

# Part V : Solidification et instabilités

---

## Plan

1. Introduction
2. Solidification des métaux purs
3. Solidification des alliages: 3 cas
4. Surfusion constitutionnelle et instabilités

## Objectif

En général les **métaux purs** solidifient au contact avec un moule froid par croissance d'un front plan. Seules des conditions particulières d'homogénéité thermique permettent d'obtenir la surfusion nécessaire à la croissance dendritique. Pour les **alliages**, c'est l'inverse; l'alliage solidifie en général en formant des dendrites (colonnaires sur les bords et équiaxes au centre), et seuls de très forts gradients thermiques permettent la croissance en front plan. L'explication du comportement différent des alliages réside dans ce qui est appelé «**surfusion constitutionnelle**». L'objectif de ce cours est de comprendre plus en détail tous ces phénomènes.

# 1. Introduction

*En général, on ne voit pas de structures particulière dans la glace formée sur les route ou dans nos congélateurs.*



*Mais on voit de belles structures dendritiques sur nos parebrises en hiver. Un flocon de neige est aussi une structure dendritique monocristalline de glace.*



*Eau en surfusion qui se solidifie sans choc (par germination sur grain de raisin)*

<https://melscience.com/US-en/articles/supercool-experiment/>

# 1. Introduction

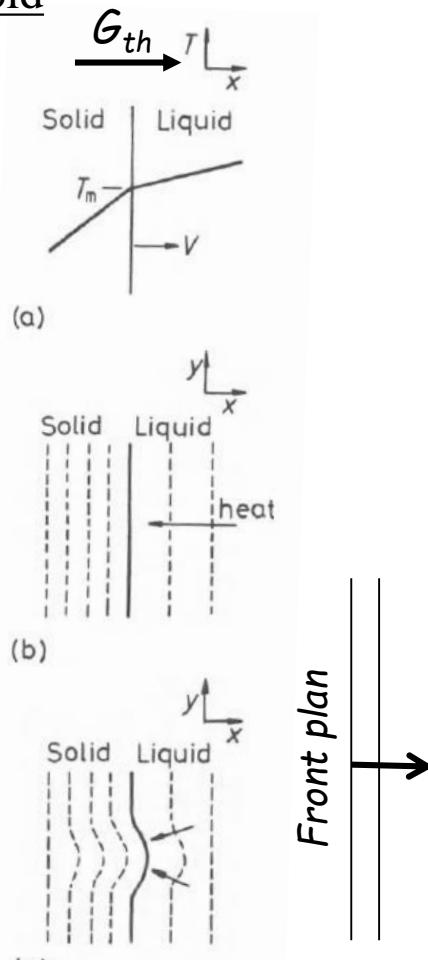
<https://www.sciencephoto.com/media/829323/view>

*Solidification d'une bulle de savon en extérieur (temperature de -15°C).*

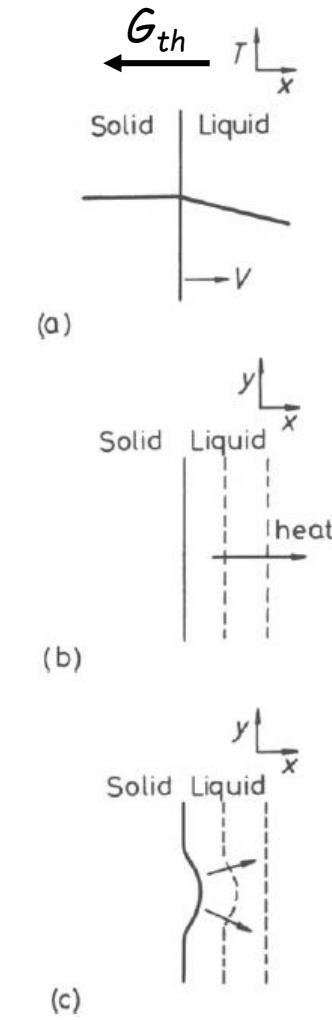


## 2. Solidification des métaux purs

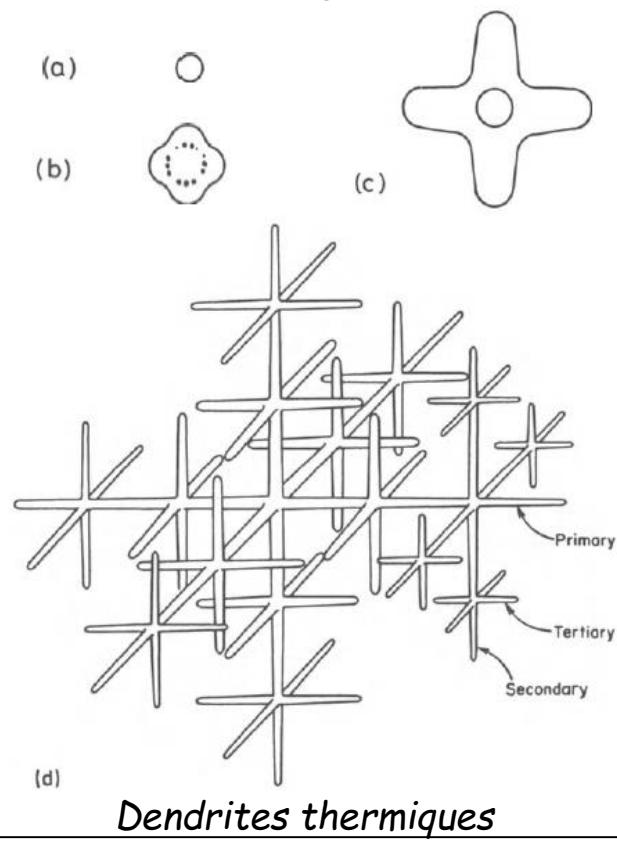
a) Liquide chaud en contact avec un bord froid



b) Bain liquide avec température homogène



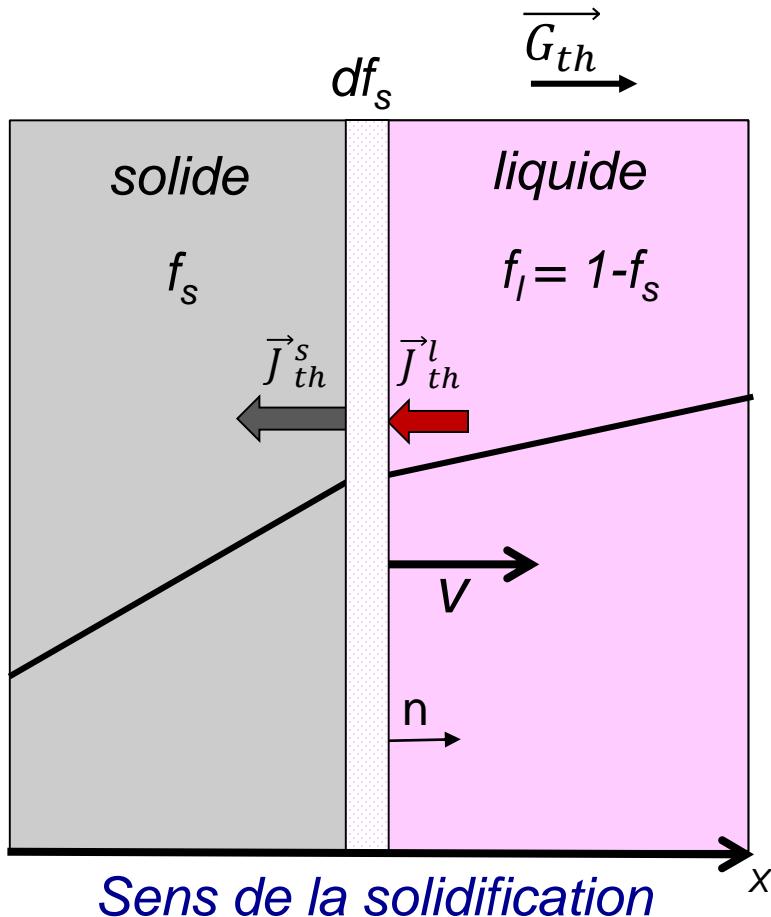
Le liquide est en surfusion ( $T < T_f$ ). La chaleur latente émise par le germe solide qui se forme rend ce dernier plus chaud que le liquide ( $\rightarrow$  le sens du gradient thermique)



## 2. Solidification des métaux purs

### Croissance en front plan

Température



### Bilan des flux de chaleur à l'interface:

$$v L_v - J_{th}^l = -J_{th}^s \quad \text{avec } J_{th}^l \text{ et } J_{th}^s < 0$$

et  $|J_{th}^l| < |J_{th}^s|$

Un petit volume  $df_s$  de solide a reçu de la chaleur qui vient en interne de sa formation à partir du liquide (chaleur latente) et en externe du liquide chaud. Il diffuse cet excès de chaleur du côté du solide froid.

$$v L_v = -K_{th}^l \frac{dT^l}{dn} + K_{th}^s \frac{dT^s}{dn}$$

avec

- $K_{th}$  conductivité thermique ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
- $L_v$  chaleur latente de fusion volumique
- $\frac{dT}{dn}$  gradient(s) thermique(s)

→ On peut donc ainsi calculer la vitesse  $v$  d'avancée du front plan de solidification

## 2. Solidification des métaux purs

### Croissance dendritique

- Surfusion par effet de taille nécessaire pour former un germe (germination homogène):
- Bilan des flux de chaleur en pointe de dendrite thermique:

$$v L_v = -K^l \frac{dT^l}{dn} \approx K^l \left( \frac{\Delta T_k}{r} \right)$$

$$v \approx \frac{K^l}{L_v} \frac{1}{r} (\Delta T_0 - \Delta T_r)$$

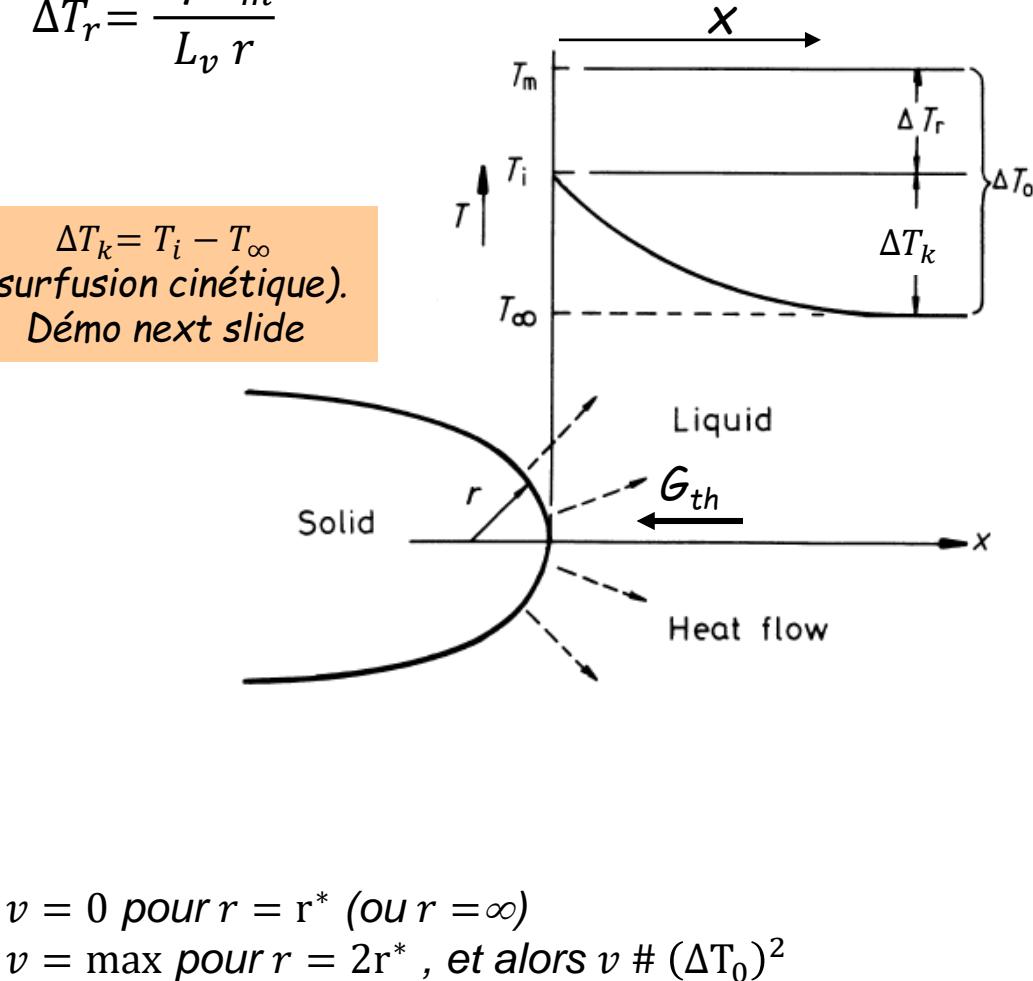
- Le rayon minimum en pointe est  $r^*$  obtenu pour

$$\Delta T_0 \approx \Delta T_r, \text{ il vaut } r^* = \frac{2 \gamma T_m}{L_v \Delta T_0}$$

$$\Rightarrow v \approx \frac{K^l \Delta T_0}{L_v} \frac{1}{r} \left( 1 - \frac{r^*}{r} \right)$$

$$\Delta T_r = \frac{2 \gamma T_m}{L_v r}$$

$\Delta T_k = T_i - T_\infty$   
(surfusion cinétique).  
Démo next slide



$$v = 0 \text{ pour } r = r^* \text{ (ou } r = \infty)$$

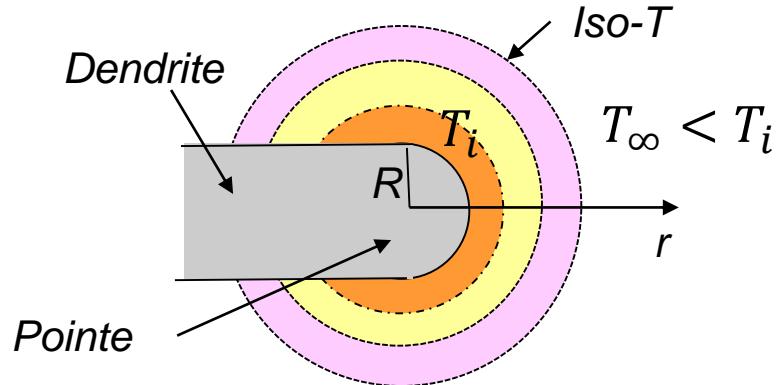
$$v = \max \text{ pour } r = 2r^*, \text{ et alors } v \# (\Delta T_0)^2$$

## 2. Solidification des métaux purs

Demo  $\frac{dT^l}{dn} \approx \left(\frac{\Delta T_k}{r}\right)$  en pointe de dendrite

$$D = \frac{K}{\rho C}$$

D diffusivité thermique  
K conductivité thermique  
C capacité thermique spécifique  
ρ densité



Equation de la chaleur:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\rho C \partial T}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{th}) = K \Delta T$$

$$\vec{J}_{th} = -K \operatorname{grad}(T)$$

Coordonnées sphérique  
 $T(r)$ , pas de composants  
azimutal ni équatorial

$$\rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right)$$

En régime stationnaire et en négligeant le terme d'advection:  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \rightarrow \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) = 0$   
(la valeur de  $D$  ne rentre pas en jeu)

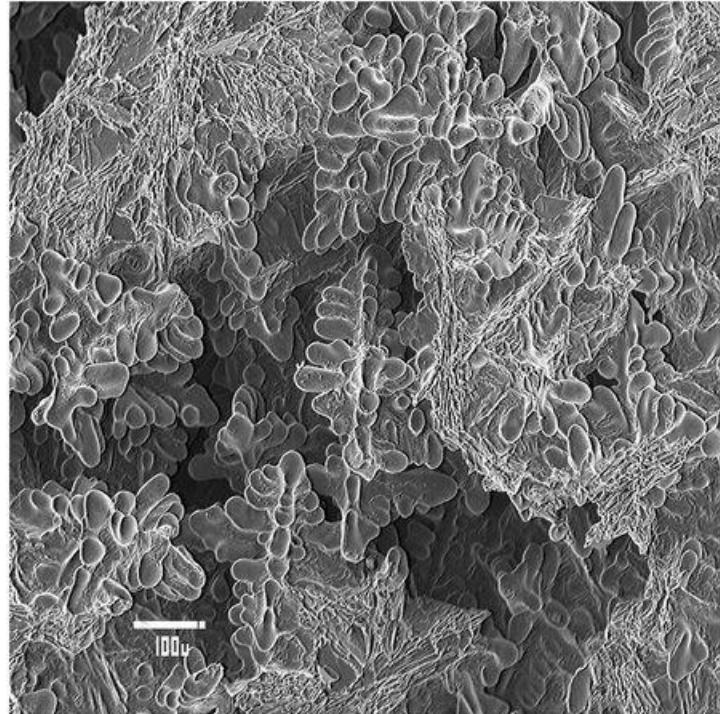
$$\Rightarrow T = T_\infty + R \frac{(T_i - T_\infty)}{r} \quad \Rightarrow \frac{dT}{dr}(R) = \frac{-(T_i - T_\infty)}{R} = \frac{-\Delta T_k}{R}$$

### 3. Solidification des alliages: expériences

---



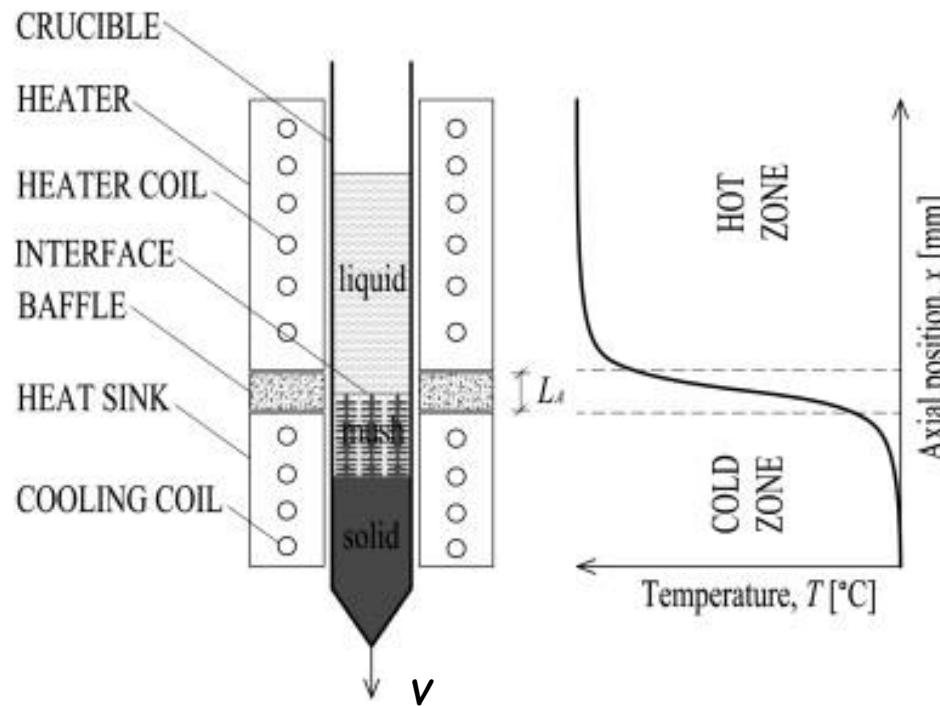
Alliage Al-Si. Solide (lingot) sorti du creuset, coupe longitudinale.



Alliage Al-Si. Dendrites imágées au SEM dans une zone de retassure

### 3. Solidification des alliages: expériences

#### Four Bridgman



Dans un tel four on contrôle indépendamment le gradient thermique **G**, et la vitesse de solidification **v** :

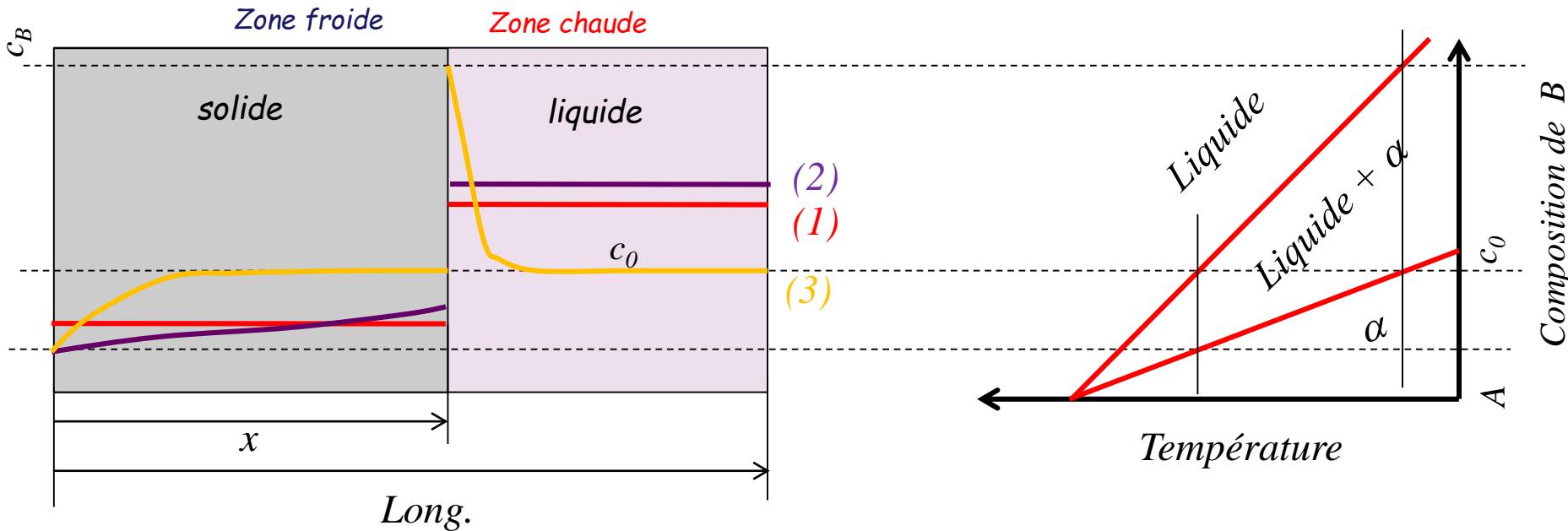
- **G** gradient thermique entre le zone chaude et la zone froide.
- **v** vitesse à laquelle le creuset est descendu dans le four.

### 3. Solidification des alliages: 3 cas possibles

Pour un alliage la **diffusion chimique** devient le paramètre limitant (et non plus la diffusion thermique comme dans les corps purs).

Dans le solide  $D_{th}(\text{Fe}) = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T = 20^\circ\text{C}$   
diminue d'un facteur 2 quand  $20^\circ\text{C} \rightarrow T_f$   
Dans le liquide  $D_{th}(\text{Fe}) = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

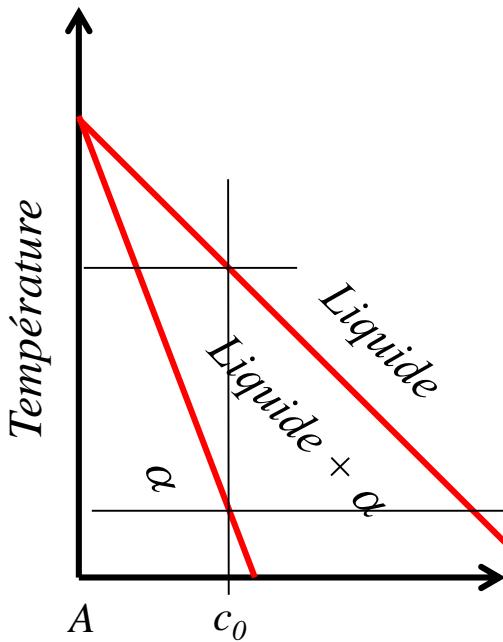
Dans le solide  $D_{chem}(\text{Fe}) = 10^{-40} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T = 20^\circ\text{C}$   
augmente à  $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $T \approx T_f$   
Dans le liquide  $D_{chem}(\text{Fe}) = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



- *Equilibre global, diffusion complète (règle des bras de levier) (1)*
- *Equilibre local, pas de diffusion dans le solide et diffusion complète dans le liquide (Scheil-Gulliver) (2)*
- *Pas de diffusion dans le solide, diffusion limité dans le liquide (couche de diffusion du soluté) (3)*

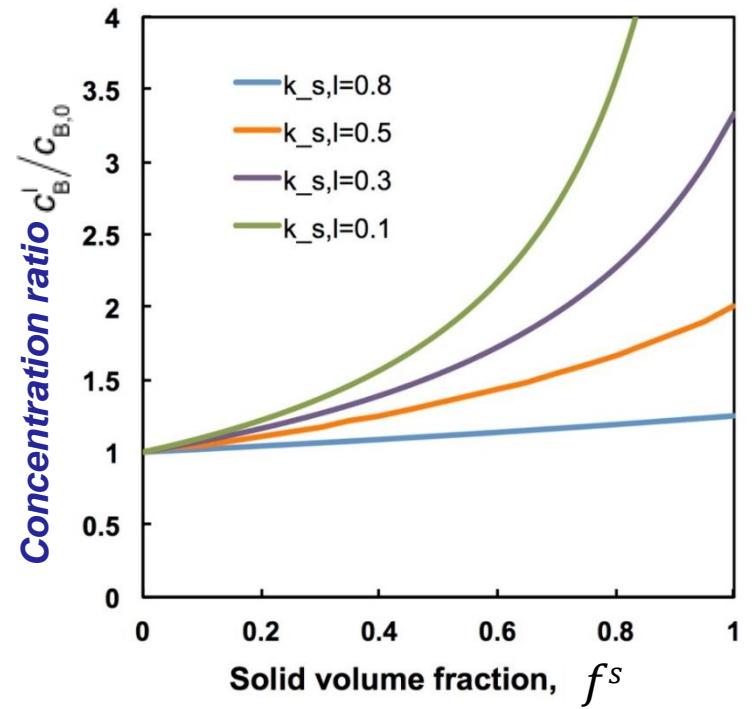
### 3. Solidification des alliages: Cas 1

**Diffusion complète dans le solide et le liquide.** On supposera pour simplifier que les volumes molaires sont égaux dans le solide et le liquide pour passer dans souci des rapports de compositions atomiques aux rapports de concentrations. La concentration du soluté dépend de la fraction volumique de solide formée  $f^s$  et de la concentration initiale  $c_B^0$ . En effet



$$f^s = \frac{c_B^l - c_B^0}{c_B^l - c_B^s} \text{ et } c_B^s = k c_B^l$$

$$\Rightarrow \frac{c_B^l}{c_B^0} = \frac{1}{1 - (1 - k)f^s}$$



Composition de B

→ Donc  $c_B^l$  n'est pas une fonction linéaire de  $f^s$  !

### 3. Solidification des alliages: Cas 1

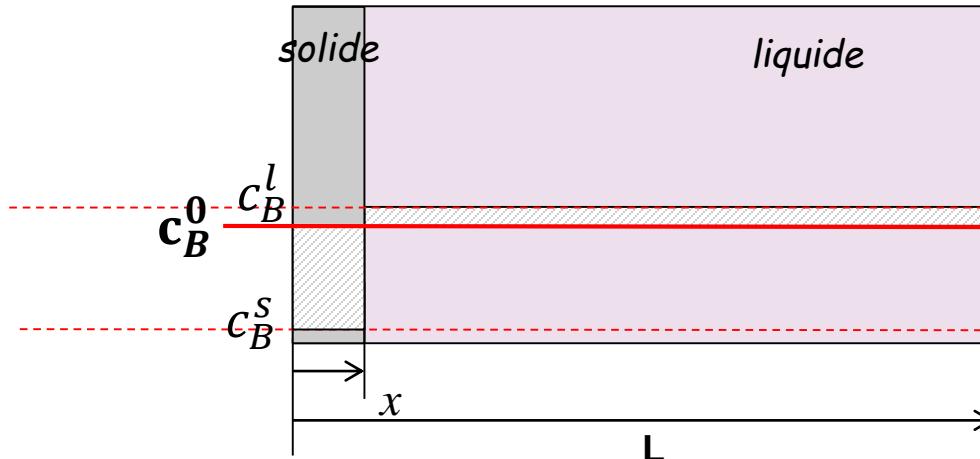
#### Représentation graphique

$$c_B^0 = f^s c_B^s + f^l c_B^l \quad \& \quad f^s + f^l = 1$$

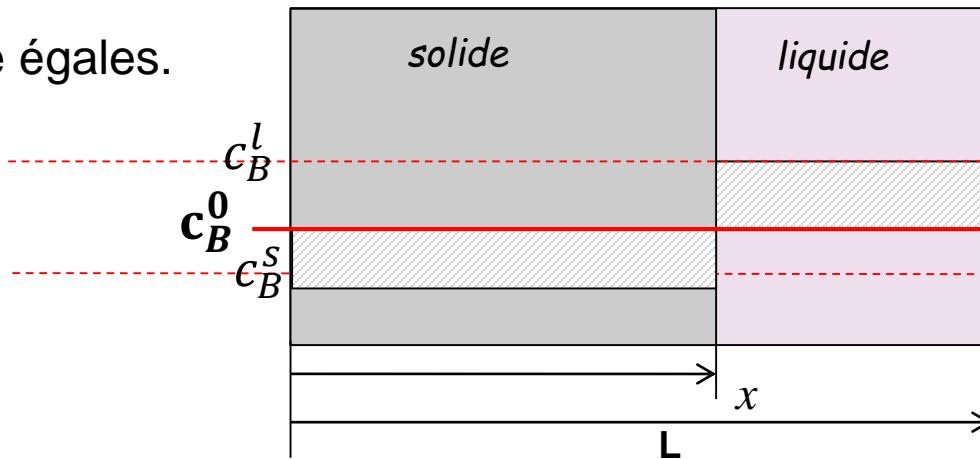
$$\rightarrow f^s(c_B^0 - c_B^s) = f^l(c_B^l - c_B^0)$$

→ Les aires **hachurées** doivent être égales.

*Peu après le début de solidification*

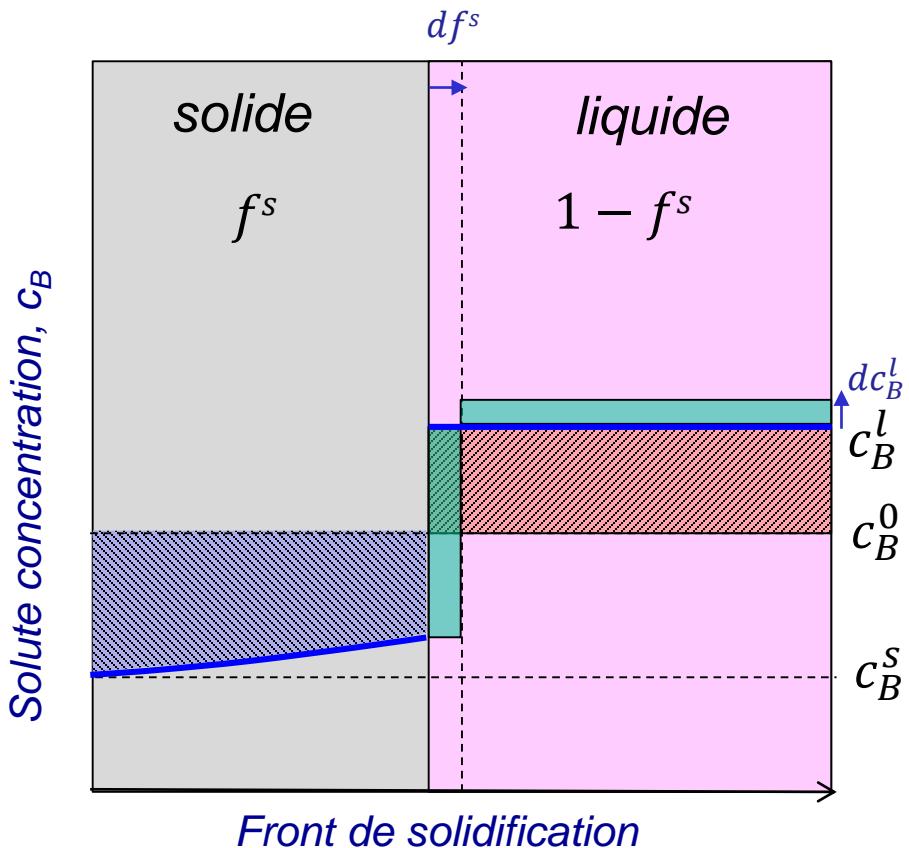


*En cours de solidification*



### 3. Solidification des alliages: Cas 2 (Scheil-Gulliver)

Dans la réalité la diffusion n'est que partielle et la règle des bras de levier ne peut être appliquée que localement entre le liquide et la dernière couche de solide formée. Sur ce constat, le modèle de **Scheil-Gulliver** fait les hypothèses:



- **Aucune diffusion dans le solide**
- **Diffusion totale dans le liquide**
- **Equilibre à l'interface liquide-solide**

Par un bilan de masse sur le solide  $df^s$  qui se forme, comme l'excès de soluté provenant de la transformation  $l \rightarrow s$  ne peut être rejeté que dans le liquide (côté droit) :

$$df^s (c_B^l - c_B^s) = (1 - f^s) dc_B^l$$

### 3. Solidification des alliages: Cas 2 (Scheil-Gulliver)

Posant  $c_B^s = k c_B^l$  et séparant les variables, l'équation différentielle s'intègre de  $f^s = 0$  et  $c_B^l = c_B^0$  à  $f^s = f^{s*}$ ,  $c_B^l = c_B^{l*}$ , avec  $f^{s*}$  la fraction de solide formé et  $c_B^{l*}$  la concentration dans le liquide à l'instant t.

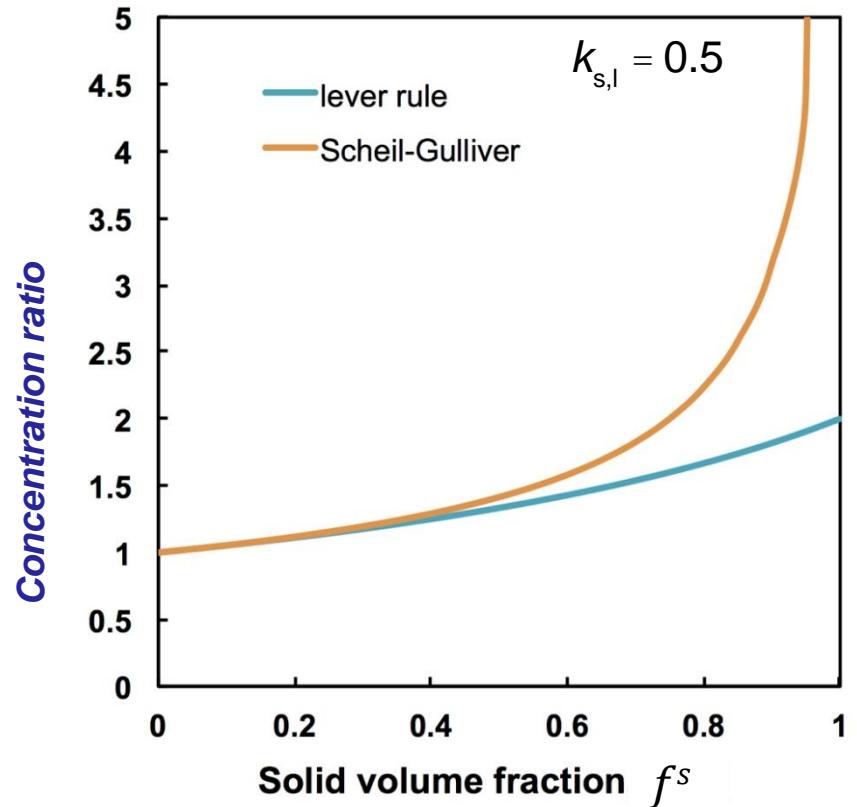
L'intégration donne:

$$(k - 1) \ln(1 - f^{s*}) = \ln\left(\frac{c_B^{l*}}{c_B^0}\right)$$
$$\Rightarrow$$

$$c_B^{l*} = c_B^0 (1 - f^{s*})^{k-1}$$

C'est l'équation de **Scheil-Gulliver**.

N.B. Elle prédit que  $c_B^{l*} \rightarrow \infty$  quand  $f^{s*} \rightarrow 1$  !

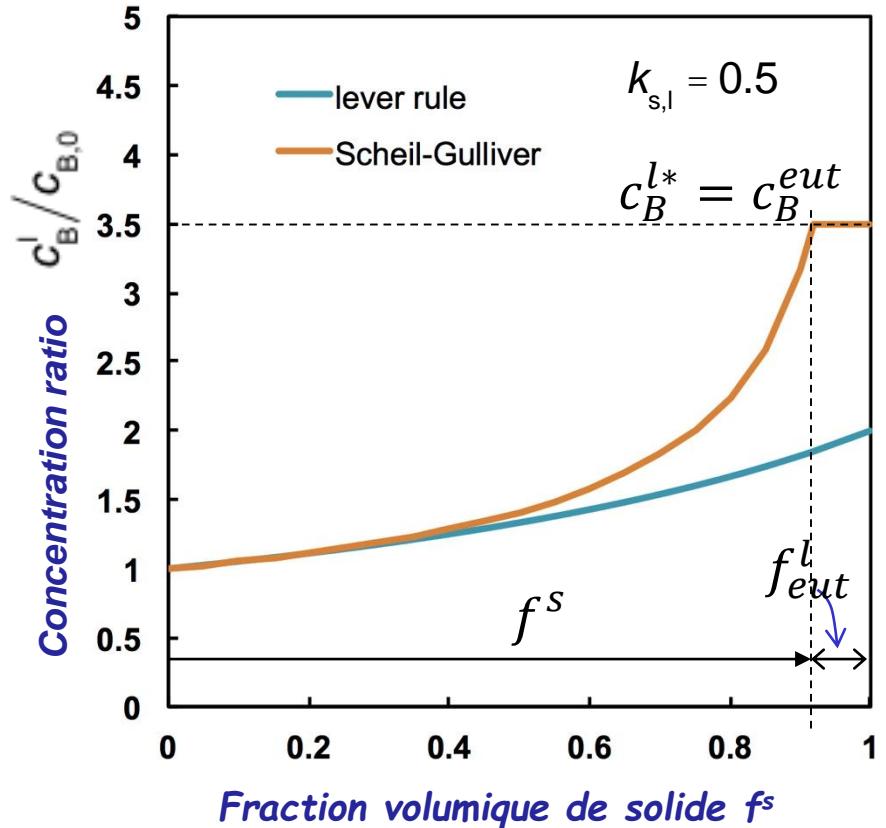


### 3. Solidification des alliages: Cas 2 (Scheil-Gulliver)

Il y a une limite nécessairement à l'augmentation de  $c_B^{l*}$ .

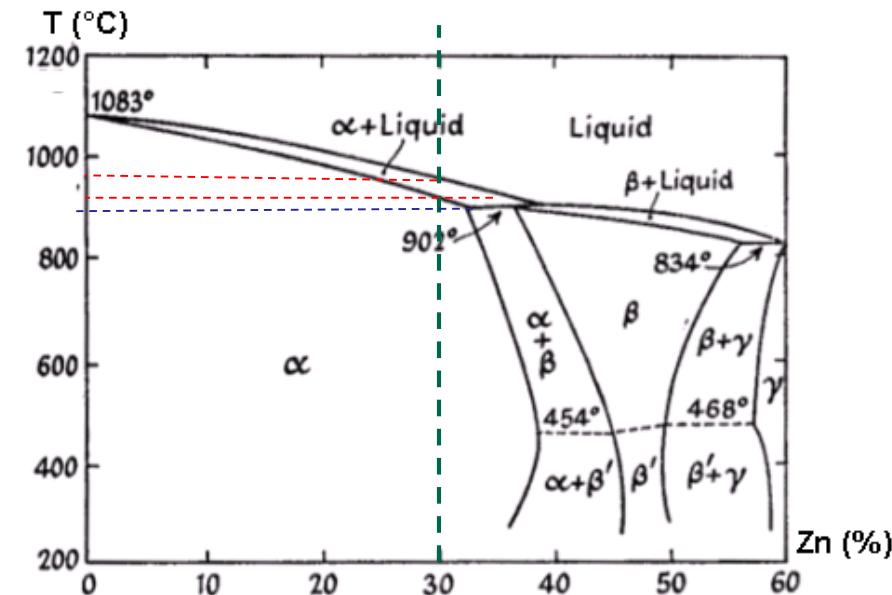
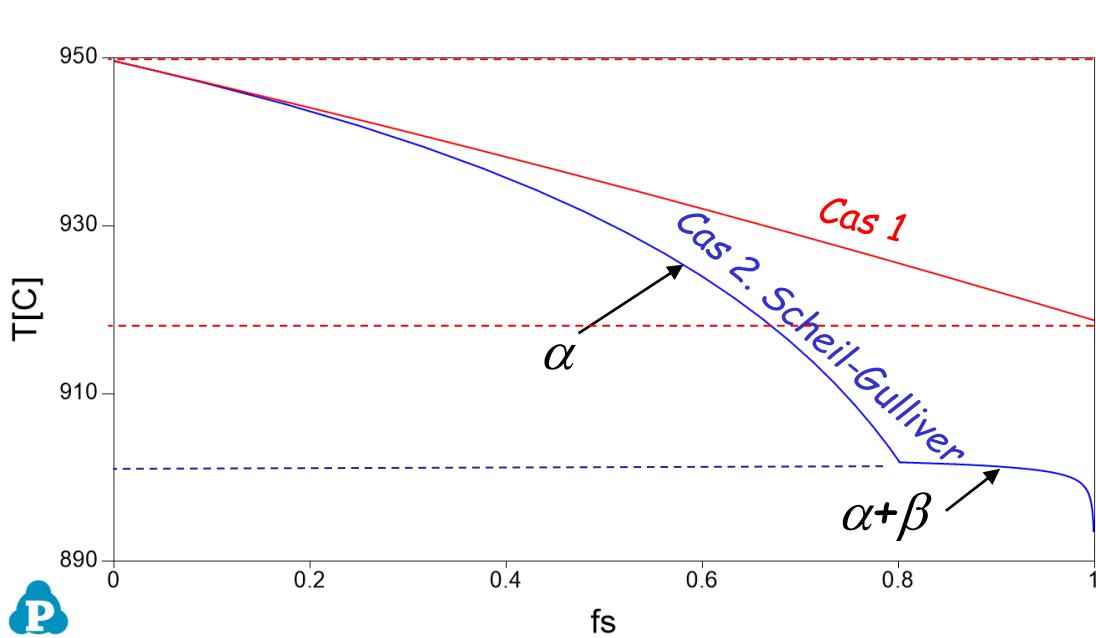
- Dans les système à miscibilité totale type Ni-Cu (lecture 3), la loi Scheil-Gulliver ne s'applique pas directement car  $k \neq \text{const.}$
- La composition dans le liquide ne peut pas aller au-delà de 100% of B.
- Dans les eutectiques, la limite est donnée par la composition eutectique. La fraction de l'eutectique formée est  $f_{eut}$  à la concentration  $c_B^{l*} = c_B^{eut}$

$$f_{eut} = f_{eut}^l = \left( \frac{c_B^{eut}}{c_B^0} \right)^{1/(k-1)}$$



### 3. Solidification des alliages: Cas 2 (Scheil-Gulliver)

Nous avions déjà vu qu'un refroidissement assez rapide génère un **solide de composition hétérogène** dont composition moyenne dévie de la courbe du solidus du diagramme de phase. La règle des bras de levier ne peut s'appliquer qu'à cette **composition moyenne** (qui elle même dépend des fractions et compositions des couches de solides formés à chaque instant lors de la solidification). Scheil-Gulliver donne la composition équation  $c_B^s (= k c_B^l)$  en fonction de la fraction  $f^s$  mais pas explicitement en fonction de T. Des logiciels de type ThermoCalc font les calculs pour nous...



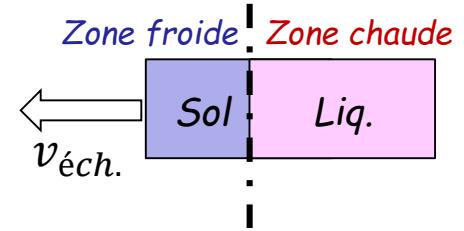
*Solidification of a binary Cu-Zn alloy, with composition of 30% of Zinc in weight, using open version of Computherm Pandat.*

### 3. Solidification des alliages: cas 3

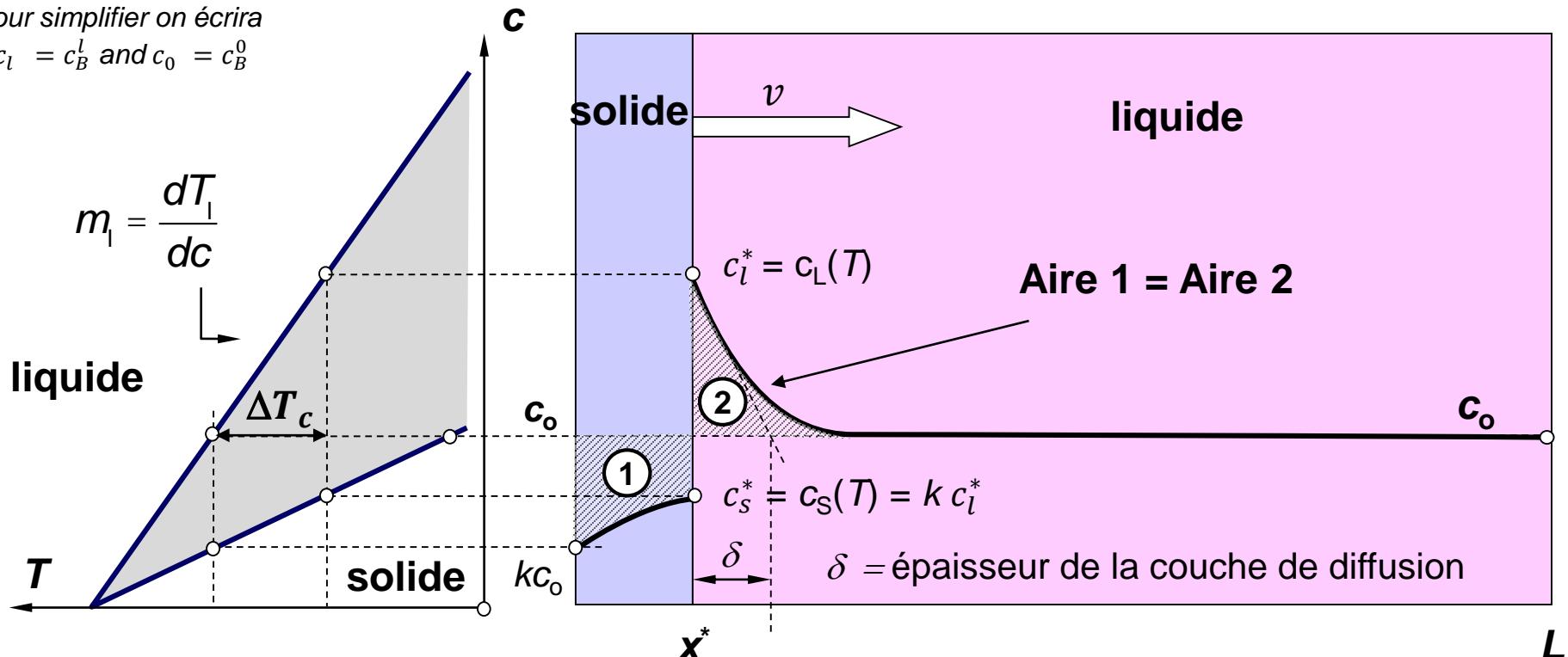
Comme dans le cas précédent, nous sommes dans le cadre d'une **solidification directionnelle** avec un front qui avance à une vitesse  $v$  et un gradient thermique fixe  $\mathbf{G}$

Le premier solide se forme à une composition  $kc_0$ . Le soluté est rejeté devant, dans le liquide, dans une « couche » d'épaisseur  $\delta$ .

**Situation avant d'atteindre le régime stationnaire:**



Pour simplifier on écrira  
 $c_l = c_B^l$  and  $c_0 = c_B^0$



### 3. Solidification des alliages: cas 3

Quelle est la valeur de la couche de diffusion dans le liquide  $\delta$ ?

On considère qu'il n'y a pas de diffusion dans le solide (pas de rétrodiffusion, la composition dans le solide est "figée"). Le bilan de soluté dans la boîte qui se déplace dans le liquide à la même vitesse que le front de solidification est

$$\nu(c_l^* - c_s^*) = \nu c_l^*(1 - k) = J_B^l = -D_l \frac{\partial c}{\partial x} = D_l \frac{(c_l^* - c_0)}{\delta}$$

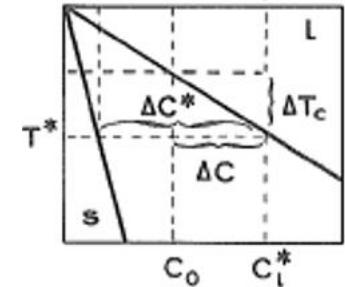
L'épaisseur de la couche de diffusion est donc

$$\delta(t) = \frac{D_l}{\nu} \left( \frac{c_l^*(t) - c_0}{c_l^* - c_s^*} \right) = \frac{D_l}{\nu} \Omega(t)$$

avec

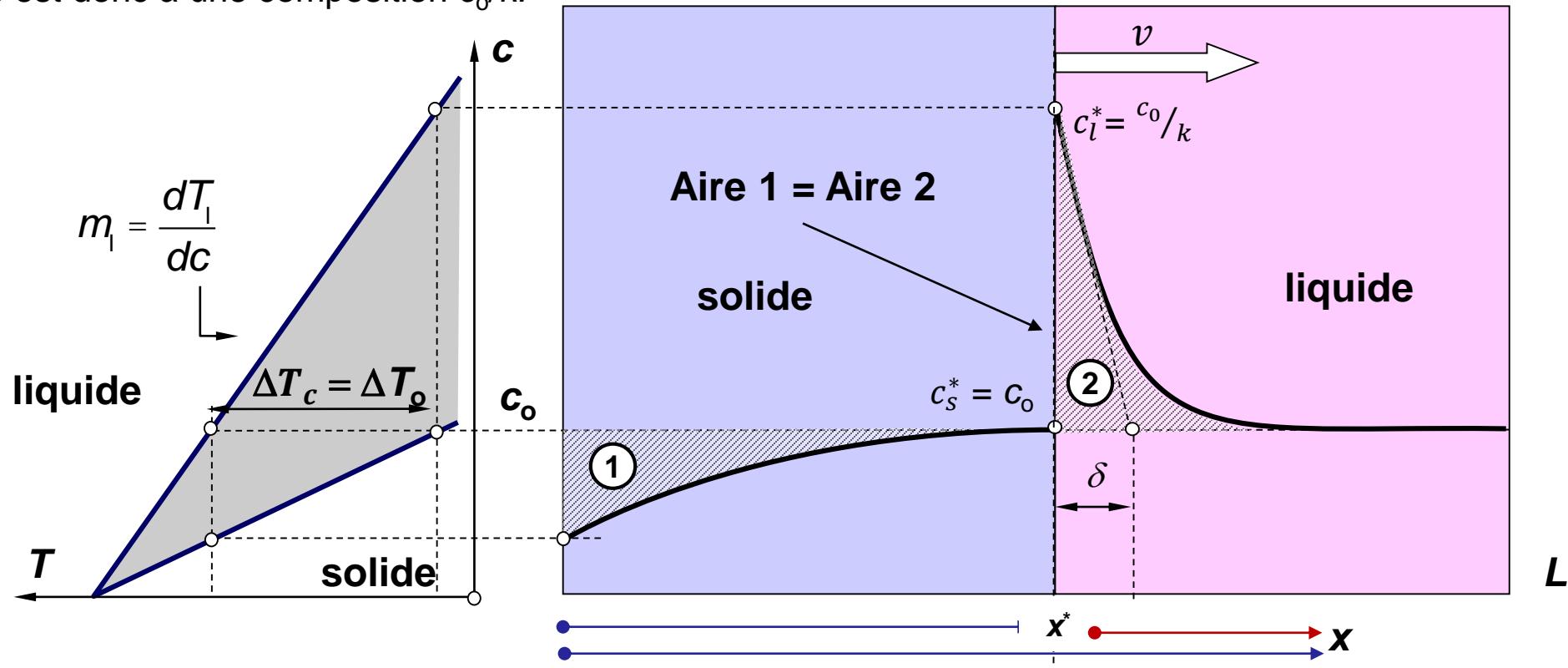
$$\Omega(t) = \frac{c_l^*(t) - c_0}{c_l^* - c_s^*}$$

appelée **sursaturation**



### 3. Solidification des alliages: cas 3

La composition dans le liquide à l'interface et donc aussi celle dans le solide en contact avec le liquide augmente bien plus rapidement que dans les hypothèses de Scheil. Elle atteint rapidement  $c_s^* = c_0$ . Pour  $\delta \ll L$ , on peut considérer avoir atteint un **régime stationnaire**. Le liquide en contact avec le solide est donc à une composition  $c_0/k$ .

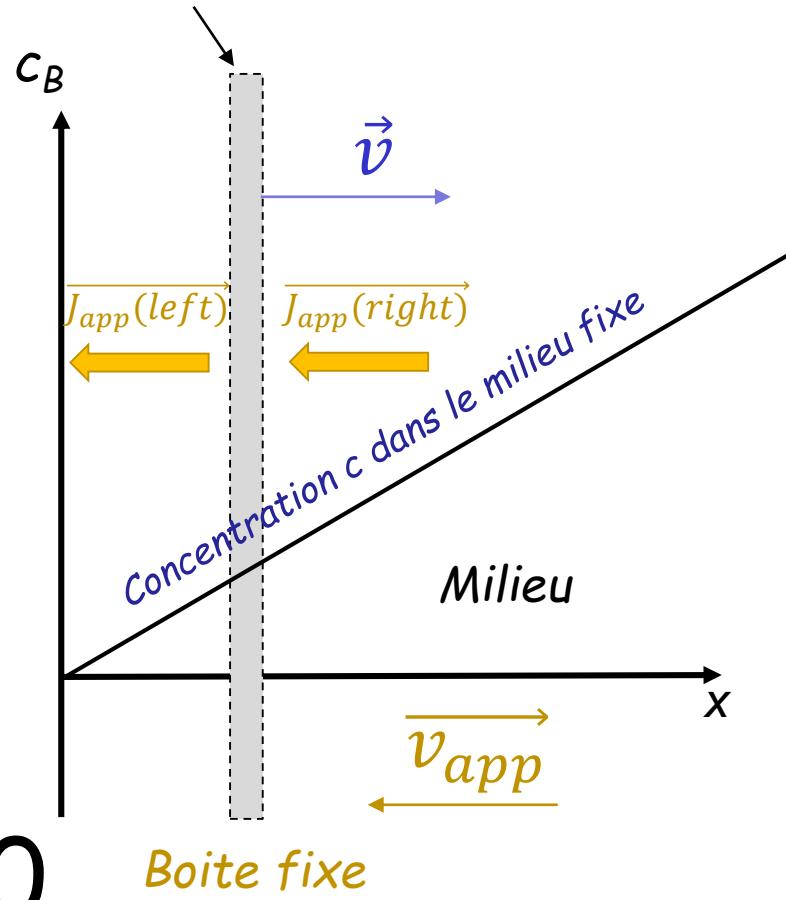


→  $c_s^* = c_0 \rightarrow \Omega = 1, \Delta T_c = \Delta T_0 \text{ et } \delta(t) = \delta = \frac{D_l}{v}$

Quel est le profil de concentration du soluté dans le liquide ?

# Rappel sur les bilans comportant un terme advectif

Boite qui se déplace



Demo a (la boite bouge, le milieu est fixe):

Dérivée totale de  $c(x,t)$ :  $dc = \frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{\partial c}{\partial t} dt$

$$\rightarrow \frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial c}{\partial t} = v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t}$$

Demo b (la boite est fixe, le milieu bouge)

Durant  $dt$ , le soluté B entre dans la boite à la concentration  $c(x+dx)$  et en ressort à la concentration  $c(x)$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c(x+dx)-c(x)}{dt} + \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c(x+dx)-c(x)}{dx} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial c}{\partial t}$$

$$\rightarrow \frac{dc}{dt} = v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t}$$

Demo c (idem mais avec le concept de flux apparent)

$$\frac{\partial c}{\partial t} (adv) = -\text{div}(\overrightarrow{J_{app}}) = -\text{div}(-c \vec{v}) = \text{div}(c \vec{v})$$

$$\rightarrow \frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} (adv) + \frac{\partial c}{\partial t} = v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t}$$

### 3. Solidification des alliages: cas 3

Quel est le profil de concentration du soluté dans le liquide en régime permanent?

Travaillons dans une boîte qui se déplace dans le liquide à une coordonnée  $x \geq x^*$  et qui se déplace à la même vitesse que le front.

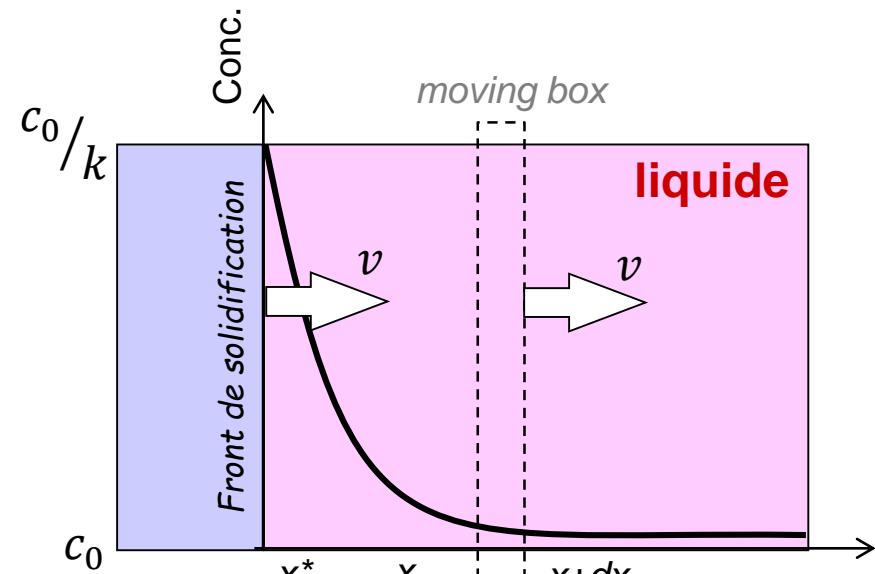
$$\frac{dc_l}{dt} = D_l \frac{d^2 c_l}{dx^2} + v \frac{dc_l}{dx}$$

*diffusion*      *advection*

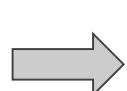
En régime permanent  $\frac{dc_l}{dt} = 0$ .

∃ deux solutions à cette équation différentielle:

$$c_l(x) = A \exp\left(\frac{-x}{D_l/v}\right) \text{ et } c_l = \text{Cst}$$



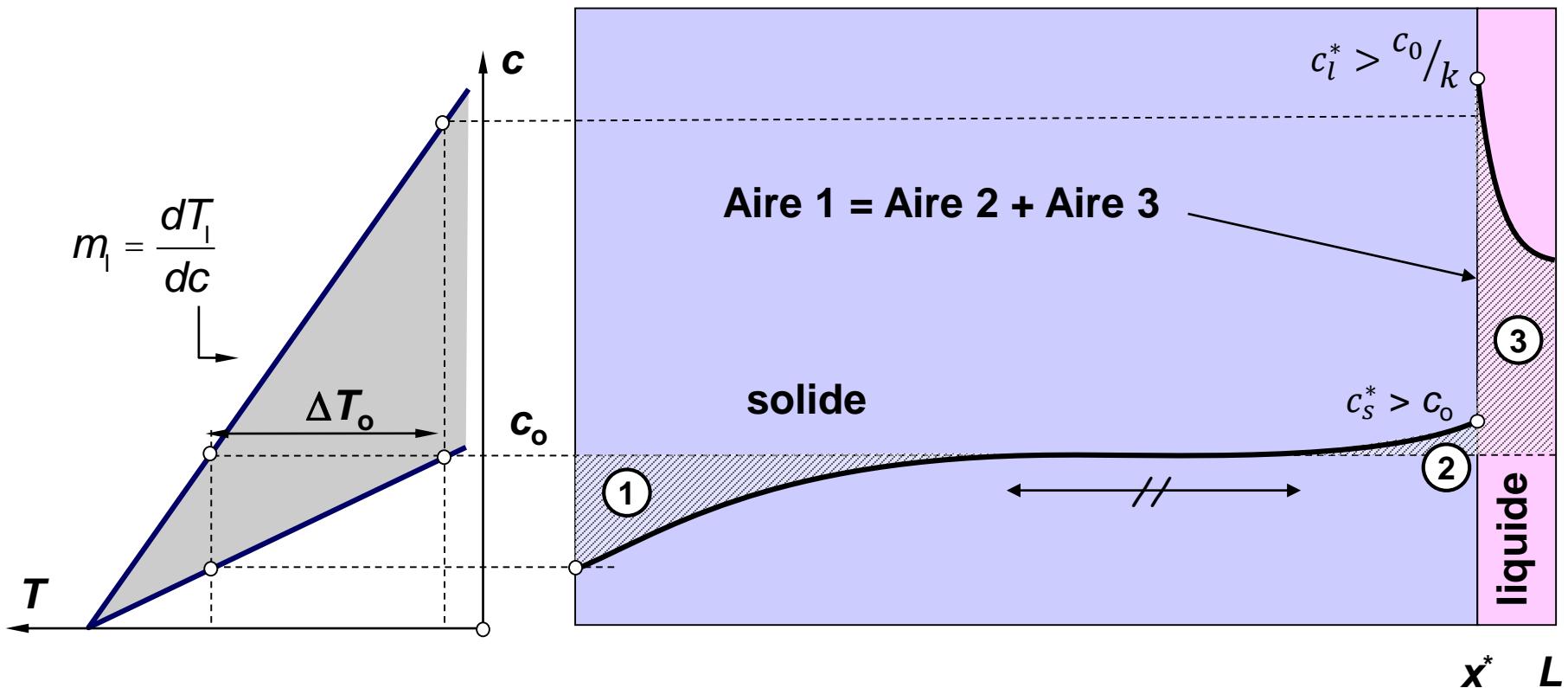
Les conditions aux limites  $c_l(x \rightarrow \infty) = c_0$  et  $c_l(x = x^*) = c_0/k$



$$c_l(x) = c_0 + c_0 \left(\frac{1-k}{k}\right) \exp\left(\frac{-(x-x^*)}{D_l/v}\right)$$

### 3. Solidification des alliages: cas 3

Enfin, au dernier stade de la solidification, comme le volume devient limité, la concentration dans le liquide augmente au-delà de  $c_0/k$  et donc le solide au-delà de  $c_0$  (normal, il faut compenser le manque du début de solidification).



## 4. Surfusion constitutionnelle et instabilités

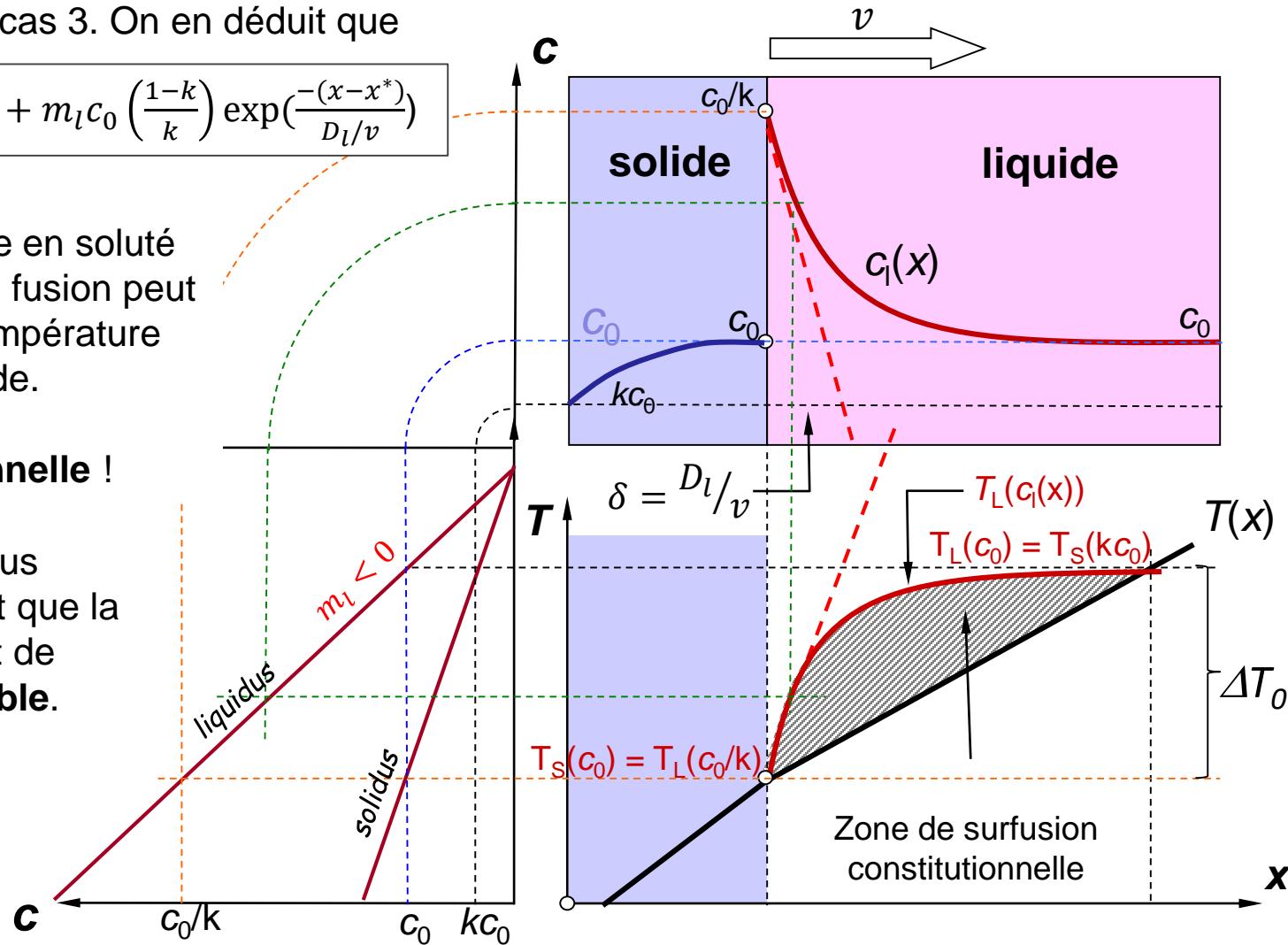
Reprendons l'équation du soluté dans le liquide en régime permanent dans le cas 3. On en déduit que

$$T_L(x) = T_f + m_l c_l = T_L(c_0) + m_l c_0 \left( \frac{1-k}{k} \right) \exp\left( \frac{-(x-x^*)}{D_l/v} \right)$$

L'enrichissement du liquide en soluté fait que sa température du fusion peut passer au dessus de la température réelle dans ce même liquide.

→ **surfusion constitutionnelle !**

Si la température du liquidus augmente plus rapidement que la température réelle, le front de solidification devient **instable**.



## 4. Surfusion constitutionnelle et instabilités

Le gradient de la température de liquidus est donné par:

$$\frac{dT_L}{dx} = m_l \frac{dc}{dx} = m_l G_c = \frac{m_l (c_0 - \frac{c_0}{k})}{\delta} = \frac{\Delta T_0}{\delta}$$

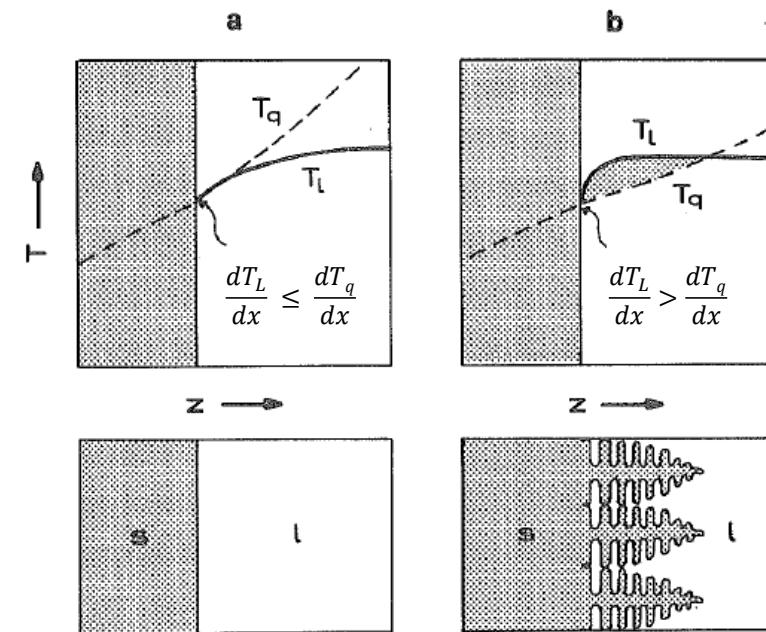
avec  $\delta = \frac{D_l}{v}$

Et le front devient **instable** quand ce gradient,  $m_l G_c$ , devient supérieur au gradient de température réelle:

$$\frac{dT_L}{dx} = m_l G_c > G_{th} = \frac{dT_q}{dx}$$

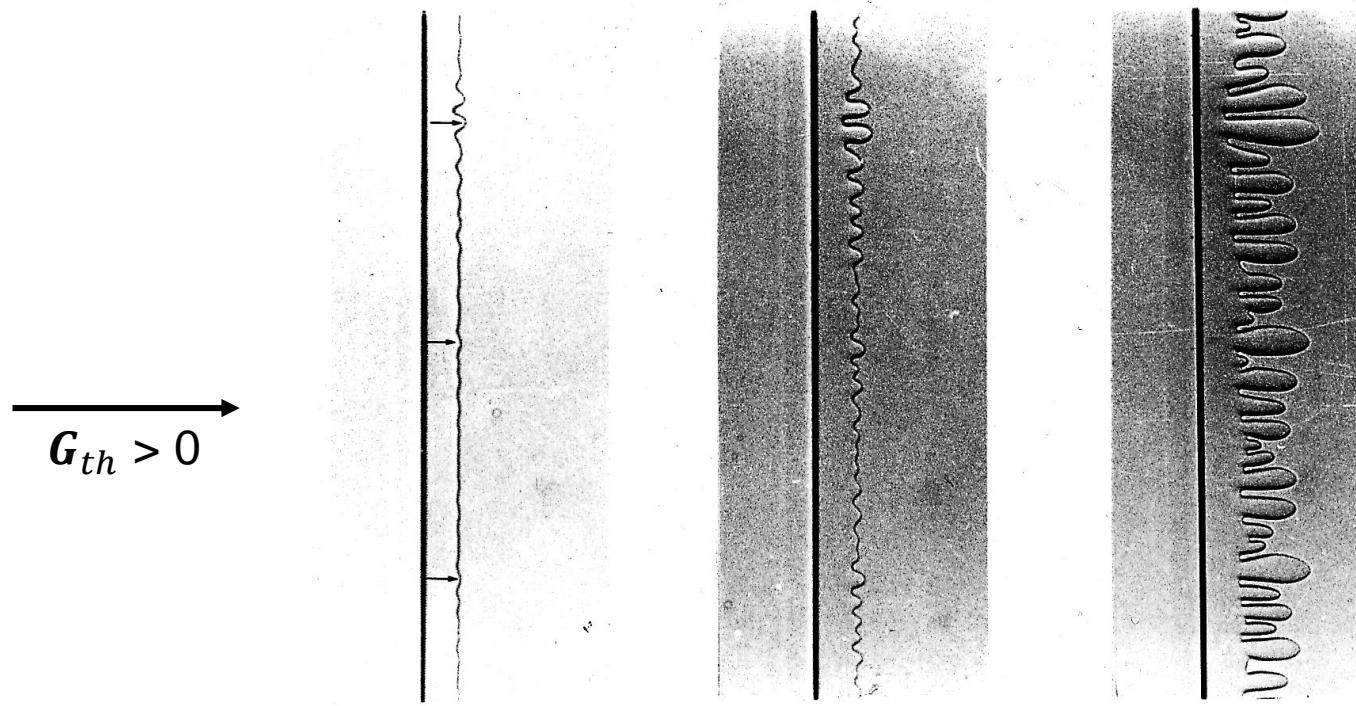
$$\begin{aligned} m_l &< 0 \\ G_c &< 0 \end{aligned}$$

Plus l'avancée du front est rapide et/ou la diffusion lente, plus la couche de diffusion est fine (le soluté s'accumule à l'interface), plus le gradient de la température de liquidus  $m_l G_c$  est marqué, et le front devient instable.



## 4. Surfusion constitutionnelle et instabilités

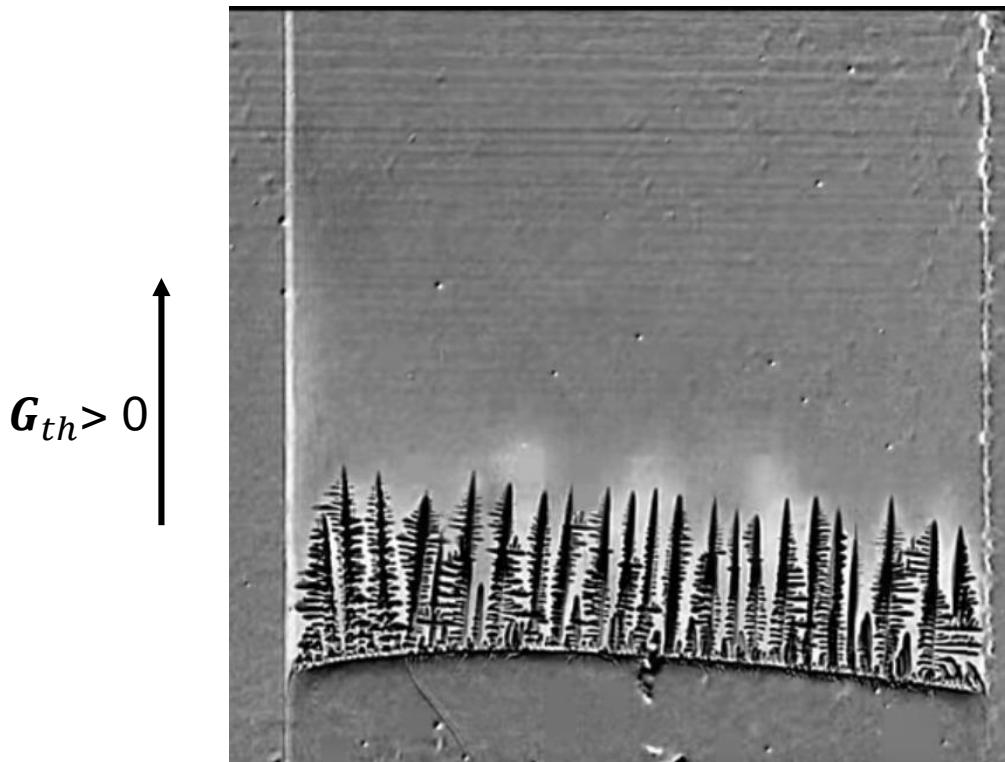
---



Si  $G_{th} > 0$  (liquide chaud à droite), la croissance du front plan est stable à faible  $\nu$ , mais quand  $\nu$  augmente, la couche de diffusion devient plus fine et le front se déstabilise. Ce phénomène est illustré avec un liquide composé de deux inorganiques (succinonitrile-4wt% acétone). La vitesse est modifiée de 0.06  $\mu\text{m/s}$  (gauche) à 3.4  $\mu\text{m/s}$  (droite). D'après R. Trivedi et al., Ames Lab.

## 4. Surfusion constitutionnelle et instabilités

---

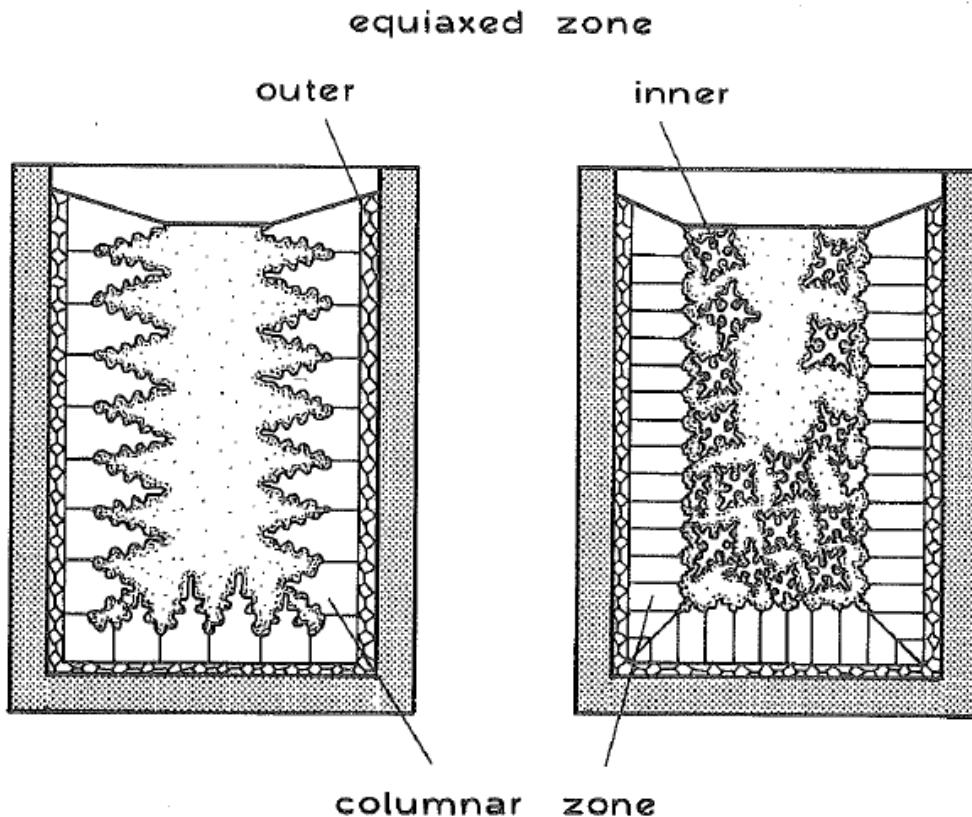


*Croissance dendritique colonnaire et écoulement, par solidification dirigée, d'un superalliage à base Nickel (CMSX-4), imagée par radiographie aux rayons X in situ (largeur du massif 8 mm) - IM2NP/Safran*

<https://www.youtube.com/watch?v=XnfwerSSoQ4>

## 4. Surfusion constitutionnelle et instabilités

### Structure dendritique d'un lingot



### Séquence :

1. Petits grains équiaxes en contact avec le creuset.
- 2a. Croissance dendritique colonnaire parallèle aux gradients thermiques (perpendiculaires aux bords du creuset)
- 2b. Croissance dendritique équiaxe au cœur du lingot dans le liquide en surfusion. Peut aussi être alimentée par des morceaux de dendrites colonnaires qui se détachent et qui sont pris dans les mouvements de convection. Ces grains entrent en compétition avec la croissance colonnaire (modèle de Hunt).
3. Le dernier liquide finit par se solidifier au centre. Le retrait dû au changement de volume peut générer des cavités (retassures)

# Résumé

Quatre cas (corps pur vs alliage, bord vs cœur) + pour alliage  $m_l G_c \leftrightarrow G_{th}$

