



HAL
open science

Affinement des microstructures lors de la solidification d'alliages métalliques

Julien Zollinger

► **To cite this version:**

Julien Zollinger. Affinement des microstructures lors de la solidification d'alliages métalliques. Matériaux. Université de Lorraine; Ecole Doctorale C2MP, 2019. tel-02333495

HAL Id: tel-02333495

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02333495>

Submitted on 25 Oct 2019

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.



Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches
de l'Université de Lorraine
Spécialité : Sciences des Matériaux

Affinement des microstructures lors de la solidification d'alliages métalliques

Présentée par :

Julien Zollinger

Soutenue publiquement le 08/07/2019 devant le jury composé de

S. Denis	Professeur, Université de Lorraine, Nancy	Président
M. Rettenmayr	Professeur, Friedrich-Schiller-University, Jena	Rapporteur
M. Thomas	Directeur de Recherche, ONERA, Paris	Rapporteur
S. Bottin-Rousseau	Maître de Conférences HDR, INSP, Paris	Rapporteur
D. Daloz	Professeur, Université de Lorraine, Nancy	Examineur
M. Rappaz	Professeur émérite, EPFL, Lausanne	Invité

*A mon père,
à Greg,
deux grands hommes partis bien trop tôt.*

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des Figures	v
Avant-propos	ix
Introduction	1
I Notions sur l'origine des grains	
lors de la solidification	3
1 Introduction	3
2 Notions de germination à partir d'un liquide	5
2.1 Forces motrices et grandeurs physiques	5
2.2 Germination homogène	9
2.3 Germination hétérogène	11
2.4 Remarques finales	12
3 Inoculation des métaux et alliages	13
3.1 Modes d'inoculation	13
3.2 Choix des inoculants	14
3.3 Mécanisme de germination athermale	16
4 Influence de la structure du liquide	17
4.1 L'ordre icosaédrique à courte distance	17
4.2 Mécanisme de germination assistée par clusters icosaédriques quasi-cristallins	18
5 Fragmentation du solide dendritique	19
5.1 Facteurs affectant la fragmentation	20
5.2 Observations et quantifications expérimentales	20
6 Synthèse	21
II Techniques et Méthodes	23
1 Introduction	23
2 Les alliages base-TiAl	24
3 Techniques d'élaboration	25
3.1 Elaboration en creuset froid	25
3.2 Trempe en cours de solidification dirigée	26
3.3 Expérience de chute de goutte	28
4 Techniques de caractérisation	29
4.1 Microscopies	29
4.2 Analyses structurales	29
4.3 Analyses chimiques	30
4.4 Analyse thermique et calorimétrie différentielle	31
5 Calcul thermodynamique	31
5.1 La méthode CalPhaD	31
5.2 Résultats issues des calculs thermodynamiques	33
III Affinement des microstructures de solidification	35
1 Introduction	35
2 Fragmentation du squelette dendritique	36

2.1	Solidification de l'alliage Ti-(46-48)Al-2Cr-2Nb en conditions industrielles	36
2.2	Influence de la réaction péritectique	37
2.3	Influence de la convection	39
3	Affinement par précipitation secondaire	44
3.1	Affinement des alliages TiAl par (faible) ajout de bore	44
3.2	Influence du chemin de solidification	45
3.3	Mécanisme d'affinement	46
4	Inoculation isomorphe	49
4.1	Développement des inoculants isomorphes	49
4.2	Preuve de concept	50
4.3	Mécanisme de l'inoculation isomorphe à partir de poudres cryobroyées	52
5	Influence des éléments trace sur la germination et la croissance d'alliages CFC en solidification rapide	56
5.1	Microstructures obtenues en solidification rapide	56
5.2	Germination "divorcée" et germination/croissance de grains maclés	58
5.3	Directions de croissance	60
6	Conclusions	61
IV	Autres travaux de recherche	63
1	Introduction	63
2	Equilibres entre phases et chemins de transformation complexes	63
3	Formation des microstructures lors de l'assemblage de matériaux métalliques hétérogènes	66
3.1	Simulation expérimentale des microstructures en soudage par point d'aciers hétérogènes en composition	66
3.2	Formation des microstructures lors du soudage multi-passes	67
4	Conclusions	70
V	Projet de recherche	71
1	Influence de l'ordre à l'état liquide sur la germination et la croissance	71
2	Nouvelles méthodes d'inoculation : application aux alliages intermétalliques	72
3	Equilibres et morphologie des microstructures aux interfaces solide-liquide hétérogènes en composition	73
	Bibliographie	75
A	Curriculum Vitae détaillé	83
1	Curriculum Vitae	83
2	Parcours universitaire	84
3	Formation	84
4	Distinctions	85
5	Activités de recherche	85
B	Activités d'enseignement et responsabilités administratives	87
1	Avant-propos	87
2	Service d'enseignement	88
2.1	Modules d'enseignement	88
2.2	Participation aux enseignements	89
3	Responsabilités pédagogiques, administratives et collectives	89
C	Liste des publications	91
1	Publications avec comité de lecture (Facteur d'impact>1)	91
2	Actes de congrès avec comité de lecture	92
3	Communications	94
3.1	Conférences invitées	94
3.2	Communications orales	95
3.3	Communications par affiches	96

Liste des Figures

I.1	Aubes de turbine en superalliage à base nickel présentant une solidification (a) équiaxe, (b) colonnaire, et (c) monocristalline [1]. (d) Microstructure de solidification d'un alliage d'aluminium pour corroyage possédant une microstructure totalement équiaxe [2].	3
I.2	Structures de grain schématique obtenues après solidification en lingot : (a) zone de peau suivie d'une solidification totalement colonnaire, (b) comme (a) sauf qu'une transition colonnaire-équiaxe a lieu en fin de solidification, (c) structure totalement équiaxe [3].	4
I.3	Représentation schématique de l'évolution de la vitesse de germination en fonction de la température réduite. Adapté de [4].	5
I.4	Courbes $G_m(x)$ montrant la méthode de détermination graphique de la force motrice de transformation à partir d'un liquide de composition x_B^0	6
I.5	Evolution de la fréquence de saut dans un alliage Ti-Al et dans la silice en fonction de la température. Les valeurs de viscosité dépendantes de la températures pour un alliage Ti-46Al-8Nb et la silice proviennent respectivement de [5] et de [6].	7
I.6	Evolution de l'enthalpie libre d'excès contenue dans une interface solide/liquide diffuse. La zone grisée correspond à son intégrale qui est l'énergie interfaciale.	8
I.7	(a) Contributions énergétiques surfacique, volumique et totale en fonction du rayon du germe. La barrière de germination et le rayon critique sont indiqués. (b) Vitesse de germination en fonction de la température dans le cas du fer pur.	10
I.8	(a) Représentation schématique de la germination d'un solide sur un substrat et (b) évolution de la fonction $f(\theta)$ en fonction de l'angle θ	11
I.9	(a) Contributions énergétiques surfacique, volumique et totale en fonction du rayon du germe pour la germination hétérogène (la germination homogène est aussi indiquée). L'encart montre la différence de barrière d'énergie entre homogène et hétérogène. La barrière de germination et le rayon critique sont indiqués. (b) Comparaison de la vitesse de germination homogène et hétérogène en fonction de la température dans le cas du fer pur, pour un angle $\theta = 30^\circ$	12
I.10	(a) Evolution de la hauteur de la calotte hémisphérique stable pour deux surfusions où $\Delta T_1 < \Delta T_2$. (b) Influence de la taille de particule à une surfusion donnée sur la hauteur de la calotte hémisphérique.	17
I.11	Mécanisme de germination proposé par Kurtuldu [7] : (a) ISRO des atomes dans le liquide (atome rouge : Cr, atomes bleus : Al, Zn) ; (b) formation d'un QC icosaédrique dans le liquide ; (c) hétéro-épitaxie de la phase cfc sur les faces du QC, avec des joints de macles entre germes de phase cfc ; (d) croissance de la phase cfc et dissolution du QC par réaction péritectique.	19
I.12	Représentation schématique de la refusion (1) et de la fragmentation (2) de bras dendritiques secondaires [8].	20
II.1	Diagramme de phase Ti-Al calculé à partir de la description de Witusiewicz et coll. [9]. La zone de compositions d'intérêt est grisée.	24
II.2	Schéma du four à induction en creuset froid.	25
II.3	Schéma du dispositif de TSD de l'IJL : (a) Schéma d'ensemble de la machine, (b) partie supérieure de l'appareil.	27

II.4	(a) Représentation schématique du four de solidification dirigée pour les essais en micro- et hyper-gravité. (b) vue du four placé dans l'enceinte et (c) montage complet du dispositif.	27
II.5	Schéma du dispositif de chute de goutte.	28
III.1	Macrostructure de lingots obtenus par coulée centrifuge : (a) faible teneur en aluminium, (b) haute teneur en aluminium.	36
III.2	Macrostructures et détails de la microstructure équiaxe obtenus pour les alliages contenant (a) 43% Al, (b) 46% Al et (c) 47,5% Al. Les lignes pointillées blanches indiquent la position de la TCE.	38
III.3	(a) évolution de la taille de grains équiaxes en fonction de la teneur en aluminium et (b) évolution du nombre de fragments estimés en fonction de la quantité de phase pro-péritectique comparée aux données de [10].	38
III.4	(a) Evolution temporelle d'une triple jonction au dessus de la température du palier péritectique à $t=0$ et $t=1$ (temps normalisé). Retracée à partir de la réf. [11] avec les phases du système Ti-Al; (b) et (c) montrent schématiquement les fractions solides où la réaction péritectique induit de la fragmentation : (b) à des fractions solides élevées, le fragment est contraint par les bras secondaires qui l'entourent alors que dans (c), le fragment peut s'échapper de la zone pâteuse.	40
III.5	(a) Coupe radiale d'échantillons élaborés par solidification dirigées en micro- et hyper-gravité. (b) coupe longitudinale de l'échantillon solidifié à $-20\ g$. Les flèches rouges indiquent les événement de tip-splitting. (c) Simulations par la méthode du champ de phase avec prise en compte de la convection induite par la gravité : 15, 5, 0, -1, -3, -5, -10 et $-20\ g$ de gauche à droite.	41
III.6	Evolution de la microstructure en fonction de l'intensité de la gravité.	42
III.7	(a) Influence du nombre de germes ou fragments déterminés à partir de l'analyse microstructurale sur le déclenchement de la transition colonnaire – équiaxe (TCE) en fonction du niveau de gravité et (b) temps au bout duquel la TCE a été observée en fonction du niveau de gravité.	43
III.8	Microstructures à l'état brut de solidification sur lingots observées en MO avec lumière polarisée sur des alliages (a) Ti-45Al et (b) Ti-45Al-0,5B.	44
III.9	Aperçu des microstructures issues de solidification dirigée, observées en images MEB-BSE sur coupe longitudinale pour 3 alliages : (a) Ti-45Al-8Nb, (b) Ti-43Al-8Nb-0,2C-0,2B et (c) Ti-43Al-5Nb-0,2C-0,2B.	46
III.10	Images BSE, Cartes de qualité des clichés EBSD avec les joints de grains indiquant la désorientation entre grains suivant le code couleur donné sur les graphiques des angles de désorientation, pour les trois alliages étudiés.	47
III.11	(a) Microstructure observées en début de formation de la phase α . Les borures ont la forme de rubans autour desquels la phase α se forme. (b) et (c) Clichés de Kikuchi du borure métastable (Ti,Nb)B.	47
III.12	Surfaces de liquidus des systèmes (a) Ti-Al-Nb et (b) Ti-Al-Ta; les points rouges indiquent les alliages étudiés. Evolution avec la température (c) des coefficients de diffusion dans la phase β de quelques éléments d'alliages réfractaires courants pour les alliages TiAl, et (d) de la masse volumiques et de l'écart paramétrique pour les alliages Ti-Al-Nb et Ti-Al-Ta dont les compositions sont données dans le texte.	50
III.13	Microstructures obtenues pour (a) l'alliage de référence sans inoculant et les alliages inoculés avec des poudres cryo-broyés pendant (b) 3h, (c) 9h et (d) 11h. Chaque grain est détourné manuellement et colorisé par le logiciel d'analyse d'image.	51
III.14	Influence (a) de la taille médiane des particules et (b) du nombre totale de particules introduites sur la taille de grain équiaxe.	51

III.15	Résultats de l'analyse TKD sur les poudres Ti-Nb-Al broyées 3h et 9h. La première ligne montre les images FSE (Forward Scattering Electrons) de la zone analysée. La seconde ligne montre la cartographie d'orientation et la troisième la cartographie de grains. La quatrième ligne montre les désorientations intragranulaires et la dernière ligne présente les dislocations géométriquement nécessaires (GND).	53
III.16	Microstructures des poudres après traitement (a) 3h et (b) 9h de broyage. (c) Evolution de la taille de grain en fonction de la tailles des particules pour les différents traitements. (d) Evolution de la taille de grain adimensionnée en fonction de la racine du nombre de Fourier.	53
III.17	(a) Evolution du nombre de grains formés par particule présente dans le liquide en fonction du nombre de particules introduites et (b) densité volumique de grains en fonction de la densité volumique de particules ou grains introduits dans le liquide.	55
III.18	Images MEB-BSE montrant les microstructures de l'alliage Au-20,5Cu-4,5Ag en solidification sans Ir (haut) et avec 100 ppm d'Ir (bas). Les figures de gauche et droite correspondent aux zones colonnaires et équiaxes, respectivement. Les inserts sur chaque image montrent une image à plus fort grandissement.	56
III.19	(a) Carte EBSD en fausses couleurs des échantillons (a) sans Ir, (b) avec 100 ppm d'Ir. Dans (c), les tailles obtenues déduites de (a) et (b) sont tracées en fonction de la distance au substrat de cuivre. Le taux de joints de grains maclés pour l'échantillon avec Ir est indiqué. Les traits pointillés verticaux indiquent la position de la TCE dans l'échantillon (a) en noire et (b) en rouge. La ligne pointillée horizontale correspond au taux de macles prédit par Mackenzie [12].	57
III.20	(a) Carte EBSD en fausses couleurs de 10 grains présentant des joints de grains en relation de maclage entre eux. Chaque figure de pole $\langle 110 \rangle$ dans (c-f) correspond à 5 grains voisins (4 dans (f)) ayant un axe $\langle 110 \rangle$ commun supposé se former à partir de l'axe 5 de l'icosaèdre. Les plans de macle $\{111\}$ sont représentés par les arcs de cercle alors que les directions communes $\langle 110 \rangle$ sont entourées de cercles ou d'ellipses. (b) montre une comparaison entre les directions communes dans (c-f) (carrés bleus) et les axes d'ordre 5 d'un icosaèdre ayant l'orientation la plus proche (pentagones rouges).	59
III.21	(a) Carte EBSD en fausse couleurs de la structure de grains riche en or et des particules/dendrites riches en cuivre. Les joints de grains en relation de maclage sont représentés par des lignes blanches. (b) Détail d'un grain d'or contenant des précipités de cuivre et (c) figure de pole associée. (d) et (e) montrent des dendrites de cuivre avec leur figures de pole $\langle 110 \rangle$ en relation de quasi-maclage et de maclage, respectivement.	59
III.22	Figures de pole inverse des grains de la zone colonnaire pour les échantillons (a) sans Ir, et (b) avec Ir, par rapport à la direction du gradient thermique.	60
IV.1	Diagramme d'équilibre binaire Al-Ta (a) décrit par Du et Schmid-Fetzer [13] et (b) après notre ré-évaluation.	64
IV.2	Evolution de la teneur en aluminium et en oxygène en fonction de la fraction de solide cumulée : (a) Ti-39,4Al-1,5O et (b) Ti-47,4Al-1,5O.	65
IV.3	Comparaison des microstructures obtenues à partir de l'expérience ((a) et (c)) et en soudage par point ((b) et (d)); HM : acier haut-manganèse, ULA : acier faiblement allié.	67
IV.4	Cartographies EBSD obtenues à partir des coupes transverses réalisées sur la maquette étagée.	69
IV.5	Evolution de la densité de grains dans la zone fondue et dans le métal de base pour la maquette étagée dans le cas des coupes longitudinales pour les cordons 1, 2, 3, 4 et 5 passes.	69
IV.6	Evolution du degré de texturation en fonction de la distance par rapport à l'interface ZAT/ZF des cordons 1, 3 passes et 5 passes sur les coupes L. Les pointillés représentent les positions moyennes des interfaces entre les passes du cordon 5 passes.	69

Avant-propos

Le passage de l'habilitation à diriger des recherches est une étape importante dans la carrière d'un chercheur. Je tiens ici à remercier chaleureusement les personnes qui m'ont accompagné à travers cette épreuve, au sens académique du terme.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont accepté de rapporter ce travail : Markus Rettenmayr, Sabine Bottin-Rousseau et Marc Thomas. Je remercie également Michel Rappaz qui malgré son statut de jeune retraité m'a fait l'amitié de faire parti de ce jury. Votre relecture attentive du manuscrit et la qualité de vos questions ont permis d'apporter un nouvel éclairage sur mon travail. Je suis également très reconnaissant à Sabine Denis, directeur du département de Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie du laboratoire d'avoir accepté de faire parti de ce jury et de l'avoir présidé. Last but not least, je remercie du fond du cœur Dominique Daloz qui, outre avoir accepté d'être mon parrain pour ce diplôme d'habilitation, me fait l'honneur de son amitié et de son soutien indéfectible depuis notre rencontre il y a déjà quinze ans. A tous, je suis très fier et heureux que vous ayez fait parti de ce jury.

Les travaux qui sont présentés dans ce manuscrit ont été réalisés, par ordre chronologique, au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, au laboratoire ACCESS, au Laboratoire d'Etude des Textures et Anisotropie des Matériaux et à l'Institut Jean Lamour. Je remercie Messieurs Jean-Marie Dubois, Pierre Archambault, Robert Guntlin, Alain Hazotte, Eric Gaffet et Thierry Belmonte de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je suis tombé dans le chaudron grâce à (ou à cause de, c'est selon !) Gérard Lesoult que je remercie pour avoir inoculé en moi ce qui est le socle de manuscrit, d'abord en tant qu'enseignant puis en tant que responsable d'équipe. J'adresse également mes remerciements à Hervé Combeau pour m'avoir accueilli depuis 2011 dans son équipe.

Si le métier d'enseignant-chercheur reste un plaisir à mes yeux malgré les charges administratives croissantes auxquelles nous sommes contraints (et forcés !) de faire face, c'est grâce aux interactions et discussions scientifiques avec les nombreux collègues et amis. Je remercie, par ordre alphabétique Benoît Appolaire, Guillaume Boussinot, Emmanuel Bouzy, Dominique Daloz, Philippe Jarry, Julian Ledieu, Bernard Rouat, Michel Rappaz,

Ulrike Hecht, Alexandre Viardin et Miha Založnik. J'adresse également mes remerciements au personnel administratif dont les efforts pour nous faciliter le quotidien dans la bonne humeur sont toujours appréciés, je remercie en particulier Géraldine Georges, Catherine Ausburger et Martine Tailleur.

Le travail qui va être présenté ici est en parti celui des stagiaires, doctorants et post-doctorants avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer : Nazim Abdedou, Djaafar Aboudi, Thomas Billotte, Léa Deillon, Marielle Escot, Marvin Gennesson, Jacob Kennedy, Yuze Li, Raphaël Marin, Suresh Pillai, Félix Royer, Ilia Ushakov, Anne-Sophie Vaillant, Nicole Reilly.

Je remercie également toute ma famille et en premier lieu ma mère, mon frère et ma sœur ; ainsi que mes amis Fabien, Olivier, et la team Run&Beer. Tous ces bons moments font le sel de la vie.

Valentine, merci d'être là, tout simplement. Ton amour, ta patience et ton soutien, en particulier pendant la préparation de cette HDR où il a fallu me supporter, ont été primordiaux. Je n'ai pas vu passé ces 15 ans de voyage avec toi et j'ai hate de continuer notre chemin. Avec toi, la vie est facile et belle. Je t'aime. Enfin, aucun des faits saillant présentés dans ce manuscrit n'arrivent à la cheville de Elora et Célestin qui resteront, quoique l'avenir me réserve, ma plus grande fierté et ma plus belle réussite : vous êtes formidables ! Je vous aime.

Introduction

L'ensemble de mes activités de recherche est dédié à la compréhension des phénomènes lors de transformations de phase liquide – solide, plus couramment appelées solidification, dans les alliages métalliques et à l'échelle de la microstructure avec une approche essentiellement expérimentale.

J'ai choisi de centrer ce manuscrit autour de la thématique de l'affinement des microstructures de solidification, quitte à ne présenter que partiellement mon activité de recherche. Ce choix est à la fois historique et prospectif, puisque c'est sur cette thématique que je me suis engagé dans la recherche au cours de mon D.E.A. en 2004 et que des avancées récentes ont motivé ma poursuite de recherche sur ces sujets.

Depuis sa création par Gérard Lesoult que je me permets de citer, l'équipe de recherche "Solidification" à laquelle je suis rattaché a "pour objectif de développer, dans le domaine de la solidification des alliages, une recherche orientée et fondamentale, deux qualificatifs qui ne sont pas antinomiques. Il s'agit d'une recherche orientée grâce au développement de relations nombreuses, solides et pérennes avec des partenaires industriels qui permettent de rester informé des tendances lourdes en termes de demande de performances et de qualité des produits métallurgiques." Cette conception de la recherche, à la fois appliquée mais exigeante, constitue le socle des travaux qui vont être présentés.

J'ai été recruté en tant que maître de conférences en Septembre 2011 à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux ; l'enseignement constitue une part importante de mes activités qui ne sera pas abordé dans ce texte. Un curriculum vitae contenant le détail de mes activités d'encadrement, d'enseignement et des responsabilités est donné en annexe de ce document, ainsi que la liste complète de mes publications.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres.

Dans un premier chapitre, les phénomènes de base permettant d'appréhender l'origine des grains lors de la solidification seront abordés. Loin d'être exhaustif, ce chapitre a pour but de présenter mon approche sur cette thématique.

Le second chapitre présente les techniques utilisées pour élaborer et caractériser les matériaux d'étude. Ce chapitre court montrera de quelle

manière les conditions locales de solidification sont contrôlées expérimentalement et présentera les outils pertinents pour caractériser les microstructures.

Le troisième chapitre constitue le cœur de ce manuscrit et présente les principaux résultats obtenus sur le thème de l'affinement des microstructures. Quatre études seront présentées et aborderont différents mécanismes permettant de diminuer la taille de grain lors de la solidification dans des alliages métalliques.

Le quatrième chapitre donne un aperçu succinct de mes autres activités de recherche liées à la solidification ; les équilibres entre phases et chemins de transformation complexes et la formation des microstructures lors de l'assemblage de matériaux métalliques hétérogènes.

Enfin, un dernier chapitre présentera mon projet de recherche.

Notions sur l'origine des grains lors de la solidification

1 Introduction

La première étape lors d'une transition de phase est la formation d'agrégats de la nouvelle phase à l'échelle atomique. Ce phénomène appelé germination est crucial dans de nombreuses disciplines scientifiques allant de l'astrophysique à la biologie. C'est également un phénomène de premier ordre en métallurgie pour la compréhension de la formation des microstructures : la taille et la forme des grains dans les métaux et leurs alliages déterminent leur performance dans les applications structurales et fonctionnelles.

Dans le domaine de la solidification en particulier, il est courant d'inhiber ou de promouvoir la germination pour obtenir la microstructure souhaitée. Une solidification dirigée permet d'obtenir des grains colonnaires dont les joints de grain sont parallèles à la direction de sollicitation ou un mono-cristal, et permet d'augmenter la résistance au fluage à haute température comme par exemple dans les aubes de turbine (Figure I.1). D'un autre côté, pour des applications structurales à température ambiante des grains équiaxes fins sont généralement souhaités car ils permettent d'aug-

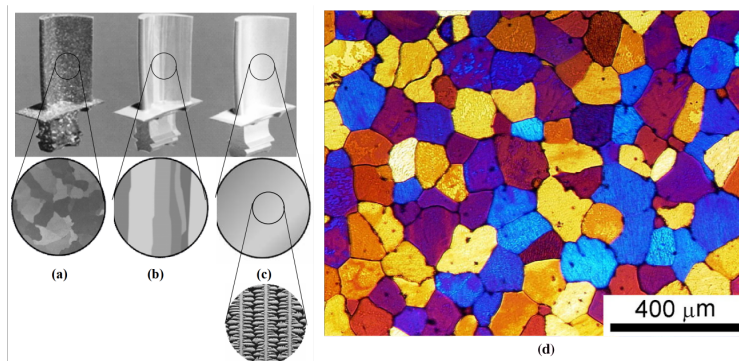


FIGURE I.1 – Aubes de turbine en superalliage à base nickel présentant une solidification (a) équiaxe, (b) colonnaire, et (c) monocristalline [1]. (d) Microstructure de solidification d'un alliage d'aluminium pour corroyage possédant une microstructure totalement équiaxe [2].

menter la résistance mécanique et la ténacité. La plupart des produits métalliques sont issus d'un procédé de solidification (fonderie, coulée continue ou en lingot) et même s'ils subissent des traitements thermo-mécaniques ultérieurs, leur microstructure finale est fortement affectée par la microstructure de solidification.

La figure I.2 schématise les différentes structures de grain qu'il est possible d'obtenir lors de la coulée d'un alliage en lingot. Une zone de peau à la taille de grain très fine est habituellement observée aux parois du moule sur lesquelles le solide a germé. Le solide croissant suivant des directions cristallographiques particulières ($\{100\}$ pour les structures cubiques) parallèlement au gradient thermique, seuls les grains les mieux orientés survivent et croissent pour donner une structure de grain colonnaire. Si les dendrites colonnaires se fragmentent ou si les conditions de germination sont favorables, une transition colonnaire-équiaxe (TCE) est observée. En fonction des propriétés souhaitées pour un alliage donné, il est important de contrôler la formation des grains, et donc de comprendre les phénomènes à leur origine.

Les principes de base associés à la germination seront présentés dans la section 2. L'application de ces concepts au procédé d'inoculation sera présentée en section 3. La section 4 introduira comment une modification des propriétés du liquide peut impacter la germination. La fragmentation des dendrites colonnaires, qui est l'autre source principale de grains lors de la solidification, sera présentée dans la section 5. Ce chapitre s'achèvera par une synthèse mettant en avant les principaux défis scientifiques sur cette thématique.

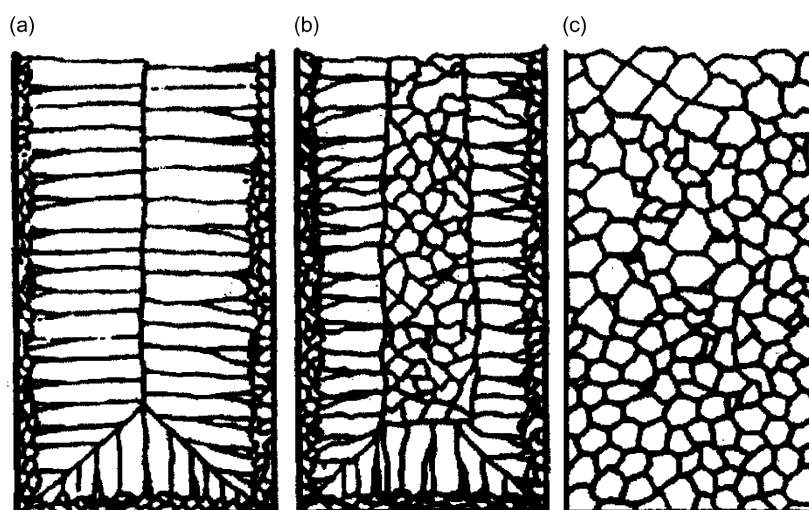


FIGURE I.2 – Structures de grain schématique obtenues après solidification en lingot : (a) zone de peau suivie d'une solidification totalement colonnaire, (b) comme (a) sauf qu'une transition colonnaire-équiaxe a lieu en fin de solidification, (c) structure totalement équiaxe [3].

2 Notions de germination à partir d'un liquide

Lors de la solidification le phénomène de germination peut, en théorie et d'un point de vue thermodynamique, se produire entre la température de fusion ou de liquidus (T_f ou T_ℓ), et la température de transition vitreuse (T_g) en-dessous de laquelle le solide formé sera amorphe. En pratique, il est nécessaire de prendre en compte d'autres effets cinétiques et phénoménologiques que la thermodynamique. La figure I.3 montre schématiquement l'évolution de la vitesse de germination en fonction de la température réduite T/T_ℓ . La vitesse de germination est quasi-nulle jusqu'à $\approx 0,9T_\ell$ pour atteindre un maximum avant de décroître jusqu'à T_g . Pour expliquer cette évolution, cette section va poser les bases de la théorie classique de la germination ("Classical Nucleation Theory", CNT). La CNT, bien qu'imparfaite par l'approche simplifiée des propriétés microscopiques (atomiques) des clusters de la phase qui se forme, est une théorie robuste et relativement facile à manipuler en plus d'être capable de traiter un panel assez large de phénomènes de germination en particulier dans le domaine de la solidification.

2.1 Forces motrices et grandeurs physiques

Ce court paragraphe présente les trois principales contributions aux phénomènes de germination à partir d'un liquide permettant d'appréhender la théorie classique de la germination appliquée à la solidification.

2.1.1 Force motrice thermodynamique

La première condition pour qu'une phase solide se forme est qu'elle doit être stable. A une température donnée, la condition de stabilité pour que le solide se forme peut être exprimée à partir des enthalpies libres et est donnée par la condition de Gibbs-Duhem :

$$G_m^s - G_m^\ell = \Delta G_m^{\ell \rightarrow s} < 0 \quad (\text{I.1})$$

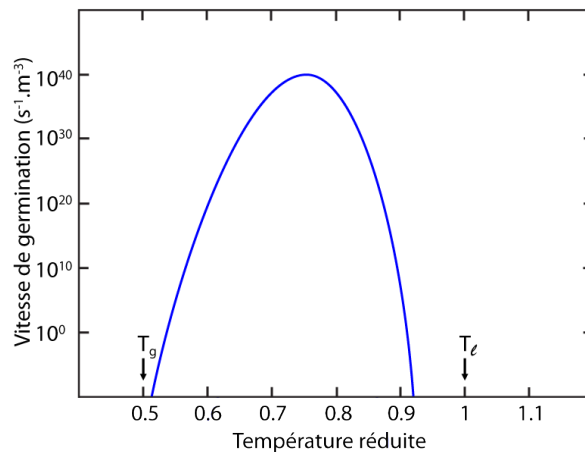


FIGURE I.3 – Représentation schématisée de l'évolution de la vitesse de germination en fonction de la température réduite. Adapté de [4].

où $\Delta G_m^{\ell \rightarrow s}$ représente la force motrice de transformation de phase liquide \rightarrow solide. Pour des alliages dilués, à des surfusions modérées pour lesquelles l'évolution de l'enthalpie des phases peut être considérée comme linéaire, cette force motrice peut-être exprimée à partir de données plus faciles à obtenir expérimentalement [14] :

$$\Delta G_m^{\ell \rightarrow s} \approx -\Delta H_f \frac{\Delta T}{T_\ell} \quad (\text{I.2})$$

où $\Delta T = T_\ell - T$ est la surfusion et $\Delta H_f = H^\ell - H^s$ est l'enthalpie de fusion molaire. Avec l'avènement du calcul thermodynamique et l'accès relativement aisé aux enthalpies libres des différentes phases, il est aujourd'hui plus simple de calculer les forces motrices de solidification. La Figure I.4 montre comment est déterminée cette force motrice à partir d'une construction graphique de Baker et Cahn [15]. Dans un système binaire A-B, l'enthalpie libre d'un liquide de composition x_B° peut être exprimée à partir des potentiels chimiques :

$$G_m^\ell = (1 - x_B^\circ)\mu_A^\ell + x_B^\circ\mu_B^\ell \quad (\text{I.3})$$

Cette équation est celle de la tangente à la courbe d'enthalpie libre du liquide à la composition x_B° sur la Figure I.4. La même équation peut-être écrite pour la phase solide pour une composition arbitraire x_B :

$$G_m^s = (1 - x_B)\mu_A^s + x_B\mu_B^s \quad (\text{I.4})$$

La force motrice de formation d'un solide de composition d'équilibre x_B^s à partir d'un liquide de composition x_B° peut être obtenue en soustrayant l'éq. I.3 à l'éq. I.4 pour une composition x_B^s :

$$\Delta G_m^{\ell \rightarrow s} = G_m^s - G_m^\ell = (1 - x_B^s)\Delta\mu_A + x_B^s\Delta\mu_B \quad (\text{I.5})$$

où $\Delta\mu = \mu^s - \mu^\ell$ pour A et B. Cette force motrice correspond à la ligne pointillée rouge sur la Figure I.4.

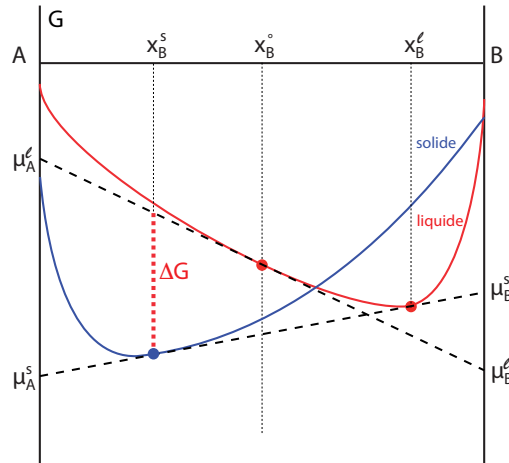


FIGURE I.4 – Courbes $G_m(x)$ montrant la méthode de détermination graphique de la force motrice de transformation à partir d'un liquide de composition x_B° .

2.1.2 Mobilité et cinétique d'attachement

Afin de s'agglomérer en clusters solides cristallisés, les atomes ont besoin (i) de s'incorporer à la phase solide en adoptant cette nouvelle configuration atomique, et (ii) de se déplacer dans la phase liquide jusqu'à l'embryon de phase solide. Ces deux conditions sont nécessaires, en particulier dans le cas des alliages. En considérant une croissance normale, c'est-à-dire une interface solide-liquide rugueuse où les atomes du liquide peuvent s'attacher à n'importe quelle atome du liquide sans sites préférentiels, les conditions (i) et (ii) peuvent être exprimées par une fréquence de saut liquide \rightarrow solide, notée ν^* [16] :

$$\nu^* = \nu_o^\ell \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{k_B T}\right) \quad (\text{I.6})$$

où ν_o^ℓ est la fréquence de vibration des atomes liquides, et le terme exponentiel représente la probabilité pour un atome liquide d'être dans un état excité caractérisé par un excès d'énergie ΔG^+ . De façon plus pragmatique, cette fréquence d'attachement des atomes liquides à l'interface solide/liquide peut être exprimée à partir des propriétés du liquide, comme la viscosité dynamique η ou le coefficient de diffusion D_ℓ qui sont reliés par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_\ell = \frac{RT}{6\pi\eta r_m N_A} \quad (\text{I.7})$$

où r_m est le rayon ionique de l'atome [17] et N_A est la constante d'Avogadro. La fréquence de saut peut s'écrire ¹ :

$$\nu^* = \frac{RT}{3\pi r_m N_A a^2 \eta} \approx 2 \frac{D_\ell}{a^2} \quad (\text{I.8})$$

où a est une distance atomique de saut liquide/solide dont l'ordre de grandeur est le nanomètre. La figure I.5 montre l'évolution de la fréquence de saut avec la température pour un alliage métallique dont la structure de solidification est un solide cristallisé, et la silice dont la structure de solidification est habituellement amorphe.

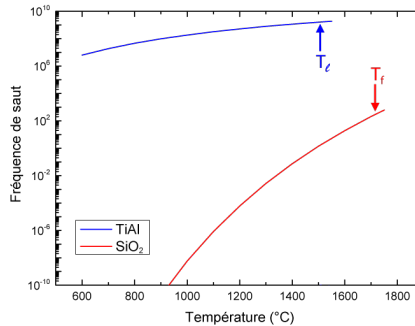


FIGURE I.5 – Evolution de la fréquence de saut dans un alliage Ti-Al et dans la silice en fonction de la température. Les valeurs de viscosité dépendantes de la températures pour un alliage Ti-46Al-8Nb et la silice proviennent respectivement de [5] et de [6].

1. Lesoult obtient cette expression à partir des densités de flux interfaciaux où il relie le concept d'agitation moléculaire à celui de viscosité [16].

2.1.3 Energie interfaciale

L'énergie interfaciale γ est responsable des phénomènes de capillarité qui ont une grande importance dans la formation des microstructures de solidification. Le traitement réalisé ici est réduit à la compréhension de ce qu'est l'énergie interfaciale et de son influence sur les phénomènes inhérents à la théorie classique de la germination.

Considérons un alliage A-B, une phase liquide et une phase solide en contact, toutes deux homogènes et à l'équilibre thermodynamique à une température donnée. En reprenant la Figure I.4, la condition d'égalité du potentiel chimique de part et d'autre de l'interface est $\mu_i^s = \mu_i^\ell$ avec $i = A, B$. L'interface est définie comme la zone entre ces deux phases où les atomes ne possèdent ni la configuration, ni la composition et donc ni l'énergie de ceux situés dans les phases liquides et solides. En considérant une continuité entre les deux phases à travers cette interface, la composition à travers l'interface va évoluer entre x_B^s et x_B^ℓ sur une distance z représentant l'épaisseur de l'interface : les atomes possèdent un excès d'énergie afin d'accommoder les changements structuraux par rapport aux deux phases homogènes, comme illustrés sur la Figure I.6. Dans leur traitement de l'enthalpie libre des systèmes non-uniformes, Cahn et Hilliard ont formulé l'énergie interfaciale d'une interface plane à partir de la variation d'enthalpie libre à travers l'interface [18] :

$$\gamma_{s/\ell} = \frac{2}{V_m} \int_{x_B^s}^{x_B^\ell} \kappa (\Delta G_m(x_B))^{1/2} dx_B \quad (\text{I.9})$$

où κ est un terme qui permet de prendre en compte la symétrie du cristal (et d'introduire l'anisotropie) et $\Delta G_m(x_B)$ correspond à la variation d'enthalpie libre induite par le gradient de soluté à travers l'interface. Bien qu'ayant implicitement introduit une épaisseur d'interface dans leur formulation, il est intéressant de noter que l'expression obtenue par les auteurs n'en dépend pas directement.

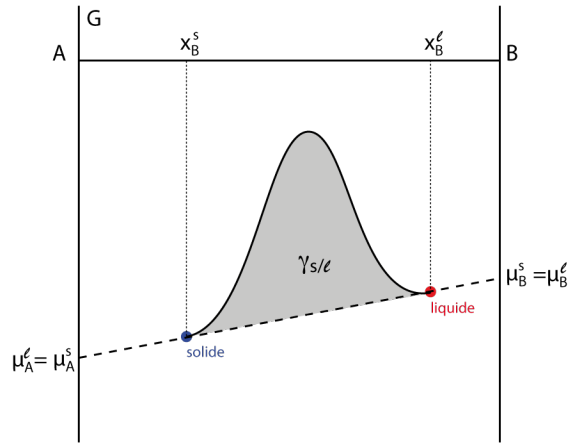


FIGURE I.6 – Evolution de l'enthalpie libre d'excès contenue dans une interface solide/liquide diffuse. La zone grisée correspond à son intégrale qui est l'énergie interfaciale.

Le gradient de composition trans-interface n'induisant pas de contribution entropique [18], la variation d'enthalpie libre peut être attribuée au terme enthalpique qui correspond à l'énergie interne lorsque la pression est constante. L'énergie interne inclue l'énergie associée à la vibration des atomes (qui dépend de la température) et l'énergie associée à la liaison inter-atomique. L'énergie interfaciale peut donc être décrite comme étant l'excès d'énergie créée pour compenser la différence d'énergie de cohésion dans l'interface entre les deux phases en équilibre [19, 20]. Cette approche, bien que simpliste permet qualitativement de comprendre différents effets :

- pour un matériau donné nous aurons $\gamma_{s/v} > \gamma_{\ell/v} > \gamma_{s/\ell}$, où les indices s , ℓ et v font référence à l'état solide, liquide et vapeur, respectivement,
- lors de transformations à l'état solide : $\gamma_{inc} > \gamma_{coh}$, où les indices inc et coh font références à des interfaces entre précipités incohérents et cohérents, respectivement,
- lors de la solidification en particulier pour des métaux ayant une structure cubiques compacte : la direction de croissance est imposée par les directions à faibles indices qui minimisent la création d'énergie interfaciale, c'est à dire les directions $\langle 100 \rangle$.

Dans l'approche de la CNT qu'il a été choisie d'explicitier, l'interface solide / liquide est considérée comme abrupte, c'est-à-dire ayant une épaisseur nulle. L'énergie interfaciale est considérée comme isotrope : elle ne dépend pas de l'orientation cristalline du solide. Elle prendra une valeur unique $\gamma_{s/\ell}$ dans la suite de ce chapitre.

2.2 Germination homogène

Dans le concept de germination homogène, il est supposé que les embryons de phase solide se forment spontanément à partir d'un liquide structuralement homogène. Pour simplifier le problème, l'embryon solide est considéré comme sphérique, de rayon r , et toutes les phases sont homogènes et décrites par leur enthalpie libre G . L'interface entre solide et liquide est considérée comme une interface abrupte dont l'énergie interfaciale est donnée par $\gamma_{s/\ell}$. La différence d'énergie entre un système liquide et le même système contenant un germe solide de rayon r est donnée par :

$$\Delta G = V_s \Delta G_V + A_s \gamma_{s/\ell} \quad (\text{I.10})$$

où V_s et A_s sont le volume et l'aire de la sphère de rayon r , et $\Delta G_V = \Delta G^{\ell \rightarrow s} / V_m$ est la force motrice thermodynamique volumique et V_m est le volume molaire. Si le solide est stable thermodynamiquement, le terme volumique est toujours négatif et contribue à abaisser l'énergie globale du système. Le terme surfacique est toujours positif et s'oppose à la transformation. En combinant les éq. I.2 et I.10, et en remplaçant V_s et A_s par leurs expressions, il vient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta H_f \Delta T}{V_m T_\ell} + 4\pi r^2 \gamma_{s/\ell} \quad (\text{I.11})$$

La Figure I.7(a) présente l'évolution des contributions volumique, surfacique et totale en fonction du rayon du germe dans le cas du fer pur. La courbe $\Delta G(r)$ présente un maximum appelé barrière de germination, noté ΔG^* et constitue l'énergie à fournir pour produire un germe possédant un rayon critique, noté r^* . Un germe sera énergétiquement favorable si $r > r^*$ et pourra croître alors qu'un germe de taille $r < r^*$ va refondre. La valeur du rayon critique est obtenue en dérivant l'éq. I.11 en $r = r^*$:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{s/\ell}}{\Delta G_V} = \frac{2V_m\gamma_{s/\ell}}{\Delta H_f} \frac{T_\ell}{\Delta T} \quad (\text{I.12})$$

et la valeur de la barrière de germination est obtenue en substituant l'expression de r^* dans l'éq. I.11 :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{s/\ell}^3}{\Delta G_V^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{s/\ell}^3 V_m^2}{\Delta H_f^2} \left(\frac{T_\ell}{\Delta T} \right)^2 \quad (\text{I.13})$$

Ces équations nous permettent de déterminer la taille du germe critique à une surfusion donnée. Une donnée plus importante encore est la quantité de germe formée au cours du temps. Cette vitesse de germination, notée I , peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$I = n_v \cdot n_a \cdot \nu^* \quad (\text{I.14})$$

où n_v est le nombre de germes critiques par unité de volume, $n_a = 4\pi(r^*/a)^2$ est le nombre d'atomes autour d'un germe critique, et ν^* est la fréquence de saut atomique liquide \rightarrow solide. n_v peut être écrit :

$$n_v = n_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (\text{I.15})$$

où n_o est le nombre totale d'atomes dans le volume de liquide. La vitesse de germination devient :

$$I = 8\pi n_o \frac{D_\ell r^{*2}}{a^4} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = I_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (\text{I.16})$$

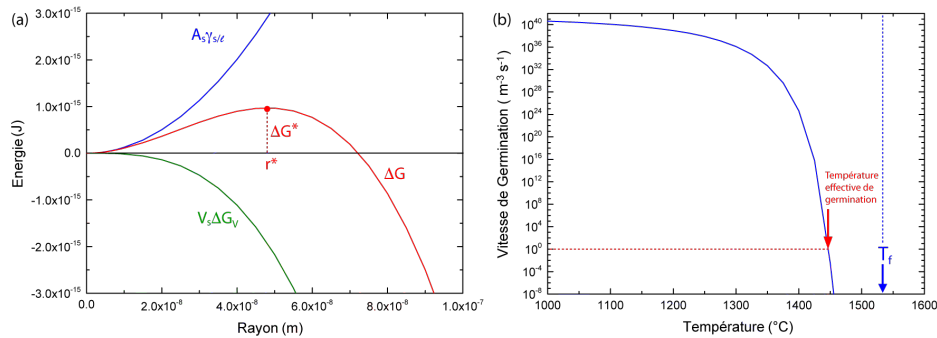


FIGURE I.7 – (a) Contributions énergétiques surfacique, volumique et totale en fonction du rayon du germe. La barrière de germination et le rayon critique sont indiqués. (b) Vitesse de germination en fonction de la température dans le cas du fer pur.

Le terme pré-exponentiel I_o varie habituellement peu avec la température, et vaut de l'ordre de $10^{42} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. La figure I.7(b) montre l'évolution de la vitesse de germination en fonction de la température dans le cas du fer pur. Un critère de température à laquelle la germination homogène peut se produire correspond habituellement à une vitesse de germination de 1 germe par cm^3 par s, soit $10^6 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. La figure I.7(b) montre que dans l'exemple choisi, la germination aurait lieu pour une surfusion de $\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Or dans la plupart des procédés de solidification les surfusions de germination observées sont typiquement de l'ordre du degré, cette différence peut être expliquée par la germination hétérogène qui va être développée dans le paragraphe suivant.

2.3 Germination hétérogène

La germination hétérogène favorise l'apparition de germes critiques à des surfusions beaucoup plus faibles que celles présentées dans le paragraphe précédent. En considérant que le germe apparaît sur un substrat (paroi de moule ou inclusions), son volume n'est plus celui d'une sphère mais d'une calotte sphérique comme illustré sur la Figure I.8(a). Avec cette configuration, le bilan d'énergie donné dans l'éq. I.10 devient :

$$\Delta G = V_s \Delta G_V + A_{s\ell} \gamma_{s/\ell} + A_{ms} (\gamma_{m/s} - \gamma_{m/\ell}) \quad (\text{I.17})$$

où V_s est le volume de la calotte, $A_{s\ell}$ est l'aire de la surface entre solide et liquide, et A_{ms} est l'aire du substrat sur laquelle le solide remplace le liquide. Après un calcul trigonométrique, cette énergie devient :

$$\Delta G = (V_s \Delta G_V + A_s \gamma_{s/\ell}) f(\theta) \quad (\text{I.18})$$

où $f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$, $f(\theta) \in [0, 1]$ dont l'évolution est présentée sur la figure I.8(b). Ce résultat signifie que la forme est identique à la germination homogène au facteur $f(\theta)$ près : le rayon critique est le même et la barrière de germination est diminuée d'un facteur $f(\theta)$. Si l'on considère un angle $\theta = 30^\circ$ ($f(\theta) = 0,013$), la barrière de germination est diminuée quasiment d'un facteur 100, comme cela est illustré sur la figure I.9(a).

En ce qui concerne la vitesse de germination, elle s'écrit toujours sous la forme de l'éq. I.14, mais le terme n_o est remplacé par le nombre de sites

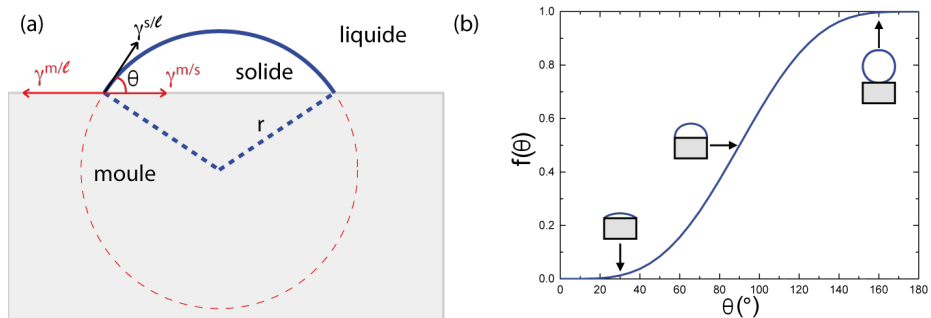


FIGURE I.8 – (a) Représentation schématique de la germination d'un solide sur un substrat et (b) évolution de la fonction $f(\theta)$ en fonction de l'angle θ .

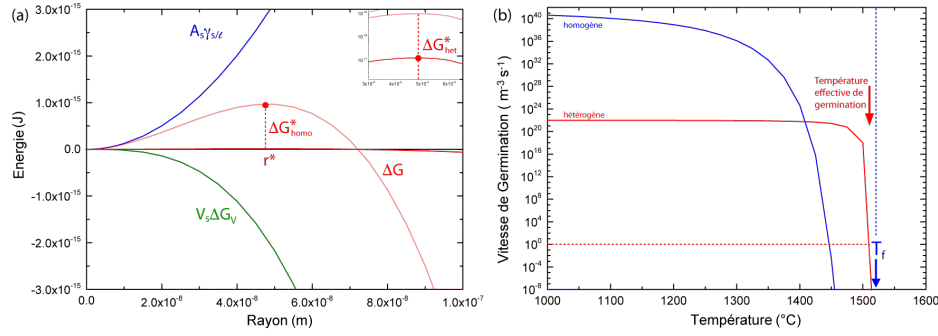


FIGURE I.9 – (a) Contributions énergétiques surfacique, volumique et totale en fonction du rayon du germe pour la germination hétérogène (la germination homogène est aussi indiquée). L'encart montre la différence de barrière d'énergie entre homogène et hétérogène. La barrière de germination et le rayon critique sont indiqués. (b) Comparaison de la vitesse de germination homogène et hétérogène en fonction de la température dans le cas du fer pur, pour un angle $\theta = 30^\circ$.

de germination actifs que nous noterons n_{act} . n_{act} peut correspondre à la densité d'inclusions dans le liquide (m^{-3}) ou à une densité de sites sur la paroi du moule (m^{-2}). Le germe hétérogène étant une calotte sphérique, le nombre d'atomes du liquide entourant le germe devient :

$$n_a = 4\pi \left(\frac{r^*}{a} \right)^2 \frac{h}{2r^*} \quad (I.19)$$

où h est la hauteur de la calotte sphérique définie par $h/r = 1 - \cos\theta$. L'expression de la vitesse de germination devient :

$$I = 8\pi n_{act} \frac{D_l r^{*2}}{a^4} \frac{h}{2r^*} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T} f(\theta)\right) = I_o^{het} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T} f(\theta)\right) \quad (I.20)$$

Dans le cas de la germination hétérogène, le terme pré-exponentiel est de l'ordre de $10^{22} m^{-3}.s^{-1}$, ce qui est beaucoup plus faible que dans le cas de la germination homogène. Un élément peu-être encore plus important est la modification du terme exponentiel par $f(\theta)$ quand l'angle θ est petit. La figure I.9(b) montre l'évolution de la vitesse de germination hétérogène comparée à celle présentée sur la Figure I.7(b), pour un angle $\theta = 30^\circ$. La Figure I.9(b) montre que les surfusions atteintes avant l'apparition d'un nombre significatif de germes, de l'ordre du degré, sont cohérentes avec les faibles valeurs de surfusion habituellement observées expérimentalement.

2.4 Remarques finales

La connaissance des phénomènes se déroulant pendant l'étape de germination est importante à plus d'un titre. Outre la compréhension de la microstructure obtenue à l'issue de la solidification, la capacité à prédire l'évolution de ce phénomène *a priori* stochastique peut permettre d'appréhender des grandeurs cinétiques supplémentaires. En particulier, le temps nécessaire à la germination (t_g) peut être déterminé à partir des grandeurs

décrites précédemment. Le calcul de t_g à différentes températures sert notamment à construire des diagrammes TTT dans le domaine des verres métalliques afin de déterminer les vitesses de refroidissement critiques. Il existe des approches relativement élaborées pour déterminer t_g [21], mais un ordre de grandeur peut être obtenu simplement en considérant la valeur critique de 1 germe par cm^3 et la vitesse de germination :

$$t_g = \frac{10^6}{I} \quad (\text{I.21})$$

Un paramètre important dans les structures de solidification est la taille de grain. Cette dernière peut également être estimée à partir des relations développées dans les paragraphes précédents. En particulier, aux faibles surfusions (où la germination hétérogène prédomine) et en négligeant l'enthalpie de solidification, la taille de grain d_g est déterminée par la vitesse de croissance du grain v (m.s^{-1}) et la vitesse de germination I [22] :

$$d_g = \left(\frac{v}{I}\right)^{1/4} \quad (\text{I.22})$$

Le contrôle de l'étape de germination peut permettre de contrôler la taille de grain dans le produit solidifié. La germination homogène revêt un caractère aléatoire ce qui rend difficile ce contrôle. Un levier d'action serait de contrôler le nombre de sites de germination actifs, n_{act} : c'est le principe même de l'inoculation, qui va être développé dans la prochaine section.

3 Inoculation des métaux et alliages

L'inoculation, telle qu'abordée dans ce manuscrit, consiste à ajouter au métal liquide des éléments permettant de favoriser la germination hétérogène. L'objectif est double : diminuer la taille de grain et obtenir une structure équiaxe, plus isotrope qu'une structure colonnaire. Dans ce paragraphe, nous présenterons les différents modes d'inoculation puis précisons les critères de choix de ces inoculants. Enfin nous présenterons le mécanisme de germination associé à l'inoculation à partir de l'approche de la CNT présentée précédemment.

3.1 Modes d'inoculation

L'inoculation a pour objectif d'apporter si possible en grand nombre, des sites de germination hétérogène pour le métal ou l'alliage que l'on souhaite solidifier. Il existe principalement deux approches permettant d'atteindre ce but.

L'inoculation endogène. Dans ce cas, un ou plusieurs éléments d'alliages sont ajoutés au métal liquide afin de faire germer (par germination homogène) les particules qui serviront de sites hétérogènes de germination *in-situ*. On peut citer par exemple l'ajout de titane dans les aciers afin de former des carbonitrides qui serviront d'agents affinants, ou encore l'ajout de magnésium dans les fontes.

L'inoculation exogène. Ici les sites de germination sont directement ajoutés au métal liquide sous forme de particules, soit de manière directe soit par l'incorporation d'un alliage maître contenant ces particules. L'exemple le plus connu est l'ajout de particules de diborure de titane TiB_2 à l'aluminium liquide et sur lequel nous reviendrons dans les paragraphes suivants. On peut également citer d'autres exemples plus exotiques (pour les métallurgistes) comme l'ajout de particules de sucre pour affiner la microstructure lors de la solidification du chocolat [23].

L'étape de germination homogène étant par nature stochastique, l'inoculation exogène est en générale préférée à l'inoculation endogène, puisque le nombre et la taille des particules introduites dans le métal liquide sont contrôlées. Toute particule ou inclusion ne sera pas pour autant un site de germination efficace ; le prochain paragraphe présente les facteurs de premier ordre qui conduisent à la germination du métal sur ces particules inoculantes.

3.2 Choix des inoculants

L'inoculation faisant appel au mécanisme de germination hétérogène, le premier paramètre important est l'équilibre des énergies interfaciales (*via* l'angle θ) qui définit l'intensité de la barrière de germination (éq. I.17-I.20 et Figure I.8). Pour que la phase solide puisse croître à partir d'une particule, il faut vérifier [24] :

$$\gamma_{p/\ell} \gg \gamma_{p/s} + \gamma_{s/\ell} \cos(\theta) \quad (\text{I.23})$$

où l'indice p fait référence à la particule. Cela revient à chercher une particule pour laquelle la différence $\gamma_{p/\ell} - \gamma_{p/s}$ est maximale, ou encore que $\gamma_{p/s}$ soit minimale. La valeur de l'énergie interfaciale entre particule et solide peut être décomposée en deux contributions, structurale et chimique :

$$\gamma_{p/s} = \gamma_{p/s}^{\text{structurale}} + \gamma_{p/s}^{\text{chimique}} \quad (\text{I.24})$$

La contribution chimique prend principalement en compte la différence de nature des liaisons inter-atomiques à travers l'interface. Elle sera minimum si la particule possède principalement des liaisons métalliques, comme c'est le cas des carbures et des nitrures. Au contraire, elle sera maximale pour les particules ayant un caractère majoritairement iono-covalent, comme les oxydes métalliques.

La contribution structurale est liée à l'écart de paramètre atomique entre les structures de la particule et du solide. L'accès aux tensions ou énergies interfaciales étant relativement difficile, il est plus intéressant de s'intéresser directement au désaccord paramétrique entre particule inoculante et phase solide. Turnbull et Vonnegut [25] puis Bramfitt [26] ont proposé des expressions permettant de quantifier le désaccord paramétrique δ en comparant les structures cristallines par leurs plans (hkl) et directions parallèles [uvw] :

$$\delta = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]_p}^i \cos\beta - d_{[uvw]_s}^i|}{d_{[uvw]_s}^i} \times 100 \quad (\text{I.25})$$

où $[uvw]^i$ pour $i = 1, 2, 3$ sont les trois directions $\langle uvw \rangle$ contenues dans le plan (hkl) et β est l'angle entre les directions $[uvw]$ de la particule et du solide. Bramfitt a ainsi montré que pour des valeurs de $\delta < 12\%$ l'inoculation est effective, et que plus δ est faible, plus la surfusion de germination de l'acier étudié l'est également. Des modèles plus raffinés ont également été développés, comme par exemple le "edge-to-edge matching model" [27] qui permet de trouver des plans et directions plus complexes qui minimisent δ , sans changer les conclusions des approches intuitives de Turnbull et Bramfitt.

Un deuxième critère de choix des inoculants est que les particules doivent être stable dans le liquide dans lequel elles sont introduites, en tout cas à l'échelle de temps du procédé de solidification. Dans les alliages d'aluminium et sur la base du désaccord paramétrique, TiC est un meilleur inoculant que TiB₂; en pratique TiC se dissout assez rapidement dans l'aluminium liquide et se montre au final moins efficace que le diborure de titane. Le calcul thermodynamique est un outil précieux pour déterminer cette stabilité et pour connaître les quantités de particules (*via* une fraction de phase) qui peuvent survivre dans le liquide. L'utilisation de cet outil est néanmoins limité aux phases qui sont décrites dans les bases de données. Devant la richesse des composés et particules pouvant être utilisés comme inoculant, il est relativement fréquent que la phase d'intérêt ne puisse pas être caractérisée par cette approche. Gennesson [28] a développé une approche dérivée de celle de Gosch [29] pour quantifier la stabilité des particules dans le métal liquide qui nécessite peu de données thermodynamiques ou thermophysiques. En considérant la dissolution d'une particule dans le fer liquide, décrit comme une solution idéale, le produit de solubilité p_s est utilisé comme indicateur de la stabilité :

$$p_s = \log K(T) = -\frac{1}{RT} \Delta G^\circ(T) \quad (\text{I.26})$$

Où $K(T)$ et $\Delta G^\circ(T)$ sont respectivement la constante d'équilibre de formation et l'enthalpie libre standard de formation de la réaction de dissolution d'une particule.

Pour être efficace, les inoculants doivent également être répartis uniformément dans le liquide et si possible y rester : leur masse volumique relativement au liquide et leur taille est également un élément important pour le succès de l'inoculation. Pour estimer le mouvement de la particule dans le liquide, la loi de Stokes est fréquemment utilisée. La vitesse relative maximale de la particule V_r est donné par :

$$V_r = \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_p - \rho_\ell)}{3C_D\rho_\ell}} \quad (\text{I.27})$$

où g est l'accélération de la gravité, d_p est le diamètre de la particule, ρ_s et ρ_ℓ sont les masses volumiques de la particule et du liquide et C_D est le coefficient de trainée dont la valeur dépend du nombre de Reynolds [30]. Pour des faibles nombres de Reynolds, $C_D = 24/Re$ et V_r est directement proportionnelle à la taille de la particule, qu'il convient donc de limiter pour éviter la flottation ou la sédimentation des particules. Un facteur limitant concerne donc la taille des particules introduites. Trop petites, elles suivront les mouvement du liquide, mais risquent de se dissoudre, et de conduire à une surfusion de germination trop importante ($\Delta T_{cl} \propto 1/d_p$). Trop grosses, elles germeront facilement mais risqueront de flotter / sédimenter, en plus d'être néfastes aux propriétés mécaniques [31]. La taille idéale des particules se situe autour de l'ordre de grandeur de $1 \mu\text{m}$.

Pour résumer ces différents effets, une particule inoculante doit posséder un faible désaccord paramétrique avec le solide, être stable dans le liquide et doit être de petite taille avec une masse volumique similaire au liquide. Des inoculants peuvent respecter ces critères, comme TiN pour les aciers ou TiB_2 pour l'aluminium. Dans les procédés et alliages industriels, certains éléments d'addition souhaités ou subits (sous forme de traces issues du recyclage des matières premières) peuvent avoir un effet "poison" sur les inoculants. Les exemples sont nombreux et nous n'en citerons que quelques-uns : Si ou Zr pour TiB_2 dans l'aluminium, As pour les oxy-sulfures de Cerium dans les aciers, terres rares dans les fontes, ou Pb dans les alliages de zinc. La complexité des compositions industrielles induit un degré de complication supplémentaire pour le choix des inoculants.

3.3 Mécanisme de germination athermale

Le mécanisme de germination hétérogène présenté au paragraphe 2.3 suppose un substrat de taille infinie comme support à la germination. Dans le paragraphe précédent, il a été montré que les particules inoculantes doivent avoir une taille finie et de l'ordre du μm .

Lacaze et coll. pour les fontes [32] puis Quested et Greer pour l'aluminium [33] ont été les premiers à considérer la taille des particules sur leur potentiel de germination. En considérant que la surface de la particule inoculante est un disque de diamètre d_p et en se plaçant à une surfusion donnée, un embryon solide peut se former à la surface de la particule sous la forme d'une calotte hémisphérique dont l'étendue est caractérisée par sa hauteur h et d_p (il est supposé que la propagation latérale du solide est contrainte par la surface de la particule). La valeur du rayon critique est donnée par la valeur de surfusion (éq. I.12). En analysant l'énergie du germe en fonction de la hauteur h , Quested et Greer ont montré que le germe peut croître librement quand $r_p = r^*$ [33], c'est-à-dire quand le rayon du germe et de la particule sont égaux. La surfusion de germination pour une croissance libre ΔT_{cl} de la phase solide est donc liée à la taille de particule par :

$$\Delta T_{cl} = \frac{2V_m \gamma_{s/\ell} T_\ell}{\Delta H_f r_p} \quad (\text{I.28})$$

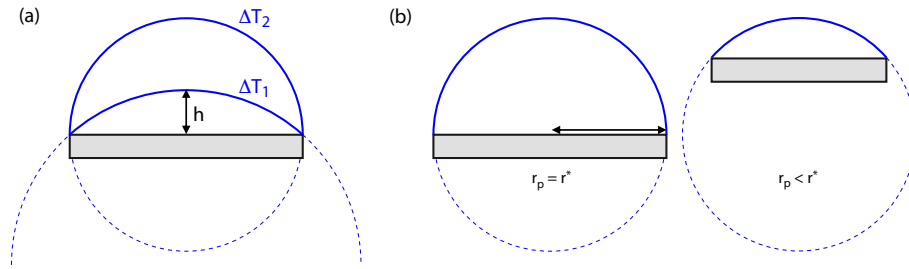


FIGURE I.10 – (a) Evolution de la hauteur de la calotte hémisphérique stable pour deux surfusions où $\Delta T_1 < \Delta T_2$. (b) Influence de la taille de particule à une surfusion donnée sur la hauteur de la calotte hémisphérique.

Dans ces conditions, l'étape critique pour franchir la barrière de germination n'est plus associée à la température (ou la surfusion de germination) mais uniquement à la taille des particules : ce mécanisme est celui de germination athermale. La Figure I.10 illustre ces différents aspects.

Lors du refroidissement de l'alliage, les plus grosses particules vont être activées les premières et la germination s'arrêtera lorsque la chaleur latente dégagée sera suffisante pour provoquer la recalescence. En pratique, seule une infime partie des particules inoculantes introduites dans le liquide serviront à l'affinement de la microstructure, ce qui conduit malgré tout à un affinement conséquent de la microstructure. Sur la Figure I.10(a) est présentée la géométrie de l'embryon métastable pour différentes surfusions pour une taille de particule donnée : pour que le germe puisse croître, la surfusion doit augmenter jusqu'à atteindre ΔT_{cl} . La Figure I.10(b) montre l'effet de la taille de particule pour une surfusion donnée. Alors que la particule plus grande a atteint la surfusion de germination pour une croissance libre, la particule plus petite présente un embryon métastable pour lequel la surfusion doit augmenter pour réduire son rayon critique et atteindre la condition I.28.

4 Influence de la structure du liquide

Les paragraphes précédents ont expliqué comment faciliter la germination en favorisant l'apparition du solide. Des études récentes montrent qu'il est également possible de faciliter la germination en modifiant les propriétés de la phase liquide, notamment en favorisant l'occurrence d'ordre icosaédrique à courte distance (ou Icosahedral Short Range Order, ISRO) dans cette phase. Dans cette section, nous présenterons brièvement l'ISRO et comment il peut influencer la germination ; puis nous présenterons une série d'étude où ces effets permettent un affinement spectaculaire de la taille de grain.

4.1 L'ordre icosaédrique à courte distance

Au début des années 1950 et afin d'expliquer les expériences de surfusion sur les métaux purs de Turnbull, Frank a émis l'hypothèse que les

liquides surfondus pouvaient posséder localement un nombre de premiers voisins similaires à celle des structures compactes CFC et HC : l'icosaèdre [34]. L'hypothèse de Frank a été validée bien plus tard par Schenk et coll. qui ont mis en évidence l'ISRO dans le Zr, Ni et Fe surfondu par diffusion des neutrons [35].

Certaines compositions favorisent l'ISRO dans le liquide, qui s'il est figé à l'état solide permet d'obtenir les quasi-cristaux. L'ISRO peut favoriser la germination d'autres phases, voir faire germer un quasi-cristal qui servira de site de germination à une autre phase, ce qu'ont montré Kelton et coll. [36] dans un alliage $\text{Ti}_{39,5}\text{Zr}_{39,5}\text{Ni}_{21}$. A l'aide de la diffusion des rayons X sur des gouttes de liquide lévitée et surfondues jusqu'à 130 K, ils ont observé la germination d'une première phase icosaédrique sur laquelle a germé une phase de Laves C14. Jusqu'à récemment, cet effet d'ISRO / QC n'avait jamais été observé sur des métaux à structure cristalline simple ; ce qui sera l'objet du prochain paragraphe.

4.2 Mécanisme de germination assistée par clusters icosaédriques quasi-cristallins

Pendant sa thèse, Güven Kurtuldu a étudié l'influence d'éléments traces sur la solidification de métaux cfc, dans des alliages d'aluminium et d'or [7]. Dans une expérience avec un gradient thermique quasi-nul sur des alliages Al-20%Zn et Al-20%Zn-0,1%Cr (en pourcentages massiques), un affinement important de la taille de grain a été observé sur l'alliage contenant 1000 ppm pds. de Cr. Des analyses EBSD ont montré que de nombreux grains présentent des joints de grains maclés ou quasi-maclés entre eux dans des proportions bien supérieures à celles prédites par la distribution de MacKenzie. L'analyse de plusieurs grains maclés en contact a permis de montrer une symétrie compatible avec les axes d'ordres 2, 3 et 5 de l'icosaèdre. L'existence d'un composé approximant dans ce système (Al_7Cr) présentant de nombreux motifs icosaédriques dans sa maille rhomboédrique, a conduit à faire l'hypothèse que les grains d'aluminium avaient germé sur des clusters quasi-cristallins icosaédriques à partir du liquide, selon le mécanisme présenté sur la Figure I.11.

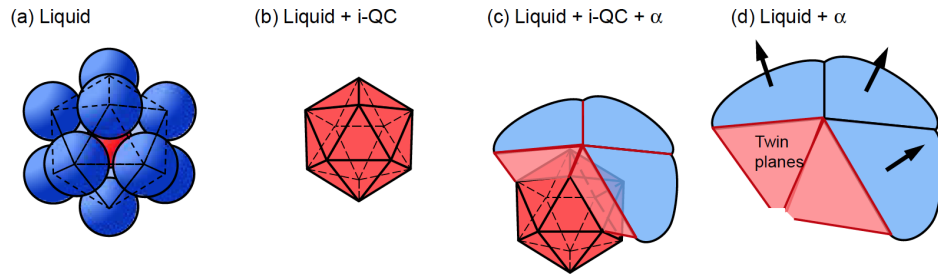


FIGURE I.11 – Mécanisme de germination proposé par Kurtuldu [7] : (a) ISRO des atomes dans le liquide (atome rouge : Cr, atomes bleus : Al, Zn) ; (b) formation d'un QC icosaoédrique dans le liquide ; (c) hétéro-épitaxie de la phase cfc sur les faces du QC, avec des joints de macles entre germes de phase cfc ; (d) croissance de la phase cfc et dissolution du QC par réaction péritectique.

Un effet similaire a été observé dans un alliage d'or jaune (Au-12,5Ag-12,5Cu) avec des ajouts minimes d'iridium compris entre 20 et 200 ppm. Dans ce cas, un taux de joints de grains maclés encore plus important a été révélé, montrant que le même mécanisme identifié sur les alliages d'aluminium opérait aussi dans ces alliages d'or avec un affinement des microstructures de solidification encore plus prononcé. Or (conjonction de coordination *ad-hoc*), contrairement aux alliages d'aluminium, le système Au-Ag-Cu-Ir ne contient pas de quasi-cristaux ou de phases approximantes connues. Ce qui déplace l'origine de l'affinage du grain vers une autre source d'arrangement icosaoédrique : l'ISRO dans la phase liquide. L'influence des additions de Cr sur l'ISRO a été démontré par Kurtuldu et coll. au travers de mesures de coefficients de diffusion dans la phase liquide pour lesquels l'ajout de Cr ralentit substantiellement la diffusion de tous les éléments [37]. Ces résultats ont été également confirmés par les calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* de Pasturel et Jakse [38]. Néanmoins, même s'il est clair que l'ISRO joue un rôle sur la germination (et la croissance, cas qui n'a pas été abordé dans ce chapitre), il reste un nombre de points importants à éclaircir. En effet, seul la cause et les conséquences ont été identifiées à ce jour et il manque des éléments pour comprendre ce qu'il se passe entre l'ISRO et la microstructure finale, en particulier dans les alliages d'or.

5 Fragmentation du solide dendritique

Comme cela a été mentionné en introduction de ce chapitre, tous les grains que l'on retrouve dans un lingot ne sont pas issus d'une étape de germination à partir du liquide. Une partie de ces grains, et en particulier les grains équiaxes observés dans des lingots non-inoculés, sont issus de la fragmentation des dendrites colonnaires. Dans ce court paragraphe, les principaux facteurs affectant cette fragmentation seront présentés, avant de rappeler les principaux résultats permettant d'estimer la quantité de fragments pouvant être produits lors de l'étape de solidification.

5.1 Facteurs affectant la fragmentation

Le travail expérimental de Jackson et coll. a permis d'établir les principaux mécanismes à l'origine de la fragmentation [39]. Trois phénomènes principaux ont été identifiés comme permettant d'augmenter la vitesse de fragmentation : (i) la courbure de l'interface solide / liquide, (ii) la décélération du front de solidification et (iii) les mouvements de convection du liquide. Tous trois conduisent à la refusion ou à la fragmentation des bras secondaires tels qu'illustrés sur la Figure I.12.

La courbure de l'interface solide / liquide conduit à un changement de la température de liquidus locale de $\Gamma.K$, où Γ est la constante de Gibbs-Thomson qui dépend de l'énergie interfaciale et de l'entropie de fusion et K est la courbure. A une température donnée, la courbure conduit à un changement local de composition dû à la modification de la température de liquidus. Cela provoque un flux de diffusion de la pointe des bras secondaires vers leur jonction avec les bras primaires, c'est-à-dire des interfaces à faibles courbures vers les interface à fortes courbures.

La décélération du front de solidification conduit à une augmentation de la température de pointe et à un accroissement de l'espacement interdendritique primaire [40]. La surfusion de pointe varie avec la vitesse de l'interface ; réduire la vitesse diminue cette surfusion de pointe ce qui conduit à une augmentation de la concentration en avant de la pointe. Cela génère un flux de soluté orienté vers la jonction entre bras primaires et secondaires qui peuvent provoquer une refusion locale.

Enfin les courants de convection, naturelle ou forcée, sont également responsables de la fragmentation [41, 42]. Les transferts de masse et de chaleur associés à la convection accélère les phénomènes de refusion en apportant au niveau des bras secondaires du liquide chaud et pauvre en soluté [8, 43]. La convection constitue le paramètre le plus influent car elle induit les mêmes effets tout en accentuant la refusion issue de la courbure et de la décélération du front.

5.2 Observations et quantifications expérimentales

L'estimation d'une vitesse de fragmentation ou d'un flux de fragments issus d'une structure colonnaire est délicate. L'essentiel de la compréhension basée sur l'observation a été établie à l'aide d'alliages transparents

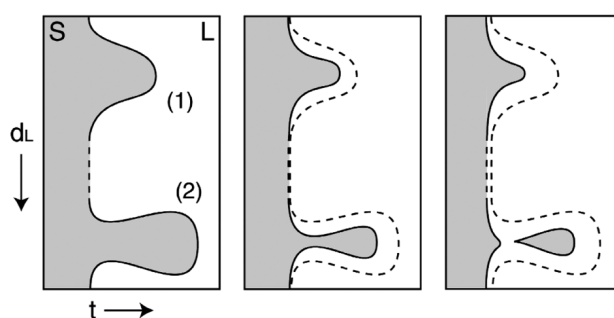


FIGURE I.12 – Représentation schématique de la refusion (1) et de la fragmentation (2) de bras dendritiques secondaires [8].

organiques. Pendant longtemps pour les alliages métalliques, le flux de fragments (exprimé en nombre de fragments par m^2 et par s) a été estimé à partir du nombre de grains équiaxes observés post-mortem [42,44]. Moukassi a pu montrer, en prélevant et trempant du liquide à différents instant de la solidification sur un alliage de Pb que ces estimations étaient réalistes [41]. Depuis le début du millénaire, des expériences de solidification *in-situ* avec échantillons minces réalisées sur des alliages métalliques ont permis d'étudier la fragmentation dans des alliages Al-Cu, In-Ga ou encore Sn-Bi [45–48]. Bien que ces résultats permettent d'être plus quantitatifs sur l'estimation de la fragmentation, des écarts importants sur le flux de fragments sont observés entre différents alliages, et ce même pour des vitesses de fluide assez proches. Les différentes valeurs issues des références sus-citées varient de 4.10^4 à 5.10^9 frag.m⁻².s⁻¹. La solidification en échantillons minces conduit à des valeurs de fragmentation quasi-identiques à celles obtenues dans des échantillons massifs [49].

Il n'existe toujours pas de modèle permettant de prédire le flux de fragments pour un alliage et des conditions données. Cela est du notamment au nombre de phénomènes couplés intervenant simultanément. Outre leur formation, les fragments doivent pouvoir s'échapper de la zone colonnaire pour pouvoir donner naissance à un grain équiaxe. Cela a notamment été montré par les expériences de Zimmerman et coll. où une microstructure équiaxe est observée à faible vitesse de solidification dans un alliage Al-Cu [49], prouvant qu'un autre paramètre important est la vitesse relative des fragments par rapport à la vitesse de solidification.

6 Synthèse

Ce chapitre a présenté brièvement les principaux phénomènes permettant d'appréhender l'origine des grains issus de la solidification d'alliages métalliques. Dans une première partie, la théorie classique de la germination a été présentée car elle permet une description correcte des phénomènes rencontrés dans un grand nombre de cas. Bien d'autres théories existent et n'ont pas été traitées en particulier pour la germination hétérogène, comme par exemple la germination par adsorption atomique [50] ou la germination par mouillage [51]. Toutes ces théories ont un point commun qui est le franchissement d'une barrière d'énergie pour germer et croître. Dans les sections 3 et 4, nous avons vu comment il était possible de minimiser cette barrière de germination pour maximiser l'occurrence des événements de germination.

Enfin, ce chapitre s'est conclu par la présentation de l'autre source principale de grains lors de la solidification des alliages métalliques : la fragmentation du squelette dendritique colonnaire. Les principaux phénomènes à son origine ont été introduits. Même si les grains issus de la fragmentation sont la source principale de grains équiaxes dans les lingots non inoculés, il n'existe pas de loi permettant de prédire un flux de fragments malgré l'importance de cette valeur, notamment pour la modélisation quantitative des structures et ségrégations lors de la solidification de lingots [52].

Techniques et Méthodes

1 Introduction

Dans ce chapitre seront brièvement présentés les moyens expérimentaux d'élaboration et de caractérisation mis en œuvre dans les études présentées dans les chapitres [III](#) et [IV](#), le but n'étant pas de donner une description exhaustive des techniques, mais seulement de préciser de quelle manière elles ont été utilisées. Une première partie présentera les alliages Ti-Al qui ont servi de support à la plupart des études qui seront présentées dans ce manuscrit. Les techniques d'élaboration spécifiques permettant un contrôle de l'étape de solidification seront ensuite décrites. Les techniques de caractérisation chimiques et structurelles des alliages étudiés seront énoncées. Le chapitre présentera également la méthode utilisée pour réaliser les calculs thermodynamiques. Pour une présentation détaillée, le lecteur est invité à consulter les thèses de Wang, Billotte, Reilly, Gennesson, Kennedy ainsi que celle de l'auteur [[10](#), [28](#), [53–56](#)].

2 Les alliages base-TiAl

Les alliages basés sur le composé intermétallique γ -TiAl ont été étudiés dans une grande partie des travaux présentés dans ce manuscrit. Les compositions d'intérêt technologique contiennent une teneur en aluminium comprise entre 43 et 48% at. d'aluminium. La Figure II.1 présente le diagramme d'équilibre binaire du système sur lequel nous avons indiqué la zone d'intérêt.

Quatre phases peuvent se former à partir de l'état liquide et jusqu'à température ambiante :

- La phase β , qui est l'allotrope aux hautes températures du titane et de structure cubique centrée,
- La phase α , qui est l'allotrope aux basses températures du titane et de structure hexagonale. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ suit les relations d'orientation de Burgers [57] :

$$\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha \text{ et } \langle 111 \rangle_\beta // \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$$

- La phase intermétallique γ -TiAl, de structure $L1_0$ tétragonale centrée avec un rapport $c/a \approx 1$. La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ suit les relations d'orientation de Blackburn [58] :

$$\{0001\}_\alpha // \{111\}_\gamma \text{ et } \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$$

- La phase intermétallique α_2 , de structure hexagonale $D0_{19}$ hexagonale.

Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons principalement sur la phase de solidification et l'affinement de la structure de grains β .

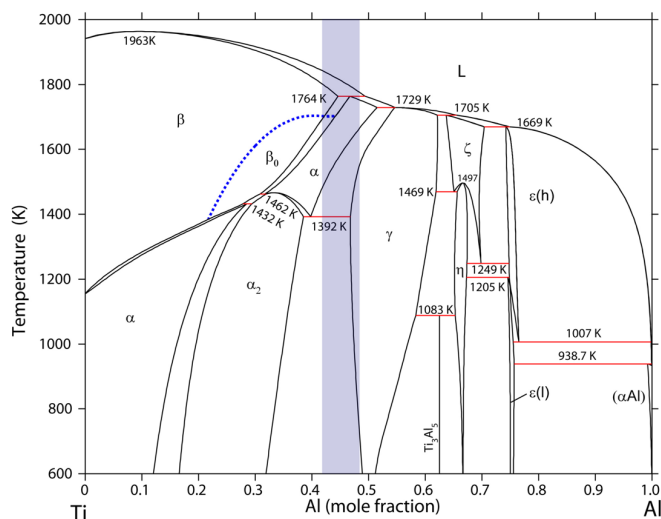


FIGURE II.1 – Diagramme de phase Ti-Al calculé à partir de la description de Witusiewicz et coll. [9]. La zone de compositions d'intérêt est grisée.

3 Techniques d'élaboration

Au cours des travaux présentés dans les chapitres suivants, principalement trois techniques d'élaboration ont été utilisées :

- L'élaboration en creuset froid, qui permet un contrôle très fin de la composition et de la propreté du métal liquide ;
- La trempe en cours de solidification dirigée (TSD) qui permet de figer les microstructures obtenues dans des conditions de croissance contrôlées ;
- La chute de goutte (CDG) qui permet de réaliser des expériences en solidification rapide et dirigée.

3.1 Elaboration en creuset froid

Cette technique a été utilisée pour élaborer des alliages à partir de métaux purs, mais également pour les études concernant les alliages Ti-Al très réactifs à l'état liquide et pour lesquels cette technique est idéale pour limiter toute contamination. La Figure II.2 présente un schéma de l'installation. L'appareil est constitué d'un creuset en cuivre et d'un inducteur hélicoïdal, tous deux refroidis par eau. Ce creuset est contenu dans un tube en quartz, dont une extrémité est reliée à un groupe de pompage primaire, l'autre permettant une arrivée d'hélium. L'inducteur hélicoïdal en cuivre est alimenté par un générateur haute fréquence, et est installé autour du tube à hauteur du creuset. Afin de contrôler la température des alliages liquides lors de l'élaboration, un pyromètre bichromatique permettant de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité est placé verticalement au-dessus de la position de l'alliage en fusion. La pression de l'enceinte et le flux de gaz injecté sont contrôlés à l'aide d'un manomètre et d'un débitmètre.

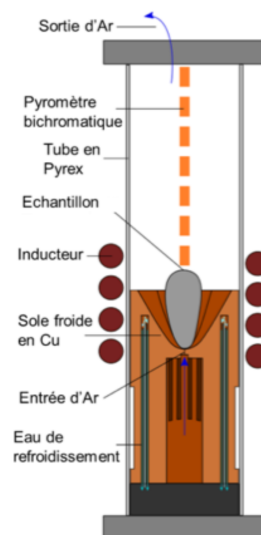


FIGURE II.2 – Schéma du four à induction en creuset froid.

Les conditions locales de solidification associées à cette technique ont été déterminées numériquement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics, dans le cas des alliages Ti-Al et des aciers [28, 54]. Ces calculs ont montré que la nature de l'alliage influe très peu sur les gradients thermiques et vitesses de solidification, le tout étant gouverné par l'extraction de chaleur *via* le creuset en cuivre refroidi, conduisant à des gradients thermiques de l'ordre de 20.10^3 K/m et des vitesses d'isothermes de l'ordre du mm/s.

3.2 Trempe en cours de solidification dirigée

La Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD) permet d'obtenir un cliché des évolutions chimiques et microstructurales en cours de solidification. Elle permet d'étudier l'influence des paramètres opératoires (gradient thermique et vitesse de croissance) sur l'établissement des structures de solidification : la morphologie de croissance, les dimensions caractéristiques des structures et la microségrégation. Différents équipements ont été utilisés pour les études présentées dans ce manuscrit, chacun possédant une gamme de gradients thermiques et de vitesses de solidification propres à sa conception et donnée dans le Tableau II.1. L'un des dispositifs expérimentaux de type Bridgman utilisé (celui de l'IJL) est schématisé sur la Figure II.3.

La caractéristique principale des fours de type Bridgman est le contrôle des conditions de croissance en découplant le gradient thermique de la vitesse de solidification afin d'étudier l'influence de ces deux paramètres indépendamment. Le gradient est imposé par le système de chauffage et reste constant pendant l'expérience, et l'échantillon est déplacé à vitesse constante dans ce gradient. L'échantillon est trempé au moment choisi par l'opérateur en amenant rapidement la zone pâteuse au niveau du système de refroidissement, soit par projection d'eau dans l'exemple présenté ici, soit par contact avec du métal liquide refroidi (Four Bridgman-Stockbarger du laboratoire Access).

Le(s) four(s) utilisés pour les campagnes d'expériences à la centrifugeuse grand diamètre de l'ESA (Large Diameter Centrifuge, LDC) et en micro-gravité à bord de la fusée MAXUS fonctionnent sur un principe différent afférent aux contraintes d'encombrement et ont été développés par Airbus Defence and Space. Dans ce cas, l'échantillon ne pouvant être déplacé, le gradient et la vitesse de l'interface sont contrôlés par la méthode "power-down" : la température et le gradient thermiques sont régulés sur les différents éléments chauffant du four correspondant à différentes positions de l'échantillon et la solidification est provoquée par l'application d'une vitesse de refroidissement à ces éléments chauffants. Un schéma présentant le four utilisé et son intégration dans le module utilisé pour les expériences est présenté sur la Figure II.4.

Four	Gradient thermiques (K/m)	Vitesses de solidification ($\mu\text{m/s}$)
IJL	$3.10^3 - 8.10^3$	5 - 400
ACCESS	$10.10^3 - 20.10^3$	10 - 150
Airbus	$10^2 - 10.10^3$	5 - 100

TABLE II.1 – Gamme de gradients thermiques et de vitesses de solidification en fonction des fours utilisés.

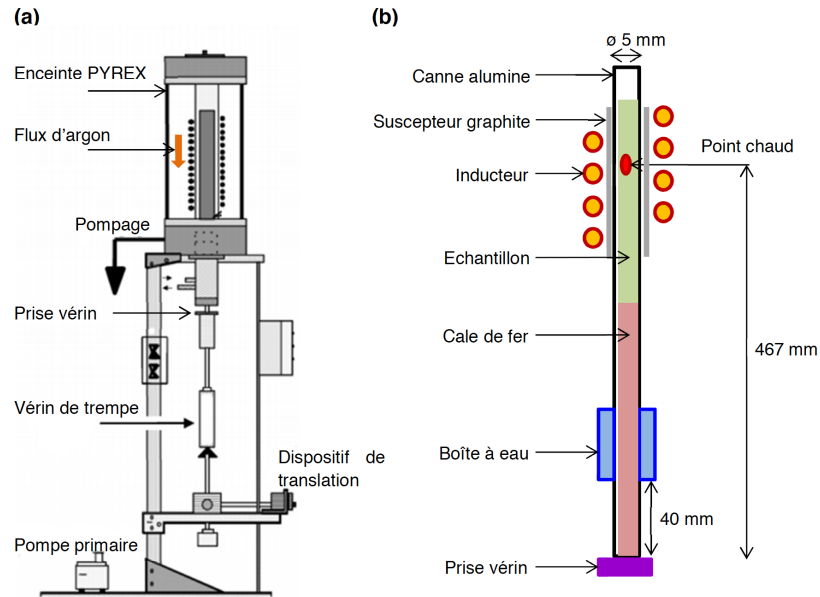


FIGURE II.3 – Schéma du dispositif de TSD de l'IJL : (a) Schéma d'ensemble de la machine, (b) partie supérieure de l'appareil.

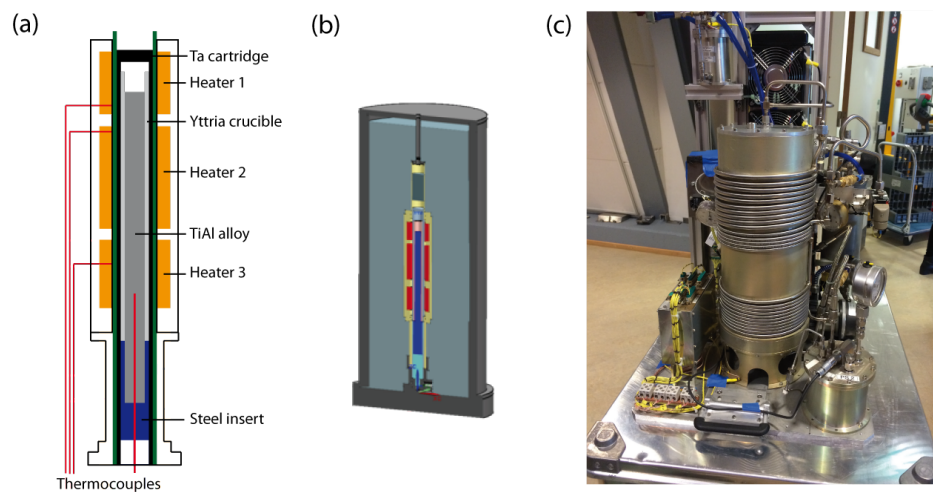


FIGURE II.4 – (a) Représentation schématique du four de solidification dirigée pour les essais en micro- et hyper-gravité. (b) vue du four placé dans l'enceinte et (c) montage complet du dispositif.

3.3 Expérience de chute de goutte

L'expérience de chute de goutte a été inspirée par l'expérience de Mizukami et coll. [59], et a été développée et améliorée par Ladeuille [60]. Initialement, elle a été développée pour l'étude des phénomènes se produisant pendant les premiers instants de la croissance cristalline, correspondant aux premiers dixièmes de secondes suivant le contact entre métal liquide et moule ou lingotière. Un schéma de principe de l'expérience est présenté sur la Figure II.5. Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, cette expérience a été détournée de son but initial pour étudier les phénomènes de germination.

L'intérêt de cette expérience par rapport à la germination est l'atteinte de surfusion importante lors de la chute et lors du contact avec le substrat en cuivre refroidi. La photodiode permet de mesurer la température du métal une fois en contact avec le substrat en cuivre; les valeurs de surfusion de germination atteignent 200 K dans les travaux de Mizukami et coll. [59], et sont plus faibles dans les travaux menés à Nancy et comprises entre 20 et 100 K [53, 60]. L'intensité de la surfusion dépend, pour les aspects liés au procédé, de la surchauffe appliquée au métal après sa fusion, et de sa hauteur de chute h . Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, la surchauffe appliquée est de 80 K et la hauteur de chute de 10 cm. Durant sa chute, le refroidissement de la goutte est de l'ordre de 10 K.cm^{-1} , la surchauffe est donc évacuée au moment du contact avec le substrat.

Une fois en contact avec le substrat, la température diminue très rapidement jusqu'à la germination et pendant la solidification. La solidification est également intéressante avec cette expérience, car de par l'extraction de chaleur elle conduit à une solidification dirigée. Les calculs réalisés par Wang [53] ont permis d'estimer les vitesses de refroidissement, gradients thermiques et vitesses de refroidissement en fonction de la distance entre le substrat en cuivre et le haut de l'échantillon. Au contact avec le substrat,

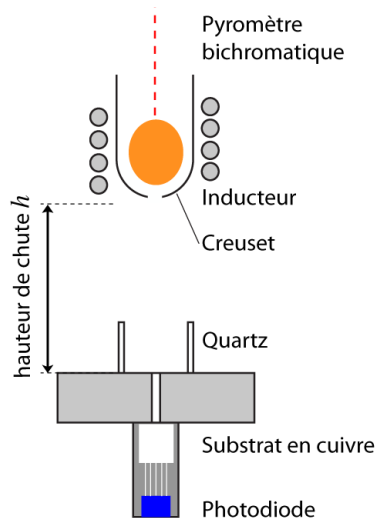


FIGURE II.5 – Schéma du dispositif de chute de goutte.

les vitesses de refroidissement peuvent être de l'ordre 50.10^3 K.s^{-1} , dans un gradient de 5.10^6 K.m^{-1} et une vitesse d'interface de 10^{-2} m.s^{-1} . En fin de solidification, les vitesses de refroidissement sont de quelques centaines de K.s^{-1} , avec un gradient de 10^5 K.m^{-1} et une vitesse de solidification de l'ordre du mm.s^{-1} .

4 Techniques de caractérisation

Les techniques utilisées sont les techniques classiques de caractérisation des microstructures et des alliages métalliques et sont principalement basées sur la microscopie électronique. Les appareils sur lesquels ont été réalisées les différentes études ne seront pas détaillées ici : à titre d'exemple, 8 microscopes électroniques à balayage et 3 microsondes de Castaing ont été utilisés dans les différentes études présentées.

4.1 Microscopies

Les structures de solidification sont observées par microscopie optique sur des échantillons polis et éventuellement attaqués chimiquement. Du fait de la faible taille des échantillons (de l'ordre du cm^2), les macrographies sont réalisées à partir de micrographie à faible grossissement (x250) qui sont assemblées par le logiciel Axiovision[©].

L'observation des microstructures est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Du fait de la nature des alliages étudiés, qui sont souvent multi-constitués et multiphasés avec des ségrégations issues de la solidification, le mode d'observation le plus fréquent est celui des électrons rétro-diffusés qui permet l'observation d'un contraste chimique. Afin de mesurer des distributions de particules à partir des images MEB une procédure d'analyse automatisée a été utilisée, grâce aux développements réalisés par Jeanmaire [61]. Après avoir défini une surface d'analyse, le microscope balaye la zone à faible grandissement (x250-400). Lorsqu'une particule est détectée, une image à plus fort grandissement (x2000) est prise et servira pour l'analyse d'image. Le logiciel utilisé enregistre également, pour chaque particule, la position X-Y sur l'échantillon.

Afin de déterminer les tailles caractéristiques, les taux de phases et certaines données morphologiques, les logiciels d'analyse d'image ImageJ [62] et Aphélon[©] ont été utilisés.

4.2 Analyses structurales

Les phases cristallisées des matériaux d'étude ont été identifiées par diffraction des électrons rétro-diffusés (electron back-scattered electrons ou EBSD) dont la caméra d'acquisition équipe aujourd'hui la plupart des microscopes électroniques à balayage. Outre l'identification des phases dans la microstructure, cette technique permet également de connaître l'orientation des grains par rapport au repère de l'échantillon, et permet de déterminer la texture par rapport à une direction de croissance ou de laminage

et de vérifier ou non l'existence de relation d'orientation entre grains voisins de différentes phases. Cette présentation simpliste indique uniquement à quoi a servi cette technique dans le manuscrit, une description plus formelle de cette technique appliquée aux études de solidification est donnée dans la réf. [55] ou dans la revue de Boehm-Courjault et coll. [63].

Une technique originale dérivée de l'EBSD a été utilisée, la diffraction de Kikuchi par Transmission (Transmission Kikuchi Diffraction TKD) développée par Bouzy et Fundenberger au LEM3 [64]. Ces analyses s'effectuent dans un MEB à partir d'échantillons minces de même dimension qu'en microscopie électronique à transmission, c'est-à-dire de quelques dizaines de nm d'épaisseur. Dans cette configuration "on-axis", le détecteur est placé dans l'axe d'émission de la colonne électronique c'est-à-dire dans la direction où l'intensité des électrons transmises est la plus élevée. Les avantages de cette technique par rapport à l'EBSD classique est la très bonne résolution latérale (< 10 nm) associée à une vitesse d'acquisition très rapide, qui permet d'analyser finement des microstructures à taille de grain nanométrique. Le pendant de ces bonnes performances est la taille de la zone analysée, typiquement de l'ordre du μm^2 , et la préparation de l'échantillon qui demande de passer par le prélèvement d'une lame par sonde ionique focalisée (FIB).

4.3 Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été réalisées par deux techniques équipant les MEB : l'analyse par dispersion d'énergie des photons X (EDS) et l'analyse par dispersion de longueur d'onde des photons X (WDS). Dans les deux cas la particule analysée est la même, il s'agit de photons X émis lors de la transition électronique permettant la désexcitation d'un atome suite à l'émission d'un électron secondaire, et qui possèdent une énergie (et donc une longueur d'onde) caractéristique de l'élément duquel ces photons sont issus.

Ces deux techniques se prêtent bien à l'analyse chimiques des phases dans la microstructure, avec une volume d'analyse de l'ordre du μm^3 , et elles peuvent être quantitatives si l'on utilise des standards. L'EDS mesure l'ensemble du spectre d'énergie des photons X émis par le matériau, c'est une technique rapide (un point est analysé en quelques dizaines de secondes) ; dont l'inconvénient réside dans l'analyse des éléments légers peu performante et dans sa résolution en énergie qui rend impossible la quantification d'éléments dont l'énergie des photons est séparée d'une valeur inférieure à 130 eV. Dans ces deux cas de figure, c'est le WDS qui équipe les microsondes de Castaing qui est l'outil adéquat avec une résolution de l'ordre de la dizaine d'eV et une meilleure précision de la mesure ($\pm 0,1\%$ en WDS *vs.* $\pm 0,5\%$ en EDS). Ces performances sont atteintes en filtrant les photons par leur longueur d'onde à l'aide de cristaux analyseurs et dont le principe est basé sur la loi de Bragg. Cette technique nous a permis de doser de l'oxygène à des teneurs de l'ordre du % dans les alliages TiAl (Le lecteur est invité à consulter la réf. [10], annexe C pour plus de détails).

4.4 Analyse thermique et calorimétrie différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD), la calorimétrie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été utilisées pour déterminer, respectivement, les températures de transformation, les enthalpies de changement de phase ainsi que les capacités calorifiques des alliages étudiés lorsque ces données ne sont pas connues.

La détermination des températures de transformation sert principalement à déterminer les paramètres expérimentaux à appliquer lors des expériences de TSD et de chute de goutte : température maximale du liquide et surchauffe associée. Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, la détermination de l'enthalpie de fusion est une donnée utile pour estimer la force motrice de germination, et c'est une mesure importante pour les résultats présentés ici. Enfin, le contrôle des vitesses de chauffage et refroidissement associé à un bon contrôle de l'atmosphère peut permettre d'étudier les surfusions de germination homogènes et hétérogènes. Des surfusions de germination pouvant atteindre 295 K ont été mesurées [65].

L'ensemble des mesures réalisées avec ces techniques servent également à alimenter les bases de données utilisées pour les calculs thermodynamiques dont le principe est présenté dans le paragraphe suivant.

5 Calcul thermodynamique

La détermination des forces motrices thermodynamiques est primordiale pour quantifier les cinétiques de germination, comme cela a été montré dans le chapitre I. L'outil utilisé pour déterminer ces forces motrices est le logiciel Thermo-Calc [66], qui calcule les conditions de minimisation de l'enthalpie libre à partir de bases de données thermodynamiques. Ces calculs sont basés sur la méthode CalPhaD (Calculation of Phase Diagram), dont le formalisme consiste à décrire l'enthalpie libre de chaque phase d'un système à partir de fonctions polynomiales plus ou moins complexes suivant la nature des interactions inter-atomiques de la phase. La méthode va être brièvement présentée dans ce chapitre qui se terminera par une liste des résultats de ces calculs et qui seront utilisés dans les chapitres suivants.

5.1 La méthode CalPhaD

La méthode CalPhaD consiste à collecter toutes les informations expérimentales disponibles sur les équilibres de phase d'un système ainsi que toutes les propriétés thermodynamiques disponibles. Les paramètres d'un modèle mathématique décrivant l'enthalpie libre pour chaque phase du système sont optimisés sur la base de ces données expérimentales. Pour une structure atomique donnée, l'enthalpie libre d'une mole d'atomes de phase φ est décomposée en plusieurs contributions :

$$G_m^\varphi = G_m^{\text{ref}} + G_m^{\text{id}} + G_m^{\text{ex}} + G_m^{\text{p}} + G_m^{\text{mag}} \quad (\text{II.1})$$

où G_m^{ref} et G_m^{id} sont respectivement les contributions des corps purs et

l'enthalpie libre de mélange d'une solution idéale. L'enthalpie libre d'excès G_m^{ex} correspond au terme d'interaction chimique entre atomes. Les contributions associées aux variations de volume molaire G_m^{p} et la contribution magnétique à l'enthalpie libre G_m^{mag} , de nature physique et non chimique, sont négligées dans ce travail. G_m^{ref} correspond à l'enthalpie libre des corps purs $G_{m,i}^{\text{o}}$ pondérée par leur concentration dans l'alliage :

$$G_m^{\text{ref}} = \sum_{i=1}^n x_i G_{m,i}^{\text{o}} \quad (\text{II.2})$$

où n est le nombre d'éléments dans l'alliage. $G_{m,i}^{\text{o}}$ est évaluée à partir d'un état de référence. Dans la méthode CalPhaD, la communauté s'appuie sur une description commune des enthalpies libres des corps purs développée par Dinsdale [67]. La contribution idéale du mélange est donnée par :

$$G_m^{\text{id}} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (\text{II.3})$$

Le modèle CalPhaD prend cette équation comme référence pour le mélange, et le comportement du mélange réel est déterminé à partir du terme d'excès G_m^{ex} . Dans un alliage binaire A-B, ce terme d'excès s'écrit :

$$G_m^{\text{ex}} = x_A x_B \sum_k L_{AB} (x_A - x_B)^k \quad (\text{II.4})$$

où k est l'ordre de l'interaction et les paramètres d'interaction ${}^k L_{AB}$ décrivent les interactions entre A et B en fonction de la phase et de la température. Le nombre de paramètres d'interaction augmente rapidement avec le nombre d'éléments, donné par $k \cdot 2^{n-1}$. Pour les interactions d'ordre plus élevé, des polynômes empiriques de Redlich-Kister sont utilisés. Ce sont les paramètres d'interactions qui sont optimisés ou fittés à l'aide des données expérimentales.

D'autres modèles existent en fonction de la nature de la phase et des interactions plus ou moins complexes existantes dans la structure atomique entre atomes ou groupes d'atomes. Si les atomes ont une taille ou une électronégativité assez différentes, ils peuvent occuper des sites différents dans la structure atomique ; dans ce cas le Compound Energy Formalism développé par Hillert [68] est utilisé. La structure est artificiellement découpée en "sous-réseaux" (Thermo-Calc accepte jusqu'à 4 sous-réseaux) sur lesquels seront placés les atomes en fonction de leur affinité (pour les composés ordonnés par exemple) ou de leur taille pour différencier les atomes substitutionnels des atomes interstitiels.

L'utilisation de cette méthode de calcul thermodynamique implique l'existence de base de données pour le ou les systèmes d'étude, ce qui n'est bien sûr pas toujours le cas.

5.2 Résultats issues des calculs thermodynamiques

Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, les calculs thermodynamiques ont servi à déterminer :

- les diagrammes d'équilibre binaires et ternaires, les domaines de stabilité des phases dans les alliages multi-constitués ;
- les coefficients de partage, les pentes de liquidus dans les alliages multi-constitués ;
- les forces motrices thermodynamiques ;
- les compositions des inoculants isomorphes en appliquants des contraintes sur la masse volumique et la température de fusion ;
- les chemins de solidification d'équilibre et d'après le modèle de Gulliver-Scheil [69] ;
- la détermination de domaines de stabilité de phases métastables.

Affinement des microstructures de solidification

1 Introduction

Ce chapitre présente les études réalisées sur le thème de l'affinement des microstructures. La sélection qui a été faite repose sur l'originalité des moyens mis en œuvre et des approches expérimentales avec lesquels ces travaux ont été menés.

Ce chapitre se divise en quatre parties.

La première présente l'influence du chemin de solidification d'un alliage aéronautique et du procédé d'élaboration sur la fragmentation du squelette dendritique et dont une partie des expériences ont été réalisées en lien avec l'Agence Spatiale Européenne en micro- et hyper-gravité.

Une seconde partie montre une utilisation originale de la sélection d'orientation par solidification dirigée pour la mise en évidence du mécanisme d'affinement dont l'efficacité dépend de la microségrégation et du chemin de solidification.

Dans la troisième partie, nous présenterons un concept d'inoculation que nous avons imaginé, développé et validé : l'inoculation isomorphe ; et pour lequel nous avons identifié le mécanisme à l'origine de l'affinement.

Dans la dernière partie, notre contribution à la compréhension d'un nouveau mécanisme de germination sera présentée, en particulier les résultats issus d'une expérience de solidification rapide qui s'est révélée très concluante.

Le chapitre s'achèvera par des conclusions sur le travail réalisé, dont les perspectives constituent une grande partie de mon projet de recherche qui sera présenté dans le chapitre [V](#).

2 Fragmentation du squelette dendritique

Les résultats présentés dans cette section sont issus du travail de thèse de Nicole Reilly en collaboration avec SAFRAN Aircraft Engines et des travaux réalisés dans le cadre du projet européen GRADECET (GRAVity DEpendent Columnar-to-Equiaxed Transition in peritectic TiAl alloys). Cette étude a porté sur la compréhension de la formation des microstructures lors de la solidification de l'alliage Ti-(46-48)Al-2Cr-2Nb, également appelé alliage GE pour General Electrics, au cours de son procédé de fabrication à partir duquel sont usinées les aubes de turbine du moteur LEAP construit par CFM.

2.1 Solidification de l'alliage Ti-(46-48)Al-2Cr-2Nb en conditions industrielles

Les aubes de turbine en alliage base-TiAl sont issues d'un procédé de coulée centrifuge, dans lequel le liquide peut subir des accélérations allant jusqu'à $40g$. Dans la gamme de compositions en aluminium qui constitue l'alliage GE, des disparités importantes peuvent être observées sur les produits élaborés avec ce procédé. La Figure III.1(a) montre la macrostructure pour une faible teneur en aluminium de l'ordre de 46,5%, une structure en "aile de mouette" est observée avec une fine zone équiaxe au centre du barreau. Pour des teneurs plus élevées, de l'ordre de 47,5%, la structure est plus fine et complètement colonnaire comme le montre la Figure III.1(b).



FIGURE III.1 – Macrostructure de lingots obtenus par coulée centrifuge : (a) faible teneur en aluminium, (b) haute teneur en aluminium.

Les alliages TiAl d'intérêt technologique, comme l'alliage GE, présentent une solidification péritectique $L + \beta \rightarrow \alpha$ dont les quantités de phases formées dépendent de la teneur en aluminium. De plus, le procédé de coulée utilisé implique une convection forte lors du remplissage et de la solidification des moules. Ces deux aspects ont été étudiés dans le cadre de ces travaux et vont être présentés.

2.2 Influence de la réaction péritectique

Afin de quantifier l'influence du chemin de solidification sur les structures de solidification, différents alliages avec des teneurs en aluminium comprises entre 43 et 52% ont été élaborés par creuset froid. Les alliages de composition Ti-(43-52)Al-2Cr-2Nb d'une masse de 20 grammes ont été élaborés avec une surchauffe constante de 20K. La Figure III.2 montre l'évolution des macro- et microstructures obtenues pour 3 teneurs en aluminium. Plusieurs observations peuvent être réalisées : (i) l'étendue de la zone équiaxe augmente avec la teneur en aluminium, (ii) la taille de grain diminue quand la teneur en aluminium augmente. L'alliage contenant 52% d'Al qui est situé au delà du palier péritectique est complètement colonnaire.

A partir d'un contourage manuel des grains équiaxes, une taille de grain moyenne a pu être déterminée pour les différents alliages à l'exception de l'alliage à 52% d'Al. Cette taille de grain est reportée sur la Figure III.3(a) en fonction de la teneur en aluminium. Les limites du palier péritectique indiquées sur la figure ont été déterminées par calcul thermodynamique. Pour les deux alliages les plus pauvres en aluminium, la taille de grain diminue légèrement quand la teneur en Al augmente. Une chute plus importante de la taille de grain est observée pour les alliages péritectiques pour lesquels la taille de grain diminue également avec l'augmentation de la teneur en Al.

Les alliages utilisés n'étant pas inoculés et le procédé utilisé assurant une propreté inclusionnaire quasi-parfaite, la seule source de grain est la fragmentation. A partir de la taille de grain équiaxe, un nombre de fragments "survivants", c'est-à-dire non refondu dans le liquide, a été déterminé. Ces données ont été comparées à celles obtenues dans le système Ti-Al-O avec des alliages élaborés avec le même procédé mais une surchauffe plus élevée de 100 K [10], et tracées en fonction de la quantité de phase pro-péritectique sur la Figure III.3(b). Le nombre de fragments survivants estimé augmente quand la quantité de phase primaire formée avant la réaction péritectique diminue. La tendance est la même pour les deux systèmes présentés, même si elle est moins marquée dans le système Ti-Al-O où la surchauffe plus importante favorise une croissance colonnaire. Dans tous les cas, une fois le palier péritectique dépassé, il y a peu ou pas de fragments. Ces éléments tendent à montrer que la fraction solide à laquelle a lieu la réaction péritectique a une influence sur la fragmentation dendritique de ces alliages. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Bibby et Beech, et Tiwari et Beech dans des aciers péritectiques faiblement surchauffés [70, 71].

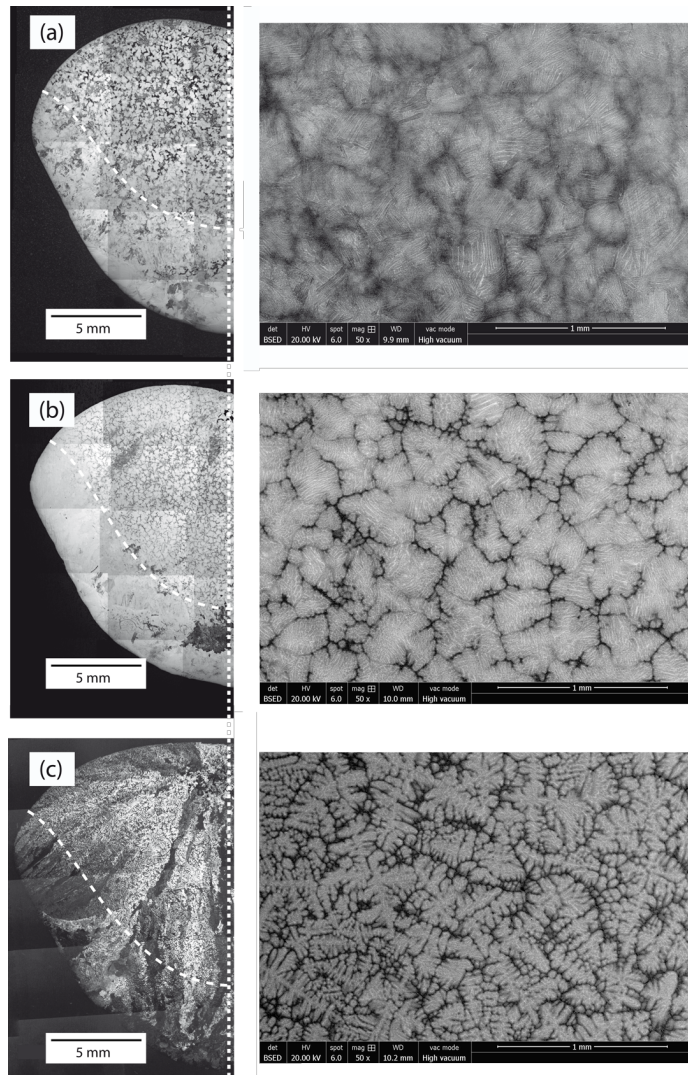


FIGURE III.2 – Macrostructures et détails de la microstructure équiaxe obtenus pour les alliages contenant (a) 43% Al, (b) 46% Al et (c) 47,5% Al. Les lignes pointillées blanches indiquent la position de la TCE.

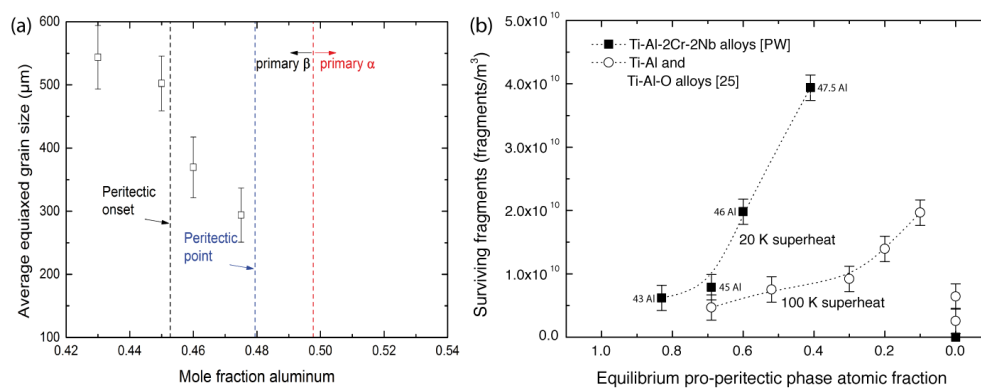


FIGURE III.3 – (a) évolution de la taille de grains équiaxes en fonction de la teneur en aluminium et (b) évolution du nombre de fragments estimés en fonction de la quantité de phase pro-péritectique comparée aux données de [10].

Le procédé d'élaboration en creuset froid est favorable à la fragmentation, selon les phénomènes décrits dans le chapitre I : la vitesse de croissance de la zone colonnaire est décroissante et le procédé d'induction conduit à une convection importante, avec des vitesses de fluide pouvant atteindre 1 cm.s^{-1} . Dans ces conditions, du liquide surchauffé peut être apporté dans la zone pâteuse et conduire à la refusion des bras secondaires. La quantité de liquide pouvant pénétrer dans la zone pâteuse dépend en partie de sa perméabilité [72]. En comparant la perméabilité des alliages Ti-43Al et Ti-47,5Al à partir d'une description de Carman-Kozeny [73], il apparaît que la perméabilité décroît plus vite pour l'alliage Ti-47,5Al. L'alliage Ti-43Al devrait donc fragmenter davantage si l'on néglige l'influence de la réaction péritectique. En prenant en compte cette réaction péritectique, un mécanisme possible peut être établi à partir de la migration de film liquide au point triple, tel que décrit par Boussinot et coll. [11]. À partir de simulations par champ de phase, les auteurs ont montré l'évolution d'un point triple juste au-dessus de la température du palier péritectique. L'évolution de la microstructure est présentée sur la Figure III.4(a), et révèle que les phases pro-péritectiques et péritectiques se dissocient et sont séparées par un film liquide. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement dans le système Sn-Ni [74]. En d'autres termes, le réchauffage de la zone pâteuse par du liquide apporté par la convection peut conduire à la production de fragments par la migration d'un film liquide au point triple. Les Figures III.4(b) et (c) illustrent ce mécanisme pour deux teneurs en aluminium, 43 et 47,5%, pour lesquelles les fractions solides auxquelles apparaissent la réaction péritectique sont respectivement de 0,83 et 0,42. Aux fractions solides élevées, la fraction de blocage f_{bloc} (définie comme la fraction critique au delà de laquelle les grains équiaxes ou les fragments ne peuvent plus bouger car les bras secondaires de deux dendrites adjacentes sont rentrées en contact) est atteinte. Bobadilla a défini f_{bloc} comme le maximum du rapport entre surface spécifique solide/liquide et la densité de bras primaires et a trouvé des valeurs de l'ordre de $f_{\text{bloc}} = 0,65$ [75].

Pour conclure, le mécanisme de fragmentation proposé agit sans doute pour toutes les compositions pour lesquelles du liquide peut réchauffer le point triple. Néanmoins, quand la réaction péritectique a lieu pour des fractions solides $> 0,7$, les fragments sont bloqués au fond de la zone pâteuse et ne peuvent pas venir ensemençer le liquide. Au contraire, aux fractions solides $< 0,7$ les fragments peuvent s'échapper et contribuer à la formation de grains équiaxes.

2.3 Influence de la convection

Comme nous l'avons mentionné au début de cette section, les alliages industriels sont élaborés par coulée centrifuge. Ce procédé a plusieurs effets : la convection qu'il induit et le mouvement des grains équiaxes dans le liquide qui subissent l'entraînement du liquide et les forces centrifuges. Pour mieux comprendre l'effet de la centrifugation, des essais de solidification dirigée ont été réalisés avec le four développé par Airbus Defence and Space. Des expériences ont été réalisées au Large Diameter Centrifuge de l'ESA, avec des accélérations pouvant atteindre $|20| \text{ g}$. Des essais ont été réalisés pour des valeurs de gravité de 5, 10, 15 et 20 g. En parallèle, des

expériences utilisant les mêmes fours ont été réalisées dans une configuration classique (verticale en laboratoire) et en micro-gravité à bord de la fusée-sonde MAXUS 9.

2.3.1 Morphologie des bras primaires

Bien que ces résultats ne soient pas relatifs à l'affinement de la taille de grain mais concernent la croissance, ils sont importants pour expliquer les phénomènes décrits dans le prochain paragraphe. La Figure III.5(a) montre les coupes radiales des zones colonnaires de l'échantillon solidifié en microgravité et de celui solidifié à $-20 \vec{g}$ (la gravité est appliquée dans le sens opposé à la croissance). L'espacement primaire évolue de $793 \mu\text{m}$ en $\mu\vec{g}$ à $371 \mu\text{m}$ à $-20 \vec{g}$, les deux alliages ayant subi le même cycle thermique. La Figure III.5(b) montre l'échantillon solidifié sous une gravité de $-20 \vec{g}$ en coupe longitudinale. Un nombre important d'évènements de division des pointes ou tip-splitting est observé et associé à cette réduction du nombre de bras primaires.

La Figure III.5(c) montre les résultats de simulations réalisées par la méthode du champ de phase avec prise en compte de la convection¹. Ces calculs montrent que le sens des rouleaux de convection modifie la morphologie de croissance. Pour les gravités positives (dans la même direction que la croissance), l'écoulement est stable et descendant ce qui conduit à un régime de croissance stable, ce qui est cohérent avec les conclusions du travail expérimental de Bouissou [76]. Pour les gravités négatives, l'écoulement est instable, les pointes de dendrites voient une alternance entre un écoulement descendant à la composition nominale et un écoulement ascen-

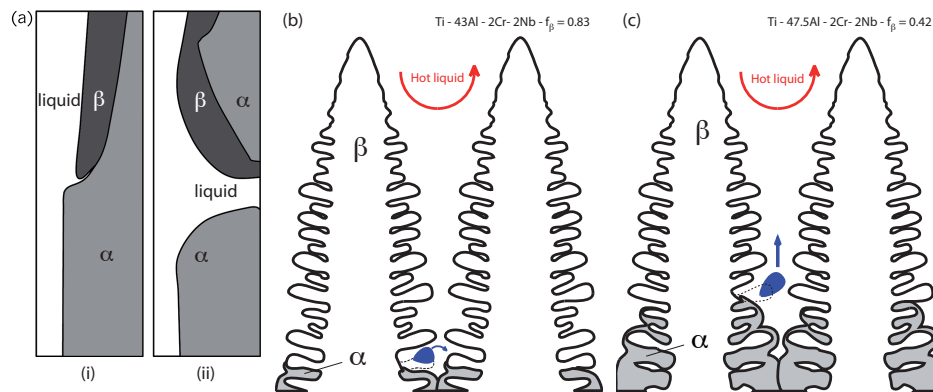


FIGURE III.4 – (a) Evolution temporelle d'une triple jonction au-dessus de la température du palier péritectique à $t=0$ et $t=1$ (temps normalisé). Retracer à partir de la réf. [11] avec les phases du système Ti-Al; (b) et (c) montrent schématiquement les fractions solides où la réaction péritectique induit de la fragmentation : (b) à des fractions solides élevées, le fragment est contraint par les bras secondaires qui l'entourent alors que dans (c), le fragment peut s'échapper de la zone pâteuse.

1. A. Viardin, J. Zollinger, L. Sturz, M. Apel, J. Eiken, R. Berger, U. Hecht, Columnar dendritic solidification of TiAl under micro- and hypergravity conditions investigated by phase-field simulations, article en préparation.

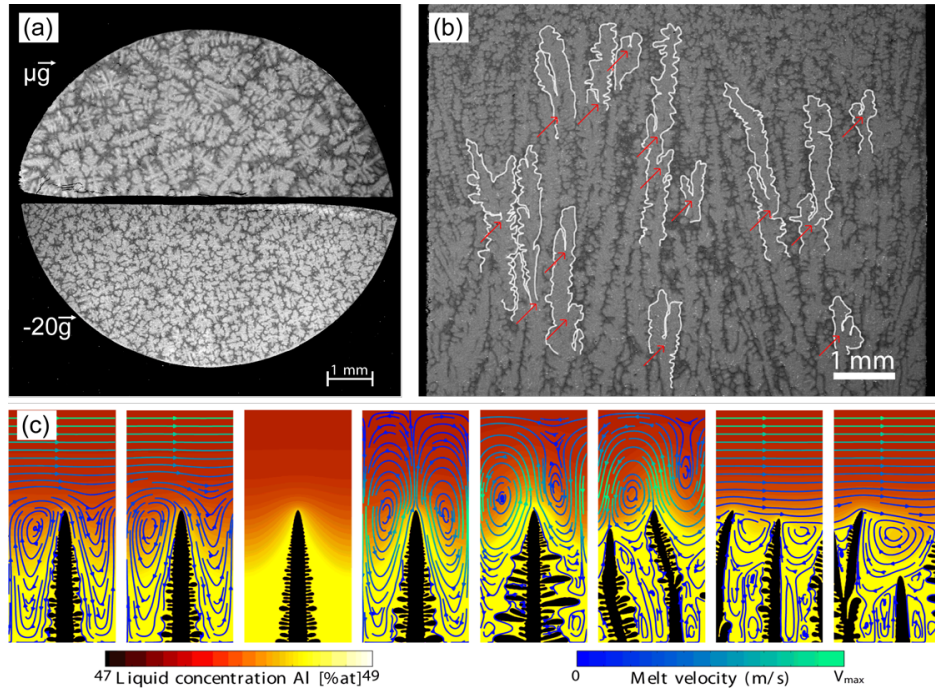


FIGURE III.5 – (a) Coupe radiale d'échantillons élaborés par solidification dirigées en micro- et hyper-gravité. (b) coupe longitudinale de l'échantillon solidifié à $-20 \vec{g}$. Les flèches rouges indiquent les événements de tip-splitting. (c) Simulations par la méthode du champ de phase avec prise en compte de la convection induite par la gravité : 15, 5, 0, -1, -3, -5, -10 et $-20 \vec{g}$ de gauche à droite.

dant plus riche en soluté. Cela conduit à des accélérations/ décélérations successives des pointes de dendrite, dendrites qui cherchent à ajuster leur espacement primaire à chaque changement de vitesse, ce qui conduit à ces événements de tip-splitting. Outre la diminution de l'espacement primaire, la Figure III.5(c) montre également un changement de morphologie, avec des bras moins épais.

2.3.2 Fragmentation et transition colonnaire-équiaxe

Ce paragraphe s'intéresse à un autre aspect des expériences présentées précédemment : la formation de la zone équiaxe. Précisons encore une fois que les alliages utilisés dans cette étude n'étant pas inoculés, la seule source de grains provient de la fragmentation. La Figure III.6 présente les coupes longitudinales des échantillons solidifiés à -1 , -5 et $-20 \vec{g}$. Sur chacune des coupes sont indiquées les positions du front de fusion, du début de solidification dendritique, de la réaction péritectique et du front colonnaire. Tous les échantillons ont été trempés après la même durée de solidification. L'échantillon solidifié en laboratoire ($-1 \vec{g}$) est entièrement colonnaire. Les échantillons solidifiés dans des conditions d'hyper-gravité présentent une transition colonnaire-équiaxe (TCE) marquée, la zone colonnaire étant stoppée plusieurs millimètres avant la position du front de solidification colonnaire de l'échantillon à $-1 \vec{g}$. De plus, la taille de grain équiaxe diminue quand le niveau de gravité augmente, mais sans variation significative de la position de la TCE entre les différents échantillons éla-

borés en hyper-gravité.

Avec la même méthode que précédemment, un nombre de fragments survivants a été déterminé à partir des tailles de grains. Une modélisation thermique du four a été réalisée au laboratoire ACCESS, et a permis de simuler l'évolution de la température en fonction du temps pendant la solidification de l'échantillon, avec un bon accord avec les mesures réalisées par les 4 thermocouples présents dans le four et l'échantillon. Ces calculs ont donné accès aux gradients thermiques et aux vitesses des isothermes. Nous avons pu appliquer le modèle analytique de Hunt pour la prédiction de la TCE [77], en fonction du nombre de germes déduit des mesures. Les résultats sont présentés sur la Figure III.7(a), où les cercles indiquent l'évolution du gradient et de la vitesse au cours du temps (indiqué en secondes sur la figure).

Le modèle prédit que la TCE se produit entre 300 et 330 secondes, sauf pour l'échantillon solidifié à $-5\vec{g}$ pour lequel la transition a lieu à 393 secondes. Expérimentalement, tous les échantillons élaborés en hyper-gravité ont une TCE située entre 278 et 319 secondes, comme le montre la Figure III.7(b). Le modèle prédit convenablement la position de la TCE à l'exception de l'échantillon solidifié à $-5\vec{g}$. La position constante à quelques degrés près de la réaction péritectique sur l'ensemble des échantillons tend à montrer qu'il n'y a pas de modification importante de la thermique entre les différents échantillons. De plus, du fait du faible gradient thermique appliqué, la réaction péritectique se produit à une distance importante du front de solidification, et il est peu probable qu'elle impacte la fragmentation dans ces expériences.

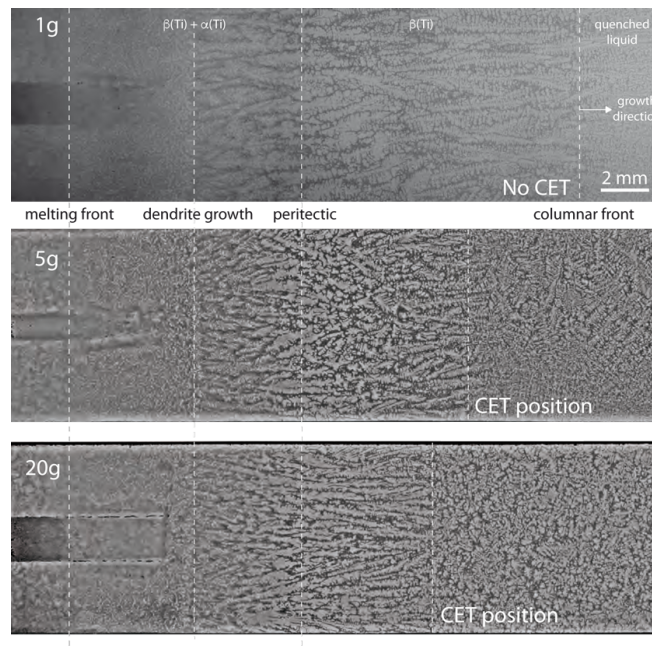


FIGURE III.6 – Evolution de la microstructure en fonction de l'intensité de la gravité.

En revanche, l'augmentation du niveau de gravité a pour conséquence l'augmentation de la vitesse d'écoulement, ce qui peut avoir des conséquences sur la fragmentation. Nous avons également vu dans le paragraphe précédent les modifications morphologiques associées à l'écoulement : l'amincissement des bras dendritiques primaires et l'occurrence d'évènements de division de pointes créent des zones de fortes courbures plus favorables à la fragmentation. Le nombre de fragments estimé évolue ainsi de $8,44 \cdot 10^8 \text{ frag.m}^{-3}$ à $-5 \vec{g}$, à $2,73 \cdot 10^{11} \text{ frag.m}^{-3}$ à $-20 \vec{g}$.

Le cas de l'échantillon solidifié à $-5 \vec{g}$, pour lequel les modèles analytiques utilisés n'ont pas réussi à reproduire le temps de déclenchement de la TCE, peut aider à appréhender la complexité des phénomènes conduisant aux microstructures sur les pièces industrielles. En considérant des fragments de la taille des bras secondaires et de l'ordre de la dizaine de microns, il y a compétition entre l'entraînement du fragment par l'écoulement et les forces centrifuges et centripètes auxquelles il est soumis. A $-5 \vec{g}$, les forces induites par la gravité sont légèrement plus faibles que les forces imposés au fragment par l'écoulement : le fragment est transporté vers le liquide chaud où il va fondre. A plus forte gravité, les fragments émis reste "plaqués" au contact de la zone colonnaire, et l'écoulement plus rapide accélère encore la fragmentation.

Un modèle de solidification complet en 3D et prenant en compte le mouvement des grains est en cours de développement dans le cadre de la thèse de Cisternas² et apportera sans doute de nouveaux éléments de compréhension.

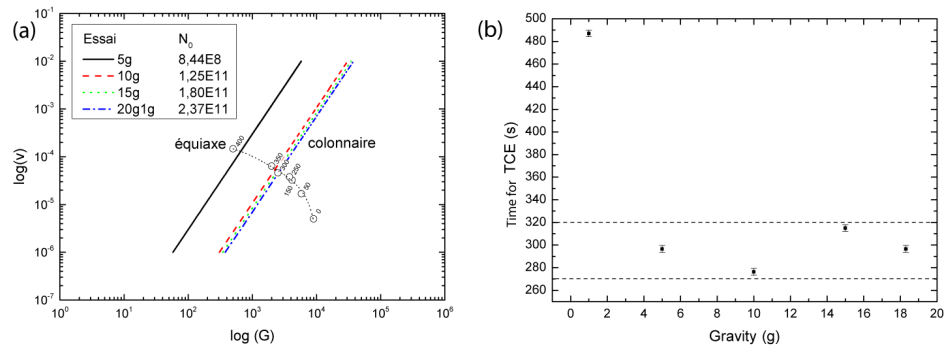


FIGURE III.7 – (a) Influence du nombre de germes ou fragments déterminés à partir de l'analyse microstructurale sur le déclenchement de la transition colonnaire – équiaxe (TCE) en fonction du niveau de gravité et (b) temps au bout duquel la TCE a été observée en fonction du niveau de gravité.

2. M. Cisternas, Modeling of solidification of TiAl alloys in centrifugal casting, thèse de l'Université de Lorraine, soutenance prévue en 2019

3 Affinement par précipitation secondaire

Les travaux présentés dans cette section constituent une partie du travail réalisé lors de mon post-doctorat dans le laboratoire ACCESS à Aix-la-Chapelle. Cette étude a permis de mettre à jour les phénomènes permettant un affinage important de la microstructure par ajouts de bore dans la famille d'alliages TiAl "TNB" développés par GKSS.

3.1 Affinement des alliages TiAl par (faible) ajout de bore

Les premiers ajouts de bore dans les alliages TiAl avaient pour but la formation de dispersoïdes dans le but d'améliorer leur résistance au fluage [78]. Rapidement, l'effet d'affinement associé aux ajouts de bore a été mis en évidence. Pour de fortes additions de bore ou directement de particules de TiB_2 , correspondant à une teneur en bore $> 2\%$ at., la première phase présente dans le liquide est le borure qui agit comme inoculant et permet d'affiner la microstructure de solidification de la phase β [79]. Un affinement encore plus important est observé pour des taux d'additions très faibles, $< 0,5\%$ at. [80], et permet d'atteindre une taille de grains de $40 \mu\text{m}$ dans des pièces brutes de coulée. La Figure III.8 illustre ce pouvoir affinant en présentant la microstructure de deux alliages Ti-45Al sans et avec $0,5\%$ at. de bore, la taille de grain passe d'environ $500 \mu\text{m}$ à moins de $50 \mu\text{m}$.

L'objectif de ce travail a été d'identifier le mécanisme à l'origine de cet affinement spectaculaire de la microstructure. Les travaux de la littérature considèrent un affinement de la phase de solidification primaire, avec un effet du bore sur la transition colonnaire-équiaxe [81] ou un effet de restriction de croissance [82]. Küstner a remarqué un affinement beaucoup moins marqué dans les alliages présentant une réaction péritectique marquée [83], ce qui tendrait à montrer que l'affinement se produit au cours de la solidification et dépend du chemin de solidification de l'alliage.

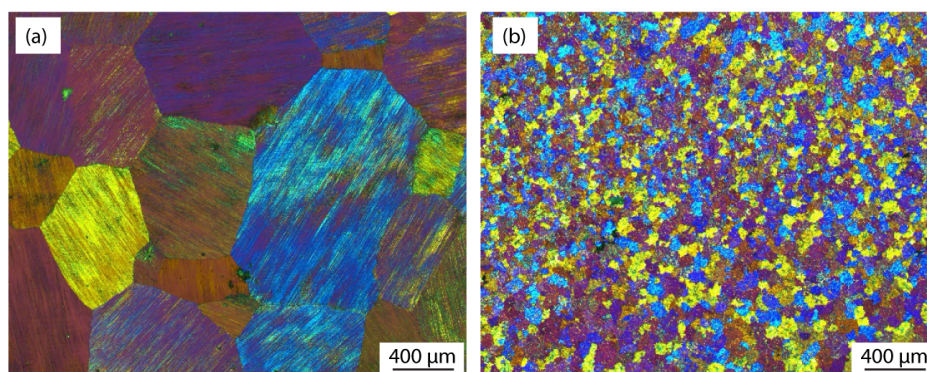


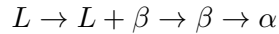
FIGURE III.8 – Microstructures à l'état brut de solidification sur lingots observées en MO avec lumière polarisée sur des alliages (a) Ti-45Al et (b) Ti-45Al-0,5B.

3.2 Influence du chemin de solidification

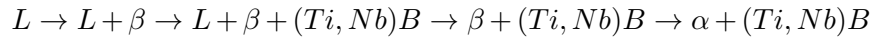
Pour identifier l'origine de l'affinement du grain par faible addition de bore, la technique de la TSD a été utilisée. La solidification dirigée permet d'orienter la croissance des métaux cubiques. La phase primaire de solidification de ces alliages β cubique centrée sera orientée suivant la direction $\langle 100 \rangle$ parallèle au gradient thermique. Les transformations ultérieures se produisant lors de la solidification et du refroidissement se font *via* des relations d'orientation : la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ suit les relations d'orientation de Burgers [57] et la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ suit les relations d'orientation de Blackburn [58]. En orientant la phase primaire, et selon le chemin de solidification, les microstructures issues de la solidification dirigée et trempées à la fin du processus vont permettre de déterminer l'impact du bore sur les transformations $L \rightarrow \beta$ et/ou $\beta \rightarrow \alpha$ et/ou $\alpha \rightarrow \gamma$.

Les alliages choisis pour cette étude sont des alliages de la famille TNB Ti-(43-46)Al-(5-10)Nb(-0.2C-0.2B). Les résultats obtenus pour trois alliages vont être présentés :

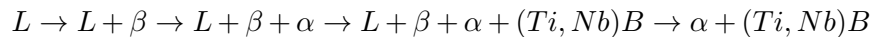
- Un alliage Ti-45Al-8Nb comme alliage de référence sans bore dont le chemin de solidification et de transformation est le suivant :



- Un alliage Ti-43Al-8Nb-0,2C-0,2B dont le chemin de solidification est proche du premier mais avec la formation de borures :



- Un alliage Ti-43Al-5Nb-0,2C-0,2B présentant une réaction / transformation péritectique et avec la formation de borures :



La Figure III.9 présente les microstructures obtenues pour les trois compositions sur des coupes longitudinales. Les phases présentes dans les différents domaines sont indiquées sur la figure. Une première observation est que la présence de bore n'affine pas la microstructure de la phase primaire comme le montre l'espacement dendritique primaire des différents alliages qui évolue peu. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ peu être observée sur la partie de droite des microstructures ; cette transformation commence sensiblement à la même température pour les deux premiers alliages, mais une différence nette dans la taille des lattes de phase α peut déjà être observée entre ces deux échantillons. La microstructure du troisième échantillon est différente du fait de la réaction péritectique où la phase α apparaît à plus haute température. Ces premiers résultats semblent effectivement indiquer que l'affinement de la microstructure se produit lors de la formation de la phase α , en présence de borure.

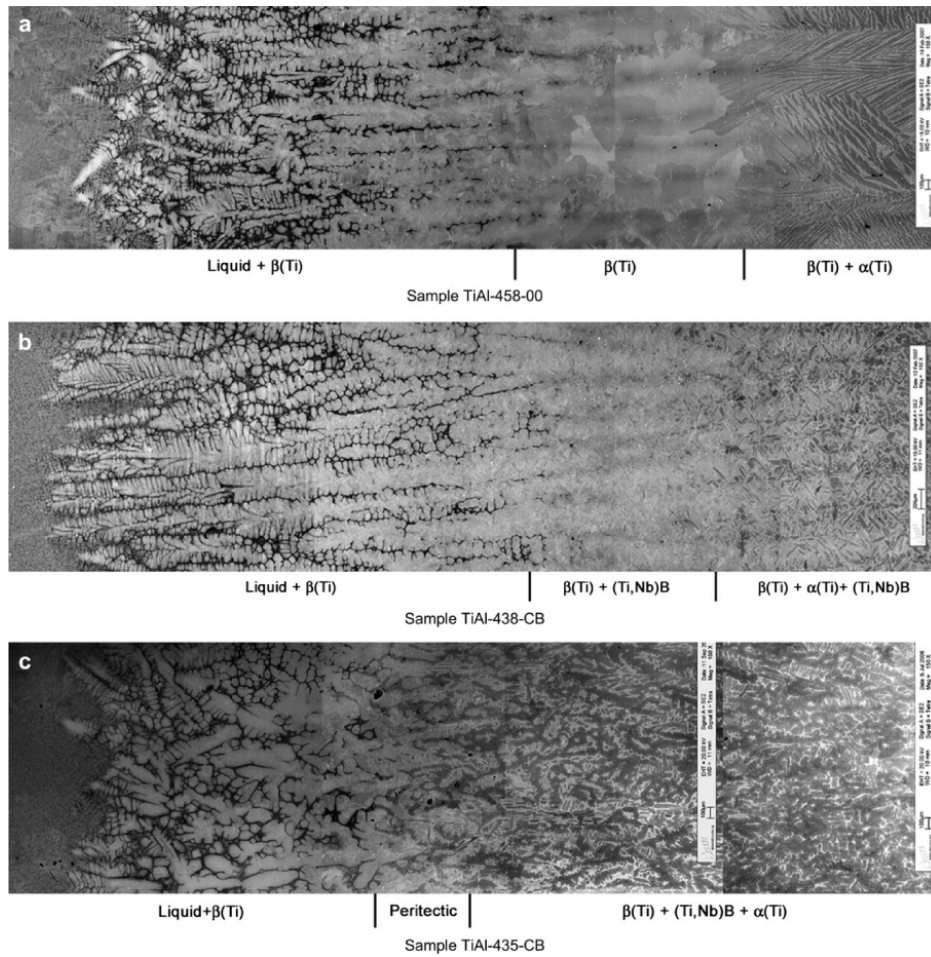


FIGURE III.9 – Aperçu des microstructures issues de solidification dirigée, observées en images MEB-BSE sur coupe longitudinale pour 3 alliages : (a) Ti-45Al-8Nb, (b) Ti-43Al-8Nb-0,2C-0,2B et (c) Ti-43Al-5Nb-0,2C-0,2B.

3.3 Mécanisme d'affinement

Afin de confirmer les analyses microstructurales, des analyses EBSD ont été réalisées dans le domaine α qui correspond à la partie de droite des microstructures présentées sur la Figure III.9. Gey et Humbert ont montré que si la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ suit les relations d'orientation de Burgers, les variants de phase α croissant à partir du même grain β possèdent des angles de désorientation spécifiques entre eux, dont les valeurs sont $10^{\circ}53'$, 60° , $60^{\circ}83'$, $63^{\circ}26'$ et 90° [84]. Cette méthode a été utilisée et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.10, où l'orientation des échantillons est la même que sur la Figure III.9.

Pour l'alliage ne contenant pas de bore quasiment l'intégralité des grains de phase α suivent les relations d'orientation de Burgers, les désorientations entre grains présentant les valeurs d'angles caractéristiques définies par Gey et Humbert [84].

L'alliage Ti-43Al-8Nb-0,2C-0,2B montre des résultats très différents.

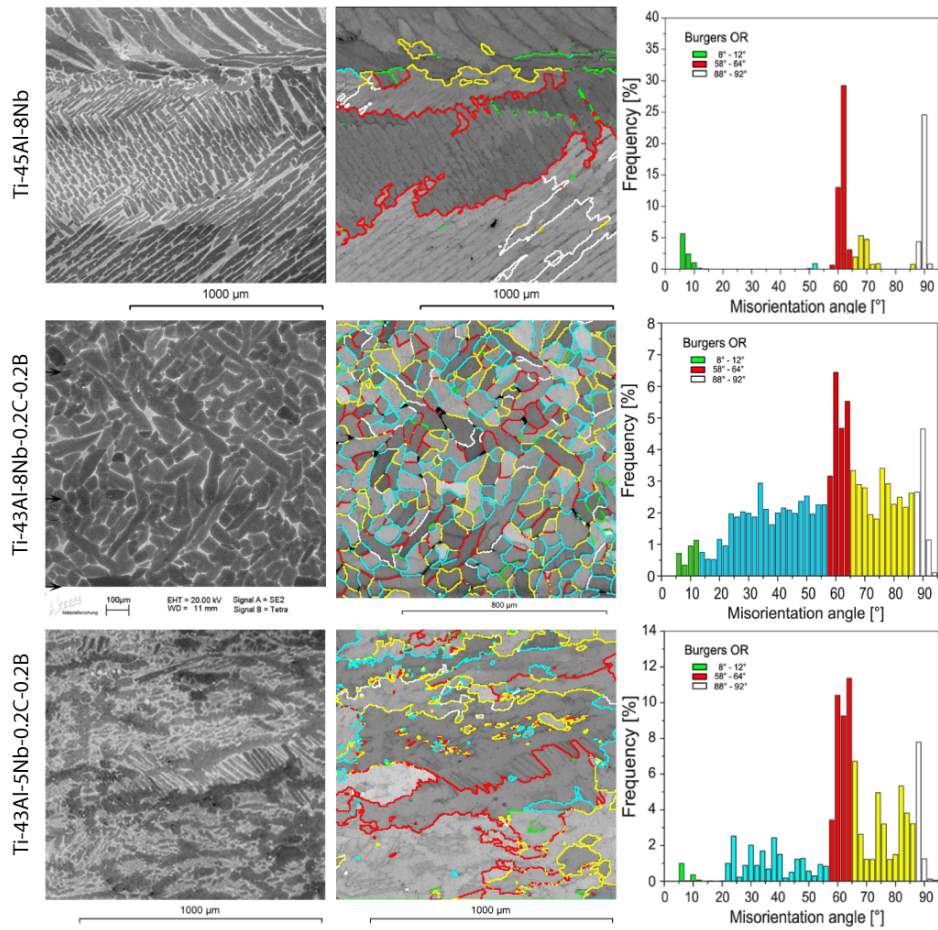


FIGURE III.10 – Images BSE, Cartes de qualité des clichés EBSD avec les joints de grains indiquant la désorientation entre grains suivant le code couleur donné sur les graphiques des angles de désorientation, pour les trois alliages étudiés.

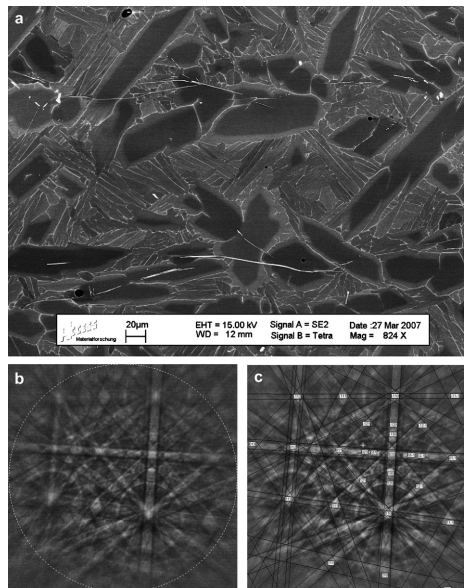


FIGURE III.11 – (a) Microstructure observées en début de formation de la phase α . Les borures ont la forme de rubans autour desquels la phase α se forme. (b) et (c) Clichés de Kikuchi du borure métastable (Ti,Nb)B.

Un grand nombre de grains ne suivent pas les relations d'orientation ce qui correspond aux joints de grain colorés en bleu et jaune. Dans ce cas, la plus grande majorité des grains a une orientation aléatoire, qui suit quasiment une distribution des désorientation de McKenzie [12]. Le pic à 60° est de très faible intensité comparé à l'alliage Ti-45Al-8Nb. En comparaison, l'alliage péritectique a une fréquence de désorientation de type Bürgers plus élevée. On remarque que les grains formés lors de la réaction péritectique et ayant crû pendant la transformation péritectique sont de taille importante et suivent la relation d'orientation. Des petits grains sont visibles et probablement formés ultérieurement ; ces petits grains sont orientés aléatoirement.

En faisant le lien entre les microstructures, le chemin de solidification et les données de désorientation entre grains de phase α , le mécanisme d'affinement devient évident. Une microstructure fine est obtenue si des borures se forment pendant la solidification et s'ils se forment avant la phase α . Ce borures agissent ensuite comme site de germination hétérogène pour la phase α , qui ne possède donc pas de relation d'orientation avec la phase β . Pour confirmer définitivement ce mécanisme, des observations ont été réalisées sur l'échantillon Ti-43Al-8Nb-0,2C-0,2B au début de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. La microstructure observée est présentée sur la Figure III.11 (a). Les borures apparaissent en gris clair et sous la forme de rubans dans les anciens espaces interdendritiques. Les grains de phase α qui correspondent au niveau de gris le plus sombre sur ces images BSE se forment effectivement autour de ces borures. L'orientation aléatoire des grains de phase α tend à montrer que ces borures précipitent à partir du liquide.

D'après les calculs thermodynamiques, le borure qui se forme est le diborure de titane TiB_2 . Les Figures III.11(b) et (c) montrent les clichés de Kikuchi obtenus à partir de la Figure III.11(a). Le borure identifié est un monoborure métastable $(Ti,Nb)B$, dont la structure cristalline est celle du borure de niobium (NbB, Pearson symbol oC8, spacegroup $Cmcm$, No. 63). Ce borure métastable explique également les effets d'affinement important dans ces alliages : pour des raisons simplement stœchiométriques, à quantité de bore donnée, la fraction de monoborure est deux fois plus élevée que celle du diborure d'équilibre.

Pour conclure, nous avons démontré le mécanisme par lequel de faibles ajouts de bore permet d'affiner significativement la microstructure. L'affinement se produit au niveau de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par germination hétérogène de la phase α sur des monoborures métastables formés dans les espaces interdendritiques lors de la solidification de la phase β . Comme cela a été montré, l'affinement n'a pas lieu si la phase α apparaît avant les borures, *via* une réaction péritectique dans l'exemple présenté ici.

4 Inoculation isomorphe

Dans ce paragraphe est décrite une approche originale imaginée par l’auteur et mise en oeuvre durant la thèse de Jacob R. Kennedy, financée par le LabEx DAMAS en collaboration avec le LEM3. Les alliages choisis sont encore une fois les alliages TiAl pour lesquels certaines applications nécessitent de s’affranchir de la présence de particules fragilisantes ce qui rend l’inoculation traditionnelle impossible.

4.1 Développement des inoculants isomorphes

Comme cela a été montré dans le chapitre I, la germination nécessite toujours le franchissement d’une barrière d’énergie, et les nombreux paramètres qui l’influencent confèrent un caractère stochastique inhérent au phénomène. L’idée principale de l’inoculation isomorphe est de supprimer l’étape de germination, en utilisant des inoculants à partir desquels la phase à affiner va croître par épitaxie, et donc inoculer l’alliage avec la phase que l’on souhaite former.

Les règles de choix des inoculants telles que développées dans le chapitre I restent valides, mais de nouvelles contraintes viennent s’ajouter à celles déjà citées. L’utilisation de particules isomorphes pour inoculer un alliage métallique implique que celles-ci soient métalliques. Le risque que ces particules fondent (soit thermiquement, soit par dissolution) avant le début de la solidification est donc important. Il convient alors d’apporter une stabilité thermique et diffusionnelle, par exemple par l’ajout d’éléments réfractaires. L’ajout d’éléments réfractaires conduit d’un autre côté à une augmentation substantielle de la masse volumique. Il s’agit donc de trouver un compromis entre stabilité thermique élevée (température de liquidus), stabilité diffusionnelle (faible coefficient de diffusion), et masse volumique proche de celle de l’alliage à inoculer, pour déterminer la composition d’un alliage qui servira d’inoculant isomorphe. Enfin cet alliage devra posséder la même structure cristalline que la phase que l’on souhaite inoculer à la température de coulée, ici la phase β des alliages TiAl. Ces éléments impliquent la connaissance des diagrammes d’équilibre des systèmes considérés.

Sur ces bases, les systèmes Ti-Al-Nb et Ti-Al-Ta ont été choisis car il existe des descriptions thermodynamiques complètes [85, 86], et Nb et Ta diffusent lentement dans TiAl [87]. Les critères développés dans le paragraphe précédent ont conduit à l’identification de deux compositions : Ti-25Nb-10Al et Ti-25Al-10Ta. Un alliage Ti-50Ta a également été sélectionné pour sa température de fusion très élevée malgré une masse volumique importante. Ces compositions sont placées sur les surfaces de liquidus des deux systèmes sur les Figures III.12(a) et (b); les alliages possèdent respectivement des températures de liquidus de 1810°C, 1740°C et 2200°C. Afin de tester ces inoculants, un alliage Ti-46Al dont la température de liquidus est de 1540°C a été choisi. La Figure III.12(c) montre les coefficients de diffusion dans la phase β ; à la température de 1540°C Nb et Ta diffusent à un ordre de grandeur plus faible que le titane, le chrome ou le

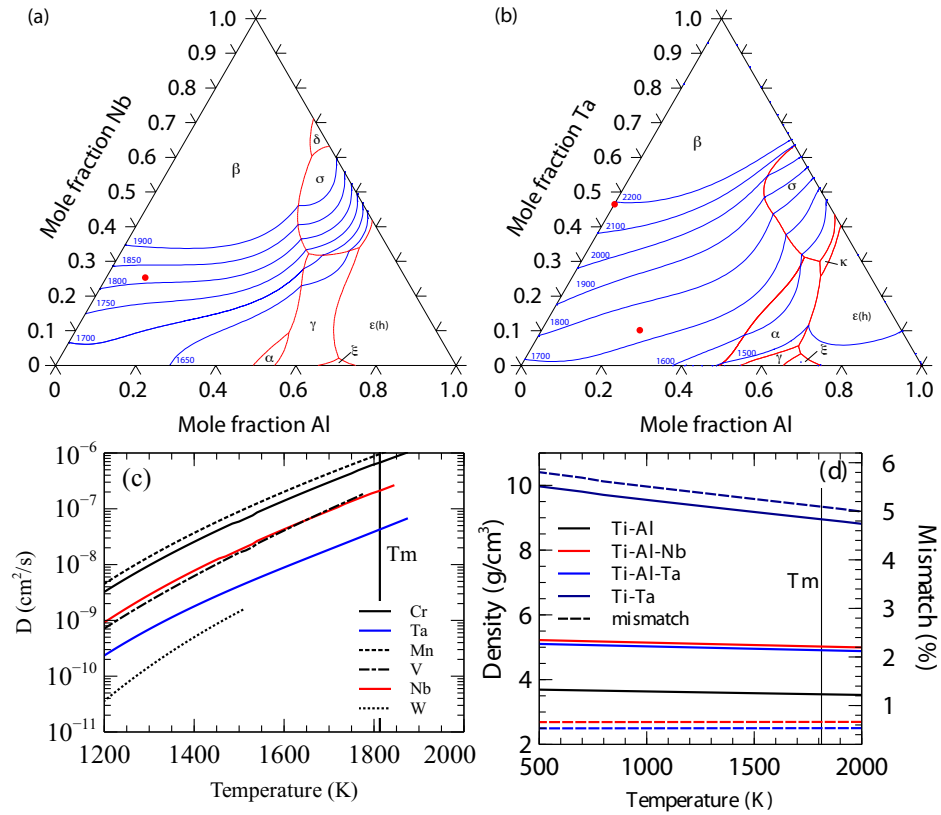


FIGURE III.12 – Surfaces de liquidus des systèmes (a) Ti-Al-Nb et (b) Ti-Al-Ta ; les points rouges indiquent les alliages étudiés. Evolution avec la température (c) des coefficients de diffusion dans la phase β de quelques éléments d’alliages réfractaires courants pour les alliages TiAl, et (d) de la masse volumiques et de l’écart paramétrique pour les alliages Ti-Al-Nb et Ti-Al-Ta dont les compositions sont données dans le texte.

manganèse. Enfin, la Figure III.12(d) montre l’évolution de la masse volumique des trois alliages comparée à l’alliage Ti-46Al qui va être inoculé et le désaccord paramétrique entre les différents alliages, maximum pour l’alliage Ti-50Ta mais toujours inférieur à 5%. Les alliages sélectionnés sont tous constitués de phase β à haute température, les alliages Ti-25Nb-10Al et Ti-50Ta sont β -métastables et l’alliage Ti-25Al-10Ta est $\beta + \alpha_2$ ³ à température ambiante.

4.2 Preuve de concept

Les alliages inoculants sélectionnés ont été élaborés en creuset froid, puis cryo-broyés pour les transformer en poudre. Chaque alliage a subi des temps de broyage compris entre 3 et 11h. 1 gramme de ces particules ont été ajoutés à l’alliage Ti-46Al à la température de 1580°C 20s avant le début de la solidification, selon la méthodologie décrite dans la thèse de J.R. Kennedy [56]. Les microstructures obtenues pour l’alliage de référence

3. α_2 est le composé Ti_3Al qui correspond à la forme ordonné de la phase α . Il possède une structure $D0_{19}$.

Ti-46Al (non-inoculé) et les alliages inoculés avec l'alliage Ti-Nb-Al avec des poudres broyées 3, 9, et 11h respectivement sont présentées sur la Figure III.13. L'affinement de la taille de grain est clairement visible, mais on observe également des différences de morphologie importantes entre les différents échantillons. De manière plus quantitative, la Figure III.14 montre l'évolution de la taille de grain en fonction de la taille médiane des particules et du nombre total de particules introduites pour les inoculants Ti-Nb-Al et Ti-Ta-Al, grandeurs caractérisées sur les poudres après broyage. Globalement, la taille de grain est divisée par 2 par rapport au lingot de référence ce qui valide le concept. Mais il ne ressort pas de tendance claire entre taille ou nombre de particules introduites.

En particulier, les échantillons inoculés avec des poudres Ti-Nb-Al

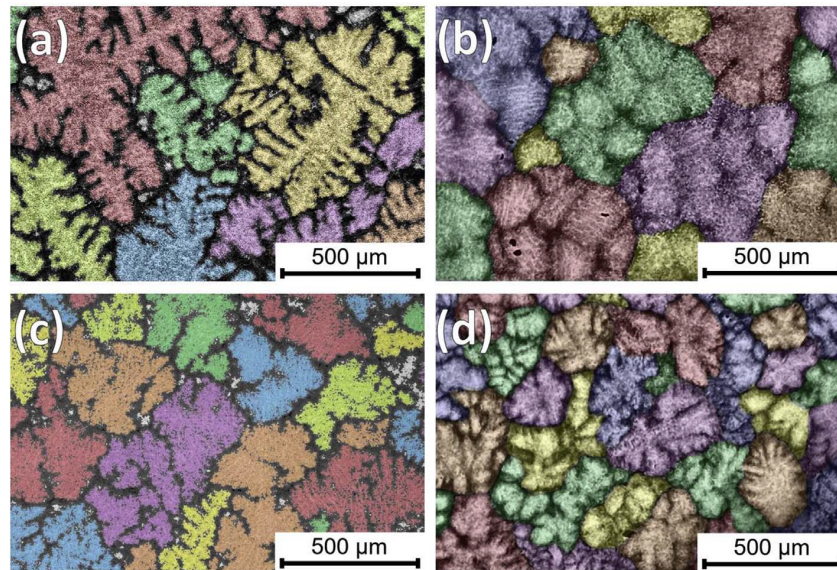


FIGURE III.13 – Microstructures obtenues pour (a) l'alliage de référence sans inoculant et les alliages inoculés avec des poudres cryo-broyés pendant (b) 3h, (c) 9h et (d) 11h. Chaque grain est détourné manuellement et colorisé par le logiciel d'analyse d'image.

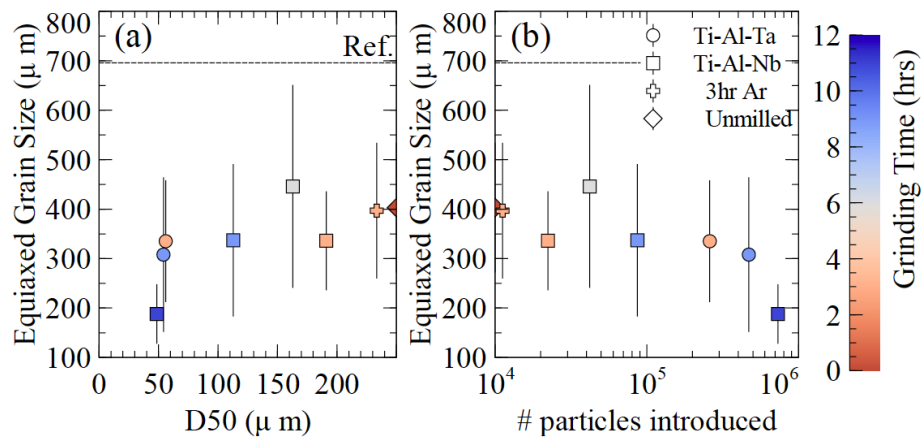


FIGURE III.14 – Influence (a) de la taille médiane des particules et (b) du nombre totale de particules introduites sur la taille de grain équiaxe.

broyées 3h et 9h possèdent la même taille de grain, malgré des distributions de taille et un nombre total de particule introduite différents. D'après le concept d'inoculation isomorphe, une particule doit donner naissance à un grain et donc plus le nombre de particules introduites est grand plus l'affinement devrait être important. Malheureusement, du fait de la faible différence de masse volumique et de la structure cristalline identique entre inoculant et phase qui se solidifie, il n'est pas possible d'observer les inoculants dans la microstructure après solidification. Afin d'expliquer ces évolutions de taille de grain, il a donc fallu mettre en place de nouvelles expériences qui vont être décrites dans le paragraphe suivant.

4.3 Mécanisme de l'inoculation isomorphe à partir de poudres cryobroyées

Afin de vérifier l'action de l'alliage inoculant sur l'alliage Ti-46Al, un barreau d'alliage Ti-25Nb-10Al a été élaboré. Ce barreau a été introduit dans l'alliage Ti-46Al liquide et à la même température que lors des essais d'inoculation, et maintenu pendant le même temps de 20s avant un refroidissement rapide. Cette expérience simple et rapide a permis de vérifier, analyses EBSD à l'appui, que l'alliage Ti-46Al s'est bien solidifié à partir du barreau par épitaxie. L'autre information qui a été tirée de cette expérience est que la dissolution de l'alliage inoculant est relativement importante, avec une épaisseur perdue de 90 μm environ : les particules introduites suivent sans doute le même sort. Pour pouvoir quantifier cet effet, il convient dans un premier temps de connaître l'état de la microstructure des poudres et son évolution lors du cycle thermique subit au moment de leur introduction dans le métal liquide.

La microstructure des poudres après broyage de 3h et 9h est présentée sur la Figure III.15. La microstructure des poudres n'est pas très différente entre les deux temps de broyage et consiste en des grains allongés d'une épaisseur de 50 nm et long de quelques centaines de nanomètre. L'analyse des désorientations internes et des GND montrent que l'échantillon broyé 3h va voir ses grains subdivisés quand le broyage va continuer aux endroits où la désorientation et le nombre de dislocations est maximum, alors que la microstructure après 9h est plus stable. Néanmoins, la similarité entre ces deux microstructure montre que l'augmentation du temps de broyage a pour conséquence principale la diminution de la taille des particules, alors que la structure granulaire évolue peu au sein des particules.

Afin de voir l'évolution de cette taille de grain lors du chauffage rapide et un maintien de 10 à 20s à 1600°C, il a fallu mettre en place une expérience limitant la contamination des poudres avec l'atmosphère, tout en conservant les poudres pour pouvoir les observer ensuite. Pour cela, nous avons développé une expérience avec des sels fondus à 1500 et 1600°C dans lesquels nous avons plongé les poudres pendant 20 s et 5 minutes avant de tremper l'ensemble à l'eau afin de figer la microstructure à haute température. Les résultats sont présentés sur la Figure III.16.

Les Figure III.16 (a) et (b) montrent la microstructure des grains après

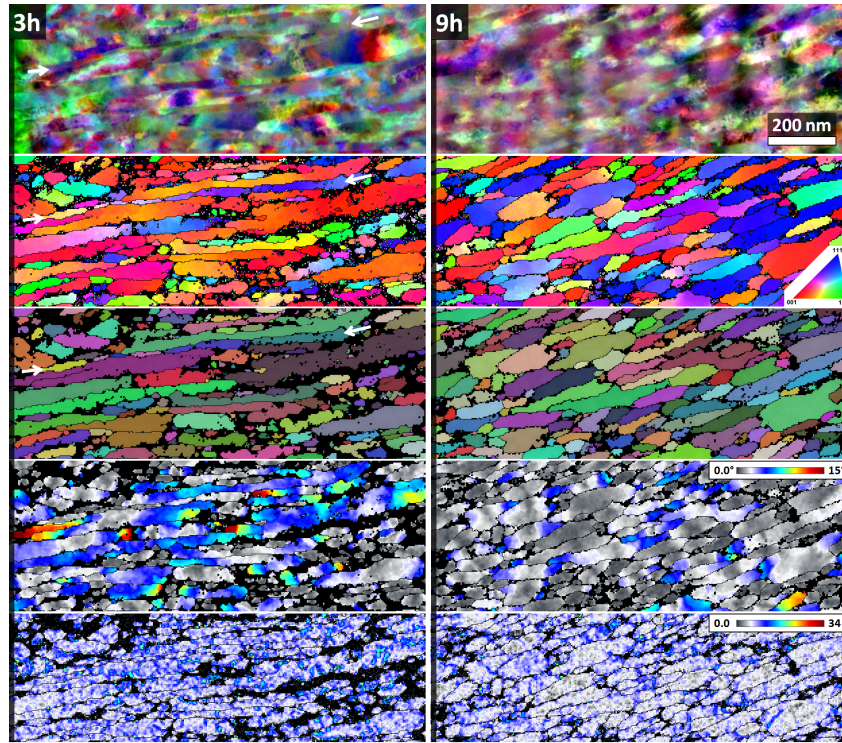


FIGURE III.15 – Résultats de l'analyse TKD sur les poudres Ti-Nb-Al broyées 3h et 9h. La première ligne montre les images FSE (Forward Scattering Electrons) de la zone analysée. La seconde ligne montre la cartographie d'orientation et la troisième la cartographie de grains. La quatrième ligne montre les désorientations intragranulaires et la dernière ligne présente les dislocations géométriquement nécessaires (GND).

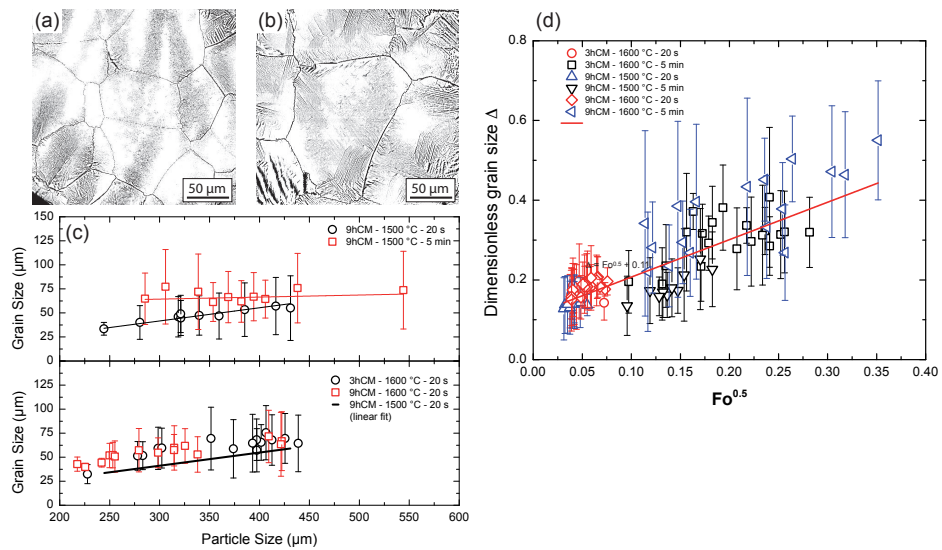


FIGURE III.16 – Microstructures des poudres après traitement (a) 3h et (b) 9h de broyage. (c) Evolution de la taille de grain en fonction de la tailles des particules pour les différents traitements. (d) Evolution de la taille de grain adimensionnée en fonction de la racine du nombre de Fourier.

traitement dans les particules : la taille de grain est de plusieurs dizaines de microns. La Figure III.16 (c) montre l'évolution de la taille de grain en fonction de la taille de la particule dans laquelle elle est mesurée pour différentes conditions. La taille de grain dépend de la taille des particules uniquement aux temps courts. Ni le temps de broyage, ni la température n'ont d'influence notable sur cette évolution. Le grossissement de grain observé peut être modélisé par l'approche de Malow et Koch [88] :

$$d^n - d_o^n = k t = k_o t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.1})$$

où d_o et d sont les tailles des grains avant et après le traitement thermique respectivement, k est une constante de réaction, Q est l'énergie d'activation pour la croissance des grains, t est le temps, n est l'exposant de croissance, R est la constante des gaz parfaits et T est la température. d_o peut être négligé devant d et nous supposons une croissance parabolique ($n = 2$). En divisant l'équation III.1 par le carré de la taille de particule d_p , une relation directe entre une taille de grain sans dimension, Δ , et un nombre de Fourier pour le grossissement de grain, Fo , est obtenu :

$$\Delta^2 = \frac{d^2}{d_p^2} = \frac{k_o t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{d_p^2} = Fo \quad (\text{III.2})$$

Cette équation a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation Q à partir des données expérimentales. Le résultat est présenté sur la Figure III.16(d). Une valeur de $Q = 327 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est obtenue, ce qui est en accord avec les valeurs habituellement rencontrés pour la phase β du titane [89]. Le résultat le plus intéressant issu de cette expérience est qu'indépendamment du temps de broyage, toutes les particules possèdent à quelques microns près la même taille de grain après 20s de maintien à haute température.

Les expériences ont également montré, comme cela pouvait être attendu, une fusion / dissolution préférentielle aux joints de grains. Le mécanisme permettant de relier les particules introduites à la taille de grain a été imaginé de la manière suivante :

- dès leur introduction dans le métal liquide, la taille de grain des particules augmente rapidement,
- pendant la croissance des grains, l'interaction avec le métal liquide induit une dissolution qui diminue la taille des particules,
- l'interaction avec le métal liquide induit une dissolution plus rapide aux joints de grains : les particules se dissocient et le métal liquide estensemencé avec les grains non dissous qui constituaient les particules.

Un modèle analytique de dissolution prenant en compte la convection a été utilisé [90]. Celui-ci considère la vitesse relative fluide/particule en fonction de leur taille et de leur masse volumique en utilisant la loi de Stokes et à partir des distributions de taille mesurées expérimentalement. Deux cas ont été simulés : (i) en considérant uniquement la dissolution, (ii) en considérant la dissolution et la dissociation des grains.

Les résultats issus des simulations sont représentés sur la Figure III.17. La Figure III.17 (a) montre le rapport entre nombre de grains dans la zone équiaxe et le nombre de particules dans le liquide, en fonction du nombre de particules initiales pour les différents essais. Considérer que les particules n'interagissent pas avec le liquide (cercles noirs) conduit à un résultat très éloigné des valeurs déduites des expériences (carrés noirs). La prise en compte de la dissolution des particules (cercles rouge) améliore les prédictions pour les faibles temps de broyage mais conduit à une erreur importante pour les inoculants broyés pendant 11h. Enfin, la figure montre que la prise en compte de la dissolution et de la dissociation des particules par fusion des joints de grain permet d'estimer raisonnablement les phénomènes.

La Figure III.17 (b) présente en quelque sorte l'efficacité de l'inoculation (nombre de grains formés en fonction du nombre de particules ou de grains introduits selon les hypothèses développées dans le paragraphe précédent) comparée aux données issues de l'inoculation classique [2, 91]. La droite rouge correspond au rapport 1 : 1 qui est visé par le principe de l'inoculation isomorphe. En prenant en compte la dissolution des particules et leur dissociation, la majorité des calculs (triangles rouges) se situe autour de la ligne 1 : 1. Le seul point un peu éloigné concerne les particules broyées 3h. Dans ce cas, l'analyse des particules a révélé un grand nombre de fissures dans les poudres les plus grandes, ce qui pourraient contribuer à modifier très rapidement la distribution de taille prise en compte dans ces calculs.

Pour conclure, l'inoculation isomorphe a été développée dans ce travail, et des alliages spécifiquement développés pour inoculer les alliage TiAl ont été testés. Les tests réalisés à partir de poudre cryo-broyés ont montré un affinement du grain, qui ne dépend pas directement de la taille ou du nombre de particules introduites. La prise en compte du devenir des particules une fois plongées dans le liquide à très haute température a permis de reproduire convenablement les résultats expérimentaux.

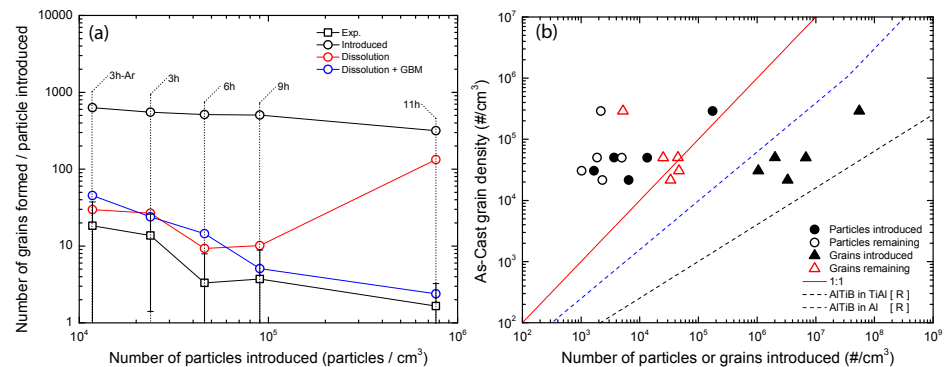


FIGURE III.17 – (a) Evolution du nombre de grains formés par particule présente dans le liquide en fonction du nombre de particules introduites et (b) densité volumique de grains en fonction de la densité volumique de particules ou grains introduits dans le liquide.

5 Influence des éléments trace sur la germination et la croissance d'alliages CFC en solidification rapide

Ces travaux se placent dans la continuité des travaux de Kurtuldu qui a mis en évidence ce nouveau mécanisme de germination [7]. L'objectif initial des travaux présentés dans cette section était d'augmenter la surfusion de germination afin d'exacerber la formation d'ISRO et/ou de quasi-cristaux icosaédriques (QC-i) avant la solidification. Les alliages étudiés sont des alliages d'or "rose" de composition Au-20,5Cu-4,5Ag (en pourcentage massique) contenant ou pas 100 ppm d'iridium. Les alliages ont été élaborés avec l'expérience de chute de goutte et caractérisés par MEB et EBSD.

5.1 Microstructures obtenues en solidification rapide

La Figure III.18 montre les microstructures dans les zones colonnaires et équiaxes et obtenues sur les échantillons élaborés par chute de goutte, sans et avec 100 ppm d'Ir. L'échantillon sans Ir présente une microstructure dendritique très branchée dans la zone colonnaire et équiaxe. Les tailles de bras dendritiques primaires très fines, comprises entre 5 et 10 μm , sont typiques de fortes vitesses de refroidissement.

Elaboré dans les mêmes conditions, l'échantillon contenant 100 ppm d'Ir a une microstructure très différente. La structure interne des grains n'a plus l'air dendritique mais plutôt globulaire. La taille de grain dans la

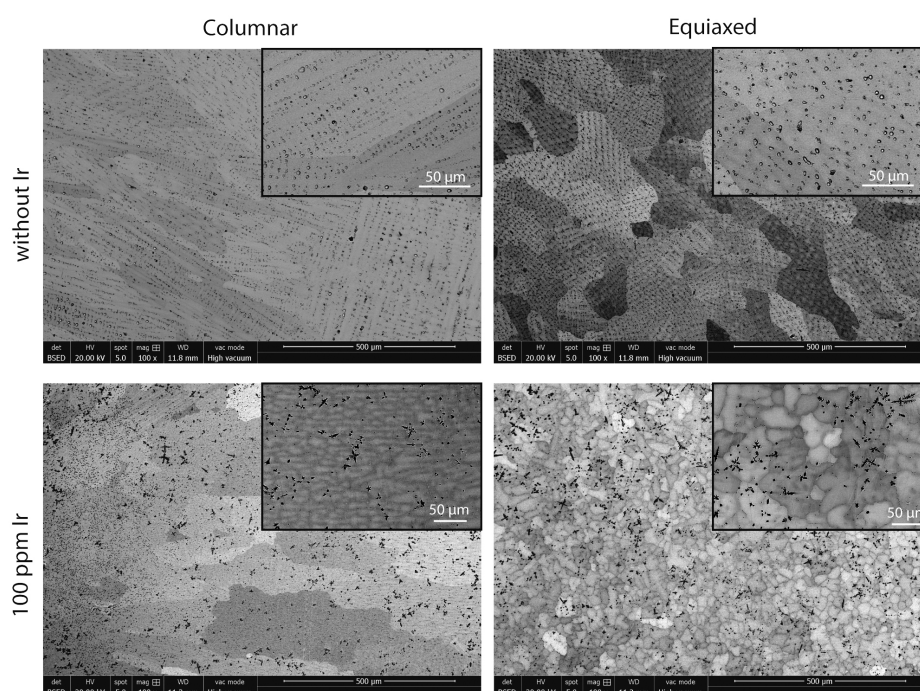


FIGURE III.18 – Images MEB-BSE montrant les microstructures de l'alliage Au-20,5Cu-4,5Ag en solidification sans Ir (haut) et avec 100 ppm d'Ir (bas). Les figures de gauche et droite correspondent aux zones colonnaires et équiaxes, respectivement. Les inserts sur chaque image montrent une image à plus fort grossissement.

zone équiaxe diminue drastiquement. Enfin, des petits précipités parfois de forme dendritique apparaissent en noir sur l'image BSE et sont dispersés dans l'ensemble de l'échantillon. Des analyse EDS ont montré que ces précipités sont constitués de cuivre à plus de 95%. Leur formation sera discutée dans le prochaine paragraphe.

La Figure III.19 montre les résultats de l'analyse EBSD réalisée pour les deux mêmes échantillons et sur toute leur hauteur, de la zone en contact avec le substrat en cuivre (à gauche sur la figure) jusqu'à la surface libre (à droite). Sur cette figure, les joints de grains maclés sont représentés par des lignes blanches. Dans l'échantillon sans Ir, il n'y pas de joints de grain en relation de maclage et la taille de grain évolue très peu sur l'épaisseur de la goutte. Avec 100 ppm d'Ir le taux de maclés devient important dans la zone équiaxe indiquant un mécanisme de germination similaire à celui décrit par Kurtuldu dans l'or jaune [7]; la taille de grain diminue fortement. Un résultat surprenant est que malgré un mécanisme de germination très actif, l'échantillon avec Ir présente une transition colonnaire-équiaxe (TCE) plus tardive que l'échantillon sans Ir en considérant un modèle tel que celui de Hunt [77]. Ce point sera discuté dans la section "Directions de croissance".

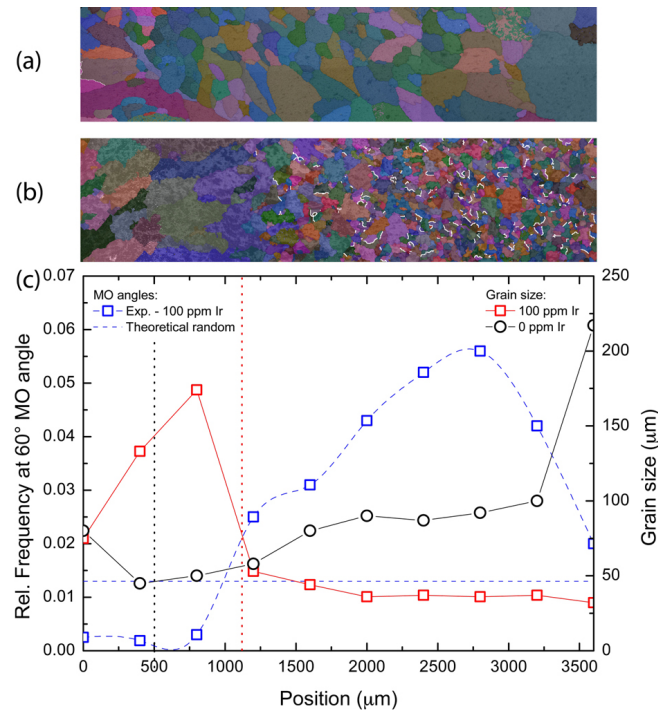


FIGURE III.19 – (a) Carte EBSD en fausses couleurs des échantillons (a) sans Ir, (b) avec 100 ppm d'Ir. Dans (c), les tailles obtenues déduites de (a) et (b) sont tracées en fonction de la distance au substrat de cuivre. Le taux de joints de grains maclés pour l'échantillon avec Ir est indiqué. Les traits pointillés verticaux indiquent la position de la TCE dans l'échantillon (a) en noire et (b) en rouge. La ligne pointillée horizontale correspond au taux de maclés prédit par Mackenzie [12].

5.2 Germination "divorcée" et germination/croissance de grains maclés

Des analyses EBSD plus poussées ont été réalisées, à l'échelle de 10 grains possédant des joints de grain en relation de maclage. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure III.20. Plusieurs groupes de 4 ou 5 grains présentant une direction $\langle 110 \rangle$ commune compatible avec la symétrie de l'icosaèdre ont été identifiés, et sont indiqués sur les Figure III.20(c-f). Les 4 directions communes correspondent au même motif icosaédrique, comme le montre la Figure III.20(b). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Kurtuldu et montrent que le même mécanisme opère dans l'alliage Au-20,5Cu-4,5Ag :Ir et ne dépend pas des concentrations en Cu et Ag de l'alliage.

Un résultat plus surprenant obtenu avec ces expériences de solidification rapide est l'occurrence de grains multi-maclés de mêmes orientations, qui correspondent aux grains notés 4-3-4'-3'-4''-3''' ou 6-5-6'-5'-6'' sur la Figure III.20(a). Ces ensembles de grains semblent s'enrouler progressivement, jusqu'à un certain point où les directions de croissance ne sont plus favorables ou contraintes par les grains voisins. Ces grains présentent de petites désorientations, et semblent "s'ouvrir" dans la direction du gradient thermique ce qui n'est pas sans rappeler les microstructures en plumeau dans les alliages d'aluminium [92].

L'analyse EBSD d'une zone riche en précipités de cuivre est présentée sur la Figure III.21. Ces résultats nous ont permis de montrer que les grains d'or et les grains de cuivre ne possèdent pas de relation d'orientation (Figure III.21(b-c)) : ils proviennent donc d'événements de germination différents que nous avons appelé germination "divorcée". La forme dendritique équiaxe de ces précipités, et leur germination indépendante de la matrice d'or montre que la phase riche en cuivre s'est formée en premier, probablement lors de la chute de la goutte. Sur la Figure III.21(a), certaines dendrites de cuivre semblent être en contact, et ces dendrites ont été analysées. Parmi les dizaines d'amas analysés, deux cas de figure émergent : (i) les dendrites semblent issues du même centre de germination (Figure III.21(d)) et sont en relation de quasi-maclage (relation de maclage avec une désorientation pouvant atteindre les $7,35^\circ$ [7]) et (ii) la seconde dendrite semble germer et croître à partir d'une première dendrite (Figure III.21(e)) et les deux cristaux sont en relation de maclage.

L'absence de phase QC-i dans ces échantillons tend à montrer que dans le cas des alliages d'or, c'est l'ISRO qui est responsable du mécanisme de germination. L'ISRO induit par l'ajout d'iridium catalyse l'apparition du solide jusqu'à permettre l'apparition de phases métastables (ici le cuivre), *via* le même mécanisme dans l'or et le cuivre. Les grains multi-maclés d'orientations quasi identiques dans l'or et les dendrites de cuivre présentées sur la Figure III.21(e) montrent que l'ISRO de la phase liquide impacte également la croissance du (des) solide(s), avec un processus de croissance par maclage. Cet effet n'avait pas été observé dans l'or jaune, solidifié dans des conditions plus conventionnelles.

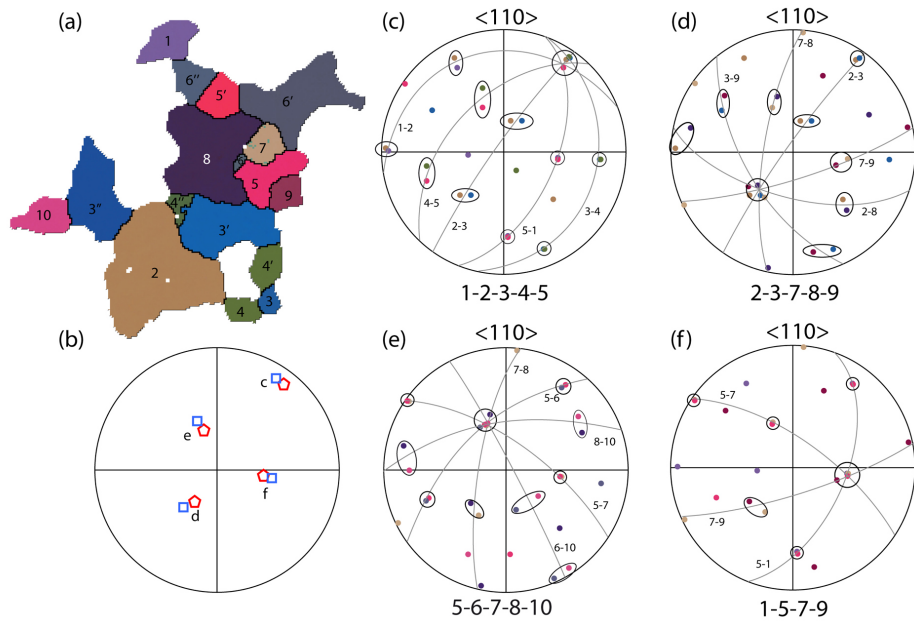


FIGURE III.20 – (a) Carte EBSD en fausses couleurs de 10 grains présentant des joints de grains en relation de maillage entre eux. Chaque figure de pole $\langle 110 \rangle$ dans (c-f) correspond à 5 grains voisins (4 dans (f)) ayant un axe $\langle 110 \rangle$ commun supposé se former à partir de l'axe 5 de l'icosaèdre. Les plans de maclage $\{111\}$ sont représentés par les arcs de cercle alors que les directions communes $\langle 110 \rangle$ sont entourées de cercles ou d'ellipses. (b) montre une comparaison entre les directions communes dans (c-f) (carrés bleus) et les axes d'ordre 5 d'un icosaèdre ayant l'orientation la plus proche (pentagones rouges).

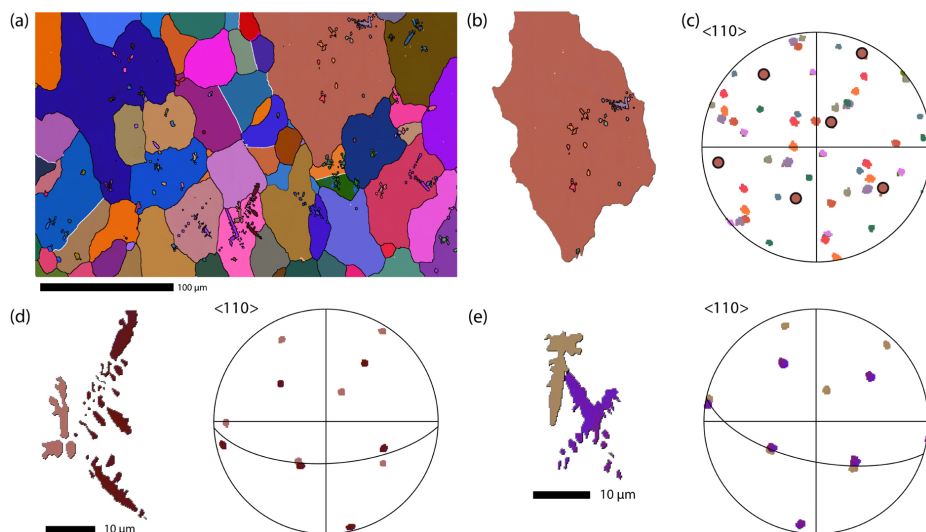


FIGURE III.21 – (a) Carte EBSD en fausse couleur de la structure de grains riche en or et des particules/dendrites riches en cuivre. Les joints de grains en relation de maillage sont représentés par des lignes blanches. (b) Détail d'un grain d'or contenant des précipités de cuivre et (c) figure de pole associée. (d) et (e) montrent des dendrites de cuivre avec leur figures de pole $\langle 110 \rangle$ en relation de quasi-maillage et de maillage, respectivement.

5.3 Directions de croissance

A la lumière des résultats présentés dans la section précédente, un parallèle peut à nouveau être fait avec les microstructures en plumeau dans les alliages d'aluminium qui se forment dans des conditions de gradients thermiques et de vitesses de solidification importants. Dans les alliages d'aluminium, ces microstructures particulières sont parfois accompagnées de changements de direction de croissance, avec des axes dendritiques primaires orientés suivant la direction $\langle 110 \rangle$ au lieu de la direction $\langle 100 \rangle$ qui caractérise habituellement la croissance des métaux cubiques [7, 92].

Du fait de l'orientation aléatoire des grains par rapport au gradient thermique dans la zone équiaxe, il n'a pas été possible d'établir un lien avec la direction de croissance dans les résultats présentés précédemment. Néanmoins, l'analyse de la texture dans la zone colonnaire a apporté des éléments nouveaux. Les résultats sont présentés sur la Figure III.22, qui présente les figures de pole inverse par rapport à la direction du gradient thermique. Pour l'échantillon sans Ir la texture indique une direction de croissance $\langle 100 \rangle$ telle qu'attendue pour un métal fcc. Pour l'échantillon contenant de l'iridium, la texture mesurée montre un maximum suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Ce résultat montre que l'ISRO affecte également la morphologie et la direction de croissance par une contribution d'attachement cinétique. Cet effet d'ISRO peut aussi expliquer les dendrites $\langle 111 \rangle$ observées par Bedel et coll. dans des poudres atomisées en alliage Al-Cu [93].

Pour conclure ce paragraphe, les expériences originales qui ont été mises en place pour étudier le mécanisme de germination assistée par ISRO dans des conditions de solidification rapide ont permis d'apporter des éléments nouveaux. L'exacerbation de l'ISRO par l'application de fortes surfusions de germination et la solidification sous fort gradient thermique a mis en évidence que l'ISRO peut conduire à la germination de phases métastables. Nous avons également montré deux effets sur la croissance : (i) un changement de direction et de morphologie de croissance dans la zone colonnaire, et (ii) un mode de croissance par maillage dans la zone équiaxe.

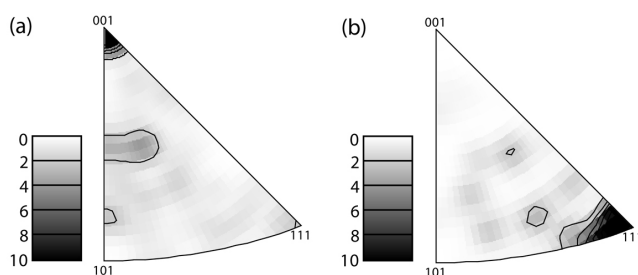


FIGURE III.22 – Figures de pole inverse des grains de la zone colonnaire pour les échantillons (a) sans Ir, et (b) avec Ir, par rapport à la direction du gradient thermique.

6 Conclusions

Nos contributions visant à améliorer la compréhension des phénomènes conduisant à l'affinement des microstructures de solidification ont été présentées dans ce chapitre. Plusieurs aspects ont été abordés au cours de ces études :

- Nous avons montré l'influence de la réaction péritectique et du procédé d'élaboration sur la fragmentation dans le cas de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb.
- Nous avons identifié le mécanisme d'affinement par faibles ajouts de bore dans les alliages Ti-Al à partir d'expériences qui ont permis de contrôler la croissance cristalline et d'identifier les séquences de transformation.
- Nous avons imaginé et développé un nouveau concept pour l'inoculation, et l'avons appliqué à un alliage Ti-46Al. Nous avons validé et présenté le mécanisme à l'origine de l'affinement de la microstructure.
- Nous avons mis en place une expérience de solidification et montré de nouveaux effets de l'ISRO sur la germination et la croissance dans l'alliage Au-20,5Cu-4,5Ag.

Par ces contributions, j'ai montré notre capacité à développer des expériences originales, analyser et caractériser de manière fine les microstructures obtenues et apporter des éléments nouveaux auprès de la communauté, en faisant appel à des compétences plus larges que celle de la solidification.

Le chapitre suivant va présenter les autres sujets qui sont abordés dans mes études, toujours en lien avec la solidification mais qui ne relèvent pas de l'affinement des microstructures.

Autres travaux de recherche

1 Introduction

Ce chapitre présente les principaux résultats marquants des travaux de recherche ne relevant pas de la réduction de la taille de grain lors de la solidification.

Une première partie est dédiée aux études de la solidification des alliages TiAl, et résume les travaux réalisés pendant ma thèse et lors de mon stage post-doctoral à Aix-la-Chapelle.

La seconde partie de ce chapitre présente les résultats obtenus sur le thème de l'assemblage, qui est l'un des thèmes pour lequel j'ai été recruté à mon poste actuel. Le point fort de ces études est d'avoir réussi à créer des expériences modèles pour expliquer des phénomènes associés à des procédés industriels complexes.

2 Equilibres entre phases et chemins de transformation complexes

Les travaux présentés ici ont débuté avec les alliages intermétalliques basés sur le composé γ -TiAl, déjà largement introduits dans les chapitres précédents. Les alliages binaires présentent de nombreuses transformations de phase au cours du refroidissement, dont seule la dernière est observée dans la microstructure à température ambiante. Comme nous l'avons déjà mentionné, la première phase à se solidifier est la phase β du titane, qui se transforme en phase α lors d'une réaction / transformation péritectique à haute température et suivant les relations d'orientation de Burgers [57]. Cette phase α se décompose partiellement en phase γ -TiAl au cours du refroidissement, sous forme de lamelles α/γ dans des conditions de refroidissement habituelles. Cette transformation suit les relations d'orientation de Blackburn [58]. Enfin, la phase α subit une mise en ordre et devient le composé α_2 -Ti₃Al. Bien que la microstructure finale soit composée de lamelles α_2/γ , le fait d'avoir des transformations avec relation d'orientation depuis les hautes températures fait qu'il est important de contrôler la microstructure dès l'étape de solidification si l'on veut contrôler la microstructure finale et ses propriétés. Les alliages binaires étant assez peu

intéressants, il est important de pouvoir quantifier les effets des éléments d'addition sur le chemin de solidification et de transformation qui permettront de conserver les propriétés recherchées.

Un premier point important est de connaître comment les éléments d'addition vont stabiliser les différentes phases, essentiellement par la connaissance des diagrammes de phases au minimum ternaires. La plupart du temps pour des alliages en développement, ces diagrammes n'existent pas. Une partie du travail réalisé a été dédié à l'évaluation ou la ré-évaluation de diagrammes dans les systèmes Ti-Al-X où X=Nb, Cr, B, Ta et qui sont les éléments d'addition les plus couramment employés. Après avoir réalisé une revue complète de la littérature, une vingtaine de compositions par système a été élaborée et caractérisée à différentes températures afin de déterminer les phases en présence et leurs compositions en plus des températures de transformation. Ces données sont alors utilisées pour modéliser les diagrammes de phases dans l'approche CalPhaD. L'énergie de Gibbs de chaque phase est modélisée par des fonctions polynomiales dont les paramètres sont optimisés sur la base des résultats expérimentaux. Lorsque les résultats issus des calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux, ces données sont compilées dans une base de données qui servira à réaliser des calculs thermodynamiques, par exemple avec le logiciel Thermocalc[®]. Dans ce cadre, nous avons proposé des descriptions pour les systèmes Al-Ta, Al-Cr-Ti et Al-B-Nb-Ti. Certaines ré-évaluations peuvent être importantes, même pour des diagramme binaires. A titre d'exemple, la Figure IV.1 montre le diagramme Al-Ta tel qu'il était décrit précédemment, et après nos ré-évaluations expérimentale et thermodynamique.

Certains éléments d'alliages sont subis du fait de la grande réactivité de ces alliages à l'état liquide. En particulier, l'oxygène est très souvent présent dans des quantités faibles (0,1 à 0,3 %) mais variables selon les alliages et les procédés d'élaboration. Une partie de mes travaux a consisté

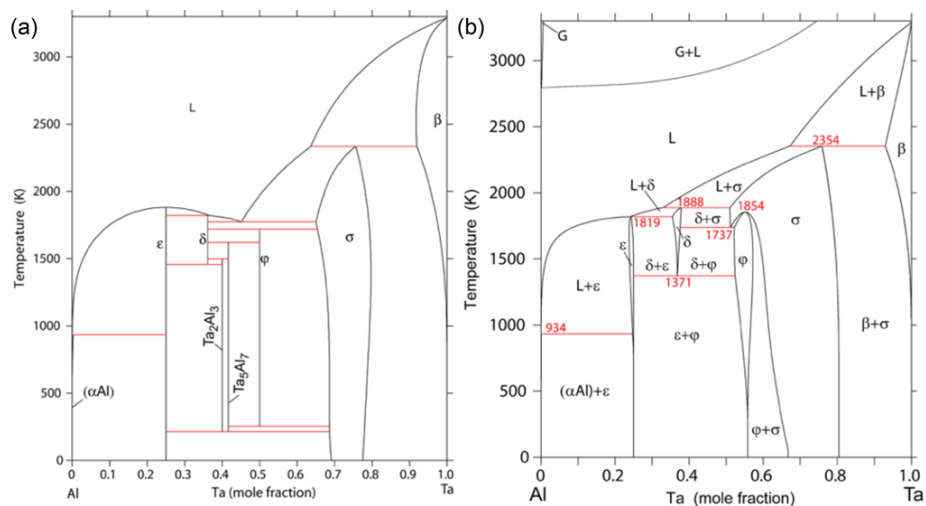


FIGURE IV.1 – Diagramme d'équilibre binaire Al-Ta (a) décrit par Du et Schmid-Fetzer [13] et (b) après notre ré-évaluation.

à quantifier l'influence de faibles quantités d'oxygène sur les équilibres de phases à haute température et sur le chemin de solidification. Les challenges expérimentaux étaient (i) d'introduire des teneurs faibles et contrôlées en oxygène, et (ii) de pouvoir les mesurer a posteriori afin de déterminer le comportement à la solidification de l'oxygène. Le premier défi a été relevé en utilisant un four à induction en creuset froid permettant de léviter le métal liquide et d'éviter tout contact avec un creuset, et en introduisant l'oxygène sous forme de poudre d'oxyde à des teneurs comprises entre 0,1 et 1,5% atomiques. Une vingtaine d'alliages ont été élaborés à différentes teneurs en aluminium et en oxygène, ce qui a permis de déterminer précisément l'influence de l'oxygène sur la phase de solidification. Le dosage de l'oxygène a demandé un travail conséquent sur la microsonde de Castaing (méthode de préparation des échantillons, choix des témoins, des spectromètres et des cristaux sélecteurs de longueur d'onde) qui a permis pour la première fois de quantifier la microségrégation de l'oxygène dans ces alliages. Il a notamment été montré que quel que soit la phase de solidification, l'oxygène enrichit préférentiellement la phase solide lors de la solidification. La Figure IV.2 illustre ce comportement sur les courbes d'évolution de la concentration en aluminium et en oxygène en fonction de la fraction de solide cumulée.

Des essais de solidification dirigée dans des conditions de croissance contrôlées ont ensuite été réalisés afin de mettre en évidence les effets cinétiques sur la formation des microstructures. En particulier, l'influence de la microségrégation sur la formation des phases lors de la solidification a été étudiée. Une première étape a consisté à développer une méthodologie de caractérisation de ces microségrégations, afin d'optimiser les temps d'acquisition souvent longs et de quantifier les incertitudes associées à ce type de mesures. Le lien entre la formation des microstructures en fonction du degré de ségrégation a pu être établi, ce qui a permis de proposer des chemins de solidification pour un certain nombre d'alliages. Enfin, comme cela a été précisé, ces alliages subissent de nombreuses transformations à l'état solide qui découlent des phases de solidification. L'influence du chemin de solidification sur les transformations ultérieures a également été évaluée.

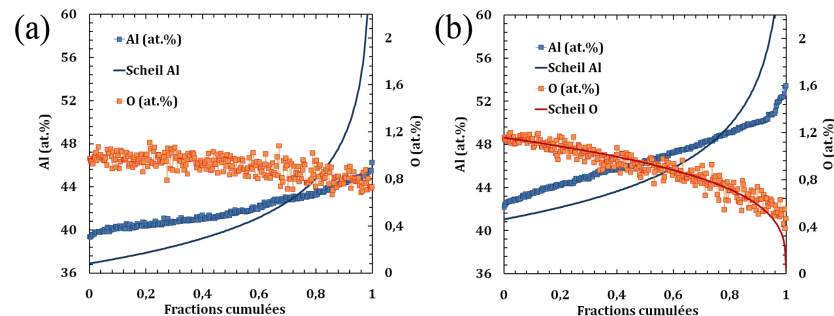


FIGURE IV.2 – Evolution de la teneur en aluminium et en oxygène en fonction de la fraction de solide cumulée : (a) Ti-39,4Al-1,5O et (b) Ti-47,4Al-1,5O.

Les connaissances et le savoir-faire acquis lors de ces études a permis de démarrer d'autres études sur ces alliages et en lien avec l'affinement des structures, et qui ont été présentées dans le chapitre précédent. Les approches développées ici sont actuellement mise en œuvre dans la thèse de Raphaël Marin (thèse CIFRE UL/Industeel) dans un acier super-austénitique possédant également une complexité importante dans la séquence de transformation et associée à l'« histoire » de l'acier lors de sa solidification.

3 Formation des microstructures lors de l'assemblage de matériaux métalliques hétérogènes

Les résultats des deux principales études dédiées à l'assemblage de matériaux métalliques sont présentés ici. La première étude est issue d'une collaboration avec ArcelorMittal et concerne l'assemblage d'aciers hétérogènes en composition. La seconde concerne une collaboration avec AREVA dans le cadre du FUI Musicas et dédiée au soudage multipasses où chaque passe recouvre la précédente qui possède des hétérogénéités microstructurales et chimiques et dont les problématiques se rapprochent de celles rencontrées lors de la fabrication additive.

3.1 Simulation expérimentale des microstructures en soudage par point d'aciers hétérogènes en composition

Pour améliorer à la fois la sécurité et l'impact environnemental, le nombre d'aciers et de matériaux légers utilisés dans l'industrie automobile a augmenté de manière continue au cours des dernières décennies. Ces différents aciers et matériaux doivent être assemblés à un stade donné de la fabrication selon un processus rentable et rapide. Le plus souvent, ce sont les procédés de soudage par points par résistance (RSW) et de soudage à l'arc (AW) impliquant des cycles thermiques rapides qui sont choisis. Alors que l'assemblage d'aciers ou de matériaux similaires est un sujet assez bien connu, l'assemblage de matériaux différents reste souvent un problème lorsqu'un nouveau matériau prometteur doit être introduit dans le processus d'industrialisation. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à différents couples d'aciers hétérogènes en composition qui présentent des ruptures à des contraintes faibles lorsqu'ils sont assemblés par RSW. L'analyse des faciès de rupture a montré qu'ils étaient situés de manière quasi-systématique à l'interface entre l'acier le plus faiblement allié et le noyau fondu.

Sur la base de ces observations, nous pouvons exprimer que ces interfaces fragiles ont : (i) une vitesse d'interface ≈ 0 et (ii) du fer (quasi) pur solide en contact avec un liquide très concentré. Une expérience de laboratoire a été mise en place afin de reproduire ces phénomènes dans des conditions contrôlées. Nous avons placé dans un gradient thermique le fer pur dans la partie « froide » afin qu'il reste solide et l'acier allié dans la partie « chaude » pour qu'il soit liquide, en plaçant l'interface entre solide et liquide à 1500°C. Dans ces conditions, la seule variable étant le temps,

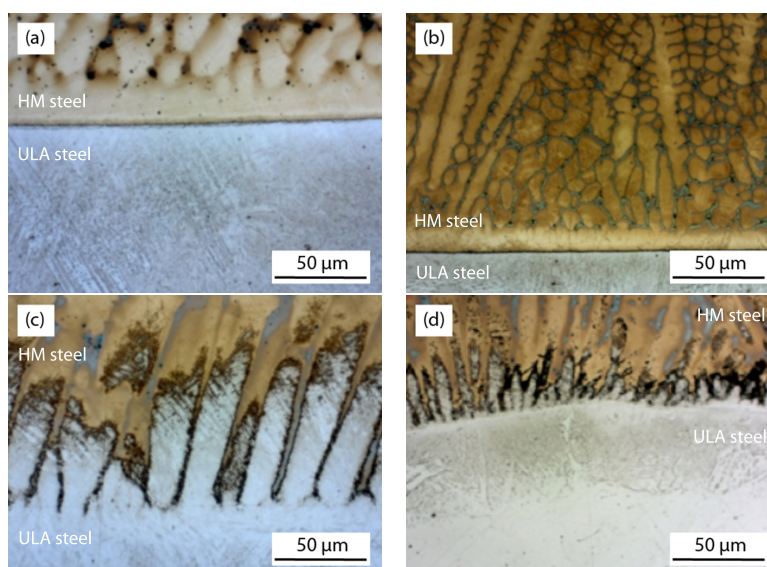


FIGURE IV.3 – Comparaison des microstructures obtenues à partir de l'expérience ((a) et (c)) et en soudage par point ((b) et (d)) ; HM : acier haut-manganèse, ULA : acier faiblement allié).

nous avons réalisé différents maintiens s'étalant de 0 à 30 minutes avant de tremper l'échantillon. De plus, un thermocouple placé au contact de l'échantillon nous a permis de relier la position de l'interface après trempé à sa température.

Nous avons réussi à reproduire à l'identique les différentes microstructures observées en soudage par point, malgré les temps d'interaction très différents entre le RSW ($\approx 0,1$ s) et l'expérience (≈ 1000 s), comme le montrent les microstructures présentées sur la Figure IV.3 : les deux morphologies en front plan et cellulaires observées en RSW sont reproduites dans l'expérience. Les analyses microstructurales et chimiques ont permis de montrer que la microstructure interfaciale a pour origine la diffusion des espèces chimiques, et que les phases se forment en fonction de la température d'interface et de l'élément gouvernant la diffusion. En particulier, la formation de martensite ϵ est due à la présence d'une interface austénite – liquide dont la cinétique est gouvernée par la diffusion du manganèse. Nous avons également pu expliquer la morphologie de ces interfaces en fonction de la température et montrer que la morphologie cellulaire augmentait la surface spécifique contenant les phases fragilisantes.

3.2 Formation des microstructures lors du soudage multi-passes

Les constructeurs d'ensembles mécano-soudés se tournent de plus en plus vers les possibilités de fiabilisation des assemblages offertes par la simulation numérique des procédés de soudage. Les industriels entendent ainsi limiter le nombre d'essais nécessaires à la mise au point du procédé de soudage. Le projet MUSICAS, supervisé par AREVA et le CEA, avait pour but de chercher à remplacer progressivement les essais de soudage par la simulation. L'objectif était de créer des outils numériques (acces-

sibles aux non experts de la simulation du soudage) allant du procédé jusqu'à ses conséquences sur les propriétés. En particulier, l'un des objectifs était de simuler le procédé de solidification pour simuler la réponse d'un contrôle ultrasonore de la soudure. Ces signaux ultrasonores sont sensibles aux variations de modules d'Young et de masse volumique, respectivement, qui dépendent de l'orientation (de la texture) des grains et des micro-ségrégations. Il est donc primordial de réussir à prédire les états structural et chimique des soudures qui sont hérités de la solidification.

Les fortes épaisseurs à assembler dans le domaine du nucléaire requièrent la réalisation de plusieurs couches successives : le soudage multipasses. Pour s'affranchir d'une partie de la complexité des soudures réelles, une maquette a été réalisée pour permettre de discriminer l'effet des passes successives : dans une pièce en alliage de nickel A690 de 35 cm avec chanfrein, les passes sont superposées sans décalage horizontal et ont le même point de départ. Chaque passe est plus courte que la précédente de 65 mm. Ce dispositif expérimental a permis d'étudier chaque passe de soudage, et de visualiser son impact sur la passe précédente et également sur la suivante.

Une première partie de l'étude a consisté à caractériser finement la solidification du métal d'apport, en terme d'intervalle de solidification, de validité des bases de données thermodynamiques et surtout de micro-ségrégation. Un modèle de micro-ségrégation applicable en solidification rapide et prenant en compte la convection a été proposé et reproduit convenablement les données expérimentales, aussi bien dans des conditions contrôlées en laboratoire qu'en soudage. Dans un second temps, les microstructures obtenues par soudage sur la maquette étagée ont été caractérisées par EBSD afin de suivre l'évolution de croissance de grains entre passes. La Figure IV.4 montre les cartographies EBSD obtenues pour les trois premières passes où la croissance des grains colonnaires continue entre chaque passe est bien visible.

Une méthodologie permettant de s'affranchir du changement de direction du gradient thermique a été mis en place et a permis de montrer que la sélection de grain s'effectue avec une tolérance de $\pm 25^\circ$ entre l'axe de croissance dendritique $\langle 100 \rangle$ et le gradient thermique. Lors du soudage multipasses, nous avons montré que la taille de grain dans la soudure s'établit rapidement dès la première passe. Comme le montre la Figure IV.5, qui superpose les résultats obtenus pour les 5 passes, la taille de grain est stabilisée à la fin de la première passe et n'évolue plus ensuite. Par contre, la texture évolue entre chaque passe ; dans le cas de la maquette étagée elle se stabilise après la quatrième passe, et nous avons montré que la vitesse de stabilisation dépend de la quantité de matière refondue à chaque passe. La Figure IV.6 présente l'évolution du degré de texturation en fonction de la distance qui illustre ce phénomène.

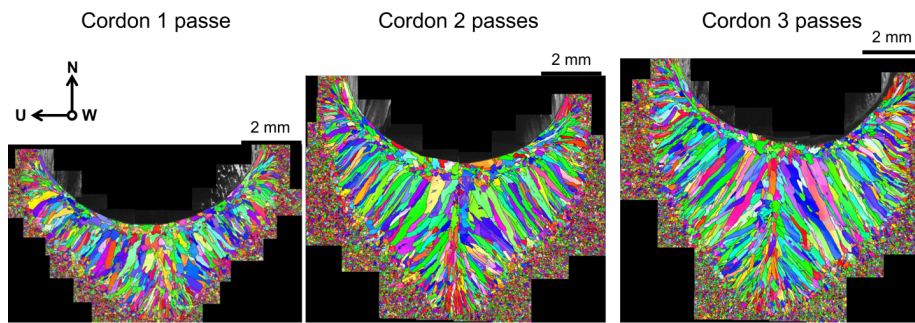


FIGURE IV.4 – Cartographies EBSD obtenues à partir des coupes transverses réalisées sur la maquette étagée.

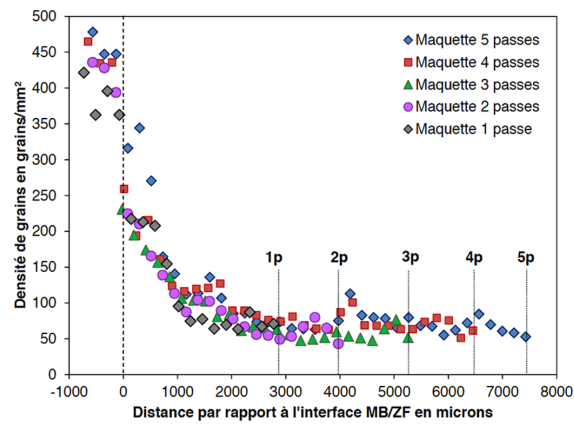


FIGURE IV.5 – Evolution de la densité de grains dans la zone fondue et dans le métal de base pour la maquette étagée dans le cas des coupes longitudinales pour les cordons 1, 2, 3, 4 et 5 passes.

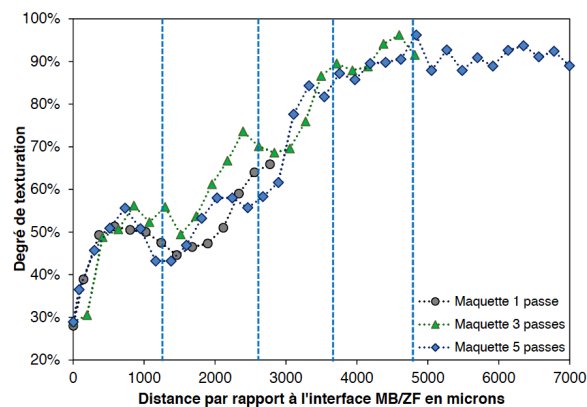


FIGURE IV.6 – Evolution du degré de texturation en fonction de la distance par rapport à l'interface ZAT/ZF des cordons 1, 3 passes et 5 passes sur les coupes L. Les pointillés représentent les positions moyennes des interfaces entre les passes du cordon 5 passes.

Enfin, nous avons utilisé un modèle d'automates cellulaires couplé au logiciel Sysweld afin de modéliser la structure de grain obtenue expérimentalement. Le modèle prédit bien la taille de grain finale mais pas la texture. Cela s'explique, outre les limites du modèle, par la croissance épitaxiale anormale parfois observée à l'interface ZAT/bain fondu.

4 Conclusions

Les démarches et les outils utilisés pour l'étude de l'affinement des microstructures sont également appliqués à ces sujets en lien avec la solidification. Le développement d'expériences modèles et originales et les caractérisations fines des microstructures et des ségrégations chimiques, associées des outils thermodynamiques pertinents permettent de répondre à des problématiques scientifiques malgré des procédés industriels d'élaboration ou de solidification complexes.

Les résultats présentés couvrent également une large gamme de procédés de solidification, allant de la fonderie au soudage, pour lesquels les conditions locales de solidification sont très différentes et qui nécessitent une connaissance approfondie des phénomènes.

Projet de recherche

Ce projet constitue les perspectives des travaux amorcés depuis 2014. Il s'organise autour des axes suivants :

- influence de l'ordre à l'état liquide sur la germination et croissance,
- inoculation pour l'affinement de la microstructure des intermétalliques TiAl et FeAl,
- étude des interfaces solide-liquide hétérogènes en composition.

1 Influence de l'ordre à l'état liquide sur la germination et la croissance

Le mécanisme de germination assisté par cluster icosaédriques quasi-cristallins (i-QC) découvert par Kurtuldu et coll. dans certains alliages fcc a ouvert de nouvelles perspectives et posé de nouvelles questions, notamment concernant la modification des propriétés de la phase liquide. Notre contribution présentée dans le chapitre III a mis en évidence un effet d'ordre icosaédrique à courte distance à la fois sur la germination mais également sur la croissance colonnaire et équiaxe, qui demande à être précisément quantifié et compris.

En ce qui concerne la germination, Nous avons mis en évidence qu'en surfondant un alliage d'or (Au-20,5Cu-4,5Ag) contenant 100 ppm d'iridium, l'ISRO conduisait à la germination d'une phase métastable constituée de cuivre quasiment pur. De plus cette phase métastable précipite sous forme de dendrites équiaxes issues d'un centre commun de germination et présente des relations d'orientation de maillage. Nous proposons d'étudier l'évolution des propriétés du liquide, notamment la quantité d'ISRO par des expériences de diffusion de neutrons, avec un montage similaire à celui de Schenk et coll. [35]. Cela permettrait de voir, via le facteur de structure, l'influence de la présence des éléments traces sur la température à laquelle la signature de l'ISRO apparaît et/ou si un i-QC germe en amont de la phase fcc dans une approche similaire à celle de Kelton [36].

En ce qui concerne la croissance, nous avons mis en évidence un rôle de l'ISRO sur l'attachement cinétique. Des alliages d'or avec 100 ppm d'iri-

dium ont été élaborés par solidification rapide, dans des conditions de gradient thermique et de vitesse d'interface élevées de l'ordre de 10000 K/m et du mm/s, respectivement. Nous avons montré qu'avec l'iridium, la direction de croissance des dendrites colonnaires n'était plus $\langle 100 \rangle$ comme dans les métaux cubiques, mais $\langle 111 \rangle$. Dans la zone équiaxe, nous avons montré que les additions d'iridium conduisaient à une croissance « maclée » avec une alternance de grains maclés de même orientation, de façon un peu similaire aux structures en plumeau constituées de dendrites maclées dans les alliages d'aluminium. Les changements de direction de croissance à des vitesses de solidification modérées montrent une influence importante d'une anisotropie d'attachement cinétique.

Autant l'anisotropie de tension interfaciale est relativement bien comprise et modélisée aujourd'hui, en particulier ses conséquences sur les morphologies de croissance [94], autant l'anisotropie d'attachement cinétique dans les alliages métalliques est peu étudiée et la littérature la concernant est assez pauvre. Nous proposons d'étudier cet attachement cinétique et l'influence des éléments d'additions par des expériences de trempe en cours de solidification dirigée, où le thermocouple placé dans l'échantillon permet de remonter à la température de l'interface solide – liquide et en particulier à la température des pointes de dendrite lors d'une croissance colonnaire. La variation des paramètres de croissance associée aux mesures de température d'interface et couplées aux analyses microstructurales post-mortem permettront d'apporter des premiers éléments quantitatifs sur ces sujets.

Les travaux présentés précédemment et les perspectives données ci-dessus s'inscrivent dans le cadre du LIA PACS2 (Laboratoire International Associé entre l'IJL en France et le JSI en Slovénie). De plus, les perspectives sont en partie déjà financées par des industries du secteur de l'aluminium et de l'or, avec le démarrage d'une thèse CIFRE et d'un contrat de collaboration de recherche en Septembre 2019.

2 Nouvelles méthodes d'inoculation : application aux alliages intermétalliques

Lors de la thèse de Jacob Kennedy qui a porté sur l'inoculation isomorphe, des essais d'inoculation "classique" ont été également réalisés en introduisant des phases MAX dans les alliages TiAl avec le même principe d'élaboration que pour l'inoculation isomorphe. 5 phases MAX ont été introduites : Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_2SiC et Ti_2AlN . Parmi ces candidats, 3 se sont montrés décevants ; des problèmes de mouillage des poudres avec l'alliage liquide n'ayant pas permis un bon mélange et un affinement de la microstructure. Les 2 autres poudres, Ti_2SiC et Cr_2AlC ont donné de très bons résultats avec une taille de grain divisée par 6 par rapport à un lingot de référence. Pour Ti_2SiC , une légère dissolution a été observée et confirmée par la présence de siliciures dans les espaces interdendritiques. Les particules de Ti_2SiC ont été retrouvées au centre des grains équiaxes, et des relations d'orientation ont été déterminées entre

la structure hexagonale et la phase cubique centrée de TiAl. L'inoculant Cr₂AlC a été complètement dissous, et un autre carbure multi-constitué et non-identifié aujourd'hui serait responsable de l'affinement de la microstructure.

Il serait intéressant de poursuivre les investigations concernant l'ajout de phases MAX aux alliages TiAl, qui seraient de bons candidats pour affiner la taille de grain mais également améliorer les propriétés mécaniques. Le mécanisme de dissolution / re-précipitation des particules inoculantes doit être élucidé et les phases qui se forment doivent être quantifiées. Il est également important de déterminer les concentrations au-delà desquelles ce mécanisme opère afin d'optimiser la quantité de particules présentes au regard des propriétés recherchées.

Il serait également intéressant d'appliquer ces principes d'inoculation isomorphe et par phases MAX à une autre famille d'intermétalliques qui présentent les mêmes fragilités intrinsèques : les aluminures de fer, basés sur les composés Fe₃Al et FeAl. Aujourd'hui, seule une déformation plastique permet d'obtenir une taille de grain fine, ce qui les rend inutilisables pour une large gamme d'applications où leur faible coût serait un atout : les pièces de fonderie. Il serait donc intéressant d'appliquer les deux méthodes d'affinement décrites ci-dessus afin d'obtenir une taille de grain fine dès l'étape de solidification.

Un financement possible pour la poursuite de l'étude sur les alliages TiAl serait, comme pour Jacob Kennedy, une contribution du LabEx DAMAS. Concernant les alliages FeAl, une thèse CIFRE est en cours de démarrage en collaboration avec le CTIF.

3 Equilibres et morphologie des microstructures aux interfaces solide-liquide hétérogènes en composition

Les études portant sur l'assemblage de matériaux métalliques hétérogènes ont mis en évidence que même à des échelles de temps très court, la diffusion des espèces chimiques avait un rôle prépondérant sur l'établissement des microstructures. En particulier, une étape de dissolution ou fusion solutale contrôle les phases et leur morphologie aux interfaces hétérogènes. De plus, le post-doctorat de Léa Deillon (2013-2014, financement Région Lorraine) a permis de montrer sur des alliages modèles Cu-Ni et à partir d'expériences in-situ en microscopie laser confocale à haute température, que les interfaces hétérogènes pouvaient ne pas être à l'équilibre thermodynamique et qu'il n'existait pas, à ce jour, de modèle satisfaisant permettant de décrire ces effets. Il a également été mis en évidence un certain nombre de phénomènes sur d'autres systèmes :

- Déstabilisation de l'interface plane en microstructure cellulaire dans le système Ag-Ti, ainsi que sur des couples industriels Fe/Fe-Mn-C.
- Fusion catastrophique (fusion complète de l'échantillon) dans le système Ag-Cu.

Ce projet de recherche vise à continuer ces travaux en progressant sur plusieurs aspects. Le premier consiste à approfondir les résultats obtenus sur les interfaces hors-équilibre. Nous proposons de réaliser de nouvelles expériences in-situ, en tomographie X et avec des films minces, sur des systèmes modèles. L'idée étant de pouvoir quantifier le mouvement de l'interface sur un montage qui ne comporterait aucune convection, et de quantifier les compositions à partir des niveaux de gris obtenus en tomographie. Le second, plus théorique, vise à déterminer les bases d'un modèle thermodynamique permettant de décrire ces interfaces dans des gradients de composition très importants. Les propriétés des interfaces (épaisseurs, mobilités) étant difficilement accessibles, l'utilisation d'outils tels que la dynamique moléculaire est envisagée.

La morphologie de certaines interfaces observées est également surprenante. La fusion solutale conduisant à des vitesses d'interface de l'ordre du micromètre par seconde, l'apparition de microstructures cellulaires est surprenante. La plupart des observations de microstructure cellulaires, périodiques ont été réalisées sur des systèmes présentant une réaction de type péritectique. Il serait intéressant de poursuivre les investigations de façon plus systématiques et avec davantage de paramètres (notamment la température de maintien lors des expériences de fusion solutale), afin de comprendre comment se forment ces structures. Une modélisation par champ de phase serait intéressante pour suivre cette déstabilisation de l'interface et comprendre sa dynamique.

Enfin, il a été observé sur des couples hétérogène Fe/Fe-Mn-Al-C la précipitation d'une phase métastable à l'interface et la déstabilisation de l'interface solide /solide en arrière de cette interface. Cela montre la complexité des phénomènes pouvant intervenir et des effets couplés entre flux de diffusion et gradients thermiques qu'il reste encore à explorer.

Là encore, un certain nombre d'actions sont d'ores et déjà engagées, avec la thèse de Nazim Abdedou qui porte sur l'établissement des compositions aux interfaces solide – liquide dans des conditions hors-équilibre. Sur la base des travaux réalisés depuis 2014 et des questions qui ont été soulevées, et en m'appuyant sur le réseau que j'ai construit au cours de ma participation à différents projets européens, j'ai créé et mis en place en Janvier 2019 une équipe thématique de l'Agence Spatiale Européenne, appelée MELTING (Melting in Multi-phases and Multi-components Metallic Alloys) qui regroupe 7 universités partenaires (RWTH Aachen, ETH Zürich, DLR Köln, KU Louvain, INS Paris, Université de Birmingham et Université de Lorraine) et dont je suis le coordinateur.

Bibliographie

- [1] Hui Juan Dai, JC Gebelin, M Newell, RC Reed, N D'Souza, PD Brown, and HB Dong. Grain selection during solidification in spiral grain selector. *Superalloys 2008*, 367, 2008.
- [2] Tom E. Quested. *Solidification of Inoculated Aluminium Alloys*. PhD thesis, University of Cambridge, 2004.
- [3] H Rosenthal, RW Heine, and CR Loper. Principles of metal casting. *McGraw-Hill*, pages 123–149, 1967.
- [4] AL Greer. Grain refinement in rapidly solidified alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 133 :16–21, 1991.
- [5] Ivan Egry, R Brooks, D Holland-Moritz, R Novakovic, Taishi Matsu-shita, E Ricci, Seshadri Seetharaman, R Wunderlich, and D Jarvis. Thermophysical properties of γ -titanium aluminide : the european impress project. *International journal of Thermophysics*, 28(3) :1026–1036, 2007.
- [6] Robert H Doremus. Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7619–7629, 2002.
- [7] Güven Kurtuldu. *Influence of Trace Elements on the Nucleation and Solidification Morphologies of fcc Alloys and Relationship with Icosahedral Quasicrystal Formation*. PhD thesis, EPFL, 2014.
- [8] Th Campanella, Ch Charbon, and M Rappaz. Grain refinement induced by electromagnetic stirring : a dendrite fragmentation criterion. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(10) :3201–3210, 2004.
- [9] VT Witusiewicz, AA Bondar, U Hecht, S Rex, and T Ya Velikanova. The al–b–nb–ti system : Iii. thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system al–ti. *Journal of alloys and compounds*, 465(1-2) :64–77, 2008.
- [10] Julien Zollinger. *Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminiums de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique γ -TiAl*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [11] G Boussinot, EA Brener, and DE Temkin. Kinetics of isothermal phase transformations above and below the peritectic temperature : Phase-field simulations. *Acta Materialia*, 58(5) :1750–1760, 2010.

- [12] J.K. Mackenzie. Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes. *Biometrika*, 45 :229–240, 1958.
- [13] Y Du and R Schmid-Fetzer. Thermodynamic modeling of the al-ta system. *Journal of phase equilibria*, 17(4) :311–324, 1996.
- [14] D Turnbull. Formation of crystal nuclei in liquid metals. *Journal of Applied Physics*, 21(10) :1022–1028, 1950.
- [15] James C Baker and John W Cahn. Thermodynamics of solidification. *The Selected Works of John W. Cahn*, pages 253–288, 1998.
- [16] Gérard Lesoult. *Thermodynamique des matériaux : de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*, volume 5. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [17] Livio Battezzati and AL Greer. The viscosity of liquid metals and alloys. *Acta Metallurgica*, 37(7) :1791–1802, 1989.
- [18] John W Cahn and John E Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 28(2) :258–267, 1958.
- [19] Nicolas Eustathopoulos, Jean-Charles Joud, and Pierre Desré. Tension interfaciale des métaux purs-i-estimation des tensions superficielles liquide-vapeur et solide-vapeur à partir de l'énergie de cohésion. *Journal de Chimie Physique*, 70 :42–48, 1973.
- [20] Nicolas Eustathopoulos, Jean-Charles Joud, and Pierre Desré. Tension interfaciale des métaux purs-estimation des tensions interfaciales solide-vapeur et solide-liquide à partir de la tension superficielle du métal liquide. *Journal de Chimie Physique*, 70 :49–53, 1973.
- [21] N Saunders and AP Miodownik. Evaluation of glass forming ability in binary and ternary metallic alloy systems—an application of thermodynamic phase diagram calculations. *Materials science and technology*, 4(9) :768–777, 1988.
- [22] Johnson William and Robert Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 135 :416–442, 1939.
- [23] Lina Svanberg, Lilia Ahrné, Niklas Lorén, and E Windhab. Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non-seeded chocolate model systems. *Journal of Food Engineering*, 104(1) :70–80, 2011.
- [24] Doru Michael Stefanescu. *Science and engineering of casting solidification*. Springer, 2015.
- [25] David Turnbull and Bernard Vonnegut. Nucleation catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6) :1292–1298, 1952.

- [26] Bruce L Bramfitt. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. *Metallurgical Transactions*, 1(7) :1987–1995, 1970.
- [27] M-X Zhang and PM Kelly. Crystallography and morphology of widmanstätten cementite in austenite. *Acta materialia*, 46(13) :4617–4628, 1998.
- [28] Marvin Gennesson. *Étude expérimentale de la mise en place des structures de solidification dans les lingots d’acier*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2018.
- [29] Ahindra Ghosh. *Secondary steelmaking : principles and applications*. CRC Press, 2000.
- [30] John D Schwarzkopf, Martin Sommerfeld, Clayton T Crowe, and Yutaka Tsuji. *Multiphase flows with droplets and particles*. CRC press, 2011.
- [31] Øystein Grong, Leiv Kolbeinsen, Casper van Der Eijk, and Gabriella Tranell. Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys. *ISIJ international*, 46(6) :824–831, 2006.
- [32] J Lacaze, M Castro, N Aichoun, and G Lesoult. Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et la cinétique de solidification de fontes gs : Expérience et simulation numérique de solidification dirigée. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 2 :85–97, 1989.
- [33] TE Quested and AL Greer. Athermal heterogeneous nucleation of solidification. *Acta Materialia*, 53(9) :2683–2692, 2005.
- [34] Frederick Charles Frank. Supercooling of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 215(1120) :43–46, 1952.
- [35] T Schenk, D Holland-Moritz, V Simonet, R Bellissent, and DM Herlach. Icosahedral short-range order in deeply undercooled metallic melts. *Physical review letters*, 89(7) :075507, 2002.
- [36] KF Kelton, GW Lee, A Kt Gangopadhyay, RW Hyers, TJ Rathz, JR Rogers, MB Robinson, and DS Robinson. First x-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids : Demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier. *Physical Review Letters*, 90(19) :195504, 2003.
- [37] Güven Kurtuldu, Philippe Jarry, and Michel Rappaz. Influence of icosahedral short range order on diffusion in liquids : A study on al-zn-cr alloys. *Acta Materialia*, 115 :423–433, 2016.
- [38] A Pasturel and N Jakse. Influence of cr on local order and dynamic properties of liquid and undercooled al-zn alloys. *The Journal of Chemical Physics*, 146(18) :184502, 2017.

- [39] KA Jackson, JD Hunt, DR Uhlmann, and TP Seward. On the origin of the equiaxed zone in castings. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236(2) :139–149, 1966.
- [40] G Hansen, A Hellawell, SZ Lu, and RS Steube. Some consequences of thermosolutal convection : the grain structure of castings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(3) :569–581, 1996.
- [41] Mohamed Moukassi. *Influence du brassage du métal liquide sur le déroulement de la solidification des alliages métalliques : application à la formation de la zone équiaxe dans la coulée continue*. PhD thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 1988.
- [42] CJ Paradies, RN Smith, and ME Glicksman. The influence of convection during solidification on fragmentation of the mushy zone of a model alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(3) :875–883, 1997.
- [43] Merton C Flemings. Solidification processing. *Metallurgical transactions*, 5(10) :2121–2134, 1974.
- [44] G Lesoult, P Neu, and JP Birat. Modelling of equiaxed solidification induced by electromagnetic stirring on a steel continuous caster. *Metallurgical Applications of Magnetohydrodynamics*, pages 164–179, 1982.
- [45] D Ruvalcaba, RH Mathiesen, DG Eskin, L Arnberg, and L Katgerman. In situ observations of dendritic fragmentation due to local solute-enrichment during directional solidification of an aluminum alloy. *Acta Materialia*, 55(13) :4287–4292, 2007.
- [46] E Liotti, A Lui, R Vincent, S Kumar, Z Guo, T Connolley, IP Dolbnya, M Hart, L Arnberg, RH Mathiesen, et al. A synchrotron x-ray radiography study of dendrite fragmentation induced by a pulsed electromagnetic field in an al–15cu alloy. *Acta Materialia*, 70 :228–239, 2014.
- [47] N Shevchenko, O Roshchupkina, O Sokolova, and S Eckert. The effect of natural and forced melt convection on dendritic solidification in gain alloys. *Journal of Crystal Growth*, 417 :1–8, 2015.
- [48] H Yasuda, Y Yamamoto, N Nakatsuka, T Nagira, M Yoshiya, A Sugiyama, I Ohnaka, K Umetani, and K Uesugi. In situ observation of nucleation, fragmentation and microstructure evolution in sn–bi and al–cu alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(1-4) :125–128, 2008.
- [49] G Zimmermann, C Pickmann, M Hamacher, E Schaberger-Zimmermann, H Neumann-Heyme, K Eckert, and S Eckert. Fragmentation-driven grain refinement in directional solidification of alcu10wt-% alloy at low pulling speeds. *Acta Materialia*, 126 :236–250, 2017.

- [50] B Cantor. Heterogeneous nucleation and adsorption. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1804) :409–417, 2003.
- [51] FM Kuni, AK Shchekin, AI Rusanov, and B Widom. Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei. *Advances in colloid and interface science*, 65 :71–124, 1996.
- [52] Arvind Kumar, Miha Založnik, and Hervé Combeau. Study of the influence of mushy zone permeability laws on macro-and meso-segregations predictions. *International Journal of Thermal Sciences*, 54 :33–47, 2012.
- [53] Shuyan Wang. *Formation des microstructures dans la fonte à graphite sphéroïdal aux premiers instants de la solidification*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.
- [54] Nicole Reilly. *Hétérogénéités de fabrication des aluminures de titane : caractérisation et maîtrise de leurs formations en coulée centrifuge*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2016.
- [55] Thomas Billotte. *Caractérisation et modélisation des structures de solidification en soudage TIG d’alliages austénitiques*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2017.
- [56] Jacob R Kennedy. *Développement d’une nouvelle génération d’inoculants pour affinage du grain dans les aluminures de titane élaborés par fonderie*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2018.
- [57] WG Burgers. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*, 1(7-12) :561–586, 1934.
- [58] MJ Blackburn. Some aspects of phase transformation in titanium alloys. Technical report, Boeing Scientific Research Labs., Seattle, 1970.
- [59] H Mizukami, T Suzuki, T Umeda, and W Kurz. Initial stage of rapid solidification of 18-8 stainless steel. *Materials Science and Engineering : A*, 173(1-2) :361–364, 1993.
- [60] Laurent Ladeuille. *Formation des microstructures et des microségrégations intragranulaires en solidification initiale des aciers au cuivre*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001.
- [61] Guillaume Jeanmaire. *Précipitation des nitrures d’aluminium (AlN) dans un acier maraging à très faible teneur en azote : influence de la déformation plastique à chaud*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2015.
- [62] Michael D Abràmoff, Paulo J Magalhães, and Sunanda J Ram. Image processing with imagej. *Biophotonics international*, 11(7) :36–42, 2004.

- [63] E Boehm-Courjault, F Gonzales, A Jacot, F Kohler, A Mariaux, C Niederberger, MA Salgado-Ordorica, and M Rappaz. Ebsd : a powerful microstructure analysis technique in the field of solidification. *Journal of microscopy*, 233(1) :160–169, 2009.
- [64] J-J Fundenberger, E Bouzy, D Goran, J Guyon, A Morawiec, and H Yuan. Transmission kikuchi diffraction (tkd) via a horizontally positioned detector. *Microscopy and Microanalysis*, 21(S3) :1101–1102, 2015.
- [65] J Zollinger, O Adam, and D Daloz. Microstructure formation during solidification of melt-spun co-fe-mn-si alloys. In *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 27, page 012078. IOP Publishing, 2012.
- [66] JO Andersson, T Helander, LH Hoglund, PF Shi, and B Sundman. THERMO-CALC & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2) :273–312, 2002.
- [67] A.T. Dinsdale. Sgte data for pure elements. *Calphad*, 15(4) :317 – 425, 1991.
- [68] Mats Hillert. The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2) :161–176, 2001.
- [69] Erich Scheil. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, 34(3) :70–72, 1942.
- [70] PA Bibby and J Beech. Solidification behaviour of low-alloy steel castings. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 211 :290–292, 1973.
- [71] SN Tiwari and J Beech. The role of the peritectic reaction in the formation of the equiaxed zone in iron base alloys. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 21(8) :554–558, 1981.
- [72] Th Campanella, Ch Charbon, and M Rappaz. Influence of permeability on the grain refinement induced by forced convection in copper-base alloys. *Scripta materialia*, 49(10) :1029–1034, 2003.
- [73] Philip Crosbie Carman. Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15 :150–166, 1937.
- [74] Peng Peng, Xinzhong Li, Jiangong Li, Yanqing Su, Jingjie Guo, and Hengzhi Fu. On migration of primary/peritectic interface during interrupted directional solidification of sn-ni peritectic alloy. *Scientific reports*, 6 :24512, 2016.
- [75] Manuel Bobadilla. *Solidification des aciers inoxydables austénitiques : microségrégations et formation des structures*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 1984.
- [76] Philippe Bouissou. *Influence d’un écoulement sur la croissance dendritique : aspect théorique et expérimental*. PhD thesis, Paris 6, 1989.

- [77] JD Hunt. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials science and engineering*, 65(1) :75–83, 1984.
- [78] ME Hyman, C McCullough, JJ Valencia, CG Levi, and R Mehrabian. Microstructure evolution in tial alloys with b additions : conventional solidification. *Metallurgical Transactions A*, 20(9) :1847, 1989.
- [79] Donald E Larsen, Leo Christodoulou, et al. Effect of xd™ tib 2 volume fraction on the microstructure of a cast near-gamma titanium aluminide alloy. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 194, 1990.
- [80] M Paninski. Development of a casting technology for complex tial components. In *Third International Workshop on γ -TiAl Technologies, Bamberg, Germany*, pages 29–31, 2006.
- [81] TT Cheng. The mechanism of grain refinement in tial alloys by boron addition—an alternative hypothesis. *Intermetallics*, 8(1) :29–37, 2000.
- [82] S Tamirisakandala, RB Bhat, DB Miracle, S Boddapati, R Bordia, R Vanover, and VK Vasudevan. Effect of boron on the beta transus of ti–6al–4v alloy. *Scripta materialia*, 53(2) :217–222, 2005.
- [83] Viola Küstner. *Untersuchungen zur Gefügebildung bei der Erstarrung von gamma-Titanaluminid-Legierungen unterschiedlicher Konsitution*. PhD thesis, Christian-Albrechts Universität Kiel, 2003.
- [84] N Gey and M Humbert. Characterization of the variant selection occurring during the $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ phase transformations of a cold rolled titanium sheet. *Acta materialia*, 50(2) :277–287, 2002.
- [85] VT Witusiewicz, AA Bondar, U Hecht, and T Ya Velikanova. The al–b–nb–ti system : Iv. experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary al–nb and ternary al–nb–ti systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2) :133–161, 2009.
- [86] VT Witusiewicz, AA Bondar, U Hecht, VM Voblikov, OS Fomichov, VM Petyukh, and S Rex. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary al–ta–ti system. *Intermetallics*, 19(3) :234–259, 2011.
- [87] William F Gale and Terry C Totemeier. *Smithells metals reference book*. Elsevier, 2003.
- [88] TR Malow and CC Koch. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition. *Acta Materialia*, 45(5) :2177–2186, 1997.
- [89] Balakrishna Cherukuri, Raghavan Srinivasan, Seshacharyulu Tamirisakandala, and Daniel B Miracle. The influence of trace boron addition on grain growth kinetics of the beta phase in the beta titanium alloy ti–15mo–2.6 nb–3al–0.2 si. *Scripta Materialia*, 60(7) :496–499, 2009.
- [90] Jyh-Ping Hsu and Mon-Jyh Lin. Dissolution of solid particles in liquids. *Journal of colloid and interface science*, 141(1) :60–66, 1991.

- [91] Daniel-Hendrik Gosslar. *Kornfeinung borhaltiger Hochtemperatur-Leichtbaulegierungen auf Basis der intermetallischen Phase Gamma-TiAl*. PhD thesis, Universitätsbibliothek der Technischen Universität Hamburg-Harburg, 2012.
- [92] Sylvain Henry. *Etude de la germination et de la croissance maclées dans les alliages d'aluminium*. PhD thesis, EPFL, 1999.
- [93] Marie Bedel, Guillaume Reinhart, A-A Bogno, Ch-A Gandin, Suzanne Jacomet, Elodie Boller, Henri Nguyen-Thi, and Hani Henein. Characterization of dendrite morphologies in rapidly solidified al-4.5 wt.% cu droplets. *Acta Materialia*, 89 :234–246, 2015.
- [94] Tomorr Haxhimali, Alain Karma, Frédéric Gonzales, and Michel Rap-paz. Orientation selection in dendritic evolution. *Nature materials*, 5(8) :660, 2006.

Curriculum Vitae détaillé

1 Curriculum Vitae

Etat civil

Né le 09 Juin 1980 à Saint-Avold (Moselle)

Européen, passeport Français

Situation familiale : marié, deux enfants

Fonction

Maitre de Conférences à l'Université de Lorraine

Adresses professionnelles

Institut Jean Lamour
2 allée André Guinier - Campus ARTEM
54011 Nancy

Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux
6 rue Bastien Lepage
54010 Nancy



2 Parcours universitaire

- 2011 - Auj.** **Maître de Conférences** à l'Université de Lorraine, IJL / EEIGM, Nancy
- 2010 - 2011** **Post-doctorant** au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M), Nancy
- 2010** **ATER** à l'Université Paul Verlaine de Metz, activités de recherche au Laboratoire d'Etude des Textures et Anisotropies de Matériaux (LETAM), Metz
- 2008-2009** **Chercheur associé** au laboratoire ACCESS de la RWTH Aachen, Allemagne

3 Formation

2004 - 2007 Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité Sciences et Génie des Matériaux, préparée au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) :

"Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminures de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique γ -TiAl"

Membres du Jury :

- A. Hazotte Professeur, Université Paul Verlaine de Metz, Président
J. Lacaze Directeur de Recherche, Institut National Polytechnique de Toulouse, Rapporteur
M. Rappaz Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Rapporteur
H. Combeau Professeur, Institut National Polytechnique de Lorraine, Directeur de thèse
D. Daloz M^e de Conférences, Institut National Polytechnique de Lorraine, Co-directeur de thèse

2003 - 2004 D.E.A. en Science et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

"Influence de l'oxygène sur la microstructure d'alliages TiAl bruts de coulée"

2001 - 2003 Maitrise de Sciences et Techniques en Métallurgie, Université Henri Poincaré, Nancy

1999 - 2001 D.E.U.G en Sciences de la Matière, Université Henri Poincaré, Nancy

1998 C.P.G.E. en Physique, Chimie, Sciences de l'Ingénieur, Lycée Henri Loritz, Nancy

1998 Baccalauréat, série S-SVT, mention Européenne Espagnol

4 Distinctions

2008	IMPRESS Prize for young researcher 2008 décerné par l'Agence Spatiale Européenne
2014	Médaille Jean RIST décernée par la Société Française de Matériaux et de Métallurgie
2016	Nommé au FEMS Lecturer Award par la Fédération Européenne des Sociétés de Matériaux
2017	Outstanding reviewer Award décerné par la revue Acta Materialia
2018	Light Metal Award décerné par la Société de Métallurgie du Canada

5 Activités de recherche

Mots clés : Solidification, Affinage du grain, Germination, Microstructures, Thermodynamique

Encadrement doctoral :

Thèses co-dirigées	4 (1 soutenue, 3 en cours)
Thèses co-encadrées	3 (3 soutenues)
Post-doc supervisés	3 (dont 1 en cours)
Stages de Master encadrés	7

Bilan des publications :

Journaux (IF>1)	Autres actes (Conf. et IF<1)	Communications	Conférences Invitées	Posters
23	17	17	14	8

Activités d'enseignement et responsabilités administratives

1 Avant-propos

J'ai commencé à enseigner lors de ma thèse sous forme de vacations, au sein de l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Systèmes Industriels (ENSGSI) entre 2004 et 2007. J'ai encadré des étudiants de 3^{ème} et 4^{ème} année (1^{ère} et 2^{ème} année du cycle ingénieur) dans le cadre des enseignements de Génie des Matériaux, sous la responsabilité de Monsieur Dominique Daloz (Maître de Conférences INPL). J'ai été ATER en 2009 et 2010 au sein du Master Mécanique option Matériaux, Procédés, Contrôle de l'Université de Metz, où je suis intervenu en 1^{ère} et 2^{ème} année (M1 et M2). J'y ai construit deux cours magistraux articulés autour de la Caractérisation des Matériaux (48h CM + TD chacun), et je suis intervenu dans le cours de thermodynamique des alliages et les travaux pratiques de Métallurgie, sous la responsabilité de Monsieur Alain Hazotte (Professeur à l'UPV-Metz).

Depuis septembre 2011 (titularisé en Octobre 2012), j'exerce la fonction de Maître de Conférences à l'École Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux (EEIGM) à l'Université de Lorraine. L'EEIGM est une école d'ingénieurs en 5 ans qui recrute ses étudiants après leur baccalauréat. L'EEIGM forme des ingénieurs généralistes dans le domaine des matériaux, ce qui inclus les matériaux métalliques, céramiques et polymères. Une particularité de l'école est son parcours européen, avec des étudiants devant obtenir deux certificats de langues (C2) et un niveau B2 dans une troisième langue, tout en ayant l'obligation de devoir passer une année à l'étranger, dont un cursus de 6 mois dans l'une des universités partenaires (Espagne, Suède, Allemagne, Belgique). Depuis 2013, l'EEIGM propose également un diplôme d'ingénieur par apprentissage ouvert à 18 étudiants par an. L'EEIGM et le CFA Loritz de Nancy proposent une licence professionnelle par apprentissage en contrôles non-destructifs depuis 2016.

Depuis ma nomination et jusqu'à 2018, les enseignements dispensés à l'EEIGM et leurs organisations étaient regroupés par classes de matériaux. Je suis intervenu dans la plupart des modules de la discipline Matériaux Métalliques, tout en prenant progressivement la responsabilité de plusieurs modules. Depuis 2018, l'organisation pédagogique a évolué vers une orga-

nisation en pôle regroupant les enseignements par thèmes (Élaboration, Caractérisation, Durabilité, etc.). J'ai pris la responsabilité du pôle Recherche et Développement qui regroupe l'ensemble des modules dispensés sous forme de projet, ainsi que les stages recherche et industriel. Cela implique de mettre en œuvre des réformes pédagogiques décidées par l'école ou demandées par la CTI et de veiller à leur application. En particulier, depuis ma prise de fonction j'ai déployé un mode d'évaluation par compétences pour l'ensemble des modules. Cela fait également de moi un membre titulaire des jurys intermédiaires et de fin d'année pour les 5 années de formation à l'EEIGM. Peu après ma prise de fonction, j'ai également suivi une formation dédiée à l'« apprentissage actif » d'une durée de deux semaines avec l'Université Catholique de Louvain. J'ai mis en œuvre ces pédagogies innovantes dans les modules d'enseignement dont j'ai la responsabilité et ai assisté les collègues qui ont souhaité la mettre en œuvre depuis.

2 Service d'enseignement

Seuls les modules dont je suis responsable et dans lesquels je suis intervenu depuis ma prise de fonction à l'EEIGM sont détaillés ici (à partir de 2011). Le volume horaire indiqué est le volume annuel.

2.1 Modules d'enseignement

2013 – 2018 **Introduction à la Science et Génie des Matériaux (1A)**

21h CM, 42h TD, \approx 100 étudiants par an répartis en 6 groupes de TD (4 chargés de TD).

Ce cours dispense les connaissances de base (thermodynamique, cristallographie, cinétique) afin de proposer aux étudiants de 1ère année de résoudre des premiers problèmes de matériaux. Les cours sont ponctués par des expériences, et 4 séances (parmi 14) ont été créées en apprentissage actif.

2018 – Auj. **Des ressources naturelles aux matériaux (1A)**

6h CM, \approx 72 étudiants par an

Ce cours est placé en début de première année afin de présenter le cycle de vie des différentes classes de matériaux et montrer aux étudiants la cohérence des enseignements dès leur arrivée à l'école.

2012 – Auj. **Caractérisation chimique et structurale des matériaux métalliques (3A)**

1,5h CM, 48h TP, \approx 80 étudiants par an, 2 chargés de TP

L'EEIGM a la chance de disposer d'un MEB et d'un diffractomètre. Ces TPs sont une première approche de ces appareils, et sont utilisés pour aborder la métallurgie des alliages non-ferreux (Alliages de titane et de nickel).

- 2012 – Auj. **Projets Matériaux Métalliques (4A)**
 64h TD, 80 étudiants par an répartis sur 16 groupes.
 Ces projets ont remplacé les TP de métallurgie autrefois dispensés. Le principe de base restant d'aborder un panel de techniques de caractérisation, mais sous une approche projet avec des sujets plus proches des sujets de recherche encadrés par des tuteurs spécialistes. Ce travail pointu en petit groupe est très apprécié par nos étudiants. Il constitue une première approche de la recherche (10 à 15% des étudiants font une thèse après leur diplôme).
- 2016 – Auj. **Cours de Métallurgie (Lic. Pro CND)**
 42h TD, \approx 15 étudiants par an
 Ce cours aborde tous les aspects de la métallurgie, des diagrammes de phases aux propriétés mécaniques en passant par les transformations de phase. Il s'adresse à des étudiants issus de filières technique (BTS fonderie principalement) qui ont des bases à acquérir et consolider.

2.2 Participation aux enseignements

- 2011 – 2013 **Diffusion atomique (2A)**
 21h TD, chargé de TD
- 2011 – 2013 **Structures et défauts de structures (3A)**
 21h TD, chargé de TD
- 2011 – Auj. **Transformations de phase (3A)**
 8h CM, 21h TD, chargé de TD, \approx 80 ét. par an.
 Après avoir participé aux TD et aidé à la construction de nouveaux exercices, j'ai également en charge depuis 2017 la partie de cours dédié à la solidification et aux transformations à l'état solide.

3 Responsabilités pédagogiques, administratives et collectives

- 2013 – 2017 **Membre élu du Conseil d'Administration de l'EEIGM :**
 Définition de la stratégie de l'école (relations industrielles, internationales), modification du règlement de scolarité, vote du budget annuel de l'école.
- 2016 – Auj. **Chargé de Missions auprès de la Direction des Partenariats Industriels :**
 Responsable des visites d'entreprises (1 à 3 visites par an, groupes de 20 étudiants),
 Président de jury des soutenances de stages industriels de 5ème année (\approx 12 jurys/an),
 Président de jury des soutenances de stage ouvrier (\approx 10 jurys/an).
- 2017 – Auj. **Responsable Pédagogique des Travaux Pratiques de Matériaux :**
 Membre permanent de la commission des moyens, réalisation des entretiens annuels des personnels BIATTS en charge des TP matériaux.
- 2018 **Membre du Groupe de Travail sur les Relations Internationales (GTRI) de l'Institut Jean Lamour.**

- 2018 – Auj. **Responsable et animateur du pôle d'enseignement « Recherche et Développement » de l'EEIGM** : 8 Modules d'enseignement recouvrant les 5 années (9 enseignants), membre permanent des comités d'enseignement et des jurys de fin d'année et de diplomation.
- 2018 – Auj. **Animateur scientifique** du Département de Sciences et Ingénierie des Matériaux et de Métallurgie de l'Institut Jean Lamour (≈ 60 personnes) : organisation d'un séminaire par mois de Septembre à Juin.

Liste des publications

1 Publications avec comité de lecture (Facteur d'impact > 1)

- P1 J. Zollinger, B. Rouat, J. Guyon, S. K. Pillai, M. Rappaz, Influence of Ir additions and Icosahedral Short-Range Order (ISRO) on nucleation and growth kinetics in Au-20.5wt.%Cu-4.5wt.%Ag alloy, *Metal. Mater. Trans. A50* (5) (2019), 2279 – 2288.
- P2 L. Weiss, J. Zollinger, P. Sallamand, E. Cicala, E. Fleury, Microstructural study and mechanical properties of heterogeneous laser welding of α , β and $\alpha + \beta$ titanium alloys, *Weld. World* 63 (1) (2019) 53-62.
- P3 P. Lohmuller, L. Peltier, A. Hazotte, J. Zollinger, P. Laheurte, E. Fleury, Variations of the elastic properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy deformed by groove cold rolling, *Materials* 11 (8) (2018) 1337.
- P4 T. Billotte, D. Daloz, B. Rouat, G. Tirand, J.R. Kennedy, V. Robin, J. Zollinger, Microsegregation model including convection and tip undercooling : Application to directional solidification and welding, *Materials* 11 (7) (2018) 1252.
- P5 M. Gennesson, J. Zollinger, D. Daloz, B. Rouat, J. Demurger, H. Combeau, Three-Dimensional Methodology to Characterize Large Dendritic Equiaxed Grains in Industrial Steel Ingots, *Materials*. 11 (6) (2018) 1007.
- P6 J. R. Kennedy, D. Daloz, B. Rouat, E. Bouzy, J. Zollinger, Effect of inoculant alloy selection on isomorphous inoculation of Ti-Al, *Materials* 11(5) (2018) 666.
- P7 J. R. Kennedy, D. Daloz, B. Rouat, E. Bouzy, J. Zollinger, Grain refinement in TiAl alloys by isomorphous self-inoculation, *Intermetallics*, 95 (2018) 89 – 93.
- P8 J. Zollinger, M. Escot, L. Deillon, B. Rouat, D. Daloz, Th. Dupuy, Interface microstructure formation in Fe / Fe-Mn-C steel RSW joints, *J. Mater. Process. Tech.* 252 (2018) 697 – 704.
- P9 N.T. Reilly, B. Rouat, G. Martin, D. Daloz, J. Zollinger, Enhanced dendrite fragmentation through the peritectic reaction in TiAl-based alloys, *Intermetallics* 86 (2017) 126 – 133.
- P10 D. Aboudi, S. Lebaili, M. Taouinet, J. Zollinger, Microstructure evolution of diffusion welded 304L/Zircaloy4 with copper interlayer, *Mater. Des.* 116 (2017) 386-394.
- P11 L. Deillon, J. Zollinger, D. Daloz, M. Založnik, H. Combeau, In-situ observations of solutal melting using laser scanning confocal microscopy : The Cu/Ni model system, *Mater. Char.* 97 (2014) 125 – 131.

- P12 A.A. Bondar, V.T. Witusiewicz, U. Hecht, J. Zollinger, and T.Ya. Velikanova, The Al-B-Nb-Ti System. VI. Experimental studies and thermodynamic modeling of the constituent Al-B-Nb system, *J. Alloys Compd.*, 587 (2014) 234 – 250.
- P13 J. Zollinger, D. Daloz, On the Sampling Methodology to Characterize Microsegregation, *Mater. Char.* 62 (2011) 1058 – 1065
- P14 D. Daloz, U. Hecht, J. Zollinger, H. Combeau, A. Hazotte, M. Zaloznik, Microsegregation, macrosegregation and related phase transformation in TiAl alloys, *Intermetallics* 19 (2011) 749 – 756.
- P15 A. V. Kartavykh, V. V. Tcherdyntsev, J. Zollinger, TiAlNb melt interaction with pyrolytic boron nitride crucibles, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010), 347 – 350.
- P16 V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, J. Zollinger, U. Hecht, T.Ya. Velikanova, Thermodynamic re- evaluation of the Al-Ta system, *Intermetallics* 18 (2010) 92 – 106.
- P17 J. Eiken, M. Apel, V. T. Witusiewicz, J. Zollinger, U. Hecht, Interplay between α -(Ti) nucleation and growth during peritectic solidification investigated by phase-field simulations, *J. Phys. : Condens. Matter* 21 (2009) 464104.
- P18 A. V. Kartavykh, V. V. Tcherdyntsev, J. Zollinger, Reaction mechanisms of AlN refractory crucibles with TiAl-Nb Melts, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 300-304.
- P19 D. Horwat, M. Dehmas, E. Aubry, J. Zollinger, S. Migot, J.F. Pierson, Properties of nanocrystalline and amorphous W_xZr_{1-x} thin films deposited by cosputtering, *Intermetallics* 17 (2009) 421–426.
- P20 V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, J. Zollinger, L.V. Artyukh, T.Ya. Velikanova, The Al-B- Nb-Ti system V. Thermodynamic description of the ternary system Al-B-Ti, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 86–104.
- P21 J. Zollinger, Z. Gabalcová, D. Daloz, J. Lapin, H. Combeau, Microsegregation induced microstructures in intermetallic Ti-46Al-8Nb alloy, *Kovove Materialy* 46 (2008), 291 – 296.
- P22 U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys, *Intermetallics* 16 (2008) 969–978.
- P23 J. Zollinger, J. Lapin, D. Daloz and H. Combeau, Influence of oxygen on solidification behaviour of cast TiAl-based alloys, *Intermetallics* 15 (2007) 1343–1350.

2 Actes de congrès avec comité de lecture

- C1 J. Zollinger, M. Rappaz, Influence of Minor Additions on Icosahedral Short-Range Order (ISRO) and Its Consequences on Nucleation and Solidification Growth Kinetics in fcc Alloys, *Trans. Indian Inst. Met.* 71 (2018) 2635-2638, DOI 10.1007/s12666-018-1411-z.
- C2 M. Gენnesson, D. Daloz, J. Zollinger, J. Demurger, D. Poirier and H. Combeau, Inoculation experiments in lab-scale castings of low alloyed steel, In : Z. Fan (editor), *Proceedings of the 6th Decennial International Conference on Solidification Processing (SP17)*, The University of Brunel, 2017, 486-489. ISBN : 978-1-908549-29-7.

- C3 J.R. Kennedy, J. Zollinger, D. Daloz, E. Bouzy, Inoculation of Ti-Al by Ti-Al-(RM) Powder and its Grain Refinement Efficiency, In : Z. Fan (editor), Proceedings of the 6th Decennial International Conference on Solidification Processing (SP17), The University of Brunel, 2017, 95-98. ISBN : 978-1-908549-29-7.
- C4 J.R. Kennedy, J.H. Park, J. Zollinger, D. Daloz, and E. Bouzy, Effects of Ti-Ta alloys additions on Ti-46Al castings, Proceedings of the COM17, Conference of Metallurgists, August 27-31st 2017, Vancouver, Canada, edited by the Metallurgy and Materials Society of CIM. ISBN : 978- 1-926872-36-0.
- C5 N.T. Reilly, B. Rouat, G. Martin, D. Daloz, Influence of Aluminium content and casting technology on the columnar to equiaxed transition in Ti-xAl-2Cr-2Nb alloys, Proceedings of the COM16, Conference of Metallurgists, September 11-15th 2016, Quebec City, Canada, edited by the Metallurgy and Materials Society of CIM.
- C6 J.R. Kennedy, J. Zollinger, D. Daloz, B. Rouat, E. Bouzy, Grain refinement of TiAl castings by isomorphic self-inoculation, Proceedings of the COM16, Conference of Metallurgists, September 11-15th 2016, Quebec City, Canada, edited by the Metallurgy and Materials Society of CIM.
- C7 L. Weiss, J. Zollinger, P. Sallamand, E. Cicala and E. Fleury, Microstructure and property of titanium heterogeneous laser welding, Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, Edited by : Vasisht Venkatesh, Adam L. Pilchak, John E. Allison, Sreeramamurthy Ankem, Rodney Boyer, Julie Christodoulou, Hamish L. Fraser, M. Ashraf Imam, Yoji Kosaka, Henry J. Rack, Amit Chatterjee, and Andy Woodfield, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2016, 317 – 321.
- C8 T. Billotte, J. Zollinger, B. Rouat, G. Tirand, V. Robin, D. Daloz, Grain selection during epitaxial growth of welded Nickel-based superalloys. Proceedings of the COM15, Conference of Metallurgists, August 23-26th 2015, Toronto, Canada, edited by the Metallurgy and Materials Society of CIM, ISBN : 978-1-926872-32-2.
- C9 J. Kennedy, J. Zollinger, S. Khallouk, D. Daloz, B. Rouat, E. Bouzy, Innovative grain refinement solutions for cast titanium aluminides, Proceedings of the COM15, Conference of Metallurgists, August 23-26th 2015, Toronto, Canada, edited by the Metallurgy and Materials Society of CIM, ISBN : 978-1-926872-32-2.
- C10 K. Theuwissen, J. Lacaze, L. Laffont, J. Zollinger, D. Daloz, Effect of Ce and Sb on Primary Graphite Growth in Cast Irons, Trans. Indian Inst. Met. 65 (2012) 707 – 712.
- C11 J. Zollinger, O. Adam, D. Daloz, Microstructure Formation during Solidification of Melt-Spun Co-Fe-Mn-Si Alloys, J. Phys. Conf. 27 (2012) 012078.
- C12 M. Zaloznik, J. Zollinger, H. Combeau, U. Hecht et D. Daloz, Observations expérimentales et modélisation de la macroségrégation en coulée centrifuge d'alliages Ti-Al-Nb, Rev. Metall.- Cah. Inf. Techn. 107 (2010) 449 – 456.
- C13 J. Zollinger, V. Witusiewicz, A. Drevermann, D. Daloz and U. Hecht, Solidification of high Nb containing TiAl-based alloys, Int. J. Cast. Met. Res. 22 (2009) 339 – 342.
- C14 D. Gossler, R. Günther, Ch. Hartig, R. Bormann, U. Hecht, J. Zollinger, I. Steinbach, Grain Refinement of γ -TiAl Based Alloys by Inoculation, In Advanced Intermetallic-Based Alloys for Extreme Environment and Energy Applications, volume 1128, pages 91–96. 2009.

- C15 U. Hecht, J. Zollinger, D. Daloz, V. Witusiewicz, J. Lapin, A. Drevermann, Solidification of TiAl- based Alloys, In *Advanced Intermetallic-Based Alloys for Extreme Environment and Energy Applications*, volume 1128, pages 91–96. 2009.
- C16 U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, and J. Zollinger, Solidification of Nb-rich TiAl-based alloys : Grain refinement by boron additions and the role of peritectic growth, In Y.W. Kim, D. Morris, R. Yang, and C. Leyens, editors, *Structural Aluminides for Elevated Temperatures Symposium held at the TMS 2008 Annual Meeting and Exhibition*, TMS, 2008, 189–196.
- C17 J. Zollinger, J. Lapin, D. Daloz and H. Combeau, Microstructures and microsegregation formation in TiAl-based alloys containing niobium, In : H. Jones (editor), *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing*, The University of Sheffield, 2007, 282.

3 Communications

3.1 Conférences invitées

- CI1 M. Rappaz, J. Zollinger, Influence de l'ordre icosaédral à courte distance dans le liquide sur la germination-croissance d'alliages fcc, Journées annuelles du GDR Solidification des Alliages Métalliques, 4 Décembre 2018, Lille, France.
- CI2 J. Zollinger, M. Rappaz, Influence of Minor Additions on Icosahedral Short-Range Order (ISRO) and Its Consequences on Nucleation and Solidification Growth Kinetics in fcc Alloys, International Conference on Solidification Science and Processing ICSSP-7, 19 Novembre 2018, Trivandrum, India.
- CI3 J. Zollinger, Modeling of weld interface, ArcelorMittal Weld Simulation Seminar, 14 Novembre 2017, Montataire, France.
- CI4 J. Zollinger, Grain refinement during solidification of metallic alloys : Processing and inoculation of TiAl-based alloys, FEMS Lecturer Awards 2016, Junior Euromat 2016, Lausanne, Switzerland.
- CI5 A. Hazotte, D. Daloz, J. Zollinger, E. Bouzy, Solidification and Solid Phase transformations in TiAl-based intermetallics, Journée Association Aéronautique et Astronautique de France 3AF –Palaiseau, 10 sept 2015.
- CI6 J. Zollinger, L. Deillon, M. Escot, A. Paunoiu, M. Aubrun, D. Daloz, B. Rouat, M. Zaloznik, H. Combeau, Journées Dissolution du GDR « Solidification des alliages métalliques », Nancy, 15 Juin 2015.
- CI7 J. Zollinger, La méthode Calphad, Journées de la commission thématique Elaboration des alliages métalliques SF2M-SFGP, 5 Mars 2015, Maison de la Chimie, Paris.
- CI8 J. Zollinger, L. Deillon, B. Appolaire, D. Daloz, M. Zaloznik, H. Combeau, Fusion solutale dans le système Cu-Ni : expériences et simulations, LSMX, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 19 Décembre 2014.
- CI9 J. Zollinger, M. Escot, L. Deillon, B. Rouat, D. Daloz, Th. Dupuy, L'apport des expériences de laboratoire sur la compréhension des phénomènes lors du soudage, 12èmes Journées Simulation Numérique du Soudage, Maison de la Mécanique, Paris, 2014.
- CI10 K. Theuwissen, J. Lacaze, L. Laffont, J. Zollinger, D. Daloz, Effect of Ce and Sb on Primary Graphite Growth in Cast Irons, 5th International Conference on Solidification Science and Processing. Bhubaneswar, India, 2012.

- CI11 D. Daloz, J. Zollinger, M. Zaloznik and H. Combeau, Segregation in aluminium and aluminides alloys. Experimental determination and thermodynamic aspect, Workshop on Solidification : Solute Partition and Segregations of Multi-component Alloys, Xi'an, China, 21-25 May 2012.
- CI12 D. Daloz, J. Zollinger, Dissimilar welding : an experimental study of the Cu-Ni model system, Euromat Conference (2011), Montpellier, France.
- CI13 J. Zollinger, U. Hecht, Some key features in solidification of titanium aluminides, GKSS γ -TiAl workshop (2008), Hamburg-Harburg, Germany.
- CI14 J. Zollinger, L'Analyse Élémentaire en Métallurgie : Micro-Analyse par Sonde Électronique, Inauguration de la Microsonde Electronique (2008), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Lille, France.

3.2 Communications orales

- CO1 U. Hecht, J. Zollinger, M. Zaloznik, M. Cisternas, N. Reilly, C. Huang, D. Daloz, H. Combeau, A. Viardin, GRAVity DEpendent Columnar-to-Equiaxed Transition in TiAl alloys : Part. II. Solidification of Ti-48Al-2Cr-2Nb in hyper gravity and multi-physics modelling, LDC Workshop, Noordwijk-aan-Zee, 25-26 January 2018.
- CO2 J. Zollinger, U. Hecht, C. Huang, M. Zaloznik, M. Cisternas, N. Reilly, D. Daloz, H. Combeau, A. Viardin, GRAVity DEpendent Columnar-to-Equiaxed Transition in TiAl alloys : Part. I. Solidification of Ti-46Al-8Nb in hyper gravity and multi-physics modelling, LDC Workshop, Noordwijk-aan-Zee, 25-26 January 2018.
- CO3 D. Daloz, J. Zollinger, U. Hecht, N. Reilly, A. Viardin, The columnar-to-equiaxed transition in peritectic TiAl-based alloys under hypergravity and microgravity conditions, ISPS-7 & ELGRA- 25 Symposium, Antibes & Juan-les-Pins Conference Centre, 2-6 October 2017.
- CO4 N.T. Reilly, J. Zollinger, G. Martin, C. Marcillaud, D. Daloz, The effect of peritectic solidification on the CET in gamma-TiAl alloys, EUROMAT 2015, Warsaw, 20-24 September 2015.
- CO5 L. Deillon, J. Zollinger, B. Appolaire, D. Daloz, M. Zaloznik, H. Combeau, Solutal melting : in-situ observations using laser confocal microscopy and determination of interface composition, TMS 2014, San Diego, 16-20 february 2014.
- CO6 N.T. Reilly, J. Zollinger, C. Marcillaud, D. Daloz, Influence of Aluminum Content on the Columnar-to-equiaxed Transition in Ti-Al-X Gamma Titanium Aluminides, TMS 2014, San Diego, 16-20 february 2014.
- CO7 L. Deillon, J. Zollinger, B. Appolaire, D. Daloz, M. Zaloznik, H. Combeau, Fusion solutale dans le système Cu-Ni : observations in-situ et modélisation, Matériaux 2014, Montpellier, 24-28 novembre 2014.
- CO8 J. Zollinger, M. Escot, B. Rouat, D. Daloz, Th. Dupuy, Solute driven melting in dissimilar Fe/ Fe-Mn-C steels joints, Advanced Materials Research 7, Luleå, Sweden, 20-21 March 2013.
- CO9 J. Zollinger, O. Adam, D. Daloz, Solidification Microstructures of Melt-Spun Co-Fe-Mn(-Si) Alloys, 3rd International Conference on Advances in Solidification Processes ICASP-3 (2011), Aachen, Allemagne.
- CO10 U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Eiken, J. Zollinger, The BCC-HCP Transformation In TiAl-Based Alloys And Its Key Role For Grain Refinement, Thermec (2009), Berlin, Allemagne.

- CO11 U. Hecht, J. Zollinger, A. Drevermann, V. Witusiewicz, Experimental and computational analysis of the solidification path in TiAl-based alloys, DPG Spring meeting 2009, Dresden, Germany
- CO12 D.Horwat, E. Aubry, J. Zollinger, S. Migot, J.F. Pierson, Properties of nanocrystalline and amorphous W-Zr thin films deposited by co-sputtering, 14th International Conference on Thin Films - ICTF14 (2008), Ghent, Belgium.
- CO13 U. Hecht, J. Zollinger, V. Witusiewicz, A. Drevermann, The role of heterogeneous nucleation for grain refinement of TiAl-based alloys, Materials Science and Engineering MSE (2008), Nuremberg, Germany.
- CO14 J. Zollinger, V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex and T.Ya. Velikanova, Thermodynamic description of the ternary Al-Nb-Ti system and application to TiAl-based alloys, Discussion Meeting on Thermodynamic OF Alloys - TOFA (2008), Krakow, Poland.
- CO15 J. Zollinger, V. Witusiewicz, A. Drevermann, D. Daloz and U. Hecht, Solidification of TiAl-based alloys with low boron additions, 2nd International Conference on Advances in Solidification Processes - ICASP-2 (2008), Graz, Austria.
- CO16 J. Zollinger, D. Daloz, J. Lapin, H. Combeau, Influence de l'oxygène sur les équilibres de phases et la microségrégation lors de la solidification d'alliages de base g-TiAl, Matériaux 2006 (2006), Dijon, France.
- CO17 D. Daloz, J. Zollinger, L. Hélicher, Effet de l'oxygène sur la solidification d'aluminium de titane, 1ères Journées de la FFM (2004), Limoges, France.

3.3 Communications par affiches

- CA1 M. Gennesson, D. Daloz, J. Zollinger, J. Demurger, D. Poirier and H. Combeau, Inoculation experiments in lab-scale castings of low alloyed steel, 6th Decennial International Conference on Solidification Processing (SP17), The University of Brunel, London, 2017 (Prix du meilleur poster).
- CA2 A.S. Vaillant, P. Corne, J.P. Jehl, J. Zollinger, S. Fleutot, P. DeMarch, F. Cleymand, Effets des recouées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr, Plasticité 2016, Poitiers, France.
- CA3 L. Deillon, J. Zollinger, D. Daloz, M. Zaloznik, H. Combeau., In-situ Investigation of Solutal Melting using Laser Scanning Confocal Microscopy, International Conference on Advances in Solidification Processes 4, Old Windsor, 8-11 June 2014. (Prix du meilleur poster)
- CA4 J. Zollinger, H. Ben Hamouda, D. Daloz, Ch.-A. Gandin, F. Tievant, Morphology and Microsegregation Development during Directional Solidification of the AM1 Nickel-based Superalloy, Euromat'11 Conference (2011), Montpellier, France.
- CA5 J. Zollinger, A. Jimenez, D. Daloz, V. Robin, Ph. Gilles, Solidification Microstructure Evolution in Austenitic Stainless Steel Welds, Euromat'11 Conference (2011), Montpellier, France.
- CA6 J. Zollinger, A. Drevermann, J. Eiken, V. Witusiewicz, U. Hecht, I. Steinbach, Microstructure formation by in situ grain refinement, Heterogeneous Nucleation and Microstructure Formation - DFG SPP1296 (2008), Herzogenrath, Germany.

- CA7 J. Zollinger, D. Daloz, J. Lapin, H. Combeau, Formation des microségrégations et des microstructures dans l'alliage Ti-46Al-8Nb, Séminaire EMMA (2007), Nancy, France.
- CA8 D. Daloz, L. Hélicher, J. Zollinger, Effect of oxygen on the solidification behaviour of Ti-Al alloys, Discussion Meeting on Thermodynamic OF Alloys - TOFA (2004), Vienna, Austria.

