

MASTER I : Physique des Matériaux

Croissance et solidification des Matériaux (S1)

Unité méthodologique, Volume Horaire 45 H/Semestre cours et TD

Crédits : 4, Coefficient : 2

Mode d'évaluation : C.C : 50%, Examen Final : 50%

Responsable de l'unité : Pr : E. Belbacha

Contenu de l'unité

1)- Concepts généraux

2)- Notions fondamentales sur le phénomène de solidification

2.1 : Conséquences de solidification

2.2 : Exigences de solidification

3)- La germination

3.1- Notions fondamentales sur la germination

3.2- Germination homogène

3.3- Germination hétérogène

4)- Microstructures de solidification

4.1 : Notions générales sur les microstructures de solidification

4.2 : Différentes formes des microstructures eutectiques

4.3 : Microstructures de solidification d'un lingot

5)- Croissance du solide.

5.1- Croissance à l'échelle atomique

5.2 Croissance à l'échelle de la microstructure

5.3- Croissance d'un métal pur

5.4- Croissance des alliages (cas des alliages monophasés)

5.4.1 : Solidification dans les conditions d'équilibre

5.4.2 : Solidification dans les conditions hors équilibre

Bibliographie.

- 1) J.Benard, A.Michel, J.Talbot : Métallurgie générale édition Masson, Paris.
- 2)- traité des matériaux N°1 : Introduction à la science des matériaux, J.P.Mercier, G.Zambelli, W.Kurz , Presses polytechniques et universitaires Romandes 3eme edition 2002.
- 3)- W.Kurz et D.J. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications 1998
- 4)-M.F.Ashby, D.R.H. Jones : Matériaux, 2. Microstructure et mise en œuvre, Dunod.
- 5)- W.Winegard : Introduction à la solidification des métaux Dunod.
- 6)- Des matériaux : Jean-Paul Bailon, Jean Marie Dorlot, Presses internationales polytechniques , Montreal 2000
- 7)- J ;Philibert, Alain Vignes, Yves Berchet, Pierre Combrade : Métallurgie : Du minerai au matériau, Dunod, .2002.
- 8)- G.Lesoult, Thermodynamique des matériaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes 2010.
- 6)-A.Ikhlef, Master MAM- CNAM, Mise en forme des matériaux métalliques.

1)- Concepts généraux

Métallurgie : C'est la science des matériaux qui étudie les métaux et les alliages, leurs élaboration, leurs propriétés, leurs traitements.

- **Métallurgie extractive** : Est l'art d'extraire les métaux de la terre et de les purifier. Elle consiste à transformer les minerais pour obtenir le ou les métaux recherchés, elle consiste aussi une des industries de base de transformation de la matière autrement dit comment on passe du minerai au métal.
- **Métallurgie de la mise en forme** : Comment on passe d'un bloc de métal en fusion à une forme de semi produit. Cela comprend à la fois la solidification et la mise en forme à l'état solide.
- **Métallurgie des propriétés** : On parle de la métallurgie physique, la plasticité des alliages, endommagement, rupture, agressions chimiques.
- **Métallurgie de mise en œuvre**. Traitements thermiques, traitements de surface, recyclage.

Minerai : Est une roche contenant des matériaux utiles en proportion suffisamment intéressante pour justifier l'exploitation et nécessitant une transformation pour être utilisés dans l'industrie.

Le minerai du point de vue du **mineur** : Le minerai est une matière renfermant un élément ou bien des composés métalliques ou non (une roche).

Le minerai du point de vue de l'**ingénieur** : Le minerai est une matière première de l'élaboration d'un élément.

Le minerai du point de vue de la **métallurgie** : Le minerai doit fournir le métal à un prix intéressant.

L'utilisation industrielle d'un minerai dépend d'un certain nombre de facteurs :

1)- Sa richesse en éléments métalliques : par exemple un minerai de fer ne sera pas exploité s'il contient moins de 30% de fer, par contre un minerai d'uranium sera exploité si sa teneur est de l'ordre de 0,2%. Ces teneurs n'ont rien de définitif, elles varient avec l'avancement des techniques, avec la conjoncture économique et avec les conditions politiques.

2)- Des conditions de son extraction : situation géographique, main d'œuvre, transport, possibilités de traitement sur place en particulier la présence de l'eau.

3)- Possibilité de son enrichissement physique et des facilités de traitement chimique.

Le type de traitement métallurgique dépend des paramètres suivants :

- La composition chimique.
- La nature de la gangue.
- La teneur en métal

Pole de la métallurgie

1)- préparer le minerai pour qu'il soit prêt pour les méthodes d'extraction.

2)- Extraire les métaux des minerais

3)- raffiner les métaux

4)- préparer les métaux pour l'utilisation

L'état solide : est caractérisé par des forces de cohésion inter atomiques fortes, cette cohésion est assurée par les électrons de valence.

Corps non métalliques : les électrons de valence demeurent liés aux atomes auxquels ils appartiennent, la liaison entre atomes voisins est assurée soit par des effets d'attraction électrostatique entre ions de charges contraire, soit par la mise en commun entre atomes voisins de leurs électrons de valence.

Corps métalliques : Les électrons ne demeurent pas liés aux atomes, ils sont libres et constituent un gaz électronique chargé négativement qui baigne dans un réseau d'ions métalliques positifs d'où la cohésion du métal est assurée par l'attraction qui existe entre les ions et le gaz électronique.

2)-Notions fondamentales sur le phénomène de solidification

Solidification : C'est le passage d'un état liquide à un état solide.

Pour le physicien, il s'agit d'un changement de phase et pour l'ingénieur, la solidification peut être un moyen pour fabriquer des pièces finies ou une première mise en forme à partir d'un métal liquide fourni par des procédés d'élaboration.

Conséquences et exigences de la solidification :

La formation du solide à partir du liquide est un phénomène intéressant, ce qui nécessite l'étude des conditions qui le régit, les conséquences et les exigences.

Conséquences

1)- Chute de la mobilité de la matière :

Elle est la conséquence la plus évidente de la solidification, l'écoulement des métaux liquides près de leur point de fusion est comparable à celui de l'eau à la température ordinaire et la diffusion chimique des éléments d'alliages et des particules étrangères sont autant plus lentes dans le solide que dans le liquide.

2)-Dégagement de la chaleur :

Si on considère la différence des forces inter atomiques et la différence de mobilité atomique dans le liquide et le solide, on peut décomposer schématiquement la fusion des métaux en deux étapes :

- 1- Le passage du cristal qui correspond à une énergie de liaison forte à un amas compact de cellules d'énergie faible.
- 2- La fissuration de cet amas qui transmet une énergie cinétique à chaque atome.

L'enthalpie de fusion ΔH_f est la somme des variations respectives de l'énergie de liaison et de l'énergie cinétique.

D'après les propriétés de l'équilibre thermodynamique entre le liquide et le solide, pour un corps pur au point de fusion T_f : $\Delta H_f = \Delta S_f T_f$ c'est-à-dire $\Delta G=0$.

3)- Contraction à la solidification :

La plupart des matériaux métalliques sont plus denses à l'état solide qu'à l'état liquide, la solidification s'accompagne donc le plus souvent d'une contraction du matériau ou retrait de l'ordre de 3 à 7%, ce qui entraîne l'apparition de nombreux vides (microporosités, retassures) qui ont des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques.

Métal	Al	Cu	Mg	Zn	Fe	Pb
$\Delta V/V\%$	7	5	4	3,7	3,4	2,7

4)- Ségrégations chimiques :

L'énergie cinétique et le désordre atomique étant supérieures à l'état liquide, donc il sera généralement plus facile de dissoudre des éléments d'alliages et des impuretés dans les liquides que dans les solides.

Une solution solide cristallisée en équilibre avec une solution liquide contiendra généralement des éléments d'alliages en moins que le liquide, cette différence de composition combinée à la lenteur de diffusion chimique à l'état solide est à l'origine des diverses ségrégations observées dans les produits solidifiés. L'apparition de ses ségrégations liées au fait que certains éléments possèdent une faible solubilité en phase solide qu'en phase liquide.

- Ségrégation : Hétérogénéité dans un alliage solide, résultant du processus de solidification dans les conditions de diffusion imparfaite.
- Ségrégation mineure : ségrégation due à la solidification à l'échelle des grains ou de cellules de solidification.
- Ségrégation majeure : ségrégation due à la solidification à l'échelle du lingot ou de la pièce coulée.

5)- Surfusion :

Il est important de décrire le phénomène de surfusion pour comprendre les mécanismes de germination qui seront décrits plus tard (figure 1).

Lorsqu'un liquide est dit en surfusion, cela implique que la solidification débute à une température inférieure à celle admise comme température de solidification. Donc, pendant que la température du liquide est inférieure à la température d'équilibre, on dit du liquide qu'il est en surfusion. Lorsque la solidification débute, la température du liquide qui ne s'est pas transformé en solide augmente rapidement, cette hausse de température est causée par la chaleur latente dégagée au cours de la transformation de phase d'un volume donné de liquide.

La surfusion permet la création des germes stables dans le liquide. Lorsque ces germes ont atteint une certaine grosseur, la température remonte à la température de fusion et la solidification se poursuit à température constante jusqu'à la dernière goutte de liquide.

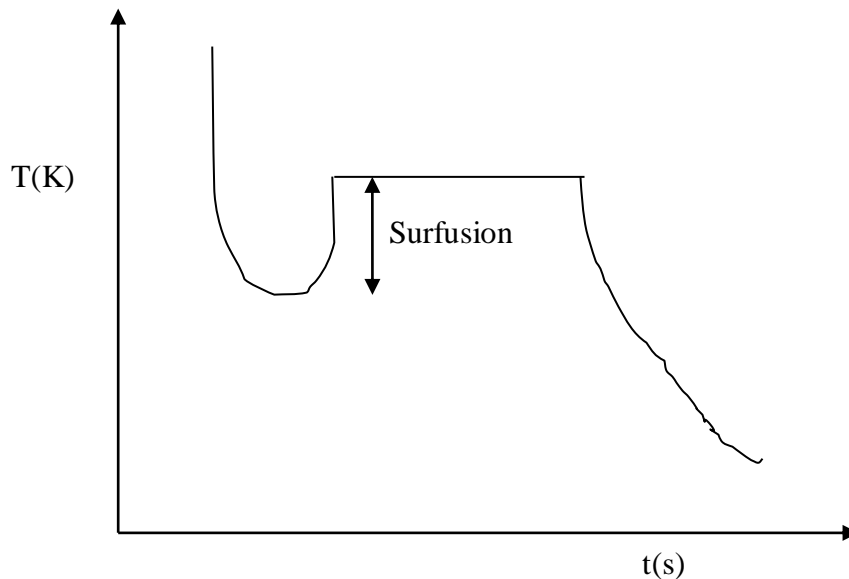


Figure:1 solidification d'un métal pur avec surfusion.

La surfusion a deux origines, thermique et constitutionnelle.

L'origine thermique est liée à la difficulté qui ont les germes du solide à apparaître au sein du liquide lors du refroidissement et atteindre une taille critique à partir de laquelle ils deviennent stables et peuvent se développer. Cette surfusion thermique est d'autant plus grande que la vitesse de solidification est élevée.

La surfusion constitutionnelle est due à la différence entre la phase solide et la phase liquide (cas des alliages). Cette surfusion est provoquée de la ségrégation des éléments d'alliages rejetés dans le liquide en avant de l'interface ceci entraîne une diminution du point de fusion dans le liquide qui peut prendre une valeur plus basse que la température du milieu et donc le liquide en ce point deviendra constitutionnellement en surfusion, parce qu'il y a un changement dans la constitution du liquide.

Exigences

L'opération de la solidification des métaux et alliages ne porte pas sur des petites quantités mais plutôt sur des quantités considérables, en premier lieu les alliages ferreux et en second ordre ceux de l'aluminium et de cuivre en vue de leurs applications.

Les produits ainsi obtenus par la solidification doivent répondre à des exigences de qualité, ce qui suppose de contrôler le procédé de solidification ; Une pièce est dite saine et de qualité convenable lorsqu'elle remplit les objectifs pour lesquels elle a été fabriquée. Une telle pièce doit donc posséder un certain nombre de caractéristiques (physiques, mécaniques, chimiques, etc.) et ne doit pas comporter de défauts qui l'empêcheraient de remplir sa fonction.

Parmi ces exigences on peut citer :

1)- Absence de gros défauts internes (retassure, porosité).

Retassure : Manque du métal en fin de solidification qui est dû à la contraction du métal lors de la solidification, le volume dégagé est appelé retassure.

Macro retassure/ grosse retassure laissée à l'échelle du lingot.

Micro retassure/ petite retassure à l'échelle du grain métallique.

Porosité : Microcavité due à l'emprisonnement d'un gaz.

2)- Absences de fortes ségrégations chimiques à l'échelle des produits (ségrégations majeures).

Les retassures et les ségrégations majeures sont fortement influencées par la nature du procédé mettant en jeu la solidification et par les conditions opératoires choisies pour le procédé de solidification. Les propriétés des produits métalliques dépendent le plus souvent de la structure à petite échelle (dimension du grain), la nature du premier germe, la nature et l'intensité de la solidification.

Les propriétés des produits métalliques dépendent le plus souvent de la structure à petite échelle (dimension du grain), la nature du premier germe, la nature et l'intensité des ségrégations chimiques.

Les produits traités thermiquement sont fabriqués pour leurs propriétés finales telles que :

Aptitude à l'homogénéisation chimique ;

Aptitude à la déformation

Leurs propriétés mécaniques

Le comportement vis-à-vis la corrosion.

3)- La germination

3.1 : Notions fondamentales sur la germination

L'étude du phénomène de la germination est d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de solidification, puisque la germination détermine en grande partie la structure finale du métal solidifié ainsi que ses propriétés.

En effet pour que la solidification puisse se produire, il faut qu'il existe au sein du liquide des particules solides dites « germes ». Ces germes se développent en entités morphologiques observables aux dépens de liquide en formant des grains.

La germination est l'apparition au sein du liquide de sites particulières (germes) à partir des quels la solidification va pouvoir démarrer.

La germination est définie comme étant la formation d'une phase distincte à l'intérieur d'un volume donné, séparée de ce qui l'entoure par une limite, ou une interface bien définie.

Les idées de base de la théorie classique de la germination ont été données par Gibbs en 1878. Elles sont centrées du fait que la germination nécessite un apport d'énergie pour créer une interface entre la nouvelle phase et la phase mère.

Le cas le plus simple que l'on peut décrire par cette théorie est la solidification d'un métal pur. C'est-à-dire la germination d'une phase solide dans un liquide. Ainsi il y'a deux termes dans le bilan énergétique : l'un est l'énergie libre volumique, représentant la force motrice de la transformation et l'autre représentant une quantité d'énergie qu'il faut compenser pour donner un germe stable (énergie interfaciale).

C'est de là que vient la barrière d'énergie qu'il faut franchir, franchissement rendu possible grâce à l'agitation thermique ; d'où le qualificatif de phénomène thermiquement activé, donné à la germination (figure 2).

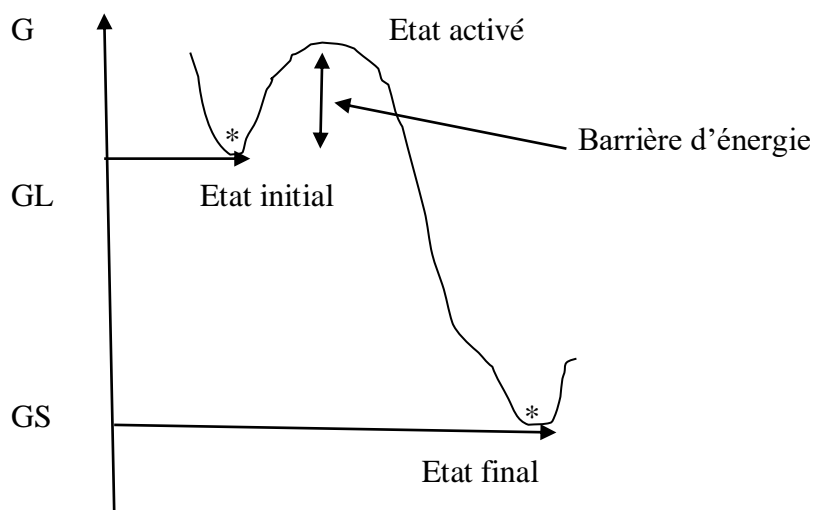


Figure:2

L'énergie volumique Δg_v : C'est l'énergie libérée par la formation d'un volume cristallin et est négative (c'est un terme qui favorise la germination), elle représente la différence entre l'énergie libre du solide et du liquide par unité de volume du solide (force thermodynamique conduisant à la cristallisation c'est-à-dire force motrice pour la germination).

L'énergie inter faciale γ_s : C'est l'énergie consommée pour la formation de l'interface solide-liquide et est positive (c'est un terme qui tend à limiter la formation des germes)

A l'aide de la thermodynamique, il est possible d'étudier la germination. Selon la règles des phases, basée sur la notion d'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre c'est-à-dire qu'il existe une température unique où le métal peut être à la fois sous la forme solide et sous la forme liquide dans un même système. Cela s'explique par le fait qu'à cette température, l'énergie libre est égale pour les deux phases, donc aucune des deux phases n'est favorisée. Cette température particulière est appelée température d'équilibre T_E . Elle également nommée température de solidification lors du passage de la phase liquide à la phase solide ou inversement, la température de fusion lors du passage de la phase solide à la phase liquide.

Ainsi lorsque la température du système est inférieure à la température d'équilibre (figure 2) c'est la phase solide qui est la plus stable. Les atomes auront tendance à prendre l'état pour lequel l'énergie est la plus basse et se présenteront donc sous la forme solide. De même, lorsque la température du système est supérieure à T_E , c'est la phase liquide qui est la plus stable.

Théoriquement, lorsque la température est inférieure à la température de fusion, le métal devrait être toujours solide, car il y'a une transformation liquide-solide, ceci est dû au principe de la minimisation de l'énergie libre (figure 3).

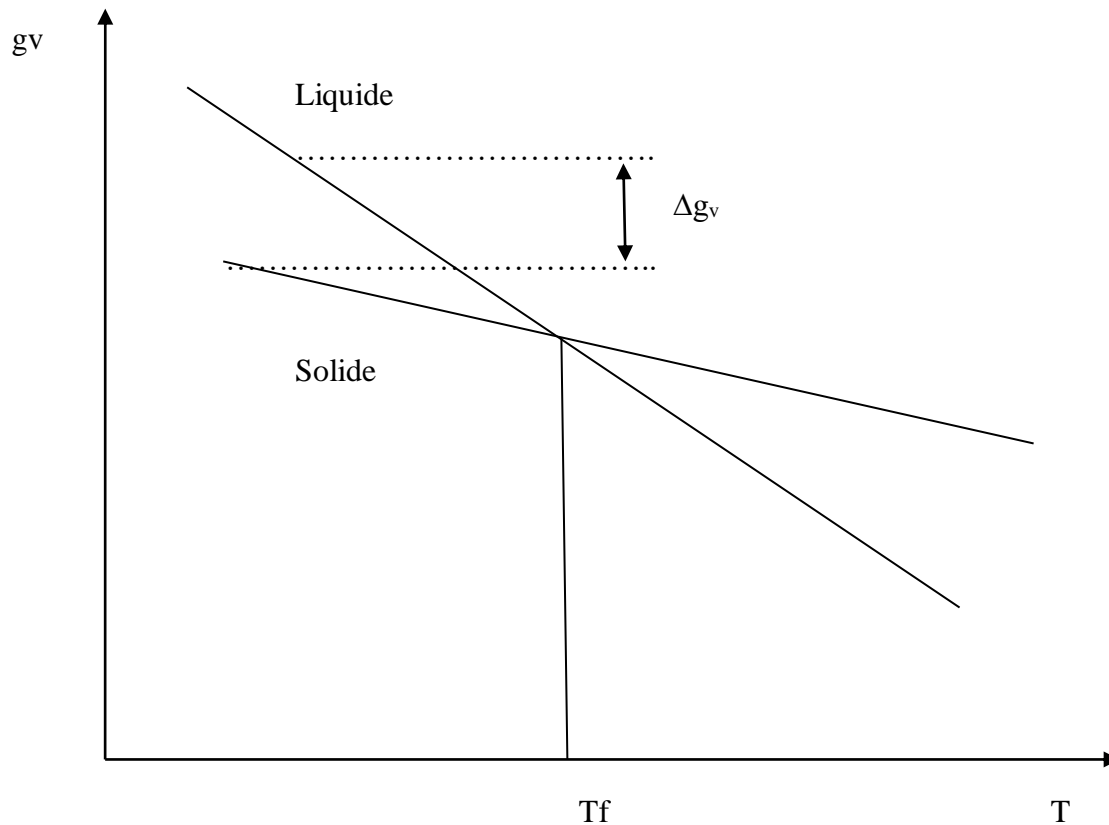


Figure: 3

Cependant, le phénomène de surfusion a été démontré expérimentalement. Donc le changement de phase ne se produit pas instantanément lorsque la température descend sous le point d'équilibre. La raison est que l'énergie libre s'applique au système tout entier, incluant toutes les surfaces présentes dans un volume donné. Alors, durant le rassemblement d'un groupe d'atomes pour former une petite particule solide (germe), la surface qui sépare le noyau solide du milieu environnant liquide contribue à l'augmentation de l'énergie libre totale associée au germe. Par contre, le germe restera et augmentera en volume seulement si l'énergie libre est plus faible que celle du liquide environnant.

Il existe deux types de germination, la germination homogène et la germination hétérogène.

3.2 : Germination Homogène

La germination homogène peut s'accomplir en tout point d'un liquide, sans l'aide d'un substrat ou de particules étrangères, par fluctuations aléatoires des atomes qui forment des embrayons de diverses tailles. On peut dire que la germination homogène apparaît de façon aléatoire dans un système.

En prenant, par exemple un métal liquide qui est en surfusion à la température T dans un récipient, il est possible de suivre son évolution.

Lors de la formation d'un germe, il y'aura diminution de l'énergie libre volumique, c'est-à-dire l'énergie libre par unité de volume (Δg_v) et il y'a également formation d'une interface liquide/solide. Cette interface possède une énergie spécifique inter faciale ($\gamma_{L/S}$) qui fait varier l'énergie libre du système de façon significative. Donc l'enthalpie libre qui correspond à la solidification du germe peut s'écrire sous la forme : $\Delta G_v = \Delta g_v \cdot V$.

L'enthalpie libre qui résulte de la formation de l'interface entre la phase liquide et la phase solide peut s'écrire sous la forme : $\Delta G_s = \gamma_{L/S} \cdot S$ avec S c'est la surface du germe.

(toujours positive : la formation d'une interface est un phénomène endothermique).

En appliquant les lois de la thermodynamique classique on peut écrire que : $\Delta g_v = \Delta h_v - T \Delta s_v$ avec Δh_v (enthalpie volumique de solidification) et Δs_v sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la nouvelle phase par unité de volume.

A la solidification c'est-à-dire à la température de fusion T_F ou T_S température de solidification ou T_E température d'équilibre, l'enthalpie libre de formation ΔG_v est nulle c'est-à-dire $\Delta g_v = 0$, donc on peut écrire $\Delta g_v = \Delta h_v - T \Delta s_v = 0$ d'où $\Delta s_v = \Delta h_v / T_F$, donc on peut écrire la relation suivante :

$$\Delta g_v = \Delta h_v - T \Delta s_v = \Delta h_v - T \Delta h_v / T_F = (T_F \cdot \Delta h_v - T \cdot \Delta h_v) / T_F = (T_F - T) \cdot \Delta h_v / T_F$$

$$\Delta g_v = \Delta T \cdot (\Delta h_v / T_F) \dots \dots \dots (1)$$

Cas d'un germe sphérique

$\Delta G_v = \Delta g_v \cdot V = (4/3) \cdot \pi r^3 \cdot \Delta g_v$ (Δg_v (composante de l'enthalpie libre de formation du germe), elle est négative.

$\Delta G_s = \Delta G_s = 4\pi r^2 \cdot \gamma_{L/S}$ (composante de l'enthalpie libre engendrée par la création de de l'interface.)

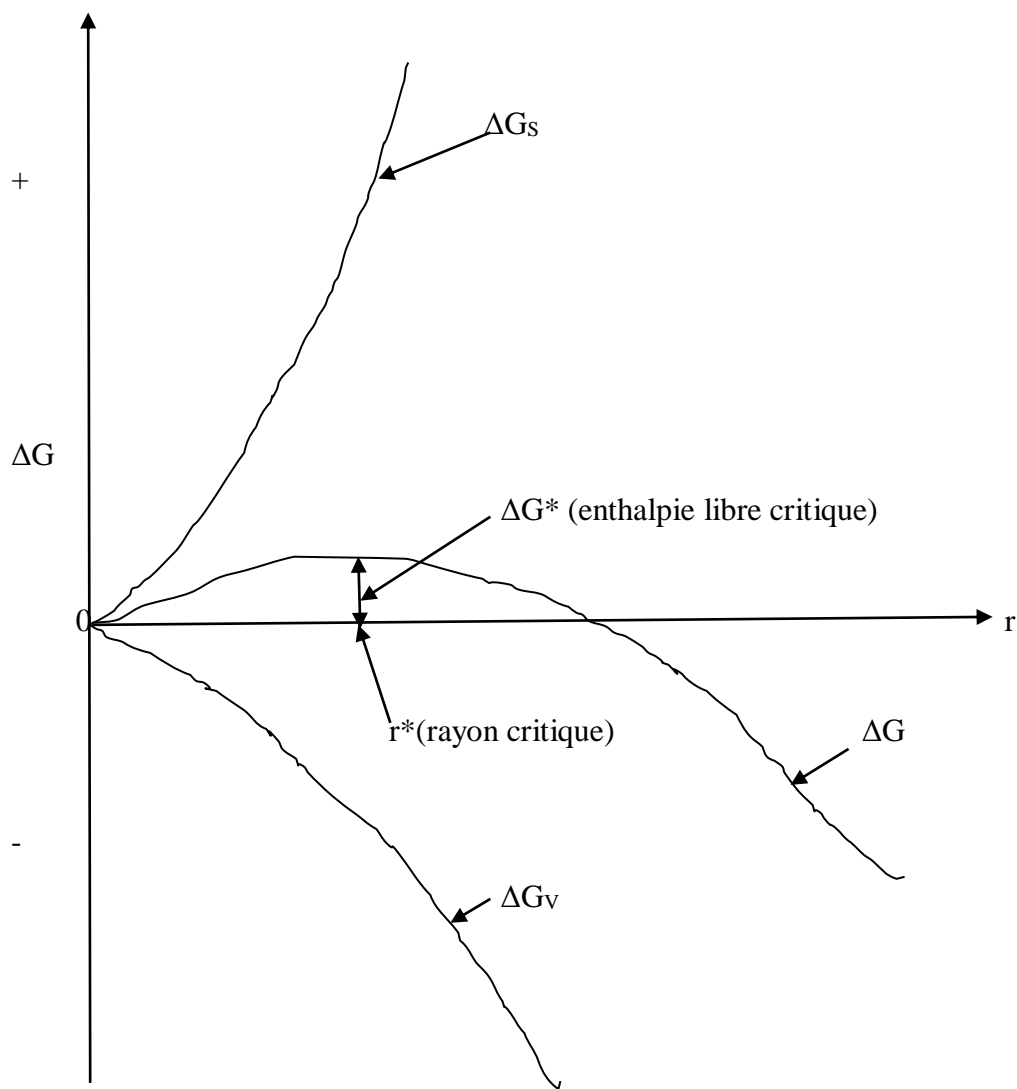
$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = (4/3) \cdot \pi r^3 \cdot \Delta g_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{L/S} \dots \dots \dots (2)$$

En utilisant l'équation (1) l'équation (2) prend la forme suivante :

$$\Delta G = (4/3) \cdot \pi r^3 \cdot \Delta T \cdot (\Delta h_v / T_F) + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{L/S} \dots \dots \dots (3)$$

ΔG : la variation totale de l'énergie libre due à la création d'un germe.

La figure 4 présente ΔG en fonction du rayon r .



Cette figure présente la courbe de l'enthalpie libre décrite à l'équation (3) en fonction du rayon du germe.

On constate que :

- ΔG passe par un maximum. Cette valeur peut être calculée avec l'aide de la dérivée première que l'on égalise à zéro pour trouver le rayon correspondant.
- Si la particule qui se forme est telle que son rayon r est plus grand que r^* (rayon critique), cela implique une diminution de ΔG_v provoquée par toute augmentation du rayon du germe r , par contre, si la particule possède un rayon qui est inférieur à r^* on obtient un germe énergiquement instable.

- Pendant les premiers stades de la germination, les germes sont de petites tailles et l'enthalpie libre ΔG_v est positive, ce n'est que lorsque le germe dépasse la taille critique r^* que la croissance du germe s'accompagne d'une diminution progressive de son enthalpie libre de formation ΔG et que la transformation se déroule spontanément avec la diminution de l'enthalpie libre.
- Toutes les particules (germes) de taille supérieure à r^* survivent et croient, alors que les particules ayant un rayon inférieur au rayon critique r^* auront tendance à diminuer et à disparaître, en raison de l'instabilité associée à leur énergie libre.

3.3 : Germination Hétérogène

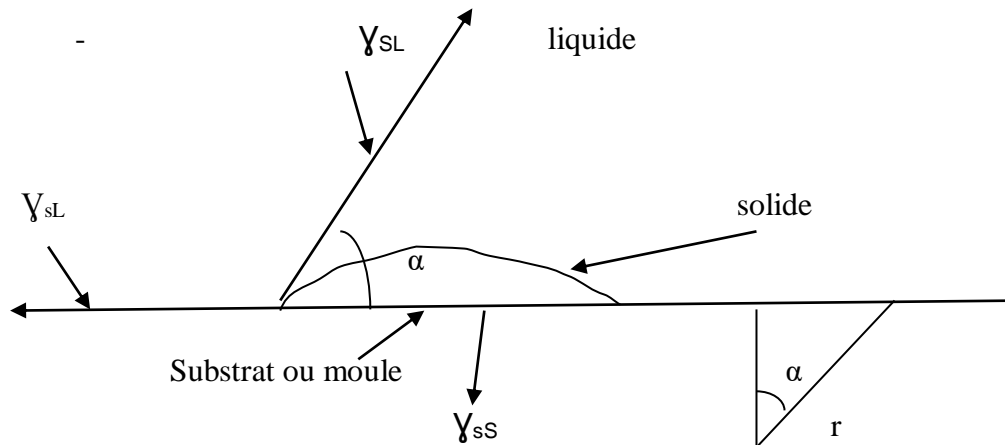
La germination hétérogène existe lorsqu'il y'a une imperfection dans le système. Ce défaut devient un site préférentiel pour la germination, donc on peut dire que la germination hétérogène traduit l'efficacité des particules étrangères comme catalyseurs de germination pendant la solidification (impuretés, microcristaux, paroi de creuset ou moule...etc.).

Lorsque la germination se produit sur une substance solide, par exemple le moule ou des impuretés insolubles dans le métal, la germination est de type hétérogène. Il est indispensable que l'agent étranger soit mouillé par le métal liquide pour initier ce mécanisme de germination.

Pour mesurer la facilité qu'un métal se prête à la mouillabilité, la technique de l'angle de contact est utilisée pour caractériser la tension superficielle du métal. De plus, il est important que l'angle de contact entre la matière étrangère et le métal soit petit, ce qui signifie que le liquide se solidifie rapidement au contact de la substance étrangère ?

Quand des surfaces étrangères ont l'effet de diminuer l'énergie libre totale d'un germe pour une taille donnée, comparée au mécanisme de germination homogène, la germination hétérogène sera énergiquement favorable.

La condition nécessaire pour que la prédominance du mécanisme hétérogène est que la tension superficielle entre le solide et le substrat γ_{ss} soit plus petite que la tension superficielle entre le solide et le liquide γ_{sl} (voir la figure)



Cette figure présente la germination hétérogène d'un cristal sur un substrat solide. La forme du cristal une calotte sphérique de rayon r .

Pour calculer l'énergie libre de germination hétérogène il faut tenir en compte de/

- La contribution volumique liée à la solidification $\Delta g_v \cdot V_s$
- Création d'une interface liquide solide d'énergie γ_{SL}
- Création d'une interface substrat solide d'énergie γ_{SS}
- Disparition d'une interface substrat liquide d'énergie γ_{SL}
- L'équation d'équilibre des tensions superficielles s'écrit sous la forme suivante :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SS} + \gamma_{SL} \cdot \cos \alpha$$

La formation d'un germe sur une surface hétérogène sera associée à une énergie libre donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{Het} = \Delta g_v \cdot V_s + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SS} \gamma_{SS} - A_{SL} \gamma_{SL}$$

$\Delta G_{Het} = \Delta g_v \cdot V_s + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SS} \gamma_{SS} - A_{SL} \gamma_{SL}$ ($A_{SS} = A_{SL}$ car la surface créée : substrat - solide est égale à la surface disparue : substrat-liquide).

V_s : Volume du métal solidifié.

A_{SL} : Surface de l'interface solide/liquide.

A_{SS} : Surface de l'interface solide/substrat.

Δg_v : L'énergie libre volumique associée au métal solide.

4)- Microstructures de solidification

Introduction

La solidification est, par définition, une transformation impliquant un changement d'état physique qui s'accompagne d'échanges d'énergie entre le système en évolution et le milieu environnant.

La solidification s'effectue en deux étapes : **la germination et la croissance**.

La germination est l'étape au cours de laquelle de nombreuses petites particules de solide (germes) se forment à partir du liquide. Chacune de ces particules solides doit atteindre une certaine taille critique pour demeurer stable (germination homogène et hétérogène).

La croissance intervient au fur et à mesure que les germes de solide augmentent de taille aux dépens du liquide environnant et ce jusqu'à disparition totale de ce dernier.

Lors d'un refroidissement dans les conditions d'équilibre (c'est-à-dire à vitesse infiniment faible), l'enregistrement d'analyse thermique (diagramme température en fonction du temps de refroidissement), ressemblerait à celui de la figure 1-a. : le palier isotherme traduit la solidification à température constante du métal pur.

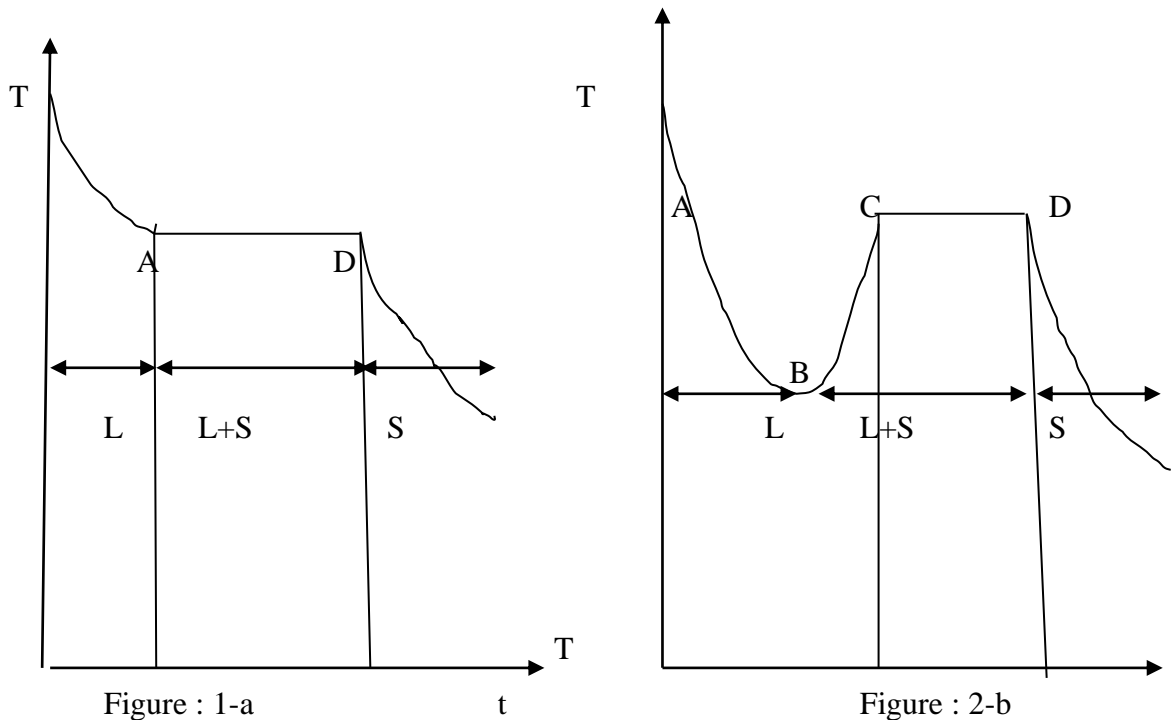
Lors d'un refroidissement usuel, dans les conditions industrielles, on constate que le liquide ne se transforme pas en solide immédiatement en dessous de la température d'équilibre T_F .

Dans la pratique, l'enregistrement d'analyse thermique obtenu est celui de la figure 1-b

La solidification commence à une température T_B nettement inférieure à T_F et nécessite donc un "sous refroidissement" ΔT , appelé également **surfusion** (portion AB du diagramme). Dès que les premiers germes sont formés, le dégagement de la chaleur latente provoque une remontée de la température (portion BC du diagramme)

La surfusion traduit un retard à la solidification. Ce retard à la solidification s'explique par la formation d'une interface entre les germes solides et le reste de la matière encore liquide.

Cette interface consomme une quantité d'énergie Δ_{gs} (ou γ) par unité de surface créée.



4.1 : Notions générales sur les microstructures de solidification

1) Qu'est-ce qu'une microstructure ?

La microstructure d'un matériau solide est la trace parfois complexe, laissée par les transformations de la matière subies au long de toute la chaîne d'élaboration et de traitements successifs.

2) Raison de l'existence des microstructures

La première raison de l'existence des microstructures dans les matériaux est le manque relatif de mobilité des atomes à l'état solide.

La microstructure de solidification est formée lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Donc c'est durant la phase de solidification des alliages que se développent au niveau de l'interface solide-liquide des microstructures dont les caractéristiques influencent fortement les propriétés du matériau.

L'étude des mécanismes physiques qui régissent la formation de ces microstructures est donc fondamentale dans l'optique d'une maîtrise de la qualité du produit.

3) D'où provient-elle ?

Le développement des microstructures au cours de solidification est fortement dépendant de la stabilité de l'interface solide-liquide, donc elle résulte d'une déstabilisation morphologique dont l'origine est thermique pour un métal pur et constitutionnelle pour un alliage.

Principales microstructures observées dans les alliages métalliques.

Microstructure dendritique

La structure dendritique est la microstructure qui se crée au cours d'une solidification conventionnelle. Elle se déroule suivant deux grandes phases qui sont en premier lieu une germination des particules solides dans le liquide, puis une croissance de ces germes.

L'obtention d'une structure dendritique se fait alors suivant deux étapes :

La croissance des perturbations sous forme de cellules

Le passage de la morphologie cellulaire vers la morphologie dendritique. Il y'a croissance des dendrites selon des direction cristallographiques préférentielles et donc évolution vers une géométrie plus ramifiée.

Cette structure peut être plus au moins fine suivant la vitesse de refroidissement. En effet, plus le refroidissement sera rapide, plus la structure sera fine (car le nombre de germes augmente).

Il existe deux morphologies pour les dendrites suivant les conditions de solidification :
colonnaire ou équiaxe

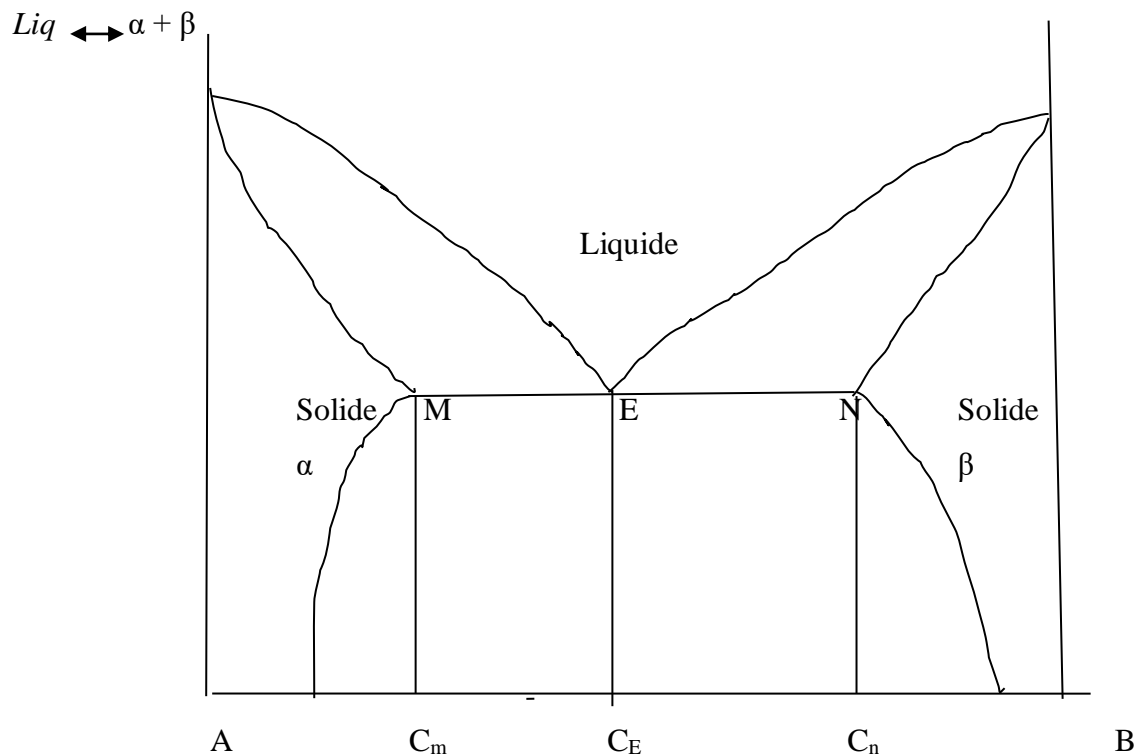
La formation d'une structure colonnaire nécessite un gradient de température macroscopique généré par un flux de chaleur unidirectionnel.

La solidification équiaxe est favorisée par la convection dans le liquide.

4.2 : Différentes formes des microstructures eutectiques

- Les **structures eutectiques** caractérisées par la croissance simultanée de deux phases solides α et β à partir du liquide de composition eutectique.

La figure suivante montre que la solidification d'un liquide de composition eutectique C_e conduit à la formation d'une structure composée des phases α de teneur C_m en B et β de teneur C_n :



Les microstructures eutectiques se distinguent par la morphologie des phases solides α et β .

L'apparition de l'une ou l'autre de ces formes dépend des facteurs suivants :

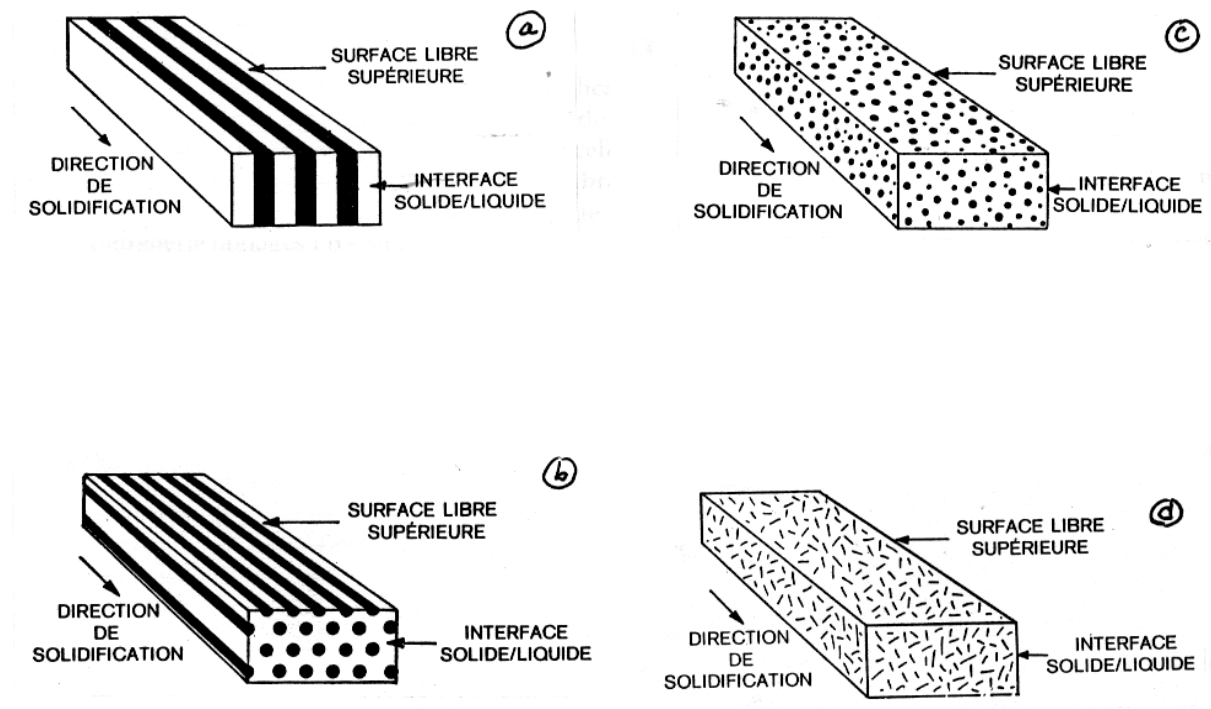
- Composition de l'alliage
- Vitesse de refroidissement
- Présence d'impuretés ou présence d'inoculant

Eutectique lamellaire : C'est la forme la plus courante. On la rencontre dans les systèmes présentant une composition eutectique située à égale distance des compositions des phases α et β , C'est le cas des systèmes Al-Zn ou Pb-Sn

Eutectique en bâtonnets : Dans cette structure, une des phases se présente sous la forme de bâtonnets noyés dans une seconde phase continue (cas du système Cd - Sn)

Eutectique globulaire : Peu courant. C'est le cas du système Cu - Cu_2O dans lequel la phase Cu_2O est sous forme de globules.

Eutectique aciculaire : Une des phases apparaît sous une forme irrégulière, souvent en aiguilles réparties dans une phase continue. C'est le cas de l'eutectique Al - Si. Ce type de structure ne présente pas une bonne ductilité.



Les différentes morphologies de la structure eutectique

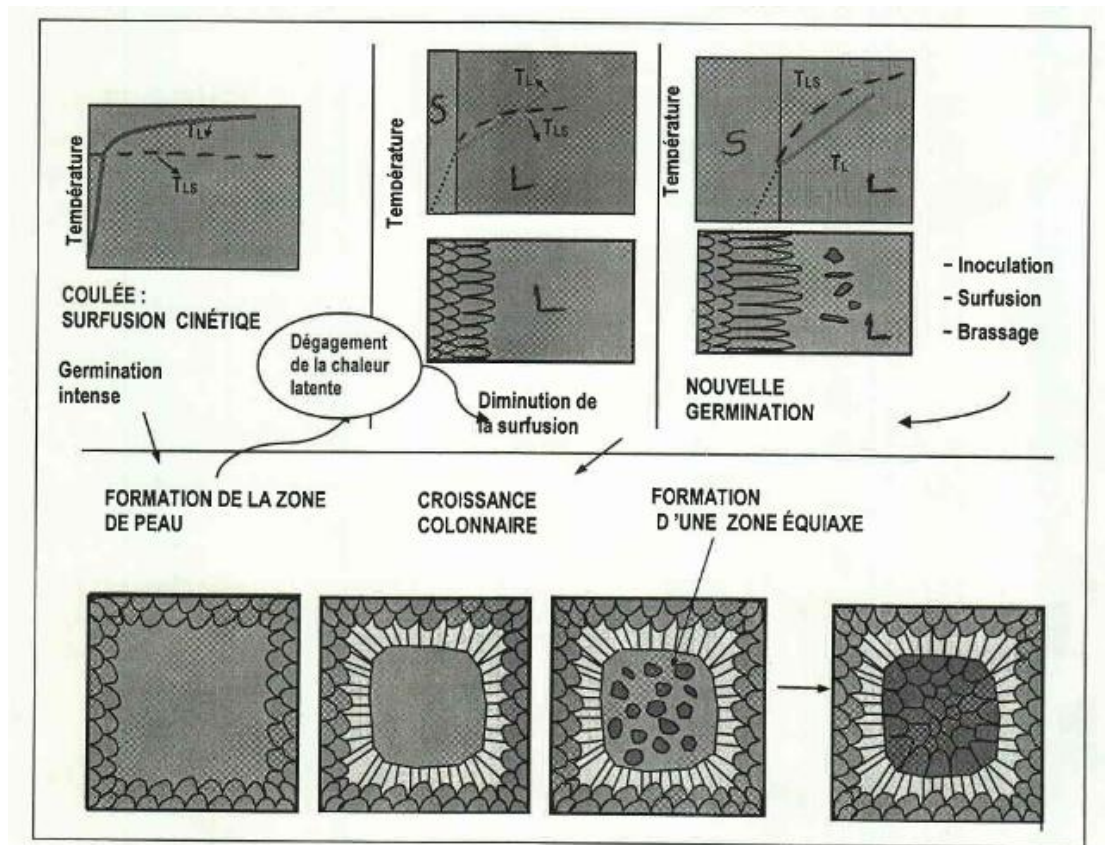
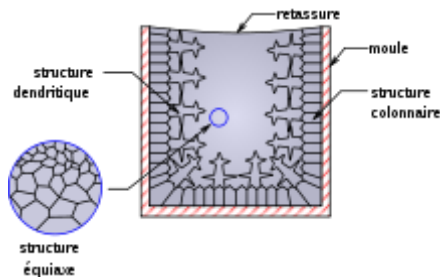
a) lamelles b) bâtonnets c) globules d) aiguilles

Les composés eutectiques ont des applications technologiques importantes en raison de leur température de fusion qui est inférieure à celle des constituants. C'est le cas des alliages de brasage utilisés pour l'assemblage en électronique et en plomberie (alliages Pb - Sn).

4.3 : Microstructures de solidification d'un lingot

Les alliages métalliques peuvent être coulés dans un moule pour être solidifiés. Le moule est conçu pour obtenir une pièce de forme complexe ou un lingot destiné à subir des déformations plastiques variées avant d'obtenir la pièce désirée.

Dans tous les cas, les pièces de fonderie ou lingot, le solide présente une microstructure généralement de trois zones distinctes.



1- Zone de peau

Cette zone est constituée par les cristaux qui se sont formés au contact ou au voisinage de la paroi du lingot. Les conditions thermiques sont dans cette région telles qu'une surfusion importante peut se développer, permettant l'apparition des premiers solides par germination hétérogène. Il se forme ainsi simultanément de très nombreux cristaux qui, par leur grand nombre, s'empêchent mutuellement de se développer. Les orientations cristallographiques de ces grains sont distribuées au hasard et on parle d'une structure fine equiaxe en peau.

La zone de peau est souvent difficile à mettre en évidence car elle n'occupe dans les meilleurs cas qu'une épaisseur de quelques millimètres et les cristaux y sont petits que les attaques micrographiques les font mal ressortir et que leur nature dendritique n'est généralement pas discernable

2- Zone colonnaire

La formation de cette zone est marquée par le phénomène de croissance et non de germination. Au-delà d'une certaine distance à la paroi du moule, les cristaux sont allongés et leur direction moyenne est perpendiculaire à la paroi du moule et ils se développent de la périphérie vers le centre par suite de l'élimination des cristaux moins favorablement orientés. En effet après la formation de la zone de peau, la chaleur dégagée par la solidification réchauffe le liquide voisin provoquant une baisse du gradient de température dans le liquide ; Dans le même temps le rejet des éléments d'alliage entraîne le développement d'une zone de faible surfusion constitutionnelle permettant la croissance exagérée des dendrites en avant de l'interface. La longueur des cristaux colonnaires peut atteindre quelques centimètres. Cette structure colonnaire présente des propriétés non isotropes notamment pour le comportement mécanique.

3- Zone equiaxe

Cette zone n'existe pratiquement pas dans les métaux purs, mais elle est toujours observée dans les alliages ; Cette zone est située au centre du lingot. Elle contient de nouveaux cristaux dendritiques orientés au hasard. Cette nouvelle germination est hétérogène puisqu'elle se produit très souvent sur des débris en présence d'une surfusion constitutionnelle importante avec une uniformisation de la température au cœur du lingot.

En effet, au fur et à mesure que les interfaces solide-liquide se développent à partir des deux parois opposées du lingot, les deux régions de surfusion constitutionnelle se rapprochent et finissent par se chevaucher, en même temps, le gradient de température devient très faible. Les germes qui apparaissent alors progressent de façon uniforme dans toutes les directions puisque la solidification est pratiquement isotherme.

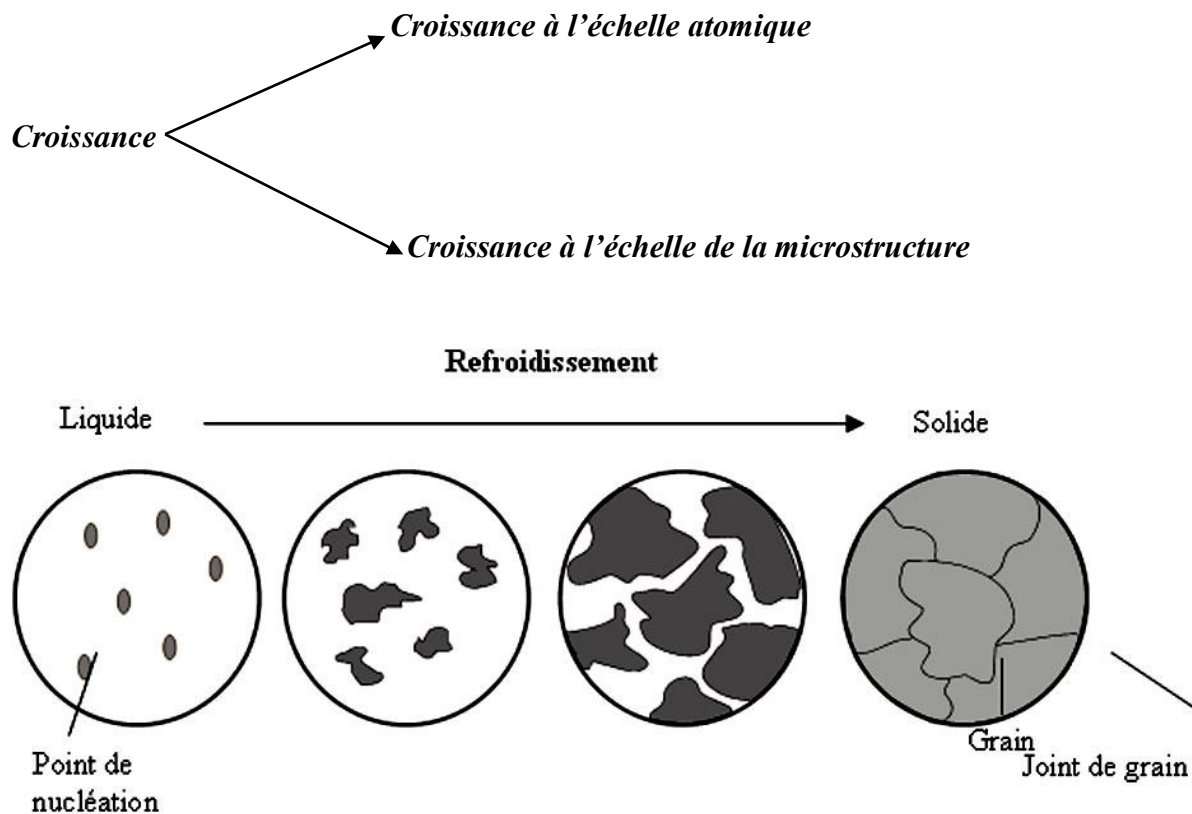
Ces cristaux flottent au sein du liquide au hasard par convection, ils se développent jusqu'ils se rencontrent. Lorsque la solidification est complète, l'orientation de ces cristaux est absolument quelconque.

Remarques

- Si la pièce est mince et que la chaleur est facilement évacuée, la zone de peau peut s'étendre à tout le volume de la pièce.

- Le développement d'une croissance peut être arrêtée si les conditions de germination de nouveaux cristaux existent en avant de l'interface. Il se forme alors une zone equiaxe.
-
- Parmi les facteurs qui favorisent la transition colonnaire – equiaxe, on peut citer :
 - Une surchauffe trop faible liquide.
 - Une teneur élevée en éléments d'alliages qui conduit à une plus grande surfusion constitutionnelle.
 - Les additions volontaires d'agents inoculants.

5) CROISSANCE DU SOLIDE



5.1 : Croissance à l'échelle atomique

Dès qu'un germe stable est formé sa croissance commence par l'adjonction d'atomes à sa surface. Cette croissance est déterminée par la vitesse à laquelle les atomes parviennent à l'interface et par les possibilités qui s'offrent à eux de s'y accrocher. En d'autres termes, la vitesse de croissance du solide dépend du coefficient de diffusion des atomes et de la structure de l'interface. À l'échelle atomique la croissance du germe est contrôlée par l'aptitude de sa surface à capter de nouveaux atomes. La croissance est donc favorisée par une surface accidentée contenant des sites sur lesquels les atomes peuvent facilement se fixer (lacunes, marches ...etc).

Dans le cas des métaux, l'interface est "rugueuse", offrant ainsi de nombreux sites pour la fixation des atomes sur le germe cristallin. De ce fait, la croissance des métaux et alliages métalliques peut être très rapide. La vitesse de croissance dépend du phénomène de diffusion et de la surfusion.

5.2-Croissance à l'échelle de la microstructure

À l'échelle de la microstructure, la croissance du solide nécessite d'abord l'évacuation de la chaleur à partir du front de solidification.

Le transfert de calories d'une région à une autre repose sur l'existence d'une **différence de température** entre ces deux régions.

Dans le cas de la solidification une autre quantité de chaleur intervient du fait d'un **changement d'état**.

On doit distinguer donc deux types de chaleur :

- La chaleur spécifique du liquide: c'est la chaleur qu'il faut extraire d'une masse de liquide pour abaisser sa température. Elle est évacuée vers l'atmosphère à travers le moule jusqu'à ce que le liquide atteigne sa température de solidification
- La chaleur latente de solidification : c'est la chaleur dégagée par la transformation d'une masse de liquide en solide. Elle est localisée à l'*interface* entre le liquide restant et le solide en formation.

C'est la vitesse d'extraction de cette quantité de chaleur qui détermine en grande partie le mécanisme de croissance.

Dans le cas des alliages, un autre effet limitant la croissance est la nécessaire diffusion des éléments d'alliage à la frontière entre le solide en formation et le liquide qui lui a donné naissance.

En conclusion, on peut dire que la croissance dépend de :

Fixation des atomes sur l'interface

Surfusion

Transport de matière et de chaleur

5.3-CROISSANCE D'UN MÉTAL PUR

Rappels :

Gradient de température : $G = dT/dx$

Vitesse de solidification : $V_s = dx/dt$

Chaleur latente de fusion : L (J/m³)

Conductivité thermique : K (W/mK) : C'est une grandeur physique qui caractérise l'aptitude d'un corps à conduire la chaleur.

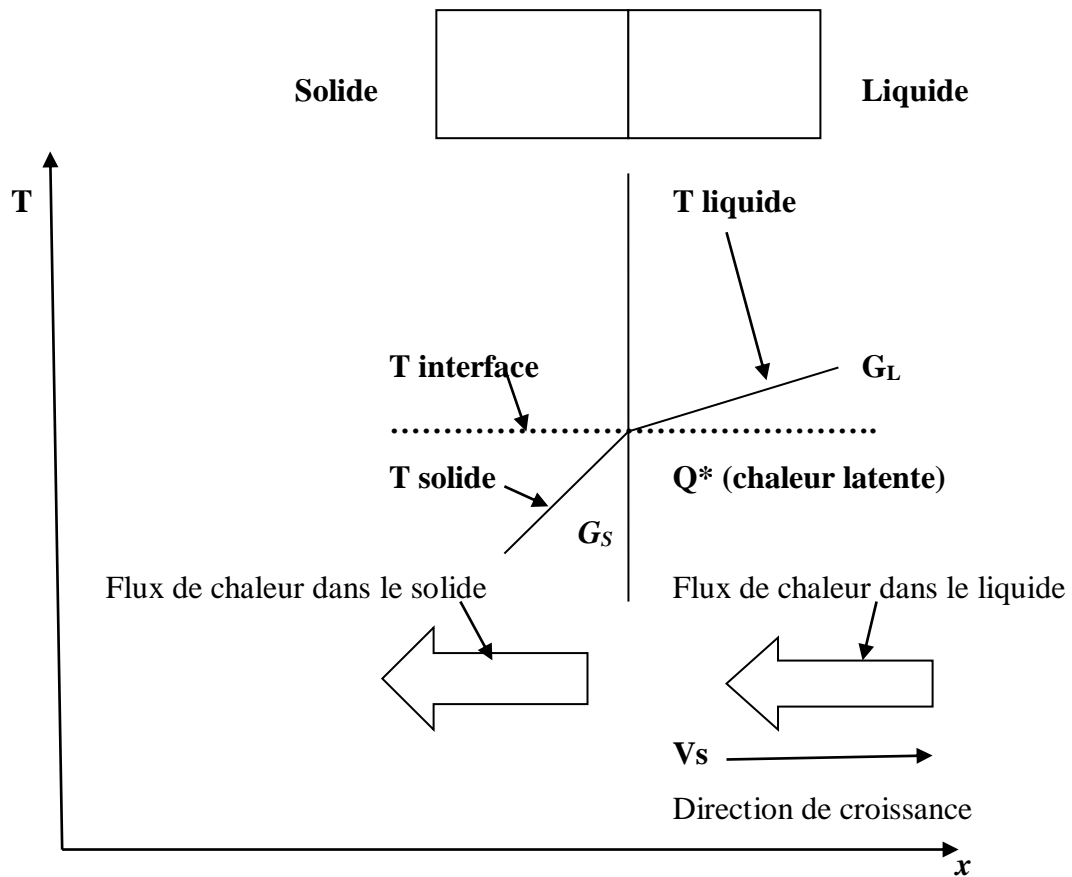
Densité de flux thermique : J (J/m²s) : C'est une quantité de chaleur qui traverse une unité de surface en unité de temps : $J = dQ/dAdt$

D'après la loi de Fourier, la densité du flux thermique est proportionnelle au gradient de température $J = -K.G$, Le signe (-) signifie que la chaleur diffuse des régions chaudes vers les régions froides.

Bilan de chaleur

Le changement d'état liquide- solide s'effectue à la frontière entre le solide déjà formé et le liquide voisin. C'est donc au niveau de l'interface que va se produire le dégagement de la chaleur latente et que va s'établir une discontinuité des gradients thermiques dans le liquide (G_L), d'une part et celui du solide (G_S), d'autre part. La chaleur est alors extraite par conduction à travers la croûte solide qui s'épaissit de plus en plus. Le bilan de chaleur est basé sur la continuité des flux de chaleur à l'interface solide –liquide c'est à dire : la somme des quantités Q_L (chaleur évacuée par le liquide) et Q^* (chaleur latente de solidification) est nécessairement égale à la quantité de chaleur Q_s que peut extraire le solide :

$$Q_s = Q_L + Q^*$$

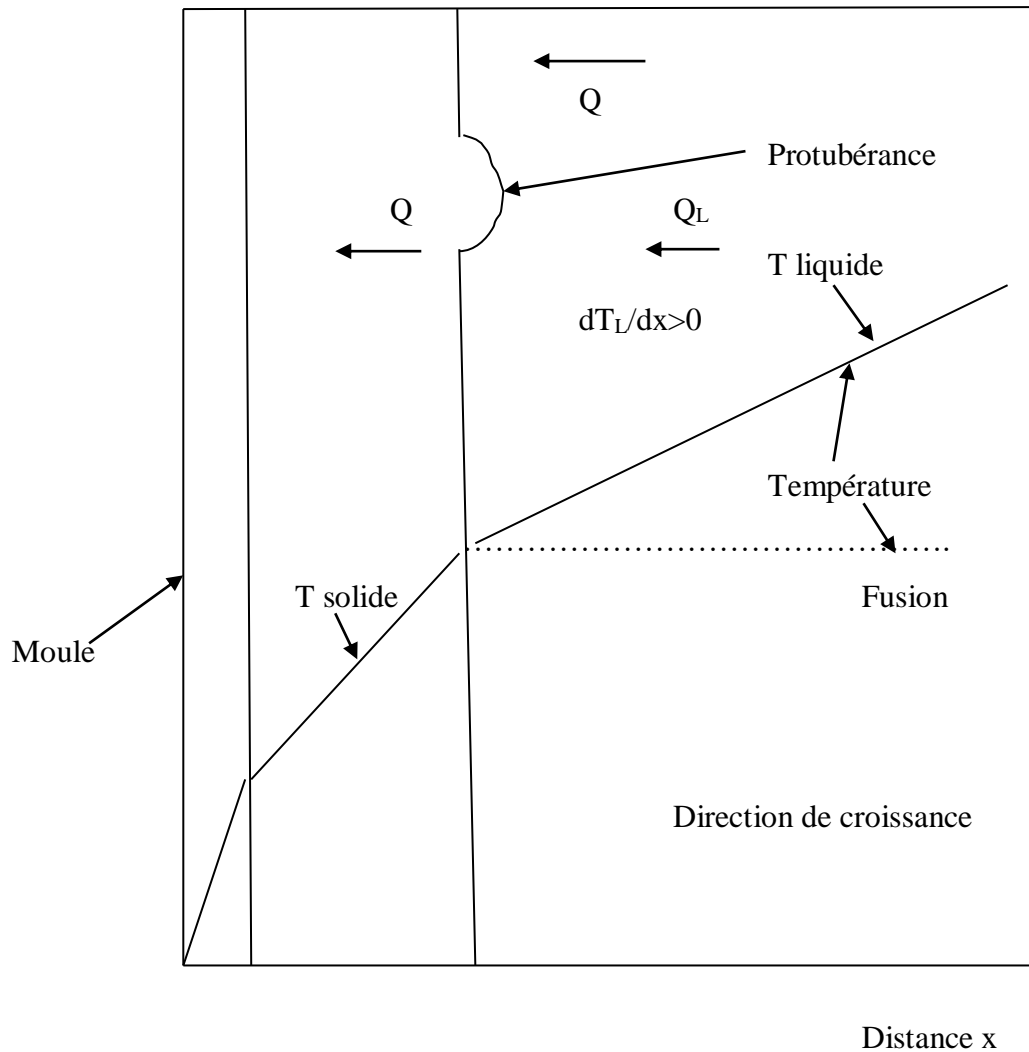


Bilan de chaleur à l'interface solide-liquide

Croissance d'un liquide sans surfusion (gradient de température positif dans le liquide)

Considérons un métal pur que l'on refroidit très lentement (en conditions d'équilibre) jusqu'à ce qu'une couche de solide se dépose sur les parois du moule. Au fur et à mesure que la chaleur diffuse vers l'extérieur, l'épaisseur de la couche solidifiée augmente.

A ce stade, la croissance présente un front plan. Dans la réalité, ce front est soumis à des perturbations qui se traduisent par la présence de protubérances en avance sur l'interface. À un instant donné, la situation peut être schématisée par la figure suivante qui représente la variation de la température en fonction de la distance à une des extrémités du moule, le long d'un axe horizontal parallèle à la direction de croissance.



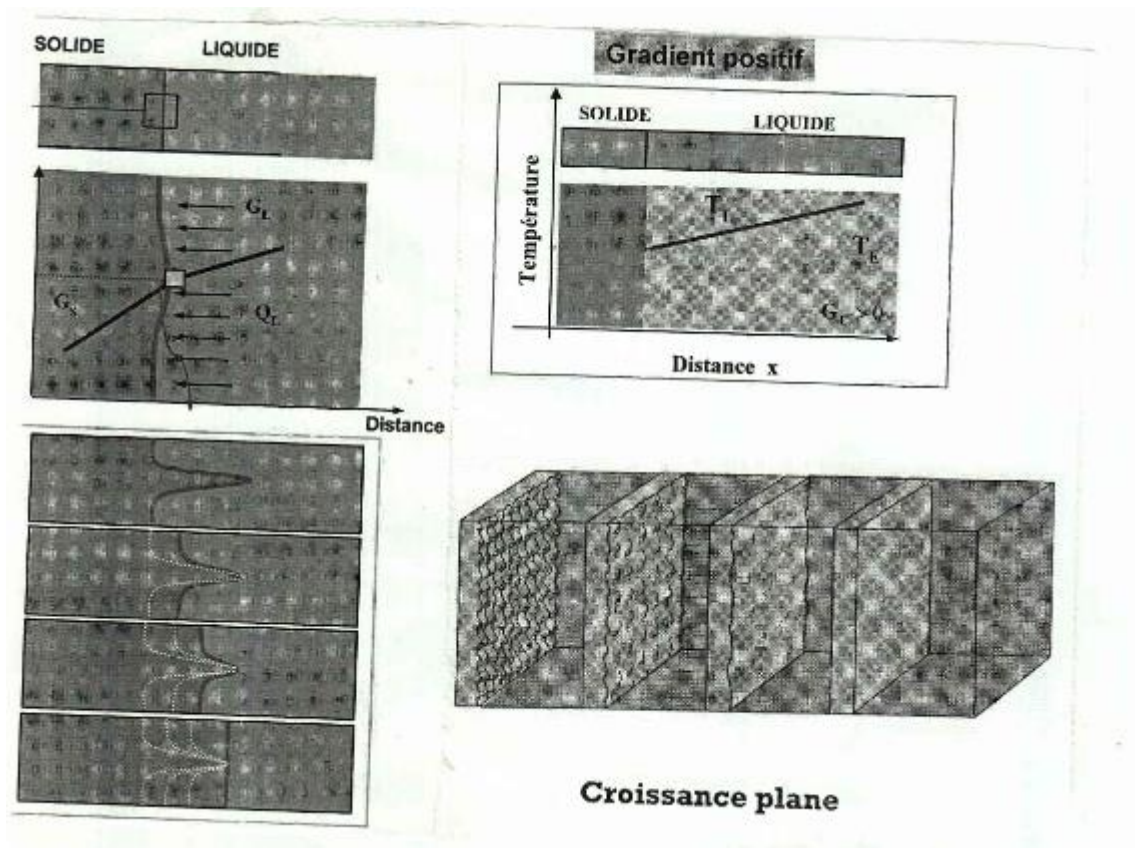
_____ Température réelle du liquide
 Température de solidification

La région où se produit la solidification (interface solide - liquide) se trouve à la température de fusion T_F , tandis que le liquide présente une température d'autant plus élevée que l'on s'éloigne de cette interface. On peut exprimer cette situation en écrivant que le gradient de température dans le liquide est positif, soit : $G_L > 0$ avec $G_L = \Delta T / \Delta x$

Si une protubérance se développe sur l'interface, la chaleur a tendance à se concentrer sur cette partie avancée du solide. Cela a pour conséquence d'augmenter localement le gradient de température G_L et de ralentir la vitesse de solidification.

La croissance de la protubérance sera alors bloquée jusqu'à ce que le reste de l'interface ait avancé pour la rattraper. Ce mécanisme est appelé croissance plane. Il se produit globalement par l'avance progressive d'une interface lisse dans le liquide

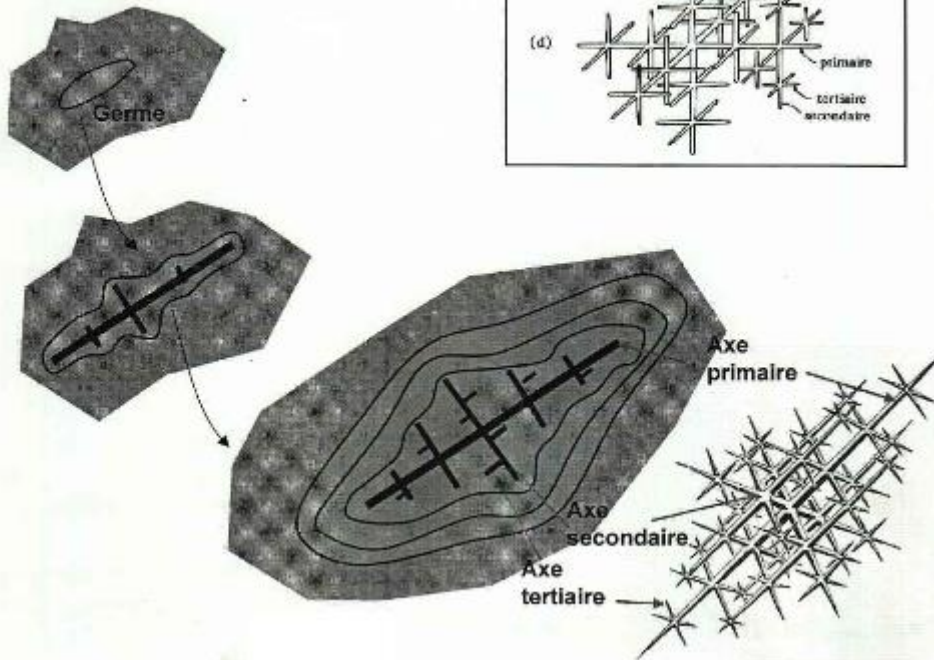
On peut schématiser cette croissance par la figure suivante.

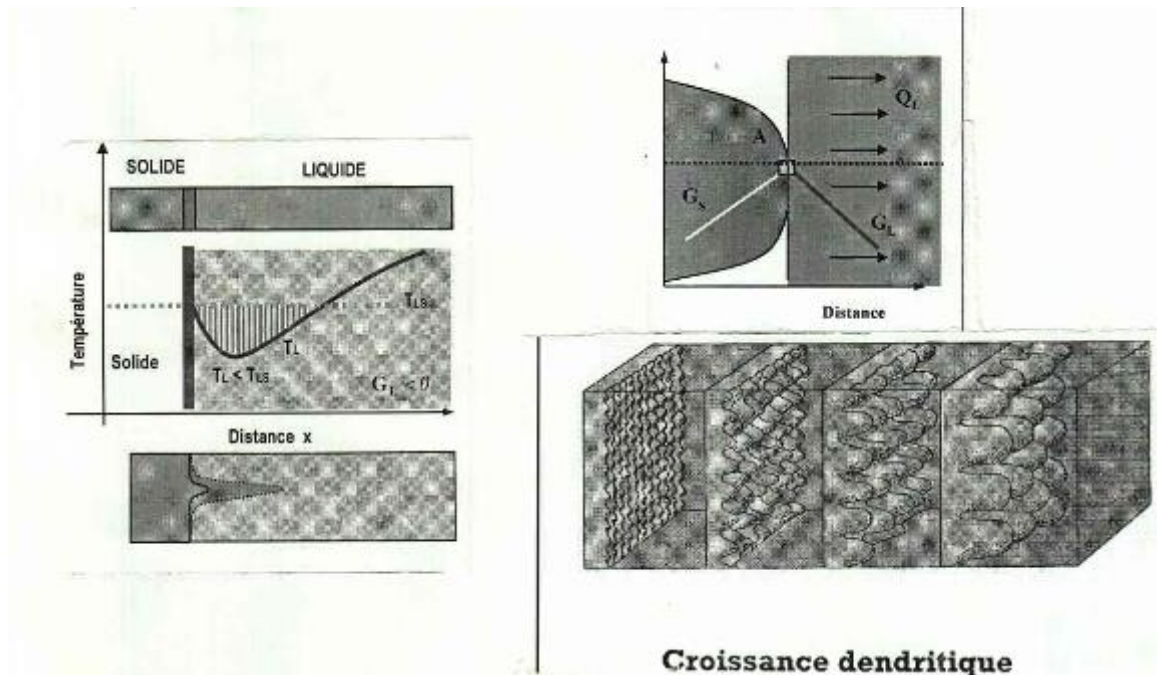


Croissance d'un liquide avec surfusion (gradient de température négatif dans le liquide)

Si le refroidissement d'un métal pur est suffisamment rapide, le liquide voisin de l'interface peut se trouver à une température inférieure à T_i , bien avant que de nombreux germes soient formés. Dans ces conditions, une protubérance solide qui apparaîtrait en avant de l'interface serait immédiatement située dans une région de surfusion ; le résultat est une croissance exagérée de cette protubérance en avant de l'interface.

Cristal initial qui se développe
sous la forme d'un tronc primaire
puis de branches secondaires





Croissance dendritique

La chaleur latente de solidification L s'écoule d'abord vers le liquide en surfusion dont la température aura tendance à augmenter. Des branches secondaires voire tertiaires se forment sur le tronc primaire afin d'accélérer l'évacuation de la chaleur latente de solidification.

L'ensemble tronc + branches est appelé dendrite.

Les dendrites ainsi formées continuent de croître jusqu'à ce qu'elles atteignent les régions du liquide où la température est supérieure à T_f . La croissance dendritique s'arrête alors, mais la solidification se poursuit par le mécanisme de la croissance plane.

Ainsi, dans un métal pur, selon le degré de surfusion, la croissance dendritique concernera une partie plus ou moins importante de la masse de liquide initiale. Cette fraction est donnée par la relation : $f = C \Delta T / L$

C : capacité calorifique spécifique du métal liquide et ΔT la surfusion

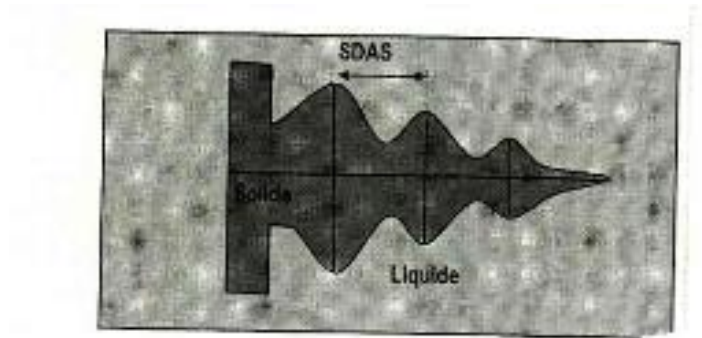
$C \Delta T$ représente la quantité de chaleur que le liquide en surfusion est capable d'absorber avant d'atteindre la température de fusion, tandis que L est la quantité de chaleur dégagée par la solidification.

Application :

Pour le cuivre ($C = 4,4 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ et $L = 1628 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$) qui se solidifie sous la forme dendritique avec une surfusion de 10° , trouvez la fraction de solidification dendritique ?

Taille des dendrites

Elle est généralement caractérisée par la distance séparant les axes des branches secondaires ou SDAS (Secondary Dendrite Arm Spacing)



La valeur de cette distance est d'autant plus faible que le liquide se solidifie plus rapidement. En effet, pour un métal donné et une température de coulée donnée, la quantité de chaleur à évacuer est toujours la même.

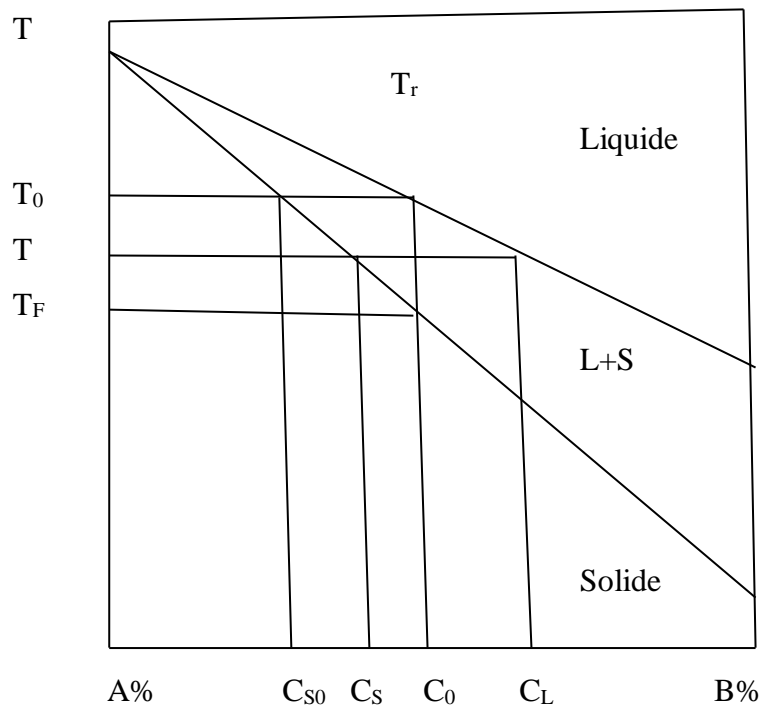
Lorsque la durée de la solidification devient courte, l'écoulement de la chaleur est accéléré par le développement de branches secondaires qui permettent d'augmenter la surface de contact entre la dendrite et son environnement (liquide).

5.4 : Croissance des alliages (cas des alliages monophasés)

Dans le cas de la solidification des alliages, il faut ajouter les effets de la diffusion atomique aux effets thermiques déjà étudiés lors de la solidification des métaux purs. Ce phénomène de diffusion est à l'origine d'une surfusion du liquide même si ce dernier présente un gradient de température positif (surfusion constitutionnelle).

5.4.1 : Solidification dans les conditions d'équilibre

Considérons un alliage AB de composition nominale C_0 en B.



Dans les conditions d'équilibre, le refroidissement d'un alliage liquide de composition C_0 depuis la température T_r , se produit d'une façon progressive dans l'intervalle de solidification compris entre T_0 et T_F . A une température T située entre T_0 et T_F , le solide formé présente une composition C_S et le liquide non solidifié présente la composition C_L . Lorsque la solidification se termine, l'alliage ainsi solidifié sera homogène et sa composition devient C_0 dans chaque point.

En se basant sur les cours des diagrammes d'équilibre entre phases on remarque qu'à une température donnée située entre T et T_f (intervalle de solidification), il y'a coexistence de de deux phases liquide et solide dont les masses obéissent à la loi de conservation.

$$m_s C_s + m_L C_L = M C_0 \quad (1) \quad \text{avec } m_s + m_L = M \quad (2)$$

Cela suppose que le solide en formation a tout le temps de s'homogénéiser par le phénomène de diffusion.

5.4.2 : Solidification dans les conditions hors équilibre

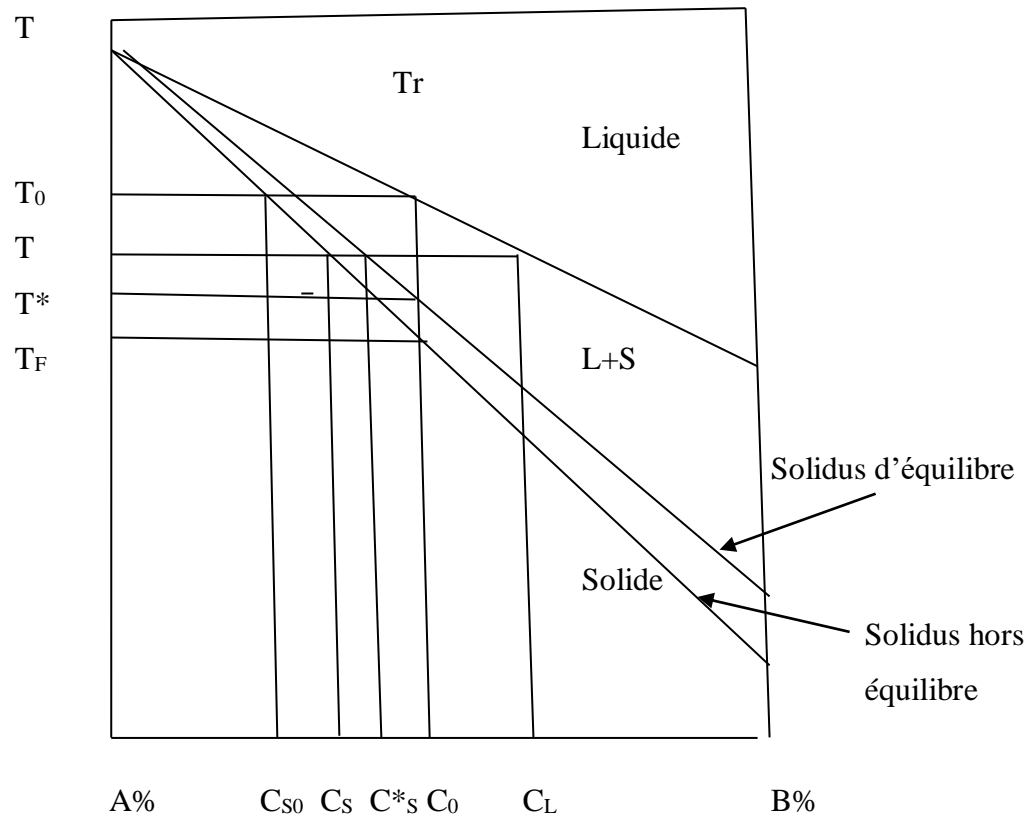
En pratique, les vitesses de refroidissement mise en œuvre (refroidissement en dehors du four) sont trop élevées et la diffusion à l'état solide est très limitée, mais la diffusion est toujours possible dans le liquide non solidifié.

Ces conditions de solidification font que l'évolution des compositions du liquide et du solide diffère de celle déjà étudiée précédemment dans le cas de la solidification dans des conditions d'équilibre.

Dans ces conditions on remarque qu'à un instant donné, le solide formé n'est presque jamais homogène par contre le liquide restant non solidifié peut l'être s'il est bien brassé, pour cela on peut envisager deux cas pour le liquide :

- 1- Le liquide est soumis à la diffusion et la convection en même temps : dans ce cas le liquide devient parfaitement homogène.
- 2- Le liquide est soumis uniquement à la diffusion : dans ce cas l'absence du brassage par convection ne permet pas au liquide d'avoir une composition uniforme dans la région concernée par la solidification (au voisinage de l'interface liquide/solide).

1)- Solidification avec convection dans le liquide



Solidification dans les conditions hors équilibre

On refroidit l'alliage AB dont la concentration nominale C_0 à une vitesse telle que la diffusion soit négligeable dans le solide formé, mais possible dans le liquide résiduel

2)- Solidification sans convection dans le liquide

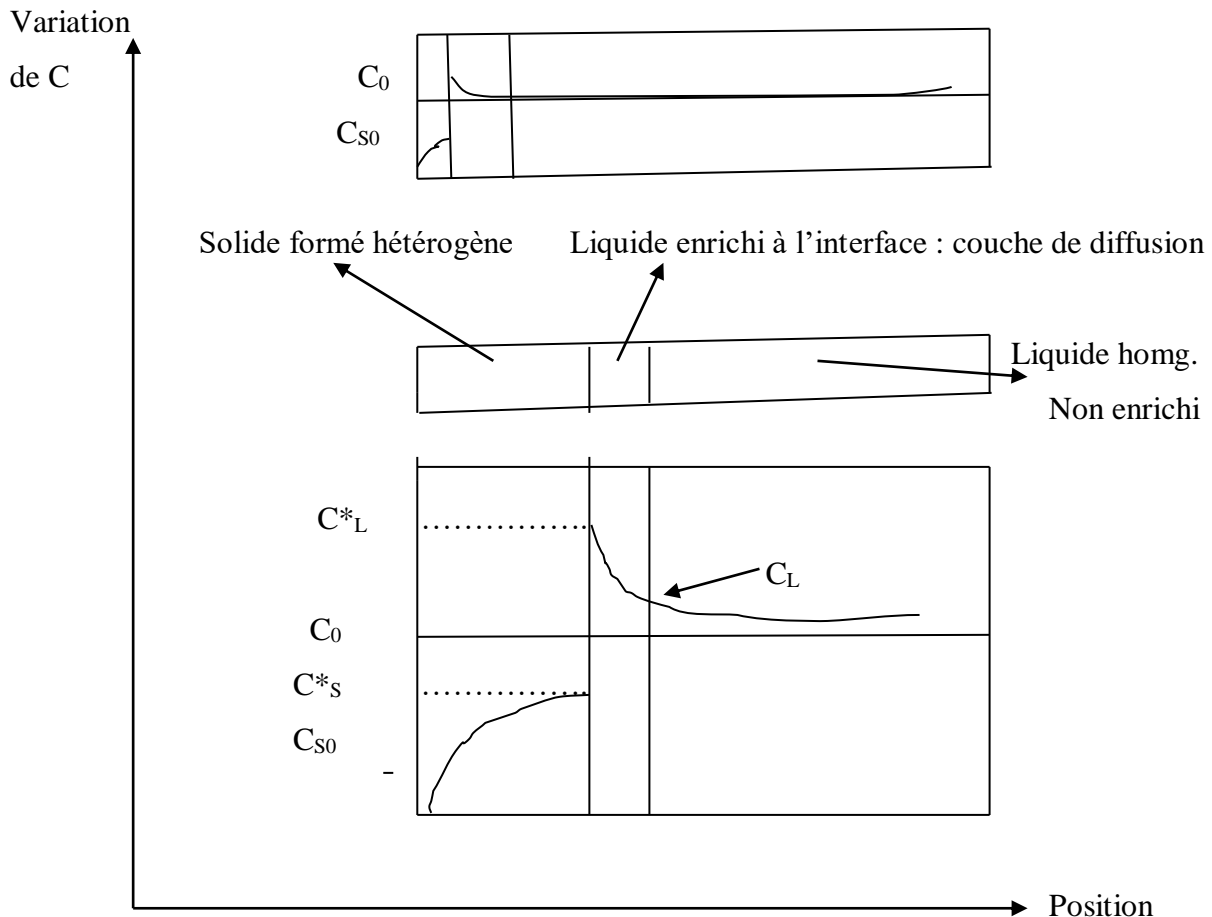
En l'absence de convection et de brassage, la redistribution du soluté ne concerne qu'une étroite couche de liquide à proximité de l'interface : Cette zone qui est le siège de phénomènes de diffusion est appelée couche de diffusion. Pour les vitesses de refroidissement courantes, sa largeur est de l'ordre de 0,1 mm.

Au-delà de cette couche, on peut considérer que le liquide situé dans les régions éloignées de l'interface, n'est pas touché par la redistribution du soluté. Sa composition est égale à la composition initiale du liquide (C_0).

Comme précédemment, les premières particules solides formées sont moins riches en soluté que le liquide initial.

A une température donnée, la répartition du soluté présente un profil tel que celui de la figure ci-dessous

Par suite, la composition augmente rapidement jusqu'à la valeur C_0 . On atteint alors le régime permanent : le solide continue à se former avec la concentration C_0 jusqu'à l'extrémité de l'échantillon. La dernière portion du solide recueille alors le soluté en excès de la couche de diffusion (voir la figure)



Il est intéressant de chercher la concentration du liquide dans la zone de diffusion pour prévoir les particularités de sa diffusion. Cette concentration est le résultat de la diffusion de l'élément de l'alliage B, de coefficient de diffusion $D_{B/L}$ dans le liquide ; elle dépend donc de la distance x à l'interface mais aussi du temps. On l'écrira $C(x,t)$.

a) $C(x,t)$ est une solution de la deuxième loi de Fick relative à la diffusion atomique, soit

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_{B/L} \cdot \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

b) La vitesse de solidification $R = dx/dt$ est constante et elle représente aussi la vitesse avec laquelle le soluté B est rejeté vers le liquide voisin de l'interface.

La variation de la concentration en fonction du temps est ;

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} = R \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

La relation (1) peut s'écrire sous la forme suivante : $R \cdot \partial C(x,t) / \partial t + D \cdot \partial^2 C(x,t) / \partial x^2 = 0$

C'est une équation différentielle qui admet comme solution : $C(x,t) = a \exp(-Rx/D) + b$

A, b sont des constantes définies par les conditions aux limites, ainsi pour $x=0$: $C(x,t) = C_0/k$ et pour $x \rightarrow \infty$: $C(x,t) = C_0$

k : est appelé coefficient de partage.

Finalement, la concentration en élément B dans la zone de diffusion est donnée par la relation suivante :

$$C(x,t) = C_0(1 + (1-k)/k \exp(-Rx/D)),$$

La tangente à l'origine de cette courbe coupe l'axe des x au point d'abscisse D/R qui représente l'épaisseur de la couche de diffusion.

Remarque importante :

La solidification réelle présente les deux formes étudiées précédemment :

- Le brassage du liquide a toujours lieu du fait de la turbulence qui accompagne la coulée, des courants de convection et de l'effet de gravité dans le moule.
- Le brassage du liquide n'est toutefois pas suffisamment intense pour homogénéiser parfaitement le liquide. Il y'a donc presque toujours une zone de diffusion en avant de l'interface.

Don on peut représenter la zone de diffusion de la solidification sans convection par la figure suivante :

