

Etude de l'influence de la germination hétérogène sur le contrôle de la structure d'un métal lors de sa solidification rapide

Thèse présentée à l'Institut de Métallurgie Structurale

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

par

Claude Rieker

Ing. en Science des Matériaux EPFL

Directeur de thèse: Prof. D.G. Morris

Septembre 1990

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude de l'influence de la germination
hétérogène sur le contrôle de la microstruc-
ture d'un métal lors de sa solidification
rapide

de Monsieur Claude Rieker

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

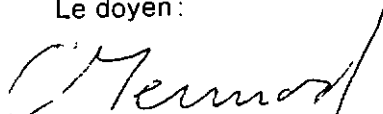
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs D.G. Morris, W. Form, D. Besson,
W. Kurz (EPF-Lausanne) et J. Steffen (Gland).

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 22 mars 1991

Le doyen :



C. Mermod

A Julie...

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>Chapitre 1: Préambule et justification de ce travail</u>	1
<u>Chapitre 2: Introduction</u>	5
§ 2.1 Introduction à la solidification	7
§ 2.2 La solidification rapide	10
§ 2.3 Analyse de la solidification	16
§ 2.3.1 La germination	16
§ 2.3.2 La croissance	22
§ 2.3.3 Les interactions entre grains	26
§ 2.3.4 Mise en évidence des principaux paramètres contrôlant la solidification	27
<u>Chapitre 3: Procédure expérimentale et méthodes d'analyse</u>	29
§ 3.1 Procédés de solidification rapide	31
§ 3.1.1 Fusion superficielle par laser	31
§ 3.1.2 "Melt-spinning"	33
§ 3.2 Alliages utilisés	35
§ 3.2.1 Aciers commerciaux	35
§ 3.2.2 Aciers commerciaux modifiés	35
§ 3.2.3 Alliages synthétiques	40
§ 3.3 Préparation et observation des échantillons	41
§ 3.3.1 Métallographie optiques des échantillons	41
§ 3.3.2 Métallographie électronique	42
§ 3.3.3 Métallographie quantitative	43

	Page
<u>Chapitre 4: Résultats</u>	45
§ 4.1 Aciers commerciaux traités par laser	47
§ 4.2 Aciers commerciaux modifiés traités par laser	48
§ 4.2.1 Acier commercial enrichi en molybdène	48
§ 4.2.2 Aciers commerciaux enrichis en molybdène et en bore	50
§ 4.3 Alliages synthétiques traités par laser	70
§ 4.3.1 Alliages basés sur le fer	70
§ 4.3.2 Alliages basés sur l'intermétallique FeAl	74
§ 4.4 Aciers commerciaux modifiés solidifiés par "melt-spinning"	76
<u>Chapitre 5: Simulation</u>	79
§ 5.1 Buts de la simulation	81
§ 5.2 Simulation thermique	83
§ 5.2.1 Conduction thermique	83
§ 5.2.2 Résolution analytique de l'équation de Fourier	83
§ 5.2.3 Résolution numérique de l'équation de Fourier	84
§ 5.3 Simulation de la microstructure	92
§ 5.3.1 Equations de germination	92
§ 5.3.2 Equation de croissance	94
§ 5.3.3 Calcul de la microstructure	96
§ 5.4 Couplage de deux programmes	103
§ 5.5 Résultats de la simulation	106
§ 5.6 Comparaison entre les distribution expérimentales et simulées	114

	Page
<u>Chapitre 6: Discussion et interprétation des résultats</u>	117
§ 6.1 Introduction	119
§ 6.2 Influence de la vitesse de croissance des cristaux colonnaires	122
§ 6.3 Présence des inoculants dans le bain en surfusion	126
§ 6.4 Efficacité d'un substrat pour la germination hétérogène	137
§ 6.4.1 Influence de l'angle de mouillabilité	137
§ 6.4.2 Analyse de l'angle de mouillabilité	138
§ 6.4.3 Résumé des conditions nécessaires pour qu'un inoculant soit efficace	144
§ 6.5 Conditions pour obtenir une structure équiaxe lors d'un traitement laser	146
§ 6.6 Influence du mode de solidification	148
§ 6.7 Stabilité des structures sphériques obtenues par laser	151
§ 6.8 Influence du cycle thermique sur la taille de la microstructure	154
<u>Chapitre 7: Conclusions</u>	157
<u>Chapitre 8: Liste des symboles</u>	163
§ 8.1 Symboles latins majuscules	165
§ 8.2 Symboles latins minuscules	167
§ 8.3 Symboles grecs	168
<u>Chapitre 9: Références</u>	171
<u>Remerciements</u>	177

CHAPITRE 1

PREAMBULE ET JUSTIFICATION DE CE TRAVAIL

Dans le domaine de la métallurgie, l'étude de la solidification rapide est récente. Duwez et al. [1, 2], en 1960, sont les premiers à avoir montré que les métaux peuvent posséder des propriétés nouvelles grâce à une solidification rapide. Suite à leurs travaux, une multitude d'études ont été effectuées, soit pour mettre en évidence et comprendre les différents phénomènes observés lors d'une solidification rapide (création de nouvelles phases, diminution de la taille de grains, de la ségrégation chimique, ...), soit pour caractériser les propriétés de cette nouvelle classe de métaux (comportement mécanique, résistance à la corrosion, comportement magnétique, ...). Ces études ont été possibles grâce au développement de nombreux procédés de solidification rapide, notamment l'atomisation, la solidification par contact d'un puits de chaleur, la solidification résultante d'une fusion superficielle. Il est possible de regrouper toutes les microstructures observées lors de ces études en deux classes de microstructures bien distinctes, colonnaire ou équiaxe.

- La microstructure colonnaire est caractérisée par une croissance dans un gradient thermique G_{th} positif où le flux de chaleur est anti-parallèle à la direction de croissance. Dans ce cas, le flux thermique résultant de la solidification est évacué par le métal solide.
- La microstructure équiaxe est elle caractérisée par une croissance dans un gradient thermique G_{th} négatif. Dans ce cas, le flux de chaleur est parallèle à la direction de croissance et le flux thermique résultant de la solidification est évacué par le métal liquide.

Le type de microstructure (colonnaire ou équiaxe) est ainsi contrôlé par le signe du gradient thermique G_{th} dans lequel la croissance s'effectue. Dans le cas où le gradient thermique G_{th} est globalement positif, nous allons démontrer dans ce travail qu'il est possible, en provoquant une forte germination hétérogène, de superposer à ce gradient thermique G_{th} positif un gradient thermique G_{th} localement négatif permettant la formation d'une microstructure équiaxe.

La technique de fusion par laser, ainsi que celle de la trempe rapide sur rouleau ("melt-spinning") sont deux procédés de solidification rapide dans lesquels le gradient thermique G_{th} est globalement positif. Nous montrons dans ce travail qu'il existe une alternative aux microstructures colonnaires usuellement observées dans ces deux procédés. En effet, en provoquant une germination hétérogène dans le bain liquide, il est possible de créer un gradient thermique G_{th} localement négatif responsable de la formation d'une microstructure équiaxe. De ce fait, nous établissons qu'il est possible, grâce à la maîtrise de la germination hétérogène, de contrôler le type de microstructure d'un métal en utilisant un procédé de solidification rapide dans lequel le gradient de température G_{th} est positif.

Le contrôle du type de microstructure (colonnaire ou équiaxe) lors d'une solidification rapide effectuée par un procédé possédant un gradient de température G_{th} positif est le sujet principal de ce travail. Cette étude n'est pas fondamentalement nouvelle: en effet, plusieurs études identiques ont été effectuées notamment dans le domaine de la métallurgie des soudures (Turnbull et al. [3], Petersen [4] ainsi que Ostrowski et Langer [5]) dans le but de contrôler le type de microstructure afin d'augmenter les propriétés mécaniques des cordons de soudure. Cependant, en opposition à ces recherches antérieures, ce travail donne des conditions suffisamment précises permettant d'avoir un contrôle réel du type de microstructure.

Une simulation numérique a été développée afin de pouvoir caractériser les mécanismes contrôlant une microstructure équiaxe obtenue lors d'un procédé de solidification rapide donnant usuellement une microstructure colonnaire (fusion superficielle par laser). Cette simulation, en se basant sur la distribution de température lors d'une fusion laser, permet de déterminer les principaux paramètres déterminant la taille de la microstructure équiaxe. Elle permet aussi de connaître des variables importantes comme par exemple l'angle de mouillabilité que doivent posséder les inoculants afin de permettre la germination hétérogène des grains équiaxes.

Grâce à la solidification de plusieurs alliages différents, en utilisant deux procédés de solidification rapide donnant usuellement des microstructures colonnaires, nous allons démontrer dans ce travail que cette microstructure n'est pas la seule qu'il soit possible d'obtenir en utilisant cette classe de procédés et qu'en respectant des conditions bien précises, il est possible d'obtenir des microstructures équiaxes. De plus, par le biais d'une simulation numérique, nous allons pouvoir caractériser exactement les paramètres contrôlant la taille d'une microstructure équiaxe lorsque les conditions inhérentes à l'obtention d'une telle microstructure sont remplies.

CHAPITRE 2

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre d'introduction est de présenter quels sont les paramètres physiques permettant de décrire la solidification rapide d'un métal.

§ 2.1 INTRODUCTION A LA SOLIDIFICATION

La solidification des métaux se définit en toute généralité comme la transformation de phase permettant le passage du métal liquide au métal solide. Bien que le phénomène de la solidification soit un phénomène universellement connu (l'exemple le plus courant étant la solidification de l'eau en glace à la température de 273,15 K), le fait que le métal composant toute pièce métallique, à quelques exceptions près, ait été solidifié au moins une fois lors de sa fabrication l'est beaucoup moins. La solidification est utilisée en effet soit pour obtenir un lingot, un produit semi-fini (profilés, poutres, feuillards, ...) ou directement la pièce dans son état final.

Dans tous cas, il est extrêmement important de comprendre aussi exactement que possible quels sont les processus intervenant lors de la solidification afin de pouvoir maîtriser la microstructure de la pièce obtenue. En effet, la microstructure acquise par la pièce au cours de sa solidification représente "sa mémoire" et il peut être extrêmement difficile, voire totalement impossible dans certains cas, d'effacer complètement cette "mémoire". Comme il existe une correspondance directe entre la microstructure de la pièce et ses propriétés mécaniques, il est aisé de comprendre l'importance de la solidification.

En se solidifiant, le métal restitue à l'environnement la chaleur qu'il a emmagasinée lors de sa fusion (chaleur latente L ainsi que la chaleur spécifique c_p du métal liquide) sous la forme d'un flux thermique. Pour un métal donné, la microstructure est principalement contrôlée par la capacité de l'environnement à absorber le flux thermique résultant de la solidification. La vitesse à laquelle ce flux thermique est évacué dépend essentiellement des deux variables que voici:

- De la quantité de chaleur à évacuer, donc de la masse de métal liquide à solidifier.
- Du coefficient de transfert de chaleur entre le métal liquide et l'environnement, l'environnement étant défini comme le milieu dans lequel le transfert de chaleur s'effectue.

En jouant avec ces deux variables, il est possible d'obtenir des vitesses de refroidissement \dot{T} très différentes. En suivant Anantharaman et Suryanarayana [6], la vitesse de refroidissement \dot{T} peut varier de dix-huit ordres de grandeur entre les vitesses les plus lentes ($\dot{T} \approx 10^{-6} \text{ K s}^{-1}$ pour la coulée de très grandes pièces dans des moules de sable) et les plus rapides ($\dot{T} \approx 10^{12} \text{ K s}^{-1}$ pour la solidification rapide de quelques milligrammes de métal). En fonction de cette très grande gamme de vitesse de refroidissement, la microstructure d'un alliage varie fortement, notamment au niveau de

sa taille. Une manière simple de relier la taille de la microstructure à la vitesse de refroidissement est d'employer une approche semi-empirique développée notamment par Mehrabian [7]. Il est possible en effet de relier une dimension caractéristique de la microstructure λ (λ pouvant être la distance entre les branches secondaires des dendrites dans le cas d'alliages dendritiques) à la vitesse de refroidissement \dot{T} de la manière suivante:

$$\lambda = a \dot{T}^{-b} \quad (2.1)$$

avec a et b deux constantes dépendantes du métal et de son mode de solidification.

Cette approche a été couramment utilisée pour estimer des vitesses de refroidissement lors de la solidification rapide en se basant sur des mesures effectuées dans le domaine de la solidification conventionnelle. Cette relation doit cependant être utilisée avec précaution, car elle donne des résultats fiables uniquement dans le domaine de vitesses de refroidissement dans lequel les constantes a et b ont été déterminées. Des résultats extrapolés sur une grande gamme de vitesses de refroidissement peuvent être totalement faux, car les mécanismes contrôlant la taille de la microstructure dépendent également de la vitesse de refroidissement.

Suivant les vitesses de refroidissement \dot{T} utilisées, Boettinger et Coriell [8] montrent qu'il est possible de définir quatre domaines distincts de vitesse de refroidissement possédant chacun un mode de contrôle de la microstructure différent. Ces quatre modes sont les suivants:

- *Equilibre diffusionnel complet* ($\dot{T} = 0 \text{ Ks}^{-1}$)
Cet état est un état d'équilibre complet et il représente un état hypothétique de la solidification. Il correspond à la limite inférieure des vitesses de refroidissement et il est caractérisé par une absence totale de gradient aussi bien chimique que thermique.
- *Equilibre local à l'interface solide - liquide* ($10^{-6} \text{ Ks}^{-1} \leq \dot{T} \leq 10^2 \text{ Ks}^{-1}$)
Cet état correspond aux conditions standards de solidification. En raison de l'évacuation du flux thermique, le système ne se trouve naturellement pas dans un état d'équilibre global. Il existe néanmoins un équilibre local des potentiels chimiques à l'interface de la solidification permettant de caractériser cette interface en se basant sur le diagramme d'équilibre.
- *Equilibre métastable local à l'interface solide - liquide* ($10^{-2} \text{ Ks}^{-1} \leq \dot{T} \leq 10^3 \text{ Ks}^{-1}$)
Cet état est très similaire à l'état précédent (il existe toujours un équilibre local des potentiels chimiques à l'interface solide - liquide); mais dans ce cas, l'équilibre prend en considération également des phases métastables. Un exemple classique est

la transition fonte grise - fonte blanche (équilibre stable - équilibre métastable) ayant lieu lors d'une augmentation de la vitesse de refroidissement.

- Perte d'équilibre à l'interface solide - liquide ($10^2 \text{ Ks}^{-1} \leq \dot{T} \leq 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$)

C'est le domaine de la solidification rapide où il n'existe plus d'équilibre local à l'interface solide - liquide. Dans ce cas, l'équilibre des potentiels chimiques à l'interface n'est plus assuré. Pour cette raison, des microstructures nouvelles (hors équilibre) peuvent se former.

Cette classification des domaines de solidification permet de se rendre compte de la perte progressive de l'état d'équilibre au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement augmente. Dans le cas où l'équilibre à l'interface est rompu, les microstructures se formant ne sont pas stables. Cette instabilité peut être telle que ce type de solidification permet, par exemple, de produire des verres métalliques.

Nous avons donné des gammes de vitesses de refroidissement \dot{T} pour chaque domaine de solidification extrêmement vastes, car il n'est pas possible de définir des valeurs universelles pour tous les types d'alliages. En effet, ces vitesses de transition dépendent fortement des caractéristiques (physiques, chimiques, cinétiques, thermodynamiques, ...) de l'alliage en question. Une illustration de cette grande variabilité dans les vitesses de refroidissement critique entre les différents domaines est donnée par Davies [9] qui montre que la vitesse critique de refroidissement pour former un verre métallique est extrêmement variable. Il donne, par exemple, les deux valeurs suivantes:

- $\dot{T} \approx 10^2 \text{ Ks}^{-1}$ pour des alliages de PdCuSi.
- $\dot{T} \approx 10^{10} \text{ Ks}^{-1}$ pour du nickel contenant des impuretés.

Cet exemple montre que la vitesse de refroidissement \dot{T} n'est pas un paramètre permettant à lui seul de caractériser les différents mode de solidification. En effet, dans le cas d'une solidification colonnaire, la vitesse de refroidissement \dot{T} est définie comme étant le produit du gradient thermique G_{th} par la vitesse de solidification V_{sol} . Comme nous le verrons, ce sont ces deux paramètres (G_{th} et V_{sol}) qui contrôlent principalement le mode de solidification.

Par contre, la vitesse de refroidissement \dot{T} est un paramètre important, comme le montre l'exemple ci-dessus, dans le cas des alliages amorphisables. En effet, en se basant sur une approche cinétique, il est possible de définir une vitesse de refroidissement critique \dot{T} nécessaire pour amorphiser un alliage donné.

Après cette rapide introduction à la solidification, nous allons examiner quels sont les avantages de la solidification rapide vis-à-vis de la solidification conventionnelle.

§ 2.2 LA SOLIDIFICATION RAPIDE

En raison de la perte d'équilibre à l'interface solide - liquide lors de la solidification rapide, les microstructures obtenues lors de ce type de solidification peuvent présenter plusieurs avantages par rapport aux microstructures obtenues lors d'une solidification conventionnelle. En excluant les verres métalliques, Cahn [10] montre que les principaux avantages de la solidification rapide sont les suivants:

- *Extension de la solubilité d l'état solide*

Dans le cas où la précipitation de l'élément sursaturé est contrôlable, cette extension permet d'obtenir des nouveaux alliages pouvant posséder des propriétés mécaniques très intéressante en raison de la présence d'un grand nombre de précipités jouant le rôle de barrières au mouvement des dislocations.

- *Diminution de la taille de grain*

Cette diminution, en se basant sur des considérations de Hall-Petch, permet d'augmenter les propriétés mécaniques de l'alliage.

- *Réduction de la taille de la micro-ségrégation*

Cette réduction permet d'obtenir des alliages possédant une meilleure homogénéité chimique. Cette meilleure homogénéité chimique peut soit être provoquée simplement par la diminution de la taille de la microstructure, soit par une solidification hors équilibre où la composition se rapproche de l'homogénéité totale. Il est possible de cette manière d'augmenter la résistance à la corrosion de ces alliages.

- *Formation de nouvelles phases métastables*

Cette formation de phases métastables permet d'obtenir des nouveaux alliages pouvant posséder des propriétés intéressantes.

La section 2.1 nous a montré que la vitesse de refroidissement \dot{T} ne permet pas de définir les domaines de transition entre les quatres modes de solidification. Une des approches possible pour caractériser le domaine de la solidification rapide a été développée par Aziz [11]. Ce modèle se base sur la perte progressive de l'équilibre local à l'interface solide - liquide lors de l'augmentation de la vitesse de la solidification V_{sol} et il permet de calculer la vitesse de solidification nécessaire pour atteindre le domaine de la solidification rapide. Dans le domaine de la solidification conventionnelle où il existe un équilibre local, ce dernier est caractérisé par un coefficient de partage K d'équilibre qui est défini par rapport au diagramme de phases de l'alliage de la manière suivante:

$$K = \frac{c_s}{c_l} \quad (2.2)$$

avec c_s la concentration du solidus.
 c_l la concentration du liquidus.

Dans le cas d'une solidification extrêmement rapide, la vitesse de solidification est telle que les atomes ne peuvent pas se réarranger lors du passage de front de solidification et on parle dans ce cas d'une solidification sans ségrégation, car la composition chimique du métal liquide est identique à celle du métal solide. Pour ce type de solidification, le coefficient de partage est par définition égal à 1. Le modèle d'Aziz [11] donne une relation permettant de définir un coefficient de partage hors équilibre K_v de la manière suivante:

$$K_v = \frac{K + \left(\frac{a_A V_{sol}}{D_n} \right)}{1 + \left(\frac{a_A V_{sol}}{D_n} \right)} \quad (2.3)$$

avec K le coefficient de partage d'équilibre.
 a_A l'épaisseur caractéristique de l'interface.
 V_{sol} la vitesse de solidification.
 D_n la diffusivité à l'interface solide-liquide.

Le rapport $(a_A V_{sol} / D_n)$ représente le rapport entre la vitesse de solidification V_{sol} et la vitesse de diffusion à l'interface (D_n / a_A) ; ce rapport adimensionnel peut être défini comme un nombre de Péclet. La figure 2.1 montre l'évolution du coefficient de partage K_v selon l'approche d'Aziz en fonction de ce nombre de Péclet en prenant 0,001 comme valeur initiale (valeur d'équilibre) pour K . Cette valeur correspond au coefficient de partage des alliages Fe - B (Voroshnin et al. [12]).

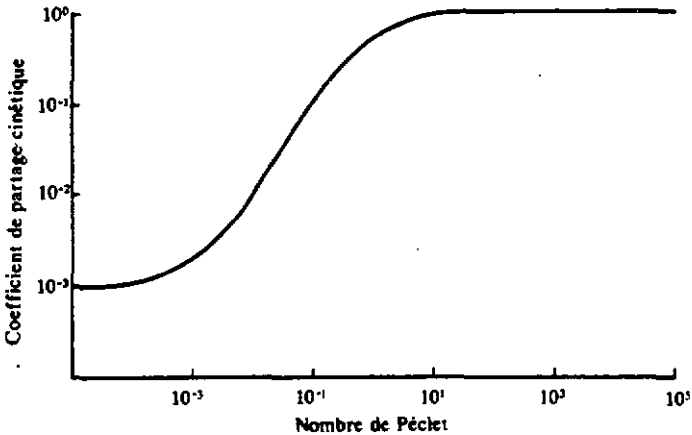


Figure 2.1: Evolution de coefficient de partage K_v en fonction du nombre de Péclet selon le modèle d'Aziz.

Cette figure 2.1 montre que la perte d'équilibre intervient quand le nombre de Péclet est supérieur à 0,001 environ. En prenant des valeurs caractéristiques pour les alliages Fe-B, nous avons:

- Epaisseur caractéristique de l'interface solide - liquide: $a_A = 1 \text{ nm}$
- Diffusivité à l'interface: $D_n = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Ces deux valeurs permettent ainsi de définir quelle doit être la vitesse de solidification afin que l'équilibre à l'interface solide - liquide soit rompu. Le calcul montre que le domaine de la solidification rapide commence, pour ce type d'alliage, quand la vitesse de solidification V_{sol} est supérieure à 3 mm s^{-1} environ.

Le modèle d'Aziz permet ainsi de définir sans équivoque si un métal est solidifié rapidement ou non. Remarquons cependant que le coefficient de partage cinétique K_v ne doit pas être nécessairement égal à 1 pour obtenir une solidification sans ségrégation. En effet, comme l'ont montré Mullins et Sekerka [22], une croissance plane (sans ségrégation) est possible à une vitesse inférieure à celle qui est prévue par le modèle d'Aziz. En effet, quand la vitesse de solidification V_{sol} atteint une vitesse appelée vitesse de stabilité absolue V_{abs} , la distance de diffusion devient égale à la distance de capillarité. L'égalité de ces deux distances élimine la force motrice permettant le développement des instabilités et donne ainsi lieu à une croissance sans ségrégation.

Afin de décrire quelles sont les techniques expérimentales permettant d'obtenir des vitesses de croissance compatibles avec la solidification rapide, regardons la continuité des flux thermiques à l'interface métal solide - métal liquide lors de la solidification. Le flux thermique dans le métal solide est égal à la somme du flux thermique du métal liquide et de celui libéré par la chaleur latente de la solidification. Mathématiquement, nous avons:

$$\kappa_s G_{th}^s = \kappa_l G_{th}^l + L V_{sol} \rho \quad (2.4)$$

avec κ_s et κ_l les conductivités thermiques dans les phases solide et liquide.
 G_{th}^s et G_{th}^l les gradients thermiques dans les phases solide et liquide.
 L la chaleur latente.
 V_{sol} la vitesse de solidification.
 ρ la densité.

En supposant que les deux conductivités soient égales, nous pouvons écrire:

$$V_{sol} = \frac{\kappa}{L \rho} (G_{th}^s - G_{th}^l) \quad (2.5)$$

Ainsi, pour imposer une vitesse de solidification suffisamment élevée pour solidifier un métal rapidement, deux approches sont possibles:

- Imposer un gradient thermique dans le solide aussi élevé que possible

Pour ce faire, la chaleur est évacuée dans un substrat possédant une très bonne conductivité thermique. Il existe principalement deux techniques expérimentales différentes permettant d'obtenir des vitesses de solidification compatibles avec la solidification rapide. Ces deux techniques sont les suivantes:

- Les traitements de surface

Dans cette approche, la source de chaleur permettant la fusion superficielle peut être soit un laser, un faisceau d'électrons, une torche plasma, Le gradient thermique élevé dans le métal est assuré grâce à la très bonne conductivité thermique des métaux.

- Les méthodes où le métal liquide est solidifié par un puits de chaleur

Le nombre de techniques où le métal liquide est solidifié par un puits de chaleur (généralement une masse importante de cuivre) est nombreux. Les plus couramment utilisées sont celles où le métal liquide est solidifié sous la forme d'un ruban ou d'une bande au contact d'une roue entraînant le métal liquide.

- Imposer un gradient thermique dans le liquide aussi élevé que possible

Il est possible de solidifier rapidement un métal de cette manière grâce aux différentes méthodes d'atomisation. Dans ces dernières, le métal liquide est mis sous forme de gouttelettes et refroidit sous l'action d'un fluide caloporteur (He, N₂, H₂O, ...).

Schématiquement, nous pouvons présenter ces deux approches comme suit:

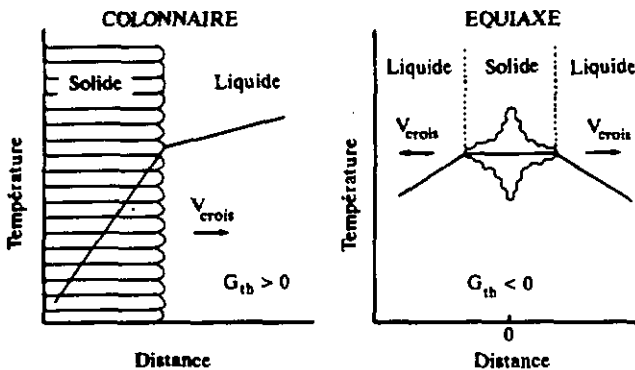


Figure 2.2: Vue schématique des deux approches pouvant donner une solidification rapide.

Ces deux approches peuvent être différenciées par le signe de leur gradient thermique. Dans le cas où le flux de chaleur est évacué par la phase solide, la croissance est anti-parallèle à ce flux et ainsi la croissance s'effectue dans un gradient de température positif; on définit ce type de croissance comme étant colonnaire. Dans le cas où le flux de chaleur est évacué par la phase liquide, la croissance est parallèle à ce flux, ce qui impose un gradient thermique négatif. Dans ce cas, on décrit ce type de croissance comme étant équiaxe.

Dans le cadre de ce travail, nous avons employé deux méthodes de solidification rapide provoquant une microstructure théoriquement colonnaire. Ces deux méthodes sont le traitement de surface par laser, ainsi que la trempe rapide sur rouleau ("melt-spinning"). Nous reviendrons en détail sur ces deux méthodes dans le troisième chapitre présentant la partie expérimentale de ce travail.

Cette section montre quels peuvent être les avantages de la solidification rapide vis-à-vis d'une solidification conventionnelle. Cependant, comme dans le cas d'une solidification conventionnelle, le contrôle de la microstructure est une condition sine qua non si on veut pouvoir profiter des potentiabilités que la solidification rapide offre. Un contrôle précis de la microstructure peut se faire uniquement si il est possible de maîtriser parfaitement les différents aspects de la solidification. La section suivante présente les trois aspects fondamentaux d'une solidification et montre quels sont les facteurs intervenant dans une solidification, qu'elle soit conventionnelle ou rapide.

§ 2.3 ANALYSE DE LA SOLIDIFICATION

Les trois aspects fondamentaux intervenant dans la solidification sont les suivants:

- La germination est généralement la première étape de la solidification permettant la création des premiers germes de métal solide dans la phase liquide.
- La croissance est généralement la deuxième étape dans laquelle les germes se transforment en grains et croissent librement dans le métal liquide. Dans certains cas, comme par exemple la solidification colonnaire par laser, la solidification ne nécessite pas de germination et elle débute dans ce cas directement par la phase de croissance.
- Finalement, une fois que les grains se rencontrent, leur croissance n'est plus libre; cette étape termine la solidification des métaux.

Nous allons regarder succinctement ces trois étapes afin de mettre en évidence quels sont les paramètres fondamentaux sur lesquels il faut agir pour contrôler la microstructure d'un métal se solidifiant.

§ 2.3.1 La germination

La solidification étant une transformation de phase, la transformation métal liquide - métal solide peut se décrire en utilisant une approche thermodynamique. Dans le domaine métallurgique, la variable thermodynamique la plus couramment utilisée pour décrire la stabilité d'un système est l'énergie libre de Gibbs G ; cette variable est définie grâce à la relation 2.6.

$$G = H - TS \quad (2.6)$$

avec H l'enthalpie.
T la température.
S l'entropie.

A température et pression constantes, la stabilité d'une phase est maximale quand son enthalpie libre de Gibbs est minimale. En utilisant cette approche thermodynamique et en étayant son raisonnement en se basant sur la quantification des fluctuations aléatoires dans un système métallique ayant une température inférieure à la température d'équilibre, Turnbull [13] donne en 1949 une expression permettant de calculer la fréquence de germination de la phase solide dans le cas d'une germination homogène.

$$I_{\text{hom}} = N_{\text{atome}} \frac{k T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G^\#}{k T}\right) \quad (2.7)$$

- avec N_{atome} le nombre de sites de germination
(nombre d'atomes).
 k la constante de Boltzmann.
 h la constante de Planck.
 ΔG^* l'énergie libre de Gibbs critique
pour former un germe.
 $\Delta G^\#$ l'énergie libre de Gibbs pour transférer
les atomes à l'interface.

La germination homogène est définie comme étant une germination dans laquelle les germes se forment spontanément à l'intérieur du système d'une manière aléatoire sans l'aide de facteurs extérieurs. Cette relation 2.7 peut se simplifier en introduisant la contribution de l'énergie libre de Gibbs de transfert d'atomes à l'interface $\Delta G^\#$ dans un coefficient de diffusivité d'interface D_n défini de la manière suivante (Uhlmann et al. [14]):

$$D_n = a_0^2 \frac{k T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{k T}\right) \quad (2.8)$$

- avec a_0 le diamètre atomique.

En groupant les relations 2.7 et 2.8, nous obtenons la relation 2.9.

$$I_{\text{hom}} = \frac{N_{\text{atome}} D_n}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k T}\right) \quad (2.9)$$

L'enthalpie libre de Gibbs critique ΔG^* pour former un germe se calcule aisément en effectuant un bilan des énergies libres de Gibbs intervenant lors de la formation d'un germe. Ce bilan comprend deux termes:

- Un terme volumique exprimant une diminution d'énergie libre de Gibbs proportionnelle à la différence d'énergie libre de Gibbs ΔG_v entre la phase solide et liquide.
- Un terme surfacique exprimant l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs provoqué par l'énergie de l'interface γ_{SL} métal solide - métal liquide.

Mathématiquement, ce bilan s'écrit:

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.10)$$

L'énergie libre de Gibbs critique ΔG^* pour former un germe s'obtient en calculant le maximum de ce bilan. En dérivant cette équation par rapport au rayon r , nous obtenons:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_v^2} \quad (2.11)$$

Cette équation montre que l'énergie de l'interface γ_{SL} , ainsi que la différence d'énergie libre de Gibbs ΔG_v entre la phase solide et la phase liquide sont les deux paramètres critiques contrôlant la fréquence de germination homogène. Ces deux facteurs sont particulièrement importants, car ils interviennent dans le facteur exponentiel de l'équation 2.9 permettant de calculer la fréquence de germination homogène.

Les relations développées jusqu'ici décrivent uniquement la germination homogène, qui est caractérisée par le fait qu'elle se déroule sans l'aide de facteurs extérieurs comme par exemple les parois du moule, la présence d'impuretés dans le bain liquide. Dans le cas où ces éléments extérieurs interviennent dans le mode de germination, on parle de germination hétérogène. Dans ce cas, en suivant Hollomon [15] et en introduisant également le coefficient de diffusivité à l'interface D_n , la fréquence de germination hétérogène s'écrit de la manière suivante:

$$I_{\text{hét}} = \frac{N_{\text{site}} D_n}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT} f(\phi)\right) \quad (2.12)$$

avec N_{site} le nombre de site de la germination hétérogène.
 $f(\phi)$ la fonction de mouillabilité.

En comparant les équations 2.9 et 2.12, les deux seules différences entre les fréquences de germination homogène et hétérogène est la diminution du nombre de site de germination dans le cas hétérogène ($N_{\text{atome}} \gg N_{\text{site}}$), ainsi que l'apparition pour cette germination hétérogène d'une fonction de mouillabilité $f(\phi)$ intervenant dans le facteur exponentiel de l'équation 2.12. En suivant Hollomon [15], cette fonction de mouillabilité $f(\phi)$ s'écrit:

$$f(\phi) = 0,25 (2 + \cos \phi) (1 - \cos \phi)^2 \quad (2.13)$$

avec ϕ l'angle de mouillabilité.

L'angle de mouillabilité ϕ dépend de la forme d'équilibre des trois phases contenues dans le système (inoculant, métal solidifié et métal liquide). Cette situation est décrite par la figure 2.3.

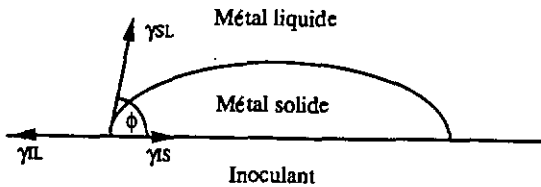


Figure 2.3: Situation géométrique lors de la germination hétérogène.

L'équilibre des forces permet, en projetant les tensions de surface sur le plan de l'inoculant, de définir l'angle de mouillabilité ϕ de la manière suivante:

$$\cos \phi = \frac{\gamma_{IL} - \gamma_{IS}}{\gamma_{SL}} \tag{2.14}$$

- avec γ_{IL} l'énergie de l'interface inoculant - métal liquide.
- γ_{IS} l'énergie de l'interface inoculant - métal solide.
- γ_{SL} l'énergie de l'interface métal solide - métal liquide.

Remarquons que la composante verticale de γ_{SL} n'est pas compensée dans cette approximation. La figure 2.4 montre la variation de cette fonction de mouillabilité avec l'angle ϕ .

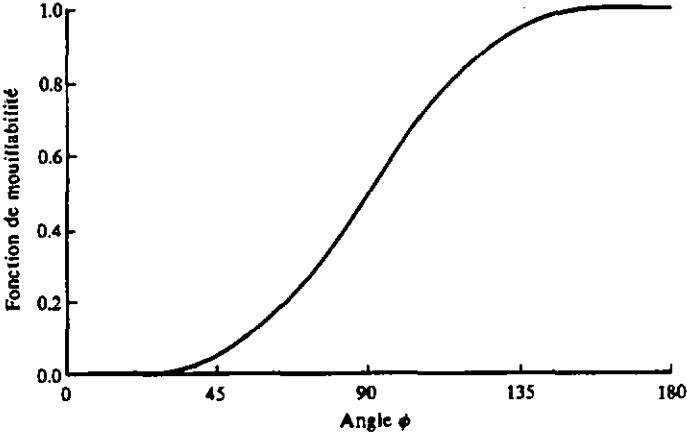


Figure 2.4: Variation de la fonction de mouillabilité en fonction de l'angle ϕ de mouillabilité.

Cette figure 2.4 montre l'influence primordiale de l'angle de mouillabilité ϕ sur l'efficacité de la germination hétérogène. Quand la mouillabilité du système est bonne (ϕ petit), la

fonction de mouillabilité permet de réduire énormément l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe. Dans le cas où la mouillabilité est parfaite ($\phi = 0^\circ$), l'énergie libre de Gibbs pour former un germe est nulle et la germination est spontanée; par contre, dans le cas où la mouillabilité est nulle ($\phi = 180^\circ$), l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe d'une manière hétérogène est identique à celle nécessaire pour former un germe homogènement.

Il est ainsi possible de grouper les deux fréquences de germination en une et une seule équation. Dans ce cas, nous avons:

$$I = \frac{N_0 D_n}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k T} f(\phi)\right) \quad (2.15)$$

avec N_0 le nombre de site de germination
 $N_0 = N_{\text{atome}}$ dans le cas homogène
 $N_0 = N_{\text{site}}$ dans le cas hétérogène.
 $f(\phi)$ la fonction de mouillabilité
 $\{f(\phi) = 1$ dans le cas homogène,
 $0 < f(\phi) < 1$ dans le cas hétérogène].

En ayant groupé les expressions permettant de calculer les fréquences de germination homogène et hétérogène, nous pouvons ainsi mettre en évidence quels sont les deux principaux paramètres exerçant le contrôle de la germination:

- Le premier facteur est l'angle de mouillabilité ϕ . Comme le montre la figure 2.4, une faible valeur de cet angle permet de diminuer considérablement l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe et influence ainsi grandement le phénomène de la germination.
- Le deuxième facteur important est le nombre de sites de germination N_0 . Dans le cas d'une germination hétérogène ayant lieu à mouillabilité constante, une variation importante de ce nombre de sites influence notablement le phénomène de la germination.

Avant de regarder quelle est l'influence d'une solidification rapide sur la germination telle qu'elle est présentée jusqu'ici, il faut remarquer que le calcul de γ_{SL} et de ΔG_v peuvent présenter quelques difficultés. En effet, la tension de surface γ_{SL} est une valeur difficile à estimer et il n'est pas du tout sûr que la tension de surface γ_{SL} d'un germe critique ayant une taille d'une dizaine de nanomètres soit la même que celle mesurée expérimentalement

pour un échantillon de composition identique, mais de taille macroscopique (Jayaraman et al. [16]). Dans le cas de ΔG_v , des valeurs expérimentales de cette différence d'énergie libre de Gibbs ΔG_v entre la phase solide et liquide sont extrêmement rares. Les valeurs de ces deux variables employées lors du calcul de ΔG^* proviennent de modèles donnant des valeurs pouvant être sujettes à caution.

Dans le cas où la vitesse de refroidissement \dot{T} est importante, la formation des germes peut ne pas être instantanée et nécessite un certain temps d'incubation τ_{inc} . Comme le montre Kelton et Greer [17], ce temps d'incubation τ_{inc} peut influencer notablement la germination de certains alliages lors de leur solidification rapide. Dans ces cas, les modèles classiques de germination présentés ci-dessus surestiment la fréquence de germination. Bien que ce phénomène puisse influencer la solidification des alliages étudiés dans le cadre de ce travail, nous n'en avons pas tenu compte en raison des grandes difficultés à estimer précisément le temps d'incubation τ_{inc} pour des alliages métalliques.

Les relations développées dans cette section 2.3.1 seront utilisées lors de la simulation de la microstructure équiaxe obtenue lors d'un traitement laser afin de pouvoir estimer, en ajustant la distribution simulée afin qu'elle corresponde à la simulation expérimentale, le nombre de sites de germination N_0 ainsi que l'angle de mouillabilité ϕ . Ces relations permettront ainsi de mieux comprendre quels sont les mécanismes contrôlant la germination et quel est leur véritable influence sur la solidification.

§ 2.3.2 La croissance

La croissance est généralement la deuxième étape de la solidification. Elle débute dès que la germination a eu lieu et elle transforme les germes ayant des tailles critiques en grains. Afin de quantifier la croissance, deux approches bien distinctes sont possibles. Nous allons les décrire en quelques mots afin de justifier l'approche choisie dans le cadre de ce travail. Ces deux approches sont les suivantes:

- Croissance contrôlée par l'interface

Ce modèle développé initialement par Turnbull [18] possède l'avantage d'être extrêmement simple. En effet, la vitesse de croissance V_{crois} des cristaux s'écrit de la manière suivante:

$$V_{\text{crois}} = f V_{\text{limite}} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta G_v}{k T} \right) \right] \quad (2.16)$$

avec	f	la fraction des sites atomiques possibles pour la croissance ($f = 1$ pour les structures cristallines simples).
	V_{limite}	la vitesse maximale de croissance des cristaux.
	ΔG_v	la différence d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide et solide.

Deux cas limites sont possibles pour la vitesse maximale de croissance des cristaux. Le premier suppose que cette vitesse est contrôlée par la diffusivité D_n définie comme étant la diffusivité à l'interface métal liquide - métal solide. Dans ce cas, nous avons:

$$V_{\text{limite}} = \frac{D_n}{a_0} \quad (2.17)$$

Le deuxième cas limite suppose que V_{limite} est identique à la vitesse du son dans le métal liquide. Dans ce cas, ce sont les collisions interatomiques qui limitent la vitesse de croissance et cette vitesse est considérée comme étant la vitesse maximale de croissance pouvant être atteinte.

La première difficulté de cette approche provient du choix de la vitesse maximale de croissance des cristaux V_{limite} . En toute généralité, il est raisonnable de supposer que la solidification d'alliages est contrôlée par la diffusivité D_n , tandis que dans le cas de la solidification de métaux purs, la vitesse maximale de croissance est identique à la vitesse du son. Dans le cas d'alliages Fe - B, Spaepen et Lin [19] ont montré que la concentration en bore à laquelle la transition entre ces deux cas limites est observée peut être aussi élevée que 5% atomique. Dans le cas d'alliages ayant cette concentration en bore, comme c'est le cas de la plupart des alliages traités dans ce travail, le choix de la vitesse V_{limite} peut être ainsi délicat.

La deuxième difficulté et principale limitation de cette approche est qu'elle suppose une croissance polymorphique (aucune modification de la composition chimique entre la phase liquide et solide quelle que soit la vitesse de croissance de l'interface). Ce type de croissance est possible uniquement au-dessous de la température T_0 à laquelle l'énergie libre de Gibbs du métal liquide est identique à l'énergie libre de Gibbs du métal solide. Ce type de croissance est observé notamment dans le cas d'une solidification extrêmement rapide où le coefficient de partage cinétique K_v atteint sa valeur limite ($K_v = 1$). Cette croissance permet

également de décrire la cristallisation d'un verre métallique (Köster [20]). Par contre, dans tous les cas où le coefficient de partage intervenant dans la solidification n'est pas égal à sa valeur limite, la concentration de la phase liquide n'est pas égale à la concentration de la phase solide (croissance avec ségrégation). Dans ce cas, ce modèle de croissance ne permet pas de décrire la réalité.

Comme les microstructures observées dans cette étude montrent que la croissance n'est pas polymorphique, nous avons employé un modèle de croissance où le contrôle de la solidification s'effectue par des processus de diffusion.

Croissance contrôlée par la diffusion

Dans le cas d'une croissance dendritique, les mécanismes de diffusion contrôlant la vitesse de croissance de l'interface métal solide - métal liquide dépendent, dans le cas d'alliages, des modes de solidification (ces derniers sont décrits par la figure 2.2). Dans le cas colonnaire, comme le flux de chaleur résultant de la solidification est évacué par la phase solide, la diffusion chimique à la pointe de la dendrite est le facteur contrôlant cette vitesse de solidification. Par contre, dans le cas où la solidification est équiaxe, la chaleur doit être évacuée par la phase liquide; dans ce cas, la vitesse de solidification est contrôlée par la diffusion chimique, ainsi que par la diffusion thermique.

La résolution des équations de diffusion dépend fortement de la géométrie supposée de l'interface métal solide - métal liquide. Généralement, la pointe de la dendrite est décrite comme étant un parabolé de révolution.

Dans le cas d'une croissance colonnaire, en résolvant l'équation de diffusion chimique à la pointe de la dendrite et en tenant compte de la limite de capillarité, nous obtenons le comportement suivant (Kurz et Fisher [21]).

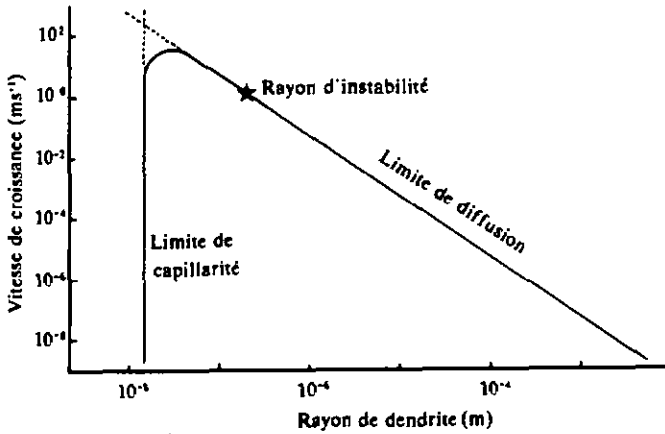


Figure 2.5: Evolution de la vitesse de croissance d'une dendrite en fonction de son rayon r de pointe.

La résolution de l'équation de la diffusion chimique donne une relation entre la vitesse de croissance de la dendrite V_{crois} et son rayon de pointe r_{den} donné par la droite inclinée. Le rayon minimum que peut posséder la pointe de la dendrite est défini comme étant la limite de capillarité; en effet, ce rayon ne peut pas être inférieur au rayon d'un germe de taille critique. Ces deux limites permettent de définir une relation entre le rayon de la pointe de la dendrite et sa vitesse de croissance, mais elles ne permettent pas de définir le couple $(r_{\text{den}} - V_{\text{crois}})$ où la croissance aura lieu. En se basant sur l'approche de stabilité développée en 1964 par Mullins et Sekerka [22], Langer et Müller-Krumbhaar [23] montrent que le rayon de croissance des dendrites correspond à la limite de stabilité d'un front plan calculé selon l'analyse de Mullins-Sekerka. Grâce à ce critère, il est ainsi possible de caractériser totalement la croissance dendritique en utilisant les données caractéristiques du champ thermique dans lequel les dendrites croissent ainsi que les données physiques et thermodynamiques de l'alliage.

Dans le cas d'une croissance équiaxe, la situation est théoriquement plus complexe, car la vitesse de croissance est contrôlée non seulement par la diffusion chimique, mais également par la diffusion thermique. Cependant, en raison de la grande différence entre la diffusivité thermique α et la diffusivité chimique D_1 ($\alpha \gg D_1$), il est tout-à-fait raisonnable en première approximation de négliger l'influence de la

diffusivité thermique α . De cette manière, les modèles de croissance dendritiques peuvent être considérés comme étant quasiment indépendants du mode de solidification.

Dans le cadre de ce travail, nous avons employé un modèle de croissance dendritique développé par Kurz et al. [24]. Les caractéristiques de ce modèle sont les suivantes:

- Il se base sur une solidification colonnaire.
- Les rayons de croissance des dendrites correspondent au critère de stabilité marginale développé par Mullins et Sekerka.
- La pointe de la dendrite possède une forme parabolique.
- La variation de la diffusivité chimique en fonction de la température est prise en considération.
- Le coefficient de partage K varie en fonction de la vitesse de croissance en suivant le modèle d'Aziz (c.f. équation 2.3)

Les principaux paramètres contrôlant, selon ce modèle, la croissance dendritique sont les suivants:

- Le gradient thermique G_{th} dans lequel la croissance se déroule, ainsi que la vitesse de croissance V_{crois} des dendrites.
- Les paramètres propres de l'alliage comme sa concentration en soluté, la pente m_{liq} du liquidus, le coefficient de partage K ainsi que les constantes décrivant l'influence de la température sur la diffusivité chimique.

Ce modèle sera utilisé aussi bien pour connaître la surfusion nécessaire afin que les dendrites colonnaires croissent à une vitesse donnée que pour estimer la vitesse de croissance des grains équiaxes, bien que ce modèle ait été développé dans le cas d'une croissance colonnaire.

§ 2.3.3 Les interactions entre grains

Au début de la solidification, les grains solides croissent dans la phase liquide sans aucune interaction. Une fois que la fraction solidifiée atteint une certaine valeur, les grains commencent à interagir entre eux, ce qui provoque une diminution globale de la vitesse à laquelle la transformation s'effectue. En effet, la croissance s'arrête une fois que les grains se touchent.

En suivant l'approche développée par Avrami [25, 26] en 1939-1940, il est possible de tenir compte de ce phénomène en introduisant la notion de volume unitaire étendu

$V_{\text{Étendu}}^{\text{Unitaire}}$. Ce volume unitaire étendu est défini comme étant le volume unitaire hypothétique que posséderait le solide si les grains pouvaient croître sans aucune interaction. Ce volume unitaire $V_{\text{Étendu}}^{\text{Unitaire}}$ peut naturellement être supérieur à 1. En supposant que la germination se déroule d'une manière aléatoire dans la phase liquide, il est possible de relier le volume unitaire étendu $V_{\text{Étendu}}^{\text{Unitaire}}$ au volume unitaire réel $V_{\text{Réal}}^{\text{Unitaire}}$ grâce à la relation d'Avrami:

$$V_{\text{Réal}}^{\text{Unitaire}} = 1 - (\exp(-V_{\text{Étendu}}^{\text{Unitaire}})) \quad (2.18)$$

Cette relation est très générale, car elle se base uniquement sur des réflexions géométriques et elle est indépendante de toutes considérations cinétiques ou thermiques. La seule restriction est la suivante: les germes doivent apparaître sur les sites disposés aléatoirement dans l'espace. Comme la distribution des sites de germination est au moins localement aléatoire dans une solidification, cette relation d'Avrami sera utilisée dans le modèle de simulation de la microstructure équiaxe afin de donner un critère permettant de connaître le moment où la solidification est complète.

§ 2.3.4 Mise en évidence des principaux paramètres contrôlant la solidification

Cette section montre que la solidification d'un métal liquide peut se décomposer en trois étapes:

- Une étape de germination.
- Une étape de croissance.
- Une étape de rencontre.

La microstructure obtenue lors d'une solidification dépend principalement des deux premières étapes, la troisième mettant un terme à la solidification. Pour les deux premières étapes, les variables les plus importantes pour le contrôle de la solidification sont les suivantes:

- La germination

Le mode de germination (homogène ou hétérogène) possède une grande influence sur la fréquence de germination. Deux conditions doivent être réunies pour que la germination ait lieu hétérogènement:

- Présence d'un substrat permettant la germination hétérogène (inoculant, paroi du moule, impuretés, ...).

- Bonne mouillabilité du métal vis-à-vis du substrat afin que la germination hétérogène puisse être efficace.

Ainsi, les deux principales variables contrôlant la germination sont le nombre N_0 de sites de germination et l'angle de mouillabilité ϕ entre le métal solide et l'inoculant.

- La croissance

En supposant que la croissance est contrôlée par la diffusion, il est possible de grouper les variables contrôlant la croissance en deux groupes:

- Un groupe dépendant des conditions dans lesquels la croissance s'effectue, notamment le gradient thermique G_{th} et la vitesse de croissance V_{crois} .
- Un groupe dépendant de l'alliage lui-même comme de son coefficient de partage K , de sa pente m_{liq} du liquidus, de la diffusivité du soluté dans le métal liquide.

Dans le cadre de ce travail, nous allons utiliser ces variables afin de pouvoir caractériser les microstructures observées. Comme l'estimation de certaines de ces variables est extrêmement difficile expérimentalement, elles seront estimées en se basant sur des valeurs obtenues grâce à une simulation de la microstructure.

CHAPITRE 3

PROCEDURE EXPERIMENTALE ET METHODES D'ANALYSE

Ce chapitre a pour but de décrire les différentes étapes de la fabrication des alliages solidifiés rapidement, ainsi que de présenter succinctement les moyens mis en oeuvre pour les analyser.

§ 3.1 PROCÉDES DE SOLIDIFICATION RAPIDE

Dans ce travail, nous avons employé deux méthodes de solidification rapide:

- La fusion superficielle par laser.
- La trempe rapide sur rouleau ("melt-spinning").

Les deux méthodes, bien qu'elles permettent d'obtenir des vitesses de refroidissement \dot{T} comparables, sont complémentaires. En effet, les mécanismes d'évacuation de chaleur étant différents, l'évolution du gradient thermique G_{th} et de la vitesse de solidification V_{sol} présentent des caractéristiques distinctes dans ces deux modes de solidification rapide.

§ 3.1.1 Fusion superficielle par laser

Un laser produit un faisceau dense de lumière cohérente donnant une densité de puissance suffisamment élevée ($1 - 10 \text{ GWm}^{-2}$) pour permettre la fusion superficielle des métaux. Le flux thermique introduit par le laser est dissipé dans le métal par conduction thermique. Une fois le faisceau laser enlevé et en raison de la bonne conduction thermique des métaux, le gradient thermique dans la phase solide est suffisamment élevé pour provoquer une solidification rapide. Afin d'obtenir une surface uniformément traitée, la pièce est soit fixée sur une table mobile et déplacée sous le faisceau laser, soit le faisceau est dévié optiquement afin de balayer la surface.

Les principaux paramètres contrôlant un traitement de surface par laser sont les suivants:

- La densité de puissance du laser absorbée q_1 , ainsi que la distribution spatiale de cette dernière.
- Le temps d'interaction t_{int} du laser; dans le cas d'un laser continu se déplaçant à une vitesse V_{laser} , il est défini comme suit:

$$t_{int} = \frac{d_{laser}}{V_{laser}} \quad (3.1)$$

- Les propriétés thermiques de l'alliage (conductivité, chaleur spécifique et chaleur latente).

Kou et al. [27] ont montré que les trois variables du laser déterminantes lors d'un traitement (densité de puissance absorbée q_1 , diamètre du faisceau laser d_{laser} et la vitesse

du laser V_{laser}) peuvent être réduites en deux variables. En effet, la distribution de température adimensionnelle est invariante si les deux conditions suivantes sont remplies:

$$q_1 \cdot d_{\text{laser}} = \text{constante} \quad (3.2)$$

$$\frac{V_{\text{laser}}}{q_1} = \text{constante} \quad (3.3)$$

La température adimensionnelle étant définie comme suit:

$$\tau_{ad} = \left(k \left(T - T_{amb} + \frac{L}{c_p} \right) \right) \frac{V_{\text{laser}}}{2 \alpha q_1} \quad (3.4)$$

Le chapitre 5, ayant pour sujet la simulation des traitements par laser, présente des distributions de température calculées par résolution numérique de l'équation de conduction de chaleur.

Nous avons, dans ce travail, employé les deux lasers CO₂ suivants:

- Laser LASAG

Ce laser, situé chez ASULAB SA à Neuchâtel, possède une puissance continue maximale de 150 W. La gamme de vitesse de la table XYZ sur laquelle l'échantillon est fixé est comprise entre 5 et 60 mms⁻¹. Ces deux paramètres permettent de varier, en mode continu, la profondeur fondue entre 20 et 100 µm environ. Ce laser peut également être pulsé électroniquement (temps d'interaction compris entre 100 µs et 1 ms), ce qui lui permet d'atteindre des profondeurs fondues comprises entre 5 et 30 µm. Le grand avantage de ce laser réside dans le fait que le traitement s'effectue dans une enceinte fermée où il est possible de contrôler l'atmosphère durant le traitement. Par contre, sa faible puissance est son principal défaut et elle limite les profondeurs fondues à 100 µm, ce qui est insuffisant dans le cas d'alliage ayant une microstructure grossière. Les conditions expérimentales de ce laser sont résumées dans le tableau 3.1:

Type du laser CO ₂	LASAG en mode continu	LASAG en mode pulsé
Densité de puissance du laser q	1 - 3 GWm ⁻²	10 GWm ⁻² *
Temps d'interaction t_{int}	3 - 60 ms	320 µs
Atmosphère du traitement	Ar 10 ⁵ Pa	Ar 10 ⁵ Pa

Tableau 3.1: Conditions expérimentales utilisées lors de l'emploi du laser LASAG.

* Densité de puissance d'une impulsion laser.

Dans le cadre des traitements d'alliage, ces conditions furent légèrement modifiées en introduisant dans la chambre de traitement laser une buse d'argon afin d'évacuer la fumée résultante de la fusion du dépôt d'alliage.

- **Laser ROFIN-SINAR**

Ce laser continu, situé au Centre de Traitement des Matériaux par Laser (CTML) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, possède une puissance maximale de 1800 W et permet d'atteindre des profondeurs beaucoup plus importantes (plus de 500 μm), ce qui permet d'homogénéiser les microstructures grossières. La protection gazeuse lors du traitement laser est assuré, dans ce cas, par un flux d'hélium projeté par une buse sur le bain fondu. Le tableau 3.2 donne les conditions expérimentales utilisées lors de l'emploi du laser ROFIN-SINAR.

Type du laser CO ₂	ROFIN-SINAR en mode continu
Densité de puissance du laser q	2 GWm ⁻²
Temps d'interaction t _{int}	24 ms
Atmosphère du traitement	Hélium 3 lmin ⁻¹

Tableau 3.2: Conditions expérimentales utilisées lors de l'emploi du laser ROFIN-SINAR.

§ 3.1.2 "Melt-spinning"

La technique du "melt-spinning" consiste à projeter un flux de métal liquide sur une roue métallique entraînant le métal liquide. Cette roue métallique est un puits de chaleur et elle solidifie le métal liquide en forme de ruban. L'alliage est introduit dans un creuset en quartz en forme de buse placé verticalement au dessus d'une roue en cuivre. L'alliage est fondu par induction et éjecté sur la roue par l'application d'une surpression dans le creuset. Tout le dispositif se trouve dans une enceinte fermée, ce qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée.

Les principaux paramètres contrôlant la formation d'un ruban, pour un alliage donné, sont les suivants (Liebermann [28], Pavuna [29]):

- La géométrie et la taille de la buse ainsi que la distance et l'angle entre la buse et la roue.
- La vitesse de la roue, son état de surface (rugosité, propreté) ainsi que le matériau de la roue.
- La surchauffe du métal.

- L'atmosphère de l'enceinte (vide, atmosphère protectrice).
- La surpression appliquée au métal liquide.

Le mécanisme de formation du ruban est complexe, car il met en jeu simultanément les deux mécanismes de transfert suivants (Sun et Davies [30], Anestiev [31]):

- Transfert de chaleur entre le métal et la roue.
- Transfert de quantité de mouvement entre le métal et la roue.

Le traitement simultané de ces deux transferts nécessite l'emploi de méthodes numériques et permet de justifier la relation expérimentale qui permet de connaître l'influence de la vitesse de la roue V_{roue} sur l'épaisseur e du ruban.

$$e \approx \text{cste } V_{\text{roue}}^{-0.6} \approx \text{cste } V_{\text{roue}}^{-0.8} \quad (3.5)$$

La vitesse de refroidissement est contrôlée principalement par deux paramètres:

- La vitesse de la roue (Cantor [32]).
- Le coefficient de transfert de chaleur h_{trans} entre le métal liquide et la roue. L'estimation de ce dernier est difficile en raison de sa variation au cours du processus de "melt-spinning" (Mühlbach et al. [33]).

Nous avons travaillé avec un "melt-spinner" Marko Materials 1M (roue en cuivre-béryllium d'un diamètre de 25 cm) modifié par l'Institut de Métallurgie Structurale; les lingots sont fondus par induction en utilisant un four Radyne TQ50. Les conditions usuelles d'utilisation sont données dans le tableau 3.3:

Vitesse périphérique de la roue	20 - 30 ms^{-1}
Surpression	0,5 - $1,5 \cdot 10^5$ Pa d'hélium
Atmosphère du "melt-spinner"	$0,5 \cdot 10^5$ Pa d'hélium
Masse du lingot	15 - 30 grammes

Tableau 3.3: Conditions expérimentales utilisées pour la formation d'un ruban par "melt-spinning".

§ 3.2 ALLIAGES UTILISES

Les alliages utilisés dans ce travail sont de trois types:

- Aciers commerciaux.
- Aciers commerciaux modifiés.
- Alliages synthétiques.

§ 3.2.1 Aciers commerciaux

Nous avons utilisé un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable austénitique ainsi qu'un acier pour travail à froid. Nous avons employé ces aciers soit pour caractériser leur microstructure solidifiée rapidement, soit comme métal de base pour former des nouveaux alliages. Le tableau 3.4 donne la composition nominale de ces aciers.

ACIER	NORME DIN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Si	S	V	P
Inox ferritique	X2 CrMo 18 2	0,03*	18	/	2,3	/	0,6	0,5	0,3	/	/
Inox austénitique	X8 CrNi 12 12	0,09	12,5	13	/	2,0	/	1,0	0,03	/	0,05
Travail à froid	145 Cr 6	1,5	1,5	/	/	0,6	/	0,2	0,03	0,1	0,03

Tableau 3.4: Composition nominale des aciers en pourcentage poids.
* Carbone et azote.

§ 3.2.2 Aciers commerciaux modifiés

Deux techniques furent utilisées pour modifier la composition chimique des aciers commerciaux.

- Alliage par laser

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé une nouvelle méthode d'alliage par laser ayant une grande souplesse d'utilisation. Les éléments d'alliages, sous forme de poudre de taille inférieure à 10 µm, sont mélangés à un liant organique dilué afin de former une "peinture". Cette peinture est appliquée sur le métal à allier en déposant une goutte de cette dernière et en l'étalant par force centrifuge afin d'obtenir une couche ayant une épaisseur de l'ordre de 25 - 40 µm. La composition typique d'une peinture est la suivante:

- 2 - 4 grammes d'élément d'alliage (sous forme de poudre).
- 1 - 3 millilitres d'acétate d'éthyle (solvant).
- 1 - 3 millilitres d'une solution (10% masse) de nitrocellulose dans de l'acétate d'éthyle (liant organique).

Les volumes du solvant et du liant, pour une poudre donnée, sont adaptés afin d'obtenir une viscosité constante qui permet d'assurer une épaisseur de dépôt relativement constante. Avant de traiter les échantillons par laser pour les allier, ils ont été traités thermiquement (1 heure - 200 °C - flux d'argon) dans le but de dégrader la nitrocellulose et d'évaporer les composants volatiles du dépôt (solvant). La composition de l'alliage est contrôlée très simplement en variant l'épaisseur du dépôt et/ou la profondeur fondue. Cette méthode présente le grand avantage d'être très polyvalente, car toute poudre peut être utilisée comme élément d'alliage. En raison de la faible concentration du liant et suite à sa dégradation lors du traitement thermique, l'adjonction d'éléments étrangers provenant du liant (carbone, azote,) est minime. Dans un cas extrême, en supposant que tout le liant soit introduit, la modification de la composition atomique de la couche alliée est au grand maximum de 5%. Par contre, comme les éléments d'alliage se trouvent sous forme de poudre, la teneur en oxygène de la couche alliée peut être importante. La figure 3.1 montre un exemple d'utilisation de cette méthode dans le cas de l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 allié grâce à un dépôt de molybdène.

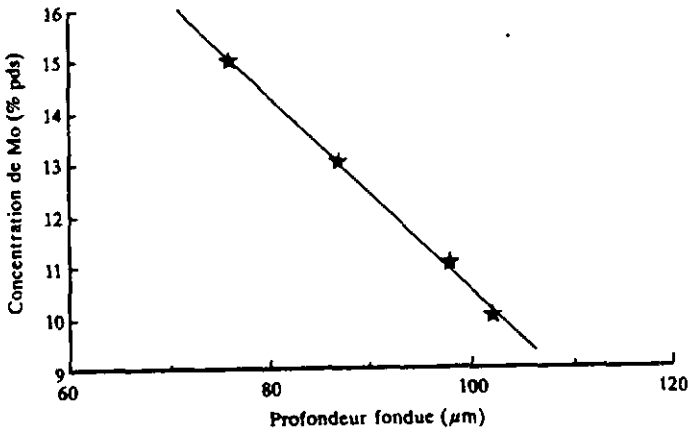


Figure 3.1: Influence de la profondeur fondue sur la teneur en Mo introduit dans l'acier X2 CrMo 18 2 dans le cas d'un dépôt ayant une épaisseur de 40 μm .

La mesure de la densité du dépôt après le traitement thermique permettant de dégrader le liant organique montre que l'épaisseur efficace de ce dernier est égale à $\approx 25\%$ de son épaisseur réelle. Cette mesure a été effectuée très simplement par pesée. Cela signifie qu'une peinture de Mo ayant une épaisseur de $40\ \mu\text{m}$ est identique à un dépôt compact de $10\ \mu\text{m}$. En connaissant cette épaisseur réelle, il est possible de savoir si cette méthode d'alliage par laser donne un taux d'introduction d'éléments d'alliage élevé ou non. Le tableau 3.5 présente, toujours dans le cas de l'acier inoxydable ferritique allié avec du molybdène, la concentration expérimentale mesurée par EDS vis-à-vis de la concentration calculée en supposant un taux d'introduction de 100%.

Profondeur fondue	Concentration expérimentale	Concentration calculée
76 μm	$\approx 15\%$ poids Mo	15,2% poids Mo
87 μm	$\approx 13\%$ poids Mo	13,5% poids Mo
98 μm	$\approx 11\%$ poids Mo	12,3% poids Mo
102 μm	$\approx 10\%$ poids Mo	11,8% poids Mo

Tableau 3.5: Comparaison entre la concentration expérimentale mesurée par EDS et la concentration calculée de Mo dans le cas d'adjonction de Mo dans l'acier inoxydable ferritique.

Ce tableau montre que cette méthode d'alliage par laser est performante. En effet, le taux d'introduction du dépôt de molybdène dans l'acier est proche de 100%, spécialement dans le cas où la profondeur fondue est inférieure à $90\ \mu\text{m}$. Les quelques pour-cents de perte à haute densité de puissance peuvent s'expliquer soit par une vaporisation, soit par un écaillage du dépôt lors du traitement laser.

Nous avons appliqué cette méthode aux systèmes suivants:

ACIERS	Eléments d'alliage	Composition	Nom de l'alliage
X2 CrMo 18 2	Mo	5 - 25% poids de Mo	/
X2 CrMo 18 2	Mo et B	Fe ₇₁ Cr ₁₈ Mo ₆ B ₅	Alliage A
X2 CrMo 18 2	Mo et B	Fe ₆₇ Cr ₁₆ Mo ₉ B ₈	Alliage B
X2 CrMo 18 2	Mo et B	Fe ₆₆ Cr ₁₅ Mo ₁₀ B ₉	Alliage C
145 Cr 6	Al ₂ O ₃	/	/

Tableau 3.6: Alliages créés par la méthode d'alliage par laser.
 Les poudres utilisées possèdent la pureté suivante:
 B = 96% (Merck); Mo = 99,9% (CERAC);
 Al₂O₃ = 99,9% (Buchler).

La composition des alliages, dans le cas de l'addition de Mo et de B, est calculée en supposant que ces éléments d'alliages furent totalement introduits dans la couche solidifiée. En effet, l'analyse chimique EDS du Mo dans ces alliages Mo-B montre que tout le Mo déposé en surface est introduit dans la couche solidifiée. Comme le bore est un élément trop léger pour être détecté par EDS, nous avons supposé qu'il se comporte de manière identique au Mo, c'est-à-dire qu'il est totalement inclus dans la couche traitée par laser. Nous avons appelé alliages A, B et C les trois alliages formés en ajoutant du molybdène et du bore à l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2. Le tableau 3.6 donne la correspondance entre ces alliages A, B et C et leur composition atomique. Pour former l'alliage C, le plus concentré, nous avons procédé à une double déposition consistant à allier par laser une seconde fois l'alliage A.

Nous avons également utilisé cette méthode pour essayer d'introduire des particules d'alumine Al₂O₃ ayant un diamètre de 50 nm dans l'acier pour travail à froid 145 Cr 6. L'analyse EDS de la couche traitée par laser ne présente pas de pics d'aluminium, montrant que cette méthode d'alliage par laser ne permet pas l'introduction de particules d'alumine dans cet acier. Cet échec s'explique aisément par des considérations de mouillabilité et de solubilité. En effet, comme les métaux liquides ne mouillent pas les oxydes (Naidich [34]), les particules d'oxydes flottent en surface du bain en fusion et ne sont pas introduites dans le métal liquide, malgré la forte convection régnant dans le bain en fusion. La mouillabilité de ce système est donc trop mauvaise pour obtenir un alliage par laser. Halden et Kingery [35] donnent un angle de mouillabilité ϕ de 136° pour le couple Al₂O₃ - Fe à une température de 1843 K. Un deuxième facteur jouant un rôle dans l'introduction des éléments d'alliage est leur solubilité dans le métal liquide. Dans le cas du couple alumine - fer liquide, en raison de la très grande stabilité de l'alumine à haute

température ($\Delta G_{\text{for}} (1800 \text{ K}) = - 1095 \text{ kJmol}^{-1}$ selon les valeurs de Kubaschewski et Alcock [36]), l'alumine est virtuellement insoluble dans le fer liquide et elle ne donc pas être introduite dans le fer liquide. La mouillabilité et l'insolubilité sont donc les deux facteurs contrôlant cette méthode d'alliage. Dans le cas où ces derniers ne sont pas limitants, cette méthode d'alliage est extrêmement souple et permet l'introduction de tous éléments ou composés se trouvant sous forme de poudre.

Cette méthode d'alliage par laser a également été utilisée par ASULAB SA à Neuchâtel pour allier l'acier austénitique X8 CrNi 12 12 avec des poudres de Mo et de B. En raison de l'utilisation d'un autre liant organique, le dépôt se présente sous la forme d'un film contenant les éléments d'alliage plutôt que sous la forme d'une peinture. Ce film est collé à $\approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$ sur la pièce à traiter avant le passage sous le laser. Dans ce cas, comme la concentration du liant est plus importante que dans le cas de la peinture utilisée pour allier l'acier inoxydable ferritique, il serait plus exact de dire que cet acier fut allié avec du molybdène, du bore et avec des éléments organiques comme le carbone et l'azote.

En conclusion, nous pouvons dire que la méthode d'alliage par laser développée dans le cadre de ce travail présente une très grande souplesse et permet l'introduction de tout élément d'alliage, pour autant que la mouillabilité et la solubilité du système le permette.

- Solidification conventionnelle

Nous avons fondu l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) afin d'avoir un lingot massif de ce dernier. Sa composition atomique nominale est la suivante:

Fe	Cr	Mo	Ti	Si	S	B	C
69,3	17,1	6,3	0,6	0,9	0,5	5,2	0,1

Tableau 3.7 Composition nominale de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$).

L'acier ferritique inoxydable X2 CrMo 18 2, ainsi que les adjonctions de molybdène et de bore nécessaire pour la formation de cet alliage, ont été fondus dans un tube en quartz par induction sous une légère surpression d'hélium après avoir dégazé plus de 10 fois. Ces dégazages ont été effectués en purgeant le système après y avoir introduit 10^5 Pa d'hélium. Le molybdène, sous forme de feuille, possède une pureté de 99,95% (Balzers); le bore, se trouvant sous forme de granulés, possède lui une pureté de 99,8% (Johnson Matthey).

§ 3.2.3 Alliages synthétiques

Deux procédures expérimentales différentes ont été adoptées suivant le type de matériaux métalliques coulés:

- Métaux ferreux

La méthode expérimentale dans le cas des métaux ferreux est exactement la même que celle adoptée dans la solidification conventionnelle de l'alliage A. Les éléments, sous forme de pastilles ou de poudres, sont fondus dans un tube en quartz par induction dans une atmosphère d'hélium, après avoir été dégazés plus de 10 fois. De cette manière, nous avons fondu les alliages ayant la composition nominale suivante:

- $\text{Fe}_{98}(\text{TiB}_2)_2$.
- $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
- $\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$.

La pureté des éléments utilisés est la suivante: Fe = 99,9% (CERAC).

TiB₂ et ZrB₂ = 99,5% (CERAC).

B = 99,8% (Johnson Matthey).

- Intermétalliques

En raison de la forte réaction exothermique lors de la formation d'un intermétallique, la procédure adoptée pour la fusion des lingots d'alliages se basant sur l'intermétallique FeAl est différente. La première étape consiste à mélanger intimement les poudres (diamètre ≈ 100 μm) constituant l'alliage de manière à obtenir un mélange homogène. Ce mélange est ensuite compacté à froid sous une pression de 160 MPa de manière à obtenir une billette. Après avoir été dégazé au moins 10 fois, la billette est frittée réactivement sous atmosphère protectrice (hélium) afin de former l'intermétallique. Finalement, l'intermétallique est fondu, toujours sous atmosphère protectrice, pour obtenir un lingot. Nous avons coulé de cette manière les alliages ayant la composition nominale atomique suivante:

- $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
- $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$.

La pureté des éléments utilisés est la suivante: Fe = 99,9% (CERAC).

Al et B = 99,5% (CERAC).

TiB₂ et ZrB₂ = 99,5% (CERAC).

§ 3.3 PRÉPARATION ET OBSERVATION DES ÉCHANTILLONS

§ 3.3.1 Métallographie optique des échantillons

Le principe de la méthode de préparation des éprouvettes métallographiques dépend naturellement du mode de solidification rapide utilisé.

- Solidification par laser

Afin d'éviter les problèmes d'arrondis à l'interface couche laser / résine, nous avons systématiquement déposé par galvanisation une couche de nickel en effectuant le cycle de métallisation suivant:

- Nettoyage électrolytique (10 Adm^{-2} - 1 minute).
- Rinçage à l'eau.
- Activation (H_2SO_4 (20%) - 1 minute).
- Rinçage à l'eau.
- Pré-nickelage de Wood ($\approx 2 \text{ Adm}^{-2}$ - 20°C - 3 minutes).
- Nickelage de Watt ($\approx 2 \text{ Adm}^{-2}$ - 50°C - ≈ 4 heures).

Ce cycle permet d'obtenir une bonne adhérence du dépôt de nickel. La couche déposée atteint dans ces conditions une épaisseur de 100 - 200 μm , ce qui est suffisant pour éviter les problèmes d'arrondis à l'interface couche laser / résine. Après ce dépôt, nous avons préparé des coupes parallèles et perpendiculaires au déplacement du laser selon les techniques métallographiques usuelles.

- Solidification par "melt-spinning"

Nous avons dans ce cas préparé des coupes longitudinales selon les méthodes standards de métallographie.

Les attaques utilisées pour révéler les microstructures optiquement sont les suivantes:

- | | |
|---|---|
| - Alliages basés sur le X2 CrMo 18 2: | Attaque de Villela. |
| - Alliages basés sur le X8 CrNi 12 12: | Attaque de Marble. |
| - Alliages basés sur le 145 Cr 6: | Nital 3%. |
| - Alliages synthétiques basés sur le fer: | Nital 3%. |
| - Alliages synthétiques basés sur l'intermétallique FeAl: | 12 ml HCl
6 ml HNO_3
1 ml HF
80 ml H_2O . |

En raison de la finesse des microstructures obtenues, nous avons relativement peu utilisé la microscopie optique pour caractériser les matériaux solidifiés rapidement. En effet, la résolution du microscope optique (≈ 200 nm) et la taille de la microstructure sont souvent comparables.

§ 3.3.2 Métallographie électronique

Afin de quantifier la microstructure, nous avons employé un microscope électronique à balayage (MEB), ainsi qu'un microscope électronique à transmission (MET).

- Microscopie électronique à balayage

L'état de la surface des échantillons pour la microscopie électronique à balayage est primordiale. En effet, afin de pouvoir obtenir un contraste cristallographique et/ou chimique grâce aux électrons rétrodiffusés, cet état doit être irréprochable. Pour ce faire, nous avons vibré nos éprouvettes dans une suspension d'alumine (20 nm) pendant 2 à 12 heures suivant la dureté de l'éprouvette, après les avoir enrobées dans une résine conductrice et polies. Nous avons principalement utilisé un microscope Cambridge Stereoscan 250 dans ce travail; quelques photographies furent prises grâce à un Cambridge Stereoscan 360. Ces deux microscopes sont équipés d'un détecteur semi-conducteur pour les électrons rétrodiffusés.

- Microscopie électronique à transmission

Pour la microscopie électronique à transmission, nous avons employé un microscope Philips CM 12. Dans le cas des échantillons traités par laser, le pré-amincissement des disques pour les lames minces s'effectue en plusieurs étapes:

- Usinage de l'échantillon jusqu'à une épaisseur de ≈ 1 mm.
- Polissage manuel de la face de l'échantillon non traitée jusqu'à une épaisseur de ≈ 200 μm .
- Découpe des disques par ultra-sons.
- Polissage individuel des disques, toujours par la face non traitée par laser, jusqu'à une épaisseur de ≈ 80 μm .

Pour les rubans obtenus par "melt-spinning", les disques ont simplement été découpés par emboutissage.

Les conditions d'amincissement (électro-polissage) sont les suivantes:

- Electrolyte: 20% HClO_4 - 80% méthanol.
- Tension: 10 - 40 Volts.
- Température: - 20 $^\circ\text{C}$ - 0 $^\circ\text{C}$.

Afin de pouvoir isoler les particules contenues dans la matrice, nous avons employé la technique de répliques extractives (Thompson-Russel et al. [37]) consistant à déposer un film de carbone par évaporation sur un échantillon profondément attaqué. L'échantillon est ensuite dissout dans une solution de 10% de brome dans du méthanol afin de pouvoir récupérer le film de carbone contenant les particules.

Les deux types de microscopes électroniques sont équipés d'un système d'analyse chimique par rayon X en dispersion d'énergie (EDS) équipés d'une fenêtre en béryllium. En raison de cette fenêtre, les éléments plus légers que le sodium ne peuvent pas être détectés.

§ 3.3.3 Métallographie quantitative

Afin de caractériser quantitativement les métallographies obtenues grâce aux microscopes électroniques, nous avons utilisé un analyseur d'image Cambridge Quantimet 970 afin de connaître la distribution de la taille de grains en deux dimensions ainsi que le nombre de germes à l'intérieur des grains (c.f. section 4.2.2). Bien que la microscopie à transmission donne une projection de la microstructure, nous avons considéré ce type de micrographie comme étant une coupe en raison de la taille relativement élevée des grains (300 - 1000 nm) vis-à-vis de l'épaisseur de la lame (\approx 100 nm). Nous avons employé l'approche de Saltykov [38], tenant compte de l'effet d'échantillonnage et de troncature, pour transformer la distribution de taille de grains de deux en trois dimensions.

CHAPITRE 4

RESULTATS

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail.

§ 4.1 ACIERS COMMERCIAUX TRAITES PAR LASER

Nous avons traité, sans modifier leur composition chimique, les trois aciers commerciaux dont la composition est donnée par le tableau 3.4. Nous allons présenter dans cette section uniquement les résultats obtenus avec l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2; en effet, comme les microstructures obtenues lors de la fusion laser des deux autres aciers sont très similaires à celle obtenue avec cet acier, nous n'avons pas jugé utile de les présenter.

Nous avons utilisé le laser LASAG en mode continu pour ce type de traitement. Les paramètres généraux de ce laser sont donnés dans la section 3.1.1. L'acier inoxydable X2 CrMo 18 2 étant toujours ferritique (aucune transformation allotropique), il ne peut donc pas se transformer en martensite lors de son refroidissement. La figure 4.1 montre les deux seules modifications apportées à sa microstructure lors d'un traitement laser:

- Dissolution des inclusions de l'acier et diminution de la taille de grains.

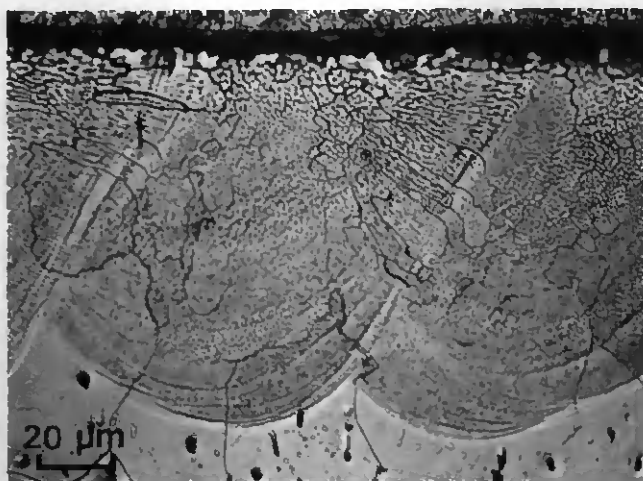


Figure 4.1: Acier inoxydable X2 CrMo 18 2.
Coupe perpendiculaire au déplacement du laser.
Profondeur fondue = 85 μm .
 $V_{\text{laser}} = 12 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 260 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 150 \text{ W}$.
Microstructure optique.

Les grains se formant au début de la solidification possèdent une épitaxie par rapport aux grains se trouvant à l'interface fondu / non-fondu. Cette épitaxie est particulièrement visible dans les zones où il y a eu un chevauchement des traces laser (c.f. flèche).

§ 4.2 ACIERS COMMERCIAUX MODIFIES TRAITES PAR LASER

Nous allons présenter dans cette section les microstructures obtenues grâce aux traitements laser effectués sur les aciers commerciaux modifiés. Les traitements laser peuvent soit être un traitement d'alliage permettant la modification d'un acier commercial, soit être un traitement de fusion d'un acier commercial déjà modifié (par coulée ou par laser).

Nous avons principalement utilisé le laser LASAG pour les traitements d'alliage et de fusion. Pour un alliage donné, afin de connaître l'influence de la vitesse de refroidissement \dot{T} sur une gamme plus grande que celle qui est accessible avec le laser LASAG en mode continu, nous avons employé le laser ROFIN-SINAR en mode continu pour obtenir une vitesse de refroidissement plus lente et le laser LASAG en mode pulsé électroniquement pour obtenir une vitesse de refroidissement plus rapide. Les paramètres généraux de ces traitements laser sont décrits dans la section 3.1.1.

§ 4.2.1 Acier commercial enrichi en molybdène

Nous avons utilisé la technique d'alliage par laser pour allier l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 avec du molybdène. La figure 4.2 montre deux vues de la microstructure obtenue lors de la solidification rapide de cet alliage.

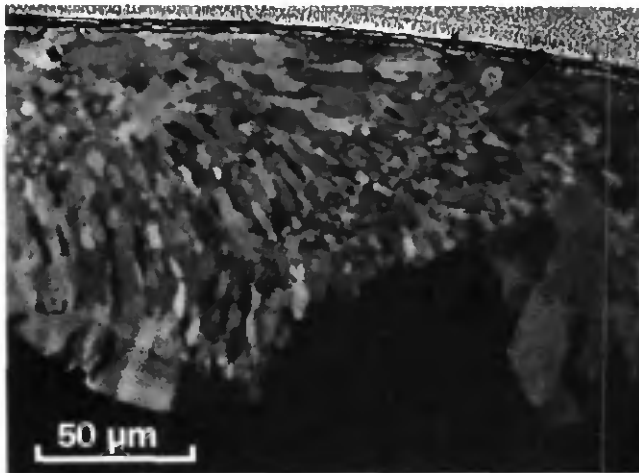


Figure 4.2a: Acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 enrichi en Mo. Coupe perpendiculaire au déplacement du laser. Profondeur fondue = 100 μm ; teneur en Mo = 10% poids. $V_{\text{laser}} = 15 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 260 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 145 \text{ W}$. MEB (contraste cristallographique).

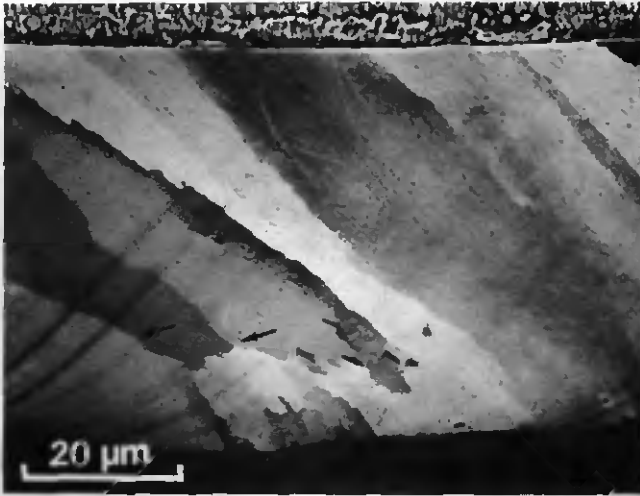


Figure 4.2b: Acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 enrichi en Mo.
 Coupe parallèle au déplacement du laser.
 Profondeur fondue $\approx 55 \mu\text{m}$; teneur en Mo $\approx 20\%$ poids.
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 300 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
 MEB (contraste cristallographique).

Ces deux coupes montrent que les grains formés au début de la solidification possèdent également une épitaxie par rapport aux grains se trouvant à l'interface fondu / non-fondu. Ce phénomène est particulièrement mis en évidence par la coupe perpendiculaire. La coupe parallèle montre que la solidification s'effectue d'une manière colonnaire. Ce type de solidification colonnaire est caractérisée, comme nous l'avons montré dans la section 2.2, par le fait que la croissance des grains colonnaires s'effectue anti-parallèlement au flux de chaleur. Ainsi, comme ce flux est normal à l'interface fondu / non-fondu, ces grains colonnaires permettent de caractériser a posteriori la forme du bain liquide. Cependant, en raison des contraintes cristallographiques (Chalmers [39]) montre que la croissance s'effectue préférentiellement dans les directions $\langle 001 \rangle$ dans le cas des métaux ayant une maille cubique), la croissance ne peut pas toujours être parfaitement normale à l'interface solide / liquide; en effet, les colonnes croissent selon la direction $\langle 001 \rangle$ la plus proche de la direction imposée par le flux thermique. Pour cette raison, les colonnes de la coupe parallèle présentent parfois des changements brusques de direction (c.f. flèches sur la figure 4.2b).

§ 4.2.2 Aciers commerciaux enrichis en molybdène et en bore

Nous avons formé en utilisant la technique d'alliage par laser trois alliages appelés A, B et C dont la composition est donnée par le tableau 3.5. Nous avons aussi effectué des fusions laser sur l'alliage A coulé conventionnellement dont la composition nominale est donnée par le tableau 3.7. Nous allons également caractériser dans cette section la microstructure de l'alliage formé par la technique d'alliage par laser en ajoutant du molybdène et du bore à l'acier inoxydable austénitique X8 CrNi 12 12. Les microstructures de ces aciers commerciaux modifiés sont les suivantes:

- ALLIAGE A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$)

La figure 4.3 montre la microstructure obtenue grâce à la technique d'alliage par laser

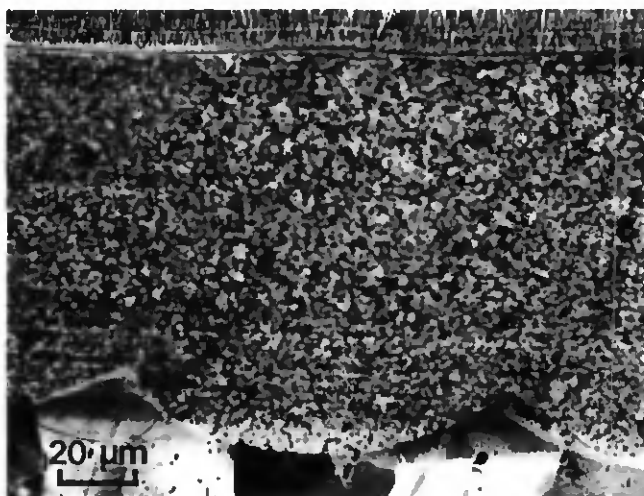


Figure 4.3: Alliage A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$) par laser.
Coupe perpendiculaire au déplacement de laser.
Profondeur fondue $\approx 100 \mu\text{m}$.
 $V_{\text{laser}} = 5 \text{ mm s}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 300 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
MEB (contraste cristallographique).

La figure 4.3 montre que l'adjonction de molybdène et de bore modifie totalement le type de la microstructure. En effet, nous avons dans ce cas une microstructure composée de grains équiaxes ayant une taille inférieure à $1 \mu\text{m}$ ne présentant pas d'épitaxie visible vis-à-vis de l'interface fondu / non-fondu. Cette microstructure est homogène, sauf dans les régions où il y a un chevauchement des traces laser.

Cette inhomogénéité se retrouve au niveau de la composition de l'alliage. L'analyse chimique par EDS du molybdène montre que la concentration de cet élément n'est pas constante dans la couche; dans les régions centrales des traces laser, elle atteint $\approx 6,5 - 7\%$ atomique tandis qu'elle tombe à $\approx 5 - 5,5\%$ atomique dans les zones de chevauchement des traces laser.

Afin d'assurer une homogénéisation aussi bien au niveau de la taille de grains qu'au niveau de la composition chimique, nous avons effectué un traitement laser de refusion perpendiculairement au traitement laser d'alliage. Les figures 4.4a et 4.4b montrent les microstructures obtenues lors de cette refusion dans le cas d'un temps d'interaction faible et élevé.

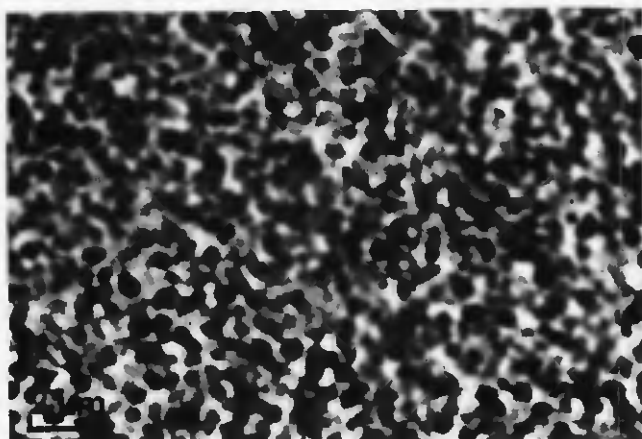


Figure 4.4a: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) refondu.
Coupe perpendiculaire au déplacement de laser.
 $V_{\text{laser}} = 60 \text{ mm s}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 260 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
Temps d'interaction $\approx 4,3 \text{ ms}$.
Taille de grains = 380 nm.
MEB (contraste cristallographique).

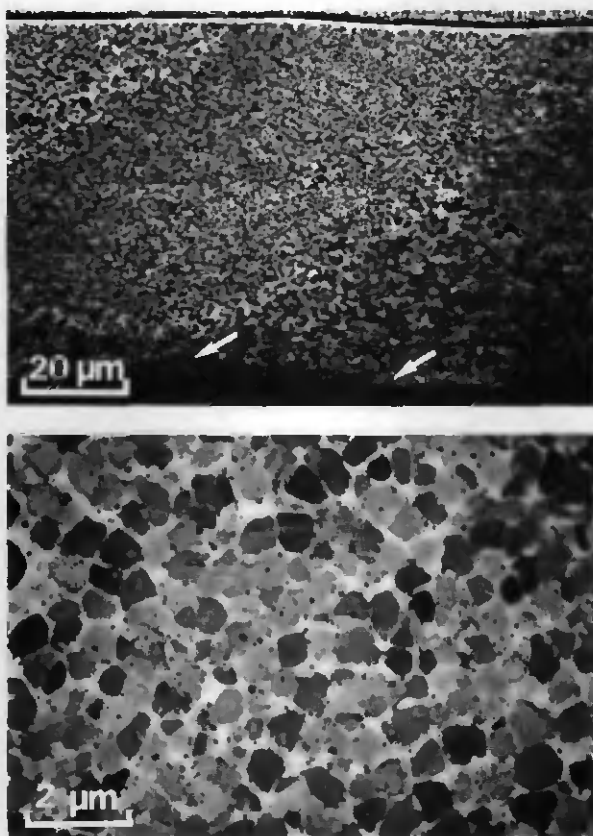


Figure 4.4b: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) refondu.
 Coupe perpendiculaire au déplacement de laser.
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mm s}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 300 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
 Temps d'interaction = 10 ms.
 Taille de grains = 630 nm.
 MEB (contraste cristallographique).

Les figures 4.4 présentent deux microstructures différentes:

- La zone inférieure à la zone resolidifiée est une vue parallèle au premier traitement d'alliage par laser. Il existe, à l'interface fondu / non-fondu de ce premier traitement laser, un petit domaine de quelques microns où la croissance

est colonnaire. Ce petit domaine est particulièrement mis en évidence par la figure 4.4b (c.f. flèches).

- La zone supérieure est une coupe perpendiculaire au second traitement laser de resolidification ne présentant pas d'épitaxie visible.

Ces deux vues perpendiculaires permettent de confirmer le caractère équiaxe de la microstructure. Cette refusion de ces alliages formés par laser présente plusieurs avantages:

- Elle permet d'homogénéiser la couche traitée aussi bien au niveau de la microstructure qu'au niveau de la composition chimique.
- Elle permet de contrôler la taille des grains équiaxes en variant le temps d'interaction t_{int} du laser; en effet, la microstructure 4.4a où le temps d'interaction est faible (4,3 ms) présente une taille de grains bien plus petite que celle de la microstructure 4.4b où le temps d'interaction est de 10,0 ms.

La figure 4.5 présente l'influence du temps d'interaction t_{int} sur la taille de grains de l'alliage A lors d'une refusion laser.

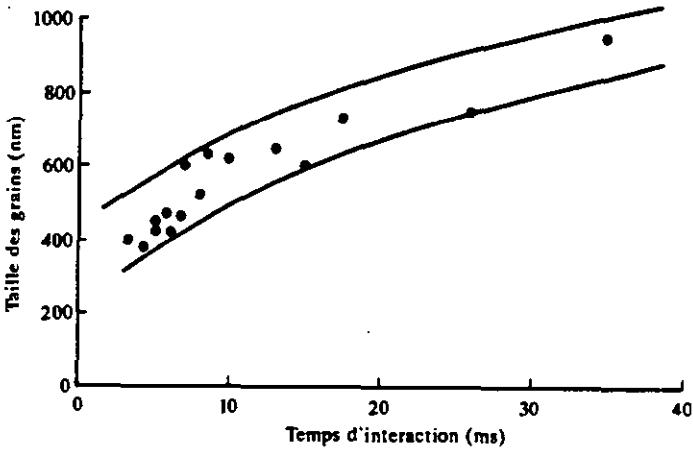


Figure 4.5: Influence du temps d'interaction t_{int} du laser sur la taille des grains de l'alliage A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$) refondu par laser.

Ce graphique donne toutes les tailles de grains obtenues lors de la refusion de l'alliage A. En raison de la dispersion de ces mesures, nous avons jugé préférable

de les présenter sous la forme d'une bande relativement large. L'origine de cette dispersion est double:

- Nous avons utilisé plusieurs densités de puissance différentes lors de la refusion de ces alliages.
- La mesure expérimentale de la taille de grains (définie comme étant la longueur moyenne des segments interceptés) est difficile sur des microstructures de cette finesse en se basant sur des métallographies obtenues par microscopie électronique à balayage en utilisant le contraste cristallographique.

Le traitement laser d'alliage, ainsi que le traitement laser de refusion ont permis de diminuer la taille de grains d'une manière significative. En effet, la taille de grains de l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2, qui était de l'ordre de 30 μm avant les traitements laser, est maintenant inférieure au micron; cette diminution est intéressante pour le comportement mécanique de cette couche (dureté, usure abrasive, ...).

Cependant, la taille de grains de l'alliage A est limitée techniquement par le laser LASAG en mode continu entre 400 et 1000 nm. Nous avons cherché à étendre cette gamme de taille de grains en utilisant le laser ROFIN-SINAR pour obtenir des grains ayant une taille plus importante et en employant le laser LASAG dans le mode pulsé électroniquement pour obtenir des grains plus petits. Il s'agit de fusion laser d'un alliage A coulé conventionnellement dans le cas du laser ROFIN-SINAR et d'un alliage A formé par laser dans le cas du mode pulsé (laser LASAG). Les figures 4.6a et 4.6b montrent ces deux microstructures:

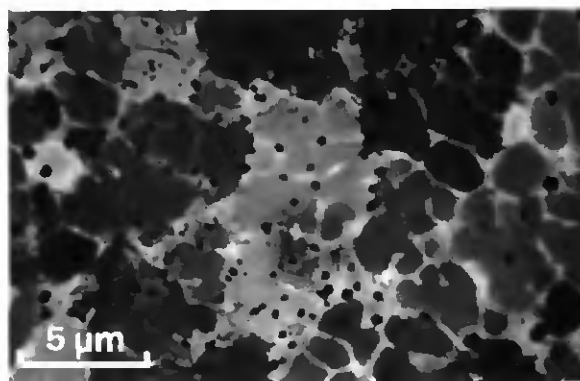
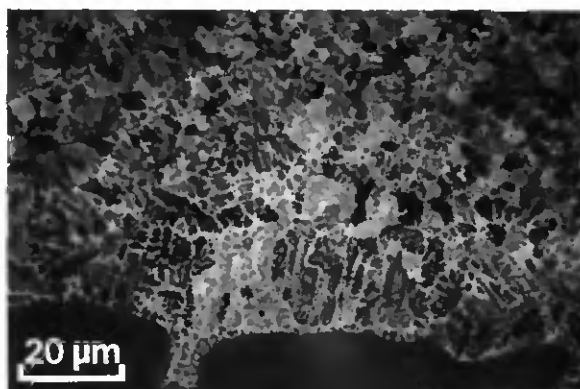
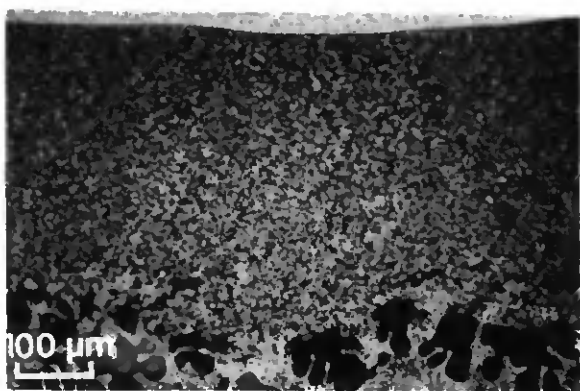


Figure 4.6a: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) refondu.
Coupe perpendiculaire au déplacement de laser.
Laser ROFIN-SINAR.
 $V_{\text{laser}} = 41,7 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 1000 \mu\text{m}$;
 $P_{\text{laser}} = 1500 \text{ W}$.
MEB (contraste cristallographique).

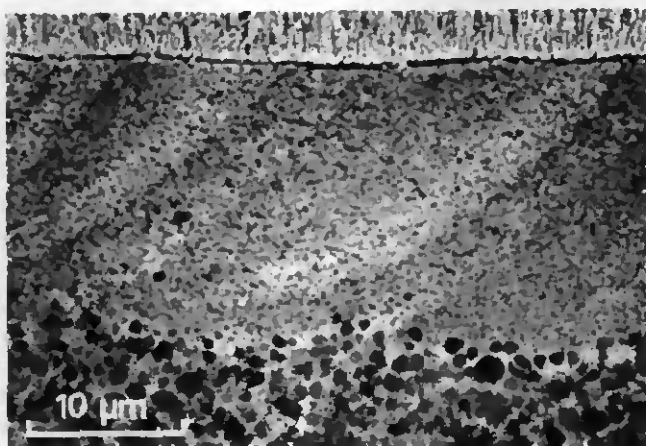


Figure 4.6b: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) refondu.
 Coupe perpendiculaire au déplacement de laser.
 Laser LASAG pulsé; $t_{\text{int}} = 320 \mu\text{s}$.
 Fréquence = 200 Hz; $d_{\text{laser}} = 100 \mu\text{m}$; $P_{\text{impul.}} = 87,5 \text{ W}$
 MEB (contraste cristallographique).

Les deux valeurs de taille de grains obtenues lors de ces deux traitements n'ont pas été placées sur la figure 4.5 car cette figure donne l'influence des temps d'interactions sur la taille de grains de l'alliage A uniquement quand ce dernier est traité par le laser LASAG en mode continu. Dans le cas d'un autre laser, comme certains paramètres physiques du traitement laser sont différents (distribution spatiale de la densité de puissance, atmosphère du traitement, angle d'incidence du laser, ...), le déroulement de la solidification n'est pas comparable et même si les temps d'interactions des deux lasers étaient identiques, l'échelle de la microstructure ne serait pas semblable. Nous reviendrons en détail sur ce point dans la section 6.3 de la discussion.

Les figures 4.6a présentant la microstructure de l'alliage A fondu sur une grande profondeur grâce au laser ROFIN-SINAR montrent qu'il existe, à l'interface fondu / non-fondu, une microstructure colonnaire sur les premiers 20 - 30 μm de croissance. Cette microstructure, comme dans le cas des alliages A solidifiés grâce au laser LASAG en mode continu, est ensuite remplacée par une microstructure équiaxe (taille de grains = 2 μm). Dans ce cas, les grains ont une taille supérieure aux grains de l'alliage A solidifié par le laser LASAG continu en utilisant le même

temps d'interaction, confirmant l'importance des paramètres physiques du laser. En opposition aux grains de l'alliage A observés jusqu'ici, ces grains équiaxes possèdent une forme dendritique. Nous reviendrons sur cette modification de la morphologie interfaciale de ces grains dans la discussion. La figure 4.6b montrant la microstructure de l'alliage A solidifié grâce au laser LASAG pulsé possède deux microstructures différentes. La microstructure inférieure est celle obtenue lors du traitement d'alliage et elle est caractéristique d'un alliage A formé par la méthode d'alliage par laser. La microstructure supérieure est la microstructure obtenue lors de la refusion de cet alliage en utilisant le laser LASAG pulsé ($t_{int} \approx 320 \mu s$) et elle est caractérisée par une taille de grains extrêmement fine ($\approx 250 \text{ nm}$). Cette figure 4.6b montre également que le taux de recouvrement des impulsions laser est très important afin assurer une profondeur de traitement constante lors d'un traitement laser en mode pulsé.

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de décrire le type et la taille de la microstructure, mais il ne possède pas la résolution nécessaire pour caractériser en détail la microstructure de l'alliage. Pour connaître en finesse ces détails, notamment au niveau de la distribution de la taille de grains, nous avons employé la microscopie électronique à transmission (MET). Comme les microstructures obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que la microstructure de ces alliages est totalement uniforme en profondeur, les lames minces ont été faites au centre de la couche solidifiée par laser. Les figures 4.7a et 4.7b présentent les microstructures observées dans le cas d'un temps d'interaction du laser de 10 ms et de 320 μs , respectivement.

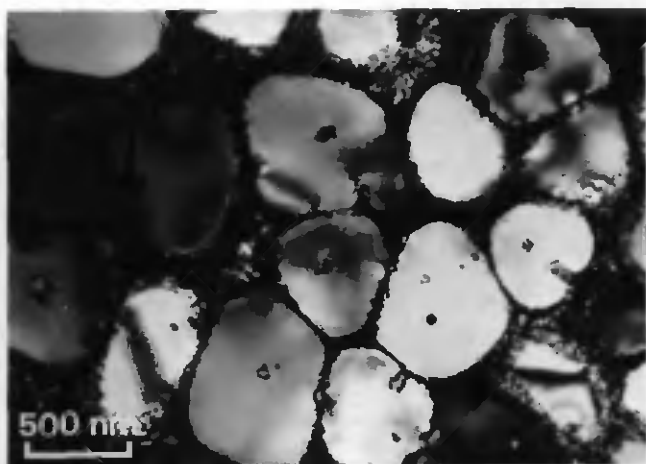


Figure 4.7a: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) refondu ($t_{\text{int}} = 10 \text{ ms}$).
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mm s}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 300 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
 Temps d'interaction = 10,0 ms.
 MET.

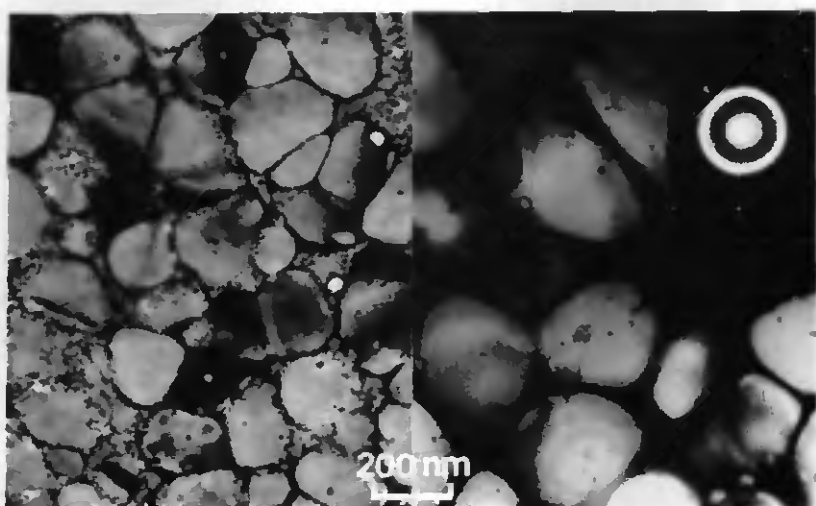


Figure 4.7b: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) refondu ($t_{\text{int}} = 320 \mu\text{s}$).
 Fréquence = 200 Hz; $d_{\text{laser}} = 100 \mu\text{m}$; $P_{\text{impul.}} = 87,5 \text{ W}$
 Temps d'interaction = 320 μs .
 MET.

La figure 4.7a présente la microstructure de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) solidifié grâce à un temps d'interaction de 10 ms. Les principales caractéristiques de cette microstructure sont les suivantes:

- Les grains sont ferritiques.
- Les grains sont sphériques.
- La plupart des grains possèdent un inoculant en leur centre.
- La microstructure intergranulaire est une microstructure eutectique.

Les deux figures 4.7b, présentant le même alliage solidifié grâce à un temps d'interaction de 320 μs , possèdent les mêmes caractéristiques générales que la figure 4.7a. Les deux principales différences étant les suivantes:

- La taille de grains est plus petite.
- Les zones intergranulaires sont parfois amorphes (c.f. microstructure de droite).

L'analyse chimique par EDS de ces microstructures est donnée dans le tableau 4.1. Nous avons employé la méthode de Saltykov [38] pour transformer la distribution de la taille de grains, que nous avons considérée comme bidimensionnelle (c.f. section 3.3.3), en une distribution tridimensionnelle dans le cas de l'alliage A solidifié avec un temps d'interaction de 10 ms. Cette distribution est donnée sur la figure 4.8. Cette figure montre également la probabilité qu'un grain possède un inoculant en son centre. Cette probabilité a été calculée très simplement comme étant le rapport de nombre de grains d'une classe donnée possédant un inoculant sur le nombre total de grains contenus dans cette classe.

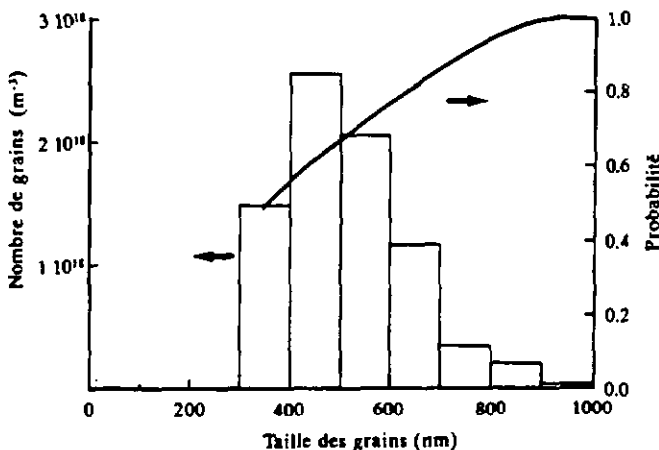


Figure 4.8: Distribution tridimensionnelle de la taille de grains de l'alliage A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$) dans le cas d'un temps d'interaction de 10 ms.

Cette distribution est caractéristique, comme nous allons le voir en détail dans la section 5.5 présentant les distributions de taille de grains obtenue par la simulation, d'une germination se déroulant sur un nombre fixe de sites de germination. Ce type de germination est un cas intermédiaire entre une germination instantanée de tous les sites de germination (distribution monodispersée) et une germination continue des sites de germination lors de la solidification. La probabilité qu'un germe possède un inoculant augmente en fonction de la taille de grains pour atteindre quasiment 1 pour les plus grandes tailles. Nous expliquons ce phénomène en nous basant sur le concept de troncature. Un petit grain observé sans inoculant est considéré comme une coupe décentrée d'un grand grain possédant un inoculant en son centre et nous concluons que tous les grains possèdent un inoculant. Nous avons analysé ces inoculants par diffraction électronique, ainsi que par analyse EDS.

Afin de pouvoir isoler un inoculant de la matrice ferritique pour l'analyser par diffraction électronique sans être influencé par la matrice ferritique, nous l'avons extrait grâce à une réplique extractive (c.f. section 3.3.2). La figure 4.9 présente une vue de l'inoculant isolé par la réplique, ainsi que des diffractions électroniques selon trois axes de zones différents.

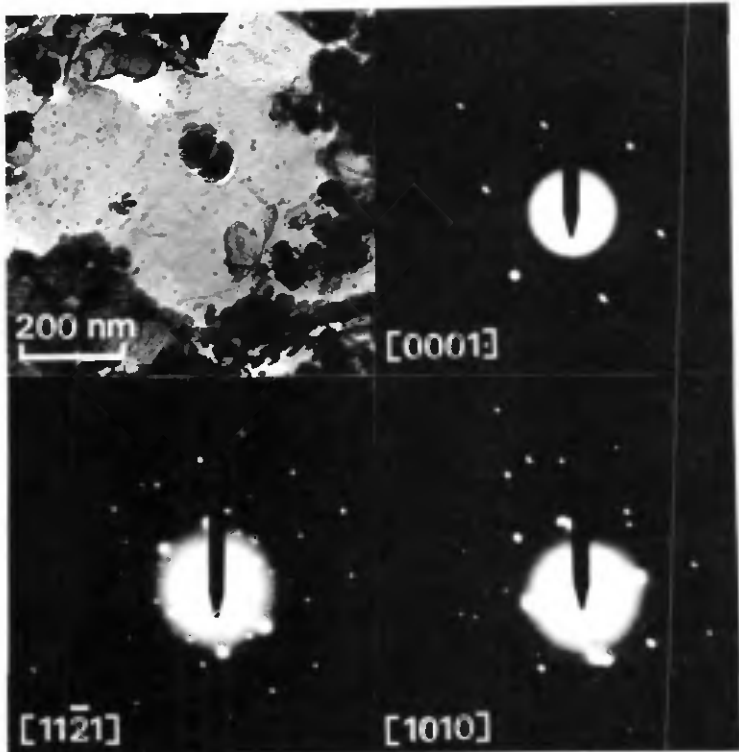


Figure 4.9: Analyse d'inoculant isolé

L'analyse de ces diffractions électroniques montre que l'inoculant possède une symétrie hexagonale primitive du groupe spatial $P6/mmm$ compatible avec les diborures TiB_2 , CrB_2 et MoB_2 .

Nous avons effectué des microanalyses chimiques par EDS aussi bien sur la lame mince que sur la réplique. Le tableau 4.1 résume les concentrations mesurées.

	Fe [%at]	Cr [%at]	Mo [%at]	Ti [%at]
Inoculant (réplique)	≈ 2	≈ 13	≈ 33	≈ 52
Inoculant (lame)	≈ 49	≈ 21	≈ 7	≈ 23
Grain (lame)	≈ 72	≈ 19	≈ 9	/
Eutectique (lame)	≈ 63	≈ 21	≈ 16	/
Amorphe (lame)	≈ 62	≈ 21	≈ 17	/

Tableau 4.1: Concentration atomique mesurée par microanalyse EDS (MET).

Ce tableau 4.1 montre que le titane est détecté uniquement dans les analyses faites sur l'inoculant; ce dernier est donc riche en cet élément. La concentration en titane de l'inoculant est inférieure lors de la mesure effectuée sur la lame en raison de l'influence de la matrice ferritique. En se basant sur l'analyse EDS effectué sur l'inoculant extrait de la matrice ferritique ainsi que sur les diffractions électroniques, nous pouvons conclure que les inoculants se trouvant au centre des grains sont des di-borures de titane TiB_2 ayant une partie du titane remplacé par du chrome et du molybdène.

Le tableau 4.1 donne aussi les analyses EDS effectuées dans les grains ferritiques, ainsi que dans les régions intergranulaires (microstructure eutectique et zone amorphe). Le fait que les grains ferritiques soient riches en chrome et en molybdène n'est pas surprenant, car les diagrammes de phases montrent que ces deux éléments sont solubles dans la ferrite. Les deux analyses effectuées dans les régions intergranulaires montrent que la zone amorphe possède exactement la même composition chimique que la microstructure eutectique. Cette identité de composition chimique démontre que l'origine de cette zone amorphe doit être recherchée à un niveau cinétique et non pas à un niveau chimique.

- ALLIAGE B ($Fe_{67}Cr_{16}Mo_9B_8$)

Cet alliage formé grâce à la méthode d'alliage par laser se comporte de manière très similaire à l'alliage A. On retrouve en effet les mêmes caractéristiques générales:

- Une microstructure composée de grains équiaxes de petite taille possédant des inhomogénéités après le traitement d'alliage.
- Un second traitement laser permettant d'homogénéiser l'alliage et de sélectionner sa taille de grains en variant le temps d'interaction du laser.

La seule différence notable est une diminution de la taille de grains par rapport à ceux de l'alliage A. Ces grains ont une taille comprise entre 250 et 600 nm. La

figure 4.10 montre l'influence du temps d'interaction t_{int} sur la taille de grains de l'alliage B lors d'une refusion laser (laser LASAG en mode continu).

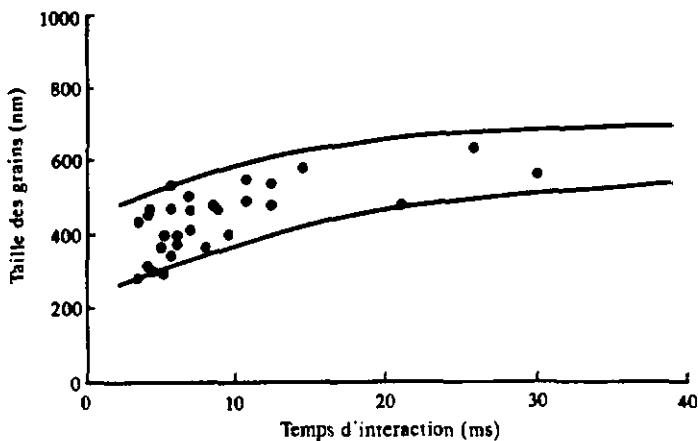


Figure 4.10: Influence du temps d'interaction t_{int} du laser sur la taille de grains de l'alliage B ($Fe_{67}Cr_{16}Mo_9B_8$) refondu par laser.

Comme pour l'alliage A, en raison des différentes densités de puissance laser utilisées et des difficultés expérimentales pour mesurer ces petites tailles de grains, les résultats sont présentés sous la forme d'une bande.

- ALLIAGE C ($Fe_{66}Cr_{15}Mo_{10}B_9$)

Cet alliage possède un comportement très similaire aux alliages A et B. Sa microstructure est aussi constituée de grains équiaxes, mais de taille inférieure à ceux des alliages A et B; cette taille étant également contrôlée par le temps d'interaction de laser. Cependant, dans le cas de temps d'interaction inférieurs à ≈ 15 ms, la microstructure se modifie en grains toujours équiaxes, mais noyés dans une matrice sans contraste au niveau de la résolution du microscope électronique à balayage. La figure 4.11 montre cette microstructure.

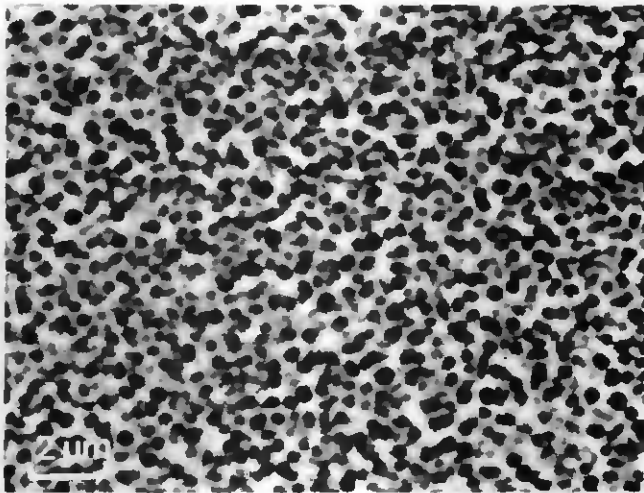


Figure 4.11: Alliage C ($\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{10}\text{B}_9$) refondu.
Coupe perpendiculaire au déplacement de laser.
Temps d'interaction = 10,0 ms.
MEB (contraste cristallographique).

Dans ce cas, la taille de la microstructure peut être mesurée de deux manières:

- Taille individuelle des grains.
- Distance moyenne entre deux grains.

La figure 4.12, montrant l'influence du temps d'interaction t_{int} sur la taille de la microstructure de cet alliage, donne les deux types de mesures.

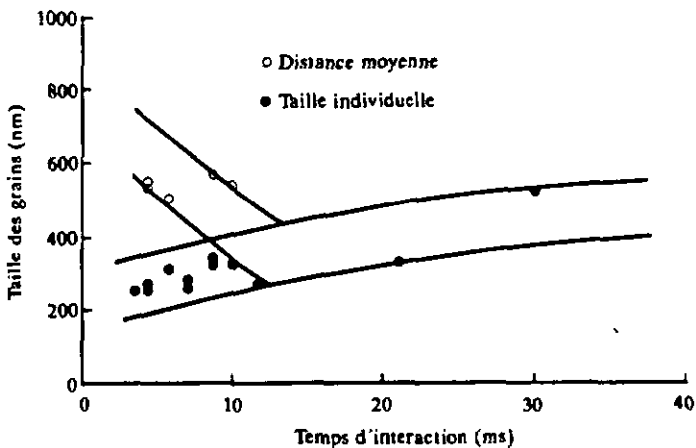


Figure 4.12: Influence du temps d'interaction t_{int} du laser sur la taille de la microstructure de l'alliage C ($Fe_{66}Cr_{15}Mo_{10}B_9$) refondu par laser.

Cette figure 4.12 donne les deux manières, toujours sous la forme d'une bande, possible pour caractériser la taille de la microstructure de cet alliage C. Dans le cas où nous considérons que c'est la taille de grains qui représente la taille de la microstructure, le comportement de cet alliage C est similaire à celui des alliages A et B; tandis que dans le cas où nous considérons que c'est la distance entre les grains comme étant représentatif de la taille de la microstructure, l'alliage C ne se comporte plus comme les alliages A et B quand le temps d'interaction du laser est inférieur à ≈ 15 ms.

ALLIAGES BASES SUR L'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE X8 CrNi 12 12

Ces alliages ont été formés en ajoutant du molybdène et du bore à l'acier inoxydable austénitique X8 CrNi 12 12 par la méthode du dépôt sous forme de film développée par ASULAB SA à Neuchâtel. En se basant sur des analyses EDS montrant que la concentration en molybdène de cette famille d'alliages est similaire à la concentration en molybdène de l'alliage A, la concentration en molybdène et en bore de ces alliages est ainsi comparable à celle de l'alliage A. Les figures 4.13 présentent deux coupes, une perpendiculaire et une parallèle au déplacement du laser, de la microstructure obtenue de la solidification de ces alliages.

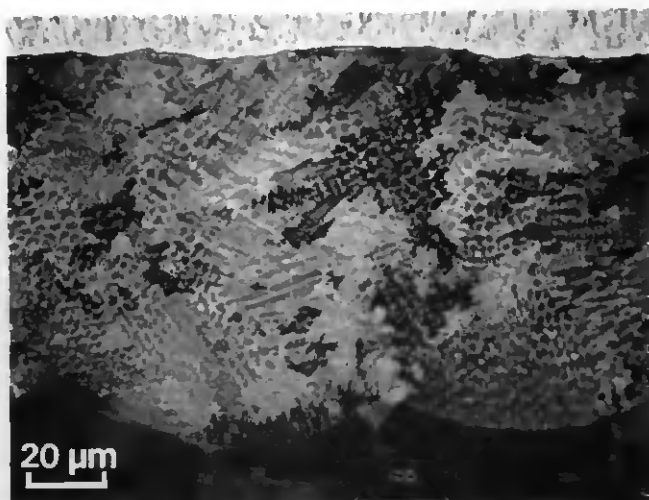


Figure 4.13a: Acier inoxydable austénitique X8 CrNi 12 12 allié avec du molybdène et du bore.
 Coupe perpendiculaire au déplacement du laser.
 $V_{\text{laser}} = 5 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 180 \text{ }\mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
 MEB (contraste cristallographique).

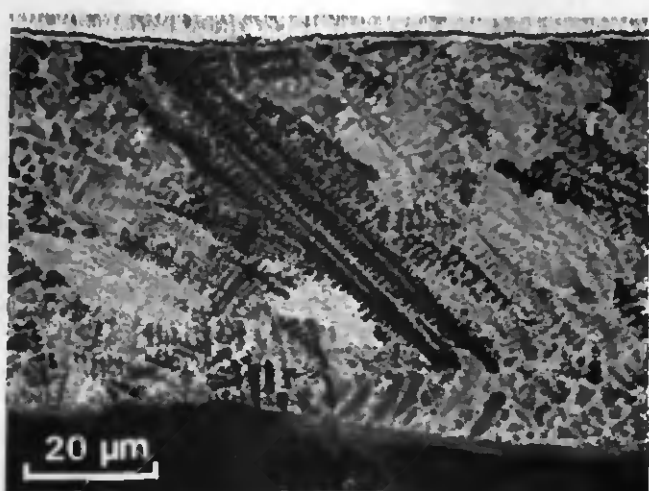


Figure 4.13b: Acier inoxydable austénitique X8 CrNi 12 12 allié avec du molybdène et du bore.
 Coupe parallèle au déplacement du laser.
 $V_{\text{laser}} = 5 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 400 \text{ }\mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 120 \text{ W}$.
 MEB (contraste cristallographique).

- Ces deux coupes montrent que la microstructure de ces alliages formés sur l'acier inoxydable austénitique X8 CrNi 12 12 est totalement différente des microstructures des alliages A, B et C. Dans ce cas, la croissance est totalement colonnaire. La figure 4.13b montre deux dendrites ayant quasiment cru depuis l'interface fondu / non-fondu jusqu'à la surface du métal. Ces dendrites, comme dans le cas de la croissance colonnaire de l'acier inoxydable enrichi en Mo (c.f. figure 4.2b), croissent quasiment perpendiculairement au gradient thermique et donnent une information sur la forme du bain fondu.

Nous avons présenté dans cette section 4.2.2 les microstructures obtenues en alliant avec du molybdène et du bore deux aciers inoxydables, un ferritique et un austénitique. Le mode de solidification lors d'une fusion laser de ces deux aciers modifiée est totalement différent.

Dans le cas des alliages formés sur l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2, la microstructure est équiaxe sur toute la profondeur fondue, sauf sur les premiers microns de croissance où elle est colonnaire (c.f. figures 4.4). Cette microstructure équiaxe est formée de grains sphériques dont la taille est contrôlée par le temps d'interaction du laser et par la concentration de l'alliage. La figure 4.14 présente, pour les trois alliages A, B et C, la variation de la taille de la microstructure en fonction du temps d'interaction du laser.

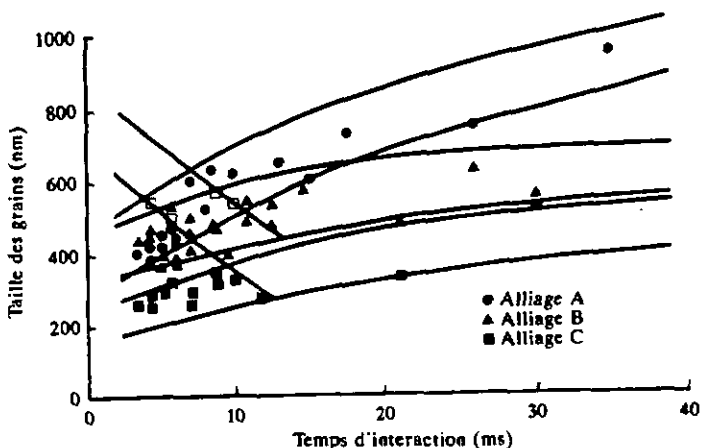


Figure 4.14: Influence du temps d'interaction t_{int} du laser sur la taille de la microstructure des alliages A, B et C formés en alliant avec du Mo et du B l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2.

Cette figure regroupe les figures 4.5, 4.10 et 4.12 et permet de se rendre compte de l'influence de l'augmentation de la concentration de molybdène et de bore sur la taille de la microstructure de cette famille d'alliage. Comme nous l'avons déjà dit, la plus grande influence de cette augmentation de concentration est une diminution de la taille de la microstructure. De plus, pour l'alliage C solidifié en utilisant des temps d'interaction inférieurs à ≈ 15 ms, la microstructure est composée de grains isolés dans une matrice n'ayant de contraste au niveau de la résolution de la microscopie électronique à balayage (c.f. figure 4.11); dans ce cas, la taille de la microstructure peut être définie soit comme la distance intergranulaire, soit comme la taille de grains. La figure 4.14 présente ces deux approches. Les microstructures obtenues grâce au microscope électronique à transmission (MET) montre que chaque grain de ces alliages possède en son centre un inoculant. Ces inoculants furent identifiés par diffraction électronique et par analyse chimique EDS comme étant des di-borures de titane. La région intergranulaire est une zone pouvant être amorphe dans le cas de court temps d'interaction laser (320 μ s).

Dans le cas des alliages formés sur l'acier inoxydable austénitique X8 CrNi 12 12, la microstructure est constituée de dendrites colonnaires croissant anti-parallèlement au flux thermique. Cette microstructure est très similaire à la microstructure obtenue en alliant l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 avec du molybdène uniquement, à la seule différence que la croissance est dans ce cas colonnaire et non pas, comme ici, dendritique.

§ 4.3 ALLIAGES SYNTHETIQUES TRAITES PAR LASER

Nous allons présenter dans cette section les microstructures observées après un traitement laser de fusion effectué sur les alliages synthétiques dont la composition est donnée dans la section 3.2.3. Deux familles d'alliages synthétiques ont été traitées par laser; la première famille se basant sur le fer et la deuxième ayant comme base l'intermétallique FeAl. La raison des traitements laser sur ces deux familles est différente. Dans le cas de la famille basée sur le fer, il s'agit de comprendre quels sont les mécanismes contrôlant le type de la microstructure de solidification (microstructure colonnaire ou équiaxe); tandis que dans le cas de la famille basée sur l'intermétallique FeAl, il s'agit de voir s'il est possible d'appliquer cette technique permettant de contrôler le type de la microstructure à d'autres types d'alliages où l'affinement de cette dernière provoqué par la microstructure équiaxe est particulièrement important. Ce cas se rencontre dans les intermétalliques; en effet, bien qu'ils possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes, ils sont très rarement utilisés en raison de leur manque de ductilité. Comme l'a montré Schulson [40], une approche possible pour augmenter leur ductilité est de diminuer leur taille de grains au-dessous d'une taille critique. Ainsi, nous avons traité ces intermétalliques superficiellement par laser afin de voir s'il est possible de les solidifier en contrôlant leur mode de solidification afin d'obtenir une microstructure équiaxe à grains fins.

§ 4.3.1 Alliages basés sur le fer

Les trois alliages ayant été fondus par laser sont les suivants:

- $\text{Fe}_{98}(\text{TiB}_2)_2$.
- $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
- $\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$.

La composition de ces trois alliages s'inspire des alliages A, B et C formés en alliant l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 avec du molybdène et du bore. Le premier alliage [$\text{Fe}_{98}(\text{TiB}_2)_2$] possède la même teneur en titane que l'alliage A. Le deuxième alliage [$\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$] possède une concentration en titane et en bore très similaire à l'alliage A. Le troisième alliage [$\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$] est utilisé afin de savoir si la substitution du di-borure de titane par le di-borure de zirconium modifie le mode de solidification de ce type d'alliages. Les microstructures optiques observées lors de la fusion laser de ces trois alliages sont présentées dans les figures 4.15a, b et c.

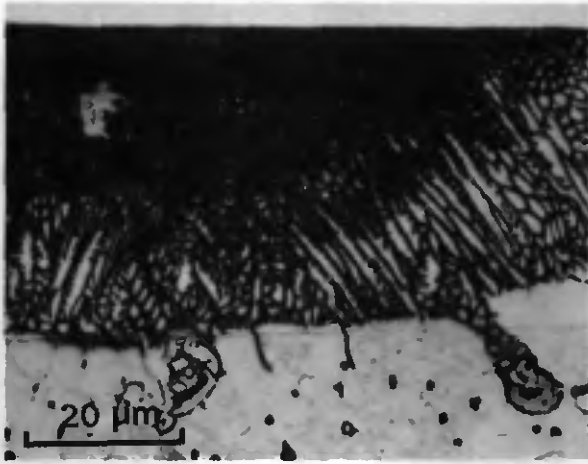


Figure 4.15a: Alliage synthétique $\text{Fe}_{98}(\text{TiB}_2)_2$.
Coupe perpendiculaire au laser.
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 180 \mu\text{m}$, $P_{\text{laser}} = 125 \text{ W}$.
Microscopie optique.

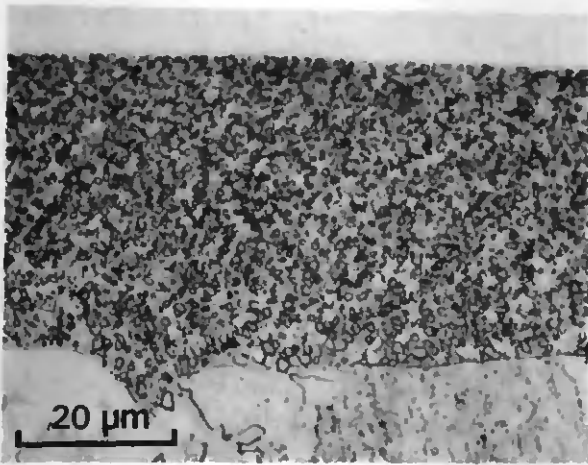


Figure 4.15b: Alliage synthétique $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
Coupe perpendiculaire au laser.
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 180 \mu\text{m}$, $P_{\text{laser}} = 125 \text{ W}$.
Microscopie optique.

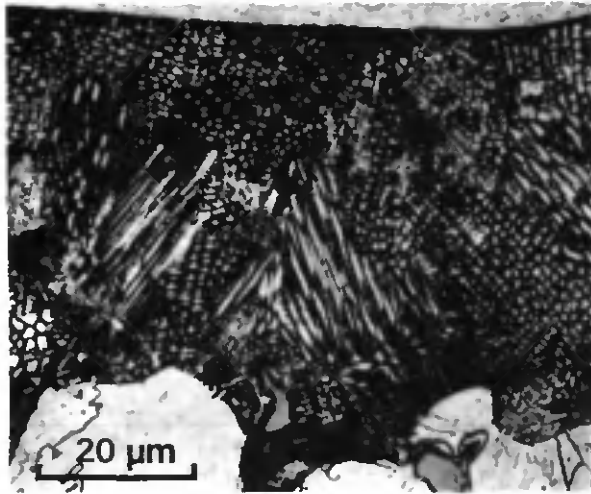


Figure 4.15c: Alliage synthétique $\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$.
Coupe perpendiculaire au laser.
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mm s}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 180 \mu\text{m}$, $P_{\text{laser}} = 125 \text{ W}$.
Microscopie optique.

Deux alliages, $\text{Fe}_{98}(\text{TiB}_2)_2$ et $\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$, possèdent une microstructure colonnaire. L'alliage $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ possède une microstructure équiaxe n'ayant d'épitaxie vis-à-vis de l'interface fondu / non-fondu. La microstructure équiaxe de cet alliage est confirmée grâce aux figures 4.16a et b montrant des micrographies obtenues en employant les deux types de microscopes électroniques (balayage et transmission).

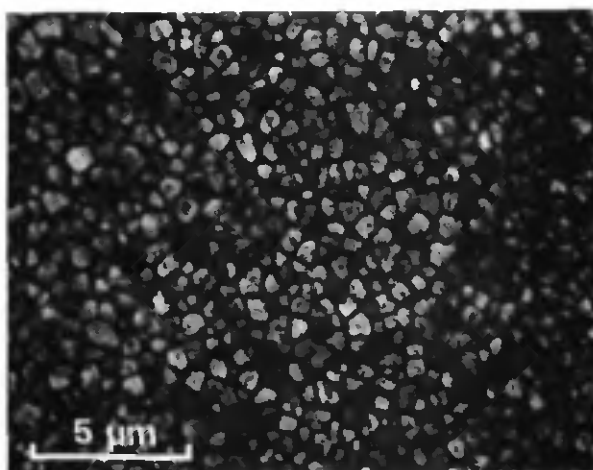


Figure 4.16a: Alliage synthétique Fe₉₃(TiB₂)₂B₅.
Coupe perpendiculaire au laser.
Temps d'interaction = 5,7 ms.
MEB (contraste cristallographique).

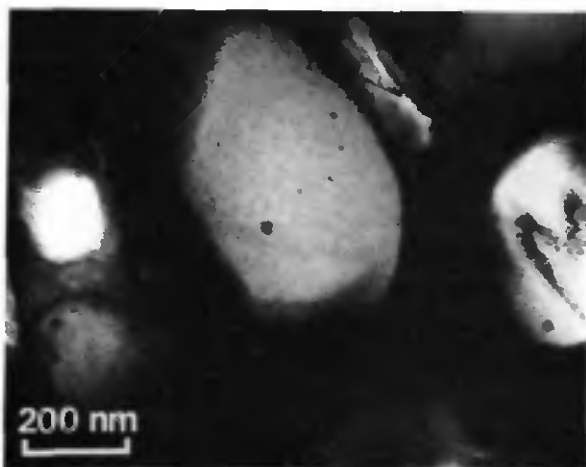


Figure 4.16b: Alliage synthétique Fe₉₃(TiB₂)₂B₅.
Temps d'interaction = 5,7 ms.
MET.

La figure 4.16b présente des grains de cet alliage possédant un inoculant. La microstructure des grains ferritiques de cet alliage est donc en tout point similaire à la microstructure des grains ferritiques des l'alliages A, B et C traités par laser. La seule différence entre ces deux microstructures se trouve dans les régions intergranulaires. En opposition à l'alliage A où la microstructure intergranulaire est du type eutectique, la zone intergranulaire, pour des temps d'interaction similaires, de cet alliage $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ ne présente pas de contraste particulier.

§ 4.3.2 Alliages basés sur l'intermétallique FeAl

Nous avons fondus par laser les deux alliages suivants:

- $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
- $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$.

Ces deux alliages sont identiques aux deux alliages synthétiques basés sur le fer contenant un excès de bore. Dans ce cas, le fer est remplacé par un intermétallique basé sur le FeAl ayant comme composition $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$. Nous n'avons coulé d'alliage sans excès de bore, car tous les alliages possédant une microstructure équiaxe à grains fins, ce qui est le but recherché pour ces alliages, possèdent un excès de bore. Nous avons également substituer le di-borure de titane par le di-borure de zirconium afin de comparer l'effet de ces deux di-borures dans cette famille d'alliages.

Les figures 4.17a et b présentent les microstructures obtenues lors de telle fusion.

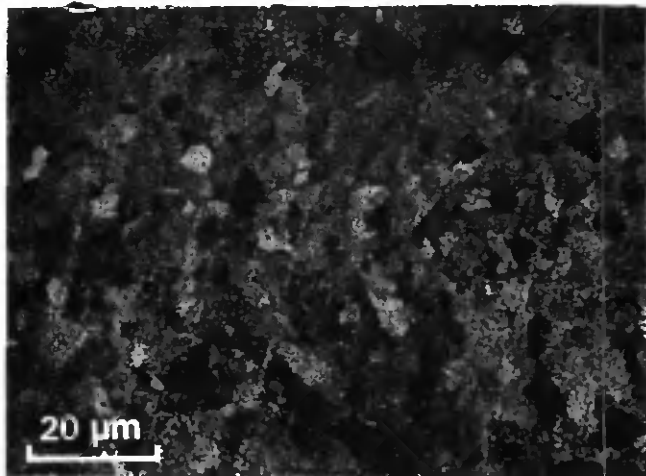


Figure 4.17a: Alliage synthétique $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
Coupe parallèle au laser.
 $V_{\text{laser}} = 30 \text{ mms}^{-1}$; $d_{\text{laser}} = 250 \mu\text{m}$; $P_{\text{laser}} = 125 \text{ W}$.
MEB (contraste cristallographique).

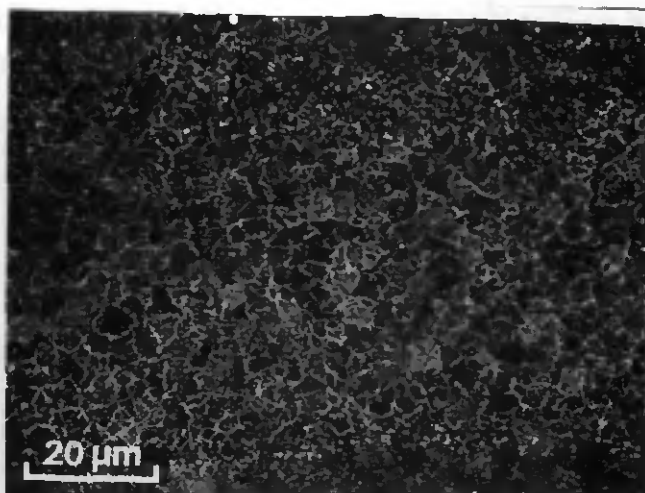


Figure 4.17b: Alliage synthétique $(Fe_{65}Al_{35})_{93}(ZrB_2)_2B_5$.
Coupe parallèle au laser.
 $V_{laser} = 30 \text{ mms}^{-1}$; $d_{laser} = 250 \mu\text{m}$; $P_{laser} = 150 \text{ W}$.
MEB (contraste cristallographique).

Ces deux alliages possèdent une microstructure très similaire. Les deux figures 4.17 montrent une microstructure granulaire équiaxe ayant une taille de grains moyenne de $\approx 1,5 \mu\text{m}$. La forme de ces grains équiaxes est différente de celle des grains équiaxes observés jusqu'à ici. En effet, au lieu d'être sphérique comme dans le cas des alliages A, B et C ainsi que dans le cas de l'alliage $Fe_{93}(TiB_2)_2B_5$, ces grains sont dendritiques.

§ 4.4 ACIERS COMMERCIAUX MODIFIES SOLIDIFIES PAR "MELT-SPINNING"

Afin d'évaluer l'influence du mode de solidification rapide sur la microstructure des alliages formant une microstructure équiaxe, nous avons utilisé la technique du "melt-spinning" pour solidifier rapidement un ruban de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$). Les conditions expérimentales générales utilisées pour la formation des rubans sont données dans la section 3.1.2. La figure 4.18 présente la micrographie d'un ruban.



Figure 4.18: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) solidifié par "melt-spinning".
 $V_{\text{roue}} = 26 \text{ ms}^{-1}$; épaisseur du ruban $\approx 35 \text{ }\mu\text{m}$.
MEB (contraste cristallographique).

L'échelle de la microstructure est extrêmement différente entre le côté du ruban qui fut en contact avec la roue et son côté libre. La microstructure du côté roue est caractérisée par des grains de très petite taille (inférieure à 200 nm); par contre, du côté libre du ruban, la microstructure est composée de grains ayant une taille de 10 µm environ. Des particules sont visibles (c.f. flèches) à la base des grains situés de côté libre du ruban.

Nous avons utilisés la microscopie électronique à transmission (MET) afin de mieux caractériser cette microstructure. Les deux figures 4.19 présentent les microstructures observées.



Figure 4.19a: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) solidifié par "melt-spinning".
 $V_{\text{roue}} = 26 \text{ ms}^{-1}$; épaisseur du ruban = $35 \mu\text{m}$.
Microstructure de côté roue; MET.

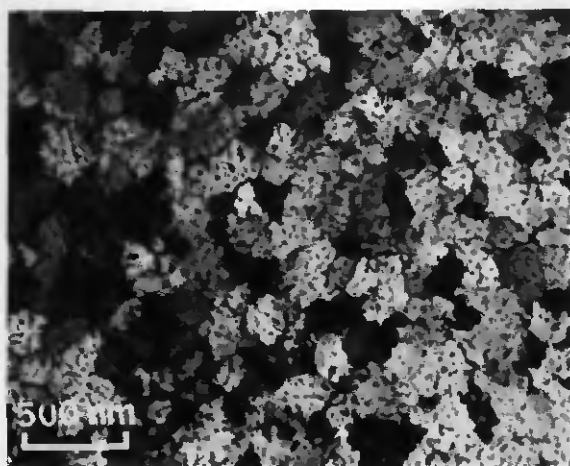


Figure 4.19b: Alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) solidifié par "melt-spinning".
 $V_{\text{roue}} = 26 \text{ ms}^{-1}$; épaisseur du ruban = $35 \mu\text{m}$.
Microstructure au centre du ruban; MET.

La figure 4.19a présente la microstructure du côté roue du ruban d'alliage A solidifié rapidement. Cette microstructure est caractérisée par des grains équiaxes angulaires ayant une taille de l'ordre de 120 nm. La figure 4.19b présente une micrographie située au centre du ruban où les deux types de microstructures du ruban, ainsi qu'une particule (c.f. figure 4.18) sont présentes. A l'extérieur de la micrographie, on retrouve la microstructure équiaxe du côté roue tandis qu'à l'intérieur de cette dernière, on trouve une particule ayant servi d'inoculant au grain cellulaire caractéristique de la microstructure du côté libre du ruban. Ces inoculants furent analysés chimiquement grâce au microscope électronique à balayage en utilisant la méthode EDS. Comme ces inoculants sont les seuls constituants du ruban contenant du titane et en se basant sur l'analyse faite sur l'alliage A solidifié par laser, ces inoculants ont été identifiés comme étant des di-borures de titane TiB_2 .

Cette section montre que le mode solidification (laser ou "melt-spinning") a une grande influence sur l'échelle de la microstructure d'un alliage donné. En effet, bien que ces deux modes de solidification rapide permettent d'obtenir des vitesses de refroidissement \dot{T} comparables, la taille de la microstructure de l'alliage A solidifié par laser est très différente de celle obtenue lors de sa solidification par "melt-spinning", bien que les deux types de microstructures soient équiaxes. Nous verrons dans la section 6.5 quels sont les paramètres permettant d'expliquer cette différence de taille dans la microstructure.

CHAPITRE 5

SIMULATION

§ 5.1 BUTS DE LA SIMULATION

Les buts de la simulation dans le cadre de ce travail sont multiples. Le premier objectif est la connaissance du champ thermique se trouvant dans le substrat métallique lors du traitement laser. Ce champ thermique déterminé, il est possible de l'employer pour estimer les variables contrôlant la formation de la microstructure et de pouvoir ainsi, en employant les relations développées dans le deuxième chapitre de ce travail, de simuler la microstructure d'une couche solidifiée rapidement lors d'un traitement laser.

La connaissance du champ thermique est donc la première étape d'une simulation. La simulation est indispensable dans notre cas, car il n'est pas possible de connaître ce champ thermique expérimentalement pour les raisons suivantes:

- Les dimensions du bain fondu (profondeur fondue $\approx 50 \mu\text{m}$; largeur en surface $\approx 150 \mu\text{m}$) sont beaucoup trop petites soit pour focaliser un pyromètre (mesure de la température de surface), soit pour y placer un thermocouple.
- Le cycle complet de la solidification (chauffage, fusion et solidification) est trop rapide (inférieur à 20 ms dans la plupart des cas) pour le temps de réponse des appareils de mesures.

La connaissance du champ thermique dans la pièce métallique et son évolution temporelle nous permet non seulement de mieux contrôler les procédés de traitement laser (profondeur fondue, température maximale atteinte en surface), mais nous permet surtout de connaître les variables thermiques contrôlant la solidification, c'est-à-dire le gradient thermique G_{th} , la vitesse de solidification V_{sol} ainsi que la vitesse de refroidissement \dot{T} .

Dans le cas d'une microstructure équiaxe, grâce à la connaissance du profil thermique se trouvant dans le substrat, il est possible d'employer les modèles développés dans le deuxième chapitre permettant de calculer la fréquence de germination I et la vitesse de croissance des cristaux V_{crois} afin de simuler la microstructure obtenue (distribution de la taille de grains). Cette simulation de microstructure est intéressante pour les deux raisons suivantes:

- Elle permet de savoir si les modèles de germination et de croissance existants sont suffisants pour expliquer la formation d'une microstructure équiaxe lors d'une solidification rapide.
- Dans le cas affirmatif, la simulation permet l'estimation des paramètres contrôlant la germination hétérogène, notamment l'angle de mouillabilité ϕ et le nombre de sites de germination N_0 .

La simulation d'une solidification doit se faire en deux niveaux, comme le souligne Rappaz [41].

- A un niveau macroscopique pour le calcul de l'évolution temporelle de la distribution des températures.
- A un niveau microscopique pour le calcul de la microstructure.

Le point critique de la modélisation est le couplage de ces deux niveaux. En effet, le programme calculant le champ thermique doit connaître, entre autres, le domaine de température à laquelle la chaleur latente est dégagée, température calculée par le programme de microstructure; ce dernier devant connaître le profil de température, calculé par le programme du champ thermique.

§ 5.2 SIMULATION THERMIQUE

§ 5.2.1 Conduction thermique

Le laser peut être considéré comme une source de chaleur surfacique. Cette chaleur est dissipée dans le métal par conduction thermique. Dans un cas stationnaire, la distribution de température est contrôlée par l'équation de Fourier.

$$\rho c_p (V_{\text{laser}} \nabla T) = \text{div} (\kappa \nabla T) \quad (5.1)$$

avec $T=T(x,y,z)$ la distribution de température.

V_{laser} la vitesse du laser.

Les conditions aux limites décrivant ce problème sont les suivantes:

- La condition (5.1a) est la condition aux limites décrivant l'introduction de chaleur dans la pièce soumise au traitement laser.

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = q_n \quad (5.1a)$$

à la surface du métal.

avec q_n le flux thermique en surface.

- La condition (5.1b) suppose que la pièce soumise au traitement laser est adiabatique (aucun échange thermique avec l'environnement).

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (5.1b)$$

à une distance suffisamment grande du laser.

Deux approches sont possibles pour résoudre ce système d'équations.

§ 5.2.2 Résolution analytique de l'équation de Fourier

Une résolution analytique est possible uniquement dans le cas où l'on suppose que les paramètres thermiques (chaleur spécifique c_p , densité ρ et conductivité thermique κ) sont indépendants de la température.

Rosenthal [42] donne une solution analytique en trois dimensions ayant une source de chaleur ponctuelle mobile. Cline et Anthony [43] donnent une solution plus réaliste en

remplaçant la source ponctuelle par une source ayant un profil gaussien. Ces relations analytiques sont utiles, car elles permettent de connaître quels sont les paramètres importants lors d'un traitement de surface par laser. Mais ces dernières ne peuvent donner des résultats réalistes lors d'une fusion par laser, car la supposition que les paramètres thermiques sont indépendants de la température est surtout irréaliste dès que le métal devient liquide. Dans le cas du fer, si on le chauffe à 2000 K, plus de 20% de l'énergie nécessaire est absorbée lors de sa fusion (chaleur latente L). Pour cette raison, seule une résolution numérique de l'équation de Fourier peut donner des résultats réalistes.

§ 5.2.3 Résolution numérique de l'équation de Fourier

Pour des raisons de simplicité, nous avons résolu ce système d'équations 5.1 grâce à une approche monodimensionnelle. Dans ce cas, nous sommes obligé de tenir compte de la vitesse du laser en employant une approche non-stationnaire. Dans cette approche, la relation 5.1 est remplacée par la relation 5.2.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}(t,z) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial t}(t,z) \right) \quad (5.2)$$

Les conditions initiales et aux limites de cette nouvelle équation sont les suivantes:

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z}(t,0) = q_n \quad (5.2a)$$

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z}(t,l) = 0 \quad (5.2b)$$

$$T(0,z) = T_{amb} \quad (5.2c)$$

$$q_n = 0 \quad \text{si } t < 0 \quad (5.2d)$$

$$q_n = q_1 + q_2 \quad \text{si } 0 \leq t \leq t_{int} \quad (5.2e)$$

$$q_n = 0 \quad \text{si } t > t_{int} \quad (5.2f)$$

avec	l	la profondeur de la pièce.
	T_{amb}	la température ambiante.
	t_{int}	le temps d'interaction du laser.
	q_1	le flux thermique du laser absorbé.
	q_2	le flux thermique perdu par radiation.

Les deux flux thermiques q_1 et q_2 sont définis par les équations 5.3

$$q_1 = \zeta q \quad (5.3a)$$

$$q_2 = \epsilon \sigma (T_{\text{sur}}^4 - T_{\text{amb}}^4) \quad (5.3b)$$

avec	ζ	l'absorptivité.
	q	le flux du laser.
	ϵ	l'émissivité.
	σ	la constante de Stefan-Boltzmann.
	T_{sur}	la température de la surface.
	T_{amb}	la température ambiante.

Nous avons opté pour la résolution numérique de l'équation de Fourier monodimensionnelle par la méthode des différences finies en utilisant un schéma d'Euler explicite. La résolution par différences finies offre le grand avantage d'être une méthode facile à programmer, surtout dans le cas monodimensionnel. Hsu et al. [44] donne un critère, en fonction du temps d'interaction du laser t_{int} , du diamètre du laser d_{laser} et de la diffusivité thermique α , permettant de savoir si on peut approcher la distribution de chaleur tridimensionnelle résultante d'une impulsion laser par un calcul monodimensionnel. Leur critère est le suivant: la distribution de chaleur peut être considérée comme monodimensionnelle si

$$t_{\text{int}} < \frac{d_{\text{laser}}^2}{4 \alpha} \quad (5.4)$$

La diffusivité thermique à haute température de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$), qui est l'alliage simulé, est de $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le tableau 5.1 donne les temps maximums d'interaction permettant de considérer la distribution comme étant monodimensionnelle en fonction du diamètre du faisceau laser.

$d_{\text{laser}} [\mu\text{m}]$	$t_{\text{int}} [\text{ms}]$	$d_{\text{laser}} [\mu\text{m}]$	$t_{\text{int}} [\text{ms}]$
100	0,7	400	10,8
200	2,7	500	16,9
300	6,1	600	24,3

Tableau 5.1: Temps maximum d'interaction permettant de considérer la distribution de chaleur monodimensionnelle.

Les caractéristiques expérimentales de la distribution de taille de grains utilisée pour évaluer la simulation sont les suivantes:

- $t_{\text{int}} = 10 \text{ ms}$.
- $d_{\text{laser}} = 300 \mu\text{m}$.

Le critère de Hsu n'est pas vérifié, ce qui signifie que la distribution de température n'est pas monodimensionnelle. La valeur numérique de la vitesse de refroidissement \dot{T} estimée par le programme monodimensionnel est donc une valeur trop faible. Nous avons néanmoins utilisé cette distribution expérimentale, car l'erreur sur \dot{T} est estimée comme étant inférieure à 50%, ce qui n'a pratiquement pas d'influence, comme nous le verrons dans le chapitre 6, sur la distribution de la taille de grains dans le cas d'une solidification équiaxe.

La résolution de l'équation de Fourier suppose également que l'état stationnaire au niveau thermique est atteint. Rama Rao et Sekhar [45] ont montré, que pour atteindre cet état, le nombre de Fourier F_0 (temps additionnel) doit être supérieur à 20. Mathématiquement, on a la relation suivante:

$$\frac{\alpha t}{d_{\text{laser}}^2} > 20 \quad (5.5)$$

En introduisant des valeurs typiques, on voit que le régime stationnaire est atteint après 490 ms, ce qui représente une distance de traitement laser inférieure à 5 mm (dans ce cas d'une vitesse de déplacement de 10 mm s^{-1}). Cette distance étant très petite, les distributions de taille de grains observées ont toutes été solidifiées dans un régime stationnaire.

La résolution par la méthode des différences finies du système d'équations 5.2, en utilisant une approche d'Euler explicite, s'effectue de la manière suivante:

- En posant T_m^n la température discrète du noeud m au temps n, les relations 5.2 s'écrivent de la manière suivante:

$$\frac{(T_{m-1}^n - T_m^n) - (T_m^n - T_{m+1}^n)}{\Delta z^2} + \frac{q_n}{\Delta z \kappa} = \frac{\rho c_p}{\kappa} \left(\frac{T_m^{n+1} - T_m^n}{\Delta t} \right) \quad (5.6a)$$

$$q_n = \zeta q + \varepsilon \sigma (T_0^n - T_{amb}^4) \quad (5.6b)$$

avec Δz la maille selon z.
 Δt l'incrément temporel.

- Grâce à l'utilisation d'un schéma d'Euler explicite, il est possible de résoudre l'équation 5.6a par rapport à T_m^{n+1}

$$T_m^{n+1} = T_m^n + \frac{\Delta t}{\rho c_p \Delta z} \left[\frac{\kappa}{\Delta z} (T_{m-1}^n - T_m^n) - \frac{\kappa}{\Delta z} (T_m^n - T_{m+1}^n) + q_n \right] \quad (5.7)$$

Cette équation est explicite, car elle permet de connaître la température du noeud m au temps n+1 en connaissant les températures des noeuds adjacents au temps n. Cependant, en travaillant de la sorte, la stabilité numérique est conditionnelle; elle n'est assurée, dans le cas d'un calcul monodimensionnel, que si la condition suivante est vérifiée (critère de Fourier):

$$\frac{\alpha \Delta t}{\Delta z^2} \leq 0,5 \quad (5.8)$$

Cette condition impose donc un intervalle de temps Δt à ne pas dépasser une fois que l'incrément Δz a été choisi.

Le calcul tient compte de la variation de la chaleur spécifique c_p et de la conductivité de chaleur κ en fonction de la température. Au chauffage, ces valeurs sont stockées dans un fichier et le programme, pour une température donnée, extrapole linéairement les valeurs de chaleur spécifique et de conductivité à partir des deux valeurs les plus proches.

Deux approches sont possibles pour tenir compte du dégagement de la chaleur latente (Rappaz [41]):

- La méthode de la chaleur spécifique équivalente redistribuant la chaleur latente en chaleur spécifique dans l'intervalle de fusion selon la relation:

$$c_p^{Eqv}(T) = c_p - L \frac{df_s}{dT} \quad (5.9)$$

avec L la chaleur latente.
 f_s la fraction solide.

- La méthode enthalpique qui remplace la température par l'enthalpie dans l'équation de Fourier. L'enthalpie est définie comme suit:

$$H = \int_0^T c_p(T') dT' + L(1 - f_s) \quad (5.10)$$

La résolution de l'équation de Fourier s'effectue dans ce cas par rapport à l'enthalpie, cette dernière étant convertie en température dès que le résultat a été obtenu.

Nous avons opté pour la méthode de la chaleur spécifique équivalente, en redistribuant, dans le cas du chauffage, la chaleur latente en chaleur spécifique entre la température du solidus et celle du liquidus.

Lors du refroidissement, vu que l'intervalle de solidification n'est pas connu, le programme thermique travaille avec les données du métal liquide jusqu'à la température de germination des cristaux. Dès ce moment, les données thermiques sont modifiées en fonction de la fraction solidifiée f_s , calculée par le programme de microstructure.

Bien que l'absorptivité ζ du faisceau laser par le métal varie en fonction de la température, nous avons gardé cette dernière constante, car l'influence de la température sur l'absorptivité est relativement mal connue. La valeur numérique de ζ (absorptivité moyenne dans ce cas) est choisie de telle manière que la profondeur simulée soit identique à la profondeur expérimentale.

La principale faiblesse de ce programme de différences finies est le fait qu'il néglige totalement la convection du métal dans le bain liquide. La principale force motrice de la convection est le gradient de tension de surface (effet Marangoni) créé dans le bain liquide par le gradient thermique (Oreper et Szekely [46]). Les deux principaux effets de la convection sont les suivants:

- Modification de la forme du bain liquide

La convection provoque un transport de métal liquide ayant une température élevée vers des régions où le métal liquide est moins chaud. Suivant le signe de la dépendance en température de la tension de surface σ_{SUR} , deux cas peuvent se présenter:

- Dans le cas d'un coefficient ($d\sigma_{\text{sur}} / dT$) négatif, la convection diminue la profondeur du bain liquide et élargit ce dernier en surface.
- Dans le cas d'un coefficient ($d\sigma_{\text{sur}} / dT$) positif, la convection crée l'effet contraire (augmentation de la profondeur et diminution de la largeur du bain).

Dans le cas des métaux purs et dans la plupart des alliages, le coefficient ($d\sigma_{\text{sur}} / dT$) est négatif (Shimoji [47]). Cependant, comme l'a montré Heiple et Burgardt [48], des éléments actifs comme le soufre et l'oxygène peuvent inverser ce coefficient.

- Diminution du gradient de température

La convection a également un effet de redistribution de la température, provoquée par les vitesses élevées de convection du métal liquide. Kou et Wang [49] ont montré que ces dernières peuvent dépasser 1 ms^{-1} , ce qui provoque un mélange très efficace du bain liquide et donc une bonne homogénéisation de la distribution de température dans le bain liquide. Une méthode permettant de tenir compte de ce phénomène sans modifier le programme de distribution thermique est d'augmenter artificiellement la conductivité thermique de la phase liquide (Cadwell et al. [50]). Les figures 5.1 montrent l'effet d'une augmentation d'un facteur 10 de la conductivité thermique du métal liquide sur la distribution de température lors du chauffage.

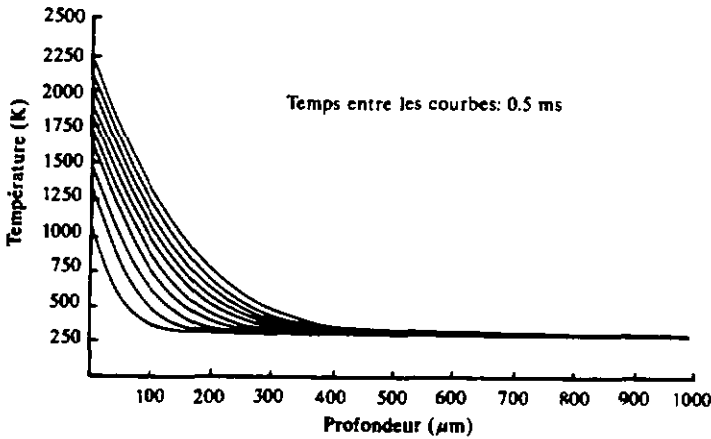


Figure 5.1a: Profil thermique lors du chauffage sans convection.
 Profondeur fondue = $50 \mu\text{m}$.
 Température maximale = 2250 K .
 Temps d'interaction = 5 ms .
 Pas de calcul = $2,5 \mu\text{m}$.

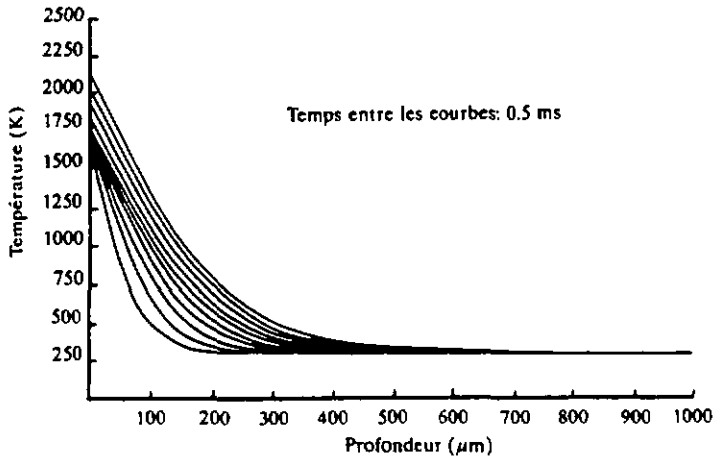


Figure 5.1b: Profil thermique lors du chauffage avec une diffusion artificielle (κ augmenté d'un ordre de grandeur).
 Profondeur fondue = 50 μm .
 Température maximale = 2120 K.
 Temps d'interaction = 5 ms.
 Pas de calcul = 2,5 μm .

Ces figures montrent l'évolution de la température en fonction de la profondeur de la pièce traitée à des temps donnés. Par exemple, la première courbe montre l'évolution de la température en fonction de la profondeur après 0,5 ms; la dernière courbe montre la distribution au moment où le laser a été coupé.

Il a été nécessaire d'augmenter l'absorptivité moyenne ζ du faisceau laser dans l'exemple présentant une convection artificielle afin d'obtenir des profondeurs fondues identiques dans ces deux exemples.

Bien que cette approche semble satisfaisante (diminution du gradient thermique en surface), nous ne l'avons pas adoptée. Oreper et Szekely [46] ont montré que cette démarche n'est pas réaliste; en effet, le taux d'augmentation de la conductivité de l'état liquide est totalement arbitraire et les distributions de température ainsi obtenues ne sont pas réalistes.

En résumé, les principales caractéristiques du programme de différences finies résolvant l'équation de Fourier sont les suivantes:

- Le programme est monodimensionnel.

- Le programme thermique donne en premier lieu la distribution de température lors du chauffage, car l'intervalle de fusion est connu. Dans le cas du refroidissement, le couplage entre les deux programmes est indispensable pour connaître la distribution de température lors de la solidification.
- L'effet de la convection est totalement négligé. La distribution obtenue est donc une distribution de température ayant un gradient thermique maximum.
- L'absorptivité ζ est supposée indépendante de la température. Elle est choisie de telle manière que les profondeurs expérimentale et simulée coïncident.

§ 5.3 SIMULATION DE MICROSTRUCTURE

L'approche de la simulation de la microstructure adopté dans ce travail est une approche cinétique développée initialement par Uhlmann [51]. Cette approche a été reprise par Morris [52] pour le contrôle de la fraction cristallisée lors de la fabrication d'un verre métallique par "melt-spinning". Nous avons employé ce modèle cinétique en l'appliquant à une solidification équiaxe. La simulation s'effectue, comme nous l'avons montré dans la section 2.3, en trois étapes:

- Une étape de germination.
- Une étape de croissance.
- Une étape tenant compte de l'interaction entre les grains et permettant de calculer la distribution de la taille des grains.

§ 5.3.1 Equations de germination

Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.1, la fréquence de germination peut s'écrire de la manière suivante (c.f. équation 2.15):

$$I = \frac{N_0 D_n}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k T} f(\phi)\right) \quad (2.15)$$

avec	D_n	la diffusivité à l'interface liquide-germe.
	a_0	le diamètre atomique.
	N_0	le nombre de sites de germination. ($N_0 = N_{\text{atome}}$ dans le cas homogène $N_0 = N_{\text{site}}$ dans le cas hétérogène).
	ΔG^*	l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe (c.f. équation 2.11).
	$f(\phi)$	la fonction de mouillabilité (c.f. équation 2.13).

Les différents paramètres nécessaires pour l'obtention de la fréquence de germination sont calculés de la manière suivante:

- La diffusivité à l'interface liquide-germe D_n est calculée en la supposant égale à la diffusivité globale D_g du métal liquide en utilisant la relation de Stokes-Einstein liant cette dernière à la viscosité η de l'alliage.

$$D_g = \frac{k T}{3 a_0 \pi \eta(T)} \quad (5.11)$$

Selon Battezzati et Greer [53], dans les cas d'alliages riches en métalloïdes, la relation de Fulcher [54] est l'équation permettant de décrire au mieux la variation de la viscosité en fonction de la température.

$$\eta(T) = \Phi_1 \exp\left(\frac{\Phi_2}{T - T_g}\right) \quad (5.12)$$

avec Φ_1 et Φ_2 deux constantes.
 T_g la température de transition vitreuse.

- L'énergie de surface γ est un paramètre difficile à déterminer. En prenant l'approche de Turnbull [55], nous pouvons exprimer l'énergie de surface comme suit:

$$\gamma = 0,45 \frac{T L}{T_f N_{Avo}^{1/3} V_{mol}^{2/3}} \quad (5.13)$$

avec N_{Avo} le nombre d'Avogadro.
 V_{mol} le volume molaire.

- Plusieurs modèles existent pour l'estimation de ΔG_v . Greer [56] a montré, en se basant sur des mesures expérimentales, que le meilleur modèle est celui de Dubey et Ramachandrarao [57]:

$$\Delta G_v = \frac{L \Delta T}{T_f} - \frac{\Delta c_p^{Fus} (\Delta T)^2}{2 T} \left(1 - \frac{\Delta T}{6 T}\right) \quad (5.14)$$

avec Δc_p^{Fus} la différence de chaleur spécifique entre la phase liquide et solide à la température du liquidus.

- Nous avons simulé la microstructure de l'alliage A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$); les propriétés de cet alliage ont été estimées en se basant soit sur les propriétés d'un acier riche en chrome, soit sur celles d'un alliage Fe - B. Les paramètres utilisés sont les suivants:

$a_0 = 0,25$ nm (maille cc du Fe(δ)).
 $\Phi_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ Nsm⁻² (Turnbull [58]).
 $\Phi_2 = 5745$ K (Turnbull [58]).
 $T_g = 780$ K (Chen et Jackson [59]).

$L = 15,2 \text{ KJmol}^{-1}$ (chaleur latente du Fe).

$T_{\text{liquidus}} = 1720 \text{ K}$ (Massalski [60]).

$V_{\text{mol}} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ (maille cc du Fe(δ)).

$\Delta c_p = 5,6 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} = 0,63 \text{ L} / T_f$

(Battezzati et Barico [61]).

La figure 5.2 montre la variation des fréquences de germination (homogène et hétérogène) en fonction de la température.

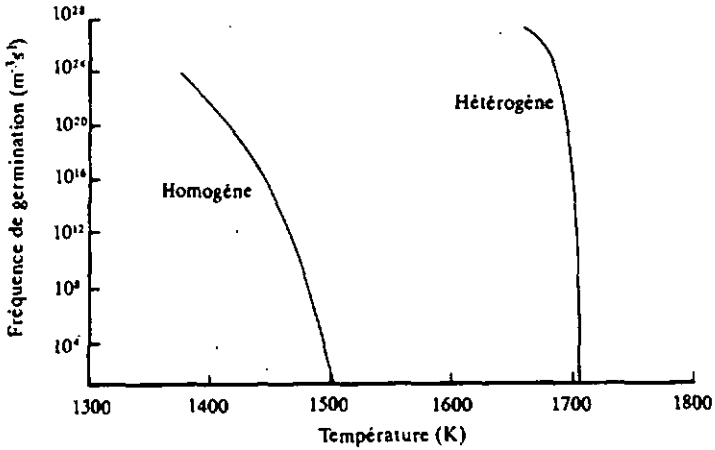


Figure 5.2: Fréquence de germination dans un cas homogène ($N_{\text{atome}} = 8 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$) et hétérogène ($N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ et $\phi = 20^\circ$).

Cette figure confirme l'importance de la mouillabilité sur la fréquence de germination.

§ 5.3.2 Equation de croissance

Nous avons employé afin de connaître la vitesse de croissance des cristaux un modèle de croissance dendritique à haute vitesse développé par Kurz et al. [24] (c.f. section 2.3.2). Bien que ce modèle décrive la croissance dendritique dans un gradient de température positif (croissance colonnaire), nous l'avons employé pour décrire une croissance équiaxe (gradient de température négatif). Les valeurs des vitesses de croissance données par ce modèle en fonction de la surfusion de l'alliage sont calculées grâce un programme annexe écrit par Gremaud [62] et stockées dans un fichier où le programme principal les

lits. Pour ce type de croissance, nous avons employé les données d'un alliage binaire $Fe_{95}B_5$ pour la raison suivante: parmi les éléments de solutés de l'alliage A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$), comme nous le verrons dans le paragraphe 6.2 de la discussion, c'est le bore qui est l'élément contrôlant ce type de croissance. Les données utilisées sont les suivantes:

Concentration (atomique):	$c_0 = 5\%$.
Gradient thermique (c.f. simulation thermique):	$G_{th} = 3 \cdot 10^6 \text{ K m}^{-1}$.
Épaisseur caractéristique de l'interface cristal-liquide	
(Aziz [11]):	$a_A = 1 \text{ nm}$.
Pente du liquidus (Massalski [60]):	$m_{liq} = - 22,6 \text{ K}(\%)^{-1}$.
Coefficient de partage d'équilibre	
(Voroshnin et al. [12]):	$K = 0,001$.
Coefficient de Gibbs-Thomson (Kurz [21]):	
	$\Gamma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ K m}$.
Énergie de diffusion du carbone dans le fer liquide:	
	$Q_{dif} = 57,6 \text{ K J mol}^{-1}$.
Facteur pré-exponentiel de diffusion du	
carbone dans le fer liquide:	$A_{dif} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Comme il n'existe pas à notre connaissance de mesure de diffusivité du bore dans le fer liquide, les données de diffusivités sont celles du carbone dans le fer liquide (Ershov [63]).

La figure 5.3 montre l'évolution de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la température.

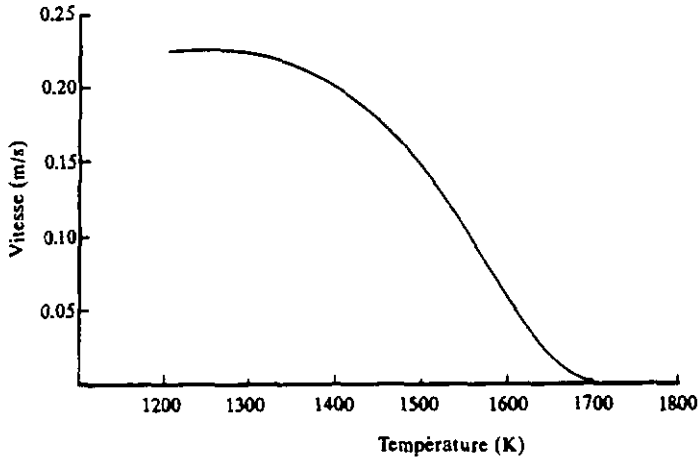


Figure 5.3: Vitesse de croissance des cristaux selon le modèle de croissance développé par Kurz et al. [24].

Cette figure montre que la surfusion nécessaire afin que la vitesse de croissance des cristaux atteigne la vitesse à partir de laquelle il est possible de considérer la solidification comme étant rapide ($V_{\text{crois}} \approx 3 \text{ mms}^{-1}$, c.f. section 2.2) est de l'ordre de 35 K. En raison de la diminution de la diffusivité du bore dans le fer liquide lors de l'augmentation de la surfusion, la vitesse de croissance présente un maximum quand la surfusion atteint $\approx 500 \text{ K}$.

§ 5.3.3 Calcul de la microstructure

Après avoir calculé la fréquence de germination et la vitesse de croissance des cristaux, il faut employer ces deux variables afin d'obtenir une simulation de microstructure. La figure 5.4 présente l'organigramme du programme permettant de déterminer la taille de grains de la microstructure.

PROGRAMME MICROSTRUCTURE

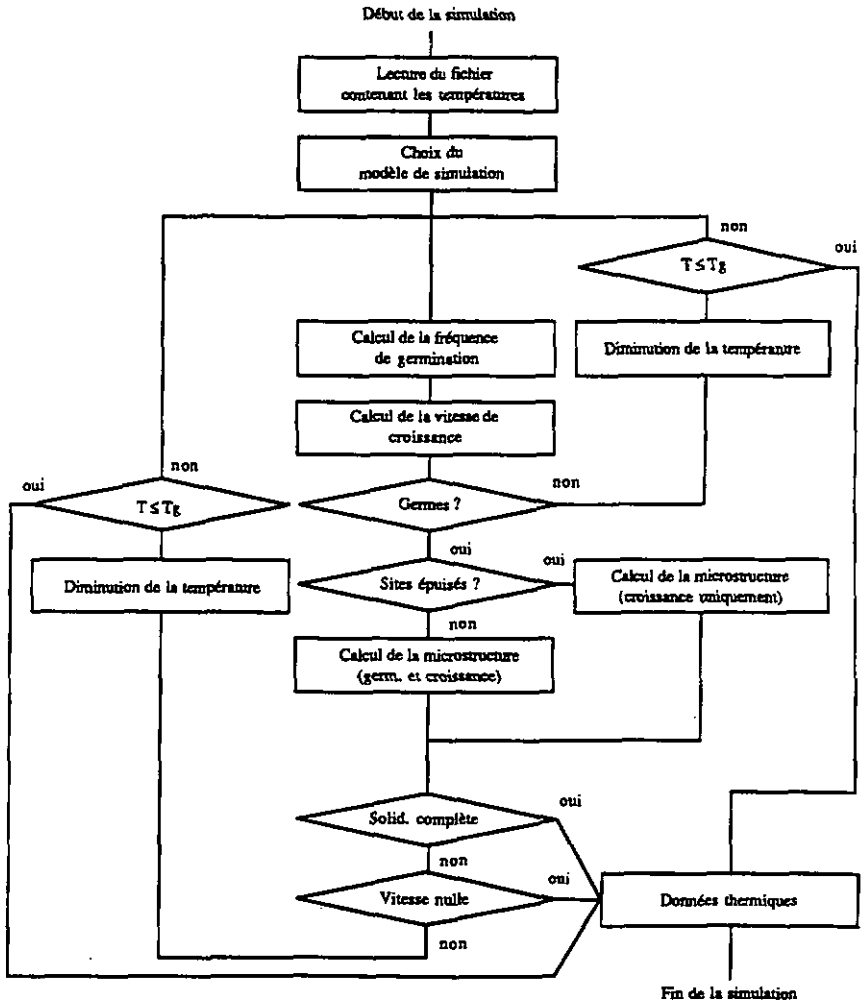


Figure 5.4: Organigramme du programme calculant la microstructure.

Le principe général de ce programme peut être décrit de la manière suivante:

- Lecture du fichier contenant le profil de température calculé par le programme thermique et choix du modèle de germination.

- Calcul de la microstructure (distribution de la taille de grains) et de la fraction solidifiée.
- Calcul des données employées par le programme thermique (chaleur latente).

Le coeur du programme est le calcul de la microstructure. Ce dernier s'effectue grâce à une boucle ayant l'ossature que voici :

- Calcul de la fréquence de germination et de la vitesse de croissance à la température considérée.
- Test regardant si la fréquence de germination est suffisante pour former des germes. Dans le cas négatif, le programme diminue la température et commence une nouvelle boucle. Dans le cas positif, le calcul de la microstructure débute.
- Test regardant si le nombre de sites de germination est épuisé ou non. Dans l'affirmatif, le calcul de microstructure considère uniquement la croissance. Dans le négatif, le calcul prend en compte la germination et la croissance. Dans le cas d'une germination homogène, ce test est supprimé.
- Calcul de la fraction solidifiée.
- Série de tests permettant de sortir de la boucle si la solidification est complète. C'est le cas si une des conditions suivantes est remplie:
 - La fraction solidifiée dépasse une valeur critique.
 - La vitesse de croissance est négligeable ($V_{\text{crois}} \leq 1 \cdot 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$).
 - La température est inférieure à la température de transition vitreuse.
- Dans le cas où ces tests sont négatifs, le programme diminue la température et commence une nouvelle boucle.

Le calcul de la fraction solidifiée s'effectue de la manière suivante:

- Le programme calcule le nombre et la taille des germes critiques, ainsi que la vitesse de croissance des cristaux pour une température donnée. La vitesse de croissance des cristaux permet de connaître l'augmentation de taille de ces derniers lors d'une boucle de température. Grâce au nombre de grains et à leur taille respective, le volume solidifié unitaire étendu est calculé en utilisant la relation suivante:

$$V_{\text{Étendu}}^{\text{Unitaire}} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(N_i \frac{4\pi}{3} r_i^3 \right)}{V_{\text{tot}}} \quad (5.15)$$

avec	n	le nombre de classe de grains.
	N_i	le nombre de grains contenu dans la classe i .
	r_i	le rayon des grains de la classe i .
	V_{tot}	le volume total.

- Le volume calculé grâce à la formule 5.15 est le volume unitaire étendu et il est exact uniquement au début de la solidification. En effet, cette approche néglige totalement la rencontre des grains. Afin de tenir compte de cet effet, nous avons employé le démarche d'Avrami [25, 26] décrite dans la section 2.3.3. Nous avons arrêté le calcul de microstructure quand le volume unitaire réel $V_{\text{Réal}}^{\text{Unitaire}}$ (c.f. équation 2.18) atteint 63%. Cette valeur correspond à la fraction volumique expérimentale des grains ferritiques de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de $10^5 - 10^6 \text{ Ks}^{-1}$. La distribution de la taille de grains calculée par la boucle de calcul où la fraction solidifiée atteint sa valeur imposée est la distribution simulée de la taille de grains.

Cette distribution est finalement tronquée par le programme pour ne tenir compte que des classes de grains occupant une fraction volumique supérieure ou égale à 0,1% à la fraction volumique totale. En effet, il n'est pas possible, statistiquement parlant, d'observer expérimentalement des classes de grains occupant un volume inférieur à ce pourcentage du volume total. La figure 5.5 présente l'évolution de la fraction solidifiée en fonction de la température pour deux types de germination (homogène et hétérogène).

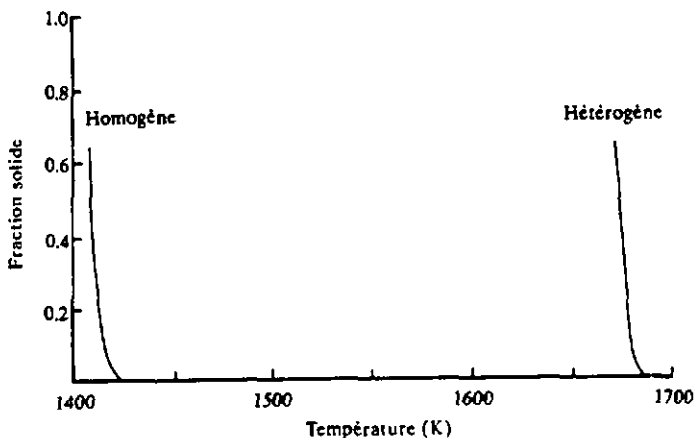


Figure 5.5: Fraction solidifiée en fonction de la température dans un cas d'une germination homogène ($N_{\text{atome}} = 8 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$) et d'une germination hétérogène ($N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ et $\phi = 20^\circ$).

Une fois le calcul de microstructure effectué, le programme se termine en créant le fichier contenant les données utilisées lors du refroidissement par le programme thermique pour connaître la distribution de température. Durant la solidification, ces valeurs sont calculées en fonction de la fraction solidifiée. Le dégagement de chaleur latente est traité de manière identique qu'au cours du chauffage, c'est-à-dire qu'elle est transformée en chaleur spécifique dans l'intervalle de solidification.

Dans cette simulation, les bornes des classes de grains obtenues de la distribution dépendent uniquement de l'incrément de température de la boucle de calcul. Dans le cas d'une germination hétérogène efficace ($\phi = 20^\circ$) où la résolution doit être bonne, des valeurs typiques sont les suivantes:

- Incrément de température = 0,4 K.
- Largeur d'une classe = 10 nm.

Afin de pouvoir comparer la distribution simulée avec une distribution expérimentale, but final de la simulation, il faut que les bornes des classes de ces deux distributions soient identiques. Pour ce faire, la distribution simulée est intégrée graphiquement afin d'obtenir la courbe cumulative de cette distribution; cette courbe cumulative est ensuite dérivée

manuellement de telle manière à obtenir une distribution simulée ayant les mêmes bornes que la distribution expérimentale.

La principale limitation de ce programme de simulation de microstructure provient du fait que, dans le cas où le nombre de sites de germination est identique au nombre de grains (chaque site germine), la relation (2.15) calculant la fréquence de germination hétérogène ne tient pas compte de la diminution du nombre de sites efficaces, dû à la consommation de ces derniers lors de la germination. Nous avons, dans ce cas, corrigé la distribution simulée de la taille de grains en pondérant le nombre $N_i^{\text{Non cor}}$ de grains dans la classe i de la manière suivante:

$$N_i^{\text{Corrigé}} = \left(\frac{N_{\text{tot}} - N_{\text{germi}}}{N_{\text{tot}}} \right) N_i^{\text{Non cor}} \quad (5.16)$$

- avec
- $N_i^{\text{Corrigé}}$ le nombre de grains dans la classe i en tenant compte de la consommation des sites de germination.
 - $N_i^{\text{Non cor}}$ le nombre de grains dans la classe i en ne tenant pas compte de la consommation des sites de germination.
 - N_{tot} le nombre total de grains.
 - N_{germi} le nombre de grains ayant une taille plus grande que ceux de la classe i .

Etant de taille supérieure, les grains N_{germi} sont les grains ayant germés avant ceux de la classe i et donc ayant consommé une partie des sites. La figure 5.6 montre l'effet de cette correction dans le cas où le nombre de grains est identique au nombre de sites.

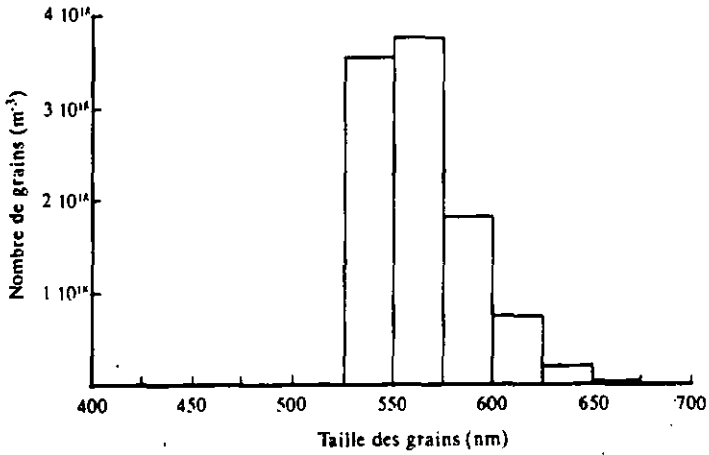


Figure 5.6a: Distribution de la taille de grains sans correction dans le cas d'une germination hétérogène ($N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ et $\phi = 20^\circ$).

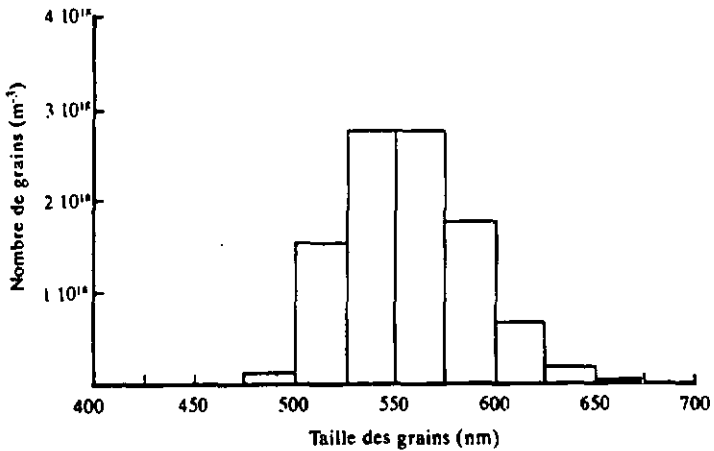


Figure 5.6b: Simulation identique à celle de la figure 5.6a, mais corrigée.

§ 5.4 COUPLAGE DES DEUX PROGRAMMES

Nous avons développé aux paragraphes 5.2 et 5.3 deux programmes travaillant à deux niveaux de simulations différents. A un niveau macroscopique, la simulation thermique nous renseigne sur la distribution de température; à un niveau microscopique, nous avons le programme calculant la distribution de la taille de grains. Pour obtenir une simulation de la microstructure obtenue lors d'un traitement de surface par laser, il est indispensable de coupler ces deux programmes. En appliquant le programme de microstructure à un volume unitaire dont l'évolution de température est contrôlée par la simulation thermique, deux approches sont possibles pour le couplage des programmes (Thévoz [64]):

- Une approche intégrée où le programme de microstructure est un sous-programme du programme thermique permettant d'obtenir pour chaque température les caractéristiques thermiques de l'alliage (conductivité, chaleur spécifique et chaleur latente). Ces variables sont ensuite utilisées par le programme thermique pour calculer la prochaine température.
- Une approche séparée où les deux programmes forment une boucle itérative. Cette boucle est exécutée jusqu'au moment où les résultats des deux simulations sont indépendantes du nombre de boucles effectuées, ce qui signifie que le couplage entre les deux programmes est obtenu.

Nous avons choisit l'approche séparée en raison de sa simplicité, malgré qu'elle présente le gros désavantage de nécessiter un temps de calcul nettement plus important que l'approche intégrée.

La figure 5.7 présente schématiquement la démarche utilisée pour le couplage de ces deux programmes. La simulation débute par un calcul thermique permettant d'obtenir un premier profil thermique correspondant aux conditions expérimentales observées. Le profil thermique calculé n'est qu'une approximation, car il ne tient pas compte du dégagement de la chaleur latente lors de la solidification. Ce profil est utilisé par le programme de microstructure pour déterminer le premier domaine de solidification correspondant à ce profil thermique, permettant ainsi de connaître les températures où la chaleur latente est dégagée, ainsi que la variation des données thermiques. Ces premières données thermiques sont ensuite employées par le programme thermique pour calculer le deuxième profil thermique. Ce deuxième profil est plus précis que le premier, car il tient compte de la variation des données thermiques lors de la solidification. Ce deuxième profil est utilisé pour calculer le deuxième domaine de solidification. Le couplage de ces deux programmes s'effectue donc par un emploi itératif de ces deux programmes; ce couplage est obtenu quand les résultats sont indépendants du nombre de boucles.

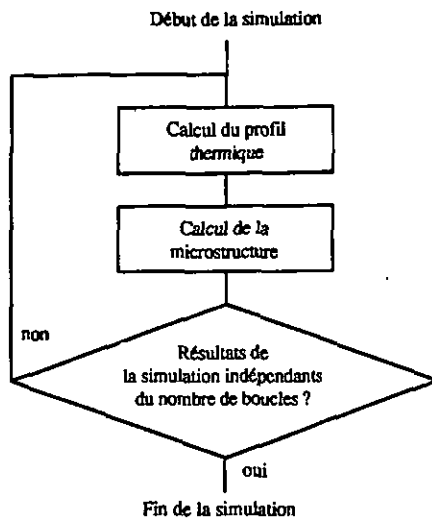


Figure 5.7: Organigramme présentant le couplage entre les deux programmes.

La figure 5.8 montre l'évolution de la température de fin de solidification en fonction du nombre de boucle dans le cas d'une simulation ayant les caractéristiques suivantes:

Profondeur fondue = 50 μm .

Temps d'interaction = 5 ms.

Nombre de sites de germination = $1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

Angle de mouillabilité = 20° .

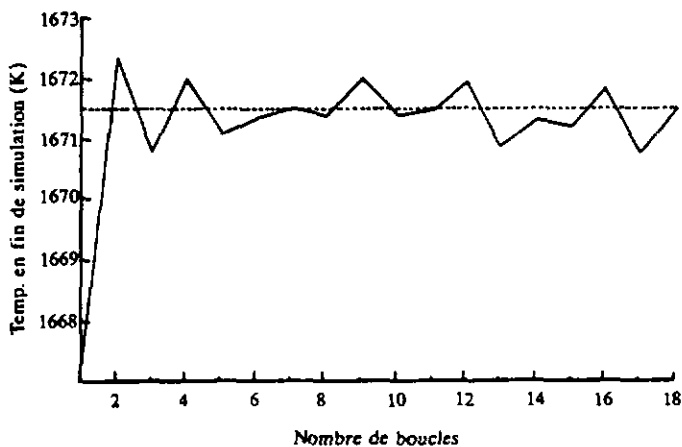


Figure 5.8: Influence du nombre de boucles sur la température à laquelle la solidification est complète.

Nous remarquons que, à l'exception du résultat de la première boucle où la température de fin de solidification est légèrement inférieure aux autres, les températures simulées sont quasiment constantes dès la deuxième boucle. En effet, dès cette boucle, l'écart maximum entre les températures obtenues est de 1,5 K. Nous avons ajouté sur la figure 5.8 la moyenne des températures obtenues pour les boucles 2 à 18. En raison de la rapide stabilisation des valeurs obtenues, nous avons arrêté la simulation à la fin de la cinquième boucle.

§ 5.5 RESULTATS DE LA SIMULATION

Cette section présente les distributions obtenues grâce à la simulation en variant les conditions de germination et en gardant les conditions thermiques constantes. Comme nous l'avons déjà dit, nous avons appliqué cette simulation à la solidification équiaxe de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) lors d'un traitement laser. Le flux de chaleur absorbé q_1 par le métal est choisit de telle manière à obtenir une profondeur fondue de $50\ \mu\text{m}$ pour un temps d'interaction de 10 ms, ce qui correspond à la distribution expérimentale utilisée pour être comparée à la distribution simulée.

Selon Köster et Blanke [65], la forme de la distribution de la taille des grains révèle les conditions de germination. Les trois cas possibles sont les suivants:

- Germination homogène caractérisée par une distribution de taille de grains relativement uniforme.
- Germination hétérogène sur un nombre limité de sites donnant une distribution caractérisée de la manière suivante:
 - L'ensemble des grains est plus grand qu'une taille donnée.
 - La classe ayant le nombre le plus important de grains a la plus grande taille.
- Germination simultanée de tous les sites de germination donnant une distribution monodispersée.

La figure 5.9 montre schématiquement ces trois types de distribution.

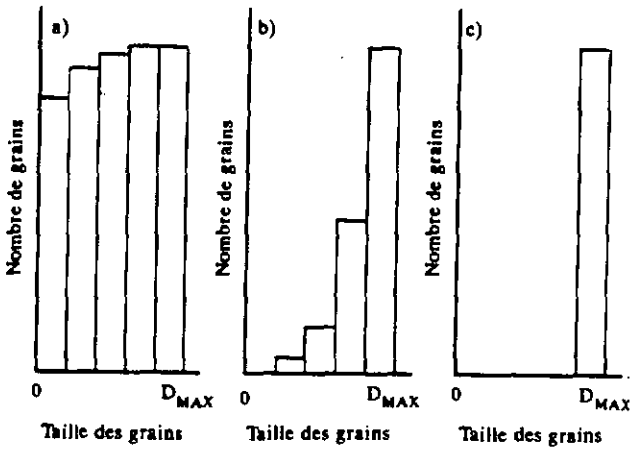


Figure 5.9: Distribution de taille de grains selon le type de germination (selon Köster et Blanke [65]) dans un processus isotherme.

- a) Germination homogène.
- b) Germination hétérogène.
- c) Germination sur un nombre limité de sites.

Ces distributions sont des distributions idéales, car elles ont été déterminées pour un processus isotherme (fréquence de germination I et vitesse de croissance V_{crois} constantes), ce qui n'est pas le cas d'une solidification.

La figure 5.10a présente la distribution de la taille de grains obtenue en supposant une germination homogène. Les figures 5.10b à 5.10f présentent les distributions de grains obtenues en variant les conditions de germination hétérogène.

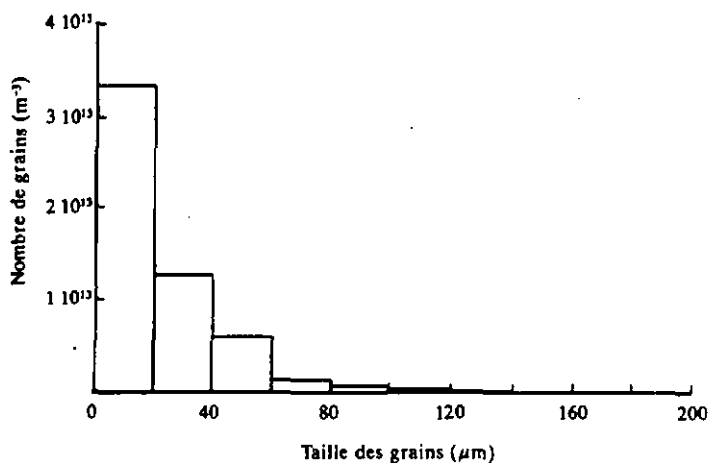


Figure 5.10a: Distribution de taille de grains simulée dans le cas d'une germination homogène.

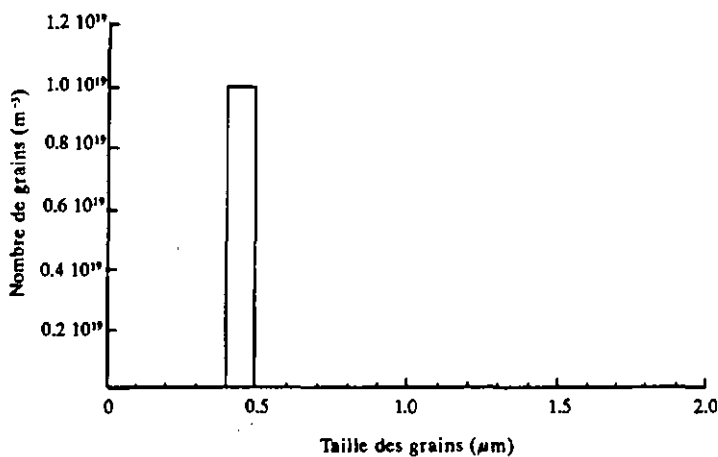


Figure 5.10b: Distribution de taille de grains simulée dans le cas d'une germination hétérogène ($\phi = 10^\circ$, $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

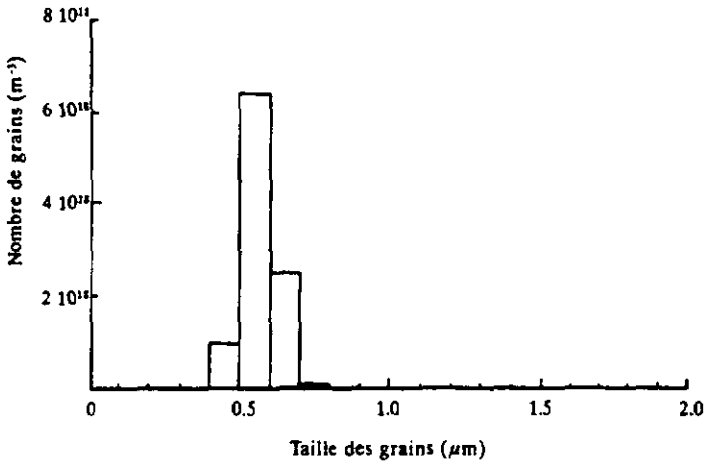


Figure 5.10c: Distribution de taille de grains simulée dans le cas d'une germination hétérogène ($\phi = 20^\circ$, $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

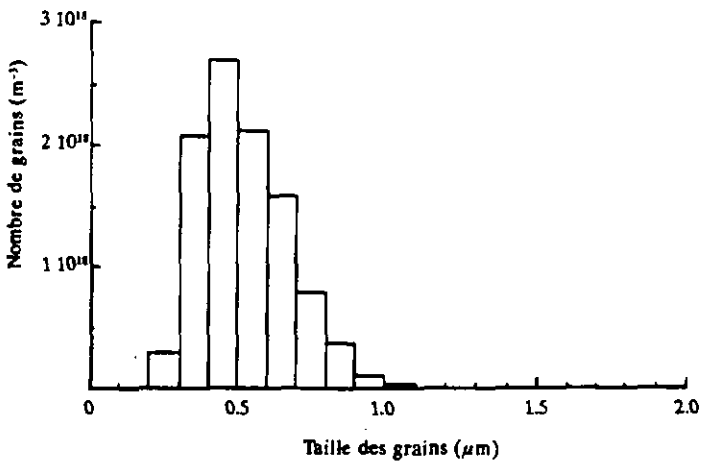


Figure 5.10d: Distribution de taille de grains simulée dans le cas d'une germination hétérogène ($\phi = 25^\circ$, $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

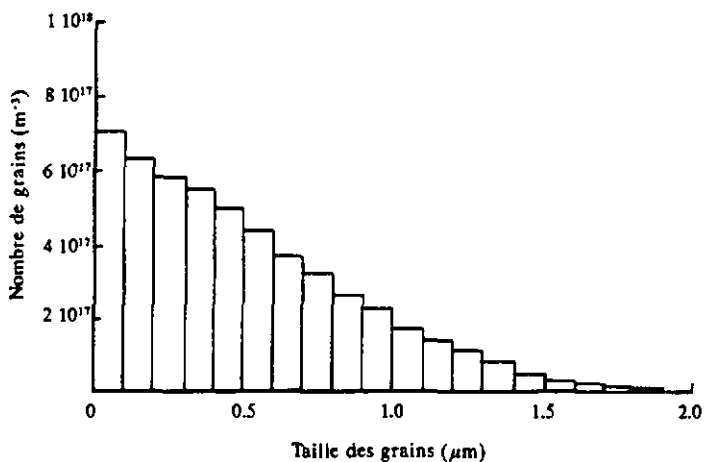


Figure 5.10e: Distribution de taille de grains simulée dans le cas d'une germination hétérogène ($\phi = 30^\circ$, $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

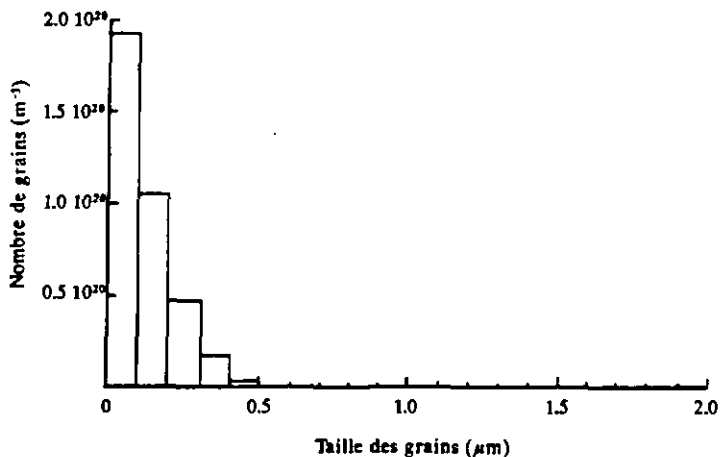


Figure 5.10f: Distribution de taille de grains simulée dans le cas d'une germination hétérogène ($\phi = 25^\circ$, $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$).

Le tableau 5.2 donne des valeurs caractéristiques de ces distributions.

Germination	Figure	Nombre de grains	Température début solidification	Température fin solidification
Homogène	5.10a	$5,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$	1490 K	1433 K
Hétérogène $\phi = 10^\circ$ $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	5.10b	$1,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	1716 K	1681 K
Hétérogène $\phi = 20^\circ$ $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	5.10c	$1,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	1704 K	1673 K
Hétérogène $\phi = 25^\circ$ $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	5.10d	$1,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	1696 K	1663 K
Hétérogène $\phi = 30^\circ$ $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	5.10e	$5,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$	1686 K	1648 K
Hétérogène $\phi = 25^\circ$ $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$	5.10f	$3,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$	1697 K	1670 K

Tableau 5.2: Valeurs caractéristiques des distributions simulées

Les principales caractéristiques de ces distributions sont les suivantes. Dans le cas de la germination homogène, nous avons:

- La figure 5.10a montre une distribution de taille de grains obtenue grâce à une germination homogène. La modification de la forme de cette distribution par rapport à la distribution homogène de Köster et Blanke (figure 5.9a) provient de la forte augmentation de la fréquence de germination l lors de la solidification. En effet, comme le montre la figure 5.2, la valeur de la fréquence de germination est extrêmement sensible aux variations de température. Cette distribution est également caractérisée par un faible nombre de grains ($5,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$). Ce faible nombre de grains s'explique en raison de la vitesse élevée de croissance des cristaux dans le domaine de température où la germination homogène est efficace. En effet, en dessus de 1490 K (température à laquelle la germination homogène

début), le modèle de croissance des cristaux prédit une vitesse de croissance supérieure à $0,15 \text{ ms}^{-1}$. En raison de cette vitesse élevée de croissance, la distribution de grains est caractérisée par un faible nombre de grains ayant une taille élevée.

Dans le cas des germinations hétérogènes, nous avons :

- Cinq distributions de taille de grains ayant eu une germination hétérogène sont présentées aux figures 5.10b à 5.10f.
- Les quatre premières distributions hétérogènes (5.10b à 5.10e) montrent l'influence de l'angle de mouillabilité ϕ sur les distributions en gardant le nombre de sites N_{site} fixe. En imposant une très bonne mouillabilité au système ($\phi = 10^\circ$), la distribution est monodispersée, ce qui signifie que tous les sites de germination sont activés simultanément et qu'ils sont totalement épuisés lors de la solidification. Dans le cas où la mouillabilité est moins bonne ($\phi = 30^\circ$), on trouve une distribution similaire à celle obtenue lors d'une germination homogène. En effet, bien que la germination soit hétérogène, la mouillabilité n'est pas suffisante pour activer tous les sites de germination lors de la solidification et on a, comme dans le cas homogène, une germination continue lors de la solidification. Le nombre de grains ($5,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$) étant inférieur au nombre de sites ($1,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$) confirme ce type de germination. Les distributions obtenues en imposant des angles de mouillabilité intermédiaires (20° et 25°) sont caractéristiques d'une germination hétérogène où la mouillabilité est suffisante pour activer tous les sites de germination. En effet, ces distributions ne possèdent pas de classes de très petites tailles, signe que tous les sites de germination sont utilisés lors de la solidification. Comme dans le cas de la germination homogène, la forme de ces deux distributions (figures 5.10c et 5.10d) ne correspond à la forme prévue par le modèle de Köster et Blanke pour une germination hétérogène (figure 5.9b). Cette différence de forme s'explique également par la forte augmentation de la fréquence de germination I lors de la solidification. En raison de l'efficacité de la germination, les grains sont formés à une faible surfusion où leur vitesse de croissance V_{crois} est faible (figure 5.3) et ces distributions sont caractérisées par un nombre élevé de grains ($5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$) ayant une taille inférieure à $2 \mu\text{m}$.
- Les figures 5.10d et 5.10f montrent l'influence d'une augmentation de deux ordres de grandeur du nombre de sites N_{site} en gardant l'angle de mouillabilité fixe ($\phi \approx 25^\circ$). En augmentant le nombre de sites de $1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ à $1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, la distribution de taille de grain se modifie pour passer d'une distribution hétérogène où tous les sites sont utilisés lors de la solidification à une distribution du type homogène. Dans ce cas, le nombre de sites de germination est trop élevé pour les

épuiser lors de la solidification et on obtient une distribution caractéristique d'une germination continue lors de la solidification. En raison de l'augmentation de la fréquence de germination, le nombre de grains est également plus élevé ($3,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$), ce qui impose des grains ayant une taille inférieure à 500 nm.

Contrairement aux dires de Köster et Blanke [65], l'étude de ces distributions de taille de grains montre qu'il n'est pas possible de déterminer les mécanismes de germination (homogène ou hétérogène) en se basant uniquement sur la forme de ces distributions. En effet, une germination hétérogène (figures 5.10e et 5.10f, par exemple) peut donner une distribution de taille de grains ayant exactement la même forme que celle obtenue grâce à une germination homogène (figure 5.10a). Par contre, ces distributions permettent de savoir si la germination est continue au cours de la solidification ou non. Dans le cas positif (germination continue), les distributions ont leur première classe, celle contenant les plus petits grains, comme classe modale (figures 5.10a, 5.10e et 5.10f). Dans le cas contraire (nombre de sites de germination épuisés lors de la solidification), l'ensemble des grains est plus grand qu'une taille donnée (figure 5.10b, 5.10c et 5.10d).

Le tableau donne la température de début et de fin de solidification pour les différents modèles de germination. Dans le cas des germinations hétérogènes, la surfusion atteinte par le système à la fin de la solidification est faible ($\Delta T \leq 72 \text{ K}$). Cela signifie que l'intervalle de solidification est très proche du liquidus de l'alliage, malgré le fait que la vitesse de refroidissement \dot{T} est élevée ($\dot{T} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ K s}^{-1}$). Dans le cas de la germination homogène, la surfusion atteinte par le système en fin de solidification est beaucoup plus élevée ($\Delta T \approx 285 \text{ K}$ au maximum) que dans le cas hétérogène. Cependant, cette surfusion est nettement trop faible pour atteindre la température de transition vitreuse T_g ($T_g = 780 \text{ K}$). Cela signifie, en se basant sur cette simulation, que l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) ne peut pas être amorphisé lors d'un traitement de surface par laser en imposant une profondeur de fusion de 50 μm et un temps d'interaction de 10 ms.

Les figures 5.10a à 5.10f donnent des exemples de simulations de distribution de taille de grains et elles montrent l'une des utilités d'une simulation. La simulation permet de connaître très rapidement l'influence d'un paramètre (au niveau thermique ou au niveau de la solidification) sur la distribution de la taille de grains et aide ainsi à comprendre les mécanismes contrôlant la solidification d'une microstructure équiaxe.

En conclusion, il n'est pas possible, en restant au stade de la simulation, de répondre ici à la question posée au début de ce chapitre, à savoir si les modèles de germination et de croissance existants sont suffisants pour expliquer la formation d'une microstructure équiaxe lors d'une solidification rapide. En effet, une simulation donne toujours un résultat et c'est seulement lors de la comparaison entre la distribution simulée et la distribution expérimentale que l'on peut savoir si le résultat obtenu par la simulation est réaliste ou non.

§ 5.6 COMPARAISON ENTRE LES DISTRIBUTIONS EXPERIMENTALES ET SIMULEES

Dans la section 4.2.2, nous avons présenté (c.f. figure 4.8) la distribution expérimentale tridimensionnelle de la taille de grains d'un alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) solidifié grâce au laser LASAG en utilisant un temps d'interaction de 10 ms. Cette distribution est rappelée, ainsi que la distribution simulée présentée dans la figure 5.10d, afin de pouvoir les comparer.

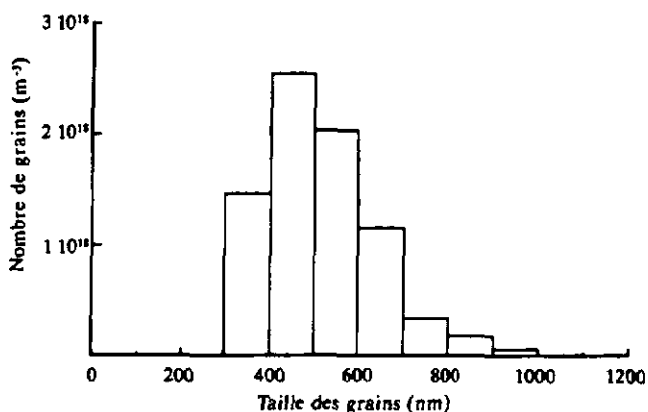


Figure 5.11a: Distribution expérimentale de la taille de grains d'un alliage A solidifié par le laser LASAG (profondeur fondue 50 μm , temps d'interaction 10 ms)

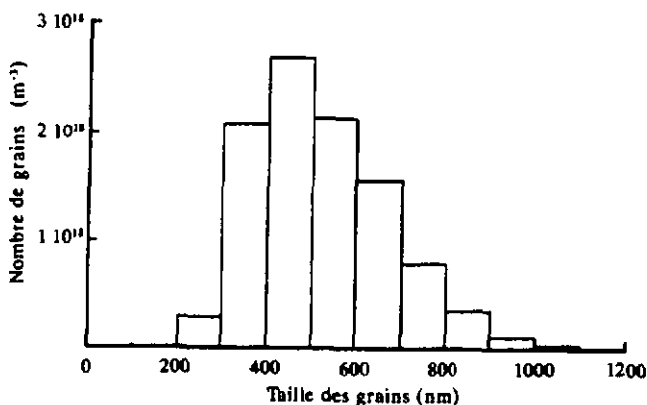


Figure 5.11b: Distribution simulée de la taille de grains d'un alliage A soumis aux mêmes conditions de solidification. Les paramètres utilisés pour la germination sont les suivants: $N_{\text{site}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, $\phi = 25^\circ$.

La comparaison entre ces deux distributions permet de répondre à la première question posée au début de ce chapitre. En effet, comme l'accord entre ces deux distributions est excellent, nous pouvons dire que les modèles de germination et de croissance utilisés dans ce travail permettent de simuler la formation d'une microstructure équiaxe lors d'une solidification rapide, bien que le modèle de croissance utilisé n'ait pas été développé pour ce type de croissance (croissance dans un gradient thermique G_{th} négatif), mais pour une croissance dans un gradient G_{th} positif. La simulation devient, dans ce cas, un outil très utile, car elle permet d'estimer des valeurs caractéristiques du processus de la solidification qui ne sont pas accessibles expérimentalement. Nous pouvons notamment connaître la surfusion nécessaire pour que la germination commence, le nombre de sites de germination utilisés. Nous allons regarder quelques-unes de ses caractéristiques dans les paragraphes ci-dessous:

- En se basant sur la discussion de la section 5.5, nous pouvons dire que la germination hétérogène de cet alliage A est suffisamment efficace pour activer tous les sites de germination avant la fin de la solidification.
- Comme tous les sites de germination sont utilisés, le nombre de grains de l'alliage A est donc contrôlé uniquement par le nombre de sites de germination disponibles dans le bain liquide.
- La simulation se déroule donc en deux étapes:
 - Au début, la germination des grains ferritiques et leur croissance se déroulent simultanément.
 - Une fois le nombre de sites de germination épuisé, la solidification est contrôlée uniquement par la croissance des grains.
- En se basant sur les données thermiques de la simulation, nous pouvons connaître les surfusions du système lors de la solidification. Les valeurs calculées sont les suivantes:
 - Température du liquidus: 1720 K.
 - Température du début de la germination: 1696 K.
 - Température de la fin de la germination: 1668 K.
 - Température de la fin de la solidification: 1663 K.
- La simulation permet de connaître l'angle de mouillabilité ϕ contrôlant la germination hétérogène ($\phi = 25^\circ$).

Cet angle de mouillabilité est un paramètre important de la germination hétérogène; il est indispensable de le connaître afin de pouvoir quantifier le processus de la solidification.

La simulation est très utile dans ce cas, car il est extrêmement difficile, voire impossible de déterminer cet angle ϕ expérimentalement.

Comme nous l'avons déjà dit, la simulation permet également de se rendre compte de l'influence des paramètres contrôlant la solidification. Par exemple, en gardant tous les paramètres constants, mais en variant l'angle de mouillabilité ϕ , la simulation donne les résultats suivants:

- Pour un angle ϕ de 0° , la germination est instantanée et elle débute dès que la température de l'alliage est inférieure à la température du liquidus.
- Pour un angle ϕ de 120° , la surfusion doit atteindre 250 K pour que la germination puisse commencer.

Cet exemple montre, grâce à la simulation, que le contrôle de l'angle de mouillabilité ϕ est absolument indispensable si on désire maîtriser le mode la solidification.

En conclusion de ce chapitre consacré à la simulation d'une solidification rapide d'une microstructure équiaxe lors d'une fusion laser, la simulation a montré qu'elle est un outil permettant de mieux comprendre les mécanismes contrôlant la solidification d'une telle microstructure. En effet, malgré toutes approximations faites lors de l'élaboration du modèle de solidification (distribution monodimensionnelle de la chaleur, négligence des effets de convection, incertitude sur le calcul de certaines variables [diffusivité, énergie de surface, absorptivité,...], emploi d'un modèle de croissance développé pour un autre type de croissance,...), ce modèle est capable de simuler la distribution de la taille de grains équiaxes d'un alliage solidifié lors d'un traitement laser. Nous pouvons de ce fait employer cette simulation de solidification pour estimer des paramètres importants du processus de solidification (surfusion, angle de mouillabilité, température du bain liquide,...) qui ne sont pas accessibles expérimentalement. Nous allons utiliser ces paramètres donnés par ce modèle pour étayer les argument employés pour expliquer les deux types de microstructures observées dans le cadre de ce travail.

CHAPITRE 6

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

§ 6.1 INTRODUCTION

Avant de discuter et d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail, il est utile de les présenter synthétiquement afin d'en avoir une vision globale. Cette vision est donnée par le tableau 6.1.

Composition indicative	Mode de solidification	Microstructure	Taille
$Fe_{79}Cr_{19}Mo_1Ti_1$	Laser LASAG continu	Colonnaire dendritique	$\approx 20 \mu m$
$Fe_{(77.5x)}Cr_{(19-x)}Mo_{(3+6x)}Ti_1$ avec $0 \leq x \leq 2$	Laser LASAG continu	Colonnaire	$\approx 5 \mu m$
$Fe_{(71.3x)}Cr_{(18-x)}Mo_{(6+2x)}B_{(5+2x)}$ avec $0 \leq x \leq 2$	Laser	Equiaxe sphérique Equiaxe dendritique	200 - 2000 nm
$Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$	"Melt-spinning"	Microstructure doublement équiaxe	120 nm et $10 \mu m$
$Fe_{64}Cr_{12}Ni_{12}Mo_6B_6$	Laser LASAG continu	Colonnaire dendritique	$\approx 5 \mu m$
$Fe_{98}(TiB_2)_2$ $Fe_{93}(ZrB_2)_2B_5$	Laser LASAG continu	Colonnaire dendritique	$\approx 2 \mu m$
$Fe_{93}(TiB_2)_2B_5$	Laser LASAG continu	Equiaxe sphérique	$\approx 500 \text{ nm}$
$(Fe_{65}Al_{35})_{93}(TiB_2)_2B_5$ $(Fe_{65}Al_{35})_{93}(ZrB_2)_2B_5$	Laser LASAG continu	Equiaxe dendritique	$\approx 1,5 \mu m$

Tableau 6.1: Vue globale des résultats.

Ce tableau récapitulatif des résultats expérimentaux montre que les microstructures de solidification observées dans ce travail sont soit équiaxes ou colonnaires. Nous allons principalement rechercher dans cette discussion quels sont les paramètres qui permettent de contrôler le mode de solidification en se basant essentiellement sur la solidification par laser.

- Microstructure colonnaire:

Lors d'un traitement laser, ce mode de solidification est le mode le plus courant. Dans ce cas, la solidification est contrôlée uniquement par la croissance des colonnes ou des dendrites en raison de la présence de l'interface fondu / non-fondu permettant une croissance sans germination. Les microstructures colonnaires croissent anti-parallèlement au flux de chaleur et comme leur vitesse de croissance est imposée par l'évolution du champ thermique, il est possible de contrôler leur vitesse de croissance V_{crois} en variant la vitesse de balayage du laser V_{laser} (Boettinger et al. [66]) selon la relation suivante:

$$V_{\text{crois}} = V_{\text{laser}} \cdot \cos \Theta \quad (6.1)$$

avec Θ l'angle entre le déplacement du laser et la direction locale de croissance.

Cette relation est largement utilisée dans le domaine de la solidification rapide par laser, car elle permet de connaître précisément la vitesse de croissance des colonnes ou des dendrites se formant lors d'une telle solidification. Les deux figures 4.13 présentent un exemple typique de ce mode de solidification.

- Microstructure équiaxe:

Ce type de solidification est rare dans le cas des traitements de surface par laser. Dans ce cas, la solidification est non seulement contrôlée par la croissance, mais surtout par la germination des grains équiaxes. Cette germination devant avoir lieu avant la croissance des microstructures colonnaires pouvant croître à l'interface fondu / non-fondu, elle doit être extrêmement efficace. Un exemple d'une telle microstructure équiaxe est donnée par Kou et Le [67] dans le cas d'alliages d'aluminium fondu superficiellement par un procédé "GTA" (Gas Tungsten Arc). Dans notre travail, les alliages A, B et C, l'alliage $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ ainsi que les alliages $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ et $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$ possèdent une microstructure équiaxe par rapport aux cristaux se trouvant à l'interface fondu / non-fondu.

Ces deux modes de solidification sont toujours en compétition. La microstructure solidifiée sera toujours colonnaire, à moins qu'il soit possible de provoquer une germination suffisamment efficace afin de supprimer ce type de croissance et d'obtenir ainsi une microstructure composée de grains équiaxes. Cette germination sera vraisemblablement hétérogène, bien que nous ne puissions pas exclure a priori une germination homogène. En effet, comme la température de germination des grains équiaxes doit être suffisamment proche de la température du liquidus afin que la

microstructure équiaxe puisse se développer avant la croissance de la microstructure colonnaire, une germination homogène de ces grains équiaxes n'est pas impossible, mais hautement improbable. Un exemple de cette compétition peut être vu sur les figures 4.4b présentant deux fusions laser perpendiculaires effectuées sur l'alliage A. La coupe parallèle (1^{ière} fusion laser) montre une très légère croissance colonnaire sur 2 à 3 microns (c.f. flèche) au début de la solidification, cette croissance étant ensuite annihilée par la germination et la croissance des grains équiaxes se trouvant dans le bain liquide.

Les conditions nécessaires pour obtenir une microstructure équiaxe lors d'un traitement de surface par laser sont donc les suivantes:

- Vitesse de croissance des cristaux colonnaires suffisamment lente afin d'obtenir un bain liquide en surfusion permettant la germination hétérogène des cristaux équiaxes.
- Présence d'inoculants dans le bain en surfusion pouvant servir de catalyseur à la germination.
- Grande efficacité des inoculants permettant une germination hétérogène à une faible surfusion.

Les trois conditions ne sont pas fondamentalement nouvelles. En effet, Cibula [68] en discutant en 1949 les conditions nécessaires pour obtenir un lingot d'aluminium coulé ayant des grains (équiaxes) fins donne des conditions très similaires aux conditions posées ci-dessus.

Nous allons détailler dans cette discussion ces trois conditions décrites ci-dessus. Nous allons également regarder l'influence du procédé de solidification (laser / "melt-spinning"), la forme des microstructures équiaxes ainsi que l'influence du cycle thermique.

§ 6.2 INFLUENCE DE LA VITESSE DE CROISSANCE DES CRISTAUX COLONNAIRES

Afin de connaître l'influence des éléments d'alliage utilisés dans le cadre de ce travail (bore, carbone, chrome, molybdène, nickel et titane) sur la surfusion nécessaire pour la croissance à une vitesse donnée des dendrites colonnaires dans un alliage ferreux lors d'un traitement laser (gradient thermique positif), nous avons employé le modèle de croissance dendritique à haute vitesse développé par Kurz et al. [24] présenté dans la section 2.3.2. Les paramètres utilisés pour estimer cette surfusion sont présentés dans le tableau 6.2.

	B	C	Cr	Mo	Ni	Ti
Concentration atomique c_0 [% at.]	5	5	5	5	5	5
Gradient thermique G_{th} [Km^{-1}]	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
Epaisseur caractéristique de l'interface cristal - liquide a_A [nm]	1	1	1	1	1	1
Pente du liquidus m_{liq} [$K(\% \text{ at.})^{-1}$]	- 22,6	- 17,8	- 1,1	- 5,8	- 6,3	- 15,6
Coefficient de partage K [/]	0,001	0,17	0,95	0,9	0,74	0,63
Coefficient de Gibbs-Thomson Γ [Km]	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Energie de diffusion dans le fer liquide Q_{dif} [kJmol]	57,6	57,6	96,6	60,7	79,0	48,1
Facteur pré-exponentiel de diffusion dans le fer liquide A_{dif} [$m^2 \cdot s^{-1}$]	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$

Tableau 6.2: Paramètres employés pour estimer la surfusion nécessaire pour la croissance de dendrites colonnaires en utilisant le modèle de Kurz et al.

Les références de ces valeurs sont les suivantes:

- Gradient thermique G_{th} : Simulation thermique.
- Epaisseur caractéristique de l'interface cristal-liquide a_A : Aziz [11].
- Pente du liquidus m_{liq} (indépendante de la température): Massalski [60].

- Coefficient de partage (à basse vitesse) K : Voroshnin et al. pour le B [12], Massalski [60] pour les autres éléments.
- Coefficient de Gibbs-Thomson Γ : Kurz [21].
- Energie de diffusion dans le fer liquide Q_{dif} : Ershov [63].
- Facteur pré-exponentiel de diffusion dans le fer liquide A_{dif} : Ershov [63].

Comme nous l'avons déjà dit dans la section 5.3.2, les coefficients permettant de calculer la diffusivité du bore et du carbone dans le fer liquide sont identiques, car il n'existe pas, à notre connaissance, des données expérimentales de la diffusivité du bore dans du fer liquide.

Le tableau 6.3 donne pour une vitesse V_{crois} de croissance de 1 mms^{-1} , vitesse typique obtenue au début de la solidification lors de l'utilisation du laser LASAG en mode continu, les surfusions du système lors de la croissance des dendrites colonnaires dans le cas d'alliages ferreux ayant une concentration en soluté de 5% atomique.

B	C	Cr	Mo	Ni	Ti
116 K	106 K	8 K	31 K	38 K	83 K

Tableau 6.3: Surfusion nécessaire pour la croissance de dendrites colonnaires ($V_{\text{crois}} = 1 \text{ mms}^{-1}$) pour des alliages ferreux ayant une concentration en soluté de 5% atomique.

Ce tableau montre que les éléments d'alliages les plus efficaces pour obtenir un bain liquide surfroidit sont dans l'ordre décroissant le bore, le carbone, le titane, le nickel, le molybdène et dernièrement le chrome. En comparant le tableau 6.2 avec le tableau 6.3, nous observons que c'est le coefficient de partage d'équilibre K qui est le principal paramètre contrôlant la surfusion nécessaire pour une croissance dendritique à une vitesse donnée. Ce résultat n'est pas surprenant si on regarde la définition de ce coefficient de partage K (c.f. équation 2.2):

$$K = \frac{c_s}{c_l} \quad (2.2)$$

avec c_s la concentration du solidus.
 c_l la concentration du liquidus.

Plus ce coefficient est petit, plus la différence entre la concentration du solidus et celle du liquidus est grande. Quand cette différence de concentration entre la phase solide et liquide est élevée, la surfusion nécessaire pour la croissance des dendrites à une vitesse donnée est augmentée. En imposant au système une vitesse de croissance, ce qui est le cas lors d'un traitement laser continu (c.f. relation 6.1), le système réagit dans le cas d'un faible coefficient de partage en augmentant la surfusion à laquelle la croissance se déroule. Bien que les diffusivités des éléments d'alliages dans le fer liquide soient passablement différentes (à 1700 K, nous avons $0,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le nickel et $10,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le titane), la diffusivité des atomes de soluté n'est qu'un facteur de deuxième ordre.

Le tableau 6.3 montre que si on veut obtenir un bain liquide d'un alliage ferreux ayant une surfusion importante lors d'un traitement laser continu, l'élément d'alliage le plus efficace, parmi les éléments considérés dans ce travail, est le bore. Cette surfusion dépend naturellement de la concentration de l'alliage utilisé. La figure 6.1 montre, pour la même vitesse de croissance de $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, l'influence de la concentration atomique en bore sur la surfusion atteinte lors de la croissance des dendrites colonnaires.

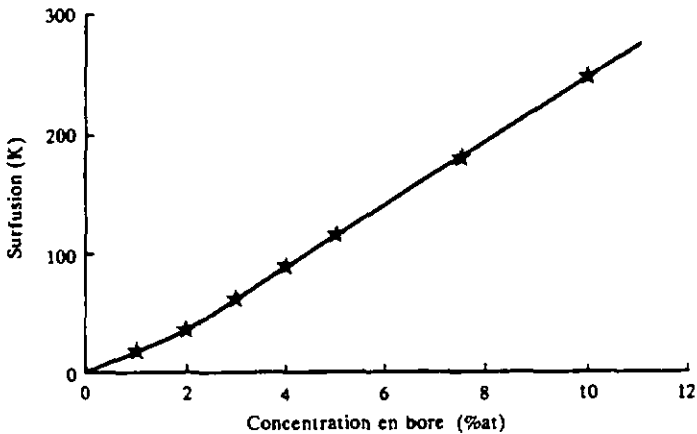


Figure 6.1: Influence de la concentration atomique en bore sur la surfusion du bain liquide lors de la croissance à une vitesse donnée des dendrites colonnaires.

Cette figure nous montre que la concentration en bore a une grande influence sur la surfusion. Pour une vitesse de croissance donnée, elle donne la concentration minimale en bore nécessaire pour obtenir une certaine surfusion. Par exemple, en supposant qu'il existe des inoculants actifs quand la surfusion atteint 100 K, cette figure montre que la concentration atomique minimale en bore est environ de 4,5% si on veut que la vitesse de croissance des dendrites colonnaires ne dépasse pas 1 mm s^{-1} afin de pouvoir provoquer une germination hétérogène dans le bain liquide. En effet, en prenant une vitesse de refroidissement \dot{T} typique de 10^5 K s^{-1} et en prenant cette vitesse de croissance des dendrites, ces dernières croissent sur une distance de $1 \mu\text{m}$ avant que la germination hétérogène des grains équiaxes sont efficaces et arrête leur croissance. Dans un tel cas, une coupe parallèle au déplacement du laser donnera une microstructure équiaxe possédant, à l'interface fondu / non-fondu, une petite zone de quelques microns où il existe une croissance colonnaire. Une telle microstructure est montrée par la figure 4.4b, ainsi que par la figure 4.6a.

Dans le cas d'un alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$), grâce à la simulation de sa solidification lors d'un traitement laser (laser LASAG, temps d'interaction de 10 ms), nous savons (c.f. section 5.6) que la surfusion nécessaire pour que tous les germes de cet alliage soient activés est de 52 K. En gardant la même vitesse de croissance des dendrites colonnaires (1 mms^{-1}) et en basant sur la figure 6.1, la concentration minimale du bore en excès dans le bain liquide doit être de 2,5% atomique afin d'assurer un arrêt de la croissance des dendrites colonnaires. Cette figure 6.1 permet donc de relier la concentration en bore nécessaire pour former une microstructure équiaxe à l'efficacité de la germination hétérogène, qui est elle-même reliée à l'angle ϕ de mouillabilité entre l'inoculant et le métal liquide.

Cette approche permet de comprendre la différence de mode de solidification laser entre les deux alliages synthétiques $\text{Fe}_{98}(\text{TiB}_2)_2$ et $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$. C'est grâce à son excès de bore lui permettant d'obtenir un bain liquide suffisamment en surfusion pour autoriser une germination hétérogène que l'alliage $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ possède une microstructure équiaxe (c.f. figure 4.16). Le même alliage, mais sans excès de bore, possède lui une microstructure colonnaire (c.f. figure 4.15a).

§ 6.3 PRESENCE DES INOCULANTS DANS LE BAIN EN SURFUSION

Dans le cas des alliages traités par laser, la microstructure des couches solidifiées rapidement est formée de grains équiaxes dans les cas suivants:

- Les alliages A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$), B ($\text{Fe}_{67}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_9\text{B}_8$) et C ($\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{10}\text{B}_9$) formés en alliant l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 avec du molybdène et du bore.
- L'alliage synthétique $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$.
- Les deux alliages basés sur l'intermétallique FeAl [$(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ ainsi que $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$].

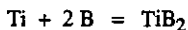
Ces trois types d'alliages contenant un excès de bore ralentissant la croissance des dendrites colonnaires possèdent un bain liquide en surfusion autorisant la germination des grains équiaxes. Afin de provoquer cette germination hétérogène, le bain liquide doit contenir des inoculants. Ces derniers devant naturellement être stables thermiquement et thermodynamiquement à une température supérieure à celle où la germination se déroule. Nous allons regarder dans cette section quelle peut être l'origine de ces derniers, particulièrement dans le cas des alliages A, B et C.

- ALLIAGES A, B et C

Les figures 4.7 présentent la microstructure de l'alliage A solidifié par laser en utilisant deux temps d'interaction différents. Cet alliage est composé de grains sphériques possédant en leur centre un inoculant. Ces inoculants ont été analysés par diffraction électronique et par microanalyse EDS (c.f. figure 4.9 et tableau 4.1) comme étant des di-borures de titane TiB_2 ayant une partie du titane remplacé par du chrome et du molybdène. Il n'est pas surprenant de trouver du chrome et du molybdène substitué au titane, car ces deux éléments forment également des di-borures. De plus, ces trois di-borures (TiB_2 , CrB_2 et MoB_2) possèdent le même groupe spatial ($P6/mmm$), des paramètres de réseau très proches (différences maximales de 5%) et ils sont mutuellement solubles à haute température (Castaing et Costa [69]).

Ces di-borures, composés principalement de titane, responsables de la germination hétérogène des grains équiaxes doivent se former lors du traitement laser au moment où l'acier de base et le dépôt sous forme de peinture se mélangent à l'état liquide. En effet, comme l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 ne contient pas de bore et comme le dépôt (Mo - B) ne contient pas de titane, la formation de

ces di-borures de titane peut s'effectuer que dans le bain liquide. Nous avons donc la réaction chimique suivante:



Les di-borures de titane étant stables thermodynamiquement, l'équilibre de cette réaction est fortement déplacé vers la droite. En effet, en se basant sur les données thermodynamiques de Kubaschewski et Alcock [36], le calcul de l'énergie libre de Gibbs de formation ΔG_{for} du TiB_2 donne, pour une température de 1800 K, la valeur de -296 kJmol^{-1} .

L'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 étant un acier de décolletage, les 0,6% poids de titane de ce dernier sont principalement contenu dans des inclusions ayant comme rôle de casse-copeaux lors de l'usinage. Ces inclusions, de taille inférieure à 10 μm , ont été analysées quantitativement par microanalyse EDS en utilisant le microscope électronique à balayage. Deux types d'inclusions riches en titane ont été détectées:

- TiS ayant un point de fusion de 2050 K.
- $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ayant un point de fusion inconnu. Nous supposons que ces inclusions sont des $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$, car Ball [70] a montré que la phase Ti_2S (analyse donnée par le système EDS qui ne peut pas détecter le carbone) n'existe pas dans les aciers et que les seules inclusions stables dans les aciers ayant un rapport Ti - S de 2 - 1 sont des inclusions de $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$.

La stabilité thermodynamique des ces deux types d'inclusions est controversée. Prikryl et al. [71] affirme que les inclusions de TiS sont plus stables thermodynamiquement à haute température que les inclusions de $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$, tandis que Liu et Jonas [72] affirment le contraire.

La simulation thermique permet d'estimer le cycle de température subit par l'éprouvette lors d'un traitement laser, notamment le temps durant lequel le bain liquide existe. En prenant des conditions usuelles d'un traitement laser continu (temps d'interaction de 10 ms, profondeur fondue de 50 μm), le métal est liquide pendant ≈ 5 ms lors du chauffage et ≈ 1 ms lors du refroidissement. La température maximale du bain est légèrement supérieure à 2000 K en supposant la convection du bain liquide nulle. La question cruciale pour la formation des di-borures de titane TiB_2 est de savoir si ce cycle thermique est suffisant pour dissoudre au moins partiellement les deux types d'inclusions riches en titane (TiS et $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$) contenues dans l'acier inoxydable ferritique X2 CrMo 18 2 afin de "libérer" le titane nécessaire pour la formation de ces di-borures TiB_2 . Comme le

bore, le carbone, le soufre et le titane sont solubles dans le fer liquide, la solubilité de ces éléments dans le fer ne joue pas de rôle lors de la dissolution des inclusions TiS et $Ti_4C_2S_2$. En raison de la forte convection du bain liquide, la dissolution de ces inclusions est contrôlée par le transfert des atomes à l'interface inclusion-métal liquide et non pas par un processus de diffusion. En effet, en prenant une température du bain liquide moyenne de 1800 K pour tenir compte de l'homogénéisation du champ de température provoqué par la convection, la distance de diffusion d_{dif} ($d_{dif} = 2(Dt)^{1/2}$) des éléments de solutés dans le fer liquide est bien plus petite que la distance d_{con} parcourue par ces solutés en raison des courants de convection. Des valeurs typiques donnent les distances suivantes:

- $d_{dif} \approx 10 - 15 \mu m$.
- $d_{con} \approx 5000 \mu m$ en prenant $1 ms^{-1}$ comme vitesse de convection (Kou et Wang [49]).

En raison de cette forte convection, la composition du bain liquide est homogène lors du traitement laser et la diffusion des solutés dans le fer liquide ne peut en aucun cas contrôler la dissolution des inclusions. Cette dissolution est donc contrôlée par le transport atomique à l'interface inclusion-métal liquide et elle est extrêmement difficile à quantifier.

Il est néanmoins possible de contourner partiellement cette difficulté en regardant le comportement des éléments d'alliages déposés sur l'acier par la méthode de la peinture. Dans le cas des alliages A, B et C, cette peinture contient des poudres de molybdène ($T_f = 2890 K$) et de bore ($T_f = 2573 K$) ayant une taille inférieure à $10 \mu m$ et ces poudres sont soumises pratiquement au même cycle thermique que les inclusions (TiS et $Ti_4C_2S_2$) contenues dans l'acier de base. Bien que la figure 4.3 présentant la microstructure obtenue lors de la création d'un alliage A par laser montre qu'il existe des inhomogénéités aussi bien chimiques que microstructurales entre les régions centrales et les régions de chevauchement des traces laser, nous n'avons jamais pu mettre en évidence des particules soit de molybdène, soit de bore partiellement dissoutes quelque soit la méthode d'investigation (microscopie optique, microscopie électronique à balayage ou à transmission). Bien que la température de fusion de ces deux éléments soit supérieure à la température atteinte par le bain liquide, ces poudres ont été totalement dissoutes lors du traitement laser d'alliage. En se basant sur cette approche expérimentale, nous pouvons raisonnablement supposer que les inclusions riches en titane de l'acier inoxydable ferritique (TiS et $Ti_4C_2S_2$) ont été au moins partiellement, si ce n'est pas totalement dissoutes lors du cycle thermique d'un traitement laser.

Le bain liquide, dans le cas des alliages A, B et C, est donc une solution des éléments constituant ces alliages (Cr, Mo, B, Si, Ti, S, C, N) solubles dans le fer liquide pouvant contenir ou non, suivant leur état de dissolution, les inclusions riches en titane. Le seul élément non soluble dans le fer liquide intervenant dans ces alliages est l'oxygène et il est donc très probable que le bain liquide contienne des fines particules d'oxydes insolubles. Comme nous l'avons dit, en raison de la forte convection, la composition de cette solution liquide est homogène et une multitude de réactions chimiques peuvent s'y produire. La thermodynamique est la première approche pour déterminer quels sont les composés pouvant se former, mais elle ne peut pas malheureusement prédire leur cinétique de formation. En prenant cette approche comme première base et en négligeant l'approche cinétique, les classes de composés pouvant se former sont les suivantes (Smithells [73]):

- Borures: TiB_2 , CrB_2 , CrB , FeB , ...
- Carbures: Cr_7C_3 , TiC , Cr_3C_2 , Cr_4C , ...
- Nitrures: TiN , BN , ...
- Siliciures: Mo_5Si_3 , Cr_5Si_3 , $MoSi_2$, Mo_3Si , ...
- Sulfures: Mo_2S_3 , MoS_2 , ...

Cette liste est vraiment une liste non-exhaustive, car elle considère uniquement les composés binaires étant thermiquement et thermodynamiquement stables et néglige totalement les composés ternaires, quaternaires, ... et/ou métastables. Elle permet néanmoins de se rendre compte de la multitude de composés pouvant se former. Il est très probable que plusieurs réactions se déroulent simultanément et ces réactions sont contrôlées par des processus cinétiques. Parmi ces réactions nous savons que la réaction $Ti + 2B \Rightarrow TiB_2$ se déroule dans le bain en fusion.

Deux approches sont possibles pour expliquer la formation des di-borures de titane:

- Formation du TiB_2 par réaction chimique à partir des atomes de solutés se trouvant dans la solution liquide.
- Formation du TiB_2 par réaction chimique ayant lieu sur des inclusions se trouvant dans la solution liquide. Ces inclusions peuvent être soit les inclusions riches en titane de l'acier de base partiellement dissoutes, soit des oxydes insolubles se trouvant dans le bain liquide. Cette deuxième approche a été mise en évidence notamment par Heintze et MacPherson [74]. Ces derniers, en travaillant sur le contrôle d'une microstructure équiaxe d'aciers lors d'un processus de soudage, ont montré que les inoculants des grains équiaxes (TiN

dans leur cas) s'étaient formés sur des particules identifiées comme étant de l'alumine Al_2O_3 .

En se basant uniquement sur les figures 4.7 présentant la microstructure d'un alliage A possédant des inoculants en leur centre, nous ne pouvons pas éliminer une de ces deux approches avec certitude. La plupart de ces inoculants montrés sur ces deux figures possèdent un contraste laissant supposer qu'ils sont formés de plusieurs micro-cristaux. En se basant uniquement sur ce contraste, il est probable que les di-borures de titane se soient formés sur des particules se trouvant dans la solution liquide. Cette incertitude concernant le mécanisme de la formation de ces di-borures pourra être partiellement levée lors de la discussion de l'influence de la concentration en molybdène et en bore de ces alliages sur leur taille de grain.

Cependant, quel que soit le mécanisme de formation de ces di-borures, leur cinétique de formation est extrêmement rapide. En se basant sur le cycle thermique simulé de l'alliage A traité par le laser LASAG en mode pulsé ($t_{int} = 320 \mu s$, profondeur fondue = $30 \mu m$), la "durée de vie" du bain liquide n'exède pas $540 \mu s$ ($270 \mu s$ lors du chauffage et $270 \mu s$ lors du refroidissement). Malgré cette brièveté, la figure 4.7b présentant cette microstructure montre que les grains équiaxes possèdent en leur centre un ou plusieurs inoculants.

La distribution de la taille de grains expérimentale de l'alliage A (c.f. figure 4.8) confirme que la cinétique de la formation des germes est extrêmement rapide. La forme de cette distribution est caractéristique, comme nous l'avons dit dans les sections 5.5 et 5.6, d'une germination hétérogène suffisamment efficace pour activer tous les sites de germination avant la fin de la solidification. Ce comportement permet d'exclure une formation simultanée des sites de germination (surface des di-borures de titane) et des grains ferritiques. La distribution de la taille de grains de l'alliage A confirme donc que la cinétique de la réaction $Ti + 2B \Rightarrow TiB_2$ est extrêmement rapide et que la formation des inoculants est le premier processus ayant lieu lors de la solidification de l'alliage A. Pour cet alliage, comme tous les sites de germination ont été utilisés lors de la solidification, le nombre de grains de l'alliage est identique au nombre de sites de germination possédant l'efficacité nécessaire pour donner les grains ferritiques. Le nombre de grains de l'alliage A est donc proportionnel à la surface des di-borures de titane disponible dans le bain liquide.

La figure 4.14 présente l'évolution de la taille de grains des alliages A, B et C en fonction du temps d'interaction t_{int} du laser. Pour les alliages A et B, la taille de grains moyenne augmente en fonction du temps d'interaction, ce qui implique donc

une diminution du nombre de grains et ainsi une diminution du nombre de sites de germination actifs. Nous expliquons cette diminution du nombre de site par la coalescence des di-borures. En raison de leur cinétique de croissance extrêmement rapide, le titane est rapidement épuisé et la réaction permettant la formation des di-borures s'arrête rapidement. Une fois cette réaction arrêtée, le volume des di-borures reste constant et ces derniers vont coalescer, ce qui aura comme conséquence une diminution de la surface totale sur laquelle la germination hétérogène est possible et donc une diminution du nombre de grains quand la "durée de vie" du bain liquide augmente. Comme la "durée de vie" du bain liquide varie similairement avec le temps d'interaction du laser, plus le temps d'interaction est important, plus la taille de grains sera importante en raison de la diminution du nombre des ces derniers. La coalescence des inoculants est visible sur les deux figures 4.7; leur taille est la suivante:

- $\approx 10 - 20$ nm pour un temps d'interaction de 320 μ s (figure 4.7b).
- $\approx 50 - 80$ nm pour un temps d'interaction de 10 ms (figure 4.7a).

Une diminution de l'efficacité des inoculants en raison de leur coalescence quand la "durée de vie" du bain liquide augmente est un phénomène couramment observé, notamment par Jones et Pearson [75], dans les études cherchant à provoquer une microstructure équiaxe à grains fins lors d'une coulée conventionnelle. La principale modification apportée par la solidification par laser par rapport à une solidification traditionnelle est la très grande rapidité à laquelle les inoculants se forment en raison de la petitesse du bain liquide et de la forte convection y régnant. En effet, dans les coulées conventionnelles, la cinétique de la formation des inoculants est beaucoup plus lente et il existe une "durée de vie" optimale du bain liquide si on veut couler un lingot possédant la microstructure la plus fine possible. Si cette "durée de vie" est trop courte, les inoculants ne sont pas tous formés; si elle est trop longue, les inoculants coalescent et leur efficacité diminue fortement.

La figure 4.14 montre que le comportement de l'alliage C est différent. Quand le temps d'interaction du laser est inférieur à 15 ms, la taille de la microstructure de l'alliage peut être caractérisée soit par la taille moyenne des grains ou soit par leur séparation moyenne. En effet, comme le montre la figure 4.11, la microstructure d'un alliage C solidifié en utilisant un temps d'interaction inférieur à 15 ms consiste de grains isolés dans une matrice, au niveau de la résolution de la microscopie électronique à balayage, sans contraste. Cette absence de contraste peut soit être provoquée par une zone intergranulaire amorphe, soit par une distribution de taille de grains possédant de très petits grains ne pouvant pas être résolus par ce

type de microscope. La microscopie électronique à transmission aurait non seulement permis de lever cette ambiguïté, mais elle aurait donné les éléments permettant de comprendre quels sont les raisons permettant d'expliquer cette différence de comportement. Malheureusement, en raison de la présence de trop nombreux pores et fissures dans cet alliage, il n'a pas été possible de préparer une lame mince dans ce matériau et nous ne pouvons pas donner d'explication permettant de comprendre la modification de la microstructure de cet alliage quand il est solidifié en utilisant des temps d'interaction inférieurs à 15 ms.

La figure 4.14 montre également que plus la concentration en molybdène et en bore de ces alliages est élevée, plus la taille de grains, pour un temps d'interaction donné, est petite. Comme la concentration en titane de ces trois alliages A, B et C est quasiment identique, nous ne pouvons pas expliquer le plus grand nombre d'inoculants TiB_2 en se basant sur une augmentation de la concentration de cet élément. Par contre, plus ces alliages sont riches en molybdène et en bore, plus leur teneur en oxygène augmente en raison de la méthode d'alliage par laser. En effet, comme ces deux éléments ont été introduits dans cette classe d'alliage à partir de poudres de petite taille ($< 10 \mu m$ de diamètre) forcément oxydées, la concentration en oxygène est proportionnelle à la concentration des éléments d'alliages. Comme la plupart des oxydes sont insolubles dans le fer liquide, nous pouvons présumer que la présence d'un plus grand nombre d'inoculants TiB_2 dans le bain liquide est provoqué par la présence dans ce dernier d'un plus grand nombre de particules d'oxydes. Grâce à cette observation, nous pouvons maintenant lever partiellement l'ambiguïté concernant le mécanisme de la formation des di-borures de titane TiB_2 dans le bain liquide. Nous supposons que ces derniers se sont formés par réaction chimique sur des particules d'oxydes insolubles se trouvant dans le bain liquide. En raison de la petite taille des inoculants, ainsi que de la difficulté expérimentale à isoler sans équivoque une particule de di-borure de titane ayant servi d'inoculant, nous n'avons pas pu identifier l'oxyde provoquant la formation des di-borures de titane ayant servi d'inoculant aux grains équiaxes à ces alliages A, B et C.

Nous supposons, dans le paragraphe précédant, que la présence des di-borures nécessaires pour la germination hétérogène des grains équiaxes est possible grâce à la présence d'oxydes dans le bain liquide. Dans la section 3.2.2, présentant la méthode d'alliage par laser, nous donnions comme argument pour expliquer l'échec de l'introduction des particules d'alumine Al_2O_3 dans l'acier pour travail à froid 145 Cr 6 l'impossibilité d'introduire des oxydes dans le bain liquide. Nous justifions ces deux arguments a priori contradictoires de la manière suivante. Il est effectivement impossible d'introduire par la méthode d'alliage par laser une grande

fraction volumique d'oxyde; cette méthode ne permet pas la création d'alliage ODS (Oxyde Dispersion Strengthening). Par contre, quand la fraction volumique des oxydes est faible et que ces derniers sont adsorbés en surface de composés de dissolvant dans le bain liquide en fusion, il est tout-à-fait possible d'introduire des particules de très petite taille (< 10 nm) dans le bain liquide lors de la dissolution des éléments d'alliage. De plus, comme la cinétique de la réaction $Ti + 2B \Rightarrow TiB_2$ est extrêmement rapide, les particules d'oxydes contenues dans le bain liquide sont quasiment instantanément recouvertes par le di-borure de titane et, une fois ces particules recouvertes, la mauvaise mouillabilité des oxydes ne joue plus de rôle dans le comportement de ces derniers dans le bain liquide.

Dans la section 4.2.2 présentant les microstructures des alliages A solidifiés par traitement laser, nous avons dit lors de la présentation des résultats obtenus lors de la fusion de cet alliage par le laser ROFIN-SINAR que la représentation graphique montrant l'évolution de la taille des grains en fonction du temps d'interaction du laser est valable uniquement pour des conditions expérimentales bien définies. En effet, comme ces conditions expérimentales varient d'un laser à un autre, les paramètres contrôlant la solidification ne sont pas comparables et la taille de la microstructure dépend naturellement du laser employé. En comparant les deux lasers continus (LASAG et ROFIN-SINAR), les principales différences sont les suivantes:

- Le mode de préparation de l'alliage est différent. Dans le cas du laser LASAG, il est préparé par la méthode d'alliage par laser à partir de poudres de molybdène et de bore. Par contre, dans le cas du laser ROFIN-SINAR, l'alliage A a été coulé conventionnellement. La teneur en oxygène de ces deux alliages A est donc différente. La mesure de la taille de grains résultante d'une fusion laser effectuée grâce au laser LASAG sur un alliage A coulé conventionnellement confirme l'importance du mode de préparation de l'alliage. Dans ce cas, en utilisant un temps d'interaction identique, la taille de grains de l'alliage coulé est plus grande que celle mesurée sur l'alliage formé grâce à la méthode d'alliage par laser.
- L'atmosphère protectrice lors du traitement laser n'est pas du tout comparable. Pour le laser LASAG, le traitement s'effectue dans une chambre sous une atmosphère d'argon; tandis que dans le cas du laser ROFIN-SINAR, un flux d'hélium est projeté sur le bain liquide. Ainsi, l'oxydation du métal lors du traitement par le laser LASAG peut être quasiment exclue (la chambre a été purgée et l'argon utilisé contient moins de 5 ppm d'oxygène); par contre, pour le laser ROFIN-SINAR, l'oxydation du métal peut être importante, car le flux d'hélium provoque un appel d'air dans la région du traitement laser.

- Même si les temps d'interactions sont similaires, les profondeurs fondues sont différentes. En prenant un temps d'interaction de 24 ms, la profondeur fondue est de l'ordre de 80 μm pour la laser LASAG et de 350 μm pour le laser ROFIN-SINAR et la "durée de vie" des bains liquides est donc très différente. La coalescence des di-borures est donc plus importante dans le cas du laser ROFIN-SINAR que dans le cas du laser LASAG.

Les trois raisons décrites ci-dessus, bien que partiellement contradictoires, permettent de comprendre une différence de taille de grains observée pour un temps d'interaction identique (laser LASAG \approx 750 nm; laser ROFIN-SINAR \approx 2 μm pour $t_{\text{int}} = 24$ ms) observée lors de la solidification de ces deux alliages A.

Finalement, avant de regarder quels sont les inoculants responsables de la germination hétérogène dans les alliages synthétiques, voici les points principaux permettant d'expliquer la présence des di-borures de titane dans les alliages A, B et C.

- Les di-borures de titane doivent se former dans le bain de métal liquide.
 - Du chrome et du molybdène peuvent se substituer au titane dans le di-borure.
 - Nous supposons que les di-borures de titane se forment dans le bain liquide grâce à la présence de particules d'oxydes.
 - La cinétique de formation de ces di-borures de titane est extrêmement rapide.
 - La formation de ces di-borures est le premier processus ayant lieu lors de la solidification.
 - Une fois formés, les di-borures de titane ont tendance à coalescer.
- ALLIAGE SYNTHETIQUE [$\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$]

Cet alliage, qui est une copie synthétique des alliages A, B et C, possède également une microstructure composée de grains fins équiaxes. Comme cet alliage a été coulé par nos soins, sa composition chimique est connue avec une meilleure précision à celle des alliages A, B et C. La principale impureté de cet alliage est l'oxygène, bien que la concentration en oxygène de ce dernier soit inférieur à celle des alliages A, B et C. En effet, les constituants de cet alliage synthétique ont été dégazés avant leur fusion. La figure 4.16b montre, comme pour les alliages A, la présence d'un inoculant à l'intérieur des grains. En se basant sur la composition chimique de cet alliage, ces inoculants ont été identifiés comme étant des di-borures de titane TiB_2 , bien qu'aucune analyse (EDS, diffraction électronique) n'ait été faite pour le confirmer. Nous n'avons pas jugé utile de faire ces analyses, car non seulement les

di-borures de titane sont des constituants de cet alliage, ils sont également les composés les plus stables thermiquement ($T_f = 3220$ K) et thermodynamiquement ($\Delta G_{\text{for}} = -296 \text{ kJmol}^{-1}$ à 1800 K) pouvant se former dans cet alliage.

Il existe deux possibilités, comme dans le cas des alliages A, B et C, pour expliquer la présence de ces di-borures:

- Dissolution partielle des di-borures lors du traitement laser
En comparant la taille des di-borures avant et après le traitement laser (leur taille diminue de $\approx 1 \mu\text{m}$ à $\approx 20 \text{ nm}$ lors du traitement laser de fusion), ces composés se dissolvent dans le bain liquide. Cependant, en raison de leur grande stabilité thermique et thermodynamique, il est possible que leur dissolution ne soit que partielle.
- Dissolution totale des di-borures, suivie d'une re-formation lors du traitement laser
Cette possibilité ne peut pas a priori être exclue. Même si la concentration en oxygène de cet alliage est inférieure à celle des alliages A, B et C, il est tout-à-fait possible qu'elle soit suffisante afin de pouvoir expliquer ce mécanisme de re-formation des di-borures.

Comme nous n'avons pas d'éléments permettant de choisir l'une de ces deux possibilités, nous laissons cette question ouverte.

- ALLIAGES SYNTHETIQUES $\{(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$ et $(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5\}$
Ces deux alliages possèdent également une microstructure composée de grains fins équiaxes. Les deux types de di-borures ajoutés, le di-borure de titane et celui de zirconium, sont très similaires. En effet, ces deux di-borures possèdent le même groupe spatial P6/mmm, des points de fusion très proches (TiB_2 : $T_f = 3220$ K; ZrB_2 : $T_f = 3290$ K) ainsi que les stabilités thermodynamiques identiques (à 1800 K, nous avons les valeurs suivantes TiB_2 : $\Delta G_{\text{for}} = -296 \text{ kJmol}^{-1}$; ZrB_2 : $\Delta G_{\text{for}} = -298 \text{ kJmol}^{-1}$ [Smithells [73]]). En effectuant le même raisonnement que pour l'alliage synthétique $\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$, les inoculants responsables de la germination hétérogène de ces grains équiaxes ont été identifiés comme étant les di-borures introduits dans ces alliages lors de leur préparation. Cette approche est confirmée par Misra [76] qui montre que ces deux di-borures sont des composés thermodynamiquement stables dans l'intermétallique FeAl à une température de 1273 K.

Nous avons passé en revue, dans cette section 6.3, les mécanismes permettant d'expliquer la présence d'inoculants dans le bain liquide des alliages possédant une

microstructure équiaxe. Ces inoculants ont été identifiés comme des di-borures de titane ou de zirconium suivant l'alliage considéré.

Dans le cas des alliages A, B et C, où ces di-borures doivent se former dans le métal liquide, la cinétique de la réaction de formation de ces composés doit être extrêmement rapide en raison de la rapidité du processus de fusion ou d'alliage par laser. En regardant l'influence des éléments d'alliage (molybdène et bore) sur la taille de grains de cette famille d'alliage, nous supposons que ces di-borures se forment sur des fines particules d'oxydes (taille < 10 nm) se trouvant dans le bain liquide. Nous expliquons la diminution du nombre de site de germination (augmentation de la taille moyenne des grains) en fonction de l'augmentation du temps d'interaction du laser par une coalescence des di-borures dans le bain liquide. En se basant sur l'approche thermodynamique, plusieurs autres composés peuvent se former (borures, carbures, nitrures, siliciures et sulfures) en parallèle avec la réaction permettant de former les di-borures de titane. Comme le composé le plus efficace comme inoculant est le di-borure TiB_2 , les autres composés pouvant se former dans le bain liquide sont rejetés lors de la solidification des grains ferritiques et ils sont incorporés dans la microstructure intergranulaire. Finalement, si l'hypothèse que nous avançons au niveau du rôle des particules d'oxydes est correcte, cela signifie que la présentation graphique de la taille des grains équiaxes d'un alliage en fonction du temps d'interaction du laser n'est valable que pour un alliage et un laser donné.

Les deux familles d'alliages synthétiques, où les di-borures ont été introduits comme constituants de ces alliages, possèdent également un mode de solidification équiaxe. Ces deux familles permettent de confirmer le rôle central joué par ces di-borures dans l'obtention de ce type de microstructure équiaxe. La raison de cette efficacité de ces derniers à inoculer les grains ferritiques est le thème de la prochaine section.

§ 6.4 EFFICACITE D'UN SUBSTRAT POUR LA GERMINATION HETEROGENE

Après avoir considéré les paramètres contrôlant la formation des inoculants, nous allons regarder dans cette section quels sont les paramètres permettant d'expliquer l'efficacité des inoculants à promouvoir une germination hétérogène.

§ 6.4.1 Influence de l'angle de mouillabilité

Comme nous l'avons montré dans la section 2.3.1, un des paramètres contrôlant la germination hétérogène est l'angle de mouillabilité ϕ . L'importance de cet angle est particulièrement visible quand les équations des fréquences de germination (homogène et hétérogène) sont regroupées en une seule et unique équation (c.f. équation 2.15).

$$I = \frac{N_0 D_n}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT} f(\phi)\right) \quad (2.15)$$

avec	N_0	le nombre de sites de germination. [$N_0 = N_{\text{atome}}$ pour la germination homogène; $N_0 = N_{\text{site}}$ pour la germination hétérogène].
	D_n	la diffusivité à l'interface liquide-germe.
	a_0	le diamètre atomique.
	ΔG^*	l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe.
	$f(\phi)$	la fonction de mouillabilité. [$f(\phi) = 1$ dans dans le cas homogène; $0 < f(\phi) < 1$ dans dans le cas hétérogène].

Comme nous l'avons montré dans la figure 2.3, l'angle de mouillabilité ϕ dépend de la forme d'équilibre des trois phases contenues dans le système. La figure 2.4 présentant la variation de la fonction de mouillabilité $f(\phi)$ en fonction de l'angle ϕ montre l'importance de cet angle sur la fréquence de germination I .

Dans le cas où l'angle de mouillabilité est inférieur à 30° , la fonction de mouillabilité permet de réduire l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe à moins de

1,3% de la valeur nécessaire pour former un germe dans le cas de la germination homogène. L'importance de l'angle de mouillabilité ϕ est également mise en évidence par les distributions de la taille de grains obtenues par la simulation. Les figures 5.10b à 5.10e montre l'évolution de la distribution de la taille de grains en variant ϕ et en gardant toutes les autres variables constantes. Plus l'angle de mouillabilité est élevé, plus la germination s'effectue sur une grande gamme de température et plus la distribution de la taille de grains est étendue. La comparaison entre les distributions simulées et la distribution expérimentale permet d'estimer l'angle de mouillabilité ϕ dans le cas de la germination hétérogène de l'alliage A par le di-borure de titane à 25°. Dans le cas où cet angle est supérieur à 30°, la simulation de la distribution de la taille de grains montre que la germination n'est plus assez efficace pour que tous les sites de germination soient activés avant la fin de la germination, ce qui diminue le nombre de grains et augmente ainsi leur taille moyenne. Mondolfo [77] montre que les quelques mesures expérimentales disponibles de cet angle de mouillabilité ϕ donnent une valeur de l'ordre de 20° dans le cas de germinations hétérogènes. Bien que la simulation présentée dans le chapitre 5 nous donne un angle de mouillabilité légèrement supérieure à 20°, l'accord entre l'estimation de cet angle ($\phi \approx 25^\circ$) par la simulation et les mesures expérimentales disponibles est excellent. Cette section montre, que pour maîtriser la germination hétérogène, il faut pouvoir contrôler l'angle de mouillabilité ϕ .

§ 6.4.2 Analyse de l'angle de mouillabilité

La relation 2.14 montre que cet angle est contrôlé par les trois énergies de surface (γ_{L} , γ_{S} et γ_{SL}) se trouvant dans le système. Comme l'angle de mouillabilité ϕ nécessaire pour provoquer une germination hétérogène doit être inférieur à $\approx 30^\circ$, nous pouvons remplacer le cosinus de cet angle par 1 dans la relation 2.14. L'erreur ainsi introduite est inférieure à 15% et elle est vraiment négligeable par rapport aux incertitudes expérimentales des mesures des tensions de surface γ . Grâce à cette approximation, la relation 2.14 peut s'écrire:

$$\gamma_{\text{L}} - \gamma_{\text{S}} = \gamma_{\text{SL}} \quad (6.2)$$

En comparant les structures cristallographiques des inoculants et des métaux ayant germés sur ces derniers, Tumbull et Vonnegut [78] ont remarqué en 1952 déjà qu'il existait très souvent une bonne correspondance cristallographique entre les plans compacts des deux structures. Cette observation expérimentale laisse supposer que l'énergie de l'interface inoculant - métal solide γ_{IS} est faible. En supposant γ_{IS}

proportionnelle à la différence relative des distances interatomiques δ , Turnbull et Vonnegut montrent que la surfusion ΔT nécessaire pour former un germe d'une manière hétérogène et cette différence relative des distances interatomiques δ sont reliées par la relation suivante:

$$\Delta T = \text{constante} \cdot \delta^2 \quad (6.3)$$

L'importance de l'énergie de l'interface inoculant - métal solide γ_{IS} dans le processus de germination hétérogène est confirmée en 1967 par Crosley et al. [79]. Ces derniers montrent, en comparant les surfusions ΔT nécessaires pour obtenir des fréquences de germination homogène et hétérogène identiques, que l'énergie de surface γ_{IS} est un élément clef du contrôle de la germination hétérogène et qu'elle doit être aussi faible que possible afin d'assurer une germination hétérogène efficace. En la négligeant, la relation 6.2 devient

$$\gamma_{IL} \approx \gamma_{SL} \quad (6.4)$$

Ainsi, afin d'observer une germination hétérogène efficace, les tensions de surface contrôlant l'angle de mouillabilité ϕ doivent remplir deux conditions:

- L'énergie de l'interface inoculant - métal solide γ_{IS} doit être aussi faible que possible.
- L'énergie de l'interface inoculant - métal liquide γ_{IL} ne doit pas dépasser fortement l'énergie de l'interface métal solide - métal liquide γ_{SL} .

Comme un métal liquide mouille sa phase solide (Naidich [34]), cette deuxième condition montre que le métal liquide doit également mouiller l'inoculant. Nous allons détailler ces deux conditions:

- Energie de l'interface inoculant - métal solide aussi faible que possible

Cette énergie interfaciale γ_{IS} (interface solide - solide) est la somme de deux contributions. En suivant l'approche de Miedema et den Broeder [80], nous pouvons écrire:

$$\gamma_{IS} = \gamma_{IS}^{\text{Structure}} + \gamma_{IS}^{\text{Chimie}} \quad (6.5)$$

Le terme $\gamma_{IS}^{\text{Structure}}$ dépend principalement de la correspondance cristallographique entre les deux phases solides, tandis que le terme $\gamma_{IS}^{\text{Chimie}}$ est fonction du type des

liaisons chimiques des deux phases, de leur potentiel électrostatique, ... (Bramfin [81]). Comme il est difficile de quantifier précisément la contribution chimique de cette énergie de surface, la plupart des études essayant de quantifier les paramètres contrôlant la germination hétérogène se concentrent sur la contribution structurale de cette énergie de surface. Un exemple récent est donné par Zürcher [82].

Sans entrer dans les détails des structures cristallographiques de la ferrite et des di-borures, nous allons comparer les distances interatomiques des différentes ferrites avec les distances interatomiques métal - bore des différents di-borures étudiés dans le cadre de ce travail afin de voir s'il est possible de trouver un critère semi-quantitatif permettant le choix d'autres di-borures (possédant le même groupe d'espace P6/mmm) pouvant également provoquer une germination hétérogène de ce type d'alliage. Cette approche simpliste est raisonnable par le fait que nous allons comparer les structures cristallographiques de deux types de cristaux (ferritiques et di-borures) et que nous ne cherchons pas à étendre cette approche à d'autres types de structures. Nous avons choisi de considérer les distances métal - bore des di-borures afin de tenir compte des deux paramètres (a et c) de leur maille hexagonale. Cette approche n'est que semi-quantitative, car elle ne permet pas de définir quels sont les plans réticulaires des deux structures possédant une épitaxie cristallographique. Ces plans peuvent être, comme l'a montré Mondolfo [77], des plans possédant des indices cristallographiques élevés. En travaillant à 1700 K, les distances interatomiques sont les suivantes:

- Ferrite non alliée: 0,2541 nm.
- Ferrite riche en chrome (18% at.): 0,2562 nm.
- Ferrite riche en aluminium (35% at): 0,2678 nm.
- Distance titane - bore (TiB₂): 0,2438 nm.
- Distance zirconium - bore (ZrB₂): 0,2597 nm.

Ces distances ont été calculées de la manière suivante:

- Dans le cas de la ferrite non alliée, en se basant sur les données de Smith et Leslie [83].
- Dans le cas de la ferrite riche en chrome, la distance interatomique a été calculée en se basant sur le paramètre de la maille déterminée en utilisant les diffractions électroniques des grains de l'alliage A (18% at. de Cr) et en supposant un coefficient de dilatation identique à celui de la ferrite non alliée.

- Dans le cas des alliages synthétiques basés sur l'intermétallique FeAl, comme ces derniers perdent leur ordonnance à ≈ 1370 K, nous avons pris comme structure de la phase germinante une ferrite riche en aluminium. La distance interatomique est calculée en supposant une substitution homogène de l'aluminium dans la ferrite (loi de Vegard) et en supposant un coefficient de dilatation identique à celui de la ferrite non alliée.
- Dans le cas des di-borures, les paramètres de maille ainsi que les coefficients de dilatation sont données par Castaing et Costa [69].

Grâce à la connaissance de ces distances interatomiques, nous pouvons calculer la différence relative des distances interatomiques δ à l'interface inoculant - germe en utilisant la relation 6.6.

$$\delta = \frac{d_{\text{inoculant}} - d_{\text{métal}}}{d_{\text{métal}}} \quad (6.6)$$

Le tableau 6.4 donne la différence relative des distances interatomiques δ pour les différents alliages étudiés dans ce travail, ainsi qu'un résumé du type des microstructures (colonnaire ou équiaxe) observées après les essais de fusions par laser.

Alliage	Distance interatomique relative δ	Microstructure
Alliage A (ferrite 18% at. Cr)	- 4,8%	Equiaxe
$\text{Fe}_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$	- 4,1%	Equiaxe
$\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$	+ 2,2%	Epitaxie
$(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{TiB}_2)_2\text{B}_5$	- 9,0%	Equiaxe
$(\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35})_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$	- 3,0%	Equiaxe

Tableau 6.4: Distance interatomique relative δ entre l'inoculant et le germe pour les différents alliages, ainsi que la microstructure de ces alliages après traitement laser.

Ce tableau permet de se rendre compte du domaine des différences relatives des distances interatomiques δ entre les di-borures de titane/zirconium et des différentes ferrites où la germination hétérogène est possible. En effet, nous observons expérimentalement une microstructure équiaxe quand cette distance relative des distances interatomiques δ est comprises entre - 9,0% et - 3,0%. Dans le cas de

l'alliage $\text{Fe}_{93}(\text{ZrB}_2)_2\text{B}_5$ où la différence interatomique relative δ est de + 2,2%, cet alliage possède une microstructure colonnaire. Comme cette différence interatomique δ de cet alliage ne se trouve pas dans le domaine où on observe les microstructures équiaxes, nous pouvons supposer que l'épitaxie cristallographique entre le di-borure de zirconium et cette ferrite n'est pas suffisante pour provoquer une germination hétérogène. Ce critère de choix n'est que semi-quantitatif, car il ne permet pas de définir quels sont les plans réticulaires où l'épitaxie cristallographique est suffisamment bonne pour expliquer cette germination. De plus, ce critère est extrêmement limitatif, car il permet uniquement de sélectionner un autre di-borure (groupe spatial P6/mmm) pouvant provoquer une germination hétérogène d'une ferrite. En se basant sur ce critère, le di-borure de tantale pourrait, par exemple, être un inoculant de la ferrite; en effet, en prenant les données de Castaing - Costa [69], la distance à 1700 K entre les atomes de tantale et ceux de bore est de 0,2435 nm. Cette distance donne les différences relatives des distances interatomiques δ suivantes:

- Ferrite non alliée - TaB_2 : $\delta = - 4,2\%$.
- Ferrite alliée au chrome - TaB_2 : $\delta = - 5,0\%$.
- Ferrite alliée à l'aluminium - TaB_2 : $\delta = - 9,1\%$.

Deux de ces trois valeurs sont comprises dans le domaine où nous avons observé une germination hétérogène. Dans le cas de la ferrite non alliée et de celle alliée au chrome, le di-borure de tantale TaB_2 pourrait provoquer une germination hétérogène. Cependant, comme nous ne pouvons pas savoir si ce di-borure remplit les autres conditions nécessaires pour une germination hétérogène, nous ne pouvons pas affirmer qu'il soit réellement un inoculant.

Dans le cas où il existe une épitaxie cristallographique entre les deux phases, nous pouvons estimer la contribution structurale $\gamma_{\text{IS}}^{\text{Structure}}$ de cette énergie d'interface comme étant égale à celle d'un macle. En se basant sur l'approche de Murr [84], l'énergie de surface d'un macle est de l'ordre de 1 - 5% de la valeur de l'énergie surfacique d'un joint de grain ayant une orientation quelconque. Miller et Chadwick [85] ont montré que l'énergie d'interface métal solide - métal liquide γ_{SL} est approximativement égale à 45% de l'énergie surfacique d'un joint de grain. En utilisant l'approche de Turnbull permettant de calculer γ_{SL} (c.f. section 5.3.1), nous avons $\gamma_{\text{SL}} \approx 220 \text{ mJm}^{-2}$. Ainsi, en se basant sur ces trois approches (Murr, Miller et Chadwick ainsi que Turnbull), nous pouvons estimer la valeur de $\gamma_{\text{IS}}^{\text{Structure}}$ comme étant comprise entre 10 et 20 mJm^{-2} .

La contribution chimique γ_{IS}^{Chimie} est extrêmement difficile à connaître. Une estimation de la contribution électrostatique à cette énergie d'interface γ_{IS}^{Chimie} est donnée pour le fer par Tiller et Takahaski [86] comme étant inférieure à 20 mJm^{-2} . Un calcul précis de tous les paramètres n'est malheureusement pas possible.

En essayant de tenir compte des deux contributions $\gamma_{IS}^{Structure}$ et γ_{IS}^{Chimie} , on peut ainsi estimer l'énergie de l'interface inoculant - métal liquide γ_{IS} comme étant environ égale à 30 mJm^{-2} , ce qui représente moins de 15% de l'énergie de l'interface métal solide - métal liquide γ_{SL} . Cependant, en raison des incertitudes nécessaires pour caractériser γ_{IS} , la valeur donnée ne peut être qu'une approximation de la valeur effective.

- Energie de l'interface inoculant - métal liquide légèrement supérieure à l'énergie de l'interface métal solide - métal liquide

Cette deuxième condition indique que le métal liquide doit mouiller l'inoculant d'une manière quasiment identique à celle du métal solide. En suivant l'approche de Warren [87] qui a développé un modèle permettant de calculer γ_{IL} dans des systèmes pseudo-binaires (couple métaux liquides - carbures), cette énergie d'interface inoculant - métal liquide γ_{IL} possède également deux contributions. On peut en effet écrire:

$$\gamma_{IL} = \gamma_{IL}^{Structure} + \gamma_{IL}^{Chimie} \quad (6.7)$$

Ce modèle considère la contribution structurale de cette énergie de surface $\gamma_{IL}^{Structure}$ comme étant identique à l'énergie de l'interface métal solide - métal liquide γ_{SL} . Donc, en employant ce modèle, la contribution chimique de l'énergie de l'interface inoculant - métal liquide γ_{IL}^{Chimie} doit être aussi faible que possible afin d'assurer que γ_{IL} soit légèrement supérieure à γ_{SL} .

Les deux principaux paramètres contrôlant γ_{IL}^{Chimie} sont les suivants:

- Le premier critère se base sur la différence d'énergie libre de Gibbs entre les deux phases (inoculant - métal liquide). Plus cette différence est faible, plus la contribution chimique γ_{IL}^{Chimie} est petite. Donc, afin de minimiser cette contribution, il faut choisir un inoculant possédant une stabilité thermodynamique pas trop élevée. Ainsi, ce modèle montre que la mouillabilité d'un métal liquide vis-à-vis d'un inoculant est inversement proportionnelle à la stabilité thermodynamique de l'inoculant. Ce concept permet d'expliquer pourquoi les oxydes, bien qu'ils peuvent posséder de très bonnes épitaxies cristallographiques par rapport aux métaux, ne sont quasiment jamais des inoculants. En effet, leur stabilité thermodynamique est trop élevée. Par

exemple, en prenant des valeurs selon Smithells [73], nous avons, pour une température de 1800 K, les stabilités suivantes:

- Alumine (Al_2O_3): - 1050 kJmol^{-1} .
- Oxyde de chrome (Cr_2O_3): - 650 kJmol^{-1} .

Dans la section 6.3, nous avons calculé la stabilité thermodynamique du diborure de titane à 1800 K comme étant égale à - 296 kJmol^{-1} . Cette valeur est largement inférieure aux stabilités des oxydes et elle permet de donner un ordre de grandeur de la stabilité des inoculants compatible avec une germination hétérogène.

- Le deuxième critère se base sur la solubilité de l'inoculant dans le métal liquide. Plus l'inoculant est soluble dans le métal liquide, plus la contribution chimique $\gamma_{\text{IL}}^{\text{Chimie}}$ à l'énergie de l'interface inoculant - métal liquide est faible.

Donc, afin que l'interface inoculant - métal liquide γ_{IL} soit légèrement supérieure à l'énergie de l'interface métal solide - métal liquide γ_{SL} , l'inoculant doit remplir les deux conditions suivantes:

- Ne pas posséder une stabilité thermodynamique trop élevée.
- Posséder une certaine solubilité dans le métal liquide.

§ 6.4.3 Résumé des conditions nécessaires pour qu'un inoculant soit efficace

Dans cette section 6.4, nous avons vu quels sont les paramètres contrôlant l'efficacité de la germination hétérogène. Afin d'avoir une germination hétérogène efficace, il est nécessaire que l'angle de mouillabilité ϕ dans le système inoculant, métal solide et métal liquide soit inférieur à environ 30° . Dans ce cas, l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe hétérogène est inférieure à 1,3% de l'énergie libre de Gibbs critique pour former un germe homogène. Cet angle étant lui-même contrôlé par les trois énergies d'interface du système (γ_{IL} , γ_{IS} et γ_{SL}), il est nécessaire de maîtriser ces énergies d'interface afin de contrôler la germination hétérogène. Les deux conditions nécessaires pour assurer un angle de mouillabilité sont les suivantes:

- L'énergie de l'interface inoculant - métal solide soit aussi faible que possible.
- L'énergie de l'interface inoculant - métal liquide soit légèrement supérieure à celle de l'interface métal solide - métal liquide.

Pour remplir ces conditions, l'inoculant doit posséder les caractéristiques suivantes:

- Il doit exister une bonne épitaxie cristallographique entre des plans réticulaires de l'inoculant et ceux du métal solide.
- La stabilité thermodynamique de l'inoculant ne doit pas être trop élevée.
- La solubilité de l'inoculant dans le métal liquide ne doit pas être nulle.

La première condition n'est pas une condition très restrictive, car il est relativement aisé de trouver de bonnes correspondances cristallographiques entre des composés et des métaux. Bradshaw et al. [88] montrent, par exemple, que l'oxyde de zinc (ZnO), l'alumine (Al₂O₃), l'oxyde de magnésium (MgO) ainsi que le mica, bien qu'ils possèdent une bonne épitaxie cristallographique avec l'or, ne sont pas des inoculants efficaces pour ce métal. La deuxième condition est beaucoup plus restrictive; l'inoculant doit en effet posséder deux caractéristiques a priori contradictoires:

- Il est souhaitable que sa stabilité thermodynamique soit aussi élevée que possible afin que l'inoculant soit stable dans le bain liquide.
- Cette stabilité ne doit pas être trop élevée afin d'assurer un angle de mouillabilité permettant une germination hétérogène.

Ces deux caractéristiques sont beaucoup plus limitatives. Elles permettent d'expliquer pourquoi les oxydes sont généralement de très mauvais inoculants, mais elles sont trop générales pour choisir un inoculant pour un alliage donné. Ces deux conditions ne peuvent malheureusement donner qu'une ligne de conduite pour le choix de inoculants et elles ne peuvent en aucun cas se substituer aux essais expérimentaux.

§ 6.5 CONDITIONS POUR OBTENIR UNE MICROSTRUCTURE ÉQUIAXE LORS D'UN TRAITEMENT LASER

Nous avons présenté dans l'introduction de cette discussion quelles sont les trois conditions nécessaires pour obtenir une microstructure équiaxe lors d'un traitement de surface par laser. Ces trois conditions sont les suivantes:

- Vitesse de croissance des cristaux colonnaires suffisamment lente afin d'obtenir un bain liquide en surfusion permettant la germination hétérogène des cristaux équiaxes:
- Présence d'inoculants dans le bain en surfusion pouvant servir de catalyseur à la germination.
- Grande efficacité des inoculants permettant une germination hétérogène à une faible surfusion.

Nous avons développé chacune de ces trois conditions individuellement dans les sections 6.2, 6.3 et 6.4. Avant de poursuivre les autres aspects de cette discussion, nous trouvons utile de faire ici une synthèse de ces trois conditions.

La première condition (vitesse de croissance des cristaux colonnaires lente) est une condition importante, car elle contrôle le degré de l'efficacité nécessaire de la germination des grains équiaxes pour assurer une microstructure non-colonnaire. A la limite, si la vitesse de croissance de ces cristaux colonnaires est extrêmement lente, la surfusion du bain liquide peut être telle que la germination des grains s'effectue d'une manière homogène. Dans ce cas, les deux autres conditions tombent et la microstructure équiaxe est contrôlée uniquement par cette condition. En employant le modèle de croissance dendritique à haute vitesse développé par Kurz et al. [24], nous avons pu mettre en évidence que, parmi les éléments utilisés lors de l'élaboration des alliages étudiés dans le cadre de ce travail, l'élément le plus efficace pour ralentir la vitesse de croissance des dendrites colonnaires est le bore en raison de son coefficient de partage K très faible ($K = 0,001$) vis-à-vis de l'élément majeur de l'alliage, le fer. Ce modèle de croissance dendritique permet de relier la concentration de l'élément inhibiteur de la croissance à la surfusion nécessaire pour que la germination des grains équiaxes soit significative. Il est donc possible, si on connaît la température à laquelle la germination des grains équiaxes est efficace, de prédire la concentration minimale de cet élément inhibiteur afin que l'alliage possède une microstructure équiaxe lors de sa fusion superficielle par laser. Ce modèle permet également de donner un critère de sélection des éléments inhibiteurs; ces derniers doivent posséder un coefficient de partage K aussi faible que possible et ils

doivent donc, en conséquence, être aussi peu solubles que possible dans le métal de base constituant l'alliage.

Les deuxièmes et troisièmes conditions sont partiellement contradictoires. En effet, la deuxième condition impose la présence de particules dans le bain liquide; ces derniers devant donc être suffisamment stables thermiquement et thermodynamiquement afin qu'ils ne se dissolvent pas totalement dans le métal liquide. Par contre, la troisième condition impose que la stabilité de ces particules ne soit pas trop élevée afin qu'ils soient des inoculants efficaces permettant une germination hétérogène à une surfusion telle de la croissance des microstructures colonnaires soit encore négligeable. Ces deux conditions permettent de donner uniquement une ligne de conduite permettant d'exclure à priori des composés possédant une très grande stabilité comme les oxydes, mais ils ne permettent pas de choisir quels sont les inoculants suffisamment efficaces pour un alliage donné. La troisième condition impose également une bonne épitaxie cristallographique entre des plans réticulaires de l'inoculant et ceux du métal. Cette correspondance cristallographique n'est pas un critère sévère, car comme l'a montré Mondolfo [77], les plans réticulaires participant à cette épitaxie cristallographique peuvent être des plans instables possédant des indices cristallographiques élevés. Ce critère n'est pas aussi sélectif car il est presque toujours possible de trouver des plans réticulaires quelconques possédant une bonne correspondance cristallographique entre les deux composés (l'inoculant et la métal).

Ces trois critères, bien qu'ils soient nécessaires pour imposer une microstructure équiaxe lors d'une fusion par laser, ne sont pas suffisamment précis et exacts pour prédire si un alliage donné possédera ou non une microstructure équiaxe. Ils donnent uniquement une ligne directrice permettant de choisir des alliages susceptibles de posséder une telle microstructure lors d'une fusion superficielle par laser et ils ne peuvent en aucun cas se substituer à des essais expérimentaux.

§ 6.6 INFLUENCE DU MODE DE SOLIDIFICATION

Afin de connaître l'influence du procédé de solidification sur la microstructure d'un alliage, nous avons solidifié l'alliage A ($Fe_{71}Cr_{18}Mo_6B_5$) en utilisant les deux procédés suivants: la fusion superficielle par laser et le "melt-spinning". Bien que les vitesses de refroidissement \dot{T} de ces deux procédés soient similaires, les microstructures ne sont pas identiques. Dans le cas de la solidification par laser, la microstructure est composée de grains équiaxes sphériques dont la distribution de taille est uniforme dans la profondeur fondue. Dans le cas de la solidification par le processus du "melt-spinning", la microstructure est toujours équiaxe, mais elle est caractérisée par une transition brutale dans l'échelle de la microstructure entre le côté roue et le côté libre du ruban. Sur le côté roue, la microstructure est composée de grains équiaxes angulaires ayant une taille de l'ordre de 120 nm tandis que du côté libre du ruban, la microstructure est caractérisée par des grains équiaxes ayant une taille de 10 μm ayant germinés hétérogènement sur des particules analysées comme étant des di-borures de titane.

Nous expliquons cette microstructure doublement équiaxe observée dans le cas des rubans solidifiés par "melt-spinning" de la manière suivante:

- En raison de l'évacuation de la chaleur effectué uniquement par la roue du "melt-spinner", Vogt [89] ainsi que Mühlbach et al. [33] montrent qu'il existe une différence de température pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés entre le métal liquide se trouvant en contact avec la roue du "melt-spinner" et le métal liquide se trouvant en surface du bain liquide. En raison de cette grande différence de température et comme la densité des particules de TiB_2 est beaucoup plus faible que dans le cas d'une solidification par laser (nous l'avons estimé à $1 \cdot 10^{15} m^{-3}$, comme nous le verrons ultérieurement), la fine microstructure équiaxe observée du côté roue est formée dans un domaine de température où la fréquence de germination I est élevée, tandis que les grands grains équiaxes observés du côté libre du ruban ont été germinés hétérogènement sur les di-borures de titane se trouvant dans le bain liquide.

Bien que la micrographie 4.19a montrant la microstructure des grains équiaxes formés du côté roue du ruban ne met pas en évidence des germes hétérogènes au centre de chaque grain, nous ne pouvons pas déterminer si la germination de ces grains est homogène ou hétérogène. En se basant sur la simulation développée dans la chapitre 5, la surfusion nécessaire pour que la germination homogène de cet alliage soit possible est de 230 K. La valeur de cette surfusion n'est qu'indicative, car elle se base sur un profil thermique calculé lors d'une solidification par laser et non pas par "melt-spinning"; cependant,

comme les vitesses de refroidissement \dot{T} entre ces deux procédés sont similaires, cette estimation doit être relativement correcte. La valeur de cette surfusion nécessaire pour obtenir la germination homogène de cet alliage ne permet malheureusement pas de lever l'ambiguïté concernant le mode de germination (homogène ou hétérogène), car les quelques estimations de la surfusion du bain liquide du côté roue disponibles dans la littérature (Vogt [89], Mühlbach et al. [33]) montrent que cette dernière est du même ordre de grandeur que la surfusion nécessaire pour obtenir une germination homogène.

La taille des grands grains équiaxes observés du côté libre du ruban dépend, comme dans le cas d'une solidification par laser, principalement de la densité de sites de germination. Cette densité de site dépend elle-même naturellement de la taille des inoculants et elle d'autant plus faible que la taille des inoculants est élevée. En se basant sur la discussion de la section 5.5 décrivant l'influence du nombre de sites de germination sur la distribution de la taille de grains, tous les sites de germination hétérogène ont été utilisés lors de la solidification de la microstructure équiaxe observée du côté libre du ruban. En effet, la distribution de taille de ces grands grains ne possède visiblement pas de grains ayant une petite taille, ce qui indique que tous les sites de germination ont été consommés. De ce fait, la densité des inoculants efficaces est identique à la densité des grains et nous pouvons de cette manière estimer la densité des inoculants à $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Ainsi, la taille des grands grains observés sur le côté libre du ruban dépend principalement du nombre de di-borures de titane et elle d'autant plus grande que le nombre des particules de TiB_2 est faible.

Dans le cas d'une solidification laser, les conditions thermiques contrôlant la solidification sont nettement différentes de celles existantes lors d'une solidification par "melt-spinning". Les différences thermiques les plus importantes entre ces deux procédés sont les suivantes:

- La "durée de vie" du bain liquide est beaucoup plus brève dans le cas du laser que dans le cas du "melt-spinning". Pour le laser, elle se mesure en milli-secondes, tandis qu'elle est supérieure à la seconde dans le procédé de "melt-spinning".
- En raison de la transition graduelle entre la fusion et la solidification dans le cas du laser, il n'existe pas, dans ce cas, de surfusion pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés au début de la solidification, comme c'est le cas dans le procédé de "melt-spinning". La surfusion de $\approx 25 \text{ K}$ observée au début de la solidification laser des alliages A (c.f. section 5.6) est provoquée par la teneur élevée en bore de cet alliage et non pas par le procédé de solidification rapide.

Cette discussion démontre que la microstructure d'un alliage donné peut présenter des différences notables quand cet alliage est solidifié par deux procédés de solidification

rapide différents. Dans le cas de la solidification de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) possédant une microstructure équiaxe, ces différences entre une solidification par laser et par "melt-spinning" sont les suivantes:

- En raison de la forte surfusion initiale lors du début de la solidification par "melt-spinning", la microstructure du côté roue du ruban est caractérisée par des grains de petite taille. Dans le cas du laser, en raison de l'absence de cette surfusion initiale, la germination des grains ferritiques se déroule à une température unique déterminée par l'angle de mouillabilité ϕ . De ce fait, la taille de la microstructure est invariante entre le début et la fin de la solidification.
- En raison de la faible densité volumique d'inoculants présents dans le bain liquide obtenu par "melt-spinning" vis-à-vis de la densité de ces derniers présents dans le bain fondu par laser, la taille des grains équiaxes observés du côté libre du ruban est plus élevée que dans le cas du laser. Cette différence de densité d'inoculants entre ces deux procédés est provoquée par leur différence dans "la durée de vie" du bain liquide. Dans le cas du "melt-spinning", les inoculants coalescent fortement, ce qui entraîne une forte baisse de leur densité volumique.

Ainsi, à moins de connaître parfaitement toutes les différences entre deux procédés de solidification, il est difficile de prédire quelle sera la microstructure d'un alliage quand on utilise une autre technique de solidification.

§ 6.7 STABILITE DES MICROSTRUCTURES SPHERIQUES OBTENUES PAR LASER

Dans la section 2.2, nous avons vu qu'il est possible de différencier une croissance colonnaire d'une croissance équiaxe par le signe du gradient thermique G_{th} dans lequel la solidification se déroule. Dans le cas d'une croissance colonnaire, le gradient est positif; tandis qu'il est négatif dans le cas d'une croissance équiaxe. Le signe du gradient thermique est important pour la stabilité de l'interface, car comme le montrent Kurz et Fisher [21] en se basant sur le concept de la surfusion constitutionnelle développé en 1953 par Rutter et Chalmers [90], ce signe joue un rôle de première importance sur la stabilité de l'interface. Dans le cas d'alliages, nous avons la situation suivante:

- L'interface est toujours instable dans le cas où le gradient thermique est négatif (solidification équiaxe).
- Dans un gradient thermique positif (solidification colonnaire), l'interface est stable si la vitesse de croissance des cristaux est inférieure à une vitesse limite V_{sta} définie comme suit:

$$V_{sta} = \frac{G_{th} D_l K}{m c_0 (K-1)} \quad (6.8)$$

La relation 6.8 montre qu'un gradient thermique élevé stabilise l'interface.

Ainsi, en suivant cette approche, une solidification équiaxe est intrinsèquement instable et les grains résultants de ce type de solidification devraient toujours être dendritiques.

Expérimentalement, les microstructures équiaxes observées lors de la solidification de l'alliage A lors d'une fusion laser en utilisant le laser LASAG sont remarquablement sphériques (c.f. figures 4.7) et elle ne présentent pas d'instabilité. Cette stabilité est toutefois conditionnelle, car elle dépend de la taille de la microstructure. En effet, en solidifiant le même alliage en utilisant le laser ROFIN-SINAR, les grains équiaxes ne sont plus sphériques, mais dendritiques (c.f. figure 4.6a). En comparant ces deux microstructures, nous pouvons estimer la taille critique au-dessous de laquelle les grains sont stables à environ 1,5 μm .

Trois approches sont possibles pour expliquer cette stabilité:

- En introduisant la notion de capillarité dans le concept de la surfusion constitutionnelle, Mullins et Sekerka [22] montrent, dans le cadre d'une solidification colonnaire, qu'il existe une vitesse de stabilité absolue au-dessus de laquelle l'interface est toujours stable. Dans le cas d'une solidification équiaxe, en employant la même approche que Mullins et Sekerka, Trivedi et Kurz [91] montrent

en 1986 qu'il existe également dans ce type de solidification une vitesse de stabilité absolue au dessus de laquelle l'interface est toujours stable. Cette vitesse est définie de la manière suivante:

$$V_{\text{abs}} = \frac{D_1 \Delta T_0}{\Gamma K} + \frac{\alpha L}{c_p \Gamma} \quad (6.9)$$

avec	D_1	la diffusivité chimique à l'état liquide.
	ΔT_0	l'intervalle de solidification.
	Γ	le coefficient de Gibbs-Thomson.
	K	le coefficient de partage.
	α	la diffusivité thermique.
	L	la chaleur latente.
	c_p	la chaleur spécifique.

Cette vitesse de stabilité V_{abs} se compose de deux termes indépendants. Le premier représente la contribution chimique de la stabilisation, tandis que le deuxième provient de la contribution thermique. Dans le cas où l'alliage se solidifiant possède un coefficient de partage d'équilibre nettement inférieur à 1, le calcul de la contribution chimique de cette stabilité est difficile. En effet, comme le coefficient de partage dépend dans ce cas fortement de la vitesse de croissance (c.f. Aziz [11], équation 2.3), la relation 6.9 est une relation implicite, du moins si on considère la contribution chimique de la stabilisation. En ne considérant que cette contribution thermique, la relation 6.9 est explicite et elle permet de connaître une valeur minimale de cette vitesse de stabilité absolue. En utilisant les données thermiques de l'alliage A, la vitesse minimale de stabilité absolue est supérieure à plusieurs centaines de ms^{-1} . Dans le cas d'une solidification par laser, en raison de la situation stationnaire observée dans ce type de solidification, la relation 6.1 montre que la vitesse de solidification ne peut en aucun cas dépasser la vitesse du laser. Comme la vitesse maximale du faisceau du laser LASAG vis-à-vis de la pièce métallique est de 60 mms^{-1} , nous pouvons affirmer que la stabilité des grains équiaxes n'est pas provoquée par une croissance dans le domaine de la stabilité absolue.

- Dans le cas de petits grains équiaxes, les grains peuvent être suffisamment petits afin que les instabilités ne puissent pas se développer. Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion, Mullins et Sekerka [92] montrent qu'il existe un rayon critique r_c au dessous duquel les grains sont stables. Ces auteurs donnent les inégalités suivantes:

- Les instabilités peuvent se développer quand le grain est 7 fois plus grand qu'un germe critique.
- Les instabilités se développent franchement quand le grain est 21 fois plus grand qu'un germe critique.

Dans le cas d'une surfusion de 50 K (température à laquelle la solidification des grains ferritiques se termine), en prenant la deuxième inégalité, nous obtenons une taille critique d'environ 300 nm. Cette valeur est 5 fois plus petite que la taille de grains (1,5 μm) où on observe la transition entre grains équiaxe sphériques et grains équiaxes dendritiques. Ainsi, l'approche de Mullins-Sekerka ne permet pas d'expliquer cette stabilité.

- Une explication possible permettant d'expliquer cette stabilité a été développée récemment par Salas et Levi [93]. Ces derniers montrent, dans le cas de grains équiaxes ayant une taille inférieure au micron solidifiés par atomisation, que ces grains équiaxes sont sphériques et non pas dendritiques. Ces deux auteurs expliquent cette stabilité par le fait que la longueur d'onde des instabilités pouvant se développer est trop grande vis-à-vis de la taille des grains. Ainsi, bien que ces grains soient intrinsèquement instables, les instabilités ne peuvent pas apparaître avant que les grains dépassent une taille critique que ces auteurs estiment à environ 1 μm .

Ainsi, pour conclure cette section 6.7, nous supposons dans que la stabilité des grains équiaxes observée expérimentalement quand la taille de ces derniers est inférieure à 1 μm est provoquée en raison de leur petite taille ne permettant pas le développement d'instabilités, bien que de tels grains sphériques soient intrinsèquement instables. En effet, la longueur d'onde de ces instabilités est trop grande par rapport à la taille des grains équiaxes.

§ 6.8 INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LA TAILLE DE LA MICROSTRUCTURE

Cette discussion a montré jusqu'ici que la taille des grains équiaxes germinés hétérogènement sur des di-borures de titane dépend principalement de la densité des sites de germination hétérogène. En raison de la très grande efficacité de ces di-borures à germiner la ferrite, tous les sites de germination sont utilisés lors de la solidification et nous pouvons ainsi directement relier la taille des di-borures à la taille des grains équiaxes. Comme la fraction volumique de ces di-borures est constante, plus la taille de ces derniers est grande et plus le nombre de sites (proportionnel à la surface des di-borures) est faible. Ainsi, plus la taille des di-borures est importante, plus les grains équiaxes ayant germinés hétérogènement auront une taille importante.

Le contrôle de la taille des grains équiaxes ayant germinés hétérogènement s'effectue donc par le cycle thermique du métal liquide dans lequel les di-borures coalescent. Dans le cas d'une solidification par laser, comme la "durée de vie" du bain liquide varie similairement avec le temps d'interaction du laser, plus le temps d'interaction sera court, plus la taille des grains équiaxes sera petite (c.f. section 6.3). La simulation thermique (c.f. section 5.2) montre que le temps d'interaction t_{int} du laser et la vitesse de refroidissement \dot{T} ne sont pas indépendants. Il est possible ainsi de relier la vitesse de refroidissement \dot{T} à la taille de la microstructure par l'intermédiaire de la "durée de vie" du bain liquide. Dans le cas de la figure 4.7, la simulation thermique donne les vitesses de refroidissement suivantes:

- $\dot{T} \approx 10^5 \text{ Ks}^{-1}$ pour le mode continu ($t_{\text{int}} = 10 \text{ ms}$); dans ce cas, le mode de la distribution de la taille de grains (c.f. figure 4.8) est de 450 nm.
- $\dot{T} \approx 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ pour le mode pulsé ($t_{\text{int}} = 320 \mu\text{s}$); dans ce cas, la taille de grains moyenne est de $\approx 250 \text{ nm}$.

Dans le cas de la solidification des grands grains équiaxes observés sur le côté roue des rubans formés par "melt-spinning", la taille des di-borures de titane est totalement indépendante de la vitesse de refroidissement \dot{T} , car elle dépend uniquement du cycle thermique subi par le métal liquide quand il se trouve dans la buse du "melt-spinner". En opposition de la "durée de vie" du bain dans le cas du laser où cette dernière se mesure en milli-secondes, le métal se trouve à l'état liquide durant plusieurs secondes dans le cas du "melt-spinner". Cette grande différence du cycle thermique entre ces deux procédés de solidification est la cause de la différence de densité des di-borures observée dans les microstructures obtenues grâce à ces deux méthodes. Dans le cas du laser ($t_{\text{int}} = 10 \text{ ms}$),

la densité des di-borures est de 10^{19} m^{-3} , tandis qu'elle tombe à 10^{15} m^{-3} dans le cas du "melt-spinning".

Dans le cas de la solidification par laser, nous montrons que la vitesse de refroidissement \dot{T} influence indirectement la taille de la microstructure équiaxe en modifiant la densité d'inoculants. Par contre, la vitesse de refroidissement influence beaucoup plus directement la microstructure intergranulaire de ce type d'alliage. Dans le cas de l'alliage A ($\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_6\text{B}_5$) solidifié par le laser LASAG en mode pulsé, la figure 4.7b montre que la microstructure intergranulaire peut être amorphe. La simulation montre, en raison de la très bonne efficacité de la germination hétérogène, que la microstructure de cet alliage A ne peut pas être totalement amorphe, car la croissance des grains ferritiques est complète bien au-dessus de la température de transition vitreuse de cet alliage.

Par contre, en raison de la ségrégation de bore lors de la croissance des grains sphériques, la composition de cette zone intergranulaire est enrichie en bore. Le calcul du coefficient de partage cinétique selon Aziz montre que, bien que l'influence de la solidification rapide se fasse sentir, la ségrégation du bore est encore importante dans le régime de solidification où les grains croissent. La composition de la zone intergranulaire est ainsi plus riche en bore et elle se rapproche de la composition chimique des verres métalliques conventionnels de composition basée sur le fer. La figure 4.7b montre que la microstructure intergranulaire amorphe ne se retrouve pas partout; en effet, cette figure montre également que cette microstructure peut également être cristalline. Nous expliquons cette juxtaposition de ces deux microstructures intergranulaires en raison du taux de recouvrement élevé du laser nécessaire afin d'assurer une profondeur de traitement uniforme (c.f. figure 4.6b). En raison de ce recouvrement élevé, toutes les zones solidifiées rapidement par laser subissent des traitements thermiques subséquents induits par la fusion des zones adjacentes. Ces traitements thermiques peuvent être suffisamment sévères afin de provoquer une cristallisation au moins locale de la microstructure intergranulaire amorphe.

Cette section de la discussion montre que, dans le cas d'une microstructure équiaxe, le contrôle de la taille de la microstructure dépend principalement du nombre de sites de germination possédant l'efficacité nécessaire pour provoquer la germination de ces grains. En comparant les microstructures équiaxes ayant germés hétérogènement obtenues par fusion laser et par "melt-spinning", nous montrons que la vitesse de refroidissement \dot{T} ne joue pratiquement pas de rôle sur la taille de ces grains équiaxes. En effet, bien que les vitesses de refroidissement soient semblables ($\dot{T} = 10^5 \text{ K s}^{-1}$), la taille de grains de ces deux microstructures n'est pas du tout comparable (c.f. figures 4.7 et 4.18).

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS

Cette étude détaillée des paramètres contrôlant la microstructure lors d'une solidification rapide démontre qu'il est possible d'obtenir des microstructures équiaxes par l'intermédiaire de procédés donnant usuellement des microstructures colonnaires. En effet, la fusion superficielle par laser ainsi que le "melt-spinning" sont deux procédés de solidification rapide caractérisés par un gradient thermique G_{th} globalement positif (la chaleur est évacuée par la phase solide) provoquant une croissance colonnaire. Nous démontrons dans ce travail, à condition de respecter trois conditions bien précises, qu'il est tout-à-fait possible d'établir dans le bain liquide un gradient thermique G_{th} localement négatif permettant la croissance d'une microstructure équiaxe. Ce gradient thermique G_{th} localement négatif est induit dans le bain liquide grâce à une forte germination hétérogène. Les trois conditions permettant la création de ce gradient thermique G_{th} localement négatif et ainsi la formation d'une microstructure équiaxe sont les suivantes:

- Une très faible vitesse de croissance des cristaux colonnaires afin d'assurer un bain liquide en surfusion permettant la germination des microstructures équiaxes.
- La présence dans ce bain liquide en surfusion d'inoculants pouvant servir de catalyse à la germination.
- Une grande efficacité des inoculants permettant une germination hétérogène à une faible surfusion.

L'examen détaillé de ces trois conditions nous a permis de mettre en évidence pour les alliages étudiés quels sont les paramètres expérimentaux responsables de la solidification équiaxe. Ces paramètres sont les suivants:

- Le paramètre le plus important pour obtenir un bain liquide en surfusion est le coefficient de partage K de l'alliage. Plus ce coefficient est faible, plus la ségrégation est importante et plus la croissance des microstructures colonnaires est lente. Dans notre cas, l'élément d'alliage jouant le rôle d'inhibiteur de croissance est le bore.
- Les inoculants ont été identifiés dans ce travail, suivant les alliages, comme étant soit des di-borures de titane TiB_2 , soit des di-borures de zirconium ZrB_2 . En se basant sur les traitements d'alliages par laser, nous supposons que ces di-borures se forment dans le bain liquide grâce à la présence d'oxydes se trouvant dans le métal liquide en surfusion.
- Les inoculants, afin d'être suffisamment efficaces pour assurer la germination de la microstructure équiaxe, doivent non seulement posséder une épitaxie cristallographique avec la microstructure du métal, mais ils ne peuvent pas être trop stables thermodynamiquement parlant.

Ces conditions décrites ci-dessus, bien qu'elles soient nécessaires afin d'obtenir une solidification équiaxe sont malheureusement beaucoup trop vagues pour assurer qu'un nouvel alliage possède une telle microstructure. Elles donnent uniquement une ligne de conduite permettant de sélectionner des alliages susceptibles de posséder cette microstructure. Ces conditions ne peuvent en aucun cas se substituer à des essais expérimentaux.

Grâce à la simulation numérique de la solidification d'une microstructure équiaxe lors d'une fusion par laser, il est possible de caractériser précisément les variables contrôlant la taille de la microstructure. Bien que le modèle utilisé soit un peu simpliste par certains côtés (distribution monodimensionnelle de la température, effet de la convection du bain liquide ainsi que de l'effet de la germination transitoire négligés), ce modèle permet néanmoins de retrouver les distributions de taille de grains observées expérimentalement et d'évaluer ainsi l'importance des différentes variables contrôlant une solidification équiaxe. Les points principaux mis en valeur par ce modèle sont les suivants:

- Les distributions de taille de grains expérimentales montrent que tous les sites de germination sont utilisés lors de la solidification des microstructures équiaxes. L'étude de l'influence de l'angle de mouillabilité ϕ sur les distributions de taille de grains simulées démontre que cet angle doit être inférieur à 30° afin que tous les sites de germination soient utilisés; la simulation permet ainsi de caractériser précisément cet angle ϕ jouant un rôle central sur le contrôle de ce type de microstructure.
- Comme tous les sites de germination sont utilisés lors de la solidification de cette microstructure équiaxe, le nombre de sites de germination contrôle la taille de la microstructure.

L'influence de ce nombre de sites de germination est particulièrement visible en comparant la structure équiaxe observée sur le côté libre de la microstructure solidifiée par le procédé de "melt-spinning" avec la microstructure équiaxe observée lors des fusions laser. Dans le cas du "melt-spinning", la taille de grains est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ tandis qu'elle est inférieure à $1\ \mu\text{m}$ dans le cas des traitements de surface par laser bien que la vitesse de refroidissement \dot{T} entre ces deux procédés soit similaire. Cette différence provient uniquement du nombre différent de sites de germination. En raison de la formation quasiment instantanée des inoculants dans le métal liquide, le nombre de ces derniers diminue au fur et à mesure que le bain reste liquide en raison de leur coalescence. Dans le cas des traitements laser, comme le temps durant lequel les di-borures (inoculants) peuvent coalescer est extrêmement court, la taille de grains est beaucoup plus

petite que dans le cas du procédé du "melt-spinning" où la durée de coalescence de ces diborures est beaucoup plus importante.

La microstructure équiaxe observée du côté roue du ruban solidifié par "melt-spinning" montre que l'influence du processus de solidification peut jouer un rôle important lors de la solidification rapide. Dans ce cas, en raison d'une forte surfusion sur le côté roue du bain liquide, la germination (homogène ou hétérogène) des cristaux est extrêmement efficace et elle donne une microstructure finement équiaxe sur le côté roue du ruban. Cet exemple montre que chaque procédé de solidification rapide possède ses propres spécificités et qu'il peut être parfois délicat de prédire quelle sera la microstructure d'un alliage donné quand on le solidifie par un autre procédé de solidification.

En raison du contrôle aisé de la taille de la microstructure équiaxe, il est possible de cette manière d'optimiser la taille de la microstructure équiaxe pour une application souhaitée. Si on cherche, par exemple à minimiser la taille de la microstructure, il faut maximiser le nombre de sites de germination soit en diminuant le temps durant lequel ces derniers peuvent coalescer, soit en augmentant la concentration des éléments d'alliages permettant la formation des sites de germination. Ce travail démontre dans ce cas que la taille de la microstructure est pratiquement indépendante de la vitesse de refroidissement \dot{T}

Bien que ce travail se place dans une approche relativement fondamentale, il n'est pas inintéressant du point de vue pratique. En effet, il montre qu'il est possible de créer de fines microstructures équiaxes par le contrôle adéquat des paramètres de solidification, notamment au niveau de la germination hétérogène. Cette approche est intéressante notamment dans l'optique suivante:

- Il est possible de cette manière d'obtenir un revêtement de surface par laser possédant une dureté élevée ayant de bonnes propriétés mécaniques en raison de sa fine microstructure équiaxe.
- En raison de contrôle du mode de solidification, nous avons montré qu'il est possible de solidifier des intermétalliques sous la forme d'une microstructure équiaxe à grains fins susceptibles de posséder une ductilité améliorée par rapport à des intermétalliques possédant une microstructure plus grossière.

Finalement, ce travail montre donc qu'il est possible d'imposer un gradient thermique localement négatif permettant d'obtenir une microstructure équiaxe dans les procédés de solidification où le gradient thermique est globalement positif. De cette manière, il est possible de choisir une microstructure colonnaire ou équiaxe lors d'une solidification par laser ou lors de la formation d'un ruban par "melt-spinning". Ce choix est intéressant, car il permet de sélectionner la microstructure la mieux adaptée pour une application donnée.

CHAPITRE 8

LISTE DES SYMBOLES

§ 8.1 SYMBOLES LATINS MAJUSCULES

A_{dif}	Facteur pré-exponentiel de diffusion	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
D_g	Diffusivité globale de la phase liquide	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
D_l	Diffusivité d'un soluté dans la phase liquide	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
D_n	Diffusivité à l'interface solide-liquide	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
F_0	Nombre de Fourier	$[-]$
G	Energie libre de Gibbs	$[\text{J mol}^{-1}]$
ΔG^*	Energie libre de Gibbs critique pour former un germe	$[\text{J mol}^{-1}]$
$\Delta G^\#$	Energie libre de Gibbs pour transférer des atomes à l'interface solide-liquide	$[\text{J mol}^{-1}]$
ΔG_{for}	Energie libre de Gibbs de formation	$[\text{J mol}^{-1}]$
ΔG_v	Différence d'énergie libre de Gibbs entre la phase solide et liquide	$[\text{J mol}^{-1}]$
G_{th}	Gradient thermique	$[\text{K m}^{-1}]$
G_{th}^l	Gradient thermique dans la phase liquide	$[\text{K m}^{-1}]$
G_{th}^s	Gradient thermique dans la phase solide	$[\text{K m}^{-1}]$
H	Enthalpie	$[\text{J mol}^{-1}]$
I	Fréquence de germination	$[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
I_{hom}	Fréquence de germination homogène	$[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
$I_{\text{hét}}$	Fréquence de germination hétérogène	$[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
K	Coefficient de partage (équilibre)	$[-]$
K_v	Coefficient de partage cinétique	$[-]$
L	Chaleur latente de fusion	$[\text{J kg}^{-1} - \text{J mol}^{-1}]$
N_0	Nombre de sites de germination	$[\text{m}^{-3}]$
N_i	Nombre de grains dans une classe	$[\text{m}^{-3}]$
$N_i^{\text{Corrigé}}$	Nombre de grains dans la classe i en tenant compte de la consommation des sites	$[\text{m}^{-3}]$

$N_i^{\text{Non cor}}$	Nombre de grains dans la classe i en ne tenant pas compte de la consommation des sites	$[\text{m}^{-3}]$
N_{atome}	Nombre d'atomes	$[\text{m}^{-3}]$
N_{Avo}	Nombre d'Avogadro	$[\text{mol}^{-1}]$
N_{germi}	Nombre de grains ayant une taille plus grande que ceux de la classe i	$[\text{m}^{-3}]$
N_{tot}	Nombre total de grains	$[\text{m}^{-3}]$
N_{site}	Nombre de sites de germination hétérogène	$[\text{m}^{-3}]$
P_{laser}	Puissance du laser	$[\text{W}]$
P_{impul}	Puissance d'une impulsion laser	$[\text{W}]$
Q^*	Source thermique (laser)	$[\text{W m}^{-3}]$
Q_{dif}	Energie de diffusion	$[\text{J mol}^{-1}]$
S	Entropie	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
T	Température	$[\text{K}]$
\dot{T}	Vitesse de refroidissement	$[\text{K s}^{-1}]$
T_0	Température à laquelle l'énergie libre de Gibbs de la phase solide est identique à celle de la phase liquide	$[\text{K}]$
T_{amb}	Température ambiante	$[\text{K}]$
T_f	Température de fusion	$[\text{K}]$
T_g	Température de transition vitreuse	$[\text{K}]$
T_{liquidus}	Température du liquidus	$[\text{K}]$
T_m^n	Température du noeud m au temps n	$[\text{K}]$
T_{sur}	Température de surface	$[\text{K}]$
ΔT	Surfusion	$[\text{K}]$
ΔT_0	Intervalle de solidification (équilibre)	$[\text{K}]$
V_{abs}	Vitesse de stabilité absolue	$[\text{m s}^{-1}]$
V_{crois}	Vitesse de croissance des cristaux	$[\text{m s}^{-1}]$
V_{laser}	Vitesse du laser	$[\text{m s}^{-1}]$

V_{limite}	Vitesse de croissance limite des cristaux	$[\text{m s}^{-1}]$
V_{sol}	Vitesse de solidification	$[\text{m s}^{-1}]$
V_{roue}	Vitesse de la roue du "melt-spinner"	$[\text{m s}^{-1}]$
V_{sta}	Vitesse de stabilité constitutionnelle	$[\text{m s}^{-1}]$
$V_{\text{Étendu}}^{\text{Unitaire}}$	Volume unitaire étendu	$[-]$
$V_{\text{Réal}}^{\text{Unitaire}}$	Volume unitaire réel	$[-]$
V_{mol}	Volume molaire	$[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
V_{tot}	Volume solidifié total	$[\text{m}^3]$

§ 8.2 SYMBOLES LATINS MINUSCULES

a_0	Diamètre atomique	$[\text{m}]$
a_A	Épaisseur de l'interface solide-liquide	$[\text{m}]$
c_0	Concentration de l'alliage	$[\% \text{ atomique}]$
c_l	Concentration du liquidus	$[\% \text{ atomique}]$
c_p	Chaleur spécifique	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} - \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$c_p^{\text{Équ}}$	Chaleur spécifique équivalente	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} - \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
Δc_p^{Fus}	Différence de chaleur spécifique entre la phase solide et liquide	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} - \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
c_s	Concentration du solidus	$[\% \text{ atomique}]$
d_{con}	Distance de convection	$[\text{m}]$
d_{dif}	Distance de diffusion	$[\text{m}]$
$d_{\text{inoculant}}$	Distances interatomiques de l'inoculant	$[\text{m}]$
d_{laser}	Diamètre du faisceau laser	$[\text{m}]$
$d_{\text{métal}}$	Distances interatomiques du métal	$[\text{m}]$
e	Épaisseur du ruban	$[\text{m}]$
f	Fraction des sites atomiques disponibles pour la croissance	$[-]$
f_s	Fraction solide	$[-]$

h	Constante de Planck	[J s]
h_{trans}	Coefficient de transfert de chaleur	[W m ⁻² K ⁻¹]
k	Constante de Boltzmann	[J K ⁻¹]
l	Profondeur de la pièce traitée par laser	[m]
m_{liq}	Pente du liquidus	[K (%atomique) ⁻¹]
n	Nombre de classe de grains	[-]
q	Flux thermique du laser	[W m ⁻²]
q_n	Flux thermique (source ou puits)	[W m ⁻²]
q_1	Densité de puissance du laser absorbée	[W m ⁻²]
q_2	Perte du flux thermique par radiation	[W m ⁻²]
r	Rayon d'un grain	[m]
r_c	Rayon critique de stabilité	[m]
r_{den}	Rayon de la pointe dendritique	[m]
r_i	Rayon des grains appartenant à la classe i	[m]
t	Temps	[m]
t_{int}	Temps d'interaction du laser	[s]
Δt	Incrément temporel	[s]
x	Coordonnée	[m]
y	Coordonnée	[m]
z	Coordonnée	[m]
Δz	Maille numérique selon z	[m]

§ 8.3 SYMBOLES GRECS

α	Diffusivité thermique	[m ² s ⁻¹]
δ	Différence relative des distances interatomique	[-]
ε	Emissivité	[-]
ϕ	Angle de mouillabilité	[°]
Θ	Angle entre la direction du déplacement du laser	

	et la direction de croissance	[°]
γ_{IL}	Energie de l'interface inoculant-liquide	[J m ⁻²]
$\gamma_{IL}^{\text{Structure}}$	Contribution structurale à l'énergie de l'interface inoculant-liquide	[J m ⁻²]
$\gamma_{IL}^{\text{Chimie}}$	Contribution chimique à l'énergie de l'interface inoculant-liquide	[J m ⁻²]
γ_{IS}	Energie de l'interface inoculant-solide	[J m ⁻²]
$\gamma_{IS}^{\text{Structure}}$	Contribution structurale à l'énergie de l'interface inoculant-solide	[J m ⁻²]
$\gamma_{IS}^{\text{Chimie}}$	Contribution chimique à l'énergie de l'interface inoculant-solide	[J m ⁻²]
γ_{SL}	Energie de l'interface solide-liquide	[J m ⁻²]
Γ	Coefficient de Gibbs-Thomson	[K m]
κ	Conductivité thermique	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
κ_l	Conductivité thermique de la phase liquide	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
κ_s	Conductivité thermique de la phase solide	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ	Dimension caractéristique de la microstructure	[m]
η	Viscosité	[N s m ⁻²]
ρ	Densité	[kg m ⁻³]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	[W m ⁻² K ⁻⁴]
σ_{sur}	Tension de surface	[N m ⁻¹]
τ_{ad}	Température adimensionnelle	[-]
τ_{inc}	Temps d'incubation	[s]
ζ	Absorptivité	[-]

CHAPITRE 9

REFERENCES

- [1] P. Duwez, R.H. Willens et W. Klement Jr., *J. Appl. Phys.* **31** (1960) p. 1136.
- [2] W. Klement Jr., R.H. Willens et P. Duwez, *Nature* **187** (1960) p. 869.
- [3] G.K. Turnbull, D.M. Patton, G.W. Form et J.F. Wallace, *AFS Trans.* **69** (1961) p. 792.
- [4] W.A. Petersen, *Weld. Res. Suppl.* (1973) p. 74.
- [5] A. Ostrowski et E.W. Langer, *Scand. J. Metallurgy* **8** (1979) p. 153.
- [6] T.R. Anantharaman et C. Suryanarayana, *Rapidly Solidified Metals*, Trans Tech Publications, Adermannsdorf (Suisse), 1987.
- [7] R. Mehrabian, dans "Rapid Solidification Processing - Principles and Technologies", édité par R. Mehrabian, B.H. Kear et M. Cohen, Claitor's Publishing Division, Baton Rouge (USA), 1978, p. 9.
- [8] W.J. Boettinger et S.R. Coriell, dans "Rapid Solidification Technologies: Science and Technology of the Undercooled Melt", édité par P.R. Sahm, H. Jones et C.M. Adam, Martinus Nijhoff, Dordrecht (Hollande), 1986, p. 81.
- [9] H.A. Davies, dans "Amorphous Metallic Alloys", édité par F.E. Luborsky, Butterworths, Londres, 1983, p. 8.
- [10] R.W. Cahn, dans "Physical Metallurgy", édité par R.W. Cahn et P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 1779.
- [11] M.J. Aziz, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) p. 1158.
- [12] L.G. Voroshnin, L.S. Lyakhovich, G.G. Panich et G.F. Protasevich, *Met. Sci. Heat Treat.* **9** (1970) p. 732.
- [13] D. Turnbull, A.S.M. Symposium on Thermodynamics, Cleveland (USA) 1949, p. 282.
- [14] D.R. Uhlmann, J.F. Hays et D. Turnbull, *Phys. and Chem. of Glasses* **7** (1966) p. 159.
- [15] J.H. Hollomon, A.S.M. Symposium on Thermodynamics, Cleveland (USA) 1949, p. 161.
- [16] D. Jayaraman, C. Subramanian et P. Ramasamy, *J. Mat. Sci. Letters* **8** (1989) p. 1399.
- [17] K.F. Kelton et A.L. Greer, *J. Non-Crys. Solids* **79** (1986) p. 295.
- [18] D. Turnbull, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) p. 609.
- [19] F. Spaepen et Chien-Jung Lin, dans "Amorphous Metals and Non-Equilibrium Processing", édité par M. Von Allmen, Les éditions de physique, Les Ulis (France), 1984, p. 65.

- [20] U. Köster, dans "Phase Transformations in Crystalline & Amorphous Alloys", édité par B.L. Mordike, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel (RFA), 1983, p. 113.
- [21] W. Kurz et D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Adermannsdorf (Suisse), 1989.
- [22] W.W. Mullins et R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) p. 444.
- [23] J.S. Langer et H. Müller-Krumbhaar, *J. Crys. Growth* **42** (1977) p. 11.
- [24] W. Kurz, B. Giovanola et R. Trivedi, *Acta Met.* **34** (1986) p. 823.
- [25] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) p. 1103.
- [26] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) p. 212.
- [27] S. Kou, S.C. Hsu et R. Mehrabian, *Met. Trans. B* **12B** (1981) p. 33.
- [28] H.H. Liebermann, *Mat. Sci. and Eng.* **43** (1980) p. 203.
- [29] D. Pavuna, *J. Mat. Sci.* **16** (1981) p. 2419.
- [30] Z. Sun et H.A. Davies, *Mat. Sci. and Eng.* **98** (1988) p. 71.
- [31] L.A. Anestiev, *Mat. Sci. and Eng.* **A110** (1989) p. 131.
- [32] B. Cantor, dans "Rapid Solidification Technologies: Science and Technology of the Undercooled Melt", édité par P.R. Sahm, H. Jones et C.M. Adam, Martinus Nijhoff, Dordrecht (Hollande), 1986, p. 3.
- [33] H. Mühlbach, G. Stephani, R. Sellger et H. Fiedler, *Int. J. Rap. Solid.* **3** (1987) p. 83.
- [34] J.V. Naidich, *Prog. Surf. Membr. Sci.* **14** (1981) p. 353.
- [35] F.A. Halden et W.D. Kingery, *J. Phys. Chem.* **59** (1956) p. 557.
- [36] O. Kubaschewski et C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [37] K.C. Thompson-Russel et J.W. Edington, *Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials Science*, The MacMillan Press, Londres, 1977, p. 15.
- [38] E.E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, Reading (USA), 1970, p. 109.
- [39] B. Chalmers, *J. of Metals - Trans. AIME* **200** (1954) p. 519.
- [40] E.M. Schluson, *Res Mechanica Letters* **1** (1981) p. 111.
- [41] M. Rappaz, *Int. Mat. Reviews* **34** (1989) p. 93.
- [42] D. Rosenthal, *ASME Trans.* **68** (1946) p. 849.

- [43] H.E. Cline et T.R. Anthony, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) p. 3895.
- [44] S.C Hsu, S. Kou et R. Mehrabian, *Met. Trans. B* **11B** (1980) p. 29.
- [45] K.V. Rama Rao et J.A. Sekhar, *Acta Met.* **35** (1987) p. 81.
- [46] G.M. Oreper et J. Szekely, *Met. Trans. A* **18A** (1987) p. 1325.
- [47] M. Shimoji, *Liquid Metals*, Academic Press, Londres, 1977.
- [48] C.R. Heiple et P. Burgardt, *Weld. Res. Suppl.* (1985) p. 159.
- [49] S. Kou et Y.H. Wang, *Met. Trans. A* **17A** (1986) p. 2265.
- [50] T.W. Cadwell, A.J. Campagna, M.C. Flemings et R. Mehrabian, *Met. Trans. B* **8B** (1977) p. 261.
- [51] D.R. Uhlmann, *J. Non-Crys. Solids* **7** (1972) p. 337.
- [52] D.G. Morris, *Acta Met.* **31** (1983) p. 1479.
- [53] L. Battezzati et A.L. Greer, *Acta Met.* **37** (1989) p. 1791.
- [54] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **6** (1925) p. 339.
- [55] D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) p. 1022.
- [56] A.L. Greer, *J. Less-Common Metals* **145** (1988) p. 131.
- [57] K.S. Dubey et P. Ramachandrarao, *Acta Met.* **32** (1984) p. 91.
- [58] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* **10** (1969) p. 473.
- [59] H.S. Chen et K.A. Jackson, *Treatise on Materials Science and Technology* **20** (1981) p. 215.
- [60] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park - Ohio (USA), 1986.
- [61] L. Battezzati et M. Baricco, *Phil. Mag. B* **56** (1987) p. 139.
- [62] M. Gremaud, communication personnelle.
- [63] G.S. Ershov, A.A. Kasatkin et I.V. Gavrilin, *Russ. Metall.* **2** (1978) p. 62.
- [64] P. Thévoz, Thèse 765 de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1988.
- [65] U. Köster et H. Blanke, *Scripta Met.* **17** (1983) p. 495.
- [66] W.J. Boettinger, D. Shechtman, R.J. Schaefer et F.S. Biancaniello, *Met. Trans. A* **J5A** (1984) p. 55.
- [67] S. Kou et Y. Le, *Weld. Res. Suppl.* (1986) p. 305.
- [68] A. Cibula, *J. Inst. Met.* **76** (1949-1950) p. 321.
- [69] J. Castaing et P. Costa, dans "Boron and Refractory Borides", édité par V.I. Matkovich, Springer, New York, 1977, p. 390.

- [70] C.J. Ball, *Metal Science* **18** (1984) p. 577.
- [71] M. Prikryl, Y.P. Lin et S.V. Subramanian, *Scripta Met. & Mat.* **24** (1990) p. 375.
- [72] W.J. Liu et J.J. Jonas, *Met. Trans. A* **20A** (1989) p. 1361.
- [73] E.A. Brandes, *Smithells Metals Reference Book*, Butterworths, Londres, 1983.
- [74] G.N. Heintze et R. MacPherson, *Weld. Res. Suppl.* (1986) p. 71.
- [75] G.P. Jones et J. Pearson, *Met. Trans. B* **7B** (1976) p. 223.
- [76] A.A. Misra, *Met. Trans. A* **21A** (1990) p. 441.
- [77] L.F. Mondolfo, *Mat. Sci. Techn.* **5** (1989) p. 118.
- [78] D. Turnbull et B. Vonnegut, *Ind. and Eng. Chem.* **44** (1952) p. 1292.
- [79] P.B. Crosley, A.W. Douglas et L.F. Mondolfo, *Iron Steel Institute, Publication* **110**, 1967.
- [80] A.R. Miedema et F.J.A. Den Broeder, *Z. Metallkde.* **70** (1979) p. 14.
- [81] B.L. Bramfitt, *Met. Trans.* **1** (1970) p. 1987.
- [82] M.H. Zürcher, Thèse de l'Institut de Métallurgie Structurale de l'Université de Neuchâtel, 1989.
- [83] L.R. Smith et W.C. Leslie, dans "Metals Handbook, 2nd Volume, Ninth Edition", édité par ASM, Metals Park - Ohio (USA), 1979, p. 742.
- [84] L.E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley, Reading (USA), 1975, p. 76.
- [85] W.A. Miller et G.A. Chadwick, *Acta Met.* **15** (1967) p. 607.
- [86] W.A. Tiller et T. Takahashi, *Acta Met.* **17** (1969) p. 483.
- [87] R. Warren, *J. Mat. Sci.* **15** (1980) p. 2489.
- [88] F.J. Bradshaw, M.E. Gasper et S. Pearson, *J. Inst. Met.* **87** (1958-1959) p. 15.
- [89] E. Vogt, *Int. J. Rap. Solid.* **3** (1987) p. 131.
- [90] I.W. Rutter et B. Chalmers, *Can. J. Phys.* **31** (1953) p. 15.
- [91] R. Trivedi et W. Kurz, *Acta Met.* **34** (1986) p. 1663.
- [92] W.W. Mullins et R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) p. 323.
- [93] O. Salas et C.G. Levi, *Int. J. Rap. Solid.* **4** (1988) p. 1.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur D.G. Morris, pour m'avoir encadré durant ces quatre années de travail avec toute sa compétence, son dynamisme et son enthousiasme. J'aimerais aussi le remercier pour son extrême disponibilité et les nombreuses discussions durant lesquelles j'ai pu profiter de son immense expérience.

J'aimerais également remercier:

- le Professeur W. Form, Directeur de l'Institut de Métallurgie Structurale, pour son très chaleureux accueil.
- le Professeur associé M.A. Morris pour m'avoir fait partager sa passion de la microscopie électronique.
- Monsieur D. Bippus d'ASULAB à Neuchâtel pour le soin avec lequel les traitements laser furent exécutés, ainsi que pour l'intérêt constant porté à ce travail.
- Messieurs M. Gremaud et M. Zimmermann du Centre de Traitement des Matériaux par Laser de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne pour l'accès à leur laser et au programme de simulation de croissance dendritique.
- le Professeur W. Kurz de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, le Professeur O. Besson de l'Université de Neuchâtel ainsi que le Docteur J. Steffen d'Oerlikon-Bührle à Gland d'avoir accepté d'examiner ce travail.
- et, enfin, tous les collaborateurs de l'Institut de Métallurgie Structurale qui, par leur présence et leur soutien, ont contribué d'une manière non négligeable à la réalisation et à l'achèvement de ce travail.