstruire la représentation tridimensionnelle. Du point de vue pratique, l'utilisation d'une caméra pour l'acquisition des topographies est envisagée. Ceci rendrait possible une étude dynamique - évolution dans le temps - de la tache de réflexion (sans limitation dans le nombre d'acquisitions). De plus, les niveaux de gris des images enregistrées avec la caméra permettraient une reconstruction plus précise des cartes de niveau d'épaisseur et donc des représentations tridimensionnelles des dendrites.

Ces perspectives laissent espérer, dans un futur proche, l'acquisition de données quantitatives (champ de soluté, représentation tridimensionnelle) qui permettraient d'affiner les modèles de croissance dendritique et d'avancer dans la compréhension des phénomènes complexes impliqués dans le processus de solidification.

Bibliographie

- [1] Y. Dabo, H Nguyen Thi, S.R. Coriell, G.B. McFadden, Q. Li, and B. Billia. Microsegregation in Peltier interface demarcation. *Journal of Crystal Growth*, 216 :483–494, 2000.
- [2] M.E. Glicksman, R.J. Schlaefel, and A.J. Ayers. *Metall. Trans. A*, A7 :431–438, 1976.
- [3] R.H. Mathiesen, L. Arnberg, K. Ramsoskar, T. Weitkamp, C. Rau, and A. Snigirev. Time-resolved x-ray imaging of aluminum alloy solidification processes. *Metall. and Mat. Trans. B*, 33B :613–623, 2002.
- [4] R.H. Mathiesen and L. Arnberg. X-ray radiography observations of columnar dendritic growth and constitutional undercooling in Al-30wt%Cu alloy. *Acta Mater.*, 53 :947–956, 2005.
- [5] R.H. Mathiesen, L. Arnberg, F. Mo, T. Weitkamp, and A. Snigirev. Time resolved x-ray imaging of dendritic growth in binary alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 83(24) :5062–5065, 1999.
- [6] H. Nguyen Thi, H. Jamgotchian, J. Gastaldi, J. Härtwig, T. Schenk, H. Klein, B. Billia, J. Baruchel, and Y. Dabo. Preliminary in situ and real-time study of directional solidification of metallic alloys by x-ray imaging techniques. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :A83–A86, 2003.
- [7] G. Reinhart, N. Mangelink-Noël, H. Nguyen Thi, T. Schenk, J. Gastaldi, B. Billia, P. Pino, J. Härtwig, and J. Baruchel. Investigation of columnar-equiaxed transition and equiaxed growth of aluminium based alloys by x-ray radiography. *Material Science and Engineering*, A413–414 :384–388, 2005.
- [8] A. Buffet, G. Reinhart, T. Schenk, H. Nguyen Thi, J. Gastaldi, N. Mangelink-Noël, H. Jung, J. Härtwig, J. Baruchel, and B. Billia. Real-time and in situ solidification of Al-based alloys investigated by synchrotron radiation : a unique experimental set-up combining radiography and topography techniques. In *Physica status solidi (a)*, volume 204, pages 2721–2727, 2007.

- [9] B. Li, H.D. Brody, H.E. Burdette, and C. Rau. Real time observation of dendritic solidification in alloys by synchrotron microradiography. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 39 :4450–4456, 2006.
- [10] H. Yasuda, I. Ohnaka, A. Sugiyama, T. Nagira, N. Tsukihara, K. Kawasaki, and K. Umetani. Time-resolved imaging of the microstructure evolution during dendritic solidification by using synchrotron radiation. In *Modeling of casting, welding and advanced solidification processes - XI, TMS*, pages 375–382, 2006.
- [11] J-I Chikawa. Technique for the video display of x-ray topographic images and its application to the study of crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 24/25 :61–68, 1974.
- [12] O. Nittomo, T. Ogawa, and S.K. Gong. In situ observation on melt growth process of tin crystal by means of synchrotron x-ray topography. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23 :L581–L583, 1984.
- [13] G. Grange, C. Jourdan, A.L. Coulet, and J. Gastaldi. Observation of the melting-solidification processes of an Al crystal by synchrotron x-ray topography. *Journal of Crystal Growth*, 72(3) :748–752, 1985.
- [14] T. Kobayashi and T. Imura. In situ heating device for real time x-ray topography on crystal growth from the melt. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23 :L632–L634, 1984.
- [15] T. Kobayashi, N. Kawabe, and T. Imura. Observational study on the dendritic growth of Al-Mg single crystals by real-time x-ray topography. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26 :1823–1829, 1987.
- [16] G. Grange, J. Gastaldi, C. Jourdan, P. Marzo, and B. Billia. In situ observation by synchrotron white beam topography of the solidification microstructures of an Al-0.73wt%Cu alloy. *Journal of Crystal Growth*, 121 :315–321, 1992.
- [17] P. Cloetens. *PhD Thesis*. PhD thesis, Vrije Universiteit Brussel, Belgium, 1999.
- [18] *International Tables for X-ray crystallography*, volume 3, pages 157–161. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1985.
- [19] H. Yin and J.N. Koster. Chemical stratification and solidification in a differentially heated melt. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003.
- [20] P. Cloetens, R. Barrett, J. Baruchel, J.P. Guigay, and M. Schlenker. Phase objects in synchrotron radiation hard x-ray imaging. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 29 :133, 1996.
- [21] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, J.P. Guigay, P. Pernot-Rejmankova, M. Salomé-Pateyron, M. Schlenker, J.Y. Buffière, E. Maire, and G. Peix. Hard x-ray

- phase imaging using simple propagation of a coherent synchrotron radiation beam. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 32 :A145–A151, 1999.
- [22] J. Baruchel, P. Bleuet, A. Bravin, P. Coan, E. Lima, A. Madsen, W. Ludwig, P. Pernot, and J. Susini. Advances in synchrotron hard x-ray based imaging. *C.R. Physique*, 9 :624–641, 2008.
- [23] H. Klapper. *X-ray topography of organic crystals*, pages 111–162. Edited by Crystals, Springer, Berlin Heidelberg, 1991.
- [24] A. Authier. *X-ray and Neutron Dynamical Diffraction - Theory and Applications*, pages 1–32, 43–62. edited by A. Authier, S. Lagomarsino and B.K. Tanner, NATO ASI Series, 1996.
- [25] N. Kato. A theoretical study of pendellösung fringes. I. general considerations. *Acta Cryst.*, 14 :526, 1961.
- [26] N. Kato. *X-ray diffraction*, pages 176, 222–349. Edited by L.V. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R.J. Weiss, A.J.C. Wilson and R.A. Young, McGraw-Hill Book Compagny, New York, 1974.
- [27] D.K. Bowen and B.K. Tanner. *High resolution X-ray diffractometry and topography*, pages 69–105, 172–206. Taylor and Francis, 1998.
- [28] W.H. Zachariasen. *Theory of x-ray diffraction in crystals*, pages 82–155. Dover Publications Inc., New York, 1965.
- [29] S. Takagi. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. *Acta Cryst.*, 15 :1311, 1962.
- [30] D. Taupin. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 87 :469, 1964.
- [31] B.K. Tanner. *X-ray diffraction topography*. Pergamon Press, Oxford, 1976.
- [32] B.K. Tanner. *X-ray and Neutron Dynamical Diffraction - Theory and Applications*, pages 147–166. Edited by A. Authier, S. Lagomarsino and B.K. Tanner, NATO ASI Series, 1996.
- [33] A. Authier. Contrast of dislocation images in x-ray transmission topographs. *Adv. X-ray Anal.*, 10 :9, 1967.
- [34] H. Klapper. X-ray topography of twinned crystals. *Crystal growth and characterization*, 14, 1987.
- [35] B. Billia and R. Trivedi. *Handbook of crystal growth*, volume 1, chapter 14. Elsevier, 1993. Pattern formation in crystal growth.
- [36] W.W. Mullins et R.F. Sekerka. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *J. Appl. Phys.*, 35 :444–451, 1964.

- [37] J.W. Rutter and B. Chalmers. A prismatic substructure formed during solidification of metals. *Canad. J. Phys.*, 31 :15–39, 1953.
- [38] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, and B. Chalmers. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, 1 :428–437, 1953.
- [39] R.F. Sekerka. A stability function for explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion. *J. Appl. Phys.*, 36(1) :264–268, 1965.
- [40] T.F. Bower, H.D. Brody, and M.C. Flemings. *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 :624–634, 1966.
- [41] M.D. Dupouy, B. Drevet, and J. Camel. Influence of convection on the selection of solidification microstructures at low growth rates. *Journal of Crystal Growth*, 181 :145–159, 1997.
- [42] B. Drevet, H. Nguyen Thi, D. Camel, B. Billia, and M. D. Dupouy. Solidification of aluminium-lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection. *Journal of Crystal Growth*, 218 :419–433, 2000.
- [43] H. Nguyen Thi, B. Billia, and L. Capella. Cellular array during upward solidification of Pb-30wt%Ti alloys. *J. Phys. France*, 51 :625–637, 1990.
- [44] B. Billia, H. Jamgotchian, J.J. Favier, and D. Camel. Solidification cellulaire d’alliages Pb-Ti lors de l’expérience D1-WL-GHF-02. In *Proc. 6th European Symposium on Material Sciences under microgravity conditions, Bordeaux, France, 2-5 December 1986*, pages 377–382, 1987.
- [45] T. Okamoto and K. Kishitake. Dendritic structure in unidirectionally solidified cyclohexanol. *Journal of Crystal Growth*, 29 :131–136, 1975.
- [46] H. Nguyen Thi, B. Billia, and H. Jamgotchian. Influence of thermosolutal convection on the solidification front during upwards solidification. *J. Fluid Mech.*, 204 :581–597, 1989.
- [47] N. Mangelinck-Noël, H. Jamgotchian, and B. Billia. In situ and real-time observation of the formation and dynamics of a cellular interface in a succinonitrile-0.5wt%acetone alloy directionally solidified in a cylinder. *Journal of Crystal Growth*, 181 :117–132, 1997.
- [48] M.D. Dupouy, D. Camel, and J.J. Favier. Natural convection in directional dendritic solidification of metallic alloys - I. macroscopic effects. *Acta Metall.*, 37(4) :1143–1157, 1989.
- [49] R. Trivedi and P. Mazumder. The effect of convection on disorder in primary cellular and dendritic arrays. *Met. Trans. A*, 33A :3763–3775, 2002.

- [50] M.H. Burden, D.J. Hebditch, and J.D. Hunt. Macroscopic stability of a planar cellular or dendritic interface during directional freezing. *Journal of Crystal Growth*, 20 :121–124, 1973.
- [51] K.A. Jackson. Constitutional supercooling surface roughening. *Journal of Crystal Growth*, 264 :519–529, 2004.
- [52] J.C Labiche, O. Mathon, S. Pascarelli, M.A. Newton, G. Guilera Ferre, C. Curfs, G. Vaughan, and A. Homs. The fast readout low noise camera as a versatile x-ray detector for time resolved dispersive extended x-ray absorption fine structure and diffraction studies of dynamic problems in materials science, chemistry, and catalysis. *Review of scientific instruments*, 78(091301), 2007.
- [53] H. Nguyen Thi, B. Brevet, J.M. Debierre, D. Camel, Y. Dabo, and B. Billia. Preparation of the initial solid-liquid interface and melt in directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 253 :539–548, 2003.
- [54] G. Reinhart. *Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie X synchrotron*. PhD thesis, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, 2006.
- [55] W.G. Pfann and R.S. Wagner. Thermal gradient zone melting. *Transactions AIME, Journals of metals*, 224 :961–964, 1955.
- [56] H. Nguyen Thi, G. Reinhart, A. Buffet, T. Schenk, N. Mangelinck-Noël, H. Jung, N. Bergeon, B. Billia, J. Häertwig, and J. Baruchel. In situ and real-time analysis of tgzp phenomena by synchrotron x-ray radiography. *Journal of Crystal Growth*, 310 :2906–2914, 2008.
- [57] W.A. Tiller. Migration of Al-liquid zone through a solid : Part I. *J. Appl. Phys.*, 34(9) :2757, 1963.
- [58] D.J. Allen and J.D. Hunt. Temperature gradient zone melting and microsegregation in castings, solidification and casting of metals, Proceeding of Int. Conf. on Solidification, Sheffield U.K., 1977. In *Metals Society Book, London*, pages 39–43, 1979.
- [59] Y. Dabo. *Dynamique de formation de réseaux cellulaires en solidification dirigée d'alliages binaires*. PhD thesis, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, 2001.
- [60] M. Chen and T.Z. Kattamis. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys. *Materials Science and Engineering*, A247 :239–247, 1998.

- [61] P.D. Grasso, J.M. Drezet, and M. Rappaz. Hot tear formation and coalescence observations in organic alloys. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0201/Grasso/Grasso-0201.html>, 2002.
- [62] W.J. Boettinger, J.A. Warren, and C. Beckermann. Phase-field simulation of solidification. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32 :163–194, 2002.
- [63] M. Rappaz, A. Jacot, and W.J. Boettinger. Last-stage solidification of alloys : Theoretical model of dendrite-arm and grain coalescence. *Metall. and Mat. Trans. A*, 34A :467–479, 2003.
- [64] N. Limodin, E. Boller, L. Salvo, M. Suéry, and M. Dimichiel. In-situ fast x-ray tomography in investigation of microstructural changes occurring during partial remelting and solidification of Al-Cu alloys. In *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield 2007*, pages 316–320, 2007.
- [65] R.M. Sharp and A. Hellawell. The microscopy and composition of quenched solid-liquid interfaces. *Journal of Crystal Growth*, 5 :155–161, 1969.
- [66] R.M. Sharp and A. Hellawell. Solute redistributions at non-planar, solid-liquid growth fronts. I steady-state conditions. *Journal of Crystal Growth*, 6 :253–260, 1970.
- [67] R.M. Sharp and A. Hellawell. Solute redistributions at non-planar, solid-liquid growth fronts. II steady-state and transient conditions : no liquid stirring. *Journal of Crystal Growth*, 6 :334–340, 1970.
- [68] W. Losert, B.Q. Shi, and H.Z. Cummins. Evolution of dendritic patterns during alloy solidification : Onset of the initial instability. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 95 :431–438, 1998.
- [69] W. Losert, B.Q. Shi, and H.Z. Cummins. Evolution of dendritic patterns during alloy solidification : From the initial instability to the steady-state. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 95 :439–442, 1998.
- [70] H. Yin and J.N. Koster. In situ observation of concentrational stratification and solid-liquid interface morphology during Ga-5%In alloy melt solidification. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999.
- [71] S. Boden, B. Willers, S. Eckert, and G. Gerbeth. Visualisation of the concentration distribution and the flow field in solidifying metallic melts by means of x-ray radioscopy. In *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield 2007*, pages 311–315, 2007.

- [72] J.H. Lee, H. Miyahara, and R. Trivedi. Diffusion coefficient measurements in liquid metallic alloys. *Metall. and Mat. Trans. B*, 35B :909–917, 2004.
- [73] J.A. Warren and J.S. Langer. Prediction of dendritic spacings in directional-solidification experiment. *Phys. Rev. E*, 47(4) :2702–2712, 1993.
- [74] W. Huang, Q. Wei, and Y. Zhou. Non-steady state solute redistribution during the transient process of alloy solidification. *Journal of Crystal Growth*, 100 :26–30, 1990.
- [75] B. Caroli, C. Caroli, and L. Ramirez-Piscina. Initial front transients in directional solidification of thin samples of dilute alloys. *Journal of Crystal Growth*, 132 :377–388, 1993.
- [76] M. Gündüz and E. Çadirli. Directional solidification of aluminium-copper alloys. *Materials Science and Engineering A*, A327 :167–185, 2002.
- [77] A. Buffet, B. Billia, H. Nguyen Thi, G. Reinhart, T. Schenk, J. Härtwig, N. Bergeon, N. Mangelinck-Noël, P. Tafforeau, and J. Baruchel. Three-dimensional investigation of Al-based dendrites using x-ray Bragg diffraction images recorded during the solidification process. To be published.
- [78] G. Grange, J. Gastaldi, C. Jourdan, and B. Billia. Evolution of characteristic pattern parameters in directional solidification of thin samples of a dilute Al-Cu alloy. *Journal of Crystal Growth*, 1995.
- [79] N. Mangelinck-Noël, H. Nguyen Thi, G. Reinhart, T. Schenk, V. Cristiglio, M.D. Dupouy, J. Gastaldi, B. Billia, J. Härtwig, and J. Baruchel. In situ analysis of equiaxed growth of aluminium nickel alloys by x-ray radiography at ESRF. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :A28–A32, 2005.
- [80] E. Brener. Needle-crystal solution in three-dimensional dendritic growth. *Phys. Rev. Lett.*, 71(22) :3653–3656, Nov 1993.
- [81] U. Bisang and J.H. Bilgram. Shape of the tip and the formation of sidebranches of xenon dendrites. *Phys. Rev. E*, 54(5) :5309–5326, Nov 1996.
- [82] O. Wittwer and J. H. Bilgram. Three-dimensional xenon dendrites : Characterization of sidebranch growth. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 74(4) :041604, 2006.
- [83] D. Temkin. Ivantsov parabolic solution for two combined moving interfaces. *Acta Materiala*, 53 :2733–2738, 2005.
- [84] M.E. Glicksman. *Crystal Growth - from Fundamentals to Technology*, pages 115–141. Elsevier, 2004.

- [85] H.M. Singer and J.H. Bilgram. Generalized length scales for three-dimensional dendritic growth. *Phys. Rev. E*, 69(3) :032601, Mar 2004.
- [86] P.G. Saffman and G.I. Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous fluid. In *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences Series*, volume A245, pages 312–329, 1958.
- [87] N. Bergeon, R. Trivedi, B. Billia, B. Echebarria, A. Karma, S. Liu, C. Weiss, and N. Mangelinck-Noël. Real-time in situ characterization of interface-dynamics in microstructure formation during 3d-directional solidification of transparent alloys. *Advances in Space Research*, 36 :80–85, 2005.
- [88] E. Hürlimann, R. Trittibach, U. Bisang, and J.H. Bilgram. Integral parameters of xenon dendrites. *Phys. Rev. A*, 46(10) :6579–6595, Nov 1992.
- [89] E. Blank, W. Kurz, and M. Rappaz. Dendritic single crystals : Microstructure and deformation behaviour. *Helvetica Physica Acta*, 58 :469–483, 1985.
- [90] N. Siredey, M'Bareck Boufoussi, S. Denis, and J. Lacaze. Dendritic growth and crystalline quality of nickel-base single grains. *Journal of Crystal Growth*, 130 :132–146, 1993.
- [91] G. Reinhart, A. Buffet, H. Nguyen Thi, B. Billia, H. Jung, N. Mangelinck-Noël, N. Bergeon, T. Schenk, J. Härtwig, and J. Baruchel. In situ and real-time analysis of the formation of strains and microstructure defects during solidification of Al-3.5wt%Ni alloys. *Metall. and Mat. Trans. A*, 39A :865–873, 2008.
- [92] B. Billia, N. Bergeon, H. Nguyen Thi, H. Jamgotchian, J. Gastaldi, and G. Grange. Cumulative mechanical moments and microstructure deformation induced by growth shape in columnar solidification. *Phys. Rev. Lett.*, 93(12) :126105, Sep 2004.
- [93] J. Pilling and A. Hellawell. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow. *Metall. and Mat. Trans. A*, 27A :229–232, 1996.
- [94] M.F. Ashby. A first report on deformation-mechanism maps. *Acta Metall.*, 20 :887–897, 1972.
- [95] A. Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie*, pages 327–328. Dunod Paris, 1964.
- [96] D.A. Koss and S.M. Copley. Thermally induced residual stresses in eutectic composites. *Metall. Trans.*, 2 :1557–1560, 1971.

- [97] K. Wakashima, T. Kawakubo, and S. Umekawa. The effect of thermal history on the axial tensile behavior of an aligned fiber composite. *Metall. Trans. A*, 6A :1755–1760, 1975.
- [98] G. Garmong. Elastic-plastic analysis of deformation induced by thermal stress in eutectic composites : II. thermal expansion. *Metall. Trans.*, 5 :2191–2197, 1974.
- [99] A. Guinier and J. Tennevin. Sur deux variantes de la méthode de Laue et leurs applications. *Acta Crystallographica*, 2(3) :133–138, Jun 1949.
- [100] J. Weertman and J.R. Weertman. *Théorie élémentaire des dislocations*. Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1964.
- [101] W. Kurz and D.J. Fischer. *Fundamentals of solidification 4th revised edition*, page 46. Trans Tech publications ltd, 1998.
- [102] P. Magnin and W. Kurz. An analytical model of irregular eutectic growth and its application to Fe-C. *Acta Metallurgica*, 35 :1119, 1987.
- [103] S. Mc Fadden, D.J. Browne, and J. Banaszek. Prediction of the formation of an equiaxed zone ahead of a columnar front in binary alloy castings : Indirect and direct methods. *Materials Science Forum*, 508 :325–330, 2006.
- [104] S. Mc Fadden and D. Browne. Modelling the columnar to equiaxed transition using a front tracking method. In *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield 2007*, pages 172–175, 2007.
- [105] A. Badillo and B. Beckermann. Growth of equiaxed dendritic crystals settling in an undercooled melt. In *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield 2007*, pages 176–180, 2007.
- [106] G. Grange, C. Jourdan, J. Gastaldi, and B. Billia. Strain visualization of the onset of morphological instability and defect formation in cellular solidification of a dilute Al-Cu alloy. *Acta Mater.*, 1997.
- [107] W. Kurz and D.J. Fisher. Dendrite growth at the limit of stability : tip radius and spacing. *Acta Metall.*, 29 :11–20, 1981.
- [108] H. Nguyen Thi, G. Reinhart, B. Zhou, B. Billia, Q. Liu, T.P. Lyubimova, and B. Roux. Tailoring of dendritic microstructure in solidification processing by crucible vibration. *Journal of Crystal Growth*, 275 :e1579–e1584, 2005.
- [109] R. Trivedi. Interdendritic spacing : part II. a comparison of theory and experiment. *Met. Trans. A*, 15A :977, 1984.

Annexe A

Paramètres physico-chimiques des alliages étudiés

Al-3.5wt%Ni		
Température de fusion	T_L	648°C
Température eutectique	T_E	640°C
Composition eutectique	C_E	5.7 wt%
Chaleur latente de fusion	L	380-400 x 10 ³ J/Kg
Coefficient de partage	k	8.7 x 10 ⁻³
Pente du liquidus	m	-3.51 K/wt%
Diffusivité thermique	D_{th}	6.5 x 10 ⁻⁵ m ² /s à 600°C
Coefficient de diffusion du soluté	D_L	2.2 x 10 ⁻⁵ cm ² /s à 600°C
Conductivité thermique du liquide	K_L	94-107 W/m.K à 700°C
Conductivité thermique du solide	K_S	200-221 W/m.K à 700°C
Coefficient de Gibbs-Thomson	Γ	1.44-2.44 x 10 ⁻⁷ K.m
Energie interfaciale	γ	0.158-0.263 J/m ²

TAB. A.1 – Paramètres physico-chimiques de l'alliage Al-3.5wt%Ni.

Al-7.0wt%Si		
Température de fusion	T_L	618°C
Température eutectique	T_E	577°C
Composition eutectique	C_E	12.6 wt%
Chaleur latente de fusion	L	387 x 10 ³ J/Kg
Coefficient de partage	k	0.13
Pente du liquidus	m	-6.5 K/wt%
Diffusivité thermique	D_{th}	6.4 x 10 ⁻⁵ m ² /s
Coefficient de diffusion du soluté	D_L	3.0 x 10 ⁻⁵ cm ² /s
Conductivité thermique du liquide	K_L	61 W/m.K à 618°C
Coefficient de Gibbs-Thomson	Γ	1.96 x 10 ⁻⁷ K.m

TAB. A.2 – Paramètres physico-chimiques de l'alliage Al-7.0wt%Si.

Al-4.0wt%Cu		
Température de fusion	T_L	650°C
Température eutectique	T_E	548°C
Composition eutectique	C_E	33.2 wt%
Chaleur latente de fusion	L	362 x 10 ³ J/Kg
Coefficient de partage	k	0.14
Pente du liquidus	m	-2.6 K/wt%
Diffusivité thermique	D_{th}	6.5 x 10 ⁻⁵ m ² /s à 600°C
Coefficient de diffusion du soluté	D_L	2.4 x 10 ⁻⁵ cm ² /s
Conductivité thermique du liquide	K_L	95 W/m.K
Conductivité thermique du solide	K_S	180 W/m.K
Coefficient de Gibbs-Thomson	Γ	2.36 x 10 ⁻⁷ K.m
Energie interfaciale	γ	0.217 J/m ²

TAB. A.3 – Paramètres physico-chimiques de l'alliage Al-4.0wt%Cu.

Annexe B

Diagrammes de phases

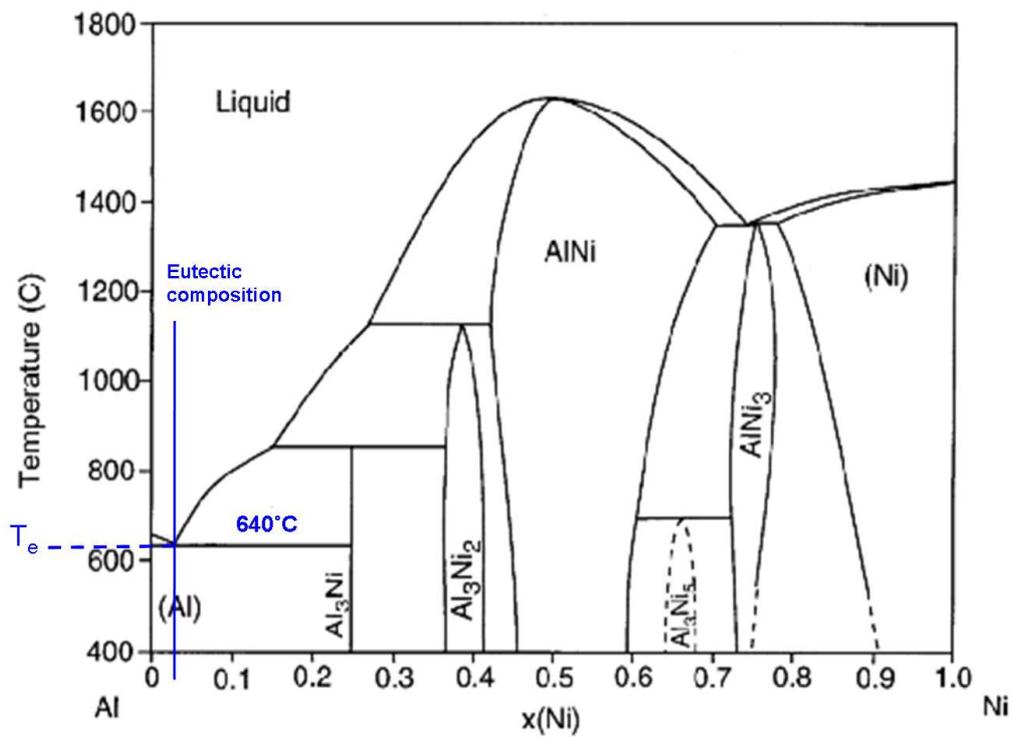


FIG. B.1 – Diagramme de phases pour le système Al-Ni. Le point eutectique est défini par $C_E = \text{Al-5.7wt\%Ni}$ (Al-2.7at\%Ni) et $T_E = 640^\circ\text{C}$.

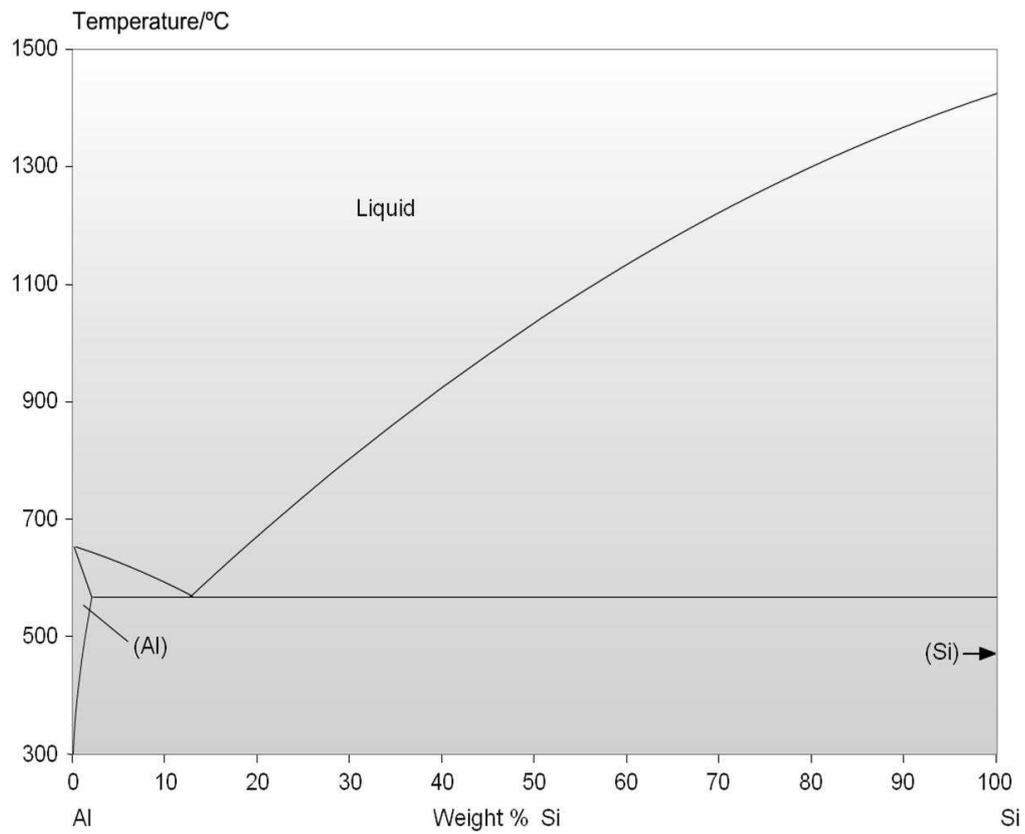


FIG. B.2 – Diagramme de phases pour le système Al-Si. Le point eutectique est défini par $C_E = \text{Al-12.6wt\%Si}$ (Al-12.2at\%Si) et $T_E = 577^\circ\text{C}$.

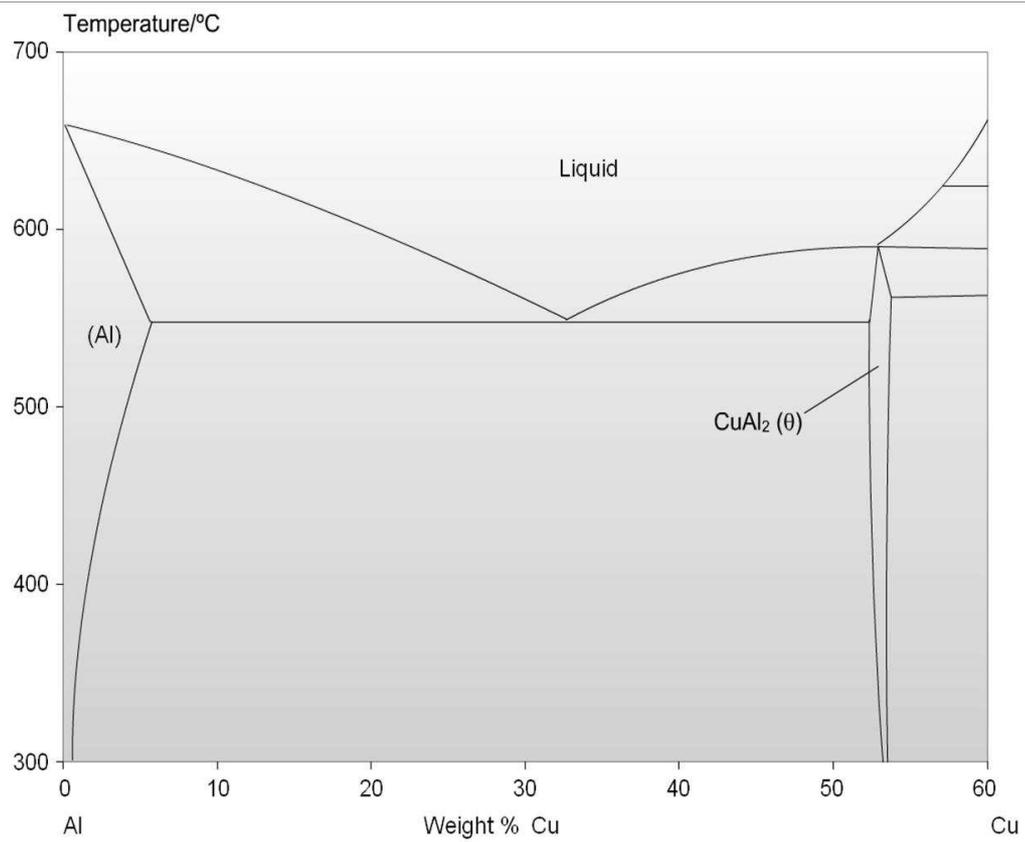


FIG. B.3 – Diagramme de phases (partiel) pour le système Al-Cu. Le point eutectique est défini par $C_E = \text{Al-33.2wt\%Cu}$ (Al-17.6at%Cu) et $T_E = 548^\circ\text{C}$.

Nomenclature

$1 - \delta$	Partie réelle de l'indice de réfraction complexe
α_J	Coefficient de Jackson
β	Partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe
ΔS_f	Entropie de fusion
$\Delta\phi$	Dephasage
$\delta\theta$	Désorientation efficace
Γ	Coefficient de Gibbs-Thomson ou constante capillaire
γ	Energie interfaciale
λ	Longueur d'onde
Λ_0	Longueur d'extinction ou longueur de Pendellösung
λ_1	Espacement primaire
μ	Coefficient linéaire d'absorption [cm^{-1}]
μ'	Coefficient massique d'absorption [cm^2g^{-1}]
ω_D	Largeur de Darwin
Ω_e	Divergence efficace du faisceau
ρ	Densité volumique [kgm^{-3}]
ρ_a	Densité atomique [atm^{-3}]
Σ_h	Dimension horizontale de la source
Σ_v	Dimension verticale de la source
θ_B	Angle de Bragg

a	Dimension caractéristique de l'objet étudié [keV]
c	Vitesse de la lumière ($=3 \times 10^8 ms^{-1}$)
C_0	Composition initiale de l'alliage
C_E	Composition eutectique
C_L	Concentration en solute dans la phase liquide
C_S	Concentration en solute dans la phase solide
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire
D_L	Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide [cm^2s^{-1}]
D_{radio}	Distance échantillon-détecteur en radiographie
D_{th}	Diffusivité thermique du liquide [cm^2s^{-1}]
D_{topo}	Distance échantillon-détecteur en topographie
E	Energie [keV]
f'	Partie réelle du facteur de diffusion atomique
F_{hkl}	Facteur de structure
G	Gradient de température
G^*	Gradient thermique pondéré
G_C	Gradient de concentration
G_L	Gradient de température dans le liquide
I_0	Intensité incidente
I_t	Intensité transmise
k	Coefficient de partage
k_B	Constante de Boltzmann ($=1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$)
K_L	Conductivité thermique du liquide [$Wm^{-1}K^{-1}$]
K_S	Conductivité thermique du solide [$Wm^{-1}K^{-1}$]
L	Chaleur latente de fusion volumique
L	Largeur du bassin de liquide pris entre deux bras secondaires
L'	Chaleur latente de fusion molaire

L_c	Longueur de cohérence transversale du faisceau
L_{MZ}	Longueur totale de la zone pâteuse (Mushy Zone)
l_s	longueur de la couche solutale
Le	Nombre de Lewis ($=D_{th}/D_L$)
m	Pente du liquidus [$K/wt\%$]
n	Indice de réfraction complexe
P	Facteur de polarisation
Pe	Nombre de Péclet ($=RV/D_L$)
R	Constante des gaz parfaits ($=8.314JK^{-1}mol^{-1}$)
R	Rayon de courbure au niveau de la pointe de la dendrite
r_0	Rayon classique de l'électron ($=2.817 \times 10^{-15}m$)
R_{detect}	Résolution spatiale du détecteur
r_F	Rayon de Fresnel
R_h	Intensité intégrée
S	Fonction de stabilité
T	Transmission
T_E	Température eutectique
T_L	Température du liquidus
T_M	Température de fusion du corps pur
V	Vitesse de solidification
V	Volume d'une cellule élémentaire
V_a	Vitesse de stabilité absolue
V_c	Vitesse critique d'apparition de l'instabilité morphologique
V_{mig}	Vitesse de migration
Z	Nombre total de premiers voisins
Z	Numéro atomique