



**HAL**  
open science

# Modélisation des cinétiques de transformations multiples dans les alliages métalliques : étude de la microségrégation lors de la solidification dendritique, péritectique et eutectique d'alliages aluminium-nickel

Damien Tournet

## ► To cite this version:

Damien Tournet. Modélisation des cinétiques de transformations multiples dans les alliages métalliques : étude de la microségrégation lors de la solidification dendritique, péritectique et eutectique d'alliages aluminium-nickel. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1664 . pastel-00005817

**HAL Id: pastel-00005817**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00005817>**

Submitted on 16 Feb 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

*N° attribué par la bibliothèque*

/ / / / / / / / / / / / / / / /

**Thèse**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris**  
Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »

présentée par

**Damien TOURRET**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2009

**Modélisation de cinétiques de transformations  
multiples dans les alliages métalliques**

Etude de la microségrégation lors de la solidification dendritique,  
péritectique et eutectique d'alliages aluminium-nickel

Jury :

Pr. Jonathan A. DANTZIG

Pr. Hervé COMBEAU

Pr. Yves BRECHET

Dr. Nathalie BOZZOLO

Dr. Charles-André GANDIN

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse





Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

**Thèse**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris**  
Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »

présentée par

**Damien TOURRET**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2009

**Modélisation de cinétiques de transformations  
multiples dans les alliages métalliques**

Etude de la microségrégation lors de la solidification dendritique,  
péritectique et eutectique d'alliages aluminium-nickel

Jury :

Pr. Jonathan A. DANTZIG

Pr. Hervé COMBEAU

Pr. Yves BRECHET

Dr. Nathalie BOZZOLO

Dr. Charles-André GANDIN

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse



# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Notions fondamentales et Etudes liminaires .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Modèles analytiques de microségrégation .....</b>	<b>3</b>
1.1.1. Modèles « historiques » et extensions .....	4
1.1.2. Méthode de prise de moyennes volumiques .....	7
<b>1.2. La solidification péritectique .....</b>	<b>11</b>
1.2.1. Phénomène.....	12
1.2.2. Modélisation .....	14
<b>1.3. Le système aluminium-nickel .....</b>	<b>16</b>
1.3.1. Equilibre thermodynamique .....	16
1.3.2. Microstructures .....	18
1.3.3. Identification.....	21
<b>Chapitre 2 Modélisation .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. Description générale, définitions et notations .....</b>	<b>25</b>
2.1.1. Modèle de Wang et Beckermann.....	26
2.1.2. Modèle de Gandin et al.....	27
2.1.3. Généralisation aux transformations péritectiques.....	28
<b>2.2. Equations de conservation .....</b>	<b>29</b>
2.2.1. Conservation de la masse totale et de la masse de soluté .....	29
2.2.2. Prise de moyennes volumiques.....	29
2.2.3. Hypothèses générales.....	30
2.2.4. Equations moyennées de conservation de masse totale et de soluté.....	31
2.2.5. Bilan de chaleur .....	32
<b>2.3. Hypothèses et équations supplémentaires .....</b>	<b>33</b>
2.3.1. Géométrie .....	33
2.3.2. Echange de masse .....	34
2.3.2.1 <i>Existence des zones, interfaces et frontières</i> .....	34
2.3.2.2 <i>Continuité aux frontières entre zones</i> .....	36
2.3.2.3 <i>Densités d'interface</i> .....	36
2.3.2.4 <i>Longueurs de diffusion</i> .....	40
2.3.3. Equilibre thermodynamique .....	47
2.3.4. Echange de chaleur avec l'extérieur .....	48
2.3.4.1 <i>Densité d'interface extérieure</i> .....	48
2.3.4.2 <i>Conditions aux limites</i> .....	48
2.3.5. Germination .....	49

2.3.6.	Croissance.....	49
2.3.6.1	<i>Croissance dendritique</i> .....	49
2.3.6.2	<i>Croissance péritectique</i> .....	50
2.3.6.3	<i>Croissance eutectique</i> .....	51
2.3.6.4	<i>Croissance globulitique</i> .....	52
2.3.7.	Propriétés de l'alliage .....	53
<b>2.4.</b>	<b>Résolution numérique .....</b>	<b>54</b>
2.4.1.	Equations et inconnues .....	54
2.4.2.	Implémentation.....	54
2.4.3.	Résolutions d'équations différentielles.....	56
2.4.3.1	<i>Vitesse de la goutte</i> .....	56
2.4.3.2	<i>Equations de bilan moyennes</i> .....	56
2.4.4.	Approximations numériques.....	57
2.4.4.1	<i>Fonction d'Ivantsov</i> .....	57
2.4.4.2	<i>Longueur de diffusion bornée</i> .....	57
2.4.5.	Couplage TQ.....	57
2.4.5.1	<i>Segments</i> .....	58
2.4.5.2	<i>Tabulation de bases de données</i> .....	58
2.4.5.3	<i>Gestion d'erreurs lors de calculs d'équilibre</i> .....	58
2.4.6.	Données d'entrée du modèle .....	59
<b>Chapitre 3</b>	<b>Etude qualitative et Discussion des choix de modélisation .....</b>	<b>61</b>
<b>3.1.</b>	<b>Simplification des notations .....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.</b>	<b>Simulation illustrative .....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.</b>	<b>Etude de sensibilité aux paramètres.....</b>	<b>80</b>
3.3.1.	Composition.....	80
3.3.2.	Taille du domaine .....	83
3.3.3.	Conditions d'échange de chaleur.....	86
3.3.4.	Taille de la microstructure .....	88
3.3.5.	Géométrie .....	90
3.3.6.	Surfusions de germination .....	92
3.3.7.	Cinétique de croissance péritectique .....	97
3.3.7.1	<i>Croissance instantanée</i> .....	97
3.3.7.2	<i>Croissance pseudo-dendritique</i> .....	99
3.3.8.	Longueurs de diffusion.....	102
<b>3.4.</b>	<b>Calculs d'équilibre thermodynamique .....</b>	<b>104</b>
3.4.1.	Couplage avec ThermoCalc.....	104
3.4.2.	Modèle simplifié.....	105
3.4.2.1	<i>Calcul des compositions</i> .....	105
3.4.2.2	<i>Calcul des enthalpies</i> .....	106
3.4.3.	Influence du couplage ThermoCalc.....	107
<b>3.5.</b>	<b>Synthèse des résultats .....</b>	<b>109</b>
<b>3.6.</b>	<b>Cas limites .....</b>	<b>112</b>
3.6.1.	Loi des Levier.....	112
3.6.2.	Gulliver-Scheil.....	114

<b>Chapitre 4 Comparaisons expérimentales.....</b>	<b>115</b>
<b>4.1. Fractions de phases dans les poudres atomisées d'alliage Al-Ni .....</b>	<b>115</b>
4.1.1. Résultats expérimentaux.....	115
4.1.2. Comparaisons avec les résultats de simulations .....	121
<b>4.2. Solidification de gouttes en lévitation électromagnétique .....</b>	<b>132</b>
4.2.1. Identification des phases au cours de la solidification.....	133
4.2.2. Courbe de refroidissement.....	135
4.2.3. Cinétiques de croissance.....	136
 <b>Conclusion .....</b>	 <b>139</b>
 <b>Annexe 1 Equations de bilan de masse .....</b>	 <b>I</b>
<b>A1.1. Equations du modèle .....</b>	<b>I</b>
<b>A1.2. Equations du modèle de Wang et Beckermann .....</b>	<b>IV</b>
 <b>Annexe 2 Expressions des longueurs de diffusion.....</b>	 <b>VII</b>
<b>A2.1. Profil parabolique.....</b>	<b>VII</b>
<b>A2.2. Profil quasi-stationnaire au devant d'une frontière mobile.....</b>	<b>IX</b>
A2.2.1. Domaine à symétrie sphérique.....	IX
A2.2.2. Domaine à symétrie cylindrique .....	XIV
A2.2.3. Domaine à symétrie plane.....	XVII
<b>A2.3. Bilan des densités d'interface et longueurs de diffusion .....</b>	<b>XIX</b>
A2.3.1. Densité d'interfaces .....	XIX
A2.3.2. Longueurs de diffusion .....	XX
<b>A2.4. Expression de Schneider &amp; Beckermann .....</b>	<b>XXI</b>
 <b>Annexe 3 Table des notations.....</b>	 <b>XXIII</b>
 <b>Bibliographie .....</b>	 <b>XXIX</b>



# Introduction

La quasi-totalité des métaux utilisés dans le monde est le produit de procédés de solidification. Les propriétés visibles à l'échelle macroscopique sont dépendantes de phénomènes microscopiques ayant lieu pendant la solidification du matériau. La prédiction du scénario de solidification, en commençant par l'échelle microscopique, est de première importance pour prédire le comportement du matériau produit.

Les alliages d'aluminium et nickel peuvent être utilisés pour produire des catalyseurs performants, connu sous le nom de nickel de Raney. De fines poudres d'alliage Al-Ni sont produites par procédé d'atomisation, donnant après un traitement chimique approprié de puissants catalyseurs pour les réactions ayant lieu dans les piles à hydrogène. Un des objectifs majeurs du projet européen IMPRESS<sup>[1]</sup> est l'optimisation de la composition et des procédés de production de ces poudres, afin d'améliorer l'activité catalytique des nickels de Raney.

Dans le cadre du projet, les poudres Al-Ni sont produites par la société CERAM Research Ltd, filiale de British Ceramic Research Ltd, par atomisation par gaz, avec la tour d'atomisation illustrée, Figure (1a). Lors du procédé d'atomisation par gaz, un écoulement de métal liquide est interrompu par des jets de gaz inertes, Figure (1b). L'écoulement turbulent résultant, Figure (1c), produit des gouttelettes de métal en fusion qui se solidifient pendant leur chute dans la tour d'atomisation. Les particules ainsi produites sont de forme relativement sphérique et leur taille est généralement inférieure à quelques centaines de microns, Figure (1d).

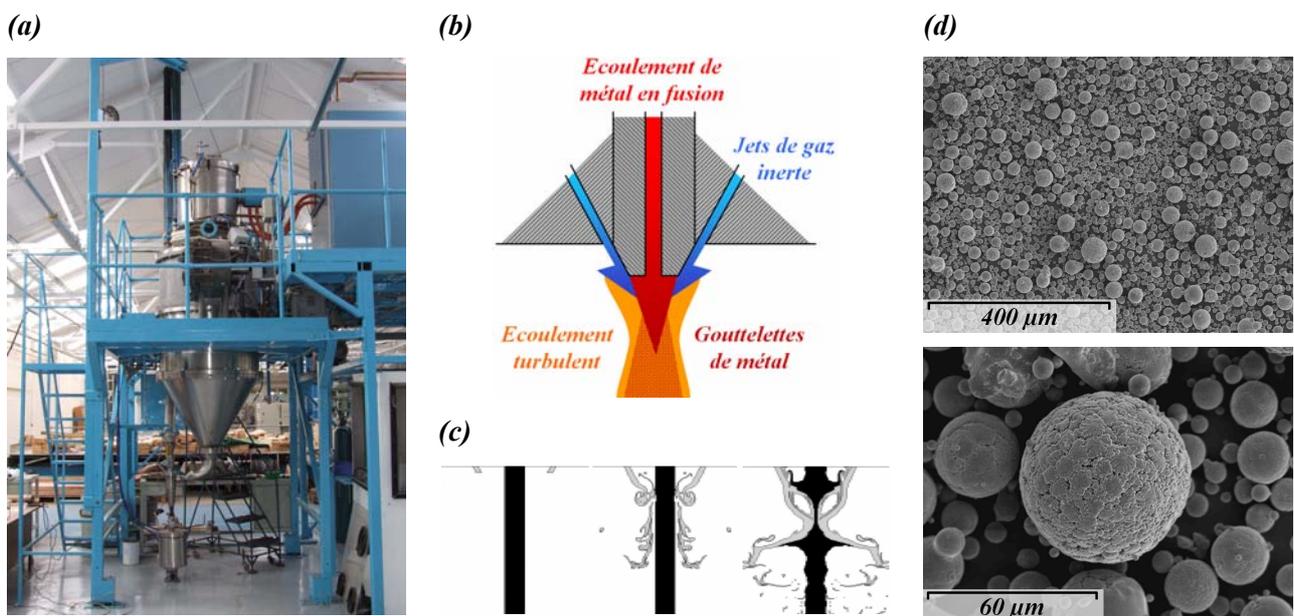


Figure 1. Illustrations du procédé d'atomisation : (a) Tour d'atomisation de CERAM Research Ltd (Stoke-on-Trent, Royaume-Uni) ; (b) Schéma de la buse d'atomisation<sup>[2]</sup> ; (c) Simulation numérique de l'écoulement<sup>[3]</sup> ; (d) Image par microscopie électronique de particules atomisées d'alliage Al-Ni<sup>[4]</sup>.

<sup>†</sup> IMPRESS : Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification

Dans le cadre du projet IMPRESS, des études des groupes de recherche de l'université de Rouen, de l'ESRF\* et de l'ILL♥ (Grenoble, France) ont démontré l'influence des paramètres de solidification, comme la vitesse de refroidissement, sur les fractions de phases présentes dans les poudres atomisées<sup>[5,6]</sup>. D'autre part, les collaborateurs de l'université de Leiden (Pays-Bas) ont mis en évidence l'influence des fractions de phases et des morphologies des microstructures des poudres atomisées sur leur activité catalytique finale<sup>[7]</sup>. La maîtrise et la modélisation des phénomènes de solidification pendant le procédé d'atomisation sont donc primordiales pour l'optimisation du procédé.

D'autre part, la solidification des alliages métalliques les plus courants, comme les aciers, donne lieu à de nombreuses transformations de différents types. La solidification d'alliages binaire Al-Ni peut comprendre jusqu'à quatre réactions distinctes engendrant autant de phases solides. La modélisation de ces différentes réactions de solidification est déterminante afin de comprendre en détail le comportement microscopique de ces alliages au cours de leur solidification.

En outre, la modélisation complète du phénomène de solidification à toutes les échelles d'espace et de temps est souvent bien au delà des capacités de calcul actuelles. Des efforts significatifs ont donc été faits dans le but de prendre en compte les phénomènes microscopiques dans des calculs à l'échelle du procédé. Ces approches, dites micro-macro, permettent de développer des modèles de microségrégation qui peuvent être incorporés à un calcul macroscopique.

L'objectif principal du travail présenté dans ce manuscrit est le développement d'un modèle de microségrégation simple pour la solidification d'alliages, binaires, subissant de multiples transformations (dendritique, péritectique(s), eutectique). Pour ce faire, une approche de prise de moyenne volumique a été adoptée, nous permettant de modéliser le comportement moyen d'un alliage à l'échelle microscopique. Le modèle ainsi développé doit fournir des prédictions fiables lorsqu'il est utilisé seul pour la simulation d'un procédé microscopique, comme l'atomisation, et il doit pouvoir être intégré, dans le futur, à un modèle macroscopique permettant de simuler un procédé de solidification à plus grande échelle.

Dans le premier chapitre, nous proposerons une revue bibliographique et un rapide historique des modèles de microségrégation. Nous établirons un état de l'art des principales études sur la solidification péritectique et sa modélisation. Nous prendrons connaissance du système binaire aluminium-nickel, avec une étude bibliographique, des observations microstructurales, ainsi que des premiers calculs. Nous présenterons dans le deuxième chapitre, le modèle développé, en entrant dans les détails des hypothèses considérées, des équations résultantes et de leur résolution. Le troisième chapitre contiendra des résultats illustratifs de simulations. L'influence de différents paramètres de calculs sera étudiée, certains choix de modélisation seront discutés. Dans le quatrième chapitre, une comparaison sera proposée avec des données expérimentales provenant de partenaires du projet IMPRESS sur l'étude de gouttelettes Al-Ni atomisées. Des résultats expérimentaux seront discutés à la lumière des comportements observés lors des simulations, et des interprétations seront proposées pour expliquer certains comportements originaux des alliages Al-Ni.

---

\* ESRF : *European Synchrotron Radiation Facility*

♥ ILL : *Institut Laue Langevin*

# Chapitre 1

## Notions fondamentales et Etudes liminaires

### 1.1. Modèles analytiques de microségrégation

La solidification d'alliages donne souvent lieu à des inhomogénéités de composition au sein du matériau solidifié. Deux échelles de ségrégation chimique sont distinguées : la macroségrégation à l'échelle d'un procédé macroscopique (produit de fonderie), et la microségrégation à l'échelle de la microstructure (interface solide/liquide). Le phénomène de microségrégation est dû à la redistribution de soluté au cours de la solidification. Ses principales causes sont la différence de solubilité des espèces chimiques dans les différentes phases et la faible cinétique de diffusion dans les solides.

La littérature compte de nombreux modèles numériques de ségrégation, où les équations de bilans de masse sont résolues par des méthodes numériques plus ou moins complexes (champs de phases, « front tracking », « level set », etc.<sup>[8,9]</sup>). L'application de ces méthodes à l'échelle d'un procédé de grande taille et la prise en compte de toutes les échelles d'espace et de temps est au-delà des capacités de calculs actuelles. Alors, des techniques de prise en compte de phénomène microscopique dans des calculs macroscopiques ont été développées. Ces méthodes, connues sous le nom d'approches micro-macro, consistent à modéliser le comportement moyen d'un phénomène microscopique dans un Volume Élémentaire Représentatif (VER) de la microstructure pour l'employer dans le calcul macroscopique. Nous développons, dans cette section, un état de l'art des principaux modèles analytiques de microségrégation.

### 1.1.1. Modèles « historiques » et extensions

Les principaux modèles de microségrégation sont obtenus en calculant un bilan de masse de soluté d'un VER de la microstructure. Typiquement, la géométrie est supposée monodimensionnelle (e.g. cylindrique, plane) dans l'espace secondaire de dendrite,  $\lambda_2$ . Le modèle à une dimension est obtenu sur un domaine de dimension  $\lambda_2/2$ , Figure (2).

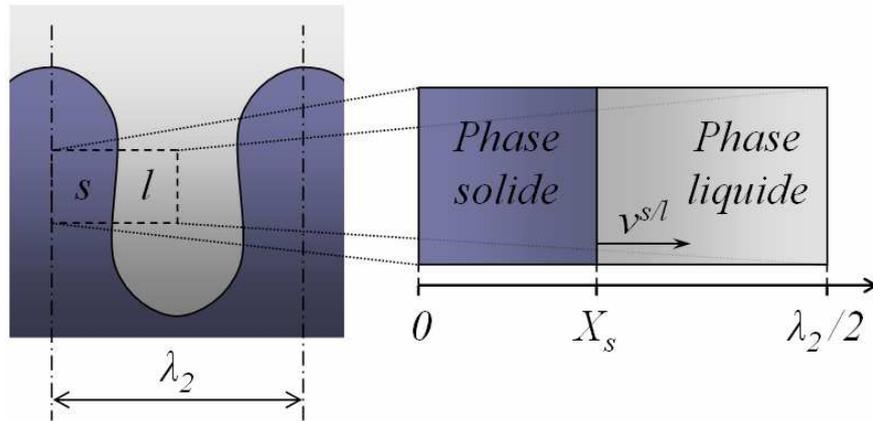


Figure 2. Géométrie plane à une dimension dans le demi-espace secondaire de dendrite,  $\lambda_2/2$ , où  $X_s$  et  $v^{s/l}$  définissent respectivement la position et la vitesse de l'interface solide/liquide.

Les principales hypothèses des premiers modèles de microségrégation sont : (i) les propriétés physiques des phases sont constantes ; (ii) l'interface solide/liquide est supposée à l'équilibre thermodynamique ; (iii) le système est supposé fermé, c'est-à-dire que la composition globale du VER reste constante ; (iv) les lignes de liquidus et solidus du diagramme de phase sont supposées linéaires.

Les principaux cas limites sont la loi des leviers, considérant une diffusion infinie dans toutes les phases et donc un équilibre complet du système, et le modèle de Gulliver-Scheil<sup>[10,11]</sup> considérant une diffusion infinie dans le liquide et nulle dans le solide.

La loi des leviers s'exprime<sup>♦</sup> :

$$f^s = \frac{w^l - w_0}{(1 - k^{s/l}) w^l} \quad (1)$$

où  $f^s$  est la fraction de solide,  $w^l$  est la composition massique du liquide,  $w_0$  est la composition massique nominale et  $k^{s/l}$  le coefficient de partage  $k^{s/l} = w^s/w^l$ , avec  $w^s$  la composition massique du solide. Avec l'hypothèse de diffusion infinie dans la phase solide, la loi des leviers néglige la microségrégation.

<sup>♦</sup> Dans ce manuscrit, la notation des compositions en fraction massique de soluté,  $w$ , a été adoptée. Ainsi, dans la plupart des formules décrites dans ce chapitre, la notation initiale en  $C = \rho w$  (avec  $C$  la composition et  $\rho$  la masse volumique, toutes deux exprimées en  $\text{kg m}^{-3}$ ) a été adaptée en  $w$ .

Le modèle de Gulliver et Scheil s'écrit :

$$f^s = 1 - \left( \frac{w^l}{w_0} \right)^{\frac{1}{k^{s/l} - 1}} \quad (2)$$

Ce modèle très simple est souvent utilisé comme une approximation acceptable car la diffusion solide, relativement faible dans de nombreux alliages, peut être considérée comme négligeable. Cependant, le modèle de Gulliver-Scheil surestime systématiquement le taux de microségrégation. En effet, la composition du liquide  $w^l$  devrait atteindre une valeur infinie pour que la fraction de solide  $f^s$  atteigne 1, sans tenir compte de la formation finale de phases secondaires, telles que les structures eutectiques.

Ainsi, le modèle de Gulliver-Scheil a été modifié pour tenir compte d'une diffusion finie dans la phase solide. Dans les années 60, une première modification est proposée par Brody et Flemings<sup>[12]</sup>. Ils suggèrent de considérer un taux de croissance parabolique pour la phase solide (voir  $X_s$ , Figure (2)) :

$$X_s = \frac{(1 - f^{eut}) \lambda_2}{2} \sqrt{\frac{t}{t_f}} \quad (3)$$

où  $f^{eut}$  est la fraction finale d'eutectique et  $t_f$  est le temps de solidification.

En imposant une couche limite de diffusion à l'interface solide/liquide, l'expression générale du modèle de Brody et Flemings est :

$$f_s = \frac{1}{1 - \beta k^{s/l}} \left( 1 - \left( \frac{w^l}{w_0} \right)^{\frac{1 - \beta k^{s/l}}{k^{s/l} - 1}} \right) \quad (4)$$

où le paramètre de diffusion solide  $\beta$  est défini comme :

$$\beta = 2 Fo^s \quad (5)$$

avec  $Fo^s$  le nombre de Fourier dans le solide :

$$Fo^s = 4 (D^s t_f) / \lambda_2^2 \quad (6)$$

où  $D^s$  le coefficient de diffusion dans la phase solide,  $t_f$  est le temps de solidification, la longueur caractéristique étant prise comme le demi-espacement secondaire de dendrite,  $\lambda_2/2$ . Lorsque ce coefficient de diffusion tend vers 0, l'expression du modèle de Gulliver et Scheil est bien retrouvée. Cependant, pour une valeur élevée de  $Fo$ , ce modèle ne conserve pas la masse totale de soluté.

Partant de cette observation, Clyne et Kurz<sup>[13]</sup>, puis Ohnaka<sup>[14]</sup> proposent des hypothèses supplémentaires supposant un profil de composition en soluté dans la phase solide. Clyne et Kurz suggèrent un profil de soluté exponentiel et redéfinissent alors le paramètre de diffusion solide  $\beta$  comme suit :

$$\beta = 2 Fo^s (1 - e^{-1/Fo}) - e^{-1/2Fo} \quad (7)$$

Ainsi, l'expression revient au modèle de Gulliver et Scheil pour une diffusion nulle dans le solide, mais lorsque la diffusion est infinie dans le solide, le paramètre  $\beta$  tend vers 1, ce qui ramène à la loi des leviers.

Dans une analyse similaire, en supposant un profil de soluté quadratique, Ohnaka arrive à l'expression :

$$\beta = 2 Fo^s / (1 + 2 Fo^s) \quad (8)$$

En parallèle à ces modèles de résolution simplifiée des lois de la diffusion, Kobayashi<sup>[15]</sup> calcule la solution exacte de la seconde loi de Fick pour un taux de croissance parabolique et une diffusion finie dans le solide. Les comparaisons des résultats des modèles présentés plus haut avec la solution exacte d'Ohnaka, et avec la solution purement numérique calculée par Ganesan et Poirier<sup>[16]</sup> démontrent la nécessité de considérer une valeur de  $\beta$  variant pendant la solidification<sup>[17]</sup>.

Voller et Beckermann<sup>[18]</sup> proposent de prendre en compte le phénomène de maturation (variation de la taille de la microstructure au cours de la solidification) en introduisant un terme supplémentaire au nombre de Fourier. Ils affirment que le phénomène de maturation peut ainsi être inclus dans un modèle de microségrégation, quel qu'il soit, en appliquant une simple modification au nombre de Fourier, par l'ajout d'un terme  $Fo^c$  généralement voisin de 0,1.

Récemment, Voller<sup>[19]</sup> étudie les différentes manières de rendre compte de la diffusion dans le solide (profil puissance, paramètre  $\beta$ , ...). Il rappelle ce qui selon lui constitue les caractéristiques principales d'un modèle de microségrégation : (i) la possibilité d'interfaçage avec un calcul de solidification macroscopique ; (ii) la prise en compte d'alliages multicomposés; (iii) le traitement de la diffusion dans le solide (au moins pendant la croissance primaire) ; (iv) la prise en compte du changement de morphologie pendant la solidification (maturation) ; (v) l'utilisation seul dans des conditions de refroidissement ou de croissance imposées. Il identifie également les limites des modèles actuels et les améliorations majeures à apporter dans le futur : la prise en compte (i) de la dissolution et de la refusion et (ii) la diffusion solide lors de la solidification de phases secondaires.

Le modèle de Gulliver et Scheil et son extension par Brody et Flemings ont donné naissance à toute une famille de modèles de microségrégation. Dans tous ces modèles, la diffusion dans le liquide est supposée infinie, le coefficient de partage solide/liquide est constant, et les effets des surfusions de germination sont négligés. D'après Voller<sup>[17]</sup>, en régime de refroidissement constant, la version d'Ohnaka du modèle de Brody et Flemings constitue un outil de référence. Cependant, dans d'autres conditions de solidification (croissance parabolique, faible nombre de Fourier  $Fo$ , faible coefficient de partage  $k^{s/l}$ ), la faible performance de ce modèle a été démontrée<sup>[15-16]</sup>. Ainsi, dans des conditions de refroidissement quelconques, Voller recommande l'utilisation de modèles développés plus récemment par Beckermann et ses collaborateurs. Nous présentons, dans la section suivante, cette seconde famille de modèles semi-analytique de microségrégation.

### 1.1.2. Méthode de prise de moyennes volumiques

L'échelle d'un procédé (typiquement 0,1 à 1 mètre) peut être très différente de celle de la microstructure (de l'ordre du micromètre). Afin de prendre en compte les phénomènes ayant lieu à ces deux échelles très différentes, dans un matériau hétérogène, les méthodes de prise de moyennes volumique<sup>[22]</sup> peuvent être utilisées. Les grandeurs physiques sont alors moyennées sur un domaine de taille intermédiaire entre celle du procédé et celle de la microstructure, et les équations de conservation sont remplacées par des équations sur les quantités moyennes (les détails mathématiques étant donnés en section 2.2.2 et en annexe A1.1). Lorsque le domaine est représentatif, c'est-à-dire suffisamment grand pour que les fluctuations à l'échelle de la microstructure soient moyennées, mais pas trop grand par rapport aux variations macroscopiques des grandeurs<sup>[22]</sup>, on parle de Volume Élémentaire Représentatif (ou VER).

A la fin des années 80, Rappaz et Thévoz<sup>[20,21]</sup> introduisent l'idée d'un liquide séparé en deux zones : un liquide interdendritique où la diffusion peut être considérée comme infinie, et un liquide extradendritique où un profil de diffusion est considérée. Ainsi, pour définir cette diffusion dans le liquide, ils définissent une couche de diffusion pour reproduire le profil de composition, comme illustré à la Figure (3).

Le modèle est appliqué à un grain dendritique d'enveloppe sphérique. La diffusion dans le solide est négligée. Pour la diffusion dans le liquide extradendritique, une diffusion sphérique est considérée. La longueur de la couche de diffusion  $\delta$  est calculée par le bilan global de soluté.

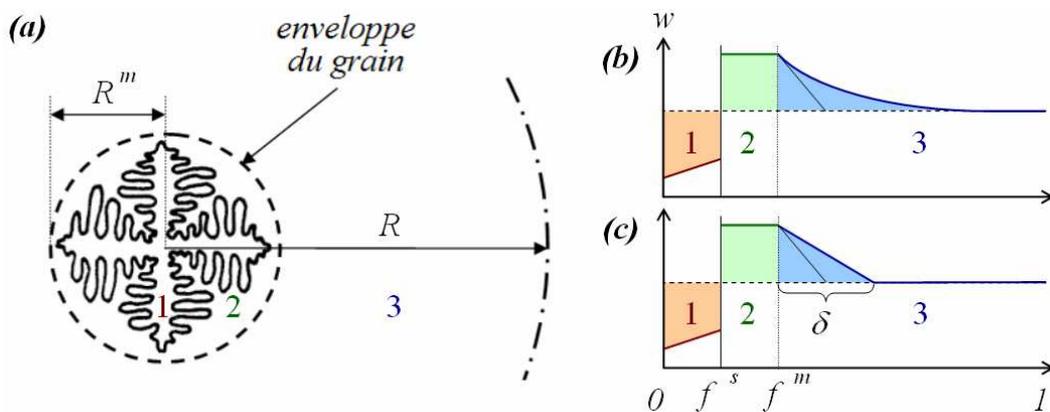


Figure 3. Modèle de Rappaz et Thévoz<sup>[20,21]</sup>. (a) Croissance d'un grain équiaxe dans une zone pâteuse de rayon  $R^{(m)}$  et de fraction  $f^m$ , dans un domaine sphérique de rayon  $R$ . Région 1 : solide dendritique de fraction  $f^s$  ; région 2 : liquide interdendritique ; région 3 : liquide extradendritique. (b) Profils de concentration et (c) profil de diffusion simplifié dans la zone 3 avec une couche de diffusion d'épaisseur  $\delta$

Avec une approche similaire à celle de Rappaz et Thévoz, Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup> appliquent la méthode de prise de moyennes volumiques sur un VER contenant trois zones : un solide, s, un liquide interdendritique, d, et un liquide extradendritique, l, schématisées Figure (4a). Comme illustré Figure (4b), un profil de composition est supposé dans chacune des zones. La définition de longueurs caractéristiques de diffusion est introduite pour prendre en compte le profil de composition aux interfaces.

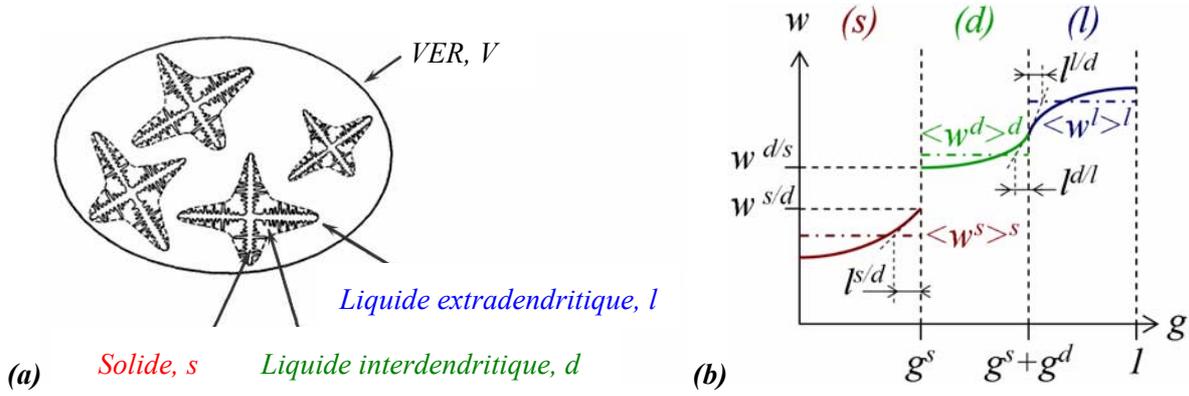


Figure 4. Modèle de Wang et Beckermann (d'après [23,24]).

(a) Volume élémentaire représentatif contenant trois zones ; (b) Profil de composition dans les trois zones.

Le modèle de Wang et Beckermann considère que le solide, s, et liquide extradendritique, l, ne sont qu'en contact ponctuel aux pointes de dendrites. L'échange direct entre ces deux zones est donc négligé. Des bilans moyens de masse totale et de masse de soluté sont alors appliqués sur les « phases » s, d et l, et aux interfaces s/d et d/l.

En considérant des densités des phases égales et constantes et un liquide interdendritique homogène, les équations de bilan de masse totale et de masse de soluté se combinent et deviennent (détails en annexe A1.2) :

$$(s) : \quad \frac{\partial}{\partial t} (g^s \langle w^s \rangle^s) = w^{s/d} \frac{\partial g^s}{\partial t} + S^{s/d} \frac{D^s}{l^{s/d}} (w^{s/d} - \langle w^s \rangle^s) \quad (9)$$

$$(d) : \quad \frac{\partial}{\partial t} (g^d w^{d/s}) = (1 - k^{s/l}) w^{d/s} \frac{\partial g^s}{\partial t} + w^{d/s} \frac{\partial g^d}{\partial t} - S^{s/d} \frac{D^s}{l^{s/d}} (w^{s/d} - \langle w^s \rangle^s) - S^{d/l} \frac{D^l}{l^{l/d}} (w^{l/d} - \langle w^l \rangle^l) \quad (10)$$

$$(l) : \quad \frac{\partial}{\partial t} (g^l \langle w^l \rangle^l) = w^{d/s} \frac{\partial g^l}{\partial t} + S^{d/l} \frac{D^l}{l^{l/d}} (w^{l/d} - \langle w^l \rangle^l) \quad (11)$$

où  $g^\alpha$  est la fraction volumique de phase  $\alpha$ ,  $\langle w^\alpha \rangle^\alpha$  est la composition moyenne de la phase  $\alpha$  exprimé en fraction massique de soluté. La composition moyenne de  $\alpha$  sur l'interface  $\alpha/\beta^*$ ,  $w^{\alpha/\beta}$ , est donnée par l'équilibre thermodynamique.  $D^s$  et  $D^l$  sont les coefficients de diffusion des phases solide et liquide, respectivement.

\* La composition moyenne sur l'interface  $\alpha/\beta$ , généralement notée  $\overline{w^{\alpha/\beta}}$  ou  $w^{\alpha/\beta*}$ , est simplifiée en  $w^{\alpha/\beta}$  afin de ne pas alourdir davantage les notations.

La densité d'interface  $\alpha/\beta$ ,  $S^{\alpha/\beta}$  est définie comme :

$$S^{\alpha/\beta} = A^{\alpha/\beta}/V \quad (12)$$

avec  $A^{\alpha/\beta}$  l'aire de l'interface  $\alpha/\beta$  et  $V$  le volume de prise de moyenne considéré.

La longueur de diffusion dans  $\alpha$  à l'interface  $\alpha/\beta$  est définie comme :

$$l^{\alpha/\beta} = \frac{w^{\alpha/\beta} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha}{-\left. \frac{\partial w^\alpha}{\partial n^{\alpha/\beta}} \right|_{\alpha/\beta}} \quad (13)$$

où  $w^{\alpha/\beta}$  est la moyenne de la composition de la phase  $\alpha$  sur l'interface  $\alpha/\beta$ ;  $n^{\alpha/\beta}$  est la normale unitaire à l'interface  $\alpha/\beta$  dirigée de  $\beta$  vers  $\alpha$ . La définition géométrique de la longueur de diffusion  $l^{\alpha/\beta}$  est schématisée Figure (5).

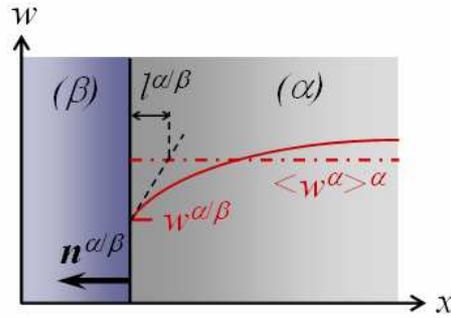


Figure 5. Longueur de diffusion  $l^{\alpha/\beta}$  dans  $\alpha$  à l'interface  $\alpha/\beta$ .

L'homogénéité du liquide interdendritique,  $d$ , avec la continuité de composition dans la phase liquide à l'interface  $d/l$  impliquent :

$$w^{d/s} = w^{d/l} = w^{l/d} = \langle w^d \rangle^d \quad (14)$$

La zone pâteuse ( $s+d$ ) croît depuis le centre du domaine, cylindrique pour une croissance colonnaire, sphérique pour une croissance équiaxe. Une cinétique de croissance de pointe de dendrite, établie par Trivedi et Kurz<sup>[25]</sup>, est imposée à la croissance de la zone pâteuse ( $s+d$ ) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (g^s + g^d) = S^{d/l} \frac{D^L m_L (k^{s/l} - 1) w^{l/d}}{\pi^2 \Gamma^{s/l}} \left( I_V^{-1}(\Omega^{s/l}) \right)^2 \quad (15a)$$

avec  $m_L$  la pente de liquidus dans le diagramme d'équilibre,  $\Gamma^{s/l}$  le coefficient de Gibbs-Thomson de l'interface solide/liquide. La fonction  $I_V^{-1}$  est l'inverse de la fonction d'Ivantsov. La sursaturation chimique  $\Omega^{s/l}$  est définie comme :

$$\Omega^{s/l} = \frac{w^{l/d} - \langle w^l \rangle^l}{w^{l/d} (1 - k^{s/l})} \quad (15b)$$

En considérant un échange de chaleur avec l'extérieur du domaine selon une loi de Fourier avec un coefficient d'échange de chaleur,  $h_{ext}$ , le bilan d'énergie global du système est :

$$c_p \frac{dT}{dt} - \Delta H_f \frac{\partial g^s}{dt} = \frac{A_{ext}}{V} h_{ext} (T - T_{ext}) \quad (16)$$

où  $T$  est la température du système,  $T_{ext}$  est la température extérieure,  $A_{ext}$  est la surface d'échange de chaleur avec l'extérieur,  $V$  est le volume du système,  $c_p$  et  $\Delta H_f$  sont la capacité calorifique du système et la chaleur latente de fusion du solide, respectivement.

Les expressions des densités d'interfaces  $S^{\alpha/\beta}$  et des longueurs de diffusion  $l^{\alpha/\beta}$  sont établies pour des géométries cylindrique et sphérique, correspondant à une croissance colonnaire et équiaxe, respectivement. Pour cela, un profil quadratique de soluté est supposé dans le solide, s, dans l'espacement secondaire de dendrite. De plus, un profil de composition est établi dans le liquide extradendritique, l, sous l'hypothèse de diffusion quasi-stationnaire devant une interface croissant avec une composition d'interface et une cinétique donnée. Les inconnues restantes du modèle  $T$ ,  $g^s$ ,  $g^d$ ,  $g^l$ ,  $\langle w^s \rangle^s$  et  $\langle w^l \rangle^l$  sont prédites par la résolution numérique du système d'équations (9), (10), (11), (15) et (16), ainsi que de l'équation de conservation de la masse totale du système :

$$g^s + g^d + g^l = 1 \quad (17)$$

Le modèle de Wang et Beckermann a été utilisé et étendu depuis, entre autres par Martorano et al.<sup>[26]</sup> afin prédire la transition colonnaire-équiaxe, puis étendu par Gandin et al.<sup>[27,28]</sup> afin de tenir compte de la croissance d'une structure eutectique, modélisée comme une nouvelle zone croissant depuis le centre du domaine (voir section 2.1.2). Le modèle ainsi développé présente de bonnes comparaisons avec les mesures effectuées sur des gouttes d'alliage Al-Cu, en termes de courbes de refroidissement et de fractions de phases. Une conclusion importante de l'étude menée par Gandin et al.<sup>[27,28]</sup> est la nécessité de considérer la surfusion de germination eutectique pour modéliser correctement la réaction eutectique et prédire précisément les fractions de phases finales. Heringer et al.<sup>[29]</sup> ont comparé les résultats du modèle avec un modèle numérique à résolution spatiale et à température non uniforme dans le cas de gouttelettes d'alliage Al-Cu atomisées par impulsion.

Le travail présenté dans cette étude est basé sur l'approche décrite dans cette section 1.1.2. Les hypothèses et équations sont développées plus en détails dans la section 2.2.

## 1.2. La solidification péritectique

De manière générale, la solidification d'un alliage binaire commence par la solidification primaire d'une phase solide (liquide  $\rightarrow s_1$ ), et se termine par une transformation eutectique, au cours de laquelle le liquide restant forme une structure solide biphasée (liquide  $\rightarrow s_1 + s_2$ ). La solidification des alliages, notamment les aciers, peut donner lieu à une ou plusieurs transformations péritectiques, pendant lesquelles une phase solide précédemment formée réagit avec le liquide pour former un nouveau solide (liquide +  $s_1 \rightarrow s_2$ ).

Sur le diagramme de phase aluminium-nickel représenté Figure (6), deux équilibres péritectiques apparaissent : (liquide+AlNi $\rightarrow$ Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>) à la température de 1406,5 K et (liquide+Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> $\rightarrow$ Al<sub>3</sub>Ni) à 1123,5 K. La réaction eutectique (liquide $\rightarrow$ Al<sub>3</sub>Ni+Al) a lieu à la température de 914,7 K.

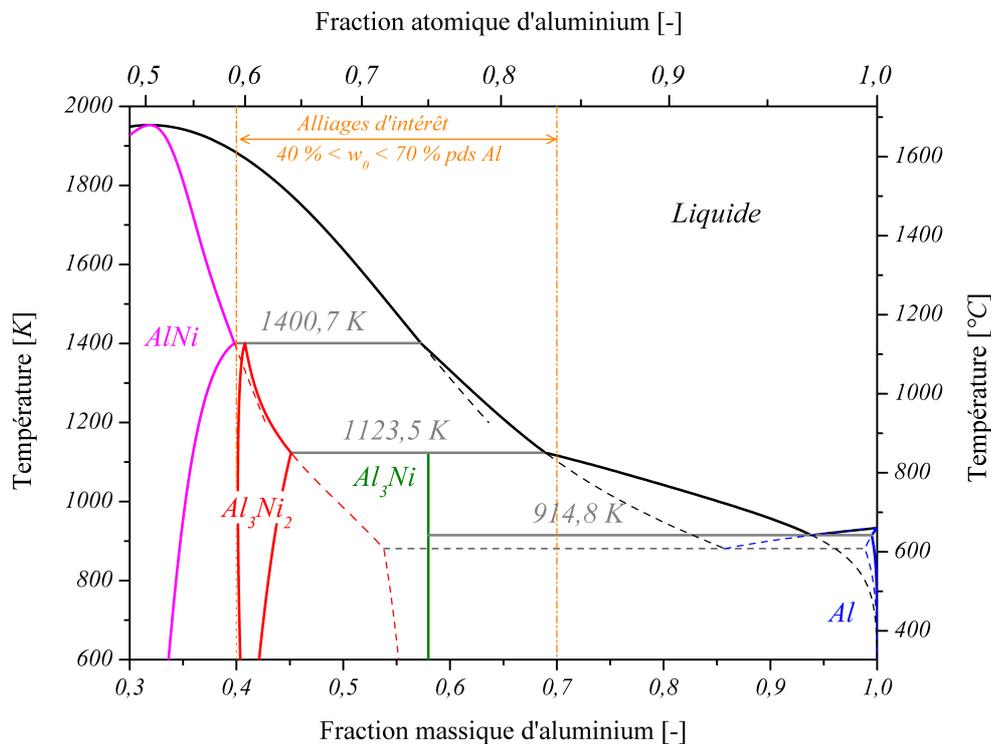


Figure 6. Diagramme de phase Al-Ni (calculé avec la base de données PBIN de ThermoCalc<sup>[30,31]</sup>).  
Extensions et équilibre eutectique métastable en traits discontinus.

Les phénomènes de solidification primaire, cellulaire ou dendritique, et eutectique disposent d'une littérature abondante, tant en terme de description phénoménologique, qu'en terme de modélisation<sup>[25,32,33]</sup>. En comparaison, même si des études existent, la description du phénomène de solidification péritectique et sa modélisation sont bien moins courantes. Pour illustration, les principaux ouvrages de référence<sup>[32,34,35]</sup> consacrent seulement quelques pages à la solidification péritectique. Dans le cas de notre étude, nous allons nous attacher à la modélisation d'alliages dont la solidification donne lieu à une ou plusieurs réactions péritectiques. Nous rappelons donc ici les mécanismes principaux de la solidification péritectique, et nous insisterons tout particulièrement sur les modèles les mieux adaptés à l'étude de la microségrégation associée.

### 1.2.1. Phénomène

La revue la plus complète sur la solidification péritectique peut être attribuée à Kerr et Kurz<sup>[36]</sup> qui donnent une description détaillée et proposent les définitions des différents phénomènes. La solidification péritectique suit une première étape de solidification primaire d'une phase  $\alpha$ . Une nouvelle phase,  $\beta$ , se forme, généralement à l'interface entre le liquide,  $l$ , et le solide  $\alpha$ . La première étape est appelée réaction péritectique : la phase solide  $\beta$  croît le long de l'interface solide  $\alpha$ /liquide. Les trois phases sont alors à l'équilibre au point de jonction triple où la réaction péritectique ( $l + \alpha \rightarrow \beta$ ) a effectivement lieu. La principale hypothèse suppose la refusion du solide  $\alpha$  avant resolidification en solide péritectique  $\beta$ . Une fois le solide primaire  $\alpha$  complètement entouré par la phase péritectique, les phases solide  $\alpha$  et liquide ne sont plus en contact et la deuxième étape de la solidification péritectique consiste en l'épaississement de la couche de solide  $\beta$ . Cette seconde étape conjugue deux phénomènes : la transformation péritectique, due à la diffusion et l'échange de soluté entre le solide  $\alpha$  et le liquide au travers de la couche de solide  $\beta$ , et la solidification directe de  $\beta$  dans le liquide. Ces deux phénomènes simultanés sont dans les faits indissociables car ils sont pilotés par la diffusion au travers de la couche de solide péritectique  $\beta$ . Le phénomène de réaction péritectique est relativement rapide par rapport à la transformation. Ainsi, la plupart des études s'intéressent uniquement à la deuxième étape. La Figure (7) donne une illustration de la solidification péritectique. Le diagramme de phase péritectique, Figure (7a), fait apparaître les compositions d'équilibre aux interfaces entre les différentes phases. La morphologie d'une transformation péritectique en solidification dirigée est illustrée Figure (7b), avec un détail sur les deux étapes composant la solidification péritectique, Figure (7c), où apparaissent les gradients de diffusion qui pilotent la transformation péritectique.

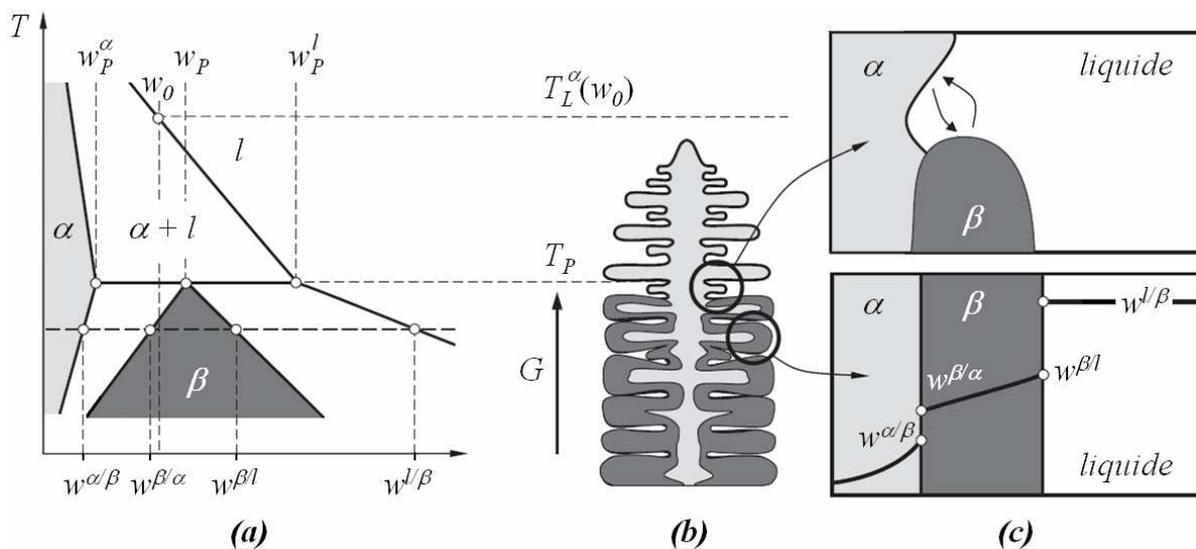


Figure 7. La solidification péritectique (adaptation des notations d'après [37]).

(a) Diagramme de phase de la solidification péritectique ( $l + \alpha \rightarrow \beta$ ) ; (b) Morphologie de solidification péritectique en croissance dirigée ; (c haut) Réaction et (c bas) transformation péritectiques.

Les alliages péritectiques présentent en général une microstructure assez caractéristique. Si la transformation péritectique n'a pas été complète, et que le solide primaire est toujours présent en fin de solidification, la microstructure est composée d'une phase primaire, dendritique selon les conditions de refroidissement. Cette structure dendritique est entourée de phase solide péritectique, et l'espace restant, à l'exception des zones de porosités éventuelles, est rempli de structure eutectique apparaissant en fin de solidification. Des images de microstructures des particules atomisées d'Al-Ni, qui font l'objet principal de notre étude, sont présentées Figure (8). Trois zones différentes apparaissent : une zone claire dendritique ( $Al_3Ni_2$ ) avec des directions de croissance nettes ; une zone grise plus foncée ( $Al_3Ni$ ) enrobant cette phase claire ; enfin une zone très sombre remplissant le domaine restant.

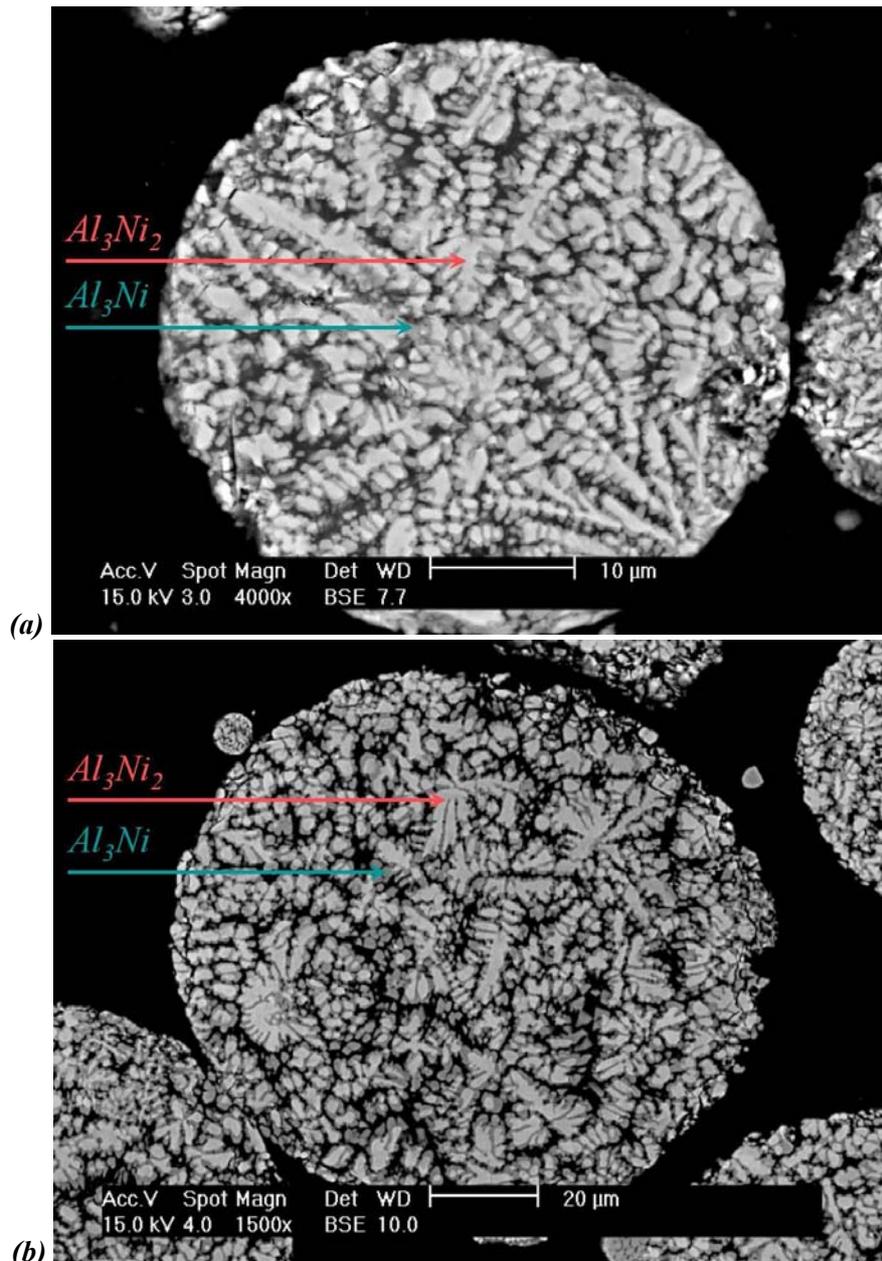


Figure 8. Microstructure de gouttelettes atomisées d'alliage Al - 25 % at. Ni (Al - 58 % pds Ni).

### 1.2.2. Modélisation

Les premières tentatives de modélisation de la croissance péritectique sont apparues dans la deuxième moitié des années 70. Du fait de la rapidité de la réaction péritectique, tous ces modèles considèrent l'apparition instantanée d'une fine épaisseur de solide péritectique,  $\beta$ , entre le liquide et le solide primaire,  $\alpha$ .

Maxwell et Hellawell<sup>[38,39]</sup> proposent un modèle analytique de microségrégation pour une géométrie plane, des taux de croissance paraboliques du solide  $\beta$  dans le liquide et dans le solide  $\alpha$ , et une diffusion quasi-stationnaire. Cette première approche est accompagnée d'une étude expérimentale sur des alliages Al-Ti, mais sans comparaison directe avec les résultats du modèle.

St John et Hogan<sup>[40,41]</sup> proposent une classification des diagrammes de phase péritectiques en trois catégories, apparaissant Figure (9), en fonction des pentes des limites du domaine d'équilibre de la phase péritectique  $\beta$ . La transformation péritectique étant principalement pilotée par la diffusion dans le solide péritectique  $\beta$ , un plus grand domaine d'équilibre de la phase  $\beta$  (terme  $w^{\beta l} - w^{\beta \alpha}$ , Figure (7)) augmente les gradients de composition dans la phase péritectique, et le taux de transformation sera ainsi plus important. Un diagramme de type A avec des pentes de part et d'autre du domaine d'équilibre de la phase péritectique de même signe engendrera une transformation péritectique moins rapide qu'un diagramme de type B, avec des pentes de signes différents, mais plus rapide qu'un diagramme de type C, avec des pentes égales. Cette approche assez simple permet une appréciation qualitative du taux de transformation péritectique en un coup d'œil pour un alliage binaire.

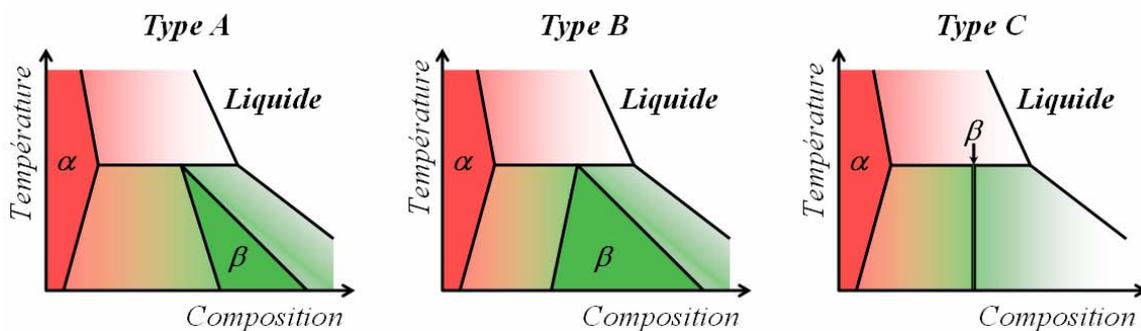


Figure 9. Classification des diagrammes de phases péritectiques selon St John et Hogan (d'après [40,41])

Au début des années 90, Lopez<sup>[42]</sup> confirme cet effet dans un modèle semi-analytique, sous les hypothèses de géométrie sphérique et de croissance stationnaire. Les effets de la ségrégation de soluté au sein du solide primaire  $\alpha$  sont également évalués. Une microségrégation importante dans le solide  $\alpha$  tend à diminuer la cinétique de transformation péritectique. Les résultats du modèle manquent néanmoins d'une comparaison avec des données expérimentales.

Das et al.<sup>[43,44]</sup> proposent également une analyse de la vitesse de croissance péritectique, sans tenir compte de la microségrégation, puisqu'ils supposent des profils de composition linéaires, les quelques comparaisons avec des expériences de solidification d'alliage Ag-Cd semblent donner de meilleurs résultats que les précédents modèles en terme de cinétique de transformation.

Parmi les études de modélisation analytiques ou semi-analytiques de la transformation péritectique, la plus complète est celle de Schneider et Beckermann<sup>[45]</sup>. Ils se basent sur la méthode de prise de moyenne volumique et le modèle précédemment développé par Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup> (détaillé section 1.1.2, et illustré Figure (10a)), et l'étendent à un modèle microscopique de transformation péritectique avec diffusion finie dans les différentes phases solides, Figure (10b). Dans l'espacement secondaire de la dendrite, dimension caractéristique de la microstructure, un profil parabolique de soluté est supposé dans le solide péritectique croissant entre le solide primaire et le liquide. Le modèle est couplé à un calcul en différences finies de la solidification d'un d'acier multicomposé à 10 éléments.

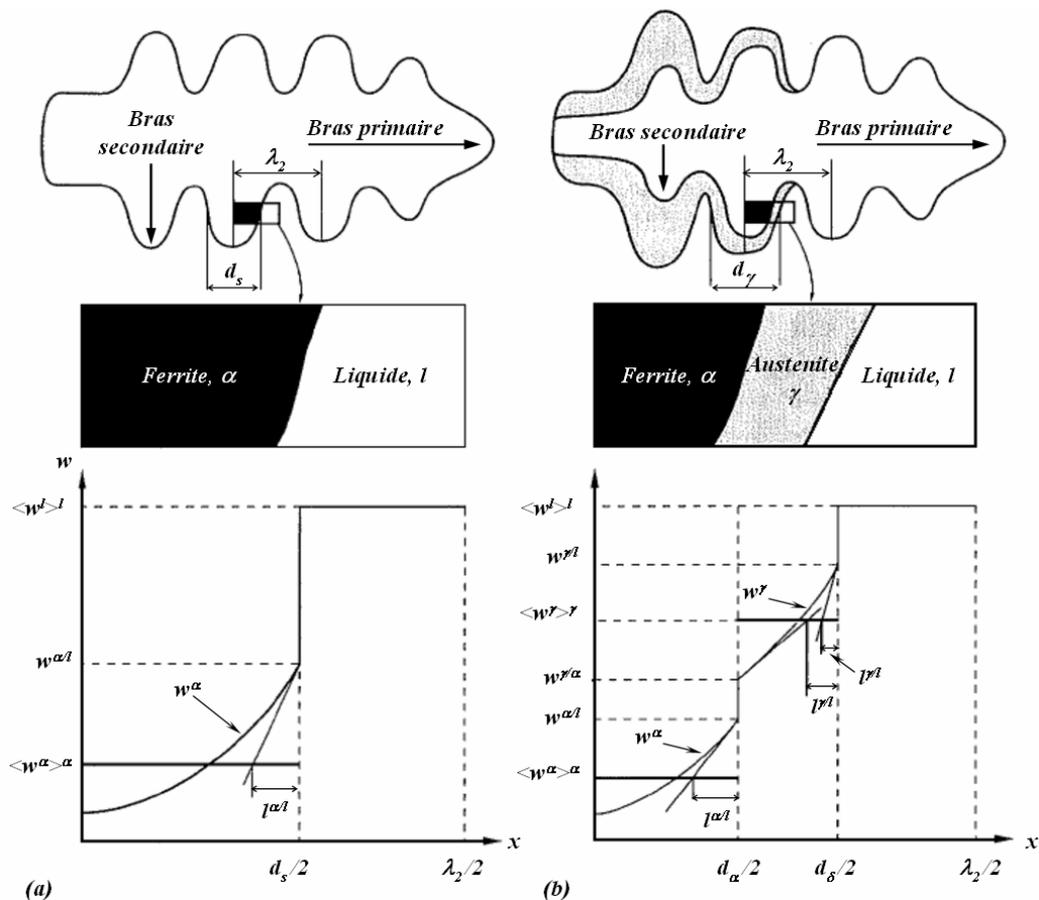


Figure 10. Modèle de Schneider et Beckermann (adaptation d'après [45]).

(a) Croissance dendritique primaire et (b) croissance d'austénite péritectique pour un acier.

Plus récemment, des études conjuguées numérique et expérimentale ont été menées par Thuinet<sup>[46-48]</sup> et Addad<sup>[49]</sup>, respectivement. Le modèle numérique de microségrégation développé est appliqué à la solidification dendritique colonnaire d'aciers ternaires, donnant lieu à une réaction péritectique. Le modèle utilise les équilibres thermodynamiques tabulés à partir du logiciel ThermoCalc<sup>[30,31]</sup> et il est couplé avec un code de calcul macroscopique. Les applications du calcul couplé montrent l'influence déterminante de la prise en compte de l'historique de solidification local complet et de la transformation péritectique sur la macroségrégation finale dans les lingots d'aciers.

## 1.3. Le système aluminium-nickel

Dans le cadre d'études sur les superalliages à base nickel, le système nickel-aluminium et les réaction péritectiques en son sein ont été assez abondamment observés et étudiés dans des intervalles de composition relativement riches en nickel<sup>[50]</sup>. Les alliages riches en aluminium, qui nous intéressent ici, ont en comparaison été assez peu étudiés. Nous donnons ici une description des alliages Al-Ni pour une composition supérieure à 50 % atomiques d'aluminium (> 31,5 % pds Al), sur la base de calculs d'équilibre thermodynamique, d'observations et d'identifications microstructurales.

### 1.3.1. Equilibre thermodynamique

Le diagramme d'équilibre binaire aluminium-nickel est établi depuis plusieurs dizaines d'années déjà, et il figure dans les principaux ouvrages de référence sur les diagrammes binaires<sup>[51,52]</sup>. Plus récemment, à la fin de années 90, des descriptions thermodynamiques du système Al-Ni<sup>[53,54]</sup> ont permis d'établir des bases de données pour estimer le comportement du système avec la méthode CALPHAD (pour CALculation of PHase Diagrams<sup>[55-57]</sup>). Ainsi, nous avons utilisé le logiciel de calculs d'équilibre ThermoCalc<sup>[30,31,58]</sup> pour établir le diagramme d'équilibre Al-Ni présenté Figure (6). Ces calculs ainsi que ceux présentés dans la suite du document, ont été effectués avec la base de données binaire PBIN fournie avec le logiciel ThermoCalc. Il est à noter que les résultats provenant de cette base de données sont très similaires à ceux obtenus avec la base de données Al-Ni-Cr établie dans le cadre du projet IMPRESS. Nous choisissons la base de données PBIN pour des raisons de stabilité et de temps de calcul observés.

Dans la gamme de composition considérée (partie riche en aluminium), ce diagramme comporte quatre phases solides : AlNi, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ni et Al. Deux équilibres péritectiques apparaissent : (l + AlNi → Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>) à 1406,5 K, puis (l + Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> → Al<sub>3</sub>Ni) à 1123,5 K ; ainsi qu'un eutectique (l → Al<sub>3</sub>Ni + Al) à 914,7 K. De plus, les extensions métastables des lignes de solidus et liquidus sont tracées en lignes discontinues. Un équilibre eutectique métastable (l → Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> + Al) est également observé à 881,1 K.

La phase solide AlNi sera le premier solide à l'équilibre lors de la solidification d'un alliage dont la composition est inférieure à 57,27 % massique d'aluminium ( $x_{Al} < 74,46$  % atomique). La solidification d'un tel alliage pourra donner lieu aux deux réactions péritectiques formant successivement Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, puis Al<sub>3</sub>Ni, et se terminer par la solidification de la structure eutectique (Al<sub>3</sub>Ni + Al).

Afin d'illustrer ces scénarii supposés de solidification, des calculs de chemins de solidification suivant la loi des leviers (équilibre complet du système) et le modèle de Gulliver-Scheil (liquide à l'équilibre, diffusion nulle dans le solide) ont été mis en œuvre pour un alliage de composition Ni-50% pds Al. Les résultats des calculs sont présentés Figure (11).

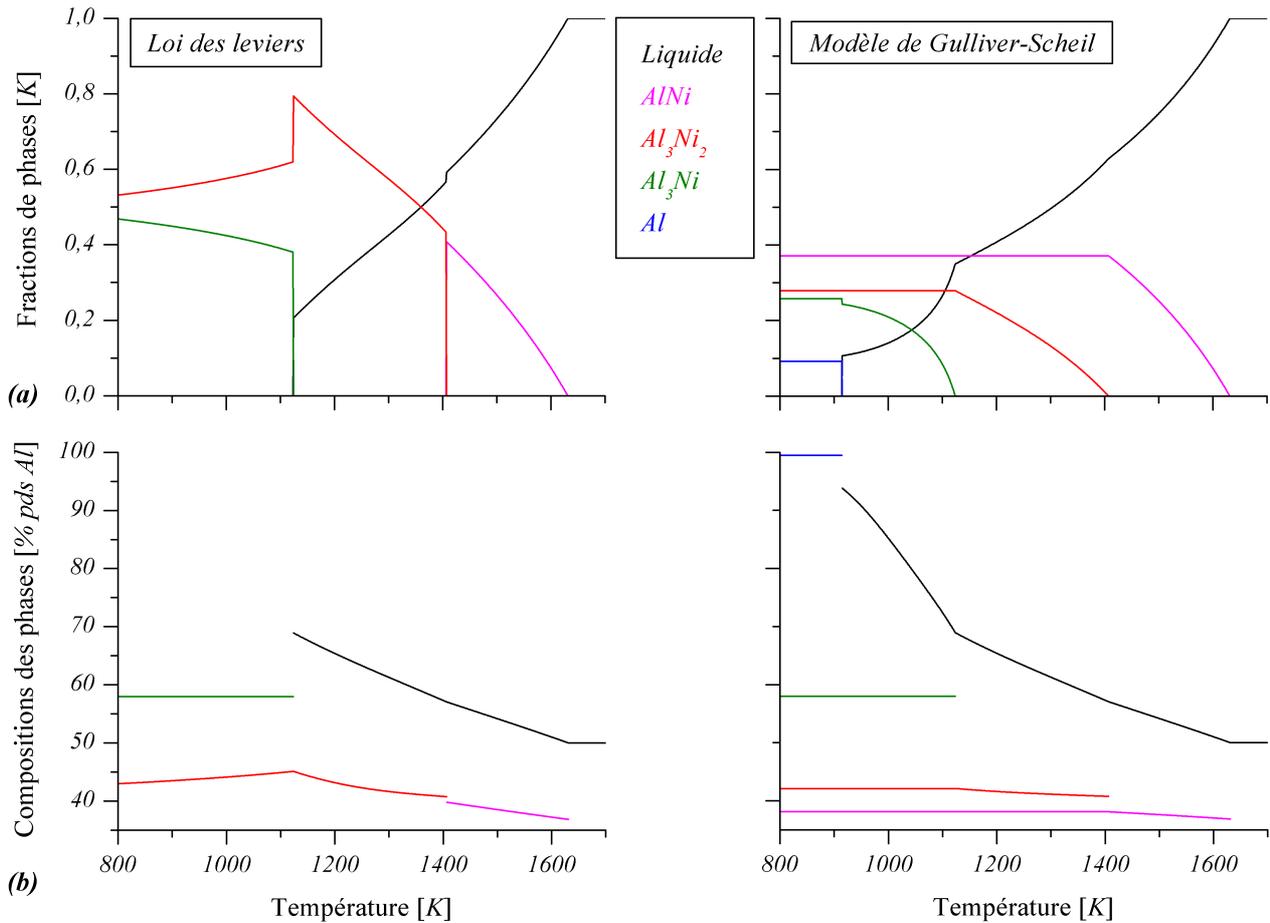


Figure 11. Calculs d'équilibres pour un alliage Al-50% pds Ni. Colonne de gauche : loi des leviers ; colonne de droite : modèle de Gulliver-Scheil. (a) Fractions de phases et (b) compositions des phases.

Pour un calcul de loi des leviers, la réaction péritectique ( $l + \text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$ ) à 1406,5 K est complète et tout le solide primaire AlNi est transformé en Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>. La réaction péritectique ( $l + \text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$ ) à 1123,5 K est partielle, et l'état d'équilibre final est composé de solides Al<sub>3</sub>Ni et Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>. Pour un calcul de Gulliver-Scheil, les deux réactions péritectiques sont observées, sans diminution des phases solides précédemment formées car la diffusion à l'état solide est nulle, puis la réaction eutectique finale ( $l \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$ ).

Entre 57,27 et 68,9 % massique d'aluminium ( $74,46 \% < x_{\text{Al}} < 82,8 \% \text{ at.}$ ), le premier solide à l'équilibre sera la phase Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>. Dans le cadre de notre étude et de son application industrielle, nous travaillerons principalement avec des alliages ayant AlNi ou Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> comme première structure solidifiée.

### 1.3.2. Microstructures

Des échantillons de poudre atomisée par CERAM Research Ltd, partenaire du projet IMPRESS, ont été enrobés à chaud dans une résine conductrice puis polis jusqu'à une solution de suspension d'abrasifs de granulométrie 1 micron, pour une observation au microscope électronique à balayage. Les particules avaient préalablement été tamisées en sept intervalles de tailles (tamis : 20, 38, 53, 75, 106 et 150  $\mu\text{m}$ ). La composition choisie pour les alliages était de 75 % atomique d'aluminium (58 % pds Al), composition qui semblait la plus prometteuse en terme de catalyse au début du projet IMPRESS. Les phases attendues au sein des microstructures sont les solides  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  (primaire),  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (péritectique) et une structure eutectique ( $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$ ). Dans un premier temps, les structures ont été observées avec le Microscope Electronique à Balayage (MEB) du CEMEF, puis avec le MEB à canon à émission de champ du Centre Des Matériaux de L'Ecole des Mines de Paris, à Evry.

Tout d'abord, de manière très générale, quelle que soit la taille des gouttes, les particules observées ont bien une forme circulaire (que nous supposons donc sphérique en trois dimensions). La microstructure d'une particule dans l'intervalle de taille 106-150  $\mu\text{m}$  est illustrée Figure (12). L'agrandissement de l'image en électrons rétrodiffusés, Figure (12c), permet de distinguer trois zones différentes. La phase la plus claire a une structure clairement dendritique. La phase grise entoure la structure dendritique claire, il s'agit d'une structure péritectique. L'image en électron secondaire, Figure (12a), permet clairement de distinguer les zones de porosité (noires) et les zones solides (grises). Cela nous permet d'affirmer que la majorité des zones sombres à l'intérieur des particules sur les Figure (12b) et (c) sont constitués de structure solide, que nous supposons être un eutectique, très sombre car très riche en aluminium.

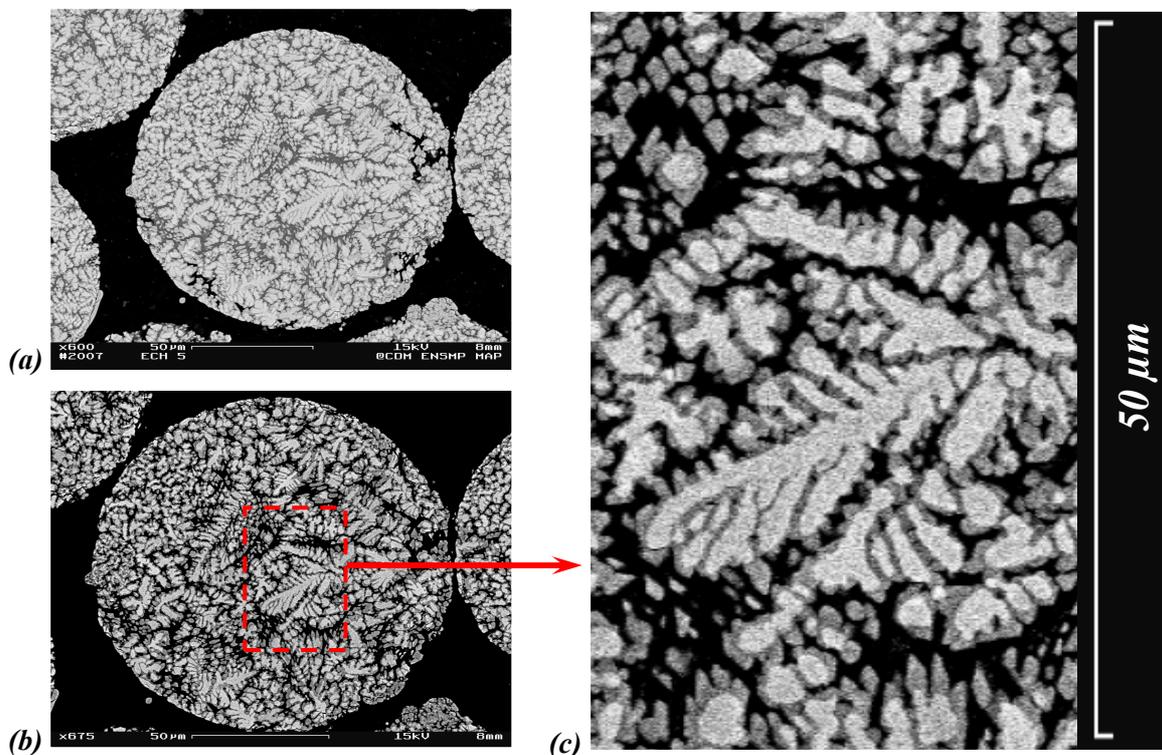


Figure 12. Gouttelette atomisée d'alliage Ni -75 % at. Al. Taille entre 106 et 150  $\mu\text{m}$  de diamètre. (a) Electrons secondaires, (b et c) électrons rétrodiffusés : (b) goutte entière, (c) zoom.

Dans les gouttelettes plus petites, nous observons une structure assez similaire. Des images de particules entre 38 et 53  $\mu\text{m}$  sont illustrées Figure (13). Les images et particulièrement l'agrandissement Figure (13c) permettent de distinguer trois structures différentes : une dendritique (claire), une péritectique (foncée) et une troisième structure (sombre) supposée biphasée car eutectique, mais dans laquelle il est toujours difficile de distinguer deux phases distinctes.

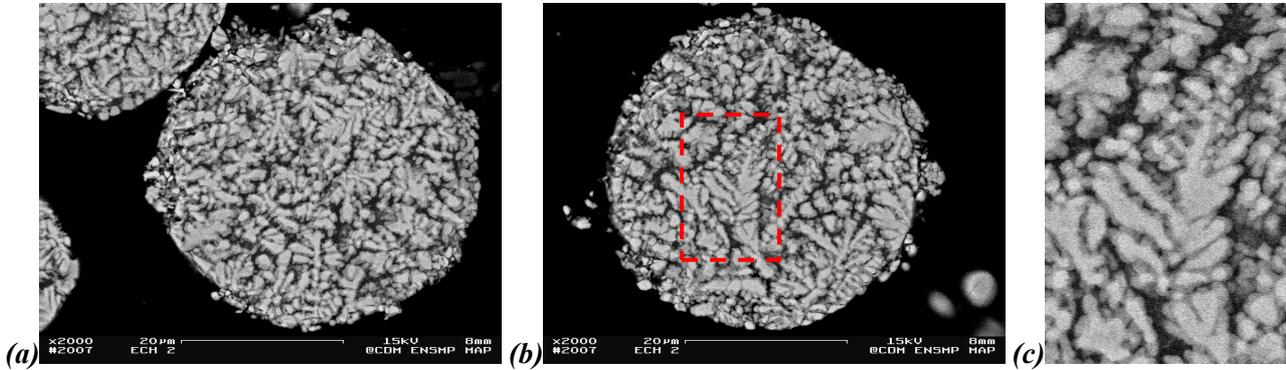


Figure 13. Gouttelettes atomisées de Ni -75 % at. Al. Diamètre entre 38 et 53  $\mu\text{m}$ . Electrons rétrodiffusés.  
(a) Goutte #1, (b et c) Goutte # 2 : (b) goutte entière, (c) zoom.

Des observations à un grandissement supérieur sur les particules de plus petite taille (inférieure à 20  $\mu\text{m}$ ) ont permis d'observer une structure biphasée lamellaire dans cette zone sombre, Figure (14). Notre hypothèse de structure eutectique dans cette zone est donc confirmée.

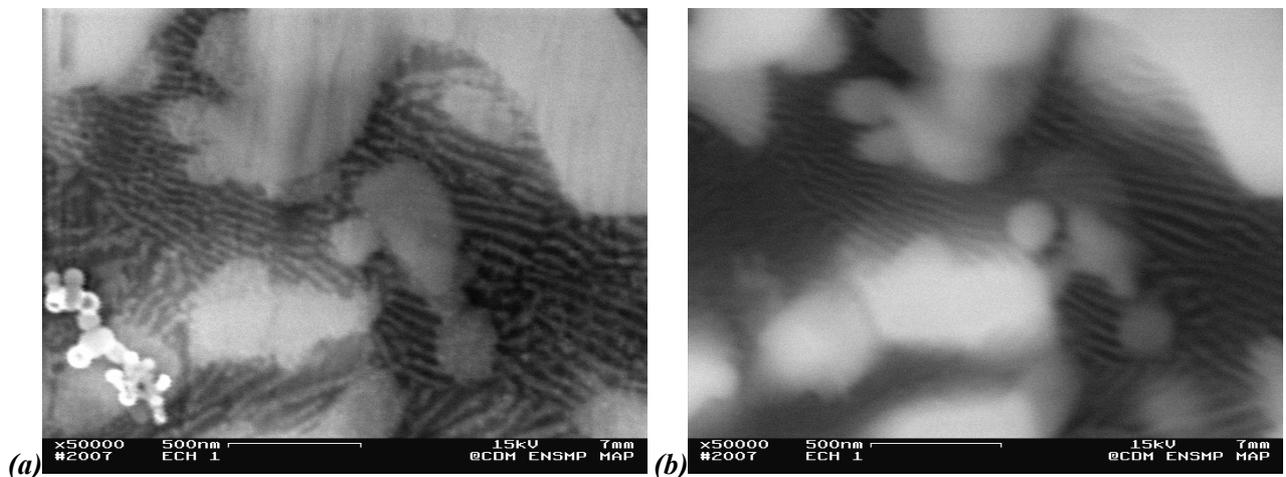


Figure 14. Microstructure de gouttelette atomisée d'alliage Ni -75 % at. Al, inférieure à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre.  
(a) Electrons secondaires, (b) électrons rétrodiffusés.

De plus, des observations de gouttes atomisées ont été effectuées par Microscopie Electronique à Transmission (MET) par les collaborateurs de l'université d'Ulm<sup>[59]</sup>. Les images de particules entre 20 et 38  $\mu\text{m}$  d'alliage Ni -75 % at. Al, présentées Figure (15), laissent clairement apparaître trois structures solides : une primaire dendritique, (D), un péricentrique, (P), l'entourant, et une structure eutectique lamellaire, (E).

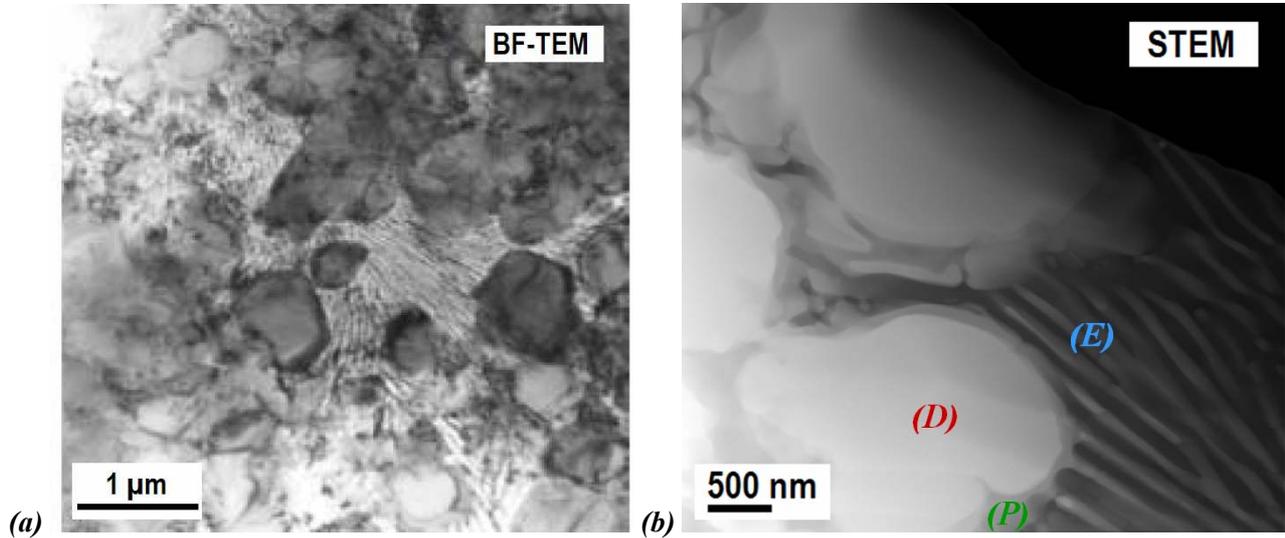


Figure 15. Images MET de gouttelette atomisée d'alliage Ni -75 % at. Al. Taille 20 à 38  $\mu\text{m}$  de diamètre<sup>[60]</sup>. (a) Images en champ clair et (b) en transmission : solides dendritique (D), péricentrique (P), eutectique (E).

D'autre part des gouttes ont été solidifiées sous lévitation électromagnétique<sup>[61]</sup> par les partenaires du centre aérospatial allemand (DLR\*, Cologne, Allemagne). Cette technique permet d'observer la solidification d'une goutte tout en mesurant sa température à l'aide de pyromètres. Si la taille du dispositif, et par conséquent la taille des gouttes solidifiées, de l'ordre de 5 mm de diamètre, ne permet pas de reproduire des conditions de refroidissement aussi rapide que dans les gouttes atomisées, cette technique permet d'avoir des informations précieuses sur l'histoire de la solidification de la goutte.

\* DLR : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt,

Des observations MEB de gouttes Al-Ni ont été effectuées par la DLR. Les images électroniques de microstructures d'alliage Ni -80 % at. Al (65,8 % pds Al) sont présentées Figure (16). Les microstructures observées sont de même type que celles décrites plus haut pour les particules atomisées. Un solide dendritique est entouré par une phase péritectique. Une structure eutectique lamellaire apparaît ici plus clairement que dans les gouttes atomisées.

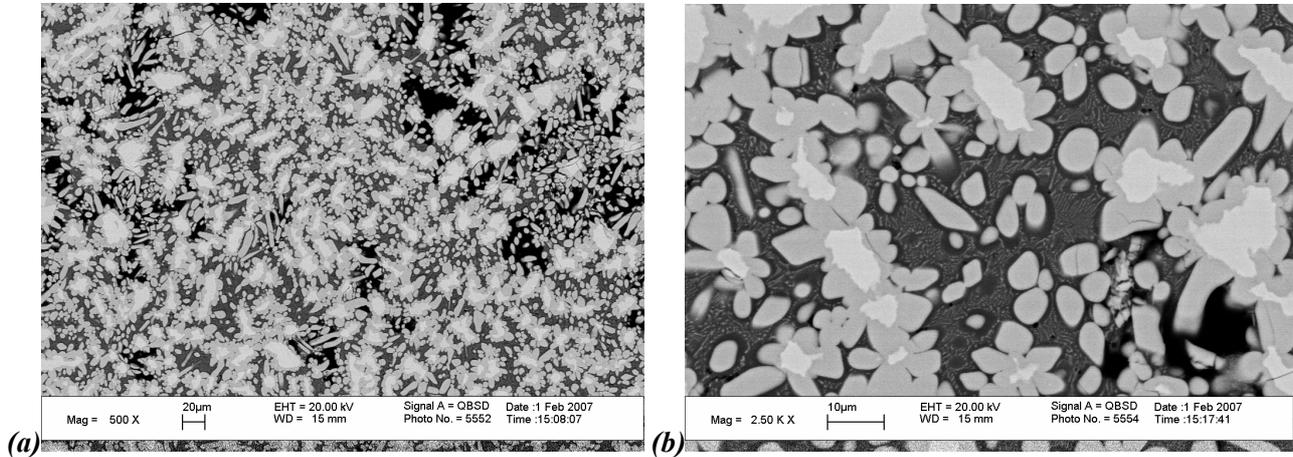
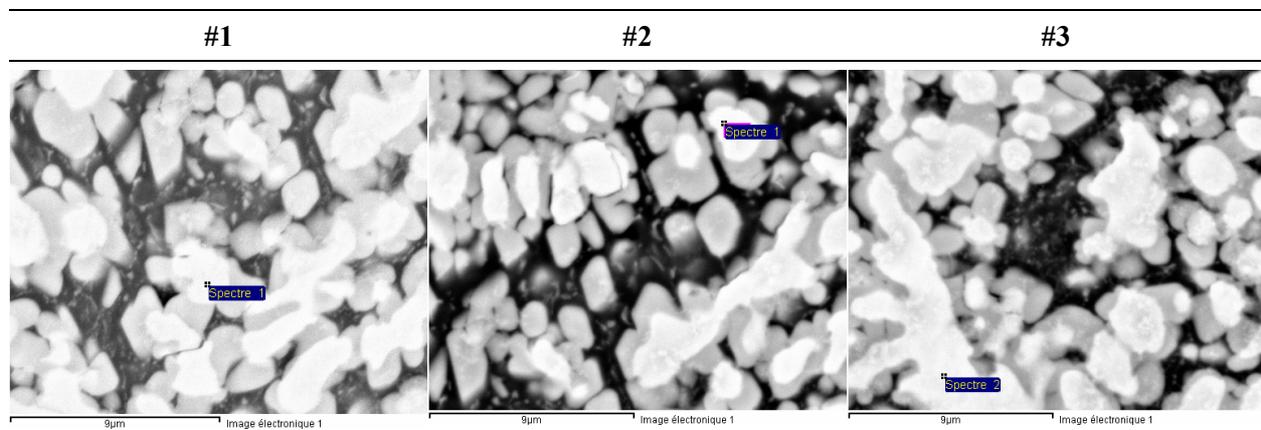


Figure 16. Microstructure de gouttelette d'alliage Ni -80 % at. Al, solidifiés en lévitation électromagnétique. Taille 5,3 cm de diamètre. Grandissements : 500 (a) ; 2500 (b).

### 1.3.3. Identification

Des échantillons de poudres atomisées Ni -75 % at. Al ont été observés au CEMEF et analysés par spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (ou EDX<sup>♥</sup>). Les images des structures investiguées et les résultats des mesures EDX sont données Figure (17) et Tableau (1), respectivement. L'objectif de cette étude n'est pas de connaître les compositions exactes des phases observées, mais de déterminer l'identité de ces phases. Aussi, nous attacherons peu d'importance à l'évaluation de l'erreur de mesure, évaluée à quelques pourcents.



<sup>♥</sup> EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry

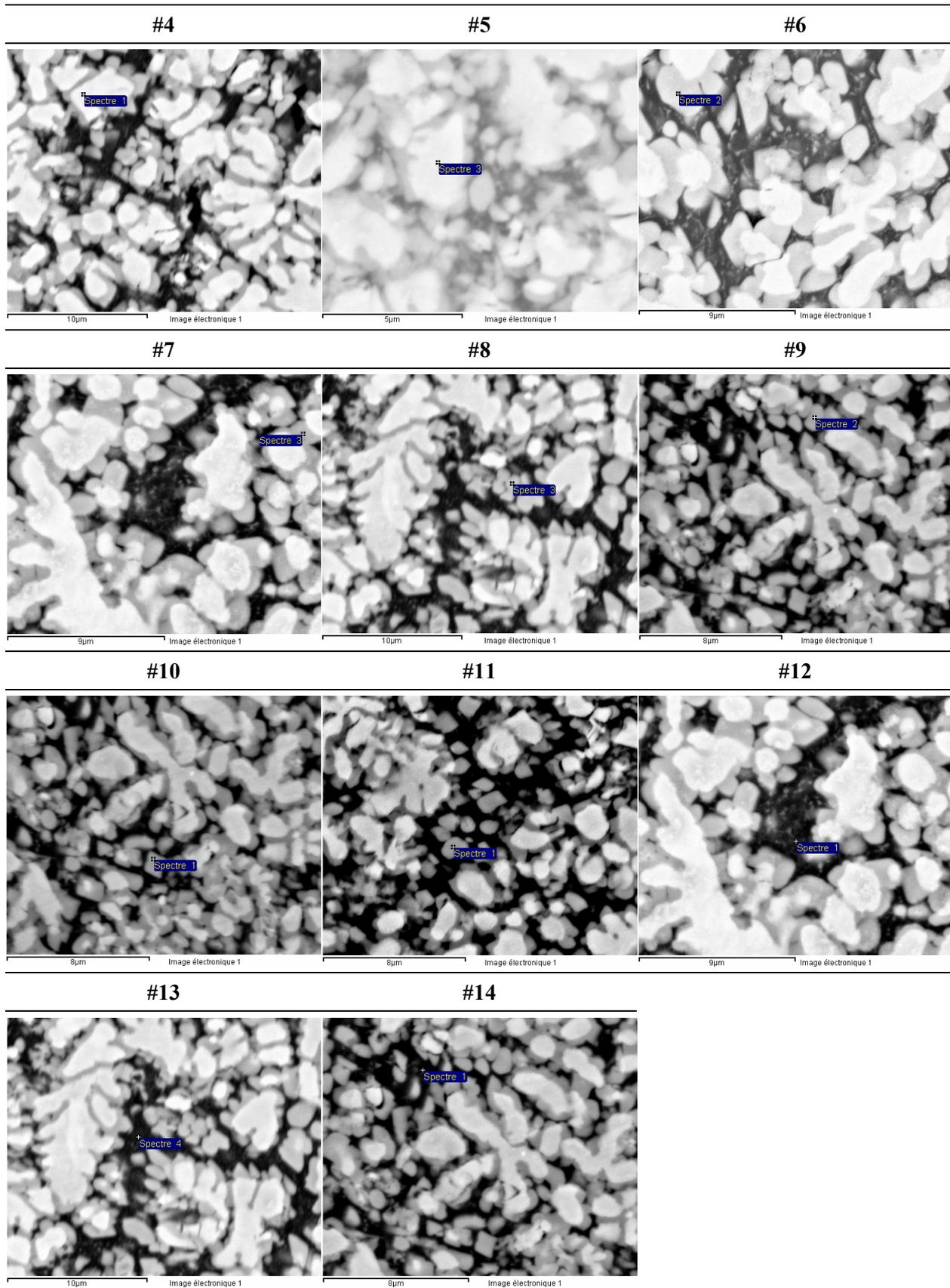


Figure 17. Images MEB correspondant aux mesures EDX listées dans le Tableau (1).

Tableau 1. Résultats des mesures EDX et comparaison avec les compositions attendues.

#	Intervalle de taille [ $\mu\text{m}$ ]	Composition mesurée [% pds Al]	Phase supposée	Composition attendue [% pds Al]	Composition moyenne mesurée [% pds Al]
1	106 - 150	50,04			
2	106 - 150	45,72			
3	106 - 150	41,30	$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	40,1 à 45,3	44,86
4	75 - 106	43,18			
5	38 - 53	44,07			
6	106 - 150	68,97			
7	106 - 150	46,05			
8	75 - 106	59,70			
9	53 - 75	52,74	$\text{Al}_3\text{Ni}$	57,97	59,56
10	53 - 75	64,51			
11	53 - 75	65,38			
12	106 - 150	86,04			
13	75 - 106	88,80	<i>Eutectique</i> ( $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$ )	93,9	86,17
14	53 - 75	83,66			

Les mesures #1 à 5 sont effectuées dans la zone la plus claire, supposée être la phase dendritique primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , et dont la composition d'équilibre doit se situer entre 40,1 et 45,3 % massique d'aluminium (cf. Figure (6)). La composition moyenne trouvée est voisine de 44,86 %. Pour les compositions mesurées dont les valeurs sont un peu trop importantes par rapport à celles attendues (mesures #1 et 2), remarquons que le faisceau d'électron est dirigé dans une zone assez fine entourée de phase plus foncée. Il est possible qu'une partie de cette phase périphérique soit dans le champ du faisceau d'électrons, et qu'elle en influence les résultats. En effet cette zone est censée avoir une composition plus importante en aluminium, car elle pourrait correspondre à la phase péritectique. La zone claire de taille la plus importante (mesure #3) donne une composition d'environ 41,3 % pds Al, ce qui est conforme à nos attentes.

Les analyses #6 à 11 sont pointées sur la phase périphérique grise, que nous pensons être le solide péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , dont la composition d'équilibre est de 57,97 % massique d'Al. La morphologie assez fine de cette zone rend les résultats assez dispersés, car une autre zone voisine est quasi systématiquement englobée dans le faisceau d'électrons. Remarquons que les compositions calculées sont inférieures à la composition attendue lorsque la zone mesurée est voisine d'une zone claire plus pauvre en Al (mesures #7 et 9), et supérieure si elle est proche d'une zone sombre plus riche en Al (mesures #10 et 11). Cependant, la moyenne des compositions mesurées est assez voisine de 57,97 % pds Al pour supposer qu'il s'agit bien d'une phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

Enfin, la zone la plus foncée est l'objet des mesures #12 à 14. Nous supposons, *a priori*, qu'il s'agit d'une structure eutectique biphasée ( $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$ ), dont la composition d'équilibre devrait être voisine de 93,9 % massique d'aluminium. Comme attendu, les mesures effectuées sont inférieures à cette valeur, car une partie d'une autre phase voisine est systématiquement prise en compte. Néanmoins, la composition moyenne mesurée est de 86,17 %, et la seule hypothèse thermodynamiquement stable pour avoir une composition aussi haute est la présence d'une structure eutectique comportant une quantité importante de phase Al.

L'hypothèse privilégiée ici est celle d'un eutectique stable ( $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$ ), mais la possible formation d'une structure métastable ( $\text{Al}_3\text{Ni}_2+\text{Al}$ ) est à envisager. En effet, les extensions métastables du diagramme de phase, Figure (6), font apparaître un équilibre eutectique métastable ( $\text{Liquide}+\text{Al}_3\text{Ni}_2+\text{Al}$ ) à une température de 881,1 K, à seulement une trentaine de degrés en dessous de l'équilibre stable ( $\text{Liquide}+\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$ ). La taille des lamelles (inférieure à 100 nm) rend l'analyse assez difficile à mettre en œuvre, et à ce jour, aucune analyse n'a été effectuée afin de déterminer l'identité exacte de cette structure. Une analyse plus poussée de cette structure eutectique serait souhaitable afin d'en déterminer exactement les phases ( $\text{Al}+\text{Al}_3\text{Ni}_2$  ou  $\text{Al}+\text{Al}_3\text{Ni}$ ). On considèrera ici qu'il s'agit d'une structure ( $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$ ).

Les analyses EDX ainsi effectuées, bien que relativement peu nombreuses, nous permettent de connaître la structure de nos particules solidifiées qui sont donc constituées de solide dendritique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , d'une phase péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , et d'une structure eutectique lamellaire, supposée être ( $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$ ).

Les analyses d'identification de structures des collaborateurs du projet IMPRESS ont permis de tirer les mêmes conclusions quant à l'identité des phases présentes dans les gouttes d'Al-Ni atomisées dans cet intervalle de composition ( $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  dendritique,  $\text{Al}_3\text{Ni}$  péritectique, eutectique  $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni}$ ). Mais au-delà de ces résultats, l'absence de certaines phases attendues ou la présence de phases inattendues est à noter. En effet, dans toutes les analyses effectuées, la phase  $\text{AlNi}$ , supposée germer pour des compositions inférieures à 57,27% pds Al, n'a jamais été observée dans les poudres atomisées, quelle qu'en soient la composition et les conditions d'atomisation.

De plus, la présence en faible quantité de phases non identifiées a été démontrée par plusieurs groupes<sup>[62]</sup>. Parmi ces résultats, les travaux de l'IFWD\* (Dresde, Allemagne) ainsi que des collaborateurs du projet IMPRESS. Une goutte d'alliage Al-50% pds Ni est solidifiée sous lévitation électromagnétique. La température de la goutte ainsi que son spectre de diffraction de rayon X sont mesurés au cours de sa solidification. Ces résultats, discutés dans le détail en section 4.2.1, permettent d'identifier la formation de la phase  $\text{AlNi}$ . Alors que le refroidissement de la goutte est porté bien en dessous de la température de liquidus, et même en dessous du premier équilibre péritectique, les pics correspondant à la formation de la phase  $\text{AlNi}$  sont observés. D'autre part, avant la deuxième réaction péritectique, une phase métastable est repérée. Cette phase disparaît lors de la solidification de la seconde phase péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

Ces observations montrent que la phase  $\text{AlNi}$  se forme bien en premier, même pour des surfusions importantes, ce qui est vraisemblablement le cas des gouttes atomisées dont la vitesse de refroidissement est importante. Il est également possible que, pour des vitesses de refroidissement suffisamment importantes, les phases métastables se forment mais n'aient pas le temps de disparaître intégralement. La formation de phases quasi-cristallines dans les alliages Al-Ni solidifiés rapidement a été observée et étudiée<sup>[63,64]</sup>. La présence d'une phase non identifiée, supposée quasi-cristalline, a également été observée dans les poudres atomisées, surtout dans les particules les plus petites, et toujours en très faible quantité<sup>[5,6]</sup>.

---

\* IFWD : *Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden ; Leibniz Institute for Solid State and Materials Research*

# Chapitre 2

## Modélisation

### 2.1. Description générale, définitions et notations

Nous proposons un modèle de microségrégation capable de traiter les échanges de masse au cours des multiples transformations de phases ayant lieu pendant la solidification. La croissance de chaque solide s'accompagne du développement de la zone qui lui est associée (ou enveloppe). La considération de deux liquides distincts, et donc de deux zones, est introduite par Rappaz et Thévoz<sup>[20-21]</sup>. Elle est justifiée par des compositions de la même phase liquide différentes de part et d'autre de l'enveloppe de la zone pâteuse.

Les différentes structures solides qui se forment sont notées  $s_1$ , puis  $s_2$ ,  $s_3$ , etc.,  $s_i$  étant la  $i^{\text{ème}}$  structure solidifiée. La phase liquide est notée  $l$ .

Le domaine considéré sera divisé en plusieurs zones, selon les différentes phases présentes. Chaque combinaison de phases correspond à une zone qui peut être liquide, pâteuse\* (liquide + solide(s)  $s_i$ ) ou solide (solide(s)  $s_i$ ). Chaque zone se développe avec la croissance d'une nouvelle structure solide. Ainsi, la première zone, notée (1), s'étend avec la croissance du solide  $s_1$  (e.g. une structure de solidification primaire dendritique), la deuxième zone, (2), croît avec la structure solide  $s_2$  (e.g. une structure de solidification secondaire péritectique), et ainsi de suite. La zone monophasée liquide dans laquelle croissent ces zones est notée (0). Ainsi, la première étape du modèle consiste en un simple refroidissement d'une zone liquide (0), jusqu'à l'apparition d'une première zone (1) avec la croissance d'une structure solide  $s_1$ .

Afin de distinguer une même phase dans plusieurs zones différentes nous noterons  $\alpha^{(n)}$  la phase  $\alpha$  présente dans la zone (n). Ainsi, la zone extradendritique (0) est composée de liquide  $l^{(0)}$ , la zone dendritique primaire (1) contient le solide  $s_1^{(1)}$  et le liquide interdendritique  $l^{(1)}$ , la zone péritectique (2) est composée de solide primaire  $s_1^{(2)}$ , de solide péritectique  $s_2^{(2)}$  et de liquide  $l^{(2)}$ , etc.

Ces notations diffèrent de celles d'autres modèles de microségrégation. Nous les appliquons maintenant à des approches présentées dans la bibliographie (section 1.1.2), puis nous en proposons une généralisation.

---

\* Le terme de zone « pâteuse » est plus approprié à une zone de dimension mésoscopique. Ici, on se permet de désigner ainsi une zone microscopique composée de phase liquide et d'une ou plusieurs phases solides.

### 2.1.1. Modèle de Wang et Beckermann

Le modèle développé par Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup> considère la croissance d'une zone pâteuse composée de solide et de liquide interdendritique dans un liquide extradendritique. Les bilans de masse sont alors moyennés sur un volume élémentaire représentatif de la structure (voir section 1.1.2). La Figure (18) schématise le modèle de Wang et Beckermann en géométrie sphérique.

Avec les notations adoptées, le modèle de Wang et Beckermann peut être décrit comme une zone pâteuse (1), contenant un solide  $s_1^{(1)}$  et un liquide  $l^{(1)}$ , qui croît dans un liquide  $l^{(0)}$ .

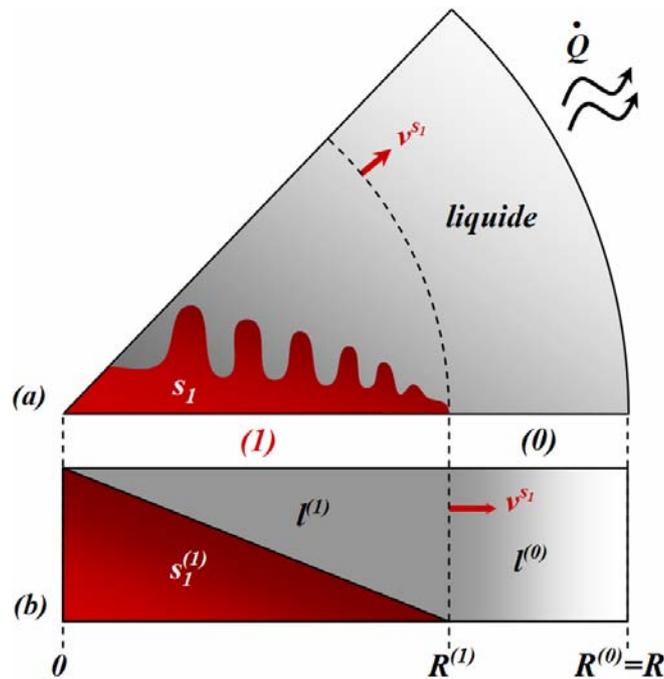


Figure 18. Modèle de Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup>. (a) Croissance dendritique dans un VER de géométrie sphérique ; (b) Schéma 1D de l'interface entre phases  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$  et de la frontière entre zones  $l^{(1)}/l^{(0)}$ .

Nous distinguerons les interfaces, surfaces de contact entre deux phases distinctes qui représentent de réelles interfaces physiques (e.g.  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$ ), et les frontières, qui sont les séparations entre deux zones et scindent une même phase en plusieurs parties (e.g.  $l^{(1)}/l^{(0)}$ ). Sur la Figure (18), ainsi que dans les suivantes, les interfaces sont représentées en traits continus, alors que les frontières sont tracées en traits discontinus.

Arguant que le solide  $s_1$  et le liquide extradendritique  $l^{(0)}$  ne sont qu'en contact ponctuel aux points de dendrites, Wang et Beckermann négligent les échanges de masse à l'interface  $s_1^{(1)}/l^{(0)}$ . Les surfaces d'échange de masse considérées sont alors l'interface  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$  et la frontière  $l^{(1)}/l^{(0)}$ . L'interface solide/liquide est supposée à l'équilibre thermodynamique. La zone pâteuse (1) de rayon  $R^{(1)}$  se propage à une vitesse  $v^{s_1}$  définie par la cinétique de croissance des points de dendrites de  $s_1$  dans  $l^{(0)}$ .

Le liquide interdendritique  $l^{(1)}$  étant supposé homogène, sa composition est donnée par l'équilibre. Des coefficients de diffusion finis sont considérés dans les phases solide,  $s_1^{(1)}$ , et liquide  $l^{(0)}$ . La température du système est homogène.

Des bilans moyens de masse totale et de masse de soluté ainsi qu'un bilan d'énergie global sont établis. Le système complet d'équations différentielles (décrit avec les notations de Wang et Beckermann dans la section 1.1.2, et établi avec les notations proposées ici dans l'annexe A1.2) est résolu numériquement pour prédire l'évolution des fractions volumiques et des compositions moyennes des « phases »  $s_1^{(1)}$ ,  $l^{(1)}$  et  $l^{(0)}$ , ainsi que la température du système.

### 2.1.2. Modèle de Gandin et al.

Une extension de ce modèle par Gandin et al.<sup>[27,28]</sup> prévoit la croissance d'une seconde zone avec le développement de la structure eutectique  $s_2$ . Cette zone, (2), est constituée du solide primaire précédemment formé,  $s_1^{(2)}$ , et de la structure eutectique,  $s_2^{(2)}$ . La croissance simultanée de la zone pâteuse (1) et de la zone eutectique (2) est schématisée Figure (19). La structure eutectique  $s_2^{(2)}$  vient progressivement prendre la place du liquide interdendritique  $l^{(1)}$ , avec une vitesse  $v^{s_2}$  déduite d'un modèle de cinétique de croissance eutectique. La diffusion à l'intérieur de la structure eutectique  $s_2^{(2)}$  n'est pas prise en compte. La structure eutectique se forme avec la composition du liquide dans lequel elle croît, c'est-à-dire celle de  $l^{(1)}$ , puis celle de  $l^{(0)}$  si un liquide extradendritique subsiste en fin de solidification.

Notons que la limite entre la structure eutectique  $s_2^{(2)}$  et le liquide  $l^{(1)}$  est considérée comme une interface, car elle ne délimite pas l'interface entre deux phases différentes mais entre une phase et une structure biphasée. De plus, comme pour toutes les frontières, la vitesse de  $s_2^{(2)}/l^{(1)}$  est déduite d'une cinétique de croissance.

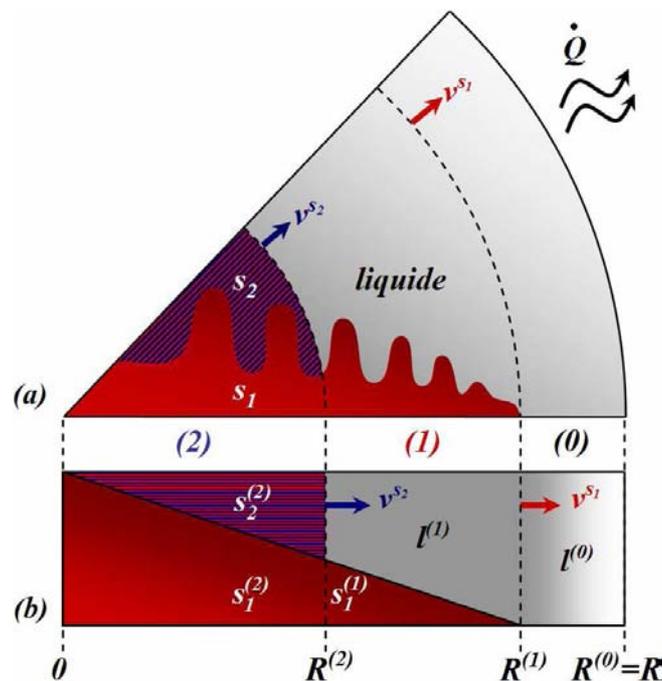


Figure 19. Modèle de Gandin et al.<sup>[27]</sup>.

- (a) Croissance dendritique et eutectique dans un VER de géométrie sphérique ;  
 (b) Schéma 1D représentant les interfaces et frontières existantes lors de la croissance simultanée de  $s_1$  et  $s_2$ .

### 2.1.3. Généralisation aux transformations péritectiques

Le modèle proposé dans ce chapitre intègre la croissance d'une ou plusieurs structures péritectiques entre les étapes de croissance dendritique et eutectique. Ainsi, une zone péritectique se développe depuis le centre du domaine. Cette nouvelle zone contient le(s) solide(s) déjà formé(s), la phase liquide et une nouvelle phase solide péritectique à l'interface entre la dernière structure solide formée et le liquide. La croissance simultanée d'une zone primaire, (1), d'une zone péritectique, (2), et d'une zone eutectique, (3), est schématisée Figure (20).

Tout comme pour le modèle de croissance primaire, le solide péritectique  $s_2^{(2)}$  n'est qu'en contact ponctuel avec le liquide  $l^{(1)}$ . L'interface  $s_2^{(2)}/l^{(1)}$  est donc négligée dans les échanges de masse. La zone péritectique (2) croît comme le solide  $s_2^{(2)}$  dans la zone (1), avec une vitesse  $v^{s_2}$ .

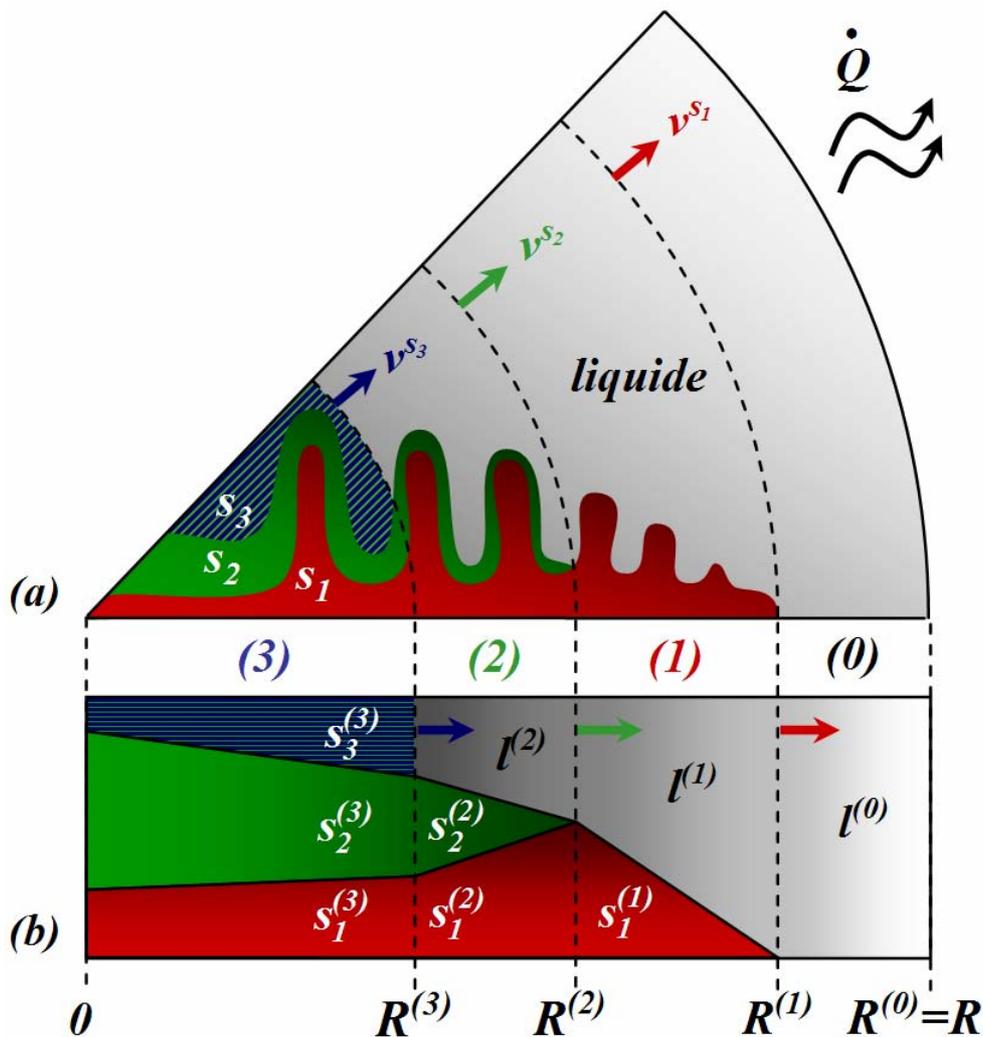


Figure 20. Modèle généralisé<sup>[65]</sup>. (a) Croissance des différents solides dendritique, péritectique et eutectique dans un VER de géométrie sphérique et échange de chaleur avec l'extérieur ; (b) Schéma 1D présentant les différentes phases, zones, interfaces et frontières.

## 2.2. Equations de conservation

Nous présentons ici les équations de conservation telles qu'elles sont utilisées dans le modèle. Le détail des développements mathématiques est donné en Annexe 1.

### 2.2.1. Conservation de la masse totale et de la masse de soluté

Les équations locales de conservation de la masse totale et de la masse de soluté s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_i) + \text{div}(\rho w_i \mathbf{v}) + \text{div}(\mathbf{j}_i) = \dot{Q}_i \quad (19)$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $\mathbf{v}$  est la vitesse de la matière,  $w_i$  est la composition exprimée en fraction massique de soluté  $i$ ,  $\mathbf{j}_i$  est le flux de diffusion en espèce  $i$  et  $\dot{Q}_i$  est le terme de création d'élément  $i$  dû, par exemple à des réactions chimiques.

### 2.2.2. Prise de moyennes volumiques

A l'intérieur d'un VER, de volume  $V$ , les moyennes suivantes sont définies :

La valeur moyenne  $\langle \xi \rangle$  sur le domaine  $V$  d'une grandeur  $\xi$  :

$$\langle \xi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \xi dV \quad (20)$$

La valeur moyenne  $\langle \xi^\alpha \rangle$  sur le domaine  $V$  d'une grandeur  $\xi$  dans une phase  $\alpha$  :

$$\langle \xi^\alpha \rangle = \frac{1}{V} \int_V \xi \chi^\alpha dV \quad (21a)$$

où  $\chi^\alpha$  est la fonction de distribution de la phase  $\alpha$  :

$$\chi^\alpha = \begin{cases} 0 & \text{à l'extérieur de la phase } \alpha \\ 1 & \text{à l'intérieur de la phase } \alpha \end{cases} \quad (21b)$$

La valeur moyenne intrinsèque  $\langle \xi^\alpha \rangle^\alpha$  spécifique à chaque sous domaine  $V^\alpha$  :

$$\langle \xi^\alpha \rangle^\alpha = \frac{1}{V^\alpha} \int_{V^\alpha} \xi \chi^\alpha dV \quad (22)$$

La fraction volumique  $g^\alpha$  d'une phase  $\alpha$  à l'intérieur de  $V$  :

$$g^\alpha = \frac{1}{V} \int_V \chi^\alpha dV = \frac{V^\alpha}{V} = \frac{\langle \xi^\alpha \rangle}{\langle \xi^\alpha \rangle^\alpha} \quad (23)$$

Les théorèmes reliant les moyennes des dérivées temporelle et spatiales aux dérivées des moyennes sont :

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \xi^{\alpha} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \xi^{\alpha} \rangle - \sum_{\alpha/\beta} \left( \int_{\alpha/\beta} \xi^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha/\beta} \mathbf{n}^{\alpha/\beta} dS \right) \quad (24)$$

$$\langle \mathbf{grad} \xi^{\alpha} \rangle = \mathbf{grad} \langle \xi^{\alpha} \rangle + \sum_{\alpha/\beta} \left( \int_{\alpha/\beta} \xi^{\alpha} \mathbf{n}^{\alpha/\beta} dS \right) \quad (25)$$

$$\langle \mathbf{div} \xi^{\alpha} \rangle = \mathbf{div} \langle \xi^{\alpha} \rangle + \sum_{\alpha/\beta} \left( \int_{\alpha/\beta} \xi^{\alpha} \mathbf{n}^{\alpha/\beta} dS \right) \quad (26)$$

où  $\alpha/\beta$  désigne l'interface entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$ , de surface  $A^{\alpha/\beta}$ , présente à l'intérieur du VER ;  $\mathbf{v}^{\alpha/\beta}$  la vitesse de l'interface  $\alpha/\beta$  ;  $\mathbf{n}^{\alpha/\beta}$  la normale à l'interface  $\alpha/\beta$ .

### 2.2.3. Hypothèses générales

Les hypothèses générales suivantes sont appliquées au modèle :

- (i) L'alliage considéré est un alliage binaire. Une seule espèce chimique est alors considérée comme soluté de l'alliage. Nous pourrions donc nous affranchir des indices d'espèce  $i$  de l'équation (19).
- (ii) Les densités sont supposées uniformes, constantes et égales dans toutes les phases. Les équations (18) et (19) sont alors simplifiées par le terme de masse volumique,  $\rho$ .
- (iii) Les flux de diffusion,  $\mathbf{j}_i$ , équation (19), obéissent à la loi de Fick. Avec un coefficient de diffusion  $D^{\alpha}$ , le flux  $\mathbf{j}^{\alpha}$  dans la phase  $\alpha$  est alors :
 
$$\mathbf{j}^{\alpha} = -D^{\alpha} \mathbf{grad}(\rho^{\alpha} w^{\alpha}) = -\rho D^{\alpha} \mathbf{grad}(w^{\alpha}) \quad (27)$$
- (iv) Les termes de flux macroscopiques, *i.e.*  $\mathbf{div} \langle \xi \rangle$  et  $\mathbf{grad} \langle \xi \rangle$ , sont négligés par rapport à aux termes microscopiques de diffusion apparaissant de part et d'autre des interfaces et frontières.
- (v) Le terme de création de soluté  $\dot{Q}_i$  est nul.
- (vi) Dans les alliages métalliques, la diffusion thermique est très rapide par rapport à la diffusion chimique. La température du système est donc supposée homogène.

### 2.2.4. Equations moyennées de conservation de masse totale et de soluté

Les définitions et théorèmes de prise de moyennes volumiques (équations (20) à (26)) sont appliqués aux bilans de masse totale et de masse de soluté locaux (équations (18) et (19)) sur un domaine  $\alpha$ . Suivant les hypothèses énoncées en section 2.2.3, après application des théorèmes de prise de moyenne (voir section 2.2.2), l'équation de conservation de la masse totale, appliquée à la phase  $\alpha$  et à l'interface  $\alpha/\beta$  donne respectivement (détail des recombinaisons et simplifications développé en Annexe 1) :

$$\frac{\partial g^\alpha}{\partial t} = \sum_{\alpha/\beta} \left( S^{\alpha/\beta} v^{\alpha/\beta} \right) \quad (28)$$

$$v^{\alpha/\beta} + v^{\beta/\alpha} = 0 \quad (29)$$

Les équations de conservation de la masse de soluté, dans  $\alpha$  et à l'interface  $\alpha/\beta$  s'écrivent respectivement :

$$g^\varphi \frac{\partial}{\partial t} \left( \langle w^\alpha \rangle^\alpha \right) = \sum_{\alpha/\beta} \left[ S^{\alpha/\beta} \left( w^{\alpha/\beta} - \langle w^\alpha \rangle^\alpha \right) \left( v^{\alpha/\beta} + \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \right) \right] \quad (30)$$

$$\left( w^{\alpha/\beta} - w^{\beta/\alpha} \right) v^{\alpha/\beta} + \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \left( w^{\alpha/\beta} - \langle w^\alpha \rangle^\alpha \right) + \frac{D^\beta}{l^{\beta/\alpha}} \left( w^{\beta/\alpha} - \langle w^\beta \rangle^\beta \right) = 0 \quad (31)$$

Dans les équations (28) à (31),  $v^{\alpha/\beta}$  est la moyenne de la composante normale de la vitesse de l'interface  $\alpha/\beta$  ;  $w^{\alpha/\beta}$  est la moyenne de la composition de la phase  $\alpha$  sur l'interface  $\alpha/\beta^\ast$ .

Rappelons également l'expression des densités d'interface,  $S^{\alpha/\beta}$ , et des longueurs de diffusion,  $l^{\alpha/\beta}$ , définies dans la section 1.1.2 :

$$S^{\alpha/\beta} = \frac{A^{\alpha/\beta}}{V} \quad (12)$$

$$l^{\alpha/\beta} = \frac{w^{\alpha/\beta} - \langle w^\alpha \rangle^\alpha}{-\frac{\partial w^\alpha}{\partial \mathbf{n}^{\alpha/\beta}} \Big|_{\alpha/\beta}} \quad (13)$$

où  $A^{\alpha/\beta}$  est l'aire de l'interface  $\alpha/\beta$ ,  $V$  le volume de prise de moyenne et  $\mathbf{n}^{\alpha/\beta}$  est la normale unitaire à l'interface  $\alpha/\beta$  dirigée de  $\beta$  vers  $\alpha$ , Figure (5). L'expression des densités d'interface et des longueurs de diffusions utilisées est développée dans la section 2.3.2.

---

<sup>∗</sup> La moyenne de la composante normale de la vitesse de l'interface ( $\alpha/\beta$ ), généralement notée  $\overline{v_n^{\alpha/\beta}}$  ou  $v_n^{\alpha/\beta\ast}$ , est simplifiée en  $v^{\alpha/\beta}$  afin de ne pas surcharger les notations. De même, la composition moyenne sur l'interface ( $\alpha/\beta$ ), généralement notée  $\overline{w^{\alpha/\beta}}$  ou  $w^{\alpha/\beta\ast}$ , est simplifiée en  $w^{\alpha/\beta}$  afin de ne pas alourdir davantage les notations.

### 2.2.5. Bilan de chaleur

L'enthalpie volumique totale moyenne,  $\langle \rho H \rangle$ , peut s'écrire comme la somme pondérée des enthalpies moyennes des phases  $\alpha$  qui composent le système :

$$\langle \rho H \rangle = \sum_{\alpha} \left( g^{\alpha} \langle \rho^{\alpha} H^{\alpha} \rangle^{\alpha} \right) \quad (32)$$

Supposons que l'enthalpie massique d'une phase  $\alpha$ ,  $H^{\alpha}$ , dépend uniquement de sa composition,  $w^{\alpha}$ , et de la température  $T$ . Ainsi, l'enthalpie volumique moyenne  $\langle \rho^{\alpha} H^{\alpha} \rangle^{\alpha}$  dépendra uniquement de la composition moyenne  $\langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}$  et de la température  $T$ . Le bilan de chaleur global du système s'écrit :

$$\frac{d \langle \rho H \rangle}{dt} = \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial g^{\alpha}}{\partial t} \langle \rho^{\alpha} H^{\alpha} \rangle^{\alpha} + g^{\alpha} \frac{\partial \langle \rho^{\alpha} H^{\alpha} \rangle^{\alpha}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + g^{\alpha} \frac{\partial \langle \rho^{\alpha} H^{\alpha} \rangle^{\alpha}}{\partial \langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}} \frac{\partial \langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}}{\partial t} \right) \quad (33a)$$

Dans le signe somme du membre de droite, le premier terme représente la variation d'enthalpie due à la variation de quantité d'une phase  $\alpha$ , ce qui équivaut aux chaleurs latentes de transformations de phases. Le second terme représente la variation d'enthalpie due à la variation de température. Pour une composition moyenne  $\langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}$  constante, la dérivée partielle  $\partial \langle H^{\alpha} \rangle^{\alpha} / \partial T$  correspond à la capacité calorifique de l'alliage,  $c_p$ , apparaissant généralement dans les bilans d'énergie (notamment dans l'équation (16) utilisé par Wang et Beckermann). Le troisième terme a été jusqu'alors négligé dans les bilans d'énergie, la variation d'enthalpie avec la composition,  $\partial \langle H^{\alpha} \rangle^{\alpha} / \partial \langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}$ , n'étant pas considérée.

Dans l'équation (33) les termes en  $\partial g^{\alpha} / \partial t$  et  $\partial \langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha} / \partial t$  sont décrits par les équations de bilan de masse totale (28) et de masse soluté (30), respectivement. Les valeurs des enthalpies massiques  $\langle H^{\alpha} \rangle^{\alpha}$  et des dérivées partielles  $\partial \langle H^{\alpha} \rangle^{\alpha} / \partial T$  et  $\partial \langle H^{\alpha} \rangle^{\alpha} / \partial \langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}$  sont issues de calculs d'équilibre thermodynamique.

Les masses volumiques  $\rho^{\alpha}$  étant égales et constantes, l'équation (33a) est simplifiée par la masse volumique globale du système  $\rho$ .

La variation globale d'enthalpie est calculée en supposant un échange de chaleur avec l'extérieur du domaine. Un régime convectif est supposé avec un coefficient superficiel d'échange de chaleur,  $h_{ext}$ , et une condition de Fourier est appliquée :

$$\frac{d \langle \rho H \rangle}{dt} = - S_{ext} h_{ext} (T - T_{ext}) \quad (33b)$$

où  $T_{ext}$  est la température extérieure et  $S_{ext}$  est la densité d'interface extérieure, définie comme :

$$S_{ext} = A_{ext} / V \quad (34)$$

avec  $A_{ext}$  la surface d'échange et  $V$  le volume du domaine. L'expression de  $S_{ext}$  est développée dans la section 2.3.4.1.

Les équations de bilan de masse totale (28), de masse soluté (30) et de chaleur (33) sont les 3 principales équations différentielles constitutives du modèle. La résolution numérique du système d'équations qu'elles forment permet d'évaluer l'évolution des inconnues  $g^{\alpha}$ ,  $\langle w^{\alpha} \rangle^{\alpha}$  et  $T$  (voir détails dans la section 2.4).

## 2.3. Hypothèses et équations supplémentaires

### 2.3.1. Géométrie

Le système considéré est un domaine à une dimension de taille  $R$  présentant une symétrie sphérique, cylindrique ou plane. Ainsi, chaque zone croît depuis le point de coordonnée 0 (centre de la sphère, axe du cylindre ou plan de symétrie), jusqu'au point d'abscisse/rayon  $R$ . La position du front de croissance d'une zone ( $m$ ) est repérée par sa coordonnée spatiale  $R_m^{(j)}/l^{(j)}$  avec ( $j < m$ ). Les notations seront simplifiées en préférant simplement  $R^{(m)}$  (voir Figure (20))\* . Le développement d'une zone ( $m$ ) depuis le centre du domaine de dimension  $R$  est représenté Figure (21), dans les différentes conditions de symétrie.

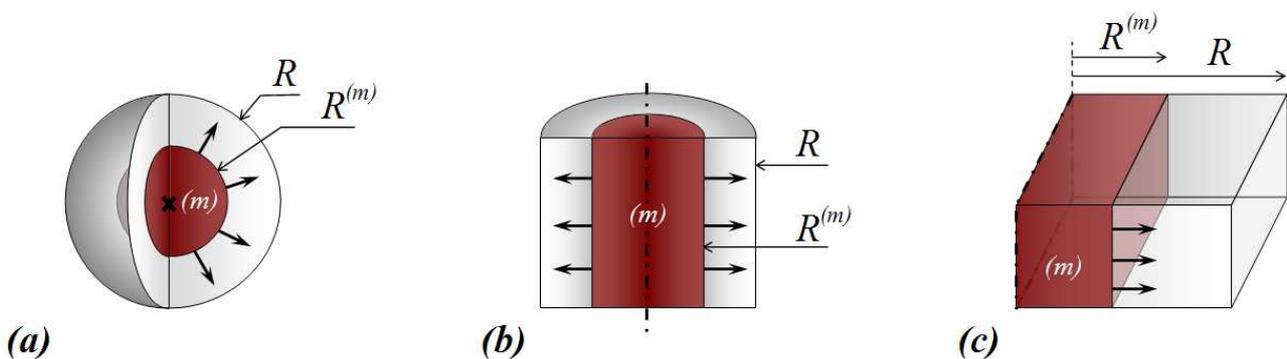


Figure 21. Croissance d'une zone ( $m$ ) de coordonnée  $R^{(m)}$  dans un domaine de dimension  $R$  et de symétrie (a) sphérique, (b) cylindrique et (c) plane.

Une fois la condition de symétrie fixée et le domaine réduit à une seule dimension spatiale, nous considérons une croissance depuis le centre du domaine (point de coordonnée 0). Nous pourrions tout aussi bien supposer une croissance depuis la périphérie du domaine (point de coordonnée  $R$ ), ou depuis n'importe quel point de position donnée (entre 0 et  $R$ ). Il conviendrait alors de dériver de nouvelles expressions pour les densités d'interfaces,  $S^{\alpha/\beta}$ , et longueurs de diffusion,  $l^{\alpha/\beta}$ , (voir sections 2.3.2.3 et 2.3.2.4). Dans cette étude, nous avons fait le choix de traiter uniquement une croissance depuis le centre du domaine.

L'application principale de ce travail étant l'atomisation de gouttelettes, nous appliquerons donc généralement le modèle à un domaine sphérique dont la taille est celle de la goutte, afin de modéliser la croissance d'un grain équiaxe. En appliquant le modèle sous des conditions de géométrie cylindrique, il est tout à fait envisageable de modéliser la croissance en régime colonnaire, en prenant une taille de domaine correspondant à l'espacement des troncs primaires de dendrites. Les résultats de simulations pour les différentes conditions de symétrie sont discutés dans la section 3.3.5.

\* De manière générale, nous nous permettons d'évoquer le centre du domaine, ou une propagation radiale, même si ces termes sont peu appropriés aux géométries cylindrique ou plane.

### 2.3.2. Echange de masse

#### 2.3.2.1 Existence des zones, interfaces et frontières

Le système considéré n'échange pas de masse avec l'extérieur. A l'intérieur du système, sur la totalité des interfaces et frontières qui peuvent exister, uniquement certaines sont actives à un instant donné, en fonction du déroulement de la solidification. Dans le cas particulier illustré Figure (20), nous observons 5 interfaces,  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$ ,  $s_1^{(2)}/s_2^{(2)}$ ,  $s_2^{(2)}/l^{(2)}$ ,  $s_1^{(3)}/s_2^{(3)}$  et  $s_2^{(3)}/s_3^{(3)}$  et 6 frontières,  $s_1^{(1)}/s_1^{(2)}$ ,  $s_1^{(2)}/s_1^{(3)}$ ,  $s_2^{(2)}/s_2^{(3)}$ ,  $l^{(2)}/l^{(1)}$ ,  $l^{(1)}/l^{(0)}$  et  $s_3^{(3)}/l^{(2)}$ .

Mais d'autres interfaces ou frontières peuvent apparaître ou disparaître au cours de la solidification. Par exemple, si le solide péritectique,  $s_2$ , ne germe pas ou disparaît complètement, l'interface  $s_1^{(3)}/s_3^{(3)}$  peut exister, comme illustré Figure (22).

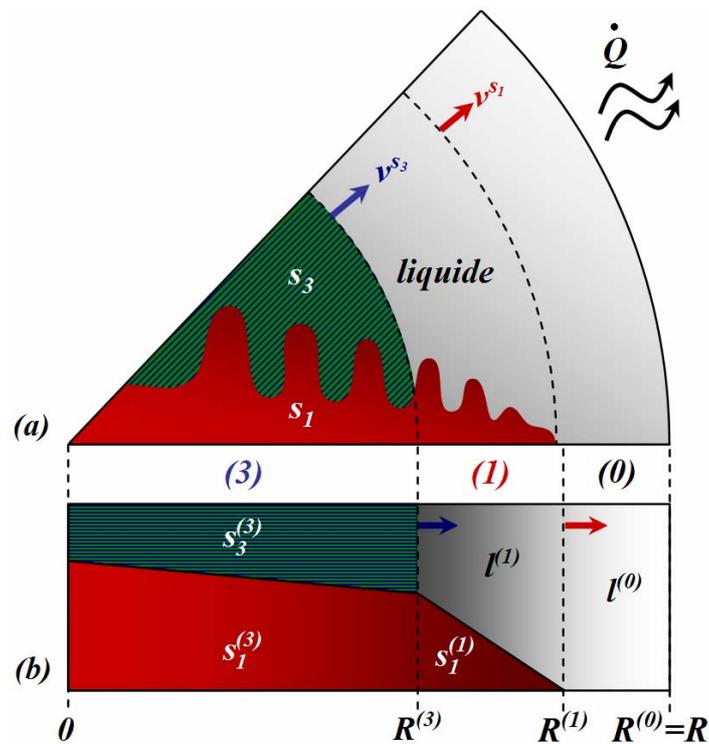


Figure 22. Existence de l'interface  $s_1^{(3)}/s_3^{(3)}$ . (a) VER sphérique ;(b) Schéma 1D.

Notons que la situation alors rencontrée diffère de celle de la Figure (19), car la structure eutectique contient alors du solide péritectique (en vert), alors que dans la Figure (19), la structure eutectique contient du solide primaire (en rouge).

D'autre part, la structure eutectique  $s_3$  de la Figure (20) commence à croître dans le liquide  $l^{(2)}$ , mais peut ensuite successivement se développer dans les liquides  $l^{(1)}$  (cf. Figure 23) puis  $l^{(0)}$  créant ainsi des frontières avec ces liquides.

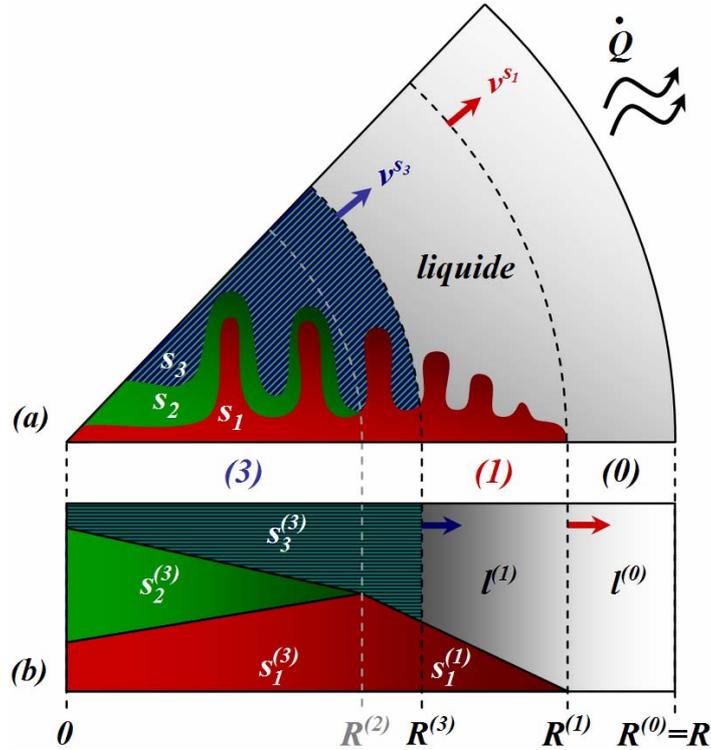


Figure 23. Disparition de la zone péritectique (2). (a) Domaine sphérique ; (b) Schéma 1D. La position  $R^{(2)}$ , en gris, correspond au dernier rayon de la zone (2) avant sa disparition.

Avant d'évaluer les densités d'interfaces<sup>▼</sup>,  $S^{\alpha\beta}$ , et les longueurs de diffusion,  $l^{\alpha\beta}$ , apparaissant dans les équations moyennes de bilan de masse (28) et de soluté (30), il faut déterminer les critères d'existence des interfaces et frontières.

Au préalable il faut identifier les zones existantes à un instant donné. Pour cela nous nous référons aux positions des différents fronts de croissance,  $R^{(m)}$ . Ainsi, la zone (m) existe si son rayon  $R^{(m)}$  est non nul et que les rayons des zones se formant après elle (*i.e.* (m+1), (m+2), etc.) sont inférieurs à  $R^{(m)}$ , c'est-à-dire si les zones suivantes n'ont pas dépassé les limites de la zone (m).

Par exemple, Figure (23), lorsque la zone eutectique (3) dépasse la zone péritectique (2), la zone (2) n'existe plus car  $R^{(3)} > R^{(2)}$ . Les phases initialement présentes dans la zone (2),  $s_1^{(2)}$ ,  $s_2^{(2)}$  et  $l^{(2)}$ , ont toutes été remplacées par les phases de la zone (3),  $s_1^{(3)}$ ,  $s_2^{(3)}$  et  $s_3^{(3)}$ . Notons que, dans cette situation, nous ne considérerons pas l'interface  $s_1^{(3)}/s_3^{(3)}$  tant que le solide  $s_2^{(3)}$  existe.

La fraction volumique de zone (m) dans le VER est notée  $g^{(m)}$ . La condition d'existence de la zone (m) est :

$$g^{(m)} > 0 \quad \text{ssi} \quad R^{(m)} > R^{(n)} \quad (\forall n > m) \quad (35)$$

<sup>▼</sup> Le terme de densité d'interface sera employé indifféremment pour les interfaces comme pour les frontières.

Le volume de la zone (m), noté  $V^{(m)}$ , est compris entre son rayon et celui de la zone voisine suivante (n), c'est-à-dire entre  $R^{(m)}$  et  $R^{(n)}$ . Or,  $R^{(n)}$  est le rayon de la zone suivante si c'est le plus grand des rayons tel que  $(m < n)$ . Dans les trois systèmes de coordonnées, sphérique, cylindrique et cartésien, l'expression de  $g^{(m)}$  est respectivement :

$$g_{sph.}^{(m)} = \frac{V_{sph.}^{(m)}}{V_{sph.}} = \frac{4/3 \pi (R^{(m)3} - R^{(n)3})}{4/3 \pi R^3} = \frac{R^{(m)3} - R^{(n)3}}{R^3} \quad (36a)$$

$$g_{cyl.}^{(m)} = \frac{R^{(m)2} - R^{(n)2}}{R^2} \quad (36b)$$

$$g_{plan}^{(m)} = \frac{R^{(m)} - R^{(n)}}{R} \quad (36c)$$

avec  $n$  tel que  $(m < n)$  et  $R^{(n)} = \text{Max}_{p>n} (R^{(p)})$ .

### 2.3.2.2 Continuité aux frontières entre zones

Considérons la continuité de composition moyenne d'une phase  $\alpha$ , solide  $s_i$  ou liquide  $l$ , à travers une frontière entre deux zones (m) et (n) :

$$w^{\alpha^{(m)}/\alpha^{(n)}} = w^{\alpha^{(n)}/\alpha^{(m)}} \quad (37)$$

Sur une frontière  $\alpha^{(m)}/\alpha^{(n)}$ , le bilan de masse de soluté (31) peut alors être reformulé :

$$\left( \frac{D^\alpha}{l^{\alpha^{(m)}/\alpha^{(n)}}} + \frac{D^\alpha}{l^{\alpha^{(n)}/\alpha^{(m)}}} \right) w^{\alpha^{(m)}/\alpha^{(n)}} - \frac{D^\alpha}{l^{\alpha^{(m)}/\alpha^{(n)}}} \langle w^{\alpha^{(m)}} \rangle_{\alpha^{(m)}} - \frac{D^\alpha}{l^{\alpha^{(n)}/\alpha^{(m)}}} \langle w^{\alpha^{(n)}} \rangle_{\alpha^{(n)}} = 0 \quad (38)$$

### 2.3.2.3 Densités d'interface

#### Interfaces

Une zone (m) est constituée de solides  $s_i \mid (i \leq m)$  ainsi que du liquide  $l^{(m)}$  si (m) n'est pas la zone eutectique. A l'intérieur d'une zone (m), une interface entre deux phases existe si ces deux phases existent et sont adjacentes. La condition d'existence d'une interface entre deux phases solides  $s_i$  et  $s_j$ , avec  $i < j$ , à l'intérieur d'une zone (m) est :

$$S^{s_i^{(m)}/s_j^{(m)}} > 0 \quad \text{ssi} \quad \left( g^{s_i^{(m)}} > 0 \right) \text{ et } \left( g^{s_j^{(m)}} > 0 \right) \text{ et } \left( \forall k \mid i < k < j \right) \left( g^{s_k^{(m)}} = 0 \right) \quad (39)$$

Afin d'autoriser le premier solide à se former dans la zone (1) et d'autoriser une croissance en régime globulitique (absence du liquide  $l^{(i)}$  dans la zone (i) ; voir section 0), nous considérerons que dans une zone (m), l'interface entre  $s_m^{(m)}$  et  $l^{(m)}$  existe toujours (si  $S^{s_m^{(m)}/l^{(m)}}$  a une valeur initiale nulle, le solide  $s_m^{(m)}$  ne se formera jamais dans  $l^{(m)}$ ) :

$$S^{s_m^{(m)}/l^{(m)}} > 0 \quad (40)$$

Dans ce modèle, les échanges de masse totale et de masse de soluté ont lieu dans la direction de croissance des structures d'une part, et à l'échelle de la microstructure d'autre part. Comme c'est le cas dans de nombreux modèles de microségrégation (voir Figure (2) et (10)), nous considérons que la microségrégation a lieu à l'échelle d'un bras de dendrite. Une géométrie plane dans un espacement secondaire de dendrite  $\lambda_2$  est alors considérée, comme illustré Figure (24) pour les zones primaire (1) et péritectique (2).

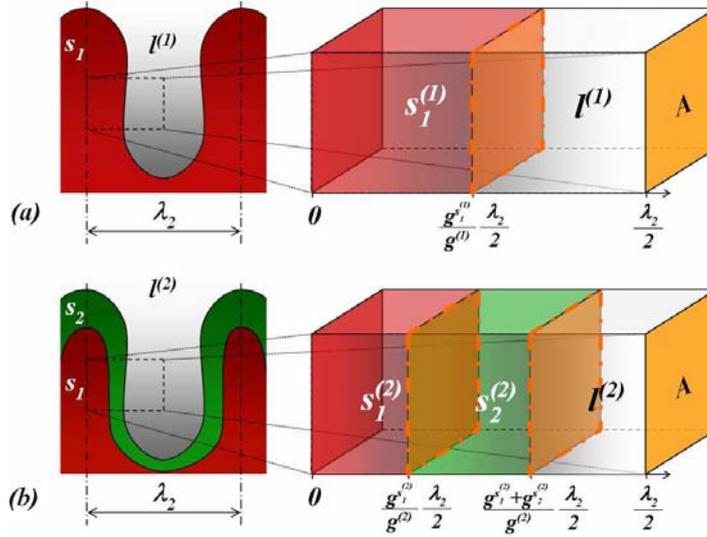


Figure 24. Espacement secondaire de dendrite dans une zone (a) dendritique et (b) péritectique.

Dans un élément de volume d'aire  $A$  et de longueur  $\lambda_2/2$  (Figure (24)), le rapport aire/volume rapporté au volume de la zone (1),  $V^{(1)}$ , ou la zone (2),  $V^{(2)}$ , est<sup>†</sup> :

$$A^{S_1^{(1)}/I^{(1)}}/V^{(1)} = A^{S_1^{(2)}/S_2^{(2)}}/V^{(2)} = A^{S_2^{(2)}/I^{(2)}}/V^{(2)} = 2/\lambda_2 \quad (41)$$

Or, les densités d'interfaces présentes dans les équations bilan (28) et (30) doivent être exprimées par rapport au volume total du domaine,  $V$ . Les densités d'interfaces sont donc :

$$S^{S_1^{(1)}/I^{(1)}} = \frac{V^{(1)}}{V} \frac{A^{S_1^{(1)}/I^{(1)}}}{V^{(1)}} = g^{(1)} \frac{2}{\lambda_2} \quad (42a)$$

$$S^{S_1^{(2)}/S_2^{(2)}} = \frac{V^{(2)}}{V} \frac{A^{S_1^{(2)}/S_2^{(2)}}}{V^{(2)}} = g^{(2)} \frac{2}{\lambda_2} \quad (42b)$$

$$S^{S_2^{(2)}/I^{(2)}} = \frac{V^{(2)}}{V} \frac{A^{S_2^{(2)}/I^{(2)}}}{V^{(2)}} = g^{(2)} \frac{2}{\lambda_2} \quad (42c)$$

De manière générale, la densité d'une interface entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , dans une zone (m) s'écrit<sup>\*</sup> :

$$S^{\alpha/\beta^{(m)}} = g^{(m)} \frac{2}{\lambda_2} \quad (43)$$

<sup>†</sup> Attention, le terme au dénominateur du premier membre de l'équation (41) et apparaissant également dans l'équation (42a) est  $V^{(1)}$ , volume de la zone primaire (1). Son exposant (1) est donc bien l'indice de la zone primaire, à ne pas confondre avec la lettre « l » pouvant désigner la phase liquide.

<sup>\*</sup> Notons ici une différence avec les travaux précédents<sup>[23,24]</sup> où la densité d'interface entre solide et liquide interdendritique est donnée comme  $2/\lambda_2$ , sans être ramenée au volume total du domaine.

### Frontières

La densité d'interface totale d'une frontière entre deux zones (m) et (n) est notée  $S^{(m)/(n)}$ . Une frontière entre deux zones existe si ces deux zones existent et sont adjacentes. La condition d'existence d'une frontière entre deux zones est donc :

$$S^{(m)/(n)} > 0 \quad \text{ssi} \quad \left( g^{(m)} > 0 \right) \text{ et } \left( g^{(n)} > 0 \right) \text{ et } \left( \forall p \mid m < p < n \right) \left( g^{(p)} = 0 \right)$$

Si  $m < n$ , la position de la frontière (m)/(n) est  $R^{(n)}$ . La densité d'interface  $S^{(m)/(n)}$  est calculée comme :

$$S^{(m)/(n)} = \frac{A^{(m)/(n)}}{V} \quad (44)$$

avec  $A^{(m)/(n)}$  l'aire de la frontière et  $V$  le volume du domaine.

L'expression de  $S^{(m)/(n)}$  dans un domaine de symétrie sphérique, cylindrique ou plane est respectivement :

$$S_{sph.}^{(m)/(n)} = \frac{A_{sph.}^{(m)/(n)}}{V_{sph.}} = \frac{4 \pi R^{(n)2}}{4/3 \pi R^3} = \frac{3 R^{(n)2}}{R^3} \quad (45a)$$

$$S_{cyl.}^{(m)/(n)} = \frac{2 R^{(n)}}{R^2} \quad (45b)$$

$$S_{plan}^{(m)/(n)} = \frac{1}{R} \quad (45c)$$

Les frontières entre zones sont divisées en plusieurs parties selon les différentes phases qui appartiennent à ces deux zones. La frontière (0)/(1) est uniquement une frontière liquide/liquide, la densité d'interface  $S^{l^{(0)}/l^{(1)}}$  est donc égale à la densité totale d'interface  $S^{(0)/(1)}$ . La frontière (1)/(2) est divisée en une frontière entre les liquides  $l^{(1)}$  et  $l^{(2)}$ , de densité d'interface  $S^{l^{(1)}/l^{(2)}}$ , et une frontière entre les solides  $s_1^{(1)}$  et  $s_1^{(2)}$ , de densité d'interface  $S^{s_1^{(1)}/s_1^{(2)}}$ . La densité d'interface  $S^{(1)/(2)}$  est donc séparée en deux parties, pondérées par la contribution de chaque phase sur cette frontière, supposée égale à la fraction interne de chacune des phases dans la zone (1), rapport entre la fraction de phase et la fraction de zone.

Les densités d'interfaces sont alors :

$$S^{l^{(1)}/l^{(2)}} = S^{(1)/(2)} \frac{g^{l^{(1)}}}{g^{(1)}} \quad (46)$$

$$S^{s_1^{(1)}/s_1^{(2)}} = S^{(1)/(2)} \frac{g^{s_1^{(1)}}}{g^{(1)}} \quad (47)$$

Le raisonnement est le même pour les éventuelles autres zones (2), (3), ..., (n).

De manière générale, la densité d'interface d'une phase  $\alpha$ , solide ou liquide, entre deux zones (m) et (n), avec  $m < n$ , est égale à la densité d'interface entre ces deux zones, équation (45), multipliée par la fraction interne de la phase considérée dans la zone (m) :

$$S^{\alpha^{(m)}/\alpha^{(n)}} = \frac{g^{\alpha^{(m)}}}{g^{(m)}} S^{(m)/(n)} \quad (48)$$

à l'exception de la frontière eutectique/liquide ; si la structure eutectique  $s_n^{(n)}$  se propage dans le liquide  $l^{(m)}$  :

$$S^{s_n^{(n)}/l^{(m)}} = \frac{g^{l^{(m)}}}{g^{(m)}} S^{(m)/(n)} \quad (49)$$

**Bilan**

Les valeurs des densités d'interfaces pour une séquence impliquant trois réactions de solidification (primaire, péritectique et eutectique) en symétrie sphérique sont données dans le Tableau (2). Les densités des interfaces et frontières existant dans la séquence schématisée Figure (20) sont notées en noir, alors que les densités des interfaces où frontières susceptibles d'avoir existé ou d'apparaître ultérieurement au cours de la solidification sont écrites en gris. Les interfaces et frontières dont la valeur est notée “-” sont celles ne pouvant jamais exister, par définition, comme  $s_1^{(1)}/s_2^{(3)}$ , et celles notées “0” sont celles où les échanges de masse sont négligés, comme  $s_1^{(1)}/l^{(0)}$ .

Tableau 2. Densité d'interface,  $S^{\alpha\beta} = S^{\beta/\alpha} = A^{\alpha\beta}/V$ , en symétrie sphérique.

Interfaces et frontières correspondant (en noir) à l'étape schématisée Figure 20 et (en gris) aux potentielles étapes précédentes ou postérieures : (i)  $R^{(3)} > R^{(1)}$  et  $R^{(3)} > R^{(2)}$ , absence de zones dendritique (1) et péritectique (2) ; (ii)  $R^{(3)} > R^{(2)}$ , absence de zone péritectique (2) (cf. Figure 23) ; (iii)  $R^{(2)} > R^{(1)}$ , absence de zone dendritique (1) ; (iv)  $g^{s_2^{(2)}} = 0$  ; (v)  $g^{s_2^{(3)}} = 0$  (cf. Figure 22). Les interfaces ou frontières ne pouvant pas exister, par définition géométrique du modèle, sont notées “-”, alors que les interfaces où les échanges de masse sont négligés sont notés “0”.

$\beta \backslash \alpha$	$l^{(0)}$	$s_1^{(1)}$	$l^{(1)}$	$s_1^{(2)}$	$s_2^{(2)}$	$l^{(2)}$	$s_1^{(3)}$	$s_2^{(3)}$
$s_3^{(3)}$	$\frac{3 R^{(3)2}}{R^3}$ (i)	-	$\frac{g^{l^{(1)}} 3 R^{(3)2}}{g^{(1)} R^3}$ (ii)	-	-	$\frac{g^{l^{(2)}} 3 R^{(3)2}}{g^{(2)} R^3}$	$g^{(3)} \frac{2}{\lambda_2}$ (v)	$g^{(3)} \frac{2}{\lambda_2}$
$s_2^{(3)}$	-	-	-	-	$\frac{g^{s_2^{(2)}} 3 R^{(3)2}}{g^{(2)} R^3}$	-	$g^{(3)} \frac{2}{\lambda_2}$	
$s_1^{(3)}$	-	$\frac{g^{s_1^{(1)}} 3 R^{(3)2}}{g^{(1)} R^3}$ (ii)	-	$\frac{g^{s_1^{(2)}} 3 R^{(3)2}}{g^{(2)} R^3}$	-	-		
$l^{(2)}$	$\frac{3 R^{(2)2}}{R^3}$ (iii)	-	$\frac{g^{l^{(1)}} 3 R^{(2)2}}{g^{(1)} R^3}$	$g^{(2)} \frac{2}{\lambda_2}$ (iv)	$g^{(2)} \frac{2}{\lambda_2}$			
$s_2^{(2)}$	0 (iii)	-	0	$g^{(2)} \frac{2}{\lambda_2}$				
$s_1^{(2)}$	-	$\frac{g^{s_1^{(1)}} 3 R^{(2)2}}{g^{(1)} R^3}$	0					
$l^{(1)}$	$\frac{3 R^{(1)2}}{R^3}$	$g^{(1)} \frac{2}{\lambda_2}$						
$s_1^{(1)}$	0							

2.3.2.4 Longueurs de diffusion

Pour exprimer les gradients de composition aux interfaces qui apparaissent dans les équations moyennées, des longueurs de diffusion aux interfaces sont calculées, équation (13). Afin d'établir les expressions des longueurs de diffusion aux différentes interfaces et frontières à partir de la définition, des hypothèses doivent être faites sur les profils de composition dans les différentes phases. Les profils de compositions correspondant à l'étape de la Figure (20) sont schématisés Figure (25) et expliqués dans cette section.

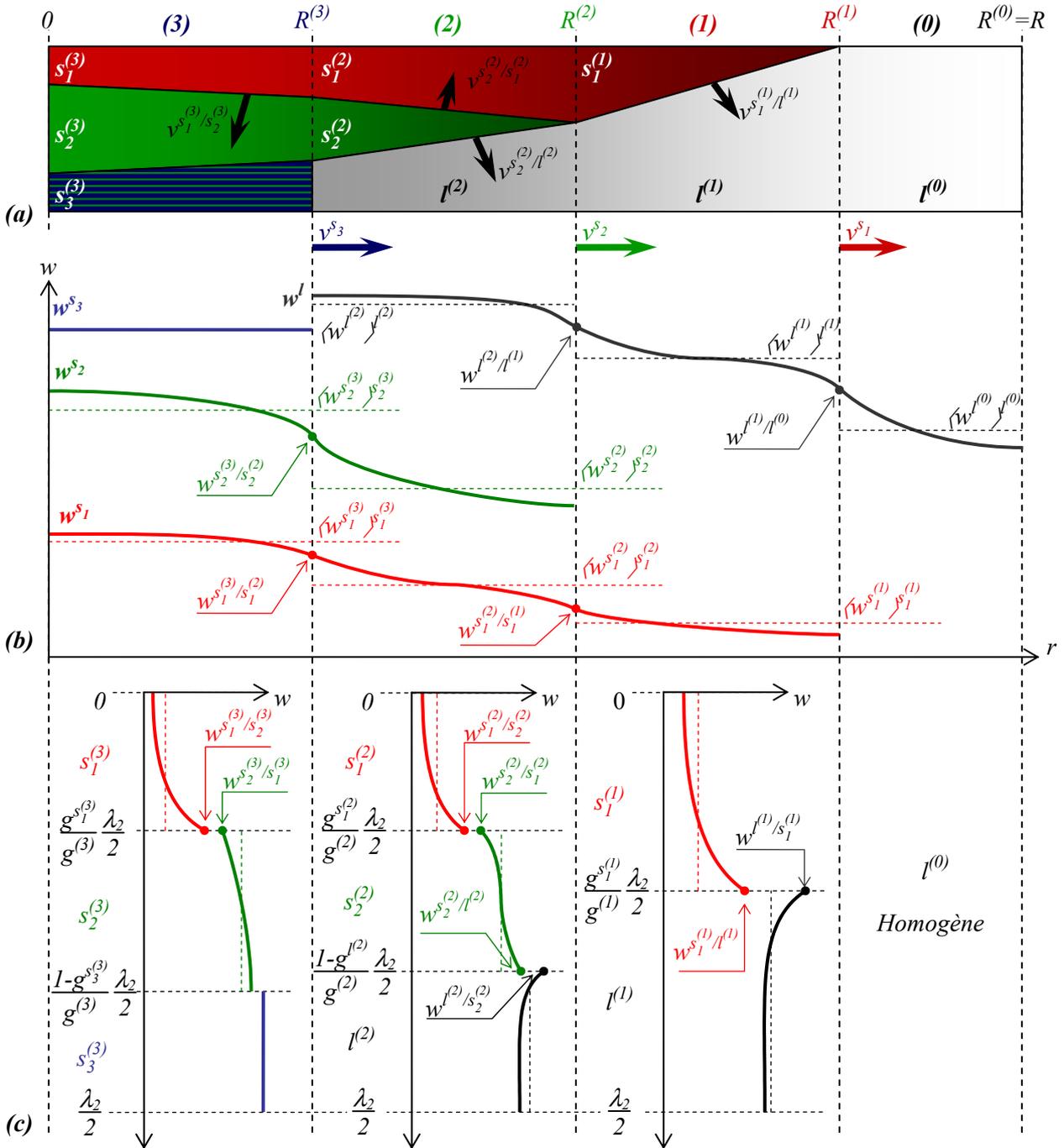


Figure 25. (a) Schéma 1D d'une séquence de solidification avec croissances simultanées dendritique, péritectique et eutectique. Profils de composition (b) dans la direction de propagation et (c) dans l'espaceur secondaire de dendrite dans les différentes zones.

Le modèle de Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup> considère l'espacement secondaire d'une dendrite comme taille caractéristique de la microstructure. Le profil de composition est supposé parabolique dans la phase solide. Le modèle de Schneider et Beckermann<sup>[45]</sup> considère également un profil parabolique dans le solide péritectique (cf. Figure (10)). Dans ces deux modèles, le liquide interdendritique est homogène.

Contrairement à ces approches, le liquide interdendritique ne pourra pas être considéré comme homogène. En effet, si le liquide  $l^{(2)}$  est en équilibre stable avec  $s_2^{(2)}$  en même tant que le liquide  $l^{(1)}$  est en équilibre métastable avec  $s_1^{(1)}$ , un problème de discontinuité de composition se pose à la frontière  $l^{(2)}/l^{(1)}$ .

De plus, afin de modéliser les échanges de masse et de soluté dans une même phase à la frontière entre deux zones voisines, les flux de diffusion devront être pris en compte dans la direction de propagation des structures, autant pour les phases solides que pour le liquide.

Le détail des calculs des longueurs de diffusion est donné en Annexe 2.

### Interfaces

Nous adoptons ici une approche similaire aux modèles précédents pour le solide primaire et une légèrement différente dans le solide péritectique. Les profils de compositions aux interfaces correspondant à l'étape de la Figure (25) sont illustrés Figure (25c). Les profils de compositions supposés dans une zone péritectique (2) sont également schématisés Figure (26).

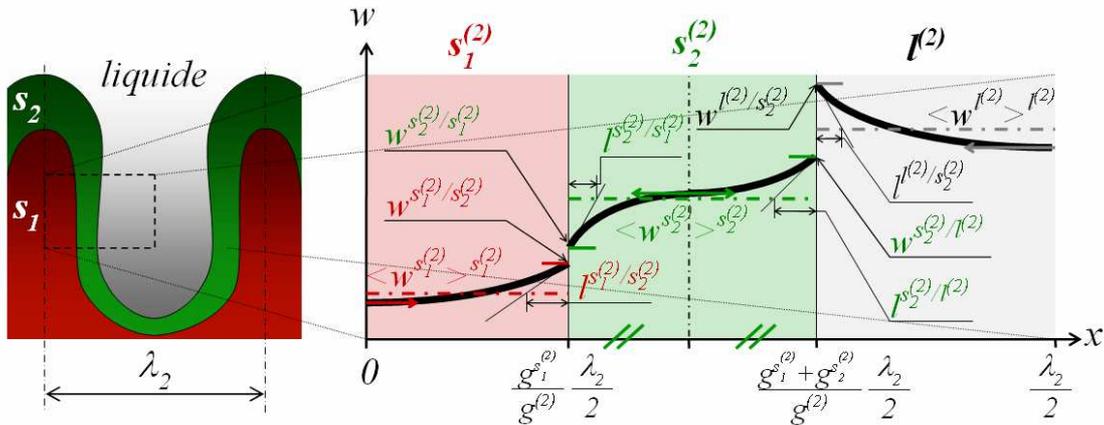


Figure 26. Profils de composition dans un espacement secondaire de dendrites dans la zone péritectique (2).

Le profil de composition est supposé parabolique dans le solide primaire  $s_1$  entre  $x = 0$  et  $x^{s_1^{(2)}/s_2^{(2)}} = (g^{s_1^{(2)}}/g^{(2)})\lambda_2/2$ . Les conditions aux limites (en rouge sur la Figure (26)) sont la composition à l'interface avec une autre phase,  $w^{s_1^{(2)}/s_2^{(2)}}$ , la composition moyenne de  $s_1$  dans la zone considérée,  $\langle w^{s_1^{(2)}} \rangle^{s_1^{(2)}}$ , et la condition de symétrie en 0 qui se traduit par un flux nul,  $(\partial w^{s_1^{(2)}}/\partial x)_{x=0} = 0$ . En appliquant ces conditions aux limites, la définition de la longueur de diffusion donne (voir Annexe A2.1) :

$$l^{s_1^{(2)}/s_2^{(2)}} = \frac{1}{3} \frac{g^{s_1^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad (50)$$

Le solide péritectique  $s_2$  est compris entre  $x^{s_1^{(2)}/s_2^{(2)}} = (g^{s_1^{(2)}}/g^{(2)})\lambda_2/2$  et  $x^{s_2^{(2)}/l^{(2)}} = ((g^{s_1^{(2)}} + g^{s_2^{(2)}})/g^{(2)})\lambda_2/2$ . Dans cette phase, comme dans les autres, différents profils de compositions peuvent être envisagés : une parabole<sup>[45]</sup>, (voir section 3.3.8), éventuellement un polynôme de degré plus élevé, etc.. Nous considérerons ici un profil composé de deux paraboles en supposant une condition de flux nul au milieu du domaine. Le problème est ramené à deux portions de paraboles avec des conditions aux limites (en vert sur la Figure (26)) similaires au solide primaire,  $w^{s_2^{(2)}/s_1^{(2)}}$  ou  $w^{s_2^{(2)}/l^{(2)}}$ ,  $\langle w^{s_2^{(2)}} \rangle_{s_2^{(2)}}$  et  $(\partial w^{s_2^{(2)}}/\partial x)_{x=(x^{s_1^{(2)}/s_2^{(2)}} + x^{s_2^{(2)}/l^{(2)}})/2} = 0$ . L'expression des longueurs de diffusion est alors (Annexe A2.1) :

$$l^{s_2^{(2)}/s_1^{(2)}} = l^{s_2^{(2)}/l^{(2)}} = \frac{1}{6} \frac{g^{s_2^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad (51)$$

Le profil supposé ici est différent du profil quadratique simple suggéré par Schneider et Beckermann<sup>[45]</sup>, dont l'expression est dérivée en Annexe A2.4. L'influence du choix du profil de composition dans le solide péritectique est discutée en section 3.3.8.

Dans le liquide  $l^{(2)}$ , le profil est également supposé quadratique avec des conditions aux limites (en gris sur la Figure (26)) de composition moyenne,  $\langle w^{l^{(2)}} \rangle^{l^{(2)}}$ , composition à l'interface avec  $s_2$ ,  $w^{l^{(2)}/s_2^{(2)}}$ , et de flux nul au plan de symétrie  $x=\lambda_2/2$ , soit  $(\partial w^{l^{(2)}}/\partial x)_{x=\lambda_2/2} = 0$ . La longueur de diffusion s'écrit (Annexe A2.1) :

$$l^{l^{(2)}/s_2^{(2)}} = \frac{1}{3} \frac{g^{l^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad (52)$$

De manière générale, nous considérons un profil parabolique dans une phase qui n'a qu'une seule phase adjacente, et bi-parabolique dans une phase entourée par deux autres phases. La longueur de diffusion dans une phase  $\alpha$ , liquide ou solide, dans une zone (m) à l'interface  $\alpha/\beta$  peut alors s'écrire comme :

$$l^{\alpha^{(m)}/\beta^{(m)}} = \frac{1}{3} \frac{g^{\alpha^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad \text{si le profil dans } \alpha \text{ est parabolique} \quad (53a)$$

$$l^{\alpha^{(m)}/\beta^{(m)}} = \frac{1}{6} \frac{g^{\alpha^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad \text{si le profil dans } \alpha \text{ est bi-parabolique} \quad (53b)$$

Une exception est faite pour la structure eutectique qui n'échange pas de masse avec les autres phases. Nous considérons un flux de diffusion nul à son interface avec une phase solide et la phase adjacente a donc un profil de composition parabolique avec un flux nul à l'interface avec l'eutectique.

### Frontières

Pour établir l'expression des longueurs de diffusion aux frontières, nous devons supposer des profils de composition dans la direction de propagation des structures solides. Les profils de compositions aux frontières correspondant à l'étape de la Figure (25) sont illustrés Figure (25b).

Dans les phases solides, la même démarche qu'entre les bras secondaire de dendrite est adoptée, rapportée aux domaines entre les deux rayons délimitant une zone. Par exemple, dans l'étape illustrée Figure (25), le profil de composition le solide  $s_1$  dans les zones (1), (2) et (3) est schématisé Figure (27).

Dans le solide  $s_1^{(3)}$  dans la zone (3), le profil de composition est supposé parabolique entre ( $r=0$ ) et ( $r=R^{(3)}$ ), avec comme conditions aux limites la composition moyenne  $\langle w^{s_1^{(3)}/s_1^{(3)}} \rangle$ , la composition à la frontière avec  $s_1^{(2)}$ ,  $w^{s_1^{(3)}/s_1^{(2)}}$ , et un flux nul au centre du domaine sphérique (centre de symétrie du domaine), c'est-à-dire  $(\partial w^{s_1^{(3)}/s_1^{(2)}}/\partial r)_{r=0} = 0$ . La longueur de diffusion  $l^{s_1^{(3)}/s_1^{(2)}}$  est alors (Annexe A2.1) :

$$l^{s_1^{(3)}/s_1^{(2)}} = \frac{R^{(3)}}{3} \quad (54)$$

Dans le solide  $s_1^{(2)}$  dans la zone (2), le solide  $s_1$  est entouré par deux zones (1) et (3) où le solide  $s_1$  est présent. Le profil de composition est alors supposé bi-parabolique entre ( $r=R^{(3)}$ ) et ( $r=R^{(2)}$ ), avec comme conditions aux limites la composition moyenne  $\langle w^{s_1^{(2)}/s_1^{(2)}} \rangle$ , les compositions aux frontières avec  $s_1^{(1)}$  et  $s_1^{(3)}$ ,  $w^{s_1^{(2)}/s_1^{(1)}}$  et  $w^{s_1^{(2)}/s_1^{(3)}}$ , et un flux nul au centre de la zone, c'est-à-dire  $(\partial w^{s_1^{(2)}/s_1^{(2)}}/\partial r)_{r=(R^{(2)}+R^{(3)})/2} = 0$ . Les longueurs de diffusion de part et d'autre de  $s_1^{(2)}$  sont (Annexe A2.1) :

$$l^{s_1^{(2)}/s_1^{(1)}} = l^{s_1^{(2)}/s_1^{(3)}} = \frac{R^{(2)} - R^{(3)}}{6} \quad (55)$$

Enfin, dans le solide  $s_1^{(1)}$  dans la zone (1), seule la zone voisine (2) contient également la phase  $s_1$ . Le profil de composition est alors supposé parabolique entre ( $r=R^{(2)}$ ) et ( $r=R^{(1)}$ ), avec comme conditions aux limites la composition moyenne  $\langle w^{s_1^{(1)}/s_1^{(1)}} \rangle$ , la composition à la frontière avec  $s_1^{(2)}$ ,  $w^{s_1^{(1)}/s_1^{(2)}}$ , et un flux nul à la frontière avec la zone (0) avec laquelle les échanges de masse sont négligés, c'est-à-dire  $(\partial w^{s_1^{(1)}/s_1^{(2)}}/\partial r)_{r=R^{(2)}} = 0$ . La longueur de diffusion  $l^{s_1^{(1)}/s_1^{(2)}}$  est donc (Annexe A2.1) :

$$l^{s_1^{(1)}/s_1^{(2)}} = \frac{R^{(1)} - R^{(2)}}{3} \quad (56)$$

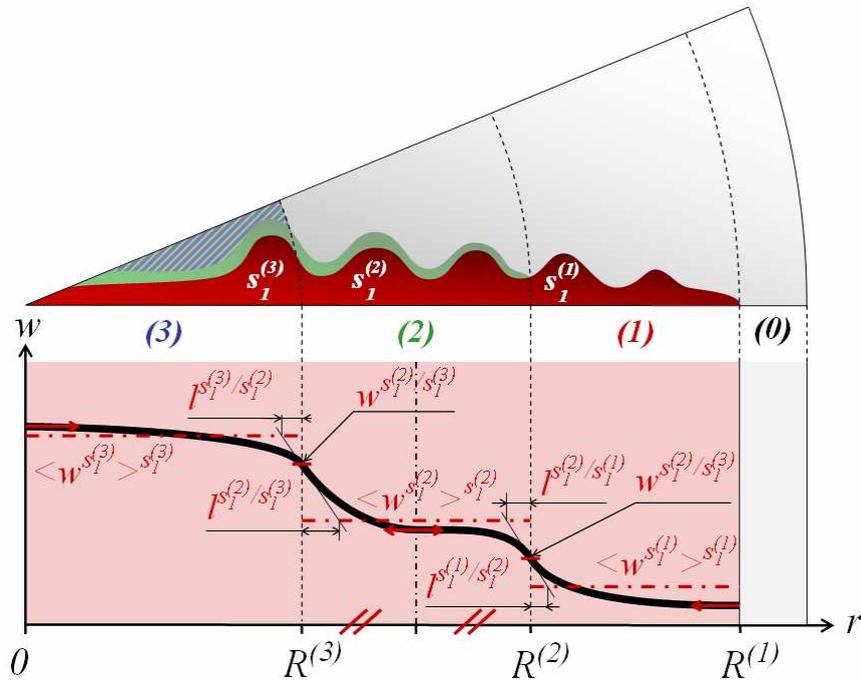


Figure 27. Profil de composition dans le solide  $s_1$ .

De manière générale, si une phase  $s_i^{(m)}$  dans une zone (m) est en contact avec une seule zone (n) où cette phase  $s_i$  coexiste, un profil parabolique est supposé dans  $s_i^{(m)}$  entre les deux rayons qui délimitent la zone (m). Les conditions aux limites sont la composition moyenne  $\langle w_i^{(m)} \rangle_{s_i^{(m)}}$ , la composition à la frontière  $w_i^{(m)}/s_i^{(n)}$  et une condition de flux nul, au centre du domaine dans la dernière zone germée, ou à la frontière avec la zone où la phase  $s_i$  n'existe pas. Si la zone (m) est délimitée par les rayons  $R^{(m)}$  et  $R^{(p)}$ , avec  $R^{(m)} > R^{(p)}$ , la longueur de diffusion dans  $s_i^{(m)}$  à la frontière  $s_i^{(m)}/s_i^{(n)}$  s'écrit alors (Annexe A2.1) :

$$l_{s_i^{(m)}/s_i^{(n)}}^{(m)} = \frac{R^{(m)} - R^{(p)}}{3} \quad (57)$$

Si le solide  $s_i^{(m)}$  est entouré par deux zones où le solide  $s_i$  coexiste, nous considérons un profil composé de deux paraboles, avec une condition de flux nul ( $\partial w_i^{(m)}/\partial r = 0$ ) au milieu de la zone. Si la zone (m) est délimitée par les rayons  $R^{(m)}$  et  $R^{(p)}$ , avec  $R^{(m)} > R^{(p)}$ , la longueur de diffusion dans  $s_i^{(m)}$  à la frontière  $s_i^{(m)}/s_i^{(n)}$  s'écrit (Annexe A2.1) :

$$l_{s_i^{(m)}/s_i^{(n)}}^{(m)} = \frac{R^{(m)} - R^{(p)}}{6} \quad (58)$$

Le profil de composition dans le liquide extradendritique  $l^{(0)}$  est celui suggéré par Beckermann et al.<sup>[23,24,26]</sup>. Considérons un régime de diffusion quasi-stationnaire au devant d'une frontière mobile dont la composition est donnée. L'équation de la diffusion est résolue entre un rayon extérieur  $R_e$  fixe et un rayon intérieur  $R_i$  qui se déplace avec une vitesse  $v_i$  et une composition donnée  $w(R_i)$  (Par exemple, dans le liquide  $l^{(0)}$  pour l'étape illustrée Figure (25),  $R_e = R^{(0)}$ ,  $R_i = R^{(1)}$ ,  $v_i = v^{(1)}/l^{(0)}$  et  $w(R_i) = w^{(0)}/l^{(1)}$ ).

Dans un domaine à symétrie sphérique, la résolution l'équation de la diffusion dans un repère mobile lié à l'interface de croissance (de rayon  $R_i$  et de vitesse  $v_i$ ) avec l'hypothèse des états quasi-stationnaires, donne l'expression du profil de composition  $w(r)$  entre  $R_i$  et  $R_e$ . En appliquant à cette expression les conditions aux limites de composition à la frontière mobile,  $w^{(0)}/l^{(1)}$ , et de composition moyenne en  $l^{(0)}$ ,  $\langle w^{(0)} \rangle_{l^{(0)}}$ , la longueur de diffusion à la frontière  $l^{(0)}/l^{(1)}$ , qui sera notée  $l^{(0)/(1)}$ , s'exprime (le détail des développements est donné en Annexe A2.2.1) :

$$l_{sph.}^{(0)/(1)} = \frac{R_i}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ \left( Pe_e^3 - Pe_i^2 - Pe_i - Iv(Pe_i)Pe_e^3 \right) - \left( Pe_e^2 - Pe_e - 1 - Iv(Pe_e)Pe_e^2 \right) \frac{e^{-Pe_e}}{e^{-Pe_i}} Pe_i \right] \quad (59a)$$

où sont introduites les variables  $Pe_i = R_i v_i / D^L$  et  $Pe_e = R_e v_i / D^L$ , qui permettent de simplifier l'écriture par rapport à l'expression proposée par Beckermann et al.<sup>[26]</sup> (Annexe A2.2.1) ; la fonction  $Iv$  est la fonction d'Ivantsov<sup>[32]</sup> (Annexe A2.2.1).

Dans le cas où la vitesse d'avancée de l'interface est faible, les nombres  $Pe_i$  et  $Pe_e$  tendent vers 0. Il faut dériver un équivalent à l'expression (59a) au voisinage de 0. Après développement limité des fonctions exponentielles et d'Ivantsov, l'expression de la longueur de diffusion lorsque  $v_i$  est faible est obtenue (voir Annexe A2.2.1) :

$$l_{sph.}^{(0)/(1)} = R_i \left( 1 - \frac{3}{2} R_i \frac{R_e^2 - R_i^2}{R_e^3 - R_i^3} \right) \quad (59b)$$

L'expression (59b) sera utilisée plutôt que l'expression (59a) pour les nombres de Peclet  $Pe_i$  inférieurs à  $10^{-5}$ .

En symétrie cylindrique, l'expression de  $l^{(0)/(1)}$  devient (Annexe A2.2.2) :

$$l_{cyl.}^{(0)/(1)} = \frac{R_i}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \left[ Iv(Pe_e) \frac{Pe_e^2}{Pe_i} - 1 - Pe_i - \left( Iv(Pe_e) - 1 \right) Pe_e - 1 \right] \frac{e^{-Pe_e}}{e^{-Pe_i}} \quad (60a)$$

Pour  $Pe_i \rightarrow 0$ , l'expression revient à :

$$l_{cyl.}^{(0)/(1)} = R_i \left( \frac{R_e^2 \ln(R_e/R_i)}{R_e^2 - R_i^2} - \frac{1}{2} \right) \quad (60b)$$

En symétrie plane, l'expression de  $l^{(0)/(1)}$  est (Annexe A2.2.3) :

$$l_{plan}^{(0)/(1)} = \frac{R_i}{Pe_e - Pe_i} \left( \frac{Pe_e}{Pe_i} - 1 - \frac{1}{Pe_i} + \frac{1}{Pe_i} \frac{e^{-Pe_e}}{e^{-Pe_i}} \right) \quad (61a)$$

Pour  $Pe_i \rightarrow 0$ , l'expression est simplifiée :

$$l_{plan}^{(0)/(1)} = \frac{R_e - R_i}{2} \quad (61b)$$

L'expression de  $l^{(0)/(1)}$  ainsi définie est la longueur de diffusion dans le liquide  $l^{(0)}$  à la frontière  $l^{(0)}/l^{(1)}$ . Nous considérons cette expression comme étant également valable pour les autres liquides dans lesquels se propage une zone. Ainsi, dans l'exemple de la Figure (25),  $l^{(1)}/l^{(2)}$  sera calculée comme  $l^{(1)/(2)}$  en prenant  $R_i=R^{(2)}$ ,  $R_e=R^{(1)}$  et  $v_i=v^s$ .

De l'autre côté des frontières mobiles  $l^{(m)}/l^{(n)}$ , des expressions similaires pourraient également être dérivées pour une frontière extérieure mobile avec une composition donnée. Nous choisissons plutôt ici de prendre la même longueur de diffusion de part et d'autre des frontières liquide/liquide :

$$l^{(n)}/l^{(m)} = l^{(m)}/l^{(n)} = l^{(m)/(n)} \quad (62)$$

avec  $m < n$ . Ainsi, Figure (25),  $l^{(1)}/l^{(0)}$  est pris égal à  $l^{(0)}/l^{(1)}$  calculé comme  $l^{(0)/(1)}$  (équations (59)).

**Bilan**

Pour la séquence schématisée Figure (25) en symétrie sphérique, les valeurs des longueurs de diffusion sont données dans le Tableau (3). Les longueurs de diffusion considérées dans l'étape de la Figure (25) sont notées en noir, celles des autres interfaces et frontières éventuelles apparaissent en gris.

Tableau 3. Longueurs de diffusion,  $l^{\alpha\beta}$ , en symétrie sphérique.

Interfaces et frontières correspondant (en noir) à l'étape schématisée Figure 25 et (en gris) aux potentielles étapes précédentes ou postérieures (voir conditions d'existence Tableau (2)). Le symbole "-" est utilisé pour les interfaces qui n'existent pas (i.e.  $S^{\alpha\beta}=0$ ). Le symbole "□" est utilisé pour les interfaces mettant en jeu la structure eutectique et où aucun flux diffusion n'est considéré.

$\alpha \backslash \beta$	$l^{(0)}$	$s_1^{(1)}$	$l^{(1)}$	$s_1^{(2)}$	$s_2^{(2)}$	$l^{(2)}$	$s_1^{(3)}$	$s_2^{(3)}$	$s_3^{(3)}$
$s_3^{(3)}$	□	-	□	-	-	□	□	□	
$s_2^{(3)}$	-	-	-	-	$R^{(3)}/3$	-	$\frac{g^{s_2^{(3)}} \lambda_2}{g^{(3)} 6}$		□
$s_1^{(3)}$	-	$R^{(3)}/3$	-	$R^{(3)}/3$	-	-		$\frac{g^{s_1^{(3)}} \lambda_2}{g^{(3)} 6}$	□
$l^{(2)}$	$l^{(0)/(2)}$ éq. (59)	-	$l^{(1)/(2)}$ éq. (59)	$\frac{g^{l^{(2)}} \lambda_2}{g^{(2)} 6}$	$\frac{g^{s_2^{(2)}} \lambda_2}{g^{(2)} 6}$		-	-	□
$s_2^{(2)}$	-	-	-	$\frac{g^{s_2^{(2)}} \lambda_2}{g^{(2)} 12}$		$\frac{g^{s_2^{(2)}} \lambda_2}{g^{(2)} 12}$	-	$\frac{R^{(2)}-R^{(3)}}{3}$	-
$s_1^{(2)}$	-	$\frac{R^{(2)}-R^{(3)}}{6}$ si $R^{(3)} > 0$ ; $R^{(2)}/3$ sinon	-		$\frac{g^{s_1^{(2)}} \lambda_2}{g^{(2)} 6}$	$\frac{g^{s_1^{(2)}} \lambda_2}{g^{(2)} 6}$	$\frac{R^{(2)}-R^{(3)}}{6}$	-	-
$l^{(1)}$	$l^{(0)/(1)}$ éq. (59)	$\frac{g^{l^{(1)}} \lambda_2}{g^{(1)} 6}$		-	-	$l^{(1)/(2)}$ éq. (59)	-	-	□
$s_1^{(1)}$	-		$\frac{g^{s_1^{(1)}} \lambda_2}{g^{(1)} 6}$	$\frac{R^{(1)}-R^{(2)}}{3}$	-	-	$\frac{R^{(1)}-R^{(3)}}{3}$	-	-
$l^{(0)}$		-	$l^{(0)/(1)}$ éq. (59)	-	-	$l^{(0)/(2)}$ éq. (59)	-	-	□

### 2.3.3. Equilibre thermodynamique

Les interfaces entre deux phases sont supposées à l'équilibre thermodynamique. A une température donnée  $T$ , les compositions moyennes  $w^{\alpha/\beta}$  et  $w^{\beta/\alpha}$ , de part et d'autre d'une interface  $\alpha/\beta$  sont alors connues. Les équilibres considérés peuvent être stables ou métastables. Ainsi, pour l'étape correspondante aux schémas des Figures (20) et (25), les compositions d'interfaces sont illustrées sur le diagramme de phases schématisé Figure (28). A une température donnée, inférieure à la température d'équilibre eutectique  $T_{e\grave{q}}^{s_3}$ , l'équilibre est stable aux interfaces  $s_1^{(2)}/s_2^{(2)}$  et  $s_1^{(3)}/s_2^{(3)}$ , et métastable aux interfaces  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$ ,  $s_2^{(2)}/l^{(2)}$ .

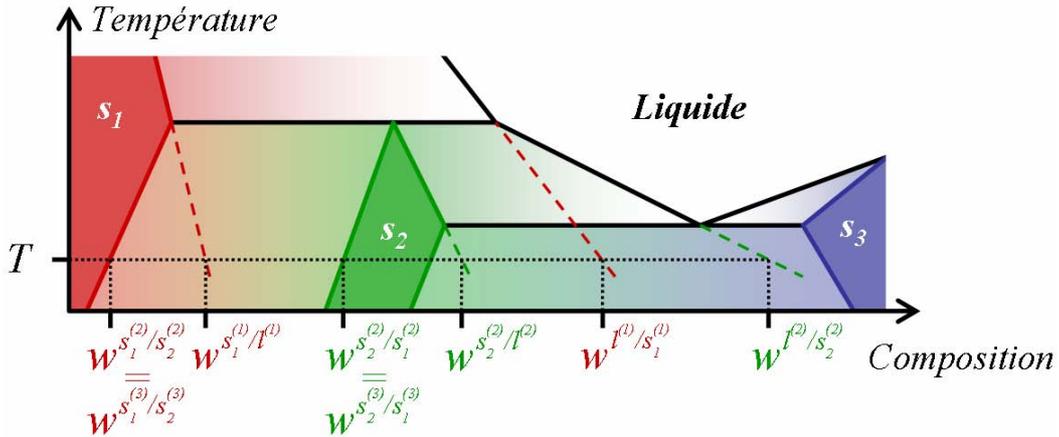


Figure 28. Compositions aux interfaces (pour l'étape illustrée Figures 20 et 25).

Le modèle de microségrégation est directement couplé avec le logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique ThermoCalc<sup>[58]</sup> à travers son interface TQ. La méthode Calphad<sup>[55-57]</sup> est basée sur la minimisation globale de l'énergie de Gibbs d'un système. La contribution de chacune des phases à cette énergie globale est décrite dans des bases de données. Ainsi, un équilibre métastable peut être calculé en prenant en compte ou non la contribution de certaines phases dans l'énergie du système.

A chaque fois qu'une composition d'équilibre, stable ou métastable, doit être utilisée, un calcul d'équilibre est effectué avec ThermoCalc. Pour le calcul d'une composition  $w^{\alpha/\beta}$ , la température  $T$  est imposée, et le calcul d'équilibre, stable ou métastable, implique uniquement les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , c'est-à-dire en suspendant toute autre phase.

D'autre part, dans le bilan de chaleur (33), les termes d'enthalpie massique,  $\langle H^\alpha \rangle^\alpha$ , et les dérivées partielles,  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T$  et  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha$ , sont également obtenus par un calcul d'équilibre. Nous imposons alors une condition sur la température  $T$  et la composition  $\langle w^\alpha \rangle^\alpha$ , et le calcul porte sur la phase  $\alpha$  seule.

Selon la règle des phases de Gibbs, la variance  $\nu$  du système (nombre de degrés de liberté) est :

$$\nu = c + 2 - \phi \quad (63)$$

où  $\phi$  désigne le nombre de phases en équilibre,  $c$  est le nombre de constituants (éléments) du système et le chiffre 2 indique le nombre de paramètres intensifs (température,  $T$ , et pression,  $P$ ). Pour annuler les degrés de libertés du système, la pression et la quantité de matière sont fixées à 1 atm et 1 mole, respectivement.

Dans les conditions de calculs ainsi décrites, les valeurs de  $w^{\alpha/\beta}$ ,  $\langle H^\alpha \rangle^\alpha$ ,  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T$  et  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha$  sont directement renvoyées par ThermoCalc après le calcul d'équilibre.

L'influence du couplage avec ThermoCalc est discutée dans la section 3.4.

### 2.3.4. Echange de chaleur avec l'extérieur

#### 2.3.4.1 Densité d'interface extérieure

La densité d'interface extérieure  $S_{ext}$  est définie par l'équation (34). En symétrie sphérique, cylindrique et plane,  $S_{ext}$  s'écrit respectivement :

$$S_{ext}^{sph.} = \frac{A_{ext}^{sph.}}{V_{sph.}} = \frac{4 \pi R^2}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3}{R} \quad (64a)$$

$$S_{ext}^{cyl.} = \frac{2}{R} \quad (64b)$$

$$S_{ext}^{plan} = \frac{1}{R} \quad (64c)$$

#### 2.3.4.2 Conditions aux limites

Pour modéliser le procédé d'atomisation, nous proposons d'utiliser les conditions aux limites définies par Henein et al.<sup>[66,67]</sup>. Notons toutefois que le modèle a été initialement développé pour simuler le refroidissement d'une goutte atomisée par impulsion, alors que notre intérêt se porte sur l'atomisation par gaz. Le coefficient d'échange de chaleur  $h_{ext}$  est évalué au fur et à mesure de la chute d'une gouttelette dans la tour d'atomisation.

La vitesse  $v$  de la particule est calculée en intégrant dans le temps le bilan d'équilibre :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\rho - \rho_f}{\rho} g - 0.75 \frac{\rho_f C_d}{\rho 2R} v^2 \quad (65a)$$

Le fluide extérieur est supposé stagnant ; le terme de gravité  $g$  est pris égal à  $9,8 \text{ m s}^{-2}$  ; la goutte est de rayon  $R$  et de densité  $\rho$  ;  $\rho_f$  est la densité du gaz d'atomisation et  $C_d$  est le coefficient de traînée calculé comme<sup>[68]</sup> :

$$C_d = 18.5 / Re^{0.6} \quad (65b)$$

où  $Re = (2R \rho_f v) / \mu_f$  est le nombre de Reynolds de l'écoulement, avec  $\mu_f$  la viscosité cinématique du gaz. Le coefficient d'échange de chaleur convectif,  $h_{ext}$ , est calculé à partir de l'expression du nombre de Nusselt,  $Nu$ , déterminé par la corrélation modifiée de Whitaker<sup>[66]</sup> :

$$Nu = \frac{h_{ext} 2R}{\kappa_f} = 2 \left( \frac{B}{\kappa_{ext} (m+1)} \frac{T^{m+1} - T_{ext}^{m+1}}{T - T_{ext}} \right) + \left( 0.4 Re^{1/2} + 0.06 Re^{2/3} \right) Pr^{0.4} \left( \frac{\mu_{\infty}}{\mu_p} \right)^{0.25} \quad (66)$$

où  $\kappa_f$  est la conductivité thermique du gaz d'atomisation évaluée à la température de la goutte,  $T$ .  $Pr = \mu_f / (\rho_f \alpha_f)$  est le nombre de Prandtl, avec  $\alpha_f$  la diffusivité thermique du gaz. Les viscosités du fluide à la surface de la goutte,  $\mu_p$ , et loin de la goutte,  $\mu_{\infty}$ , sont évaluées aux températures  $T$  et  $T_{ext}$ , respectivement. Les termes  $B$  et  $m$  sont les coefficients de la corrélation de Whitaker reliant la conductivité thermique à la température par une loi  $\kappa_f = B.T^m$ . Comme  $Re$  est fonction de la vitesse, une fois celle-ci calculée en intégrant l'équation (65), le coefficient d'échange de chaleur est évalué avec l'équation (66).

### 2.3.5. Germination

Le comportement général de la goutte est modélisé en supposant un seul site de germination au centre du domaine. Dans le cas d'une géométrie sphérique, Heringer et al.<sup>[29]</sup> ont démontré que l'application d'une telle approche au procédé d'atomisation permet d'obtenir des prédictions exploitables pour l'interprétation de mesures. Bien que les gouttes observées dans ce dernier cas ne présentent en général qu'un seul site de germination, alors que nos échantillons semblent en contenir plusieurs (voir Figures (8) et (12)), la même approche est adoptée.

Pour chaque nouvelle structure solide,  $s_i$ , nous supposons que l'événement de germination a lieu dès que la température de germination  $T_n^{s_i}$  est atteinte. Les températures d'équilibre d'apparition des phases,  $T_{eq}^{s_i}$ , sont évaluées par un calcul d'équilibre thermodynamique. Les surfusions de germination des phases  $\Delta T_n^{s_i}$  sont des données d'entrée du modèle. La température de germination d'une structure  $s_i$  s'exprime :

$$T_n^{s_i} = T_{eq}^{s_i} - \Delta T_n^{s_i} \quad (67)$$

L'influence de ces surfusions de germination est discutée dans la section 3.3.8.

### 2.3.6. Croissance

#### 2.3.6.1 Croissance dendritique

Comme cela est proposé par Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup>, nous imposons à la croissance de la zone pâteuse dendritique, zone (1) dans l'exemple de la Figure (20), une cinétique de pointe de dendrite établie par le modèle de Kurz et al.<sup>[69]</sup> :

$$v^{s_l} = - \frac{D^l m^{l/s_l} (w^{l/s_l} - w^{s_l/l})}{\pi^2 \Gamma^{s_l/l}} \left[ I_V^{-1}(\Omega^{s_l/l}) \right]^2 \quad (68a)$$

avec  $D^l$  le coefficient de diffusion du liquide,  $m^{l/s_l}$  la pente de la ligne de liquidus dans le diagramme d'équilibre,  $w^{l/s_l}$  et  $w^{s_l/l}$  les compositions d'équilibre dans les phases liquide et solide à la température considérée et  $\Gamma^{s_l/l}$  le coefficient de Gibbs-Thomson de l'interface  $s_l/l$ . La fonction  $I_V^{-1}$  est l'inverse de la fonction d'Ivantsov, et la sursaturation  $\Omega^{s_l/l}$  est calculée comme :

$$\Omega^{s_l/l} = \frac{w^{l/s_l} - \langle w^{l(0)} \rangle^{l(0)}}{w^{l/s_l} - w^{s_l/l}} \quad (68b)$$

où la composition moyenne du liquide extradendritique  $l^{(0)}$ ,  $\langle w^{l(0)} \rangle^{l(0)}$ , est prise comme composition du liquide loin de l'interface  $s_l/l$ .

### 2.3.6.2 Croissance péritectique

Le seul modèle analytique de croissance péritectique d'un solide  $\beta$  à l'interface entre un solide,  $\alpha$ , et un liquide,  $l$ , est proposé par Fredriksson et Nylén<sup>[36,70]</sup>, s'appuyant sur les travaux de Bosze et Trivedi<sup>[71,72]</sup>. Ces derniers supposent la vitesse de croissance d'une couche de solide  $\beta$  d'épaisseur finie. Fredriksson et Nylén étendent l'analyse à la croissance d'une couche de  $\beta$  d'épaisseur  $2R^\beta$  avec un rayon de courbure  $R^\beta$ .

Pour des surfusions faibles, l'expression de la vitesse de croissance  $v^\beta$  est :

$$v^\beta = \frac{9 D^l}{8 \pi R^\beta} \Omega'^2 \quad (69a)$$

où la sursaturation  $\Omega'$  est définie comme :

$$\Omega' = \frac{\Omega}{1 - \frac{2}{\pi}\Omega - \frac{1}{2\pi}\Omega^2} \quad (69b)$$

avec :

$$\Omega = \frac{w^{l/\beta} - w^{l/\alpha}}{w^{l/\beta} - w^{\beta/l}} \quad (69c)$$

L'hypothèse étant faite que pour des surfusions faibles, le solide  $\beta$  croît dans un liquide dont la composition est proche de celle de l'équilibre avec  $\alpha$ ,  $w^{l/\alpha}$  prend la place de la composition loin de l'interface dans l'expression de la sursaturation (69c).

Dans le cas illustré sur les Figures (20) et (25), la vitesse  $v^{s_2}$  est calculée comme  $v^\beta$  (équation (69a)) avec les solides  $\alpha = s_1$  et  $\beta = s_2$ , et les composition d'équilibres (équation (69c)) apparaissant sur la Figure (28).

D'après Bosze et Trivedi<sup>[72]</sup>, si le taux de croissance maximum est atteint, et que le nombre de Peclet  $v^\beta R^\beta / 2D^l$  est assez faible, le rapport entre le rayon critique de germination  $R_c$  et le rayon de croissance  $R^\beta$  est :

$$\frac{R_c}{R^\beta} = \frac{3}{32} \Omega \quad (70)$$

Dans le cas de la réaction péritectique, Fredriksson et Nylén<sup>[70]</sup> estiment l'épaisseur de la couche de solide  $\beta$  comme deux fois le rayon critique  $R_c$  calculé selon :

$$R_c = \frac{\sigma}{\Delta G_m} V_m \quad (71)$$

où  $\sigma = \sigma^{\beta/l} + \sigma^{\alpha/\beta} - \sigma^{\alpha/l}$  et  $\sigma^{\beta/l}$ ,  $\sigma^{\alpha/\beta}$  et  $\sigma^{\alpha/l}$  sont les énergies de surface des interfaces  $\beta/l$ ,  $\alpha/\beta$  et  $\alpha/l$ , respectivement,  $\Delta G_m$  est la force motrice et  $V_m$  le volume molaire du liquide. En l'absence de valeurs pour les paramètres  $\sigma$ ,  $\Delta G_m$  et  $V_m$ , le rayon critique  $R_c$  sera calculé comme le rayon critique de germination primaire d'une sphère solide dans un liquide<sup>[32]</sup> :

$$R_c = \frac{2 \Gamma^{\beta/l}}{\Delta T_p} \quad (72)$$

avec  $\Gamma^{\beta/l}$  le coefficient de Gibbs-Thomson de l'interface  $\beta/l$  et  $\Delta T_p$  la surfusion péritectique  $T_{eq}^\beta - T$ .

Ainsi, une zone péritectique (m) croît avec une vitesse définie par l'équation (69). Lorsque la zone péritectique rattrape les limites de la zone précédemment formée, et que la zone (m) est en contact avec la zone liquide extradendritique (0), le solide péritectique enrobe intégralement les dendrites formées avant son apparition. La cinétique de croissance de la zone (m), alors dendritique, sera définie par l'équation (68).

### 2.3.6.3 Croissance eutectique

La cinétique de croissance de la structure eutectique,  $v^{s_3}$  sur la Figure (20), est évaluée d'après le modèle de Jackson et Hunt<sup>[33]</sup>. La loi de croissance est :

$$v^{s_3} = \frac{\Delta T_E^2}{4 K_r K_c} \quad (73a)$$

avec  $\Delta T_E$  la surfusion eutectique,  $T_{eq}^{Eut} - T$ , Figure (29a) ; les constantes physiques de l'alliage,  $K_r$  et  $K_c$  sont :

$$K_c = \frac{\overline{m} (w^{\beta/\alpha} - w^{\alpha/\beta}) P'}{f_\alpha^{eut} (1 - f_\alpha^{eut}) D^l} \quad (73b)$$

$$K_r = 2 \overline{m} \left( \frac{\Gamma^{\alpha/l} \sin(\theta^\alpha)}{f_\alpha^{eut} |m^{l/\alpha}|} + \frac{\Gamma^{\beta/l} \sin(\theta^\beta)}{(1 - f_\alpha^{eut}) |m^{l/\beta}|} \right) \quad (73c)$$

avec et  $\overline{m} = \left( |m^{l/\alpha}| |m^{l/\beta}| \right) / \left( |m^{l/\alpha}| + |m^{l/\beta}| \right)$  où  $m^{l/\alpha}$  et  $m^{l/\beta}$  sont les pentes des lignes de liquidus des phases eutectique primaire  $\alpha$  et secondaire  $\beta$  (voir Figure (29a));  $\Gamma^{\alpha/l}$  et  $\Gamma^{\beta/l}$  sont les coefficient de Gibbs-Thomson des interfaces entre le liquide et les phases eutectiques  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement ;  $\theta^\alpha$  et  $\theta^\beta$  sont les angles de contact des phases  $\alpha$  et  $\beta$  avec le liquide (Figure (29b)). La valeur exacte du coefficient  $P'$  est  $\sum (1/(n^3 \pi^3)) \sin^2(n \pi f_\alpha^{eut})$  ; nous utiliserons l'approximation proposée par Kurz et Fisher<sup>[32]</sup>, soit  $P' = 0,335 (f_\alpha^{eut} (1 - f_\alpha^{eut}))^{1,65}$ . Les densités des phases étant supposées égales, la fraction volumique de solide primaire  $\alpha$  dans l'eutectique,  $f_\alpha^{eut}$  (Figure 29b), est égale à sa fraction massique, évaluée à la température de croissance  $T$  (Figure 29a) :

$$f_\alpha^{eut} = \frac{w^{l/\alpha} - w^{\alpha/\beta}}{w^{\beta/\alpha} - w^{\alpha/\beta}} \quad (73d)$$

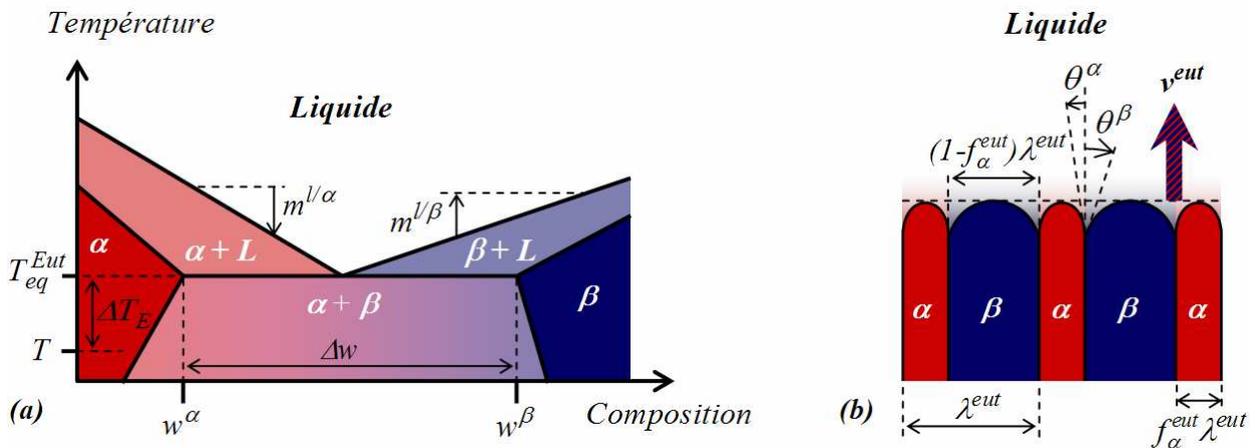


Figure 29. Croissance eutectique : (a) diagramme de phase simplifié et (b) structure lamellaire.

La croissance de la structure eutectique s'accompagne de certaines hypothèses supplémentaires. La diffusion dans la structure eutectique n'est pas prise en compte, elle est considérée nulle. L'eutectique se forme donc avec une composition égale à celle du liquide dans lequel il croît. L'interface eutectique/liquide,  $s_3^{(3)}/l^{(2)}$  dans le schéma de la Figure (20), avance avec une vitesse  $v^{s_3}$  définie par la cinétique de croissance eutectique et l'élément de volume de  $s_3^{(3)}$  ainsi créé a une composition égale à  $\langle w^{l^{(2)}} \rangle^{l^{(2)}}$ . Les proportions volumiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans cet élément de volume  $s_3^{(3)}$  sont  $f^e$  et  $1-f^e$ , respectivement (Figure (29b)).

#### 2.3.6.4 Croissance globulitique

Dans certains cas particuliers, notamment lorsque le refroidissement est suffisamment lent ou lors des tous premiers instants d'une réaction de solidification, il arrive que la croissance du solide se déroule en régime globulitique et non dendritique.

D'un point de vue du modèle, ce phénomène a lieu lorsque la croissance du solide à l'intérieur d'une zone pâteuse est plus rapide que celle de la zone elle-même. En d'autres termes, lorsque la fraction de solide dans une zone, calculée par les bilans de masse (28), est supérieure à la fraction de zone dans laquelle il est censé être contenu, calculée par une cinétique de croissance (dendritique (68) ou péritectique (69)). Dans ce cas de figure, la vitesse de croissance de la zone (m) est adaptée à la fraction de solide, de manière à conserver une fraction interne de solide  $\left( \left( \sum g_i^{s_i^{(m)}} \right) / g^{(m)} \right)$  égale à 1.

Concrètement, si  $\sum g_i^{s_i^{(m)}} > g^{(m)}$ , le rayon résultant de la zone solide, de fraction  $g_{glob.}^{(m)}$ , est :

$$R_{glob.}^{(m)} = R_{g_{glob.}^{(m)}} = R \left( \sum g_i^{s_i^{(m)}} \right)^n \quad (74)$$

avec  $n=1/3$  en symétrie sphérique,  $n=1/2$  en symétrie cylindrique,  $n=1$  en symétrie plane. Et la vitesse de croissance en régime globulitique est alors :

$$v_{glob.}^{(m)} = \frac{R_{glob.}^{(m)}(t) - R_{glob.}^{(m)}(t-\Delta t)}{\Delta t} = \frac{R \left( \sum g_i^{s_i^{(m)}} \right)^n - R_{glob.}^{(m)}(t-\Delta t)}{\Delta t} \quad (75)$$

où  $t$  est le temps,  $\Delta t$  le pas de temps.

### 2.3.7. Propriétés de l'alliage

Pour deux éléments d'alliage  $i$  et  $j$ , la masse globale de l'alliage,  $M$ , est :

$$M = \frac{\rho_i V_i}{w_i} = \frac{\rho_j V_j}{w_j} \quad (76)$$

avec  $\rho_i$  la masse volumique de l'élément  $i$  et  $V_i$  le volume de l'élément  $i$ .

Le volume global,  $V$ , peut alors s'écrire :

$$V = V_i + V_j = V_i \left( 1 + \frac{\rho_i w_j}{w_i \rho_j} \right) \quad (77)$$

Dans l'équation (65) à partir de laquelle on intègre la vitesse de chute de la goutte atomisée, la masse volumique globale de l'alliage,  $\rho$ , est alors calculée comme :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{1}{\frac{w_i}{\rho_i} + \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (78)$$

Les coefficients de diffusion des phases obéissent à une loi d'Arrhenius avec la température,  $T$  :

$$D^\alpha = D_0^\alpha e^{-\frac{Q^\alpha}{\mathcal{R}T}} \quad (79)$$

où  $Q^\alpha$  est l'énergie d'activation,  $D_0^\alpha$  est la limite du coefficient de diffusion quand  $T$  tend vers 0 et  $\mathcal{R}$  est la constante universelle des gaz parfaits.

L'espaceur secondaire de dendrite  $\lambda_2$  dépend à la fois de l'alliage et des conditions de refroidissement. Le phénomène de maturation pourrait être pris en compte en faisant varier sa valeur au cours de la solidification. La plupart des modèles simples de maturation supposent malheureusement une connaissance *a priori* du temps de solidification total<sup>[73]</sup>. La valeur de  $\lambda_2$  sera alors prise constante. Cependant, la valeur de  $\lambda_2$  variera en fonction de la vitesse de refroidissement. Nous utiliserons la loi empirique définie par Jones<sup>[74]</sup> pour le refroidissement rapide d'alliages aluminium-cuivre :

$$\lambda_2 = 50 |\dot{T}|^{-1/3} \quad (80)$$

où  $\lambda_2$  est exprimé en microns. La vitesse de refroidissement  $|\dot{T}|$ , exprimée en  $K s^{-1}$ , est évaluée au début de la simulation afin de déterminer la valeur de  $\lambda_2$  utilisée pour la simulation.

## 2.4. Résolution numérique

### 2.4.1. Equations et inconnues

Pour chaque interface ou frontière, nous avons quatre inconnues : sa vitesse moyenne normale de part et d'autre  $v^{\alpha/\beta}$  et  $v^{\beta/\alpha}$ , et sa composition moyenne de part et d'autre  $w^{\alpha/\beta}$  et  $w^{\beta/\alpha}$ .

Rappelons que le bilan de masse total (29) appliqué à  $(\alpha/\beta)$  nous donne directement  $v^{\alpha/\beta} = -v^{\beta/\alpha}$ .

Pour une interface entre deux phases, les compositions  $w^{\alpha/\beta}$  et  $w^{\beta/\alpha}$  sont données par un calcul d'équilibre thermodynamique, la vitesse de l'interface  $v^{\alpha/\beta}$  est alors calculée à partir du bilan de soluté à l'interface (31).

Pour une frontière entre deux zones, la vitesse de l'interface  $v^{\alpha/\beta}$  est donnée par une cinétique de croissance, dendritique, péritectique ou eutectique (équations (68), (69) ou (73), respectivement), la composition est continue au travers de la frontière ( $w^{\alpha/\beta} = w^{\beta/\alpha}$ , équation (37)), et la composition à la frontière peut être calculée par le bilan de masse de soluté à la frontière sous la forme de l'équation (38).

Dans chaque zone, pour chaque phase  $\alpha$ , nous avons deux inconnues et deux équations : sa fraction volumique  $g^\alpha$  et sa composition moyenne  $\langle w^\alpha \rangle^\alpha$  ; soit le bilan de masse totale (28) et le bilan de masse de soluté (30), respectivement.

Pour le système complet, nous avons une inconnue et une équation : la température du système  $T$ , et l'équation différentielle sur  $T$ , c'est-à-dire le bilan moyen d'enthalpie (33).

Pour un système composé de  $n$  phases<sup>♦</sup> nous avons donc un système complet de  $2n+1$  équations différentielles à  $2n+1$  inconnues. Le système est résolu par une méthode implicite à pas multiples (détails en section 2.4.3.2).

### 2.4.2. Implémentation

Le modèle est codé en langage C++ sous interface Microsoft Visual Studio 2005. Le couplage avec l'interface TQ version 7.0 du logiciel ThermoCalc version S est effectué en Fortran avec un compilateur Intel Visual Fortran. L'algorithme du programme principal est donné à la Figure (30), où les sections du manuscrit ou équations de références sont listées.

L'erreur relative  $\varepsilon_Y$  sur la résolution de l'équation différentielle sur une variable  $Y$  est calculée comme  $\varepsilon_Y = 1 - |Y/Y^\#|$ , avec  $Y$  la nouvelle valeur calculée et  $Y^\#$  la valeur à l'itération précédente. L'erreur globale  $\varepsilon$  est le majorant des erreurs  $\varepsilon_Y$  sur chaque résolution. Le critère de convergence sur  $\varepsilon$  est une valeur maximale de  $10^{-3}$ . Le nombre maximal d'itérations  $N$  est fixé à 100.

Un calcul de Gulliver-Scheil initial a pour objectif de déterminer les phases qui vont apparaître au cours de la solidification, afin d'établir la séquence de solidification, *a priori* inconnue et de définir la dimension du système considéré (nombre de transformations  $n_{Transf.}$ ). Lors de ce calcul, les températures de liquidus et des équilibres péritectique(s) et eutectique sont également repérées.

---

♦ Le terme de « phase » est employé pour désigner une partie d'une phase dans une zone, e.g.  $s_1^{(2)}$ .

Notons que les bilans moyens de masse, à partir desquels sont calculées les fractions de phases, ne sont résolus que pour les phases solides. En effet, dans une première partie de l'algorithme de résolution, les rayons des zones et les fractions de zones sont calculés. Le calcul de toutes les fractions de phases par les équations différentielles, et les fractions de zones résultantes serait donc redondant. Ainsi, dans chaque zone, dont la fraction est connue, nous calculons les fractions des phases solides hors eutectique, puis nous en déduisons la fraction de liquide ou d'eutectique comme la fraction de zone restante.

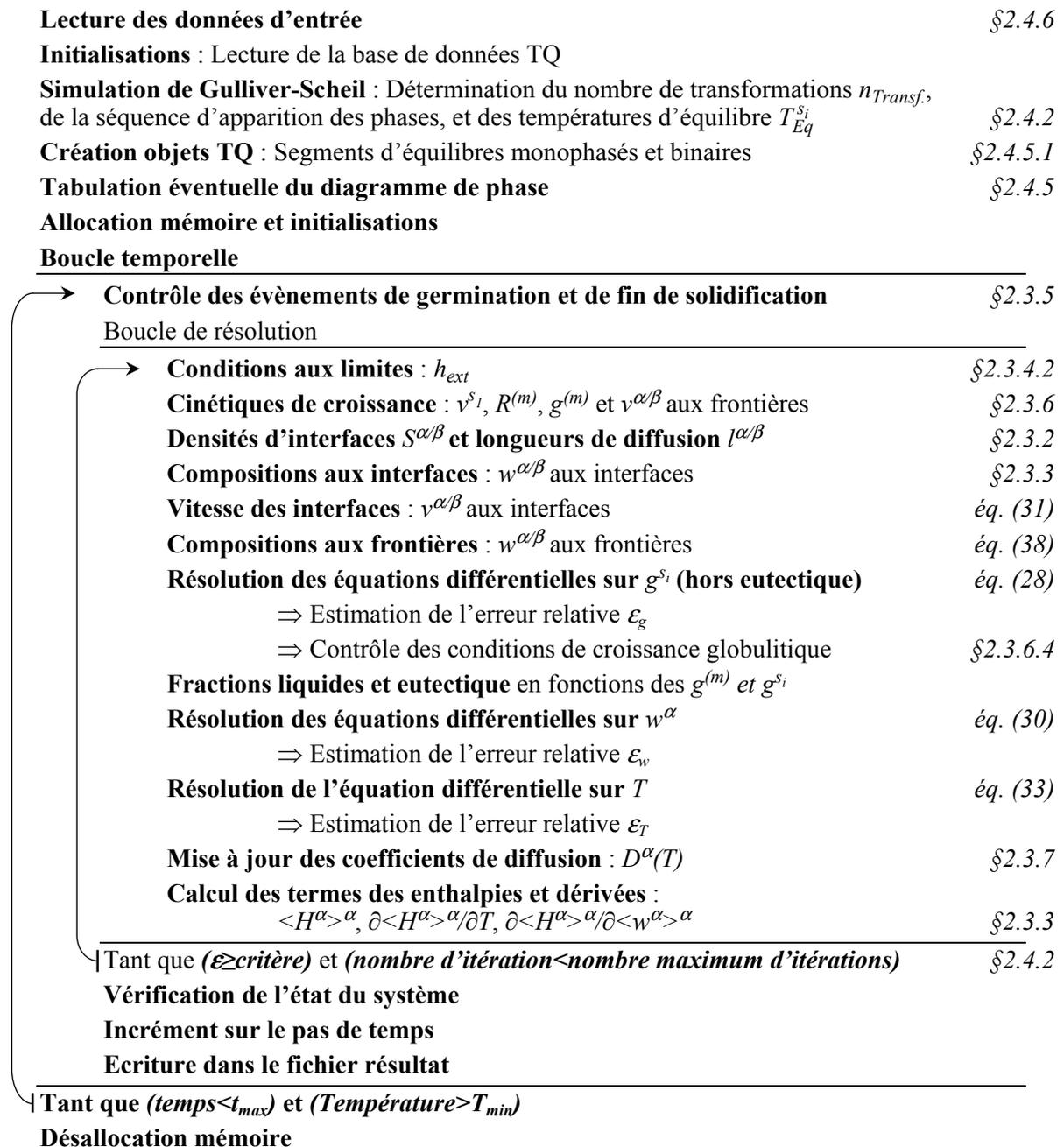


Figure 30. Algorithme principal de la simulation et paragraphes ou équations de références (à droite).

### 2.4.3. Résolutions d'équations différentielles

#### 2.4.3.1 Vitesse de la goutte

L'équation d'équilibre régissant l'évolution de la vitesse de la gouttelette atomisée (65) est résolue par un schéma explicite de Runge-Kutta d'ordre 4. Pour rappel, l'expression du schéma de résolution d'une équation  $y'(x)=f(x,y)$  avec une condition initiale  $y(0)=y_0$  et un pas de discrétisation  $h$  est :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = hf\left(x_n; y_n\right) \\ k_2 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}; y_n + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}; y_n + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 = hf\left(x_n + h; y_n + k_3\right) \\ y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}\left(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4\right) \end{array} \right. \quad (81)$$

En appliquant ce schéma à  $f(t,v)=dv/dt$  selon l'équation (65), l'évolution de la vitesse de la goutte atomisée est évaluée au cours du temps.

#### 2.4.3.2 Equations de bilan moyennes

Les équations moyennes de bilan de masse (28), de masse de soluté (30), et d'enthalpie (33) sont des équations aux dérivées ordinaires d'ordre 1. L'enchaînement des étapes de la séquence de solidification peut engendrer des variations brusques des densités d'interfaces et des longueurs de diffusion, ce qui rend ces équations « raides ». Comme cela avait déjà été remarqué par Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup>, des schémas à un pas de temps comme ceux d'Euler ou Runge-Kutta ont parfois du mal à donner des résultats satisfaisants pour la résolution de ces équations. Nous avons choisi une méthode implicite à pas multiple rétrograde, aussi appelé schéma d'Euler retardé ou méthode de Gear, d'ordre 3. Cette méthode, plus adaptée aux problèmes dits raides, n'est pas construite à partir de techniques d'intégration numérique, mais directement à partir de polynômes d'interpolation passant par  $p$  points (ici  $p=3$ ). La méthode de Gear à 3 pas pour la résolution d'une équation  $y'(x)=f(x,y)$  avec un pas de discrétisation  $h$  s'écrit<sup>[75]</sup> :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_0 \text{ donné} \\ y_1 \text{ et } y_1 \text{ calculés par une méthode à un pas} \\ \frac{11}{6}y_{n+1} = 3y_n - \frac{3}{2}y_{n-1} + \frac{1}{3}y_{n-2} + hf\left(x_{n+1}; y_{n+1}\right) \end{array} \right. \quad (82)$$

Nous appliquons ce schéma aux fonctions  $y(t)=g^\alpha$ ,  $y(t)=\langle w^\alpha \rangle^\alpha$  et  $y(t)=T$ , selon les équations (28), (30) et (33), respectivement. Les racines des fonctions  $hf(x_{n+1}, y_{n+1}) - 11/6 y_{n+1} + 3 y_n - 3/2 y_{n-1} + 1/3 y_{n-2}$  sont évaluées numériquement avec la méthode itérative de la sécante, pour une précision relative de  $10^{-3}$ .

## 2.4.4. Approximations numériques

### 2.4.4.1 Fonction d'Ivantsov

La fonction d'Ivantsov, dont l'inverse  $Iv^{-1}$  apparaît dans l'équation (68) est calculée par l'approximation proposée par Kurz et Fisher<sup>[32]</sup> :

$$Iv(P) = \begin{cases} \left( a_0 + a_1P + a_2P^2 + a_3P^3 + a_4P^4 + a_5P^5 - \ln(P) \right) P e^P & \text{pour } 0 \leq P \leq 1 ; \\ \frac{b_0 + b_1P + b_2P^2 + b_3P^3 + P^4}{c_0 + c_1P + c_2P^2 + c_3P^3 + P^4} & \text{pour } P > 1 \end{cases} \quad (83a)$$

avec

$$\begin{cases} a_0 = -0.57721566 \\ a_1 = 0.99999193 \\ a_2 = -0.24991055 \\ a_3 = 0.05519968 \\ a_4 = -0.00976004 \\ a_5 = 0.00107857 \end{cases} ; \begin{cases} b_0 = 0.2677737343 \\ b_1 = 8.6347608925 \\ b_2 = 18.0590169730 \\ b_3 = 8.5733287401 \end{cases} ; \begin{cases} c_0 = 3.9584969228 \\ c_1 = 21.0996530827 \\ c_2 = 25.6329561486 \\ c_3 = 9.5733223454 \end{cases} \quad (83b)$$

Pour calculer la fonction inverse  $y=Iv^{-1}(x)$ , les racines de  $Iv(y)-x$  sont évaluées numériquement par la méthode de la sécante, avec une précision relative de  $10^{-3}$ .

### 2.4.4.2 Longueur de diffusion bornée

Dans le cas où la fraction de liquide dans une zone (m) tend vers 0, la longueur de diffusion  $l^{(m)}/s_m^{(m)}$  peut prendre une valeur excessivement faible, engendrer une croissance globulitique très rapide et entraîner des instabilités numériques. Nous appliquons une borne inférieure à la valeur des longueurs de diffusion  $l^{(m)}/s_m^{(m)}$  avec une valeur de  $\lambda_2/100$ .

## 2.4.5. Couplage TQ

L'interface TQ version 7.0 de ThermoCalc version S se présente sous forme d'une bibliothèque de fonctions Fortran<sup>[30,31,76]</sup>. Des objets C++ appelant les fonctions Fortran de l'interface TQ ont donc été développés. Les procédures de ces objets comportent : des routines d'initialisation, d'application de conditions et de retour des résultats de calculs ; des routines de calculs (calcul d'équilibre, simulation de Gulliver-Scheil, etc.) ; des routines de contrôle d'erreurs ; des routines d'écriture (tracé de diagramme de phases, etc.). Nous donnons ici quelques détails sur les méthodes et procédures présentant un intérêt particulier.

### 2.4.5.1 Segments

Dans l'interface TQ, un « segment » correspond à un environnement de travail. Nous pouvons ainsi définir plusieurs segments de calculs, comme nous pourrions ouvrir plusieurs espaces de travail ThermoCalc, puis basculer de l'un à l'autre. Cela permet de retrouver un calcul précédemment effectué dans les conditions où il avait été laissé.

Comme cela est souligné dans la section 2.3.3, des calculs d'équilibres métastables peuvent être nécessaires, en suspendant des phases normalement présentes dans un équilibre global. Plutôt que de suspendre sans cesse différentes phases dans différentes conditions, un segment de calcul est défini pour chaque équilibre à calculer. Ainsi, pour chaque équilibre binaire entre deux phases, un segment sera créé pour calculer les compositions aux interfaces. De plus, pour chaque phase, nous aurons besoin de calculer son enthalpie et ses dérivées partielles par rapport à la température et à la composition, dans différentes conditions potentiellement hors équilibre. Pour chaque phase, nous aurons donc un segment contenant uniquement cette phase. Dans les faits, nous pourrions considérer le liquide comme toujours présent sur un segment, car la suspension du liquide peut engendrer des erreurs de calcul avec certaines bases de données.

### 2.4.5.2 Tabulation de bases de données

Le passage d'un diagramme de phase linéaire à un couplage complet avec ThermoCalc ralentit conséquemment les simulations. Une simulation de solidification couplée avec ThermoCalc prend généralement entre quelques dizaines de minutes et quelques heures, alors que le même calcul avec un diagramme de phase linéarisé prend quelques minutes. Pour permettre de faire des approximations rapides des résultats d'une simulation, une méthode de tabulation a été mise en place. Pour évaluer les valeurs des compositions, une interpolation linéaire par morceaux en fonction de la température est établie entre les températures d'équilibres. Pour les enthalpies et dérivées partielles des enthalpies nous considérons une valeur globale de la capacité calorifique,  $c_p$ , et de chaleur latente de fusion,  $\Delta h_f^s$ , du système. Les détails de la méthode et l'influence du couplage avec ThermoCalc par rapport à la méthode de tabulation sont discutés en section 3.4.

### 2.4.5.3 Gestion d'erreurs lors de calculs d'équilibre

Il arrive qu'un calcul d'équilibre ThermoCalc ne se déroule pas correctement. Pour que cela n'impacte pas le calcul de microségrégation de manière critique, lorsqu'un calcul d'équilibre ThermoCalc n'aboutit pas, les valeurs approchées des compositions, enthalpies et dérivées partielles des enthalpies seront utilisées, selon la méthode invoquée ci-dessus et détaillée dans la section 3.4. L'appel à cette méthode est toutefois assez rare, puisque nous avons observé au maximum quelques appels (moins d'une dizaine) dans un calcul complet de microségrégation comprenant généralement plusieurs centaines de milliers d'appels.

### 2.4.6. Données d'entrée du modèle

La liste exhaustive des données nécessaires pour la simulation de la solidification d'une gouttelette sphérique est donnée dans le Tableau (4).

Tableau 4. Données d'entrée de la simulation

Paramètres	Symbole	Valeur
<b>Conditions initiales</b>		
Température initiale de la goutte	$T_0$	
Vitesse initiale de la goutte	$v_0$	
<b>Procédé</b>		
Taille de la goutte	$R$	
Température extérieure	$T_{ext}$	
Surfusions de germination des solides	$\Delta T_n^{S_i}$	
Propriétés physiques du gaz d'atomisation		
Masse volumique	$\rho_f$	
Diffusivité thermique	$\alpha_f$	
Viscosité cinématique en fonction de la température	$\mu_f(T)$	
Conductivité thermique en fonction de la température (dont les coefficients de Withaker)	$\kappa_f = B \cdot T^m$ $B ; m$	
<b>Alliage</b>		
Base de données ThermoCalc	-	<i>PBIN</i>
Éléments d'alliage et composition	$w_0$	
Masse volumique de la goutte (si cela n'est pas inclus dans la base de données)	$\rho$	
Coefficient de diffusion de soluté dans toutes les phases (si cela n'est pas accessible depuis la base de données)	$D_0^\alpha ; Q^\alpha$	
Coefficients de Gibbs-Thomson des interfaces solides/liquide	$\Gamma^{s/l}$	
Espacement secondaire de dendrite	$\lambda_2$	
Angles de contact des phases dans la structure eutectique	$\theta^\alpha ; \theta^\beta$	
<b>Simulation</b>		
Pas de temps	$\Delta t$	
Conditions de fin de calcul		
Temps maximal	$t_{max}$	
Température minimale	$T_{min}$	
Précision désirée sur le calcul des températures de germination de structures	$\epsilon_{T_N}$	
Critère de convergence relatif pour les résolutions numériques itératives	$\epsilon$	$10^{-3}$
Nombre maximal d'itérations pour les résolutions numériques itératives	$N$	100



# Chapitre 3

## Etude qualitative et

## Discussion des choix de modélisation

### 3.1. Simplification des notations

Dans un souci de clarté, les notations introduites dans la description théorique du modèle, Chapitre 2, seront simplifiées dans la présentation des résultats d'applications, Chapitre 3 et Chapitre 4, sur les figures et dans le texte.

Toutes les quantités présentées correspondant soit à des fractions volumiques soit à des quantités moyennées sur des phases ou des interfaces, les symboles de prise de moyenne seront supprimés. Les moyennes intrinsèques des compositions  $\langle w^{\alpha^{(m)}} \rangle_{\alpha^{(m)}}$  et des enthalpies  $\langle H^{\alpha^{(m)}} \rangle_{\alpha^{(m)}}$  seront respectivement simplifiées en  $w^{\alpha^{(m)}}$  et  $H^{\alpha^{(m)}}$ .

D'autre part, lorsque la mention de zone est absente, cela signifie que la totalité de la phase  $\alpha$  est considérée. Ainsi,  $g^\alpha$  désigne la fraction volumique de phase  $\alpha$  sur le volume total :

$$g^\alpha = \sum_{(m)} \left( g^{\alpha^{(m)}} \right) \quad (84)$$

De même, les compositions et enthalpies moyennes sur le volume complet d'une phase  $\alpha$  seront notées  $w^\alpha$  et  $H^\alpha$  et définies comme :

$$w^\alpha = \frac{\sum_{(m)} \left( g^{\alpha^{(m)}} \langle w^{\alpha^{(m)}} \rangle_{\alpha^{(m)}} \right)}{\sum_{(m)} \left( g^{\alpha^{(m)}} \right)} \quad (85)$$

$$H^\alpha = \frac{\sum_{(m)} \left( g^{\alpha^{(m)}} \langle H^{\alpha^{(m)}} \rangle_{\alpha^{(m)}} \right)}{\sum_{(m)} \left( g^{\alpha^{(m)}} \right)} \quad (86)$$

D'autre part, lorsque plusieurs graphes ont un axe commun à la même échelle et sont alignés, les labels et échelles ne seront présents que sur un seul de ces graphes. Et lorsque les graphes ont une légende commune, elle n'est présente que sur un des graphes.

De plus, les compositions ou enthalpies d'une phase, ou d'une portion de phase, ne sont tracés que lorsque la fraction de phase, ou partie de phase, est supérieure à  $10^{-10}$ . Ceci permet d'éviter de tracer des valeurs dans des phases dont la quantité est négligeable, qui peuvent numériquement avoir des variations très importantes mais non significatives.

### 3.2. Simulation illustrative

Nous détaillons ici le déroulement d'un calcul de microségrégation. Ce calcul servira de simulation de référence au cours de ce chapitre. La simulation est celle de la solidification d'une particule sphérique de  $100 \mu m$  de rayon, de composition nominale Ni-50%pds Al, refroidie sous Argon. La base de données binaire ThermoCalc PBIN est utilisée. Les valeurs des coefficients de diffusion dans les différentes phases solides et liquides ne sont pas connues, des ordres de grandeurs sont alors utilisés :  $10^{-9} m^2 s^{-1}$  pour le liquide et  $10^{-12} m^2 s^{-1}$  pour les phases solides. Ces coefficients sont pris constants avec la température (l'énergie d'activation  $Q^\alpha$  est nulle, équation (79)) et la diffusion à basse température sera donc surestimée. Afin d'éviter des flux de diffusion trop important à l'état solide, la diffusion est supposée nulle une fois la particule complètement solidifiée, et la simulation se résume alors au refroidissement d'une bille de solide. Les coefficients de Gibbs-Thomson des interfaces solide/liquide sont pris égaux à  $10^{-8} K m$ . Les surfusions de germination des structures solides sont supposées nulles. L'ensemble des paramètres d'entrée de la simulation est listé dans les Tableaux (5) et (6).

Tableau 5. Paramètres utilisés pour les conditions aux limites d'atomisation.

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Gaz d'atomisation	-	Argon	-
Température extérieure	$T_{ext}$	293	K
Vitesse initiale de la goutte	$v_0$	0	$m s^{-1}$
Masse volumique de la particule	$\rho$	$\rho_{Al} w_0 + \rho_{Ni} (1-w_0)$	$kg m^{-3}$
Masse volumique de l'Aluminium <sup>[51]</sup>	$\rho_{Al}$	2700	$kg m^{-3}$
Masse volumique du Nickel <sup>[51]</sup>	$\rho_{Ni}$	8909	$kg m^{-3}$
Masse volumique de l'Argon <sup>[66]</sup>	$\rho_f$	$539,23 T^{-1,0205}$	$kg m^{-3}$
Viscosité cinématique de l'Argon <sup>[66]</sup>	$\mu_f$	$2,38.10^{-7} T^{0,7913}$	Pa s
Conductivité thermique de l'Argon <sup>[66]</sup>	$\kappa_f$	$1,86.10^{-4} T^{0,7915}$	$W m^{-2} K^{-1}$
Nombre de Prandtl <sup>[66]</sup>	$r$	0,713	-
Coefficients de la relation de Whitaker <sup>[66]</sup>	$B$	$1,86.10^{-4}$	-
	$m$	0,7915	-

Tableau 6. Paramètres d'entrée de la simulation de référence.

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Base de données thermodynamiques ThermoCalc	-	PBIN	-
Composition nominale	$w_0$	50	% pds Al
Rayon de la gouttelette	$R$	100	$\mu\text{m}$
Coefficient de diffusion des phases solides	$D^s$	$10^{-12}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Coefficient de diffusion de la phase liquide	$D^l$	$10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Coefficient de Gibbs-Thomson des phases solides	$\Gamma^s$	$10^{-8}$	$\text{K m}$
Surfusion de germination des structures solides	$\Delta T_n^s$	0	$\text{K}$
Angle de contact de la structure eutectique ( $\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Liquide}$ )	$\theta^\alpha$	60	$^\circ$
Angle de contact de la structure eutectique ( $\text{Al}/\text{Liquide}$ )	$\theta^\beta$	60	$^\circ$

D'après le diagramme de phase présenté Figure (31), avec une composition nominale de 50 % massique d'aluminium, la séquence de transformation attendue est la suivante : la solidification d'une structure solide dendritique  $s_1 = \text{AlNi}$ , la formation d'une structure solide péritectique  $s_2 = \text{Al}_3\text{Ni}_2$ , une deuxième réaction péritectique formant  $s_3 = \text{Al}_3\text{Ni}$ , puis le développement final de la structure eutectique  $s_4 = (\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al})$ .

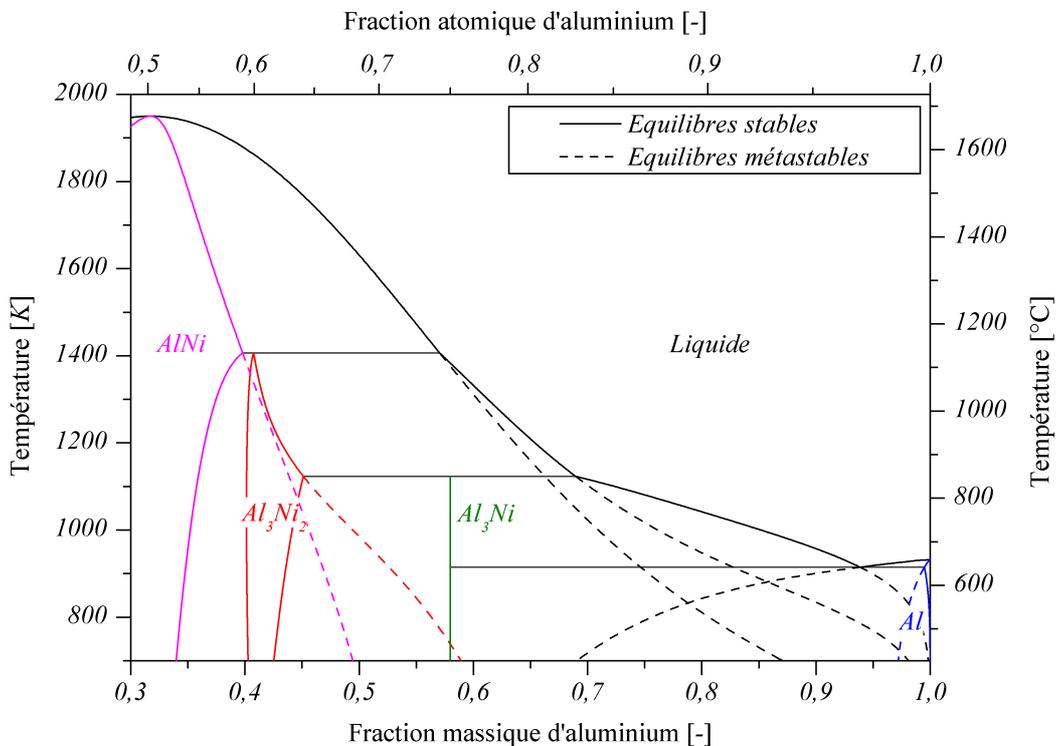


Figure 31. Diagramme de phase Al-Ni et extensions métastables des compositions d'équilibre solide/liquide (calculé avec la base de données PBIN de ThermoCalc<sup>[30,31]</sup>).

La température de la particule et les conditions d'échange de chaleur aux limites calculées sont illustrées Figure (32). Les différentes étapes de la solidification apparaissent, entre les instants de germination des différentes phases solides  $s_i$  ( $T=T_n^{s_i}$  ici égal à  $T_{eq}^{s_i}$ ).

La courbe de température est présentée Figure (32a). La vitesse de refroidissement initiale évaluée est voisine de  $4600 \text{ K s}^{-1}$ . L'espacement secondaire de dendrite,  $\lambda_2$ , alors calculé est de  $3 \mu\text{m}$ , d'après l'équation (80).

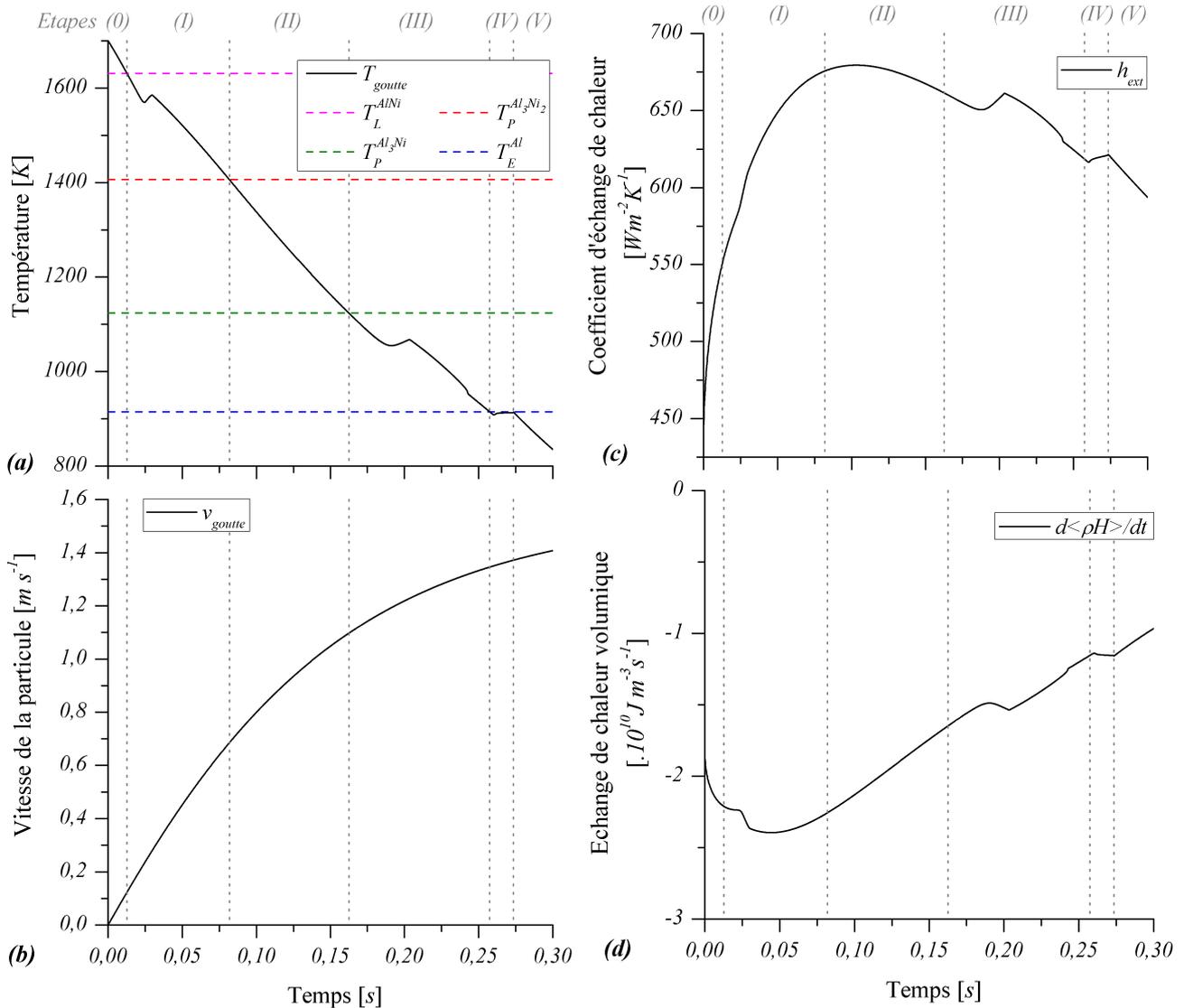


Figure 32. Echange de chaleur avec l'extérieur.

Evolutions temporelles (a) de la température et (b) de la vitesse de chute de la goutte atomisée, (c) du coefficient d'échange de chaleur convectif  $h_{ext}$  et (d) de l'échange de chaleur  $d\langle\rho H\rangle/dt$  (équation (33)).

L'étape (0), correspond à  $T > T_L^{AlNi}$ . Jusqu'à la température de liquidus de l'alliage, le système composé exclusivement de liquide est refroidi. Puis l'étape (I),  $T_L^{AlNi} < T < T_P^{Al_3Ni_2}$ , pendant laquelle une recalescence, c'est-à-dire une montée en température du système, suggère la croissance de phase primaire AlNi avec une libération de chaleur latente. Au cours de l'étape (II),  $T_P^{Al_3Ni_2} < T < T_P^{Al_3Ni}$ , aucune recalescence due à la croissance du solide péritectique  $Al_3Ni_2$  n'est visible. Nous verrons par la suite que le solide  $Al_3Ni_2$  germe mais croît trop lentement pour engendrer une recalescence. Pendant l'étape (III),  $T_P^{Al_3Ni} < T < T_E^{Al}$ , une recalescence est observée, ainsi qu'un changement de régime de refroidissement à environ 0,243 s. En dessous de la température eutectique  $T_E^{Al}$ , lors de l'étape (IV), une recalescence apparente et un plateau caractéristique de cette réaction sont prédits. A la fin de ce plateau eutectique, lors de l'étape finale (V), la particule, qui est supposée alors complètement solidifiée, est refroidie.

Le terme d'échange de chaleur, dérivée temporelle de l'enthalpie volumique  $\langle \rho H \rangle$  du système, équation (33), est tracée Figure (32d). Cette variation est due à l'échange convectif avec l'extérieur du domaine, équation (33b), avec un coefficient d'échange de chaleur  $h_{ext}$  dont l'évolution temporelle est tracée Figure (32c). Ce coefficient est calculé par l'équation (66) à partir de la vitesse de la particule, tracée Figure (32b), évaluée d'après l'équation (65). L'allure des courbes d'échange de chaleur  $d\langle \rho H \rangle / dt$  et de coefficient d'échange de chaleur  $h_{ext}$  montrent clairement une dépendance à la température.

Les enthalpies des phases dans les différentes zones sont tracées en fonction de la température Figure (33). Les pentes de ces courbes ne sont pas exactement les capacités calorifiques des phases (dérivées partielles par rapport à la température) car les compositions des phases changent au cours de la solidification.

Les enthalpies des liquides sont tracées sur la Figure (33a). Elles varient de manière assez différente au cours de la simulation, en fonction de l'étape de solidification. Au tout début de la simulation, pendant l'étape (0), un liquide de composition constante est refroidi. La variation de l'enthalpie de l'<sup>(0)</sup> correspond alors à la capacité calorifique du liquide. A partir de l'étape (I), plusieurs tendances sont apparentes, une pour chaque liquide, avec des pentes relativement différentes. Pendant la solidification, l'enthalpie du liquide extradendritique,  $H^{l^{(0)}}$ , suit d'abord la même courbe que l'enthalpie du liquide l<sup>(1)</sup>,  $H^{l^{(1)}}$ , puis celle de l<sup>(3)</sup>,  $H^{l^{(3)}}$ , pendant l'étape (III).

Nous verrons plus tard dans cette section que les pentes apparentes des différentes courbes d'enthalpies des liquides sont dues aux variations de composition moyennes de ces liquides. Ceci permet d'avoir une première idée de l'influence de la variation de composition sur la capacité calorifique apparente de la phase liquide.

Les enthalpies des phases solides sont également tracées, Figure (33b). Les courbes semblent suivre une pente quasi constante, chacune supposée assez proche de la capacité calorifique de la phase solide.

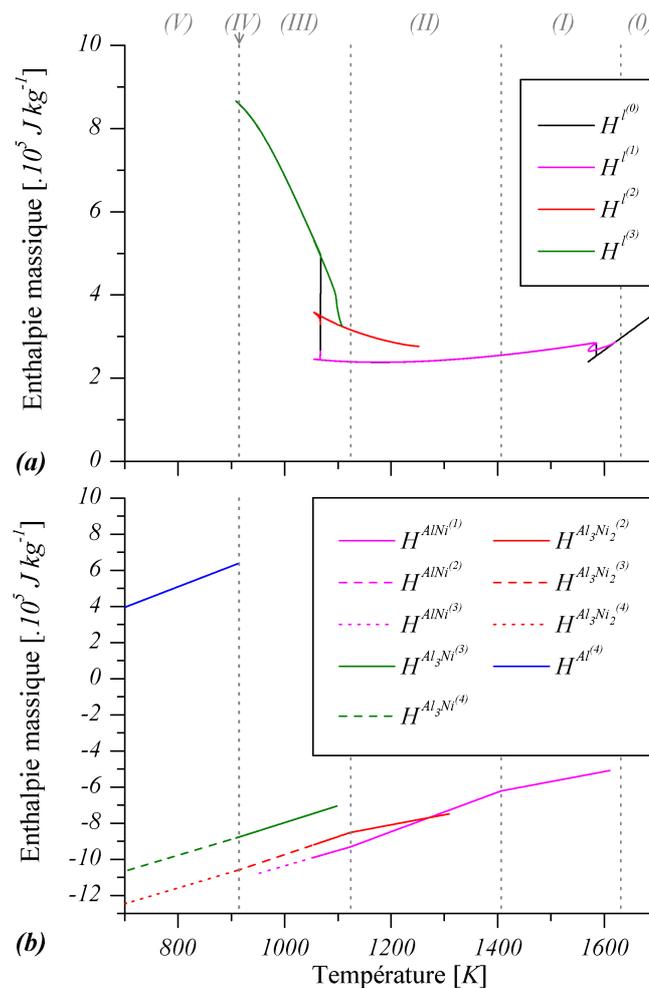


Figure 33. Variation en fonction de la température des enthalpies moyennes au cours de la simulation (a) des différentes zones liquides, (b) des phases solides.

La référence  $H^\alpha=0$  est celle définie dans la base de données PBIN de ThermoCalc.

Afin d'évaluer plus précisément l'influence des différentes dérivées partielles des enthalpies (par rapport à la température et à la composition) dans l'équation de bilan (33a), l'évolution des termes  $(\rho^\alpha \cdot g^\alpha \cdot \partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T \cdot \partial T / \partial t)$  et  $(\rho^\alpha \cdot g^\alpha \cdot \partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha \cdot \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha / \partial t)$  est tracée Figure (34a) et (b), respectivement. Les termes de dérivées partielles des enthalpies par rapport à la composition sont nuls pour les phases solides (qui ne sont par conséquent pas tracés). Cela est probablement dû aux limites propres de la base de données ThermoCalc utilisée, PBIN, où ces propriétés ne sont pas renseignées. Pour les liquides, en revanche, ces termes peuvent être évalués.

Les termes en  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T$ , Figure (34a) et ceux en  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha$ , Figure (34b) ont une amplitude du même ordre de grandeur ( $10^7 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), il serait donc abusif d'en négliger un devant l'autre. Cela justifie le choix de prendre en compte les variations d'enthalpies des phases avec la composition, qui sont négligées dans la plupart des modèles de microségrégation.

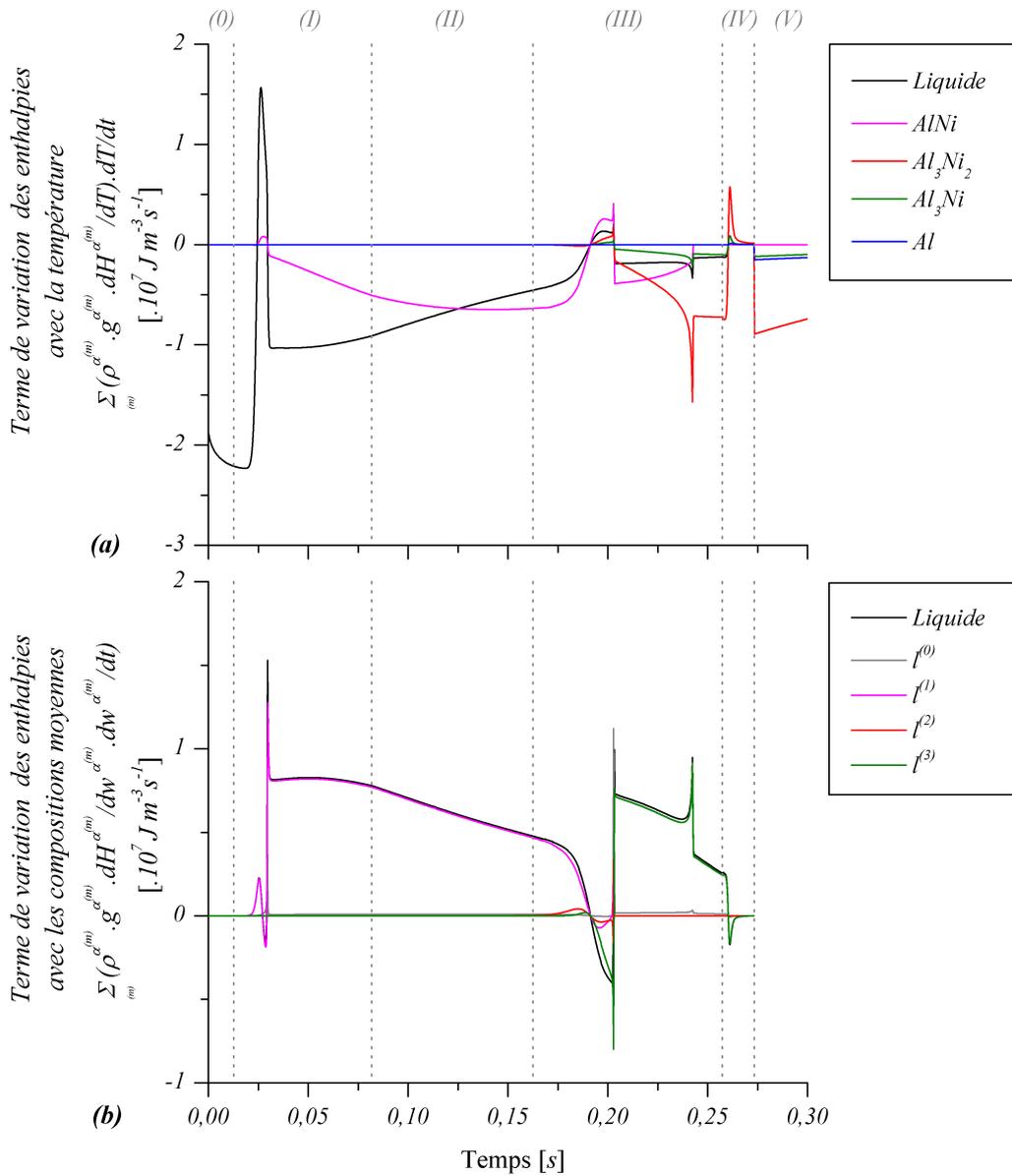


Figure 34. Termes de variation d'enthalpie par rapport au temps dans l'équation de bilan de chaleur (33). Amplitude des termes (a)  $(\rho^\alpha \cdot g^\alpha \cdot \partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T \cdot \partial T / \partial t)$  pour les différentes phases et (b)  $(\rho^\alpha \cdot g^\alpha \cdot \partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha \cdot \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha / \partial t)$  pour les différents liquides (ces termes étant nuls pour les solides).

Les résultats détaillés du calcul sont donnés Figure (35). Dans la colonne de gauche est tracée l'évolution temporelle du système en terme de température Figure (35a), de fraction volumique des phases Figure (35b) et de composition moyenne des phases Figure (35c). Ces compositions sont reportées sur le diagramme de phase Figure (35d).

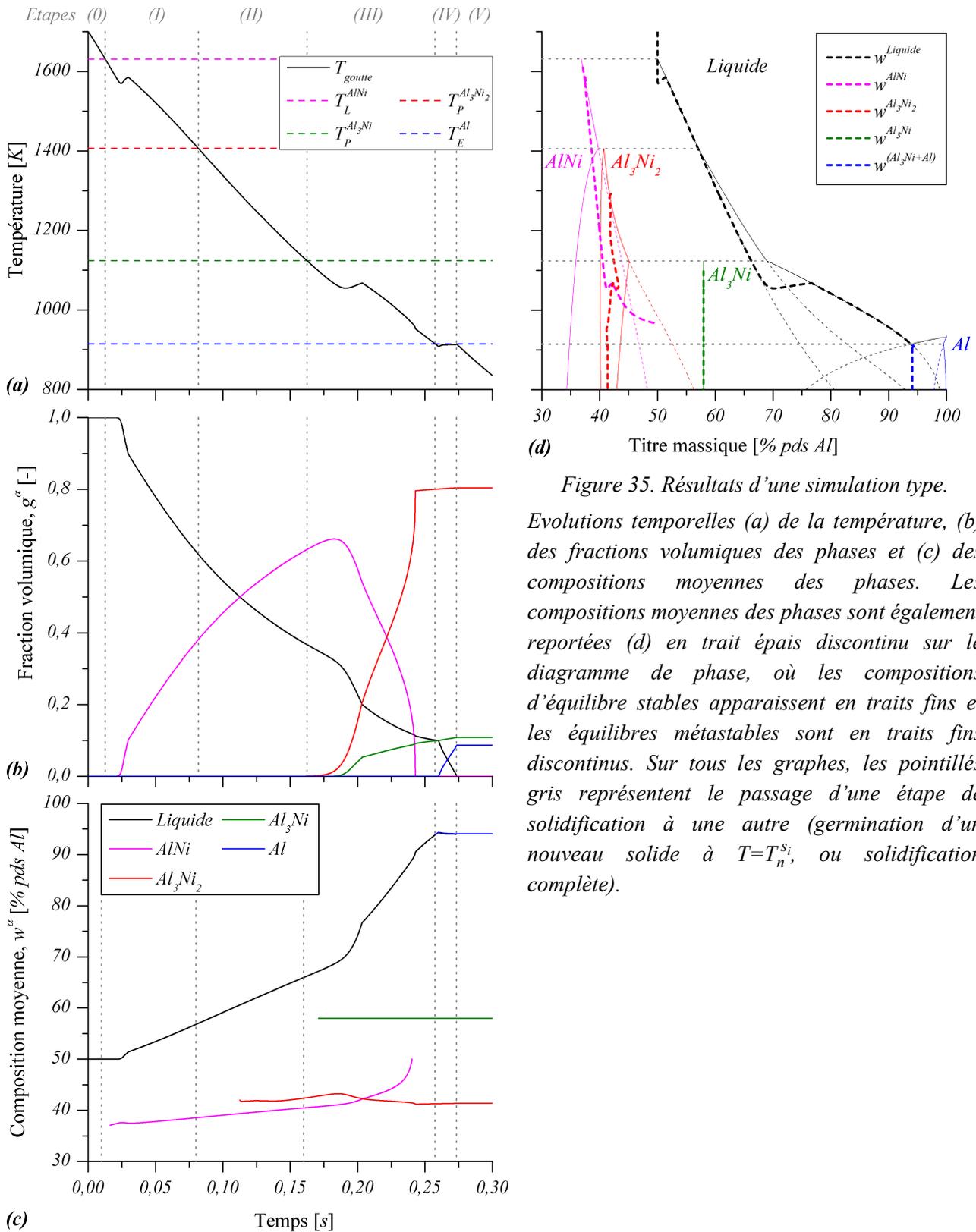


Figure 35. Résultats d'une simulation type. Evolutions temporelles (a) de la température, (b) des fractions volumiques des phases et (c) des compositions moyennes des phases. Les compositions moyennes des phases sont également reportées (d) en trait épais discontinu sur le diagramme de phase, où les compositions d'équilibre stables apparaissent en traits fins discontinus. Sur tous les graphes, les pointillés gris représentent le passage d'une étape de solidification à une autre (germination d'un nouveau solide à  $T=T_n^{Si}$ , ou solidification complète).

Durant l'étape (0), le système composé exclusivement de liquide Figure (35b) à la composition nominale Figure (35c) et (d) est refroidi jusqu'à la température de liquidus de l'alliage,  $T_L^{AlNi}$ . Pendant l'étape (I), laquelle la formation de phase primaire AlNi s'accompagne d'une recalescence. Au cours de l'étape (II), le solide péritectique  $Al_3Ni_2$  se forme en très faible quantité ( $g^{Al_3Ni_2}$ , Figure (35b)), comme cela apparaît sur le grossissement de la Figure (36), d'où l'absence de recalescence apparente, Figure (35a). Pendant l'étape (III), la croissance du solide  $Al_3Ni_2$  augmente peu avant l'apparition du second solide péritectique  $Al_3Ni$ , Figure (35b). La première transformation péritectique  $AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$  est complète et tout le solide primaire est transformé ; le développement du solide péritectique  $Al_3Ni$  a lieu simultanément à celui du solide péritectique  $Al_3Ni_2$ . Sur la courbe de température Figure (35a), le changement de régime de refroidissement observé (à 0,243 s), illustré sur le grossissement de la Figure (37), correspond à l'instant où tout le solide AlNi est transformé en  $Al_3Ni_2$  (l'enthalpie de réaction  $AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$  n'entre alors plus en jeu). En dessous de la température eutectique  $T_E^{Al}$ , lors de l'étape (IV), la phase Al apparaît du fait de la formation de la structure eutectique (Al+ $Al_3Ni$ ). L'étape finale (V) débute lorsque la particule est complètement solidifiée.

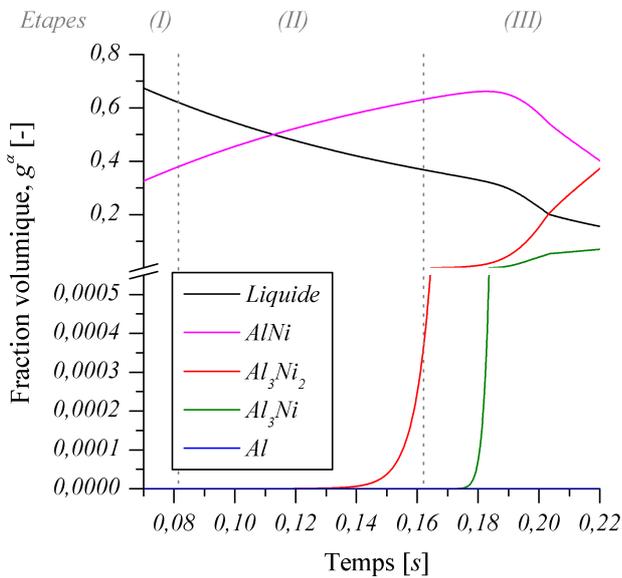


Figure 36. Faible croissance du solide  $Al_3Ni_2$  dès sa germination, lors de l'étape (II).

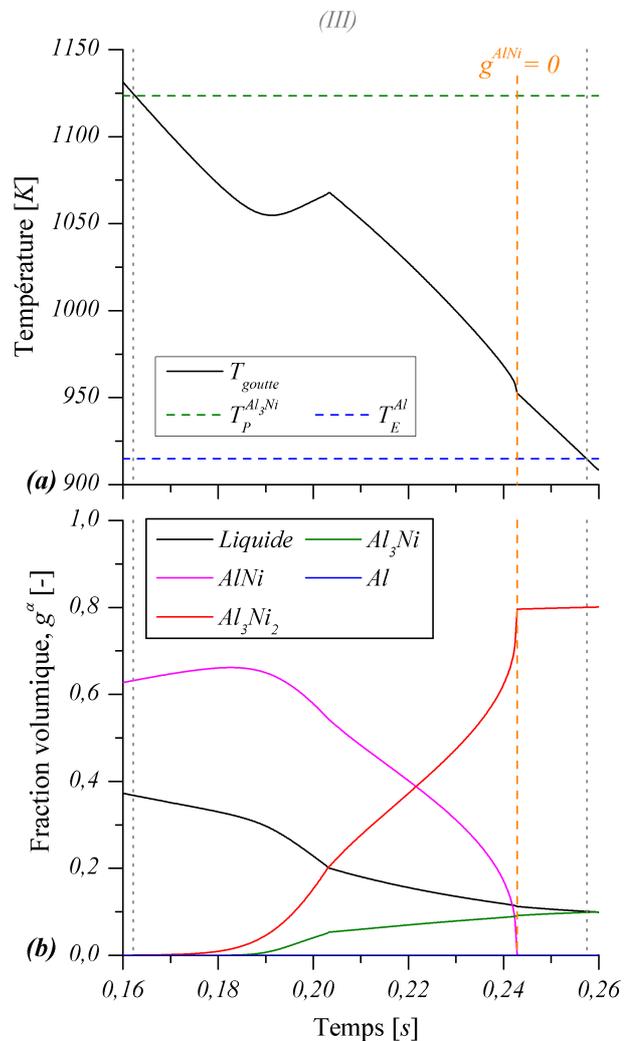


Figure 37. Changement de régime de refroidissement lors de l'étape (III) lorsque la phase AlNi disparaît. (a) Courbe de température, (b) fractions de phases.

Le nombre de Fourier  $Fo^s$  est un nombre sans dimension permettant d'estimer l'importance de la diffusion dans le solide, son expression est  $4(D^s t_f)/\lambda_2^2$  (équation (6)). Pour rappel, un nombre de Fourier nul correspond à une diffusion nulle dans le solide et la simulation se rapproche alors du modèle de Gulliver-Scheil. D'autre part, pour des nombres de Fourier élevés, la diffusion à l'état solide devient importante et la simulation approche une loi des leviers, avec diffusion infinie dans le solide (en général, on considère qu'au-delà de  $Fo^s=1$ , la diffusion dans le solide est très importante). Pour la simulation de référence présentée, le nombre de Fourier est  $Fo_{réf.}^s = 0,116$ . La diffusion dans les phases solide joue donc un rôle important ( $Fo$  du même ordre que 1) et la prise en compte des phénomènes de diffusion à l'état solide est alors justifiée.

Les coefficients de diffusion dans tous les solides étant égaux, une importante différence d'activité entre les deux réactions péritectiques est notable. Cela s'explique par la forme du diagramme de phase.

En effet, à une température donnée, l'intervalle de composition d'équilibre du solide  $Al_3Ni_2$ , c'est-à-dire  $w_{Al_3Ni_2/liquide} - w_{Al_3Ni_2/AlNi}$ , est assez important. Les compositions à l'interface avec  $AlNi$  d'une part et le liquide d'autre part sont suffisamment différentes pour engendrer un important gradient de composition au sein de la phase péritectique  $Al_3Ni_2$ . Ainsi la réaction péritectique  $l + AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$ , pilotée en grande partie par la diffusion dans la phase  $Al_3Ni_2$ , est complète.

A l'inverse, la seconde phase péritectique  $Al_3Ni$  a une composition stœchiométrique, d'où  $w_{Al_3Ni/liquide} = w_{Al_3Ni/Al_3Ni_2}$ . Les gradients de composition à l'intérieur de cette phase sont alors nuls et la transformation péritectique n'a lieu qu'à cause du gradient de composition dans  $Al_3Ni_2$  à l'interface avec  $Al_3Ni$ . Nous reviendrons sur le comportement de cette seconde réaction péritectique un peu plus tard dans cette partie.

Cette observation de l'activité relative des transformations péritectiques rejoint l'analyse proposée par St John et Hogan<sup>[40,41]</sup> sur la classification des réactions péritectiques en fonction de la forme du domaine de stabilité de la phase péritectique sur le diagramme de phase (voir Figure (9), section 1.2.2).

D'autre part, des surfusions apparaissent avant toutes les différentes réactions de solidification. Alors que les structures solides sont autorisées à germer et croître dès que la température d'équilibre est atteinte, la cinétique de refroidissement du système, assez rapide, engendre une descente de la température importante en dessous de la température d'équilibre avant que la libération de chaleur due à la croissance des solides n'influence la température du système. Ces surfusions apparentes sont des surfusions de croissance, car elles sont dues aux cinétiques de croissance des structures solides, alors que les surfusions de germination  $\Delta T_n^{Si}$  sont imposées nulles.

Les cinétiques de croissance sont illustrées Figure (38). L'évolution des rayons des différentes zones est tracée Figure (38a). Ces rayons sont calculés par intégration des vitesses de croissances tracées Figure (38b) qui sont issues des lois de cinétiques de croissance des structures dendritique (68), péritectiques (69) et eutectique (73). Les fractions des différentes zones sont tracées Figure (38c).

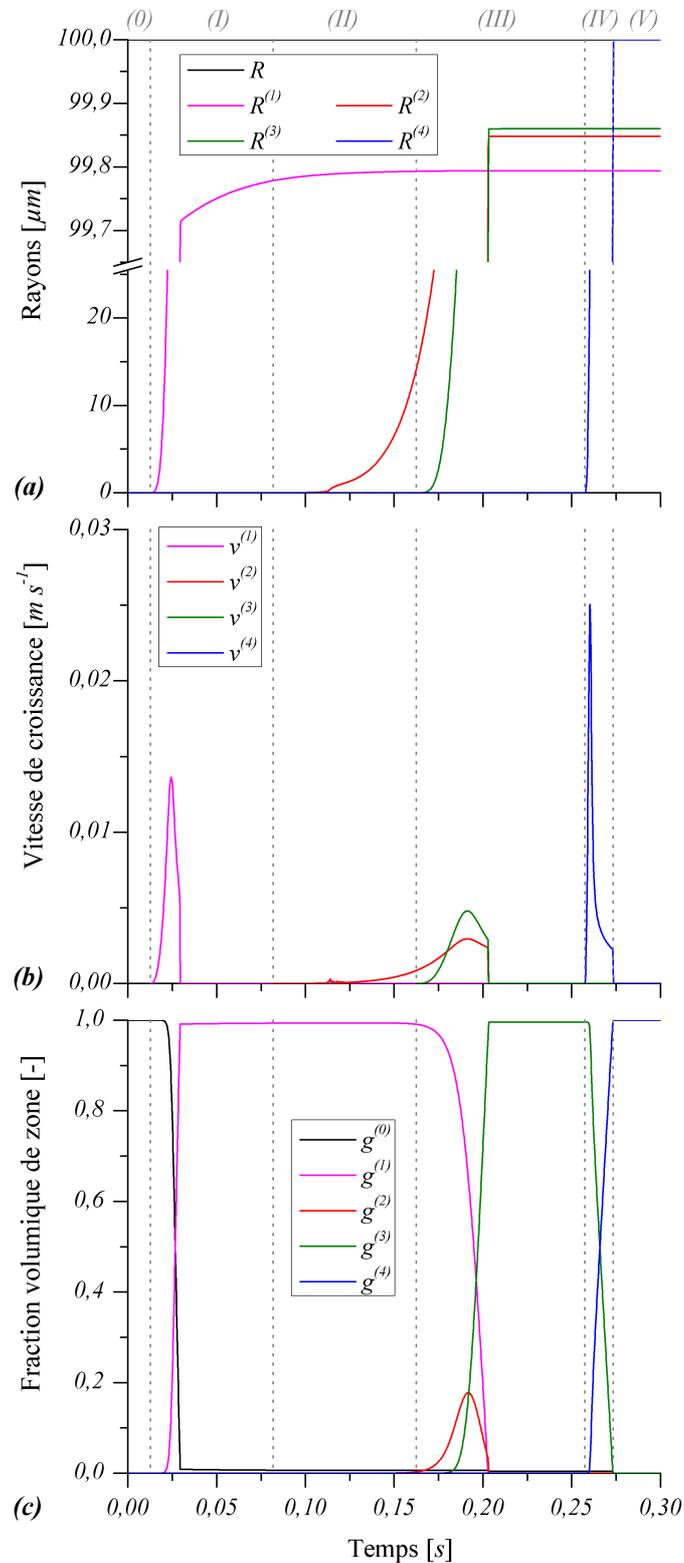


Figure 38. Croissances des structures solides. Evolutions temporelles (a) des rayons des différentes zones, (b) des vitesses de croissance des structures et (c) des fractions de zones correspondantes.

Les portions de phases dans les différentes zones sont détaillées Figure (39).

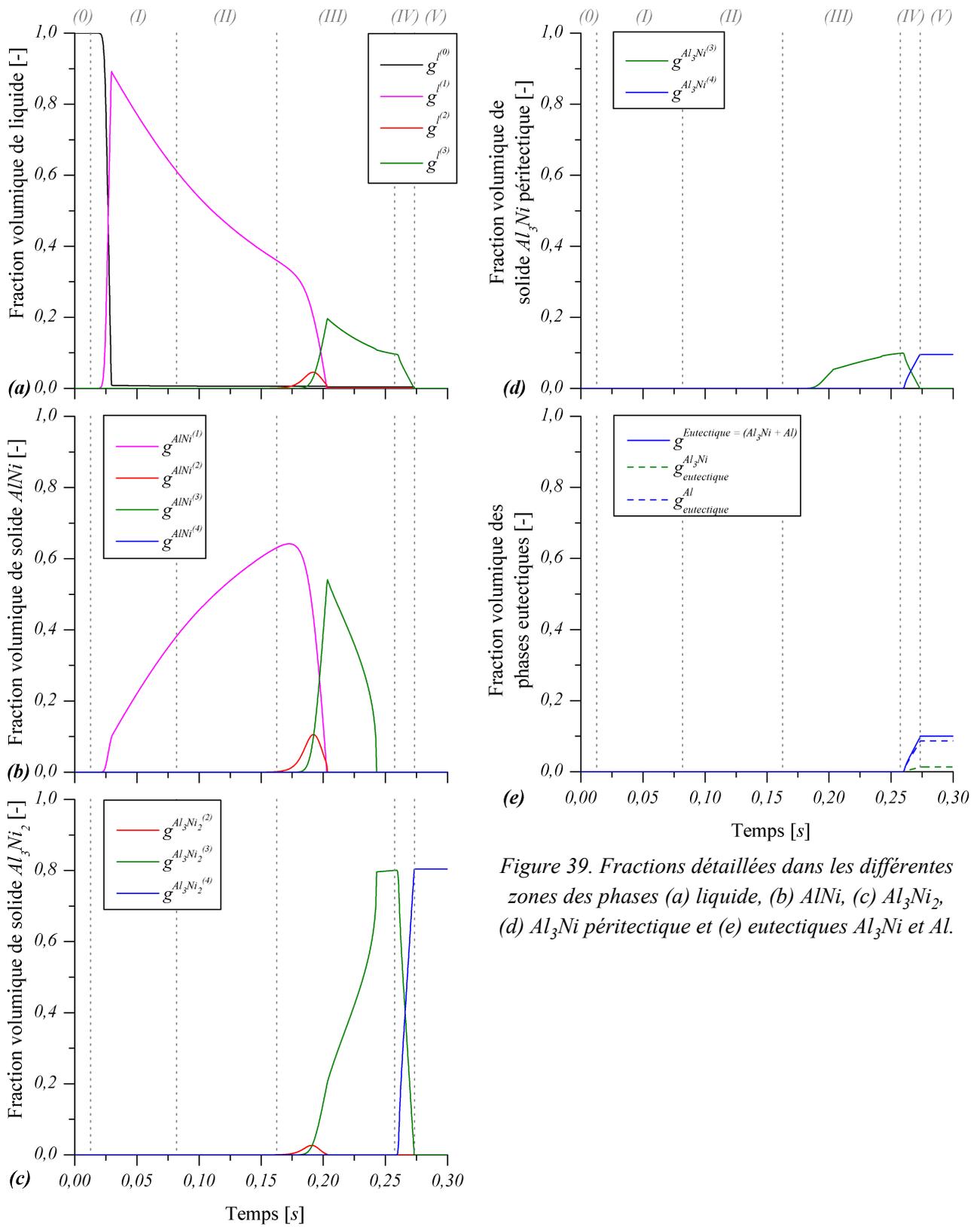


Figure 39. Fractions détaillées dans les différentes zones des phases (a) liquide, (b) AlNi, (c)  $Al_3Ni_2$ , (d)  $Al_3Ni$  péritectique et (e) eutectiques  $Al_3Ni$  et Al.

Afin d'interpréter ces différentes cinétiques de croissance, les compositions moyennes des différentes zones liquides sont tracées Figure (40). Ces compositions moyennes sont mise en regard des compositions d'équilibre des interfaces pendant les étapes de croissance dendritique et péritectiques, Figure (40b) et (c), respectivement.

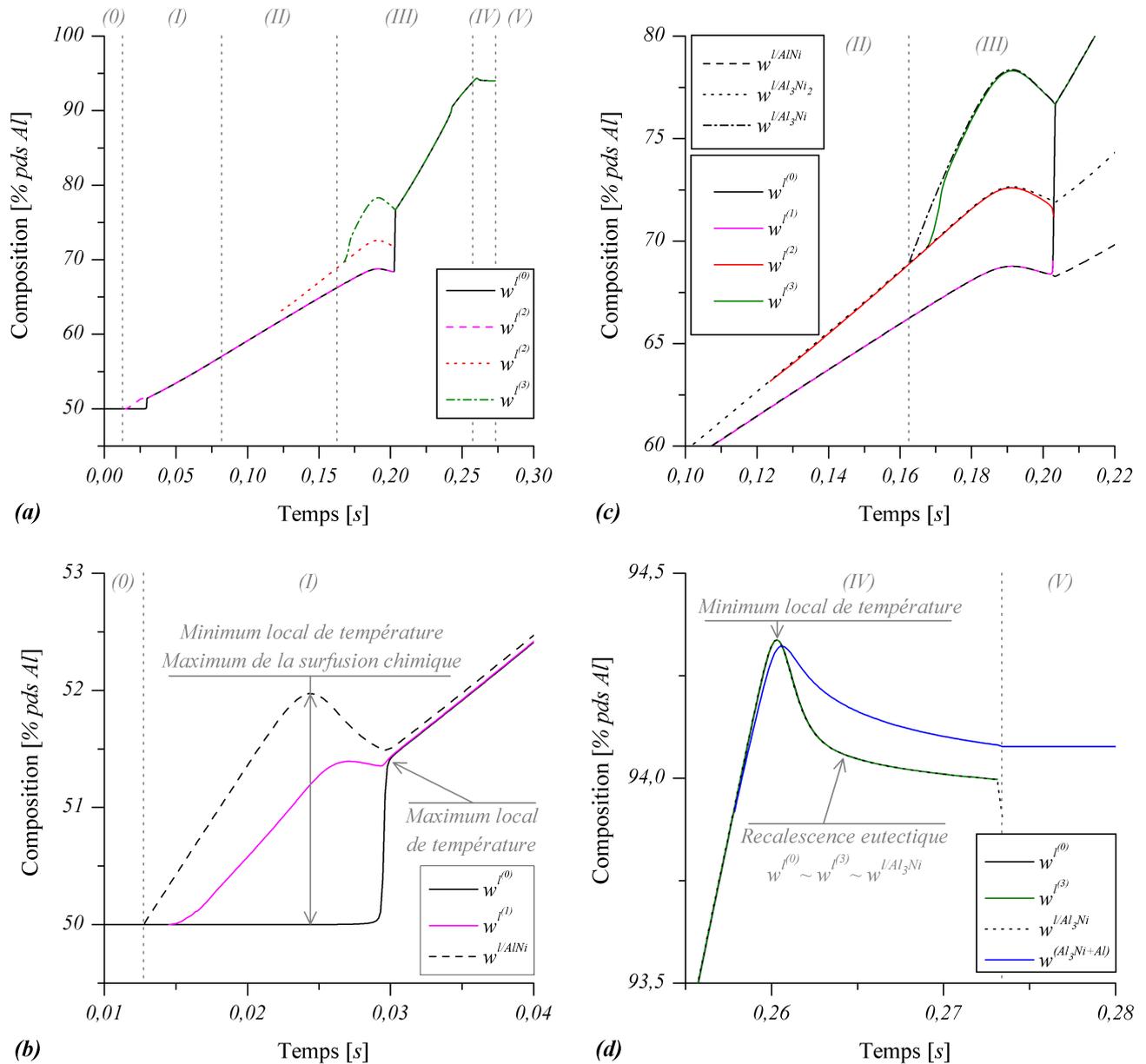


Figure 40. Compositions moyennes des phases et interfaces dans les différentes zones.

Evolution des compositions moyennes (a) des différentes zones liquides. Compositions en regard des compositions d'interfaces pendant la croissance (b) d'AlNi dendritique, (c) d' $Al_3Ni_2$  et d' $Al_3Ni$  péritectiques et (d) de la structure eutectique ( $Al_3Ni+Al$ ).

Les compositions des zones liquides au cours de la croissance dendritique primaire sont tracées Figure (40b). La zone dendritique (1) croît avec un liquide  $l^{(1)}$  qui a une composition plus élevée que celle du liquide extradendritique  $l^{(0)}$  mais inférieure à la composition d'équilibre de l'interface  $l/AlNi$ .

La vitesse de croissance de la zone (1) varie comme la sursaturation, elle-même proportionnelle à  $w^{l/AlNi} - w^{l^{(0)}}$ , équation (68b). Dans un premier temps, la descente en température du système provoque l'augmentation de ce terme ( $w^{l/AlNi}$  augmente et  $w^{l^{(0)}}$  stagne, Figure (40b)), et la croissance de la zone (1). La formation de solide  $AlNi$  (moins riche en  $Al$  que le liquide) provoque l'enrichissement en soluté du liquide  $l^{(1)}$ . Ce soluté est ensuite rejeté dans le liquide  $l^{(0)}$ . Tant qu'il reste suffisamment de liquide extradendritique  $l^{(0)}$ , l'enrichissement dû à la croissance du solide influence très peu la composition de  $l^{(0)}$ , mais lorsque ce dernier est en plus faible quantité, il s'enrichit brutalement en soluté Figure (40b). Dans le même temps, la formation du solide  $AlNi$  engendre une recalescence, Figure (35a), et la composition d'équilibre de l'interface  $l/AlNi$  diminue, Figure (40b). Ainsi, le minimum local de température avant la recalescence, Figure (35a) correspond au maximum de la sursaturation chimique et au maximum de la vitesse de croissance, Figure (38b). Lorsque la composition moyenne de  $l^{(0)}$  (qui s'enrichit en soluté) tend vers celle de l'équilibre  $l/AlNi$  (qui diminue comme la température augmente), le terme de sursaturation au devant des pointes de dendrites, équation (68b), tend vers une valeur nulle. La zone (1) s'arrête alors quasiment de croître comme le montre la Figure (38a) (dans les faits, elle continue de croître mais avec une vitesse bien moindre).

Sur les courbes de fractions de phases, Figures (35b) et (39b), une différence du taux de croissance du solide  $AlNi^{(1)}$  pendant et après la croissance rapide de la zone (1) peut être distinguée.

Les zones (2) puis (3) se développent quasi-simultanément (étape (III), Figure (38a)). Les compositions d'équilibre  $w^{l/AlNi}$  et  $w^{l/Al_3Ni_2}$  restent assez proches, Figure (40c), de par la forme du diagramme de phase. Ainsi la sursaturation péritectique  $(w^{l/Al_3Ni_2} - w^{l/AlNi}) / (w^{l/Al_3Ni_2} - w^{Al_3Ni_2/l})$  qui pilote la croissance de la structure  $Al_3Ni_2$  (équation (69c) avec  $\alpha = s_1 = AlNi$  et  $\beta = s_2 = Al_3Ni_2$ ) est relativement faible, et la croissance de la zone (2) est assez lente. En ce qui concerne la croissance de la zone (3), l'écart entre les compositions d'équilibre des liquides  $w^{l/Al_3Ni_2}$  et  $w^{l/Al_3Ni}$  s'accroît plus rapidement que pour la première réaction péritectique. La sursaturation péritectique  $(w^{l/Al_3Ni} - w^{l/Al_3Ni_2}) / (w^{l/Al_3Ni} - w^{Al_3Ni/l})$  est alors plus importante, d'autant que l'écart entre compositions  $w^{l/Al_3Ni}$  et  $w^{Al_3Ni/l}$  (terme au dénominateur de la sursaturation) est plus faible que pour la première réaction péritectique. Ainsi, Figure (38b), la cinétique de croissance est plus rapide.

Lors des croissances des zones (2) puis (3), les compositions des liquides interdendritiques, Figure (40c) et (d), sont très proches des compositions d'équilibre des interfaces liquide/solide. La composition du liquide extradendritique  $l^{(0)}$  est alors très proche de celle du liquide dans la zone d'indice supérieur avec laquelle il est directement en contact.

Lorsque la zone (2) dépasse les limites de la zone (1),  $R^{(2)} \geq R^{(1)}$ , Figure (38a),  $l^{(2)}$  est en contact avec le liquide  $l^{(0)}$ , et la croissance de la zone (2) est pilotée par une cinétique de croissance dendritique de  $Al_3Ni_2$  dans  $l^{(0)}$ . La différence de composition  $w^{l/Al_3Ni_2} - w^{l^{(0)}}$  entraîne une sursaturation qui engendre le développement de la zone (2) au-delà des limites de la zone (1),  $R^{(2)} \geq R^{(1)}$  sur la Figure (38a). Dans le même temps, la zone (3) croît avec une cinétique de croissance péritectique tant que  $R^{(3)} < R^{(2)}$ .

Comme c'est le cas pour la zone (1), la croissance des zones pâteuses (2) et (3) s'arrête lorsque le liquide  $l^{(0)}$  s'est suffisamment enrichi en soluté pour annuler la sursaturation au devant des dendrites de  $Al_3Ni_2$ , puis  $Al_3Ni$ . La croissance des zones péritectiques provoque une recalescence, notable par la décroissance des compositions d'équilibre des interfaces liquide/solide, Figure (40c). Lorsque  $R^{(3)} \geq R^{(2)}$ , la zone (3) croît selon une cinétique dendritique, et, comme pour la première réaction péritectique, elle s'arrête de croître lorsque la composition de  $l^{(0)}$  rejoint celle de l'équilibre  $l/Al_3Ni$ .

Au cours de cette étape, non seulement nous n'observons pas de transformation de solide  $Al_3Ni_2$  en  $Al_3Ni$ , mais la fraction de solide  $Al_3Ni_2^{(3)}$  continue d'augmenter, même lorsque celui-ci n'est plus en contact avec le liquide et lorsque le solide  $AlNi$  a intégralement disparu, Figure (39b) et (c). Ce solide  $Al_3Ni_2^{(3)}$  se développe donc au détriment du solide  $Al_3Ni^{(3)}$  qui se forme dans le liquide. Ce comportement s'explique en exprimant la vitesse de l'interface entre les deux phases péritectiques dans la zone (3),  $Al_3Ni_2^{(3)}/Al_3Ni^{(3)}$ , par le bilan de masse de soluté à l'interface (31) avec  $Al_3Ni_2^{(3)}=s_2^{(3)}$  et  $Al_3Ni^{(3)}=s_3^{(3)}$  :

$$\left( w^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}} - w^{s_3^{(3)}/s_2^{(3)}} \right) v^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}} + \frac{D^{s_2}}{l^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}}} \left( w^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}} - \langle w^{s_2^{(3)}} \rangle_{s_2^{(3)}} \right) + \frac{D^{s_3}}{l^{s_3^{(3)}/s_2^{(3)}}} \left( w^{s_3^{(3)}/s_2^{(3)}} - \langle w^{s_3^{(3)}} \rangle_{s_3^{(3)}} \right) = 0 \quad (87)$$

Le gradient de composition étant nul dans le solide  $s_3$ ,  $Al_3Ni$ , le troisième terme du membre de gauche s'annule. Le coefficient devant la vitesse de l'interface  $v^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}} = v^{Al_3Ni_2^{(3)}/Al_3Ni^{(3)}}$  est négatif car la composition d'équilibre  $w^{s_3^{(3)}/s_2^{(3)}} = w^{Al_3Ni/Al_3Ni_2}$  est supérieure à  $w^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}} = w^{Al_3Ni_2/Al_3Ni}$  (diagramme de phase, Figure (31)). La vitesse de l'interface  $Al_3Ni_2^{(3)}/Al_3Ni^{(3)}$  est du même signe que le terme  $w^{s_2^{(3)}/s_3^{(3)}} - \langle w^{s_2^{(3)}} \rangle_{s_2^{(3)}} = w^{Al_3Ni_2/Al_3Ni} - w^{Al_3Ni_2^{(3)}}$ . Alors, si la composition  $w^{Al_3Ni_2/Al_3Ni}$  est supérieure à la composition moyenne  $w^{Al_3Ni_2^{(3)}}$ , la vitesse  $v^{Al_3Ni_2^{(3)}/Al_3Ni^{(3)}}$  est positive, et le solide  $Al_3Ni_2^{(3)}$  se forme à partir du solide  $Al_3Ni^{(3)}$ .

En résumé, en l'absence de gradient de composition dans la phase péritectique, la transformation péritectique dépend uniquement du gradient de composition dans la phase précédemment formée à l'interface avec la phase péritectique (et de son signe).

Pour illustrer le comportement de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2^{(3)}/\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}$ , la Figure (41) donne les compositions moyennes et d'équilibre de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2^{(3)}$  et les vitesses des interfaces dans la zone (3). Il apparaît effectivement que  $v^{\text{Al}_3\text{Ni}_2^{(3)}/\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}} > 0$ . Egalement sur la Figure (41b), la vitesse  $v^{\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}/\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}}$  prend une valeur négative lorsque la zone (3) disparaît, laissant place à la zone (4). Cela est dû à la refusion du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}$  lors de la croissance et de la recalescence eutectique. Cette refusion ne s'accompagne pas pour autant d'une diminution de la quantité totale de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , car elle est très localisée dans une zone (3) assez limitée (surface  $\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}/\text{Al}_3\text{Ni}^{(3)}$  faible), et elle s'accompagne d'une croissance de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  eutectique.

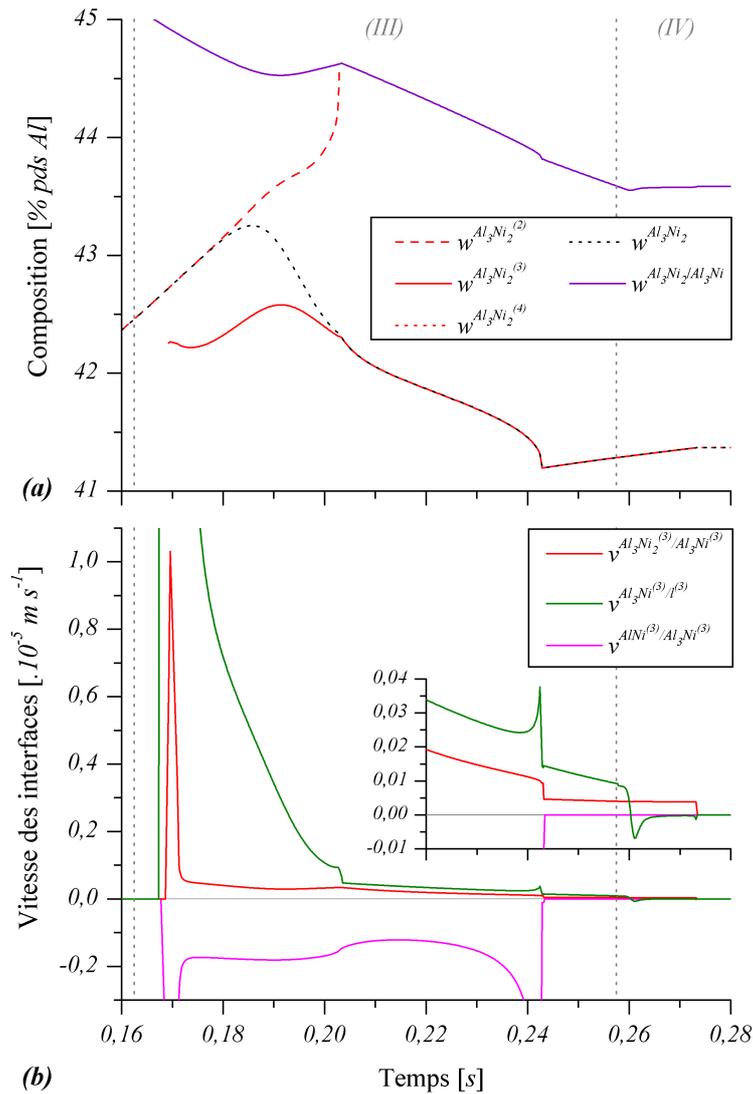


Figure 41. Croissance des interfaces dans la zone (3). (a) Compositions moyennes de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et composition à l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Al}_3\text{Ni}$ ; (b) vitesse des interfaces dans la zone (3).

Sur la Figure (40d), l'évolution des compositions moyennes lors de la croissance de la structure eutectique est tracée. Rappelons que la diffusion solide est nulle à l'intérieur de la structure eutectique, que cette dernière n'échange pas de masse avec les autres structures solides, et qu'elle se forme avec une composition égale à celle du liquide dans lequel elle se propage. La structure eutectique se forme successivement dans les liquides  $l^{(3)}$ , puis  $l^{(0)}$ , qui ont une composition très proche de l'équilibre  $l/Al_3Ni$  (les courbes sont d'ailleurs superposées). La composition de l'eutectique augmente alors avec cette composition d'équilibre. La croissance de la structure eutectique, composé d'une part de solide  $Al_3Ni$  et d'autre part de phase  $Al$  (voir Figure (39e)), provoque une recalescence, et donc une diminution de la composition d'équilibre  $l/Al_3Ni$  avec l'augmentation de la température. La composition de l'eutectique diminue alors. Il apparaît également une diminution brutale de la composition d'équilibre  $l/Al_3Ni$  due à l'augmentation rapide de température dans la toute dernière étape de la solidification, lorsque l'eutectique se propage dans  $l^{(0)}$ .

Au fur et à mesure de la solidification, les différents liquides ont une composition assez proche d'un équilibre liquide/solide (cf. Figure (40a)), d'abord  $l/AlNi$ , éventuellement  $l/Al_3Ni_2$  et enfin  $l/Al_3Ni$ . Les différentes tendances que présentent les courbes d'enthalpies des liquides, sur la Figure (33a), correspondent aux variations de compositions de ces liquides.

Lorsque la croissance de la zone pâteuse (1) a lieu, avec l'enrichissement en soluté du liquide  $l^{(0)}$ , son enthalpie,  $H^{l^{(0)}}$ , change brusquement au cours de la recalescence pour rejoindre la courbe d'enthalpie du liquide  $l^{(1)}$ ,  $H^{l^{(1)}}$ , alors que la composition  $w^{l^{(0)}}$  rejoint  $w^{l^{(1)}}$ . De même, pendant l'étape (III), l'enthalpie du liquide  $l^{(0)}$  rejoint celle du liquide  $l^{(3)}$  (Figure (33a)) lorsque la composition de  $l^{(0)}$  rejoint celle du liquide  $l^{(3)}$  (Figure (40c)).

Le changement d'allure des courbes enthalpies/température des liquides correspond bien aux changements de compositions moyennes. Les pentes  $dH^{l^{(i)}}/dT$  négatives observées en fin de solidification (étapes (II) et (III), Figure (33a)) sont dues à la forte augmentation de composition des liquides pendant ces étapes finales de la solidification.

Les variations de compositions sont beaucoup moins importantes pour les phases solides que pour les liquides. L'influence de la variation de composition sur l'enthalpie des solides est donc moins apparente.

Enfin, les résultats de la simulation sont comparés aux cas limites de la loi des leviers et au modèle de Gulliver-Scheil, Figure (42a) et (b), respectivement, avec un suivi de la température par rapport au temps, Figure (42c).

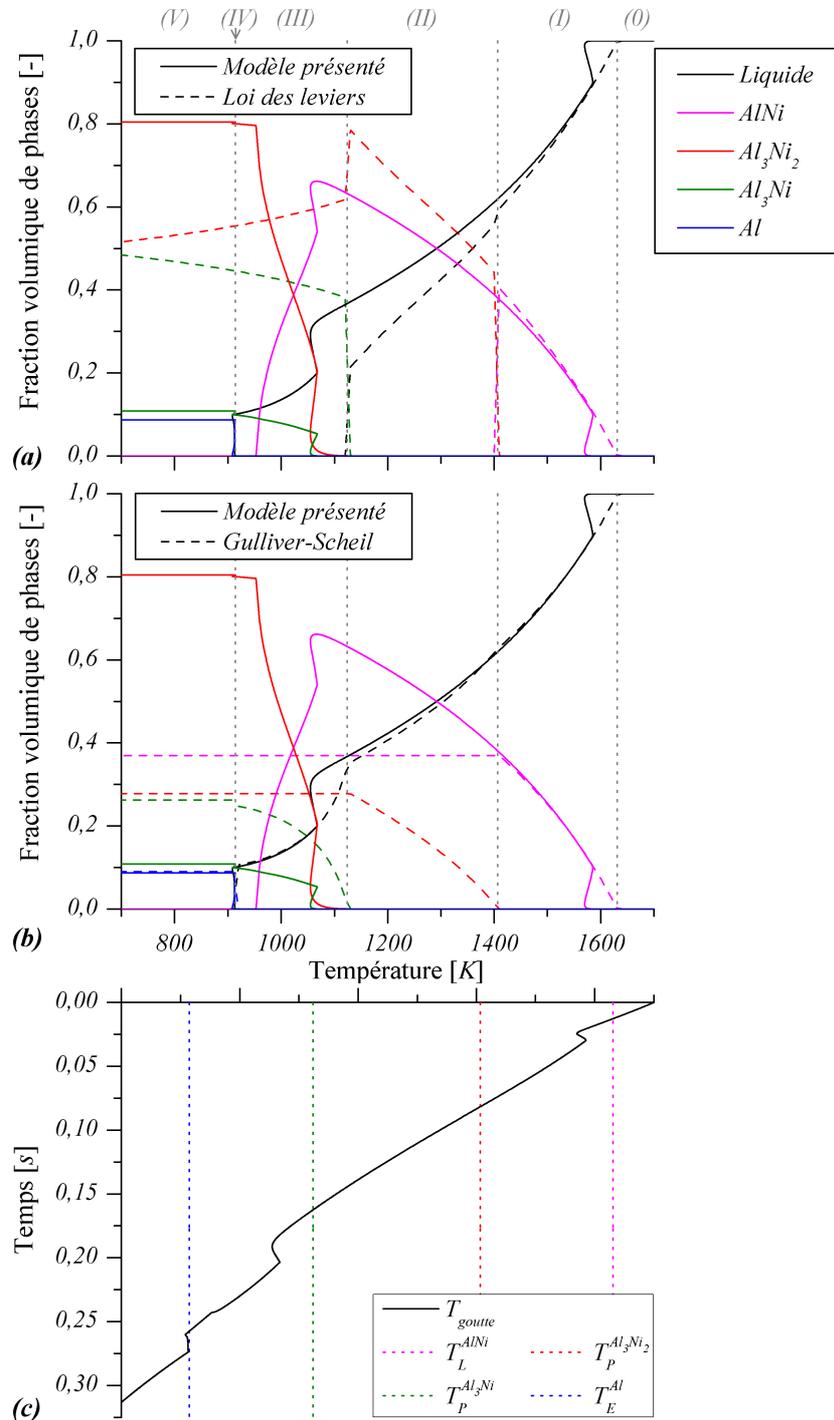


Figure 42. Fractions de phases en fonction de la température et comparaison des résultats avec les prédictions de (a) la loi des leviers et (b) le modèle de Gulliver-Scheil. (c) Courbe de refroidissement et températures caractéristiques.

Avant la croissance de chacune des structures solides, une surfusion de croissance apparaît, due à la cinétique de refroidissement du système avant la formation des structures solides. Après la recalescence primaire, la fraction de solide AlNi prédite se situe entre les deux modèles limites.

Pour la réaction péritectique  $l + \text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$ , la loi des leviers prévoit une transformation instantanée de tout le solide AlNi en  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , alors que le modèle de Gulliver-Scheil, qui ne considère pas la diffusion solide, ne peut pas prédire la transformation péritectique. Notre modèle prévoit une transformation péritectique complète mais en tenant compte d'une certaine cinétique de réaction et de transformation, la transformation n'est donc pas instantanée.

Selon la loi des leviers, la deuxième réaction péritectique  $l + \text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  achève la solidification de l'alliage, avec une transformation instantanée d'une partie de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  en  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Avec un gradient de composition nul dans  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , et donc une diffusion nulle dans ce solide, cette transformation instantanée n'est pas observée lors de la simulation.

D'une part, la formation de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est due à la solidification directe dans le liquide. Autant dans notre modèle que dans celui de Gulliver-Scheil, la diffusion est nulle dans le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , mais nous considérons une diffusion finie dans le liquide, alors qu'elle est infinie dans le modèle de Gulliver-Scheil, la fraction de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  formée par solidification dans le liquide sera donc moindre dans notre modèle.

D'autre part, nous avons vu que la transformation  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  forme la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  au détriment de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (équation (87) et Figure (41)). Avec une diffusion nulle dans les solides, le modèle de Gulliver-Scheil ne peut pas prédire ce comportement, et la fraction de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  donnée par le modèle sera d'autant plus faible devant la prédiction de Gulliver-Scheil.

La réaction eutectique transforme le liquide restant en structure eutectique. La faible surfusion de croissance eutectique due à la cinétique de refroidissement engendre une quantité de liquide à transformer légèrement moindre, et donc une quantité de phase Al eutectique un peu plus faible dans notre modèle.

Finalement, la fraction de solide péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  prédite par le modèle est supérieure aux prédictions des deux cas limites, alors que la quantité de solide péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$  y est inférieure. Avec une transformation péritectique complète, la fraction nulle de solide primaire AlNi prédite est conforme à la prédiction d'une loi des leviers. La quantité de phase Al est légèrement inférieure à celle prévue par un modèle de Gulliver-Scheil. Les résultats de la loi des leviers et de Gulliver-Scheil pour un alliage Ni-50% pds Al sont approchés à partir du modèle dans la section 3.6.

### 3.3. Etude de sensibilité aux paramètres

Dans la section précédente, une simulation de référence a été décrite dans les détails, en expliquant les différentes étapes et le comportement du modèle. Autour de ce calcul de référence, nous allons maintenant évaluer indépendamment l'influence de différents paramètres de simulation<sup>†</sup>. Ainsi l'effet de la composition de l'alliage, la taille du domaine, celle de la microstructure, les conditions de refroidissement, la géométrie du domaine et les surfusions de germination des structures solides seront observés. L'importance de la prise en compte de l'étape de croissance péritectique et le choix de l'expression des longueurs de diffusion dans les solides péritectiques seront également discutés.

#### 3.3.1. Composition

La solidification d'alliages Ni-60 % pds Al et Ni-70 % pds Al est simulée. La solidification de l'alliage Ni-60 % pds Al implique la solidification primaire d' $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , la solidification péritectique d' $\text{Al}_3\text{Ni}$  et la réaction eutectique. La solidification de l'alliage Ni-70 % pds Al ne comprend pas de réaction péritectique, le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  étant le premier solide qui se forme. Les résultats des simulations sont illustrés Figure (43).

Une composition en aluminium plus haute entraîne une température de liquidus plus basse et donc une solidification plus rapide. Une composition plus élevée engendre donc un nombre de Fourier plus faible (équation (6)) :  $Fo_{r\acute{e}f.}^S = 0,116 > Fo_{w_0=60\%}^S = 0,108 > Fo_{w_0=70\%}^S = 0,095$ . Il apparaît simplement que plus la solidification est rapide, moins la diffusion à l'état solide a d'importance.

Pour l'alliage à 60 % massique d'aluminium, une recalescence a lieu lors de la croissance de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  primaire (Figure (43a)). Cette recalescence n'avait pas lieu lorsque ce solide était issu d'une réaction péritectique. Toujours sur la courbe de température, la vitesse de refroidissement change lors de la réaction péritectique. La recalescence eutectique a lieu avec un plateau caractéristique de la réaction eutectique. La différence de liquide transformé en eutectique  $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$  peut être estimée par la différence de fraction de phase Al sur la courbe de fractions de phases, Figure (43b).

Toujours sur cette courbe, la croissance de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  primaire apparaît, avec deux régimes différents, pendant et après la propagation de la zone pâteuse. Cette croissance est quasiment stoppée par la germination du solide péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . La transformation péritectique a lieu avec décroissance du solide primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . D'après l'équation (31), avec un solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  de composition homogène, la transformation péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  n'a lieu que si la composition moyenne du solide  $s_1$  est supérieure à la composition de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Al}_3\text{Ni}$  (voir démarche développée autour de l'équation (87)). En germant à une température de liquidus plus basse, le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  s'est formé avec une composition plus élevée que dans l'exemple de référence, Figure (43c). De plus, avec la baisse de température, la composition d'équilibre  $w^{Al_3Ni_2^{(2)}/Al_3Ni^{(2)}}$  décroît. Si elle passe en dessous de la composition moyenne  $w^{Al_3Ni_2^{(2)}}$ , la transformation péritectique aura lieu.

<sup>†</sup> Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les paramètres qui ne sont pas explicitement indiqués sont identiques à ceux de la simulation de référence (Tableaux 5 et 6).

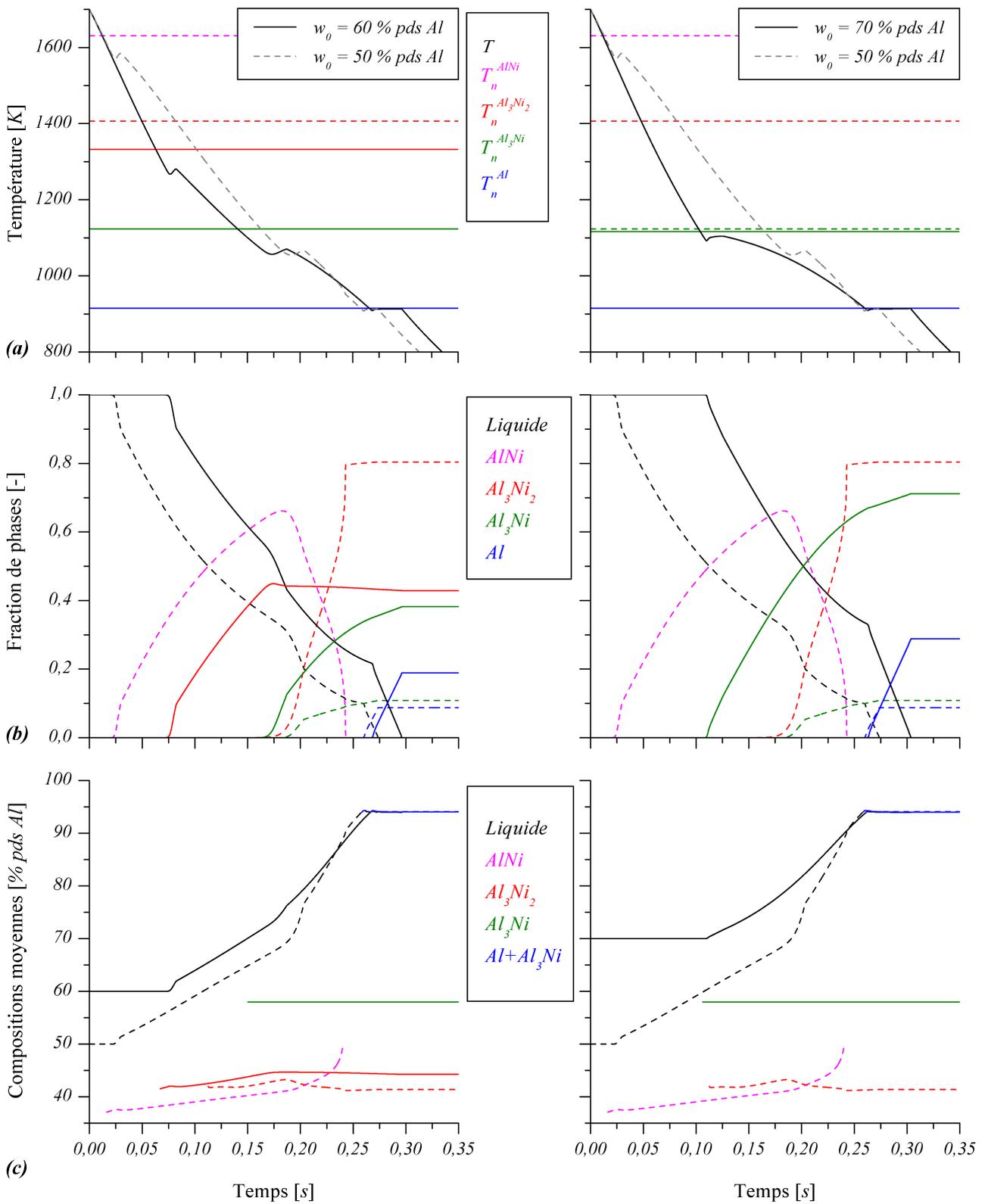


Figure 43. Résultats de simulation de la solidification d'alliages Ni-60 % pds Al et Ni-70 % pds Al.

Colonne de gauche : alliage Ni-60 % pds Al, colonne de droite : Ni-70 % pds Al. Evolution temporelle de (a) la température, (b) les fractions volumiques et (c) les compositions moyennes des phases.

Les compositions moyennes du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et de l'équilibre  $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Al}_3\text{Ni}$  ainsi que la vitesse de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Al}_3\text{Ni}$  dans la zone (2) sont tracées sur la Figure (44). La vitesse de l'interface est d'abord positive, ce qui signifie que  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  se développe dans  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , elle s'annule lorsque  $w^{\text{Al}_3\text{Ni}_2^{(2)}/\text{Al}_3\text{Ni}^{(2)}} = w^{\text{Al}_3\text{Ni}_2^{(2)}}$ , puis elle devient négative et  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  se transforme alors en  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , et la transformation péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  a lieu.

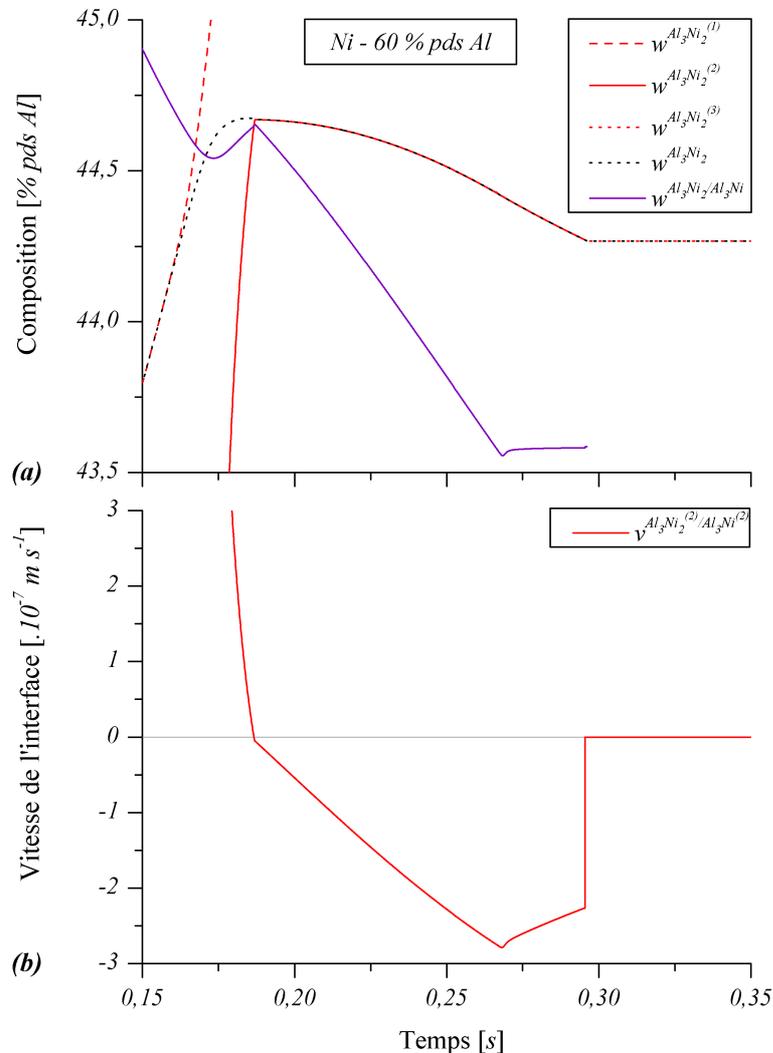


Figure 44. Solidification d'alliage Ni-60 % pds Al. (a) Compositions moyennes de  $s_1$  et composition à l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Al}_3\text{Ni}$  ; (b) vitesse de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Al}_3\text{Ni}$  dans la zone (2).

Les fractions de phases  $\text{Al}_3\text{Ni}$  et Al en fin de solidification sont plus importantes pour cet alliage que pour la simulation de référence à 50% pds Al. Cette différence s'explique par la plus faible quantité de solide primaire formé et donc une plus grande quantité de liquide à solidifier. Sur la courbe de compositions moyennes de phases, Figure (43c), le solide primaire a bien une composition supérieure à celle de la simulation de référence, ce qui est à l'origine de la transformation péritectique  $s_1 \rightarrow s_2$ .

La solidification de l'alliage Ni-70 % pds Al, Figure (43d), (e) et (f) donne lieu à deux réactions de solidification seulement, en commençant par la formation de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  primaire, qui engendre une recalescence. La quantité de liquide restant à la température eutectique est plus importante encore, la quantité de structure eutectique  $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$  formée est alors plus élevée et le plateau de la recalescence eutectique est plus long.

### 3.3.2. Taille du domaine

Les conditions de refroidissement dépendent fortement de la taille de la particule atomisée. Le rapport entre la surface d'échange de chaleur et le volume à refroidir évolue en  $1/R$ , équation (64). Une goutte plus petite refroidira donc plus rapidement et sa microstructure sera plus fine. Les scénarii de solidification peuvent éventuellement différer conséquemment en fonction de la taille de la goutte. Le rayon de la gouttelette atomisée est alors fixé à  $10 \mu\text{m}$ , en comparaison avec la simulation de référence ( $100 \mu\text{m}$ ).

Les vitesses de refroidissement initiales avec différents rayons de particules, dont  $10$  et  $100 \mu\text{m}$ , sont illustrées en fonction de la taille de la goutte, Figure (45). La vitesse de refroidissement initiale pour la goutte de rayon  $100 \mu\text{m}$  est environ de  $4\,640 \text{ K s}^{-1}$  et l'espacement secondaire de dendrite alors calculé est voisin de  $3 \mu\text{m}$ , équation (80). Effectivement, la vitesse de refroidissement est plus importante pour la goutte de rayon  $10 \mu\text{m}$  ( $\sim 464\,000 \text{ K s}^{-1}$ ). Cette vitesse de refroidissement engendre une valeur d'espacement secondaire de dendrite de  $0,646 \mu\text{m}$ , équation (80). Dans notre analyse comparative, nous utiliserons d'ailleurs cette relation (80), même si un doute existe sur sa validité pour des refroidissements aussi rapides ( $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ K s}^{-1}$ ).

Afin d'illustrer les vitesses de refroidissement, les courbes de température des différentes particules sont données, Figure (46). Le temps de solidification d'une goutte de rayon  $10 \mu\text{m}$  est d'environ  $0,005 \text{ s}$ , alors qu'il est de  $0,258 \text{ s}$  pour la simulation de référence avec un rayon de  $100 \mu\text{m}$ .

Ainsi, la valeur de l'espacement  $\lambda_2$  est conséquemment réduite, mais le temps de solidification est diminué de plusieurs ordres de grandeur, le nombre de Fourier est alors plus faible car la solidification est très rapide :  $Fo^s = 0,047 < Fo_{réf}^s = 0,116$ . Le phénomène de diffusion à l'état solide aura donc une importance moindre pour  $R = 10 \mu\text{m}$ .

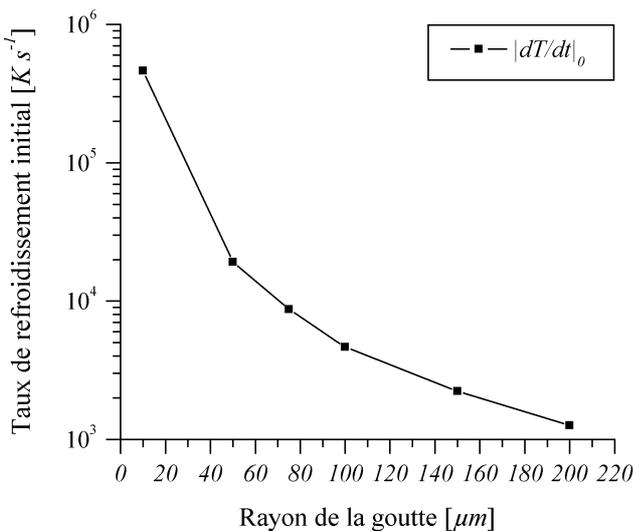


Figure 45. Vitesses de refroidissement initiales en fonction de la taille de la particule.

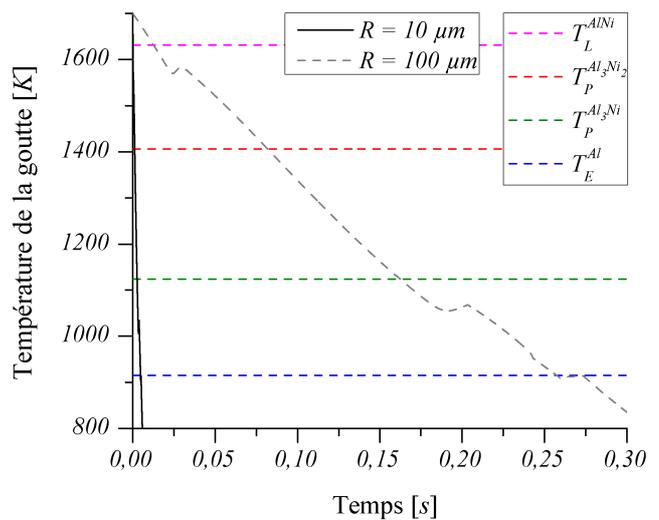


Figure 46. Courbes de refroidissement de particules de différentes tailles.

Le coefficient d'échange de chaleur  $h_{ext}$  dépend aussi de la taille de la goutte. Dans l'expression du nombre de Nusselt, équation (66), le rayon intervient à la puissance 1 dans le membre de droite et à des puissances inférieures à 1 dans les nombres de Reynolds du membre de droite. Toutes choses égales par ailleurs, le coefficient  $h_{ext}$  sera donc plus élevé pour un rayon plus faible. Les coefficients d'échange calculés sont tracés Figure (47)\*. La plus petite goutte a un coefficient d'échange de chaleur plus important (entre 2,85 et 3,35  $kW m^{-2} K^{-1}$ ) que les gouttes de 100  $\mu m$  de rayon (entre 0,45 et 0,7  $kW m^{-2} K^{-1}$ ).

D'autre part, le coefficient  $h_{ext}$  augmente avec le nombre de Reynold de l'écoulement, proportionnel à la vitesse de la goutte. Les vitesses de chute des gouttes, identiques et nulles en début de simulation, évoluent différemment, également à cause du rapport surface (forces de frottement) sur volume (masse) qui engendre une vitesse plus importante pour les particules les plus grandes. A la fin de la solidification, les vitesses des gouttes de rayon 10 et 100  $\mu m$  sont de 0,043 et 1,37  $m s^{-1}$ , respectivement. Ainsi les effets convectifs dus à la vitesse relative de la particule par rapport au fluide sont plus importants pour la grande particule. L'écart relatif entre les coefficients d'échange de chaleur diminue bien au cours de la simulation, lorsque la plus grande particule tombe plus vite que la plus petite, pour les faibles températures, Figure (47).

L'échange de chaleur pour les différentes tailles de domaine est donc largement différent. Le terme  $d\langle\rho H\rangle/dt$  correspondant aux deux rayons 10 et 100  $\mu m$  est tracé Figure (48). L'échange de chaleur est bien plus important pour une taille de domaine plus faible.

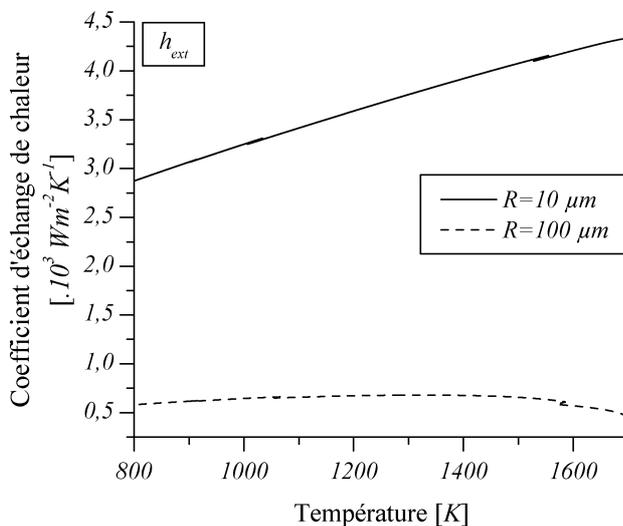


Figure 47. Coefficients d'échange de chaleur  $h_{ext}$  pour des particules de différentes tailles.

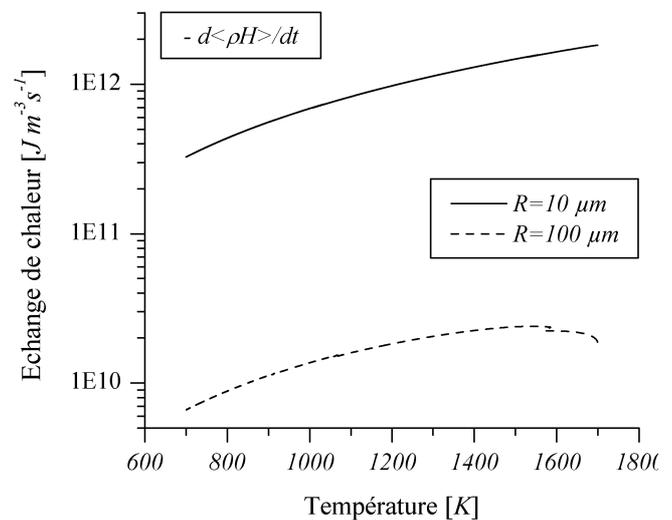


Figure 48. Echange de chaleur  $d\langle\rho H\rangle/dt$  pour des particules de différentes tailles.

\* Les temps de solidification étant assez différents, on comparera l'évolution des différentes simulations en traçant l'évolution de la solidification en fonction de la température et non du temps.

Les résultats des simulations, en termes d'évolution des fractions et compositions moyennes des phases en fonction de la température, sont tracés Figure (49).

La vitesse de refroidissement est importante ( $R = 10 \mu\text{m}$ ) engendre des surfusions de croissance avant les recalescences plus importantes, avant la formation de chacun des solides. De plus, pour un faible rayon, la première transformation péritectique  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  n'est pas complète, et la phase primaire  $\text{AlNi}$  est toujours présente en fin de solidification. En effet, la cinétique de transformation péritectique est pilotée par les flux de diffusion dans les phases  $\text{AlNi}$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . Les gradients de composition dans les solides étant peu influencés par la vitesse de refroidissement, la vitesse de transformation est du même ordre de grandeur pour les différents rayons. La transformation péritectique  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  est donc intégrale si la durée de la transformation est suffisante, mais elle n'a pas le temps d'être complète si le refroidissement est trop rapide.

L'influence de la taille des particules sur les fractions de phases présentes dans les particules atomisées est discutée plus en détails dans la section 4.1.

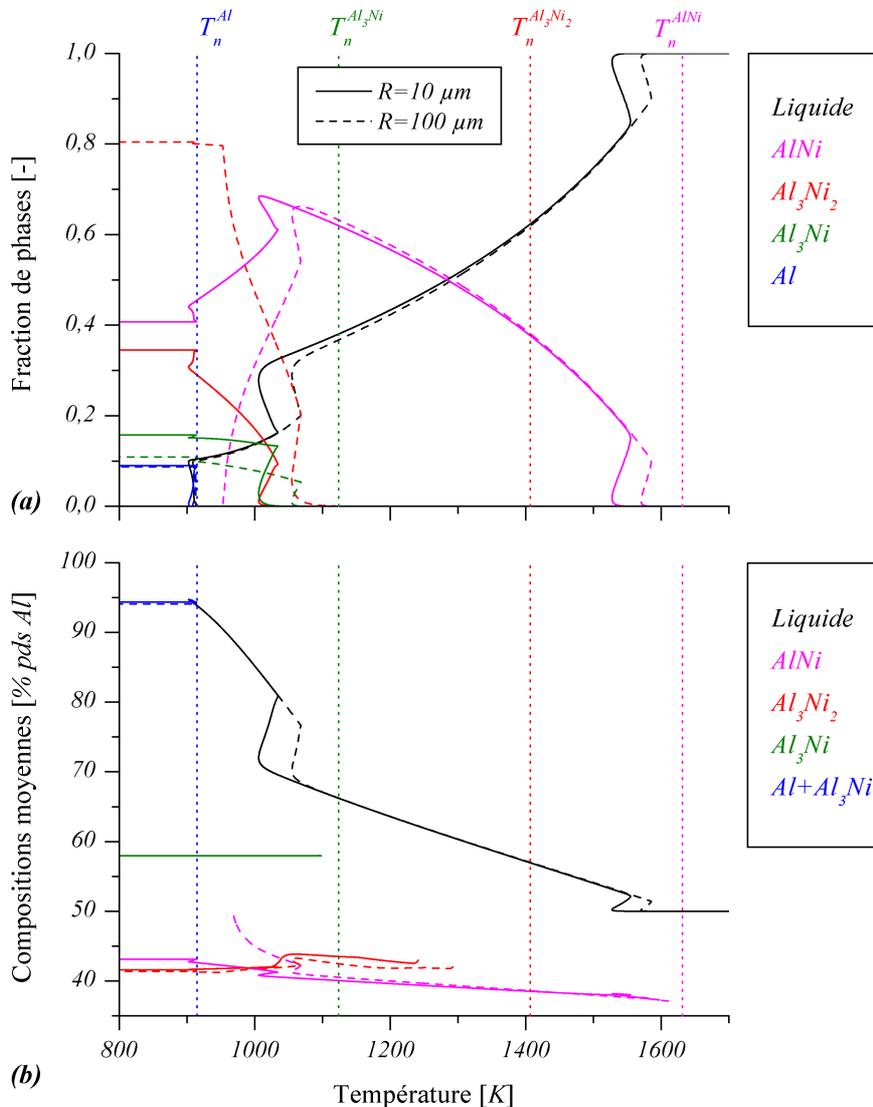


Figure 49. Résultats de simulation de la solidification de particules de rayon 10 et 100  $\mu\text{m}$ .

Evolution par rapport à la température (a) des fractions volumiques et (b) des compositions moyennes des phases. Les températures de germination des différentes structures sont repérées en traits pointillés.

### 3.3.3. Conditions d'échange de chaleur

Dans notre modèle, nous utilisons des conditions aux limites de transfert convectif de chaleur selon un modèle d'atomisation<sup>[67]</sup>. Ce modèle prend en compte l'évolution au cours du temps de la vitesse de chute de la goutte, et un coefficient d'échange de chaleur superficiel à la frontière du domaine est évalué. Pour rendre compte plus précisément du procédé d'atomisation, des conditions aux limites plus évoluées pourraient être utilisées, prenant en compte notamment les échanges radiatifs, ou éventuellement avec un modèle numérique complet de la tour d'atomisation qui donnerait accès à la distribution du champ de température du gaz et de la circulation des particules.

Dans cette section nous étudions l'influence du régime de refroidissement sur la solidification. Les conditions aux limites seront simplifiées en utilisant un coefficient d'échange constant. A partir de la simulation de référence, un coefficient d'échange de chaleur moyen pendant la solidification de la gouttelette est calculé, Figure (50). Le coefficient ainsi calculée est d'environ  $644 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Le coefficient d'échange est alors pris constant avec cette valeur.

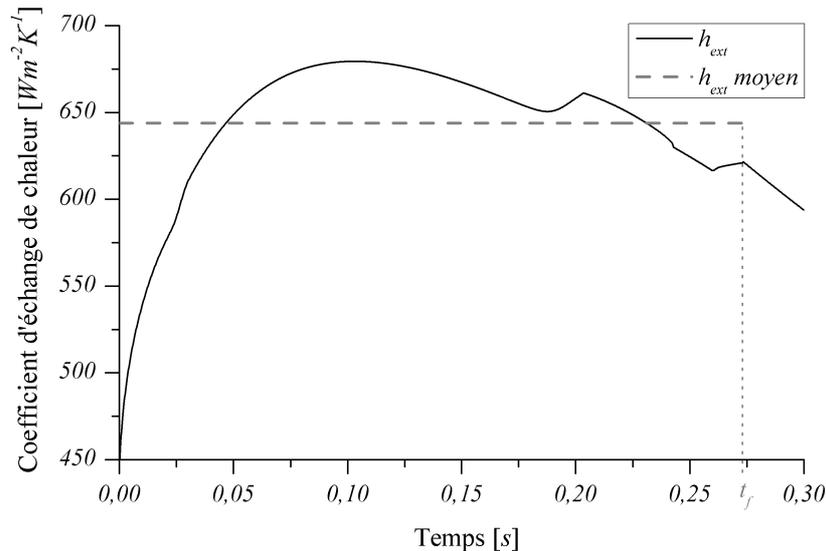


Figure 50. Coefficient d'échange de chaleur  $h_{ext}$  et coefficient moyen.

Les résultats de la simulation sont tracés Figure (51). Comme attendu en voyant la Figure (50), le coefficient d'échange est un peu surestimé en début de solidification et le refroidissement est plus rapide, ce qui avance la solidification. Mais les résultats finaux obtenus sont très proches de ceux de la simulation de référence. Le nombre de Fourier caractérisant la diffusion solide est  $Fo^s = 0,118$ , voisin de celui de la simulation de référence ( $Fo_{réf.}^s = 0,116$ ).

Dans ce cas précis l'évolution temporelle des conditions aux limites présente une influence relativement modeste sur les résultats. Le coefficient d'échange de chaleur pourrait être évalué au début de la simulation et conservé constant au cours du calcul. Cela étant dit, la résolution des équations de conditions aux limites est assez facile numériquement et consomme relativement peu de temps du calcul. Ces conditions aux limites, quoique assez simples (pas de transfert radiatif, par exemple), permettent d'avoir une évaluation simple et rapide de l'échange de chaleur et son évolution au cours du temps en fonction de la taille des particules et du gaz d'atomisation<sup>[67]</sup>, ce qui en justifie l'utilisation.

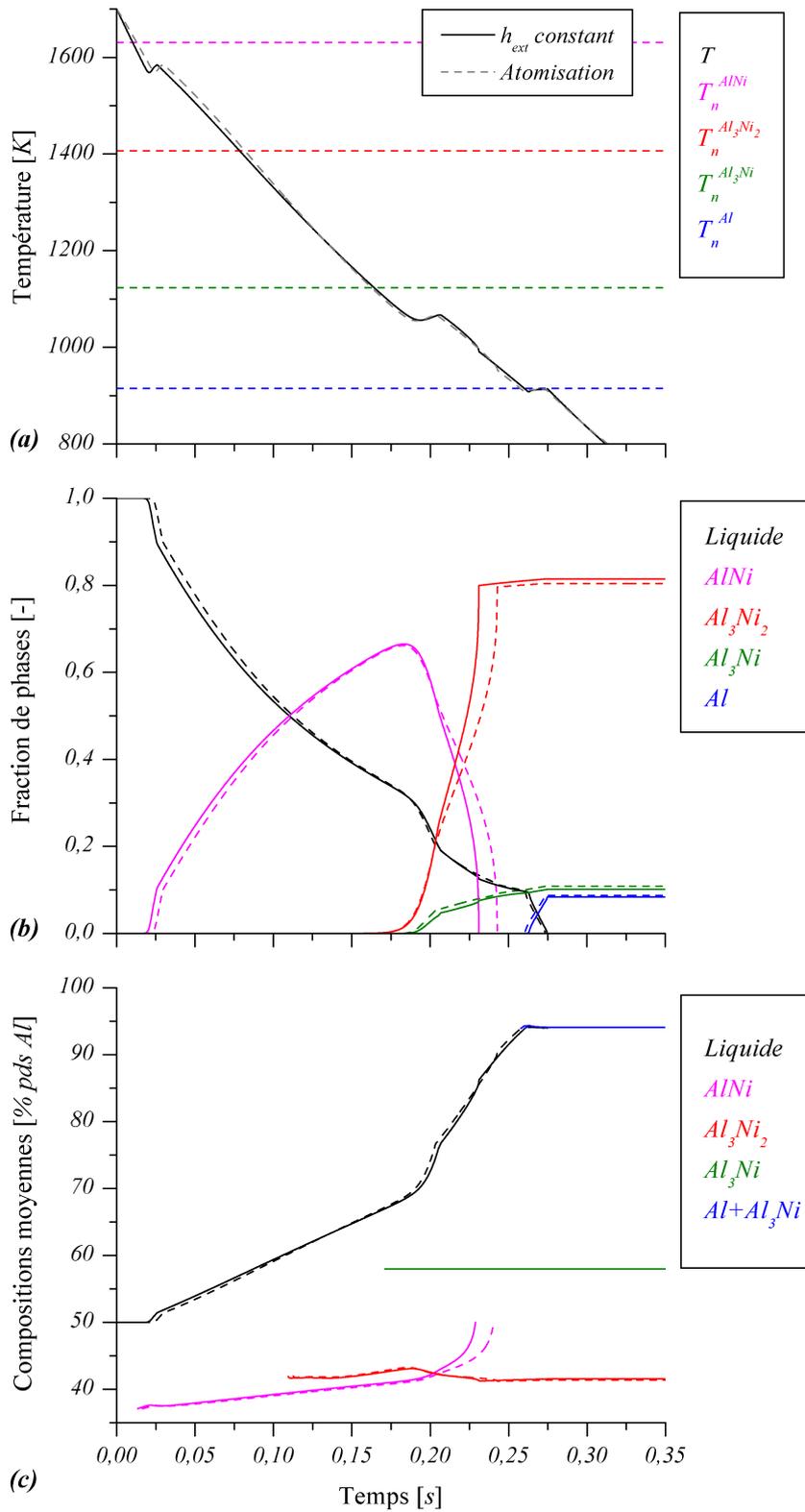


Figure 51. Résultats de simulation avec un coefficient d'échange de chaleur constant. Evolutions temporelles (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

### 3.3.4. Taille de la microstructure

La diffusion à l'échelle microscopique a lieu entre les bras secondaire de dendrites. La taille caractéristique de la diffusion est donc l'espacement secondaire de dendrite,  $\lambda_2$ . La cinétique de diffusion des espèces sera d'autant plus rapide que  $\lambda_2$  sera faible ( $\lambda_2$  au carré en dénominateur dans l'expression du nombre de Fourier, équation (6)). Dans le calcul de référence,  $\lambda_2$ , évalué à partir de la vitesse de refroidissement, équation (80), est voisin de  $3 \mu m$ . Afin d'estimer l'influence de la taille de la microstructure, Un calcul est effectué avec  $\lambda_2$  égal à  $2 \mu m$ . Les résultat sont tracés Figure (52).

La courbe de refroidissement, Figure (52a) est assez peu affectée par le changement de  $\lambda_2$ . L'effet le plus important de la variation de  $\lambda_2$  est observé sur les transformations de phases, Figure (52b). Avec  $\lambda_2 = 2 \mu m$ , toutes les transformations, solide/liquide et solide/solide, sont favorisées. En effet, le nombre de Fourier alors calculé est  $Fo^s = 0,263 > Fo_{ref.}^s = 0,116$ .

D'abord, la solidification primaire de phase AlNi est légèrement plus rapide. Puis la transformation péritectique du solide AlNi en  $Al_3Ni_2$  est également plus rapide. Ainsi, le changement de régime de refroidissement à la disparition de AlNi est observé plus tôt, Figure (52a). De même, la réaction à l'interface entre  $Al_3Ni_2$  et  $Al_3Ni$  est favorisée, avec la croissance du solide  $Al_3Ni_2$  au détriment de la phase  $Al_3Ni$  (voir section 3.2, équation (87) et Figure (41)). La croissance apparente de  $Al_3Ni$  est donc moindre pour  $\lambda_2=2 \mu m$ .

Dans cet exemple, la taille de la microstructure influence assez peu les compositions moyennes des phases au cours de la solidification, Figure (52c).

Il apparaît clairement qu'une variation assez faible de la taille caractéristique de la microstructure (de  $3$  à  $2 \mu m$ ) peut avoir une influence assez importante sur le déroulement de la solidification, notamment sur les cinétiques de réactions à l'état solide. Il est donc primordial de déterminer ce paramètre, ou au moins de l'évaluer comme cela est proposé avec l'équation (80).

De plus, même s'il n'est pas évident que la maturation puisse avoir lieu pour ces conditions de solidification aussi rapides ( $0,2 \sim 0,3 s$ ), le phénomène n'a pas été considéré dans ce modèle. Soulignons l'importance que pourrait avoir l'ajout d'un modèle de maturation, avec la variation de  $\lambda_2$  au cours de la solidification, pour l'application à des vitesses de refroidissements plus faibles.

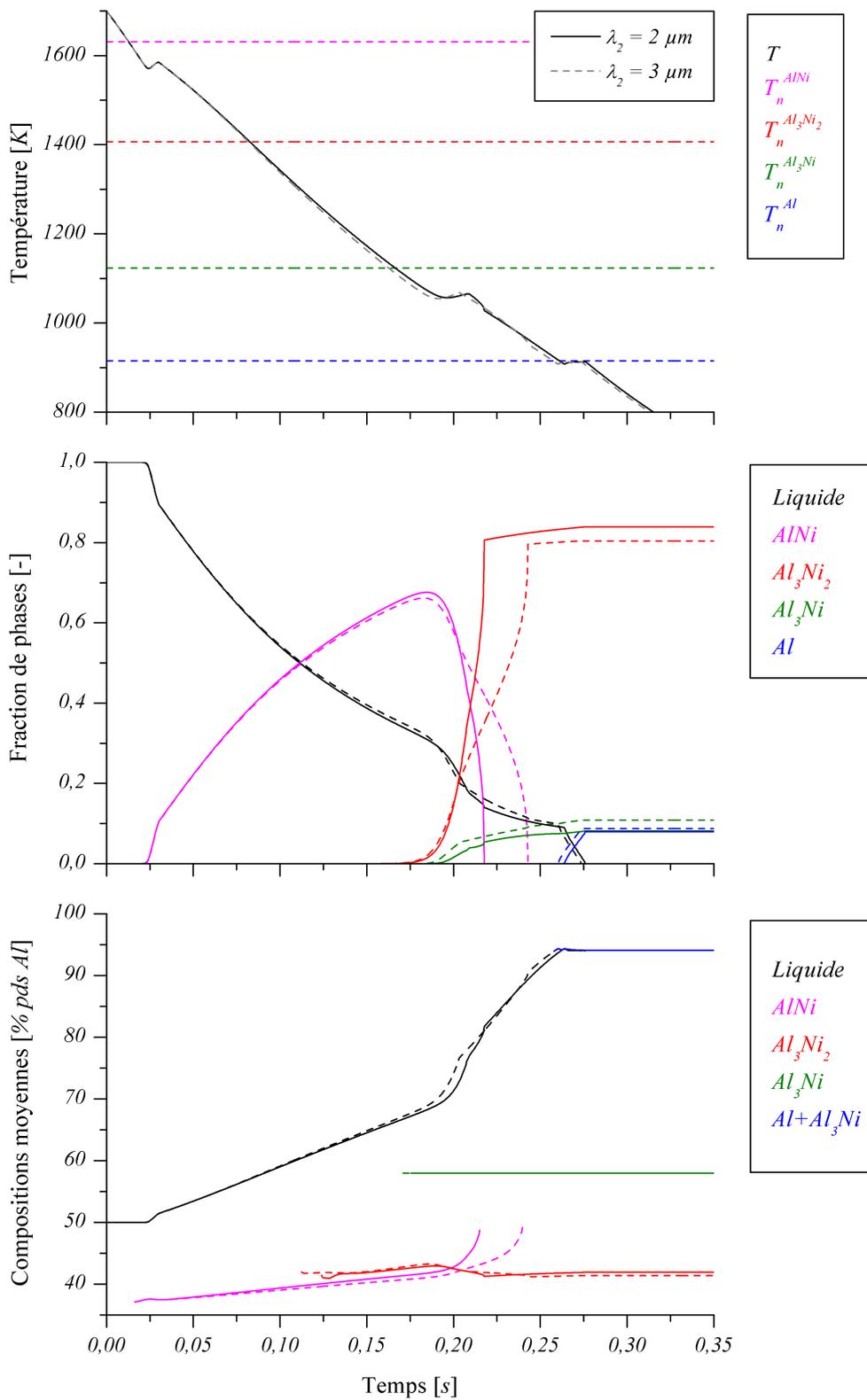


Figure 52. Résultats de simulation pour différentes tailles de microstructure.

Comparaison des résultats pour des espacements secondaires de dendrites  $\lambda_2$  de 2 et 3  $\mu\text{m}$  (calcul de référence), évolution temporelle (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

### 3.3.5. Géométrie

Les résultats sont comparés pour différentes géométries et conditions de symétrie : sphérique, cylindrique et plane.

Ce changement de géométrie impacte la densité d'interface extérieure  $S_{ext}$  dans le bilan de chaleur (33). Ce terme est le rapport surface (d'échange) sur volume (à refroidir) de la géométrie considéré. Le refroidissement sera donc plus rapide pour une sphère ( $S_{ext} = 3/R$ ) que pour un cylindre ( $S_{ext} = 2/R$ ), et plus lent pour un plan ( $S_{ext} = 1/R$ ).

De plus, le changement de géométrie a une influence sur les expressions des fractions volumiques de zones, équation (36), les densités d'interfaces des frontières entre zones, équation (45), et les longueurs de diffusion dans les liquides dans la direction de propagation des structures, équations (59), (60) et (61), ainsi que sur le calcul de la vitesse de croissance globulitique, équation (75).

Les conditions aux limites du modèle d'atomisation n'ayant pas vraiment de sens physique pour des domaines non sphériques, les simulations seront faites avec un coefficient d'échange constant,  $h_{ext} = 643,92 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  (voir section 3.3.3).

Les résultats des simulations pour les différentes géométries sont tracés Figure (53).

Le refroidissement d'un domaine cylindrique est plus lent que pour un domaine sphérique, et il est encore plus lent pour une symétrie plane. Les temps de solidification pour des symétries sphérique, cylindrique et plane sont respectivement de 258, 410 et 720 millisecondes. Pour une symétrie plane, nous n'observons pas clairement de recalescence, mais seulement un ralentissement temporaire du refroidissement, avec un plateau lors de la réaction eutectique. Plus l'alliage se refroidit lentement, plus la germination de l'eutectique est tardive, la quantité de phase Al formée est alors moins importante. A l'échelle de temps près, les résultats restent relativement proches dans les différentes conditions de géométrie.

Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur le procédé d'atomisation, avec un domaine de symétrie sphérique. La comparaison directe d'un changement de géométrie avec notre cas de référence n'est donc pas très illustrative. Mais les modèles de microségrégation basés sur la méthode de prise de moyennes peuvent être de bons outils pour modéliser la croissance de type colonnaire<sup>[23,24]</sup>, en considérant un domaine cylindrique dont la taille correspond à l'espacement des troncs dendritiques primaires ( $R = \lambda_1/2$ ).

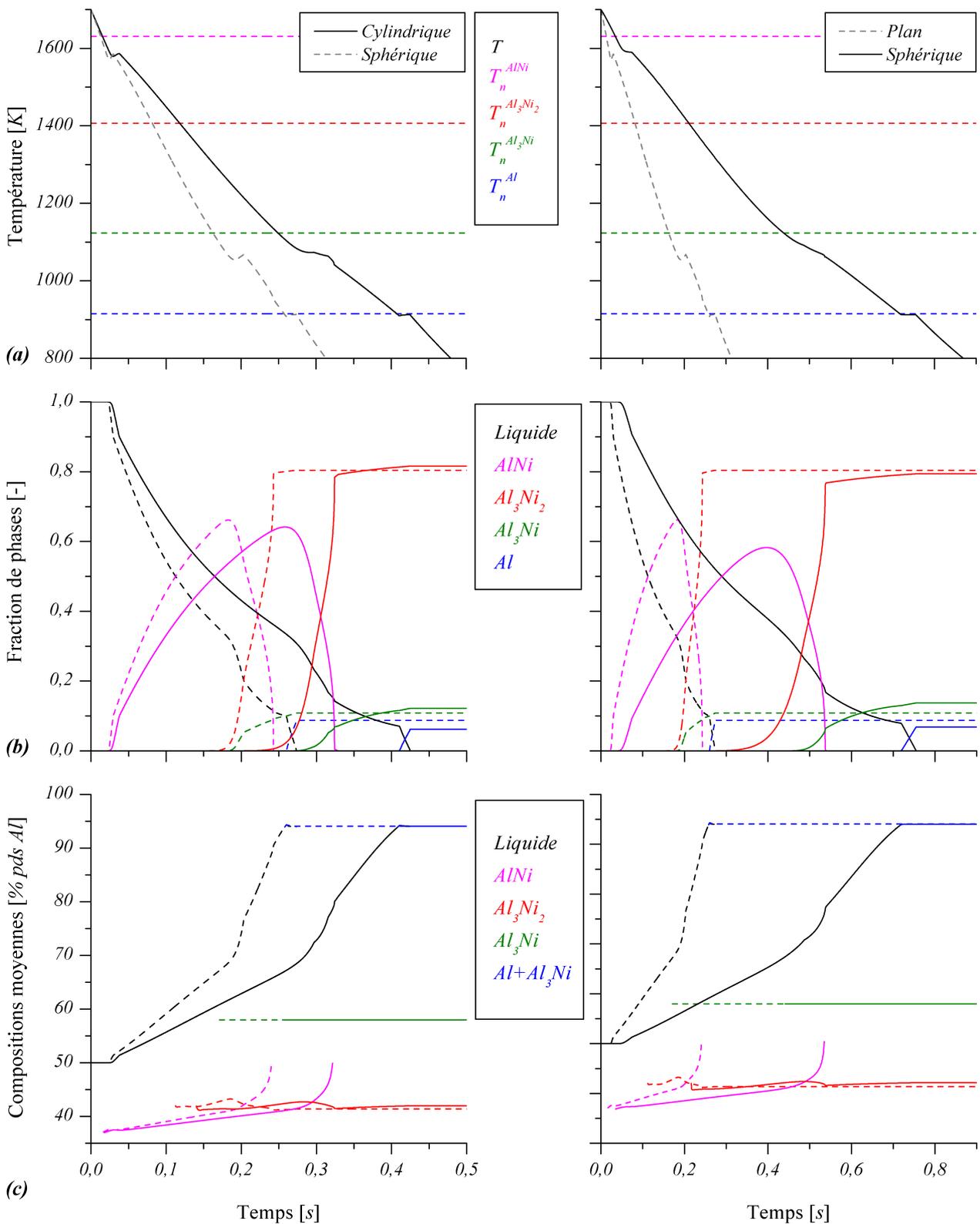


Figure 53. Résultats de simulation de solidification d'un domaine à symétrie cylindrique. Colonne de gauche : symétrie cylindrique ; colonne de droite : symétrie plane. Evolutions temporelles (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

### 3.3.6. Surfusions de germination

Récemment, Gandin et al.<sup>[27]</sup> ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte la surfusion eutectique pour prédire précisément la fraction de structure eutectique présente en fin de solidification dans les alliages Al-Cu. Afin d'étudier l'influence des surfusions de germination des différentes phases solides, une valeur de 100 K sera indépendamment imposée à chacune.

La Figure (54) présente les résultats avec une surfusion de germination du solide primaire AlNi, ou de la phase péritectique Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, comparés avec la simulation de référence où les surfusions de germination sont toutes nulles.

Pour la simulation avec  $\Delta T_n^{AlNi} = 100 K$ , Figure (54a), la recalescence plus importante et plus rapide, ramène la température à celle de la simulation de référence. Sur les courbes de fractions de phase, Figure (54b), et de composition, Figure (54c), l'apparition de la phase solide AlNi est retardée, mais mis à part ce retard, la fin de la simulation est la même que pour une surfusion nulle. Le fait d'imposer une surfusion de germination primaire a donc relativement peu d'influence sur le déroulement de la solidification, dans cette application.

Pour une surfusion péritectique  $\Delta T_n^{Al_3Ni_2} = 100 K$ , les résultats sont quasiment identiques à ceux de la simulation de référence, Figure (54c), (d) et (e). La croissance de la phase péritectique Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> au détriment de la phase primaire AlNi est juste très légèrement retardée. Sans imposer de surfusion de germination  $\Delta T_n^{S_2}$ , la surfusion de croissance est assez importante, due aux cinétiques de refroidissement du système (rapide) et de propagation de la zone péritectique (lente). Le fait d'imposer une surfusion de germination inférieure à la surfusion de croissance « naturelle » du système a donc une influence négligeable sur la solidification.

Les surfusions de croissance des solides Al<sub>3</sub>Ni et Al sont inférieures à 100 K. Une surfusion de germination imposée de 100 K devrait donc avoir un impact plus important. L'influence d'une surfusion de germination imposée de 100 K pour chacune de ces formations est illustrée Figure (55).

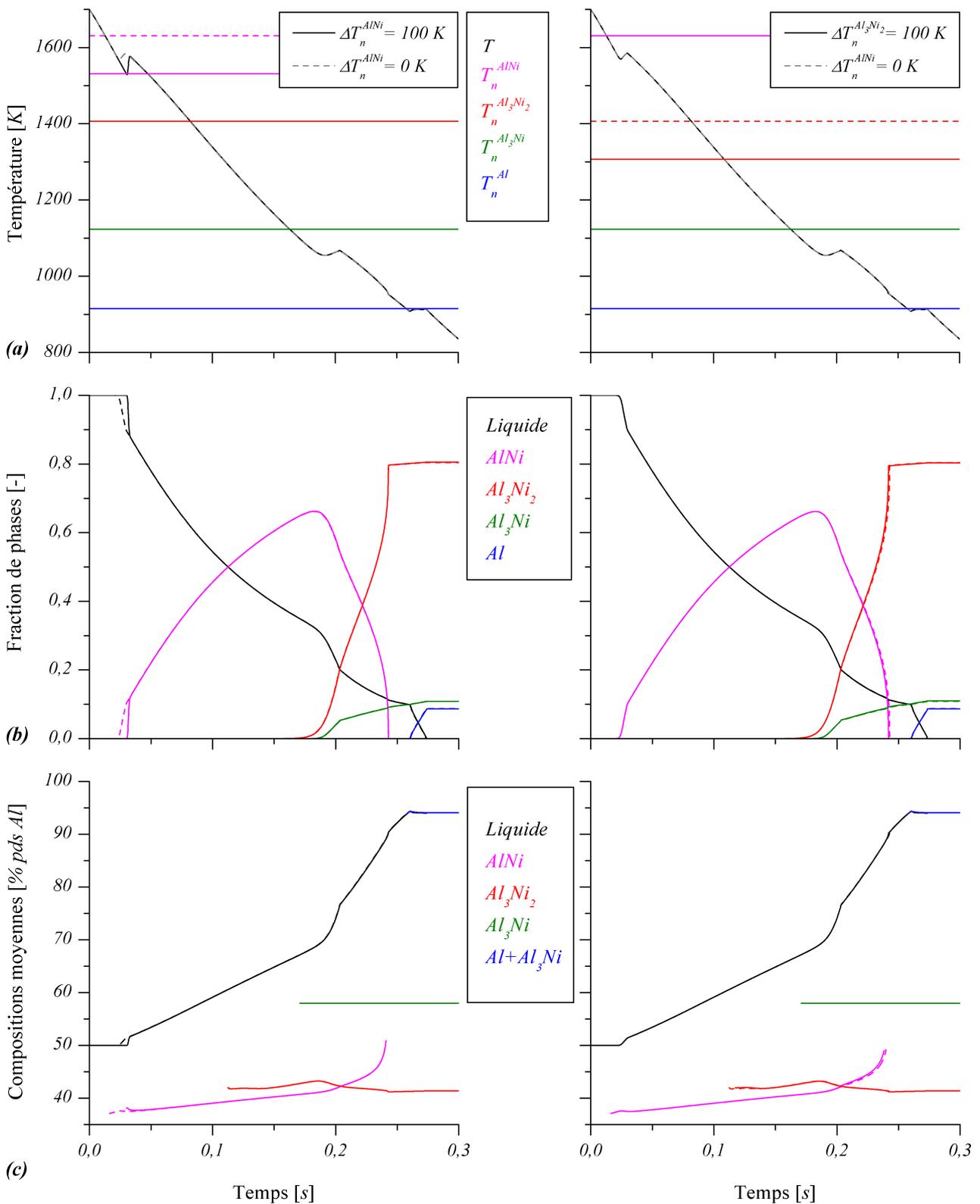


Figure 54. Résultats avec une surfusion de germination primaire  $\Delta T_n^{AlNi}$ , et péritectique  $\Delta T_n^{Al_3Ni_2}$ .

Colonne de gauche :  $\Delta T_n^{AlNi} = 100\text{ K}$  ; colonne de droite :  $\Delta T_n^{Al_3Ni_2} = 100\text{ K}$ . Evolution temporelle (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

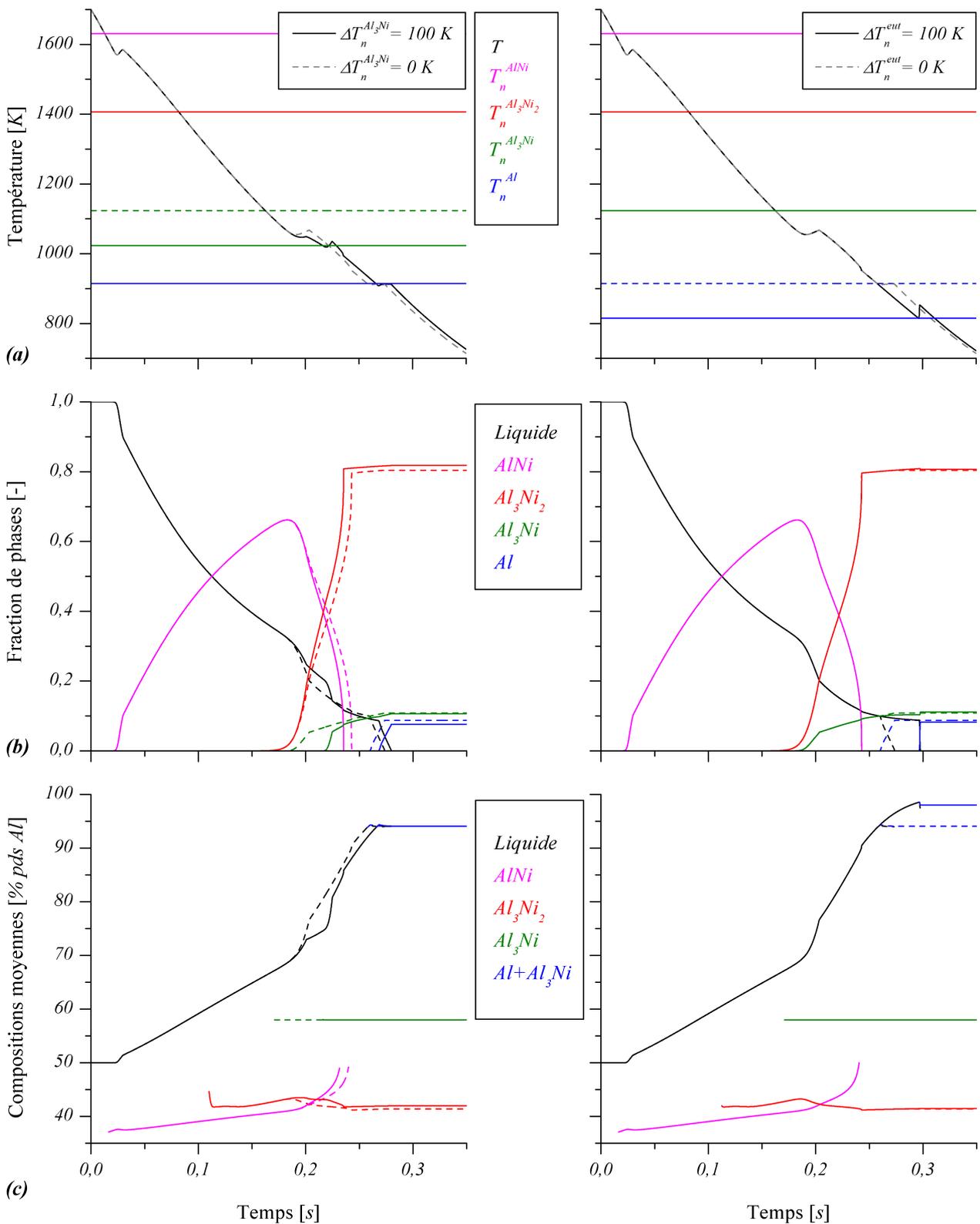


Figure 55. Résultats avec une surfusion de germination péritectique  $\Delta T_n^{Al_3Ni}$ , et eutectique  $\Delta T_n^{eut}$ .

Colonne de gauche :  $\Delta T_n^{Al_3Ni} = 100 K$  ; colonne de droite :  $\Delta T_n^{eut} = 100 K$ . Evolution temporelle (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

En imposant une surfusion péricectique  $\Delta T_n^{Al_3Ni} = 100 K$ , la croissance de la zone (3) est retardée. Ainsi, les instants où les deux zones (2) et (3) croissent sont différés. Deux recalescences péricectiques distinctes apparaissent, sur la Figure (56a), agrandissement de la Figure (55a). Ces recalescences ont lieu lors de l'expansion des zones pâteuses (2) et (3), dont les rayons sont tracés Figure (56b). La recalescence observée lors de la simulation de référence est en effet une combinaison des recalescences dues aux deux réactions péricectiques.

D'autre part, la première transformation péricectique  $AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$  est plus rapide avec une surfusion  $\Delta T_n^{Al_3Ni}$ . Cette transformation péricectique est d'autant plus importante que le gradient de composition est élevé dans la phase  $Al_3Ni_2$ . Lorsqu'il apparaît, le solide  $Al_3Ni_2$  est en contact d'une part avec  $AlNi$ , d'autre part avec le liquide. Pendant la croissance de la zone (3), une interface  $Al_3Ni_2/Al_3Ni$  prend progressivement la place de l'interface  $Al_3Ni_2/liquide$  en réduisant le gradient de composition dans  $Al_3Ni_2$ . En retardant la croissance de la zone (3) le remplacement de l'interface  $Al_3Ni_2/liquide$  par  $Al_3Ni_2/Al_3Ni$  est retardé, et la transformation péricectique  $AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$  est ainsi favorisée.

De plus, la réaction de solidification directe depuis le liquide est plus rapide pour le solide  $Al_3Ni_2$  que dans  $Al_3Ni$ , toujours à cause des flux de diffusion à l'intérieur de ces phases (nuls dans  $Al_3Ni$ ). En retardant l'apparition de  $Al_3Ni$ , une solidification supplémentaire de  $Al_3Ni_2$  a lieu et une libération de chaleur plus importante, qui ralentit le refroidissement du système. La réaction eutectique est alors plus tardive, et la quantité de phase  $Al$  formée est un peu moins importante.

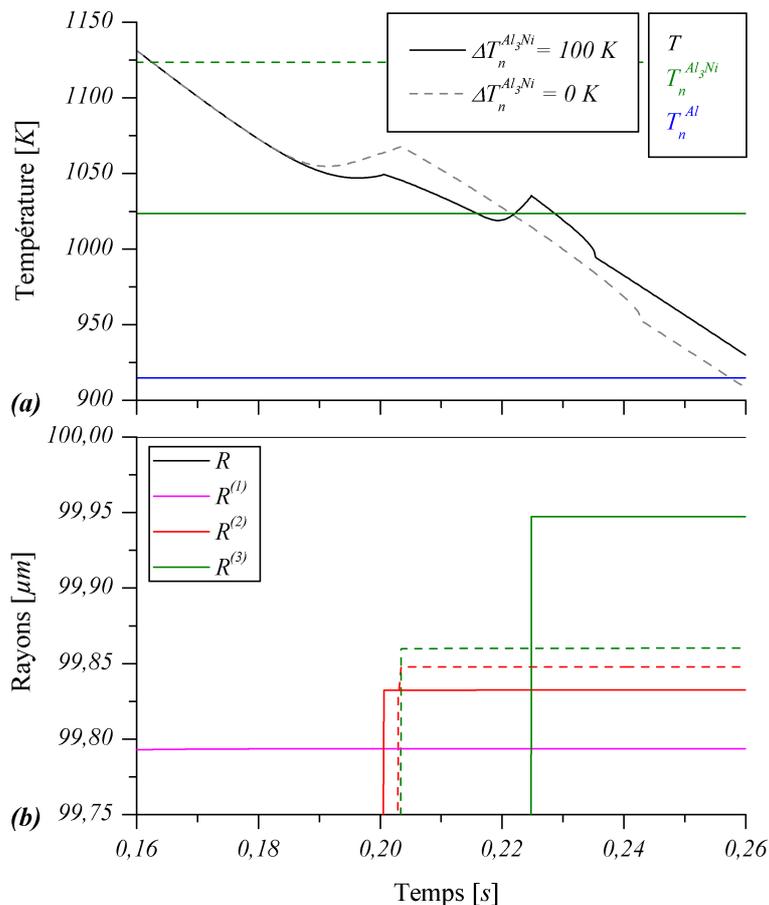


Figure 56. Influence de la surfusion péricectique  $\Delta T_n^{Al_3Ni}$  sur (a) la courbe de refroidissement et (b) l'évolution des rayons des zones pâteuses.

En imposant une surfusion eutectique  $\Delta T_n^{eut} = 100 \text{ K}$ , les réactions ayant lieu dans la zone (3) disposent d'un peu plus de temps, c'est-à-dire liquide  $\rightarrow$  Al<sub>3</sub>Ni et Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>  $\leftarrow$  Al<sub>3</sub>Ni (voir section 3.2, équation (87)). La quantité de solides Al<sub>3</sub>Ni et Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> formée est donc légèrement plus importante. Moins de structure eutectique finale est formée, mais la fraction finale de phase Al semble à peine plus faible. En fait, la structure eutectique est bien présente en quantité moindre, mais celle-ci est plus riche en Al, comme cela apparaît sur la Figure (55f).

L'eutectique se forme à la composition du liquide dans lequel il croît, ici l<sup>(3)</sup>, et la quantité respective de phase Al<sub>3</sub>Ni et Al dans la fraction d'eutectique formée est calculée à partir de la composition de celle-ci, équation (73d). En se formant plus tard, à température plus basse, l'eutectique croît dans un liquide l<sup>(3)</sup> dont la composition en Al, proche de l'équilibre avec Al<sub>3</sub>Ni, est plus importante. La proportion de phase Al dans l'eutectique est donc plus importante. Les fractions détaillées de structure eutectique, et de phases Al<sub>3</sub>Ni eutectique et Al sont tracées Figure (57a).

De plus, la proportion respective des phases eutectiques formées est évaluée au cours de la croissance de l'eutectique. La fraction interne de phase Al dans l'eutectique  $Eut = Al + Al_3Ni$ ,  $g^{Al}/g^{Eut}$ , est tracée Figure (57b.) Cette fraction interne augmente lorsque la température diminue et redescend lors de la recalescence. Plus le plateau eutectique est long, plus la composition moyenne de l'eutectique se rapproche de la composition de l'eutectique à la température d'équilibre (84,3 % volumique de phase Al).

Ainsi, avec une surfusion eutectique de 100 K, la quantité de structure eutectique formée est moindre (8,6 % au lieu de 10 %) mais celle-ci est plus riche en phase Al (95 % au lieu de 87 %). La quantité de phase Al formée, tracée Figure (55e), est donc seulement légèrement inférieure.

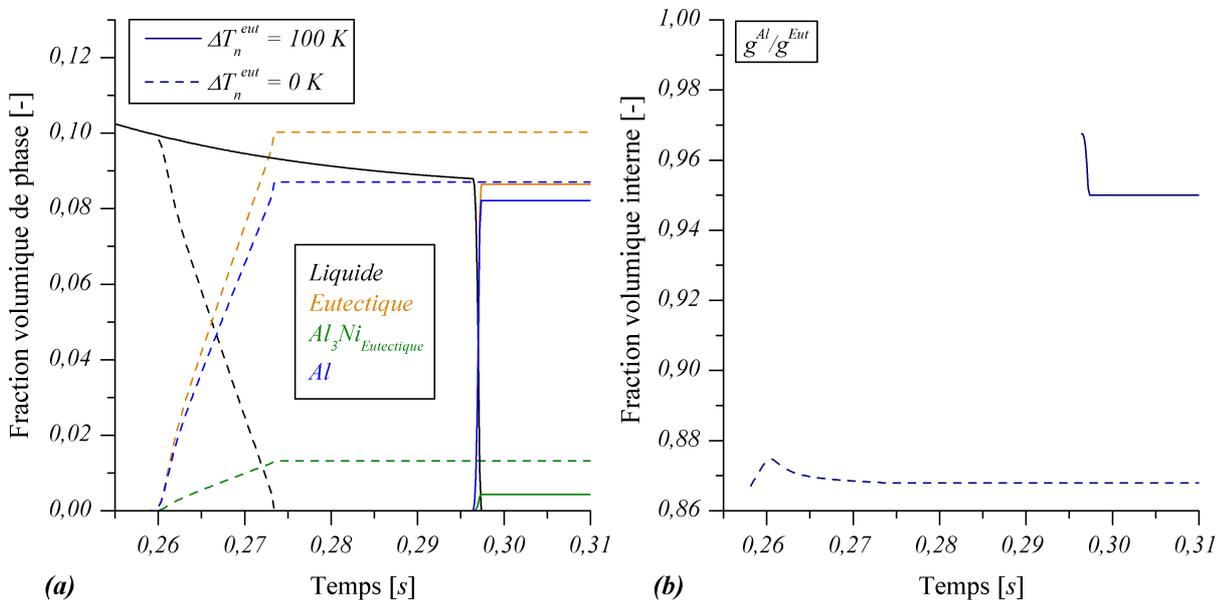


Figure 57. Fractions des phases dans la structure eutectique pour (a)  $\Delta T_n^{eut} = 0 \text{ K}$  et (b)  $\Delta T_n^{eut} = 100 \text{ K}$ .

En conclusion, la prise en compte des surfusions de germination des phases solide peut avoir une importance, dans le cas où certaines autres conditions, comme la vitesse refroidissement, n'imposent pas d'elles-mêmes une surfusion de croissance. Il serait utile de trouver une manière d'évaluer ces surfusions, qui dans le cas de l'atomisation sont très difficiles à mesurer<sup>[27]</sup>.

### 3.3.7. Cinétique de croissance péritectique

Comme nous venons de le voir, les cinétiques de croissance des différents solides peuvent avoir une influence, en décidant par exemple des surfusions de croissance. Négliger l'étape de croissance des solides péritectique revient à négliger ces potentielles surfusions de croissance, et cela peut influencer conséquemment les résultats finaux, comme cela a déjà été montré pour la croissance eutectique<sup>[27]</sup>. Jusqu'à présent, la plupart des modèles de transformation péritectiques négligent cette étape de croissance<sup>[45]</sup>. L'influence de la cinétique de croissance péritectique est ici étudiée, en comparant les résultats de la simulation de référence, d'une part avec un calcul où cette étape croissance est négligée, d'autre part avec une cinétique de croissance alternative adaptée à partir d'une cinétique de croissance dendritique<sup>[65]</sup>.

#### 3.3.7.1 Croissance instantanée

L'étape de croissance péritectique est négligée en considérant le développement instantané des zones péritectiques. Ainsi, dès que la température péritectique  $T_P^{Al_3Ni_2}$  est atteinte, la zone (2) apparaît directement avec le rayon de la zone (1), qui est alors immédiatement remplacé par la zone (2). Une couche de solide  $s_2$  infiniment fine croît alors entre le solide  $s_1$  et le liquide. De même, lorsque le système arrive à la température péritectique  $T_P^{Al_3Ni}$ , la zone (3) remplace instantanément la zone (2), comme cela est illustré par les fractions volumiques de zones tracées Figure (58).

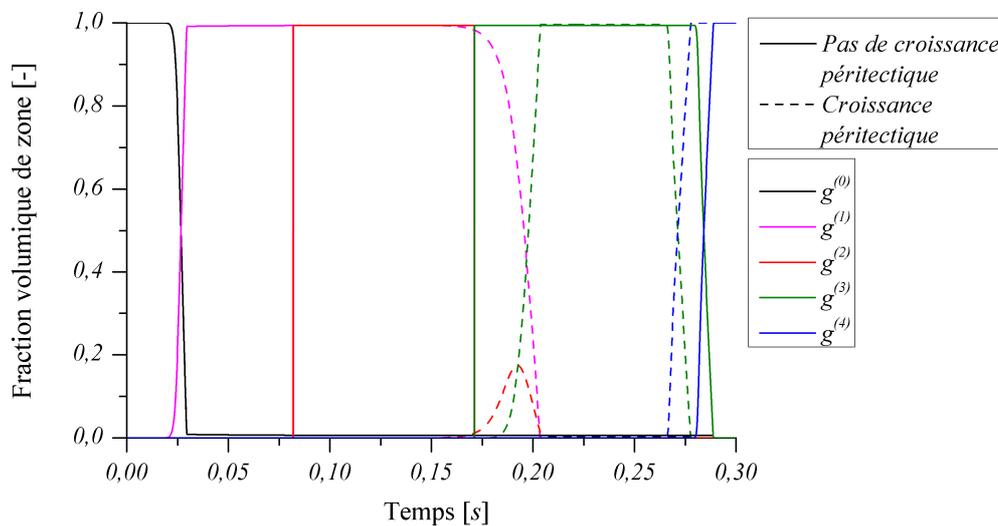


Figure 58. Fractions volumiques des zones au cours de simulations avec et sans croissance péritectique.

Les résultats des simulations sont donnés Figure (59). Sur la courbe de température, Figure (59a), la recalescence péritectique due à la croissance des zones (2) et (3) n'apparaît plus. Le changement de pente a lieu instantanément, dès la température de germination passée. En effet, le phénomène de recalescence, qu'elle soit primaire, péritectique, ou eutectique, est le fait de la croissance des structures solides. Sans l'étape de croissance associée, aucune recalescence n'est observée (ici, pas de recalescences péritectiques).

Sur la courbe d'évolution des fractions de phase, Figure (59b), une discontinuité apparaît avec la décroissance brutale du solide  $\text{AlNi}$  par transformation péritectique en  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . De plus, la croissance instantanée de la zone (3) limite le développement de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  dans le liquide, et la quantité finale de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  est donc moindre et celle de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est plus importante. Le dégagement de chaleur dû à la solidification de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}$  dans le liquide étant plus importante que celle engendrée par la croissance de  $\text{AlNi}$ , le refroidissement est ralenti, et la quantité finale de phase  $\text{Al}$  eutectique formée est plus faible.

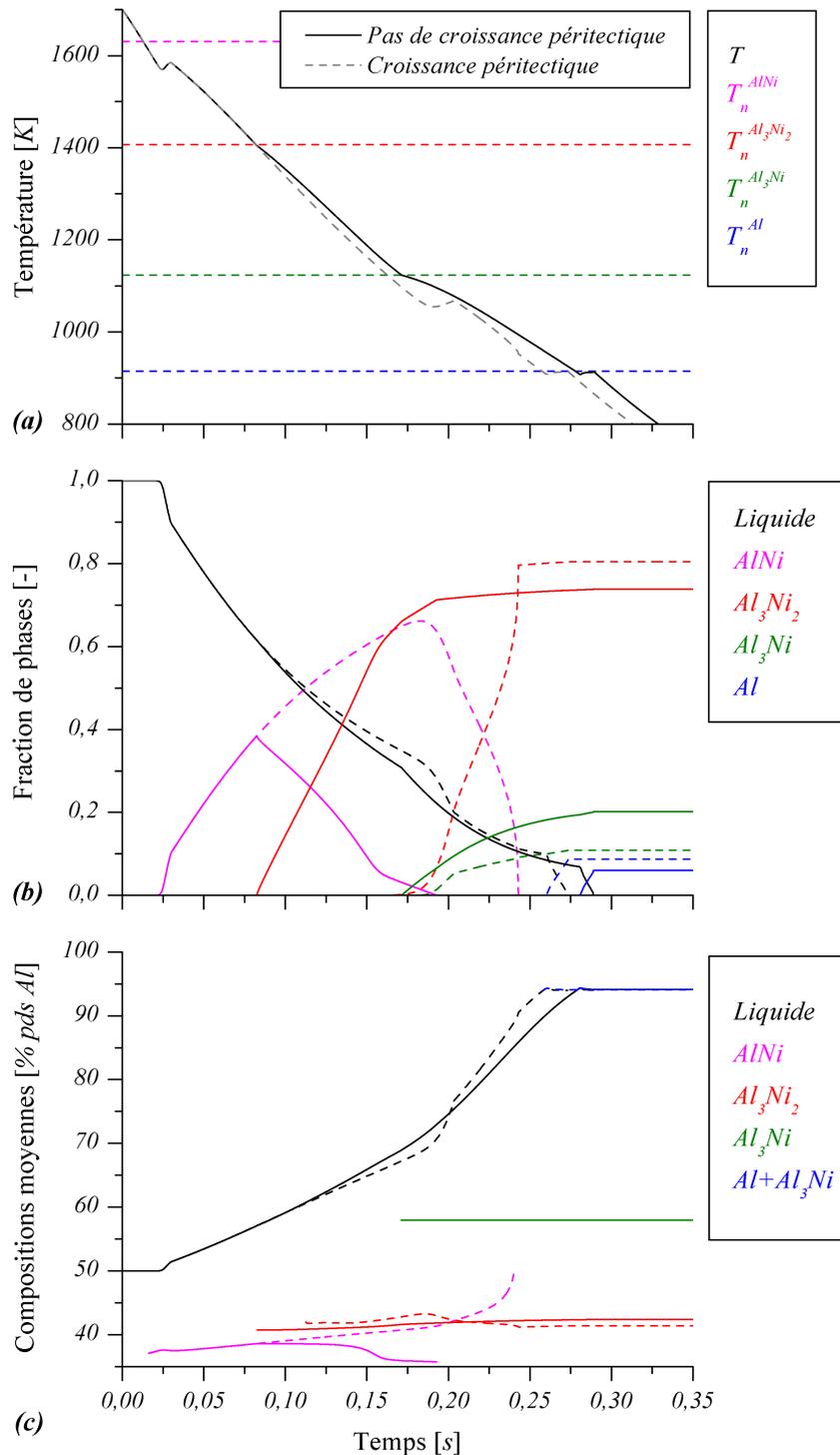


Figure 59. Résultats de simulation avec et sans croissance péritectique. Evolutions temporelles (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

### 3.3.7.2 Croissance pseudo-dendritique

Rappelons que les cinétiques de croissance des différentes structures ne sont pas des données intrinsèques du modèle. Elles peuvent être changées facilement en modifiant les lois de croissance dendritique (68), péritectique (69) ou eutectique (73).

Dans la plupart des alliages péritectiques observés, la réaction péritectique est très rapide. A tel point qu'elle est le plus souvent négligée devant l'étape de transformation péritectique. La cinétique de croissance proposée par Bosze et Trivedi<sup>[71-72]</sup> et utilisée dans le modèle de référence engendre des vitesses de réaction péritectique relativement faibles. Notons que ce modèle a été développé sous les hypothèses de nombre de Peclet et surfusions relativement faibles, dans le cadre de transformations à l'état solide. Il a été validé dans des conditions de croissance dirigée<sup>[70]</sup>, assez éloignée de celles de l'atomisation.

Nous proposons ici une cinétique de croissance péritectique alternative, qui consiste en une adaptation de la cinétique dendritique avec une sursaturation dépendant des différents liquides dans lesquels la structure péritectique croît<sup>[65]</sup>.

Ainsi pour la croissance de la zone (2) avec la structure  $Al_3Ni_2$ , la cinétique de croissance dendritique définie équation (68a) sera appliquée à la vitesse de croissance péritectique  $v^{Al_3Ni_2}$ , en adaptant le terme de sursaturation  $\Omega^{Al_3Ni_2/l}$  :

$$\Omega^{Al_3Ni_2/l} = \frac{\sum_{0 \leq m < 2} \left( g^{l^{(m)}} \langle w^{l^{(m)}} \rangle^{l^{(m)}} \right)}{\sum_{0 \leq m < 2} \left( g^{l^{(m)}} \right)} = \frac{w^{l^{(0)}} \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} + g^{l^{(1)}} \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}}}{g^{l^{(0)}} + g^{l^{(1)}}} \quad (88)$$

Cette adaptation consiste en un remplacement de la composition moyenne loin de l'interface liquide/solide, initialement  $\langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}$ , par une moyenne des compositions des différents liquides au devant de la zone (2), c'est-à-dire  $l^{(0)}$  et  $l^{(1)}$ , pondérée par leurs fractions respectives.

En début de croissance, lorsque  $Al_3Ni_2$  croît dans  $l^{(1)}$ , la fraction de  $l^{(1)}$  est importante et la composition vue par le solide est donc voisine de  $\langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}}$ . Au fur et à mesure que  $l^{(1)}$  disparaît au profit de  $l^{(2)}$  la composition moyenne des liquides au devant de la zone (2) tend vers  $\langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}$  et lorsque la zone (2) s'étend au delà des limites la zone (1) la sursaturation devient celle de l'équation initiale (68a) appliquée au solide  $Al_3Ni_2$  croissant dans le liquide  $l^{(0)}$ .

Sans cette adaptation, si la composition au loin dans le liquide est  $\langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}}$ , la croissance de la zone (2) risque de s'arrêter avant les limites de la zone (1), lorsque la quantité  $l^{(1)}$  devient faible et que sa composition  $\langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}}$  tend vers celle de du liquide voisin  $l^{(2)}$  proche de la composition d'équilibre  $w^{l^{(2)}}$ .

Pour la croissance de la zone péritectique (3), la même cinétique de croissance pseudo-dendritique est adoptée, avec une composition au loin dans le liquide qui est fonction des compositions des liquides  $l^{(0)}$ ,  $l^{(1)}$  et  $l^{(2)}$ .

La cinétique de croissance des zones est illustrée par l'évolution des fractions volumiques de zone, Figure (60).

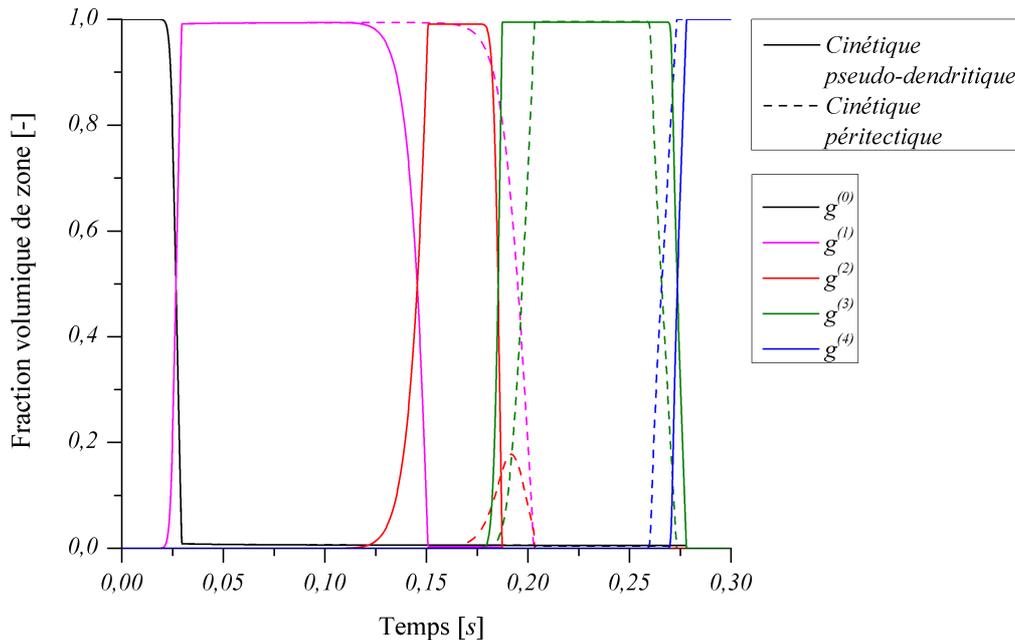


Figure 60. Fractions volumiques des zones avec différentes cinétiques de croissance péritectique.

Les résultats complets de la simulation sont tracés Figure (61). La cinétique de croissance péritectique résultante est plus rapide que celle proposée par Bosze et Trivedi<sup>[71-72]</sup>. La zone (2) est complètement développée avant la germination du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Deux événements apparaissent sur la courbe de température : un changement de pente pouvant s'apparenter à un début de recalescence, mais sans remontée de la température, et une recalescence. L'interface  $\text{AlNi}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$  étant développée plus tôt, la transformation péritectique  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  est plus rapide. De même, la croissance de la zone (3) est plus rapide, ce qui limite la formation de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  dans le liquide. La quantité finale de solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  formée est donc plus importante et celle de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  plus faible. Tout comme pour une cinétique instantanée, la chaleur latente libérée par la solidification de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est plus importante que celle due à la croissance de  $\text{AlNi}$ , et le refroidissement est plus lent. La quantité finale de phase eutectique  $\text{Al}$  alors formée est moindre.

Nous venons de voir l'influence que peut avoir la prise en compte d'une cinétique de croissance péritectique lors de la solidification. Le modèle de Bosze et Trivedi présente l'avantage majeur d'être à ce jour le seul modèle dédié à l'étape de réaction péritectique, phénomène important mais trop souvent négligé car très rapide devant la transformation péritectique. Cependant, ce modèle, développé sous des hypothèses assez éloignée de notre application à l'atomisation pourrait bien sous-estimer la vitesse de croissance des structures péritectiques. D'autre part, la cinétique de croissance adaptée depuis une loi de croissance dendritique n'est pas vraiment basée sur une approche physique du phénomène, et elle ne décrit donc pas rigoureusement la vitesse d'extension de la structure. Elle permet cependant de juger de l'influence que peut avoir une cinétique de réaction plus rapide.

Comme nous venons de le voir, les cinétiques de croissance peuvent être changées aisément, sans avoir à modifier en profondeur le modèle, en changeant juste l'expression de la vitesse. L'évolution du modèle est donc ouverte à une description de la croissance péritectique plus adaptée à notre application (atomisation, vitesse de refroidissement élevée, surfusions importantes).

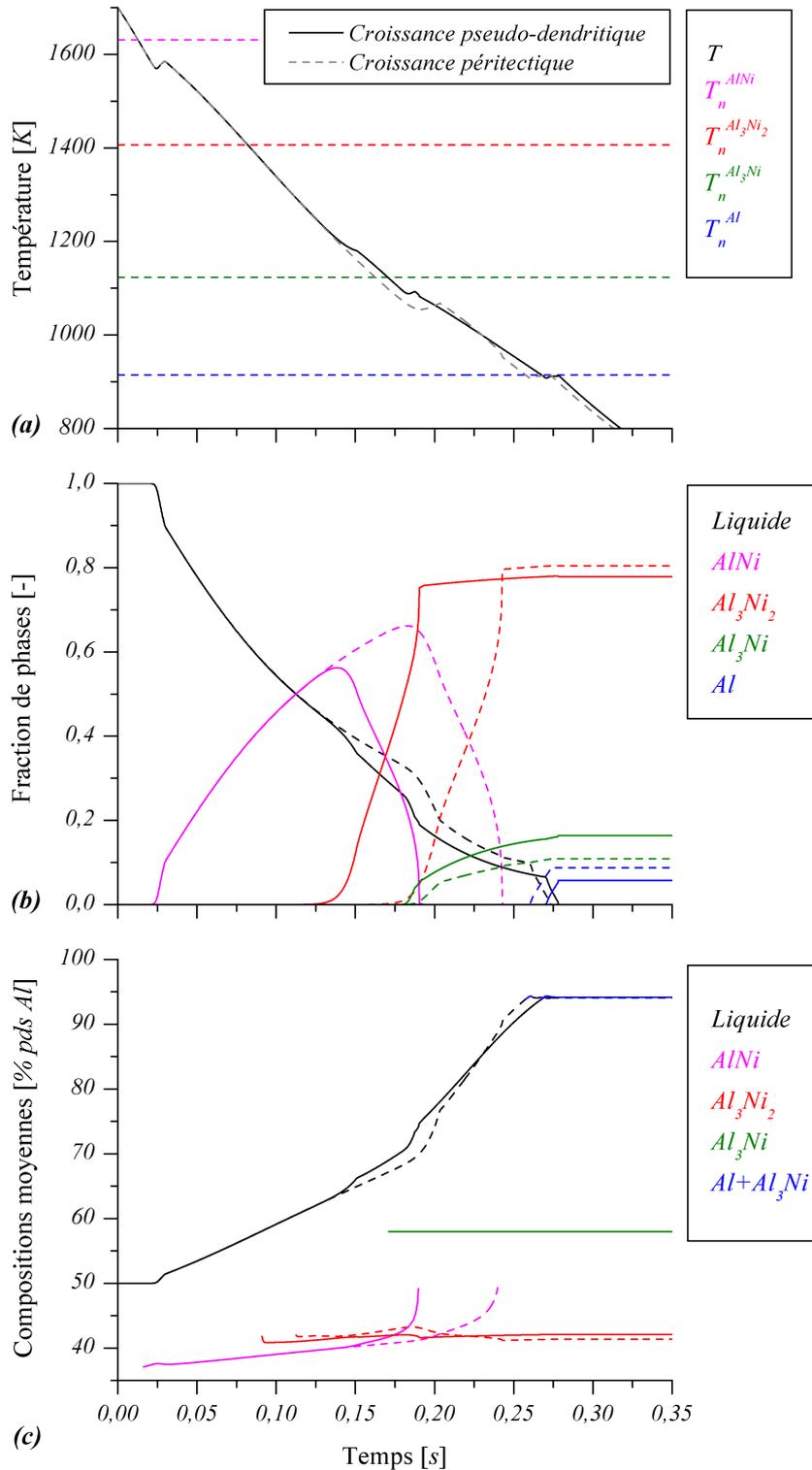


Figure 61. Résultats de simulation avec différentes cinétiques de croissance péritectique. Evolutions (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

### 3.3.8. Longueurs de diffusion

Les longueurs de diffusion aux interfaces entre les phases sont calculées à partir d'hypothèses posées sur les profils de composition dans les différentes phases, d'une part dans la direction de propagation des structures, et d'autre part à l'échelle de la microstructure, c'est-à-dire entre les bras secondaires d'une structure dendritique. Tout comme la valeur de l'espacement secondaire, ces longueurs de diffusion ont donc une importance déterminante dans les cinétiques de diffusion des espèces, autant à l'état liquide que solide. L'influence du profil de soluté supposé dans les phases solides péritectiques est ici étudiée, en comparant notre approche à celle développée par Schneider et Beckermann<sup>[45]</sup>.

Dans le modèle de Schneider et Beckermann, le profil de composition dans le solide interdendritique est supposé parabolique. La composition moyenne du solide péritectique, et les compositions aux interfaces de part et d'autre de la phase sont les trois conditions aux limites nécessaires à établir l'expression du profil de composition. Dans une zone (m) Les longueurs de diffusion dans un solide péritectique  $\beta^{(m)}$  qui se développe entre un solide  $\alpha^{(m)}$  et le liquide  $l^{(m)}$  sont alors (détails des calculs en annexe A2.4) :

$$l_{\beta^{(m)}/\alpha^{(m)}} = \frac{g^{\beta^{(m)}}}{g^{(m)}} \left( 6 - 2 \frac{w^{\beta^{(m)}/\alpha^{(m)}} - w^{\beta^{(m)}/l^{(m)}}}{w^{\beta^{(m)}/\alpha^{(m)}} - \langle w^{\beta^{(m)}} \rangle_{\beta^{(m)}}} \right)^{-1} \quad (89a)$$

$$l_{\beta^{(m)}/l^{(m)}} = \frac{g^{\beta^{(m)}}}{g^{(m)}} \left( 6 - 2 \frac{w^{\beta^{(m)}/l^{(m)}} - w^{\beta^{(m)}/\alpha^{(m)}}}{w^{\beta^{(m)}/l^{(m)}} - \langle w^{\beta^{(m)}} \rangle_{\beta^{(m)}}} \right)^{-1} \quad (89b)$$

Dans notre modèle nous considérons un profil composé de deux morceaux de paraboles qui se rejoignent au centre de la zone péritectique avec une pente nulle (voir section 2.3.2.4). Une condition de flux nul au centre de la zone péritectique est alors ajoutée.

Ces différentes expressions de longueurs de diffusion doivent aboutir à des cinétiques de diffusion à l'état solide différentes, et influencer les résultats de simulation. Les expressions (89) sont utilisées pour les longueurs de diffusion dans les solides péritectiques  $Al_3Ni_2$  et  $Al_3Ni$ . Il ne s'agit pas là d'une comparaison directe avec le modèle de Schneider et Beckermann, puisque nous empruntons juste l'expression des longueurs de diffusion dans notre modèle. Les résultats des simulations sont donnés Figure 62.

De manière générale, la cinétique de diffusion dans les solides péritectiques  $Al_3Ni_2$  et  $Al_3Ni$  est plus lente avec l'expression de Schneider et Beckermann. La transformation péritectique  $AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$  est également complète, mais plus longue. Le profil de composition supposé dans  $Al_3Ni$  n'a pas d'influence, puisque cette phase est homogène à sa composition stœchiométrique. Cependant, le profil dans  $Al_3Ni_2$  à l'interface avec  $Al_3Ni$  est différent. Alors, la diffusion dans  $Al_3Ni_2$  est plus lente, et la progression de  $Al_3Ni_2$  dans  $Al_3Ni$  (décrite en détail section 3.2) est plus limitée. La fraction de phase  $Al_3Ni$  augmente alors plus vite.

Géométriquement, il apparaît aisément pourquoi l'expression de Schneider et Beckermann donne une longueur de diffusion plus importante (et donc un gradient de composition moindre à l'interface). La composition moyenne du solide péritectique est généralement comprise entre ses compositions périphériques. Le profil de composition sera alors une portion de parabole monotone, plus lisse qu'un profil composé de deux parties de paraboles avec une pente nulle au centre.

Les différentes expressions des longueurs de diffusion péritectiques donnent des résultats sensiblement différents. Il est toutefois difficile de trancher catégoriquement en faveur d'une approche plutôt que d'une autre. Lorsque le profil de soluté dans le solide péritectique se rapproche du profil parabolique décrit par Schneider et Beckermann, la diffusion à l'état solide aura tendance à être surestimée avec notre expression. Et lorsque le profil est plus proche de notre hypothèse, la diffusion sera sous-estimée avec l'expression (89).

Nous insistons sur le fait que les longueurs de diffusion proposées ici ne sont pas des paramètres fixes du modèle. Leurs expressions sont comme des données d'entrées, qui peuvent être redéfinies à loisir en supposant différents profils de composition. La comparaison est faite avec un profil plus simple proposé par Schneider et Beckermann, mais la longueur de diffusion pourrait être calculée plus précisément, par exemple à partir d'un profil de composition évalué numériquement.

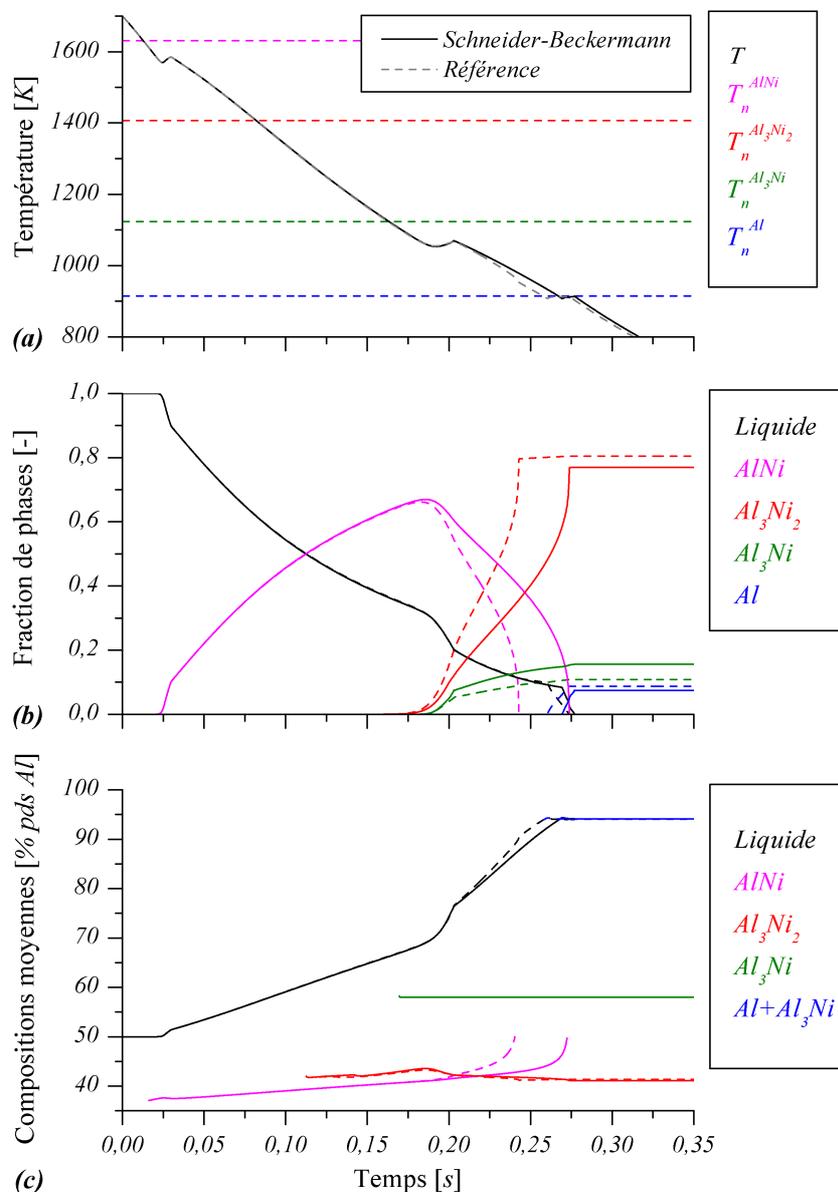


Figure 62. Résultats de simulation avec différentes expressions des longueurs de diffusion dans les solides péritectiques. Evolutions temporelles (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

## 3.4. Calculs d'équilibre thermodynamique

### 3.4.1. Couplage avec ThermoCalc

Le modèle est couplé avec le logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique ThermoCalc<sup>[58]</sup> (voir section 2.3.3). Pour une phase  $\alpha$ , à une température  $T$ , les valeurs calculées à partir de calculs d'équilibre thermodynamique sont : sa composition à l'interface avec une phase voisine  $\beta$ ,  $w^{\alpha\beta}$  ; son enthalpie massique moyenne,  $\langle H^\alpha \rangle^\alpha$  (c'est-à-dire pour sa composition moyenne  $\langle w^\alpha \rangle^\alpha$ ) ; et les dérivées partielles de l'enthalpie par rapport à la température,  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T$ , et à la composition,  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha$ .

Dans les modèles de microségrégation basés sur la méthode de prise de moyennes volumique développés jusqu'alors, les diagrammes de phases considérés sont simplifiés avec une variation linéaire des compositions avec la température. Les termes d'enthalpies  $\langle H^\alpha \rangle^\alpha$  sont remplacés par l'introduction de chaleurs latentes, libérées lors de réactions de solidification. Les termes  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial T$ , sont substitués par une capacité calorifique globale du système, soit constante, soit variable en fonction de la température et des capacités calorifiques élémentaires de chacune de phases  $\alpha$  du système. Les termes  $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha$  sont négligés.

Etant donné que le système d'équations différentielles descriptives du modèle est résolu par une méthode itérative, le nombre de calcul d'équilibre peut être assez important. Le remplacement de ces approximations par des calculs d'équilibre à donc un coût en termes de temps de calcul. En effet, en fonction de la complexité du système (nombre de réactions, cinétiques de croissance, pas de temps, ...), un calcul sans couplage avec ThermoCalc dure généralement entre une dizaine de secondes et une dizaine de minutes, alors qu'un calcul avec un couplage complet dure entre cinq minutes et jusqu'à deux ou trois heures pour les plus longs. Les principales sources de consommation de temps de calcul sont l'écriture dans les fichiers résultats, qui peut être limitée en n'écrivant pas chaque pas de temps calculé dans les fichiers résultats, et les appels aux calculs d'équilibre ThermoCalc.

Une méthode simplifiée est établie, permettant à partir de quelques calculs ThermoCalc initiaux, d'estimer les quantités nécessaires à un calcul sans couplage direct (tabulation du diagramme de phases, capacités calorifiques, chaleurs latentes de réactions). Nous disposons alors d'un outil de calcul plus rapide. De plus, lors d'un calcul par couplage direct avec ThermoCalc, lorsqu'un calcul d'équilibre n'aboutit pas, ces approximations seront utilisées. Le calcul de microségrégation pourra ainsi surmonter les éventuelles erreurs lors de calculs ThermoCalc, qui arrivent relativement rarement si les conditions sont bien posées, mais engendrent systématiquement un échec de la simulation.

La méthode de calcul simplifiée et les approximations correspondantes sont maintenant exposées. L'influence du couplage avec ThermoCalc sera par la suite évaluée, en comparant les résultats de notre simulation de référence (section 3.2) avec les résultats de la méthode simplifiée.

### 3.4.2. Modèle simplifié

#### 3.4.2.1 Calcul des compositions

En initialisation du calcul de microségrégation, un calcul de la solidification de l'alliage considéré selon le modèle simple de Gulliver-Scheil est effectué. Sans connaissance *a priori* de l'alliage, ceci permet de repérer les phases qui vont se former au cours de la solidification, ainsi que les températures d'équilibres (liquidus, péritectique(s) et eutectique). Une tabulation des compositions d'équilibres, stables et métastables, est ensuite établie à ces températures d'équilibre, ainsi qu'à la température finale de la simulation. Ce calcul initial de Gulliver-Scheil nous permet déjà de connaître certaines compositions d'équilibre stables du diagramme de phase. Les compositions manquantes sont évaluées par des calculs d'équilibre supplémentaires.

La Figure (63) illustre la tabulation des compositions d'équilibre pour notre exemple de référence, l'alliage Ni-50 % pds Al. Les équilibres stables sont tracés en traits fins continus et les équilibres métastables en traits fins discontinus. Les compositions stockées aux températures caractéristiques sont repérées par des symboles. Les tabulations linéaires entre ces températures, en traits épais discontinus, sont superposées au diagramme de phases. Les compositions approximatives sont relativement proches des compositions d'équilibre. L'écart augmente avec la courbure des lignes monovariantes, effet typique d'approximations linéaires

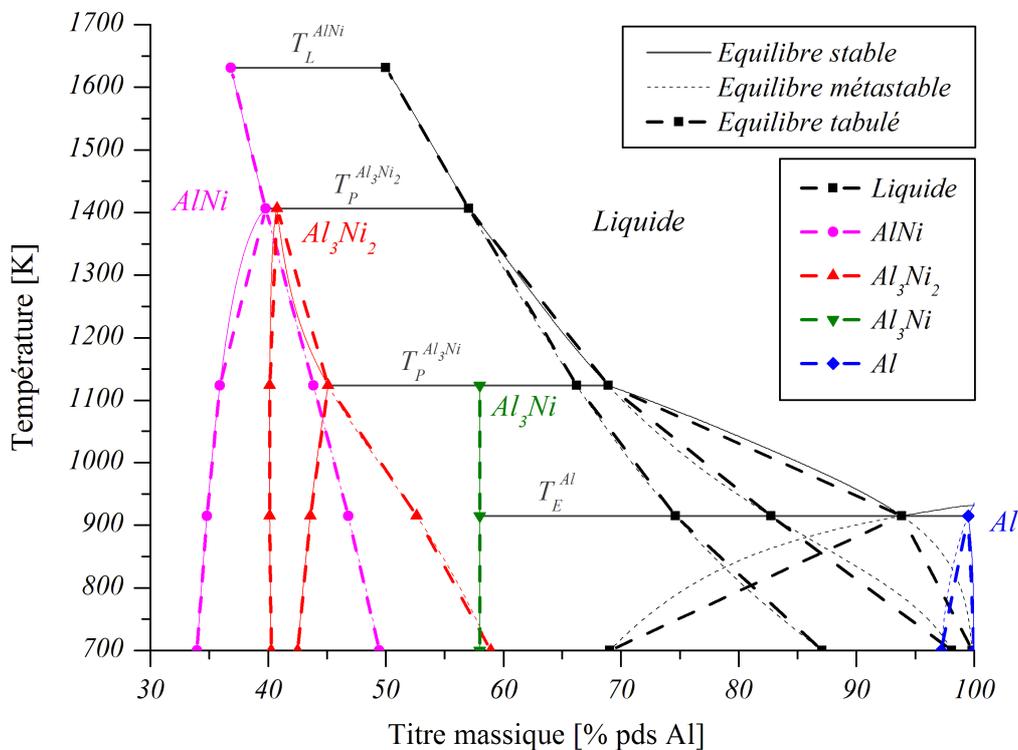


Figure 63. Diagramme de phase tabulé par morceaux pour un alliage Ni-50 % pds Al.

### 3.4.2.2 Calcul des enthalpies

Le bilan d'énergie (33a) est réécrit sous diverses hypothèses simplificatrices : une capacité calorifique, ou chaleur spécifique globale constante,  $\rho c_p$  ; une chaleur latente de fusion volumique,  $\rho \Delta h_f^s$ , unique pour toutes les réactions de solidification ; une chaleur latente nulle pour toutes les réactions solide/solide ; et la variation d'enthalpie due à la variation de composition est négligée ( $\partial \langle H^\alpha \rangle^\alpha / \partial \langle w^\alpha \rangle^\alpha = 0$ ).

Le bilan d'énergie (33a) s'écrit alors :

$$\frac{d \langle \rho H \rangle}{dt} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \Delta h_f^s \sum_{s_i} \left( \frac{\partial g^{s_i}}{\partial t} \right) \quad (90)$$

C'est la forme du bilan d'énergie généralement utilisé jusqu'ici dans les modèles de microségrégation basé sur les méthodes de prise de moyennes volumique<sup>[23,24,26,27,45]</sup>. Dans notre méthode simplifiée, nous nous servons de cette expression plutôt que de l'équation (33a). Les valeurs des coefficients  $\rho c_p$  et  $\rho \Delta h_f^s$  du système doivent alors être estimées. La valeur de la capacité calorifique  $c_p$  est estimée d'après un calcul d'équilibre à la composition nominale de l'alliage aux températures minimale et maximale de la simulation.

Dans le cas de l'alliage Ni-50 % pds Al, la Figure (64) illustre la solidification depuis une température initiale,  $T_0=1700$  K, jusqu'à la température finale,  $T_f=700$  K, selon la loi des leviers. La variation d'enthalpie du système en fonction de la température est tracée Figure (64b). Les extensions métastables des enthalpies de la phase liquide et des phases solides sont tracées en traits discontinus. Les marches d'escalier sur la courbe d'enthalpie métastable des phases solides sont dues à un changement de solide à l'équilibre. La valeur du  $c_p$  global est simplement calculée comme la moyenne des valeurs de  $c_p$  du système aux températures maximale  $T_0$  et minimale  $T_f$ . Ensuite, les enthalpies métastables du solide et du liquide sont approchées par une droite de pente  $c_p$  à partir des points  $(T_0, H_0)$  et  $(T_f, H_f)$ . La chaleur latente massique  $\Delta h_f^s$  est calculée comme le saut entre ces enthalpies du solide et du liquide à une température donnée (peu importe laquelle, puisque les pentes des deux enthalpies approchées sont les mêmes, égales à  $c_p$ ).

Pour l'alliage Ni-50 % pds Al, les valeurs de  $c_p$  et  $\Delta h_f^s$  calculées avec la base de données PBIN sont  $874,32 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $645873 \text{ J kg}^{-1}$ , respectivement. La masse volumique globale estimée à partir de la loi de mélange (78) est  $4143,97 \text{ kg m}^{-3}$ .

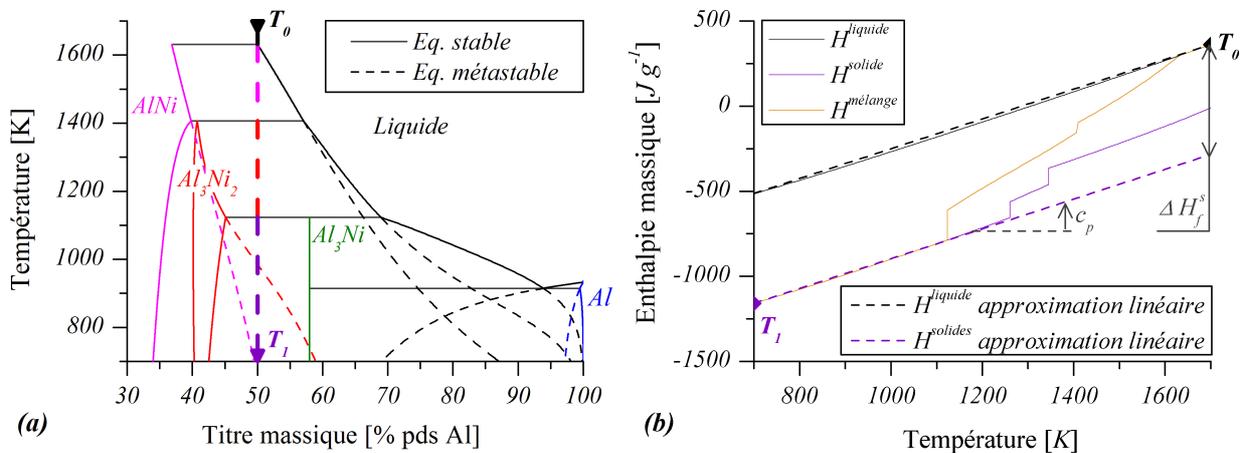


Figure 64. Enthalpies du système Ni-50 % pds Al selon la loi des leviers. (a) Diagramme de phase ; (b) enthalpie du système et enthalpies métastables du liquide et des solides en fonction de la température (en traits fins continus), et leurs approximations (en traits discontinus).

### 3.4.3. Influence du couplage ThermoCalc

L'influence du couplage avec ThermoCalc est illustrée en comparant les résultats de notre simulation de référence avec les résultats de la méthode simplifiée. Les résultats sont tracés Figure (65).

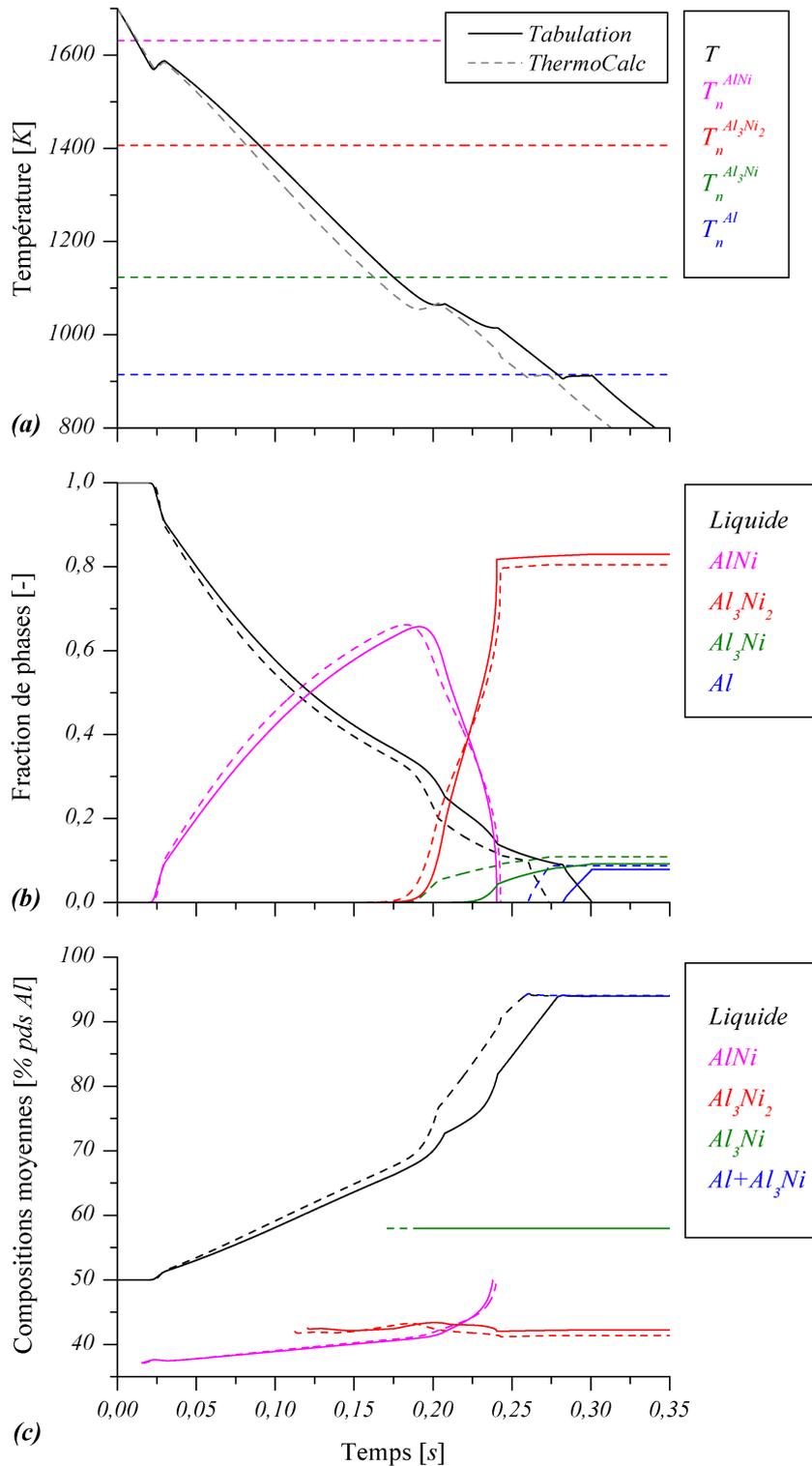


Figure 65. Résultats de simulation avec et sans couplage avec ThermoCalc. Evolutions temporelles (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

La valeur estimée du  $c_p$  permet de retrouver convenablement les vitesses de refroidissement initiales et finales. En considérant une libération de chaleur avec un  $\Delta h_f^s$  constant, la variation d'enthalpie ne dépend que de la fraction de solide formée et pas de la température ni de la composition des phases. Avec cette approximation, le terme de libération de chaleur due à la croissance de la phase AlNi est surestimé, et le refroidissement est ainsi ralenti. Alors, la zone pâteuse (2) a le temps de se développer complètement avant la zone (3). Deux recalescences distinctes apparaissent alors, visibles plus nettement sur l'agrandissement de la Figure (66a). La remontée en température de la première recalescence péritectique provoque le ralentissement de la croissance de la seconde zone péritectique. Les vitesses de croissance des zones sont tracées sur la Figure (66b). La vitesse de propagation de la zone (3) décroît lors de la remontée en température du système, car la sursaturation péritectique dépendant des compositions d'équilibre diminue. La quantité de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  prédite est plus élevée alors que les quantités de phases  $\text{Al}_3\text{Ni}$  et  $\text{Al}$  sont moins importantes. L'influence du couplage avec ThermoCalc sur les résultats prédits par le modèle peut ainsi être appréciée, même si un diagramme de phase tabulé, Figure (63), et des chaleurs spécifiques et de réactions restent des approximations acceptables.

Soulignons qu'un avantage supplémentaire de l'utilisation de bases de données thermodynamique est la possibilité de faire un calcul de microségrégation sans connaissance préalable de la séquence de solidification de l'alliage.

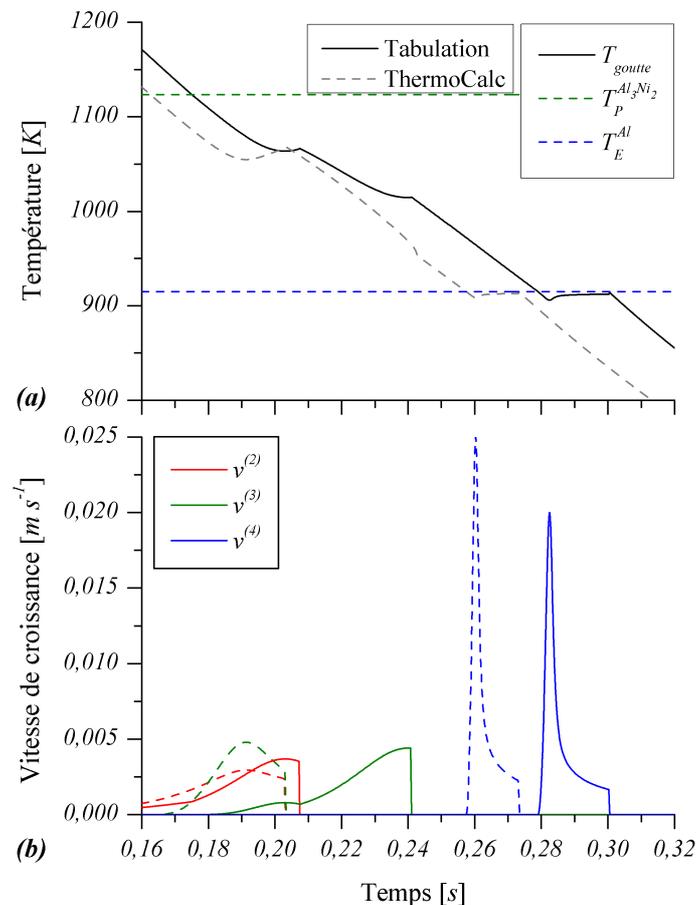


Figure 66. Résultats avec et sans couplage avec ThermoCalc :  
(a) Recalescences péritectiques et (b) vitesses de croissance péritectique.

### 3.5. Synthèse des résultats

Nous proposons ici un récapitulatif des observations effectuées au cours de ce chapitre, quant à l'influence des différents paramètres sur les résultats de simulations, par rapport à la simulation de référence, introduite en section 3.2.

Un changement de composition (section 3.3.1) a évidemment un effet sur la température de liquidus de l'alliage et le nombre de phases qui se forment. En changeant la température de formation du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et l'origine de sa formation (solidification depuis le liquide ou transformation péritectique depuis  $\text{AlNi}$ ), la composition moyenne de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  est influencée, et par conséquent le comportement de la réaction péritectique entre  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}$  peut différer conséquemment ( $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  ou bien  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \leftarrow \text{Al}_3\text{Ni}$ ). Lorsque la composition nominale en aluminium augmente, la quantité de phases qui se forment en fin de solidification ( $\text{Al}_3\text{Ni}$  et  $\text{Al}$ ) augmente.

La taille du domaine (section 3.3.2) influence la vitesse de refroidissement du système (le rapport entre la surface d'échange de chaleur et le volume à refroidir évoluant en  $1/R$ , équation (64)), et par conséquent la taille de la microstructure, selon la relation (80). Si la vitesse de refroidissement est assez élevée, une compétition peut avoir lieu entre la cinétique de refroidissement et les cinétiques de transformations. Par exemple, la réaction  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  peut ne pas avoir le temps d'être complète si le refroidissement est trop rapide. De plus, un refroidissement plus rapide implique des surfusions de croissance plus importantes, et donc la croissance des structures à des compositions peuvent être différentes.

Le remplacement des conditions aux limites d'atomisation par un coefficient d'échange de chaleur  $h_{ext}$  constant (section 3.3.3) impacte assez peu les résultats. Le modèle d'atomisation étant assez simple et peu coûteux en temps de calcul, il est conservé car il permet une évaluation automatique du coefficient d'échange  $h_{ext}$  et de son évolution au cours du temps.

Une microstructure plus petite (section 3.3.4) favorise toutes les transformations. En réduisant l'espace d'établissement des profils de composition, leurs gradients aux interfaces sont augmentés. Cela est particulièrement visible en ce qui concerne les réactions solide/solide, plus rapides lorsque  $\lambda_2$  diminue.

La géométrie et les conditions de symétrie du domaine (section 3.3.5) influencent la vitesse de refroidissement, principalement par l'expression de la densité d'interface extérieure  $S_{ext}$ , équation (34). Le refroidissement d'un domaine à symétrie plane est plus lent que celui d'un domaine à symétrie cylindrique, lui-même plus lent que pour un domaine sphérique. En ralentissant le refroidissement, les réactions de solidification et les transformations péritectiques disposent de plus de temps pour avoir lieu et la quantité finale de structure eutectique est diminuée (moins de liquide restant à la germination de l'eutectique)

Les surfusions de germination des structures solides (section 3.3.6) ont peu d'influence pour la structure primaire, et lorsque la surfusion de croissance est assez importante. Par exemple, lors de la croissance péritectique de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , la cinétique de croissance relativement lente provoque une surfusion de croissance importante et l'établissement d'une surfusion de germination de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  a un effet négligeable. Les surfusions de germination ont plus d'influence dans le cas d'une structure dont la croissance est plus rapide (*i.e.*  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ). Une surfusion de germination change le profil de la courbe de refroidissement, par exemple Figure (55a). Une surfusion de germination de la structure eutectique importante diminue la quantité finale d'eutectique, mais augmente la composition de cette structure eutectique, ce qui modifie assez peu la quantité finale de phase eutectique Al.

La prise en compte de cinétiques de croissance péritectique (section 3.3.7) permet d'observer les recalescences péritectiques (sans tenir compte de l'étape de croissance, pas de recalescence mais juste un changement de régime de refroidissement, Figure (59a)). Les vitesses de croissances des solides péritectiques sont les vitesses de remplacement de certaines interfaces par d'autres, et elles déterminent le temps de passage réel d'une étape de la solidification à une autre. En décidant ainsi du temps effectif des différentes étapes de solidification, les cinétiques de croissance influencent les fractions de phases finales de manière non négligeable.

Les hypothèses faites sur les profils de composition ont aussi une influence importante sur les cinétiques de transformation. L'exemple donné en remplaçant la longueur de diffusion dans le solide péritectique par l'expression proposée par Schneider et Beckermann (section 3.3.8) en donne une bonne illustration. En considérant le profil de composition plus « lisse », les gradients et donc les flux de diffusion aux interfaces sont moins importants, et les transformations péritectiques sont plus lentes.

L'influence du couplage avec un logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique a également été évaluée, section 3.4. En termes de composition, l'influence apparaît modérée, comme l'indique la proximité du diagramme de phase tabulé et du diagramme de phase calculé, Figure (63). L'influence est plus notable en ce qui concerne le calcul des enthalpies, et des dérivées de celles-ci, notamment par rapport aux compositions moyennes, termes généralement négligés dans les modèles de microségrégation. Dans l'exemple proposé Figure (65), en considérant une chaleur latente de fusion globale, la libération de chaleur pendant la formation des premiers solides est surestimée, et la vitesse de refroidissement est alors sous-estimée.

Hormis la simulation avec une surfusion de germination eutectique  $\Delta T_n^{eut} = 100 \text{ K}$ , les variations des compositions moyennes des phases sont d'importance moindre par rapport aux variations des fractions des phases (les domaines de composition des phases solides étant relativement réduits). Un récapitulatif des fractions de phases aux différents instants caractéristiques de la solidification (germination d'une nouvelle structure solide ; solidification complète) ainsi que les temps de solidification,  $t_f$ , est établi au Tableau (7).

Tableau 7. Influence des différents paramètres sur les fractions de phases prédites aux instants caractéristiques de la solidification.

Variations relatives  $\varepsilon \leq 1\%$  ;  $1\% < \varepsilon \leq 5\%$  ;  $5\% < \varepsilon \leq 25\%$  ;  $25\% < \varepsilon \leq 50\%$  ;  $50\% < \varepsilon \leq 100\%$  ;  $\varepsilon > 100\%$ 

par rapport au cas de référence (paramètres dans la colonne de gauche et résultats sur la première ligne, en gras)

	Instant	$T=T_n^{Al_3Ni_2}$			$T=T_n^{Al_3Ni}$			$T=T_n^{eut}$			$g^{solide} = 1$				$t_f [s]$
		Fraction	<i>AlNi</i>	<i>AlNi</i>	<i>Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub></i>	<i>AlNi</i>	<i>Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>3</sub>Ni</i>	<i>AlNi</i>	<i>Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>3</sub>Ni</i>	<i>Al</i>			
<b>Référence</b>	<i>Variation</i>	<b>0,381</b>	<b>0,632</b>	<b>0,0004</b>	<b>0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,099</b>	<b>0</b>	<b>0,804</b>	<b>0,109</b>	<b>0,087</b>	<b>0,261</b>			
$w_0 =$ <b>50 % pds Al</b>	$w_0 = 60 \%$ pds Al	-	-	0,35	-	0,434	0,347	-	0,429	0,382	0,189	0,233			
	$w_0 = 70 \%$ pds Al	-	-	-	-	-	0,666	-	-	0,712	0,288	0,199			
<b>R = 100 <math>\mu</math>m</b>	$R = 10 \mu$ m	0,377	0,62	0,00002	0,455	0,29	0,151	0,407	0,345	0,158	0,09	0,005			
<b>Atomisation</b>	$h_{ext}$ constant	0,383	0,639	0,0006	0	0,81	0,093	0	0,815	0,102	0,083	0,265			
<b><math>\lambda_2 = 3 \mu</math>m</b>	$\lambda_2 = 2 \mu$ m	0,387	0,65	0,0005	0	0,833	0,075	0	0,839	0,081	0,079	0,263			
<b>Géométrie sphérique</b>	Géométrie cylindrique	0,387	0,639	0,01	0	0,813	0,115	0	0,816	0,122	0,062	0,409			
	Géométrie plane	0,383	0,556	0,108	0	0,791	0,13	0	0,794	0,137	0,069	0,72			
$\Delta T_n^{AlNi} = 0$ K	$\Delta T_n^{AlNi} = 100$ K	0,382	0,633	0,0004	0	0,801	0,099	0	0,805	0,108	0,087	0,244			
$\Delta T_n^{Al_3Ni_2} = 0$ K	$\Delta T_n^{Al_3Ni_2} = 100$ K	0,487	0,632	0,0004	0	0,799	0,1	0	0,803	0,11	0,087	0,261			
$\Delta T_n^{Al_3Ni} = 0$ K	$\Delta T_n^{Al_3Ni} = 100$ K	0,381	0,402	0,391	0	0,815	0,097	0	0,818	0,106	0,075	0,267			
$\Delta T_n^{eut} = 0$ K	$\Delta T_n^{eut} = 100$ K	0,381	0,632	0,0004	0	0,809	0,103	0	0,807	0,111	0,082	0,285			
<b>Croissance péritectique, équation (69)</b>	Croissance péritectique instantanée	0,381	0,031	0,661	0	0,736	0,193	0	0,738	0,202	0,06	0,277			
	Croissance péritectique "pseudo-dendritique"	0,381	0,338	0,369	0	0,778	0,155	0	0,779	0,164	0,057	0,266			
<b>Longueur de diffusion, équation (51)</b>	Longueur de diffusion Schneider-Beckermann, équation (89)	0,381	0,636	0,0003	0,216	0,551	0,147	0	0,77	0,156	0,074	0,264			
<b>ThermoCalc</b>	Non couplé ThermoCalc	0,383	0,633	0,0009	0	0,826	0,082	0	0,829	0,092	0,079	0,289			

### 3.6. Cas limites

Le modèle développé doit être capable de retrouver les résultats des cas limites de la loi des leviers et du modèle de Gulliver-Scheil, Figure (42). Pour cela, la solidification de la particule est simulée sous un régime de refroidissement constant. Cela revient à imposer une valeur  $dT/dt$ , au lieu de calculer l'évolution de la température par l'équation (33). Pour prendre en compte des flux de diffusion nuls ou infinis les coefficients de diffusion sont modifiés. De plus, la croissance des structures péritectiques n'est pas prise en compte, et les propagations des zones péritectiques auront lieu de manière instantanée sans surfusion de germination (comme dans la section 3.3.7.1).

#### 3.6.1. Loi des Levier

Il est difficile de retrouver exactement les résultats obtenus en considérant une diffusion infinie à partir d'un modèle de microségrégation basé sur la résolution d'un système d'équations différentielle avec des coefficients finis, car le fait d'introduire des coefficients de diffusion trop élevés rend le système difficile à résoudre par les méthodes numériques simples que nous utilisons.

Il est cependant possible de se rapprocher des résultats de la loi des leviers en prenant des coefficients de diffusion des phases solides aussi élevés que dans le liquide  $D^s_i = D^l = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . De plus, la diffusion dans la particule complètement solide est activée, c'est-à-dire que les coefficients de diffusion gardent une valeur de  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  quels que soient la température et l'état du système. Le refroidissement imposé est de  $100 \text{ K s}^{-1}$ . Le résultat obtenu en changeant uniquement ces paramètres est tracé Figure (67a).

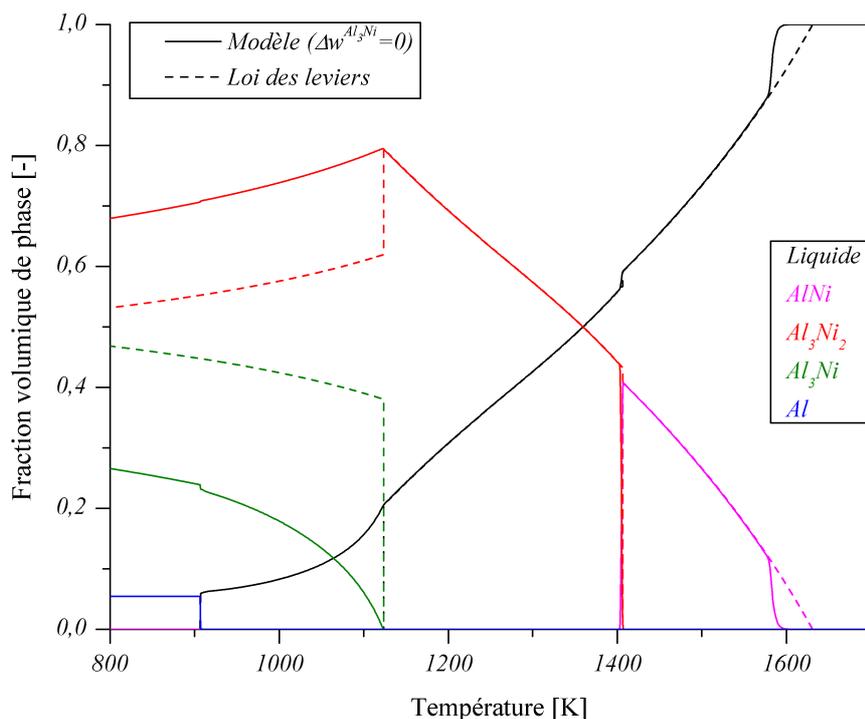


Figure 67. Comparaison des résultats de simulation avec un calcul selon la loi des leviers.

La croissance du solide primaire est assez proche de la prédiction de la loi des leviers. La transformation péritectique  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  a bien lieu très rapidement dès la température péritectique atteinte, et la croissance du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  est ensuite assez proche de la prédiction de la loi des leviers. En revanche la seconde réaction péritectique a un comportement différent. La loi des leviers prévoit une fin de solidification à la température péritectique avec une transformation instantanée d'une partie du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  en  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Or, dans notre modèle le gradient de composition nul dans  $\text{Al}_3\text{Ni}$  bloque la diffusion dans cette phase et la transformation  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  n'a pas lieu de manière instantanée à la température péritectique.

Afin d'autoriser la diffusion dans la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , un gradient de diffusion est introduit de manière artificielle, en imposant  $w^{\text{Al}_3\text{Ni} / \text{Al}_3\text{Ni}_2} = w^{\text{Al}_3\text{Ni} / \text{liquide}} - 0,1\%$ . La composition d'équilibre  $w^{\text{Al}_3\text{Ni} / \text{Al}_3\text{Ni}_2}$  est ainsi décalée de 0,1 % pds Al, en engendrant un domaine de stabilité assez réduit sur le diagramme de phase, mais suffisant pour autoriser la diffusion dans  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Les résultats obtenus avec cette modification sont tracés Figure (68).

Nous sommes certes contraints de débloquent artificiellement la diffusion dans  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , car autrement elle est nulle alors qu'elle devrait au contraire être infinie, mais les résultats se rapprochent ainsi suffisamment des prédictions de la loi des leviers. De plus, l'introduction de ce domaine de stabilité nous éloigne probablement un peu des résultats recherchés. Notons une surfusion de croissance, lors de la solidification primaire de  $\text{AlNi}$ .

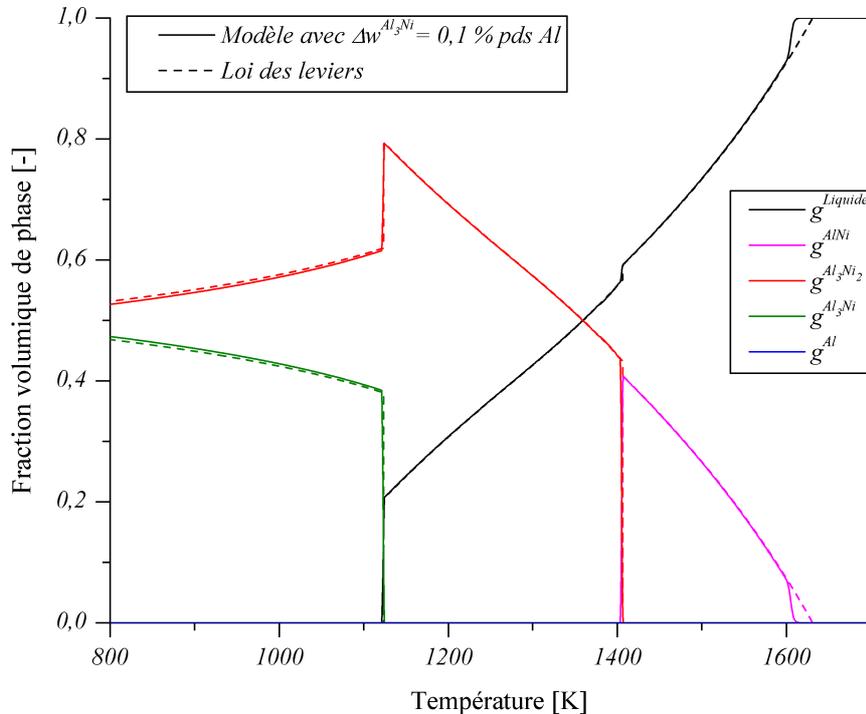


Figure 68. Comparaison des résultats de simulation avec un calcul selon la loi des leviers après introduction d'un domaine de composition d'équilibre de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

### 3.6.2. Gulliver-Scheil

Les résultats du modèle de Gulliver-Scheil sont plus aisés à retrouver que ceux de la loi des leviers. En effet, il suffit d'attribuer des coefficients de diffusion nuls aux phases solides. Le résultat est tracé Figure (69).

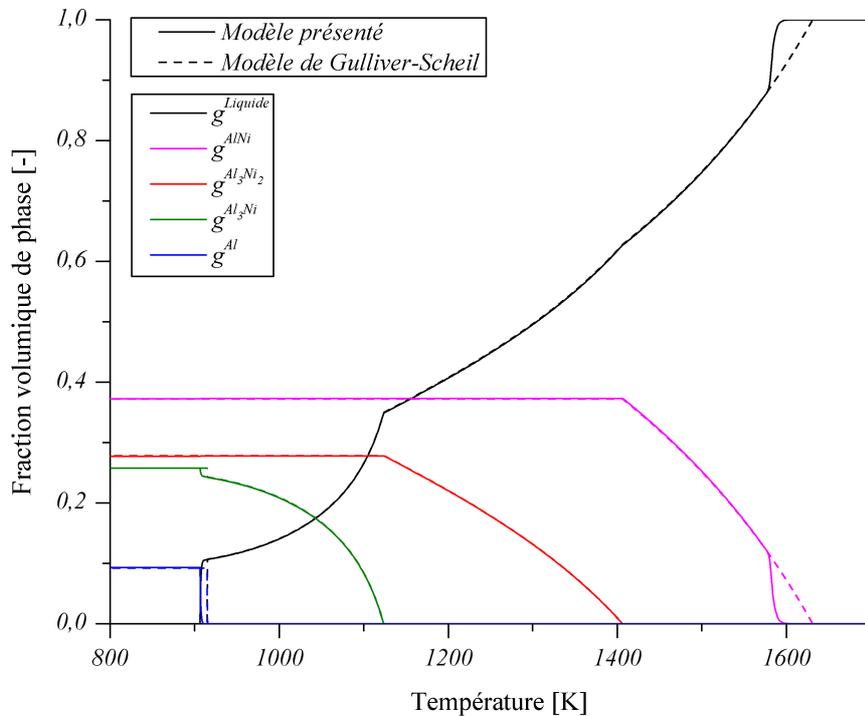


Figure 69. Comparaison des résultats de simulation avec un calcul selon le modèle de Gulliver-Scheil.

Les prédictions du modèle sont très proches des prédictions de Gulliver-Scheil. Des surfusions de croissance apparaissent cependant, lors de la croissance dendritique de AlNi, ainsi que pour la croissance eutectique.

Dans les tentatives de retrouver les résultats des cas limites de la loi des leviers et de Gulliver-Scheil avec notre modèle, la résolution numérique devient assez instable si des valeurs trop grandes sont données aux coefficients de diffusion dans les phases au sein desquelles la diffusion est supposée infinie. Néanmoins, les cas limites apparaissent bien comme étant la loi des leviers lorsque la diffusion dans les phases tend vers l'infini, et vers le modèle de Gulliver-Scheil, lorsque la diffusion est nulle dans les solides et tend vers l'infini dans le liquide.

# Chapitre 4

## Comparaisons expérimentales

### 4.1. Fractions de phases dans les poudres atomisées d'alliage Al-Ni

Dans le cadre du projet IMPRESS, les collaborateurs de l'ESRF<sup>♥</sup> (Grenoble, France), de l'ILL<sup>♦</sup> (Grenoble, France) et du groupe de physique des matériaux de l'université de Rouen ont effectué des mesures de la fraction des phases dans les poudres atomisées, pour différentes tailles et compositions, par diffraction de neutrons à l'Institut Paul Scherrer (Viligen, Suisse). Les résultats expérimentaux présentés ici sont ceux obtenus par les partenaires du projet IMPRESS<sup>[5-6]</sup>. Nous décrivons brièvement le protocole expérimental et les principaux résultats pour établir par la suite une comparaison avec les prédictions du modèle.

#### 4.1.1. Résultats expérimentaux

Des poudres d'alliage Al-Ni riches en aluminium ont été produites par atomisation par gaz par la société Ceram Ltd. Les différentes compositions nominales fournies sont détaillées Tableau (8). D'après le diagramme de phases tracé Figure 70, les compositions inférieures à 57,27 % pds Al (74,46 % at. Al) correspondent à des alliages dont la solidification débute par la formation de phase AlNi ; les alliages de composition supérieure à 57,27 % pds Al forment la phase Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> en solide primaire. Les compositions observées sont repérées sur la Figure 70 par des traits discontinus magenta ( $w_0 < 57,27$  % pds Al) et rouges ( $w_0 > 57,27$  % pds Al).

Les particules produites ont ensuite été tamisées en différents intervalles de taille, listés Tableau (9).

Tableau 8. Compositions nominales.

Compositions	
% atomique Al	% poids Al
60	40,81
68,5	49,99
72,5	54,79
75	57,97
77,5	61,29
78,75	63,10
80	64,78

Tableau 9. Intervalles de taille des particules.

Diamètre des particules ( $\mu\text{m}$ )	
Minimum	Maximum
0	38
38	53
53	75
75	106
106	150
150	212

♥ ESRF : European Synchrotron Radiation Facility

♦ ILL : Institut Laue-Langevin

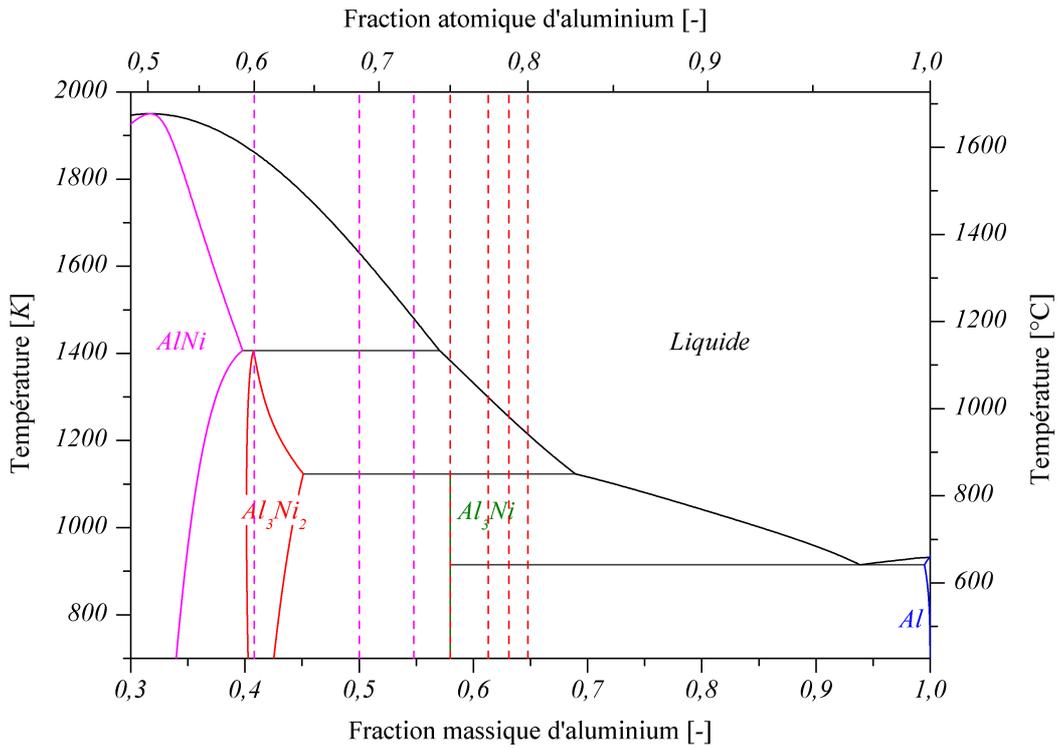


Figure 70. Diagramme de phase Al-Ni (calculé avec la base de données PBIN de ThermoCalc<sup>[30,31]</sup> et compositions analysées (en traits discontinus).

Les particules ont été analysées par diffraction de neutrons. L'analyse du spectre de diffraction permet de déterminer les phases présentes et l'intensité des pics donne une information sur la quantité respective de chacune. La Figure (71)<sup>[6]</sup> schématise le procédé expérimental.

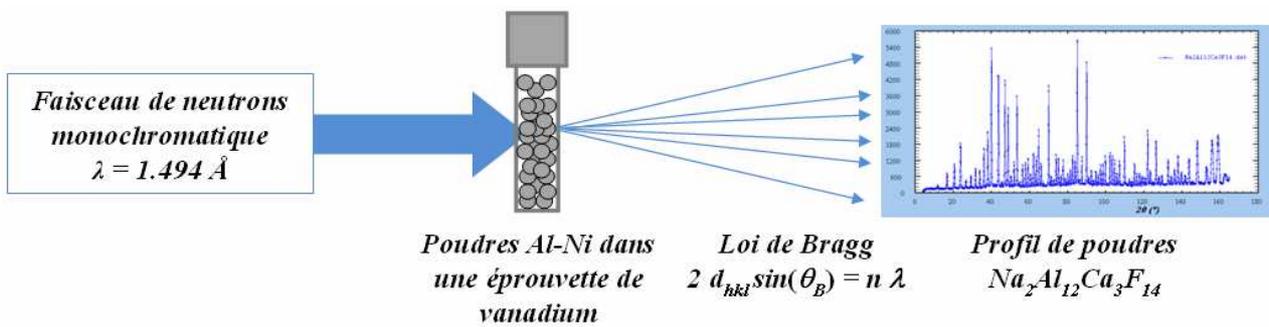


Figure 71. Schéma de principe de l'analyse de poudres par diffraction de neutrons (adaptation d'après [6]).

Les Figures (72) et (73) résument les fractions de phases mesurées, respectivement pour les alliages de composition inférieure et supérieure à 57,27 % pds Al. La précision absolue sur les fractions massiques de phases ainsi mesurées peut être estimée aux environs de 0,5 %. Les résultats ainsi obtenus présentent un bon accord avec les mesures provenant d'autres procédés (par exemple, l'analyse d'images en microscopie électronique<sup>[59]</sup>). Les prédictions de la loi des leviers et du modèle de Gulliver-Scheil sont également repérées sur les Figures (72) et (73).

Les principaux résultats qui nous intéressent ici sont : (i) l'absence totale de phase AlNi dans toutes les poudres observées et (ii) une variation significative des fractions de phase en fonction de la composition et (iii) de la taille des particules. La présence de phases métastables dans les gouttes de plus petit diamètre (<50  $\mu\text{m}$ ) a également été mise en évidence, et sera discutée dans la section 4.2.1.

Pour les compositions inférieures à 57,27 % pds Al, Figure (72), la phase primaire AlNi est absente, quelles que soient les tailles ou compositions. Cette phase est donc intégralement consommée par la transformation péritectique  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$ . Dans le chapitre précédent, cette phase subsistait pour les plus petites gouttes ( $R=10 \mu\text{m}$ , section 3.3.2) ; la transformation péritectique est donc vraisemblablement plus active que celle prédite avec les paramètres de la simulation de référence (Tableaux (5) et (6), section 3.2).

Pour tout le spectre de composition étudié, Figures (72) et (73), en considérant que tout le solide AlNi est systématiquement transformé en  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , le changement de quantité relative de chacune des phases s'explique assez simplement en regard du diagramme d'équilibre tracé Figure (70), sur lequel les compositions nominales sont repérées en traits discontinus.

L'alliage Ni - 40,81 % pds Al est composé uniquement de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cela est la solidification complète avant que la formation de phase AlNi ne débute. La solidification de la particule est complète avant d'atteindre la température de germination eutectique, et aucune phase eutectique Al n'est mesurée.

Pour les autres alliages observés, la transformation eutectique a lieu en fin de solidification, comme en atteste la présence de phase Al. Il se conçoit assez aisément que pour l'alliage le moins riche en élément Al, le solide primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  se formera en plus grande quantité car l'intervalle de température de formation de cette phase est plus important. Ainsi, plus la concentration de l'alliage en aluminium augmente, plus il reste de phase liquide aux instants de germinations péritectique puis eutectique, et plus les phases AlNi et Al sont présentes en fin de solidification. Cela apparaît sur les Figures (72) et (73), où la quantité de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  diminue avec la composition, alors que les fractions de phases AlNi et Al augmentent.

L'alliage Ni - 40,81 % pds Al constitue une exception, car la solidification étant complète avant d'atteindre la température de germination péritectique de AlNi, les gouttes sont intégralement composées de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  à l'équilibre pour la composition nominale. A température ambiante et à l'équilibre thermodynamique complet, la loi des leviers, prévoit la présence exclusive de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ .

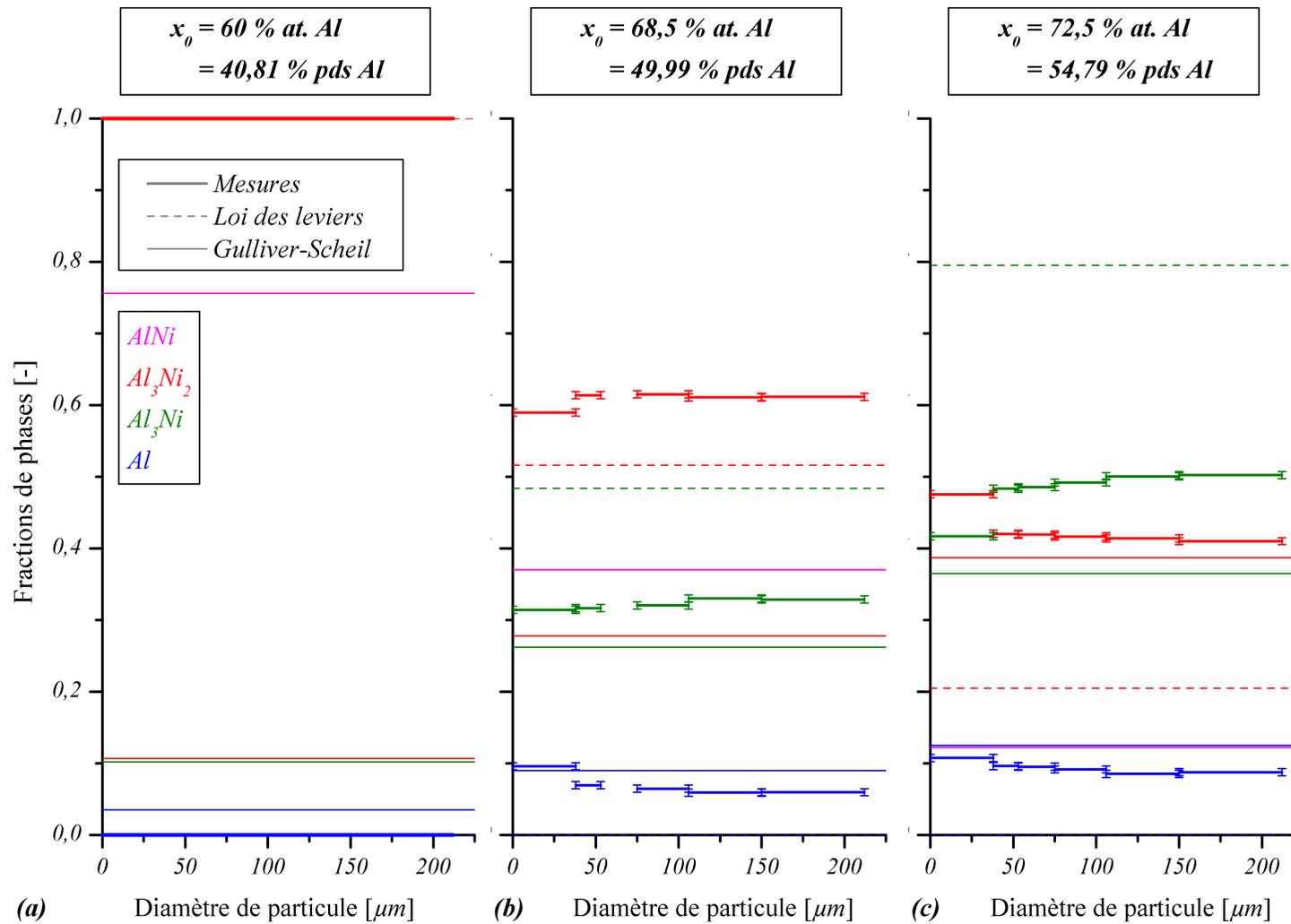


Figure 72. Variation des fractions massique de phases  $AlNi$ ,  $Al_3Ni_2$ ,  $Al_3Ni$  et  $Al$  en fonction du diamètre des particules, pour des alliages  $Al-Ni$  de composition (a) 40,81 %, (b) 49,99 % et (c) 54,79 % poids d'aluminium (respectivement 60 %, 68,5 % et 72,5 % atomiques d'aluminium). Pour chaque composition, les prédictions de la loi des leviers et du modèle de Gulliver-Scheil sont tracées en traits fins.

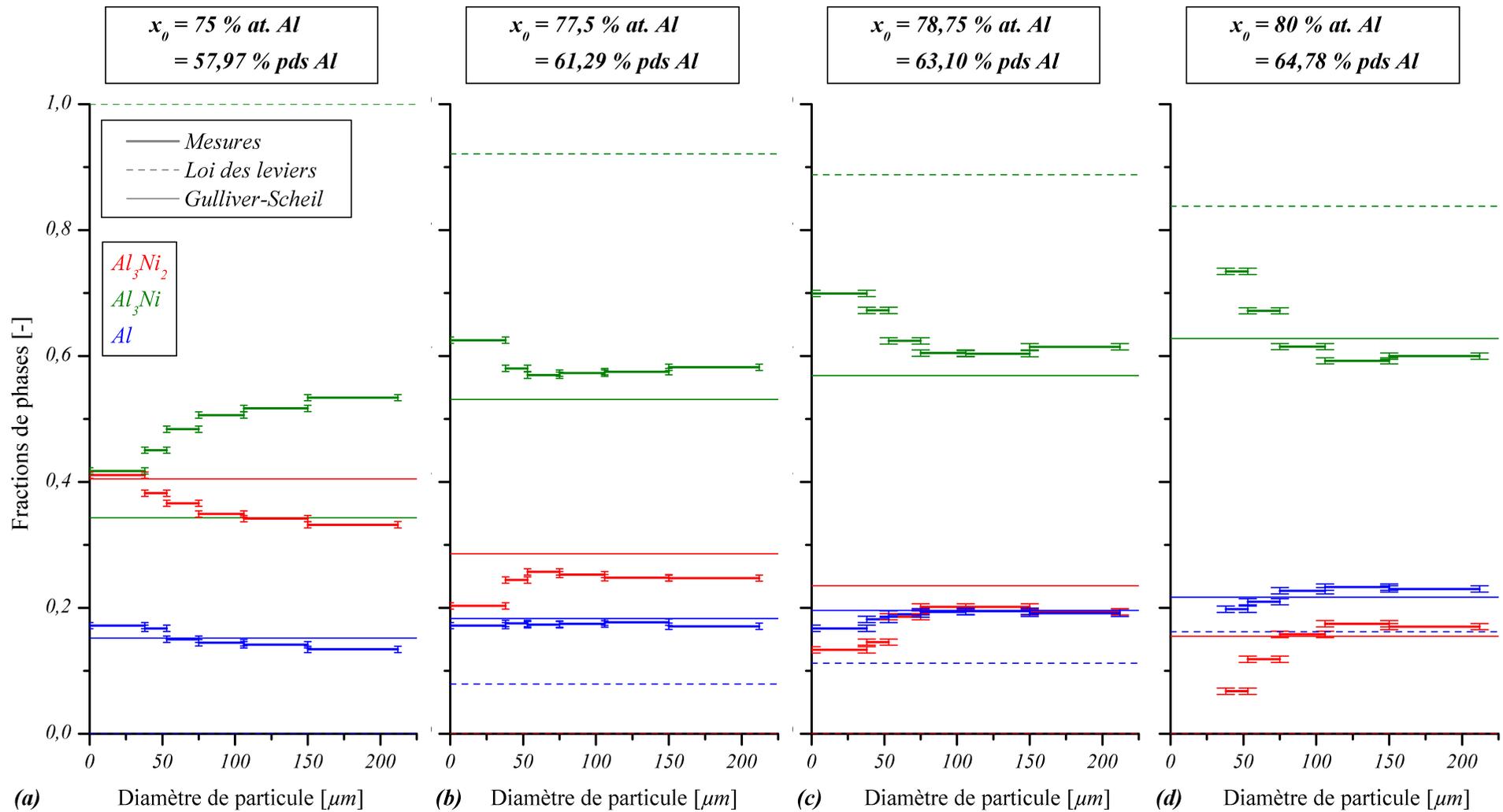


Figure 73. Variation des fractions massiques de phases  $Al_3Ni_2$ ,  $Al_3Ni$  et  $Al$  en fonction du diamètre des particules, pour des alliages Al-Ni de composition (a) 57,97 %, (b) 61,29 %, (c) 63,10 % et (d) 64,78 % poids d'aluminium (respectivement 75 %, 77,5 %, 78,75 % et 80 % atomiques d'aluminium). Pour chaque composition, les prédictions de la loi des leviers et du modèle de Gulliver-Scheil sont tracées en traits fins.

La loi des leviers suppose une diffusion infinie dans toutes les phases, et donc dans la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , au sein de laquelle les gradients de composition sont nuls. Ainsi, pour les compositions supérieures à 40,81 % pds Al, Figures (72b), (c) et (73), les prédictions de la loi des leviers surestiment systématiquement la cinétique de transformation péritectique de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  en  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . La fraction de phase primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  en fin de solidification est sous estimée (les prédictions sont même nulles sur la Figure (73)), et la quantité de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est largement surestimée (jusqu'à 100 % pour l'alliage à composition stœchiométrique Ni-75% at. Al, *i.e.* Ni-57,97% pds Al). En se rapprochant de la composition d'équilibre eutectique, la loi des leviers prévoit tout de même une augmentation de phase eutectique Al et une diminution de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

D'autre part, le modèle de Gulliver-Scheil considère une diffusion nulle dans les phases solides, et donc aucune transformation péritectique de solide primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  en  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Les cinétiques de transformations péritectiques  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  sont cette fois ci sous-estimées. La quantité de phase AlNi est ainsi surestimée, et la quantité prédite de phase péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est sous-estimée. Le modèle de Gulliver-Scheil semble cependant rendre compte plus justement de l'influence de la composition sur la fraction de phases que la loi des leviers, à l'exception de la transformation complète  $\text{AlNi} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$ .

Pour les alliages dont la phase primaire est AlNi, Figure (72), la variation des fractions de phase en fonction de la taille de goutte est assez limitée, hormis pour l'alliage Ni - 54,79 % pds Al, pour lequel un changement apparaît pour les particules les plus petites. Pour les alliages dont la phase primaire est  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , l'effet de la taille des particules apparaît plus clairement à la lecture de la Figure (73). Selon la composition nominale de l'alliage, l'influence de la taille est plus ou moins importante. Le comportement de l'alliage s'inverse progressivement lorsque la composition passe de 57,97 à 64,78 % pds Al. Pour l'alliage Ni-57,97% pds Al (Figure 73a), le comportement est celui qui apparaît sur la Figure (72c), pour l'alliage à 64,79 % pds Al : les fractions de phases primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et eutectique Al diminuent avec la taille, alors que la quantité de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (péritectique et eutectique) augmente. En augmentant la composition de l'alliage, ces variations s'atténuent, Figure (73b), et s'inversent progressivement, Figure (73c) et (d). Ainsi, pour l'alliage Ni-64,78% pds Al, les phases primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et eutectique Al augmentent avec la taille, et la quantité de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  diminue.

Les variations de fractions de phases avec la taille des particules sont dues aux cinétiques concurrentes de diffusion chimique et de refroidissement. En revanche, il est difficile d'expliquer *a priori* le changement de comportement des alliages avec la composition nominale. Une comparaison avec des résultats de simulations est proposée maintenant afin d'interpréter ces comportements.

### 4.1.2. Comparaisons avec les résultats de simulations

Afin d'établir une interprétation de l'inversion de comportement observée Figure (73), des simulations ont été faites pour différentes tailles de gouttes, et pour les quatre compositions entre 57,97 et 64,78 % at. Al. La base de données PBIN de ThermoCalc est utilisée.

Les tailles de gouttes choisies correspondent aux diamètres moyens des intervalles de tailles mesurés qui sont listés dans le Tableau (9) (*i.e.* 19 ; 45,5 ; 64 ; 90,5 ; 128 et 181  $\mu\text{m}$ ).

Les tailles de particules, et les vitesses de refroidissement résultantes engendrent très certainement des surfusions de germination des phases solides. Cependant, ne disposant d'aucun moyen de quantifier ces surfusions dans le cas de l'atomisation (mesures ou modèle), elles sont prises nulles plutôt que de prendre le risque de leur attribuer une valeur non significative.

Les fractions de phases observées montrent l'absence totale de phase AlNi dans les échantillons solidifiés, quelle que soit la composition initiale de l'alliage. Or, avec les coefficients de diffusion choisis dans le chapitre précédent, la phase AlNi peut être présente pour les gouttes de faible rayon (section 3.3.2). Les coefficients de diffusion sont probablement sous estimés dans le Chapitre 3. Les valeurs choisies dans les phases liquide et  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  sont alors plus élevées que dans le chapitre précédent, avec  $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  dans le liquide et  $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  dans le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ . Le coefficient de diffusion dans le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est conservé égal à  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ce coefficient n'a en réalité aucune influence puisque les gradients de composition nuls dans  $\text{Al}_3\text{Ni}$  annulent les flux de diffusion dans cette phase. Ces valeurs correspondent à des ordres de grandeurs fréquemment observés dans des alliages métalliques connus dans la littérature<sup>[32]</sup> (dans les alliages Al-Cu,  $D^l \sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D^s \sim 3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; dans les aciers Fe-C,  $D^l \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D^\delta \sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D^\gamma \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), avec notamment des coefficients de diffusion plus élevés dans les phases solides présentes à plus haute température<sup>[32]</sup> (dans les aciers Fe-C, la phase  $\delta$  est stable à partir de 1804 K, alors que la phase  $\gamma$  est stable dès 1763 K, avec les coefficients de diffusion données ci-dessus). En première approximation, on se permettra cette analogie avec les aciers Fe-C, dans lesquels le carbone est un élément interstitiel, mais une analyse plus poussée, notamment en termes de cristallographie et de compacité des phases, serait judicieuse.

D'autre part, la loi empirique d'évaluation de l'espacement secondaire de dendrite (80) est établie pour des alliages Al-Cu et pour un intervalle de vitesse de refroidissement plus restreint que dans les conditions de refroidissement de l'atomisation<sup>[74]</sup>. Afin de ne pas surestimer la variation de  $\lambda_2$ , nous conserverons une valeur égale à 1  $\mu\text{m}$  pour toutes les simulations. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur des espacements dendritiques secondaires mesurés dans les particules atomisées, Figures (12) et (13).

Le coefficient de Gibbs-Thomson des interfaces solide/liquide est pris égal à  $10^{-7} \text{ K m}$ , ordre de grandeur de la plupart des métaux courants<sup>[32]</sup> (pour l'aluminium pur  $\Gamma^{s/l} \sim 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ K m}$ ). En l'absence d'information sur la morphologie de croissance de la structure eutectique, les angles de contact sont choisis voisins de ceux observés dans les eutectiques Al-Cu<sup>[27]</sup>.

Le gaz d'atomisation utilisé dans le procédé d'atomisation est l'argon, dont les propriétés sont listées dans le Tableau (5). Le refroidissement est supposé avec une température extérieure voisine de la température ambiante, soit 293 K, et une vitesse initiale de la particule nulle.

La loi de croissance proposée par Fredriksson et Nylén<sup>[70]</sup> peut sous estimer la cinétique de croissance péritectique (section 3.3.7.2). Ce modèle, initialement développé pour les transformations à l'état solide par Bosze et Trivedi<sup>[71,72]</sup> a été adapté pour la réaction péritectique dans le cas de surfusions faibles. Les surfusions de croissance attendues d'après le chapitre précédent sont relativement élevées. Le choix d'une loi de croissance « pseudo-dendritique » introduite section 3.3.7.2 semble plus approprié car elle prend en compte les surfusions de croissance importantes dans le calcul de la sursaturation chimique, équations (68a) et (88).

La liste complète de valeurs des paramètres de simulations est donnée dans le Tableau (10).

Tableau 10. Paramètres de simulation.

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Base de données thermodynamique ThermoCalc	-	PBIN	-
Composition nominale	$w_0$	57,97 ; 61,29 ; 63,10 ; 64,78	% pds Al
Diamètre des particules	$D$	19 ; 45,5 ; 64 ; 90,5 ; 128 ; 181	$\mu\text{m}$
Surfusion de germination des structures solides	$\Delta T_n^s$	0	K
Coefficients de diffusion des phases solides	$D^{Al_3Ni_2}$	$10^{-11}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	$D^{Al_3Ni}$	$10^{-12}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Coefficients de diffusion du liquide	$D^l$	$10^{-8}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Espacement secondaire de dendrite	$\lambda_2$	1	$\mu\text{m}$
Coefficient de Gibbs-Thomson des interfaces solide/liquide	$\Gamma^s$	$10^{-7}$	K m
Angle de contact de la structure eutectique ( $Al_3Ni/Liquide$ )	$\theta^\alpha$	60	°
Angle de contact de la structure eutectique ( $Al/Liquide$ )	$\theta^\beta$	60	°
Gaz d'atomisation	-	Argon (Tableau (5))-	
Température extérieure	$T_{ext}$	293	K
Vitesse initiale de la goutte	$v_0$	0	$\text{m s}^{-1}$

De nombreux paramètres importants de simulation étant indéterminés (coefficients de diffusion, surfusions de germination des phases solides, etc.), des ordres de grandeurs supposés sont employés. Il y a ainsi trop de paramètres inconnus pour prétendre donner des estimations quantitatives précises des fractions de phases finales. Cette étude qualitative nous permet néanmoins d'établir des interprétations quant aux tendances observées expérimentalement, Figure (73).

Dans un premier temps, afin d'interpréter le changement de comportement progressif observé entre les alliages Ni-57,97% pds Al et Ni-64,78% pds Al, nous détaillerons le déroulement des solidifications prédites pour ces deux compositions limites, Figure (73a) et (d), pour les tailles de particules minimale (diamètre  $D = 19 \mu\text{m}$ ) et maximale ( $D = 181 \mu\text{m}$ ).

Commençons par l'alliage Ni-57,97% pds Al dont les détails des simulations sont illustrés Figure (74).

Les courbes de refroidissement calculées laissent apparaître trois recalescences correspondant aux croissances des trois différentes structures solides. La goutte la plus petite ( $D = 19 \mu\text{m}$ ) subit un refroidissement plus rapide (initialement  $-390\,000 \text{ K s}^{-1}$ , contre  $-4\,400 \text{ K s}^{-1}$  pour  $D = 181 \mu\text{m}$ ). Pour ces petites particules, les surfusions de croissance atteintes et les recalescences sont alors plus importantes (cf. explications section 3.3.2).

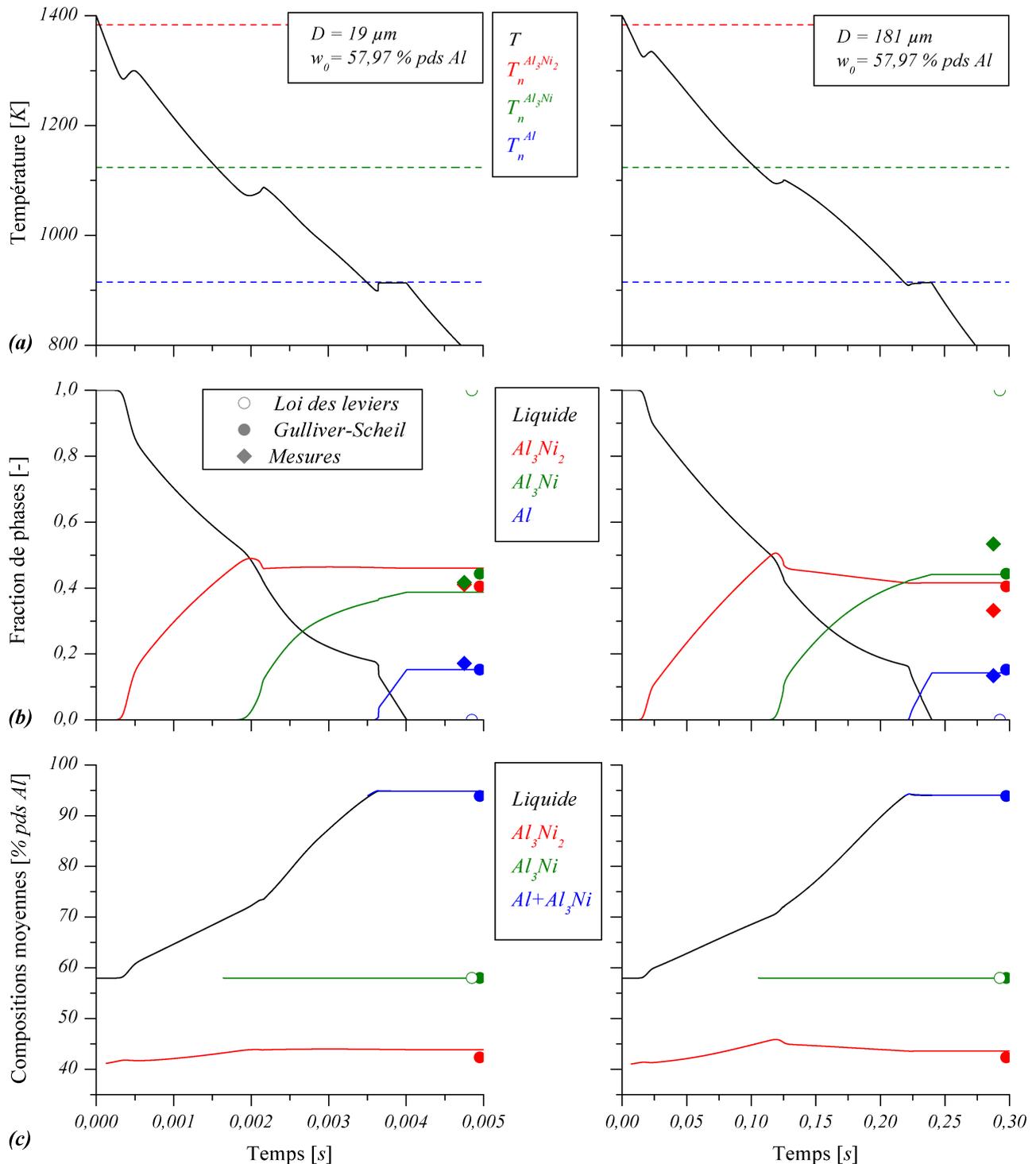


Figure 74. Résultats de simulations pour l'alliage Ni-57,97 % pds Al (Ni-75 % at. Al), pour différentes tailles de particules. Colonne de gauche : Diamètre  $D = 19 \mu\text{m}$ , colonne de droite :  $D = 181 \mu\text{m}$ . Evolution temporelle (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

De plus, les courbes d'évolution des fractions de phases présentent toutes les deux plusieurs étapes de solidification péritectique de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Dans un premier temps, la croissance de la zone péritectique (réaction péritectique) s'accompagne d'une décroissance rapide de solide primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  due à la refusion des dendrites. La vitesse de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ /liquide et les compositions de part et d'autre de cette interface sont tracés sur la Figure (75), pour  $R = 90,5 \mu\text{m}$ . Des deux cotés de l'interface la composition moyenne de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  dans la zone (1),  $w^{\text{Al}_3\text{Ni}_2^{(1)}}$ , est d'abord plus faible que la composition de l'interface,  $w^{\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{liquide}}$ , jusqu'à  $0,12 \text{ s}$ , Figure (75a) et (b). Elle augmente avec elle alors que la température diminue. Mais ensuite, pour  $t > 0,12 \text{ s}$ , la température remonte lors de la recalescence péritectique, la composition de l'interface à l'équilibre diminue et passe en dessous de la composition moyenne de la phase, Figure (75a) et (b). Les flux de diffusion, proportionnels à la différence entre la composition d'interface et composition moyenne qui s'inverse, la vitesse de l'interface s'inverse de même, Figure (75c) et (d).

Ainsi, la remontée en température provoquée par la croissance du solide péritectique provoque la refusion des dendrites primaires. Ce phénomène est le même que celui trouvé lors de la croissance eutectique interdendritique par Gandin et al.<sup>[27]</sup>. La possibilité de modéliser et de prévoir la refusion du solide représente un atout important et original de ce type de modèle<sup>[27]</sup>, même si ce phénomène ne bénéficie pas de traitement particulier en termes de modélisation (il est juste considéré comme une « solidification inverse »).

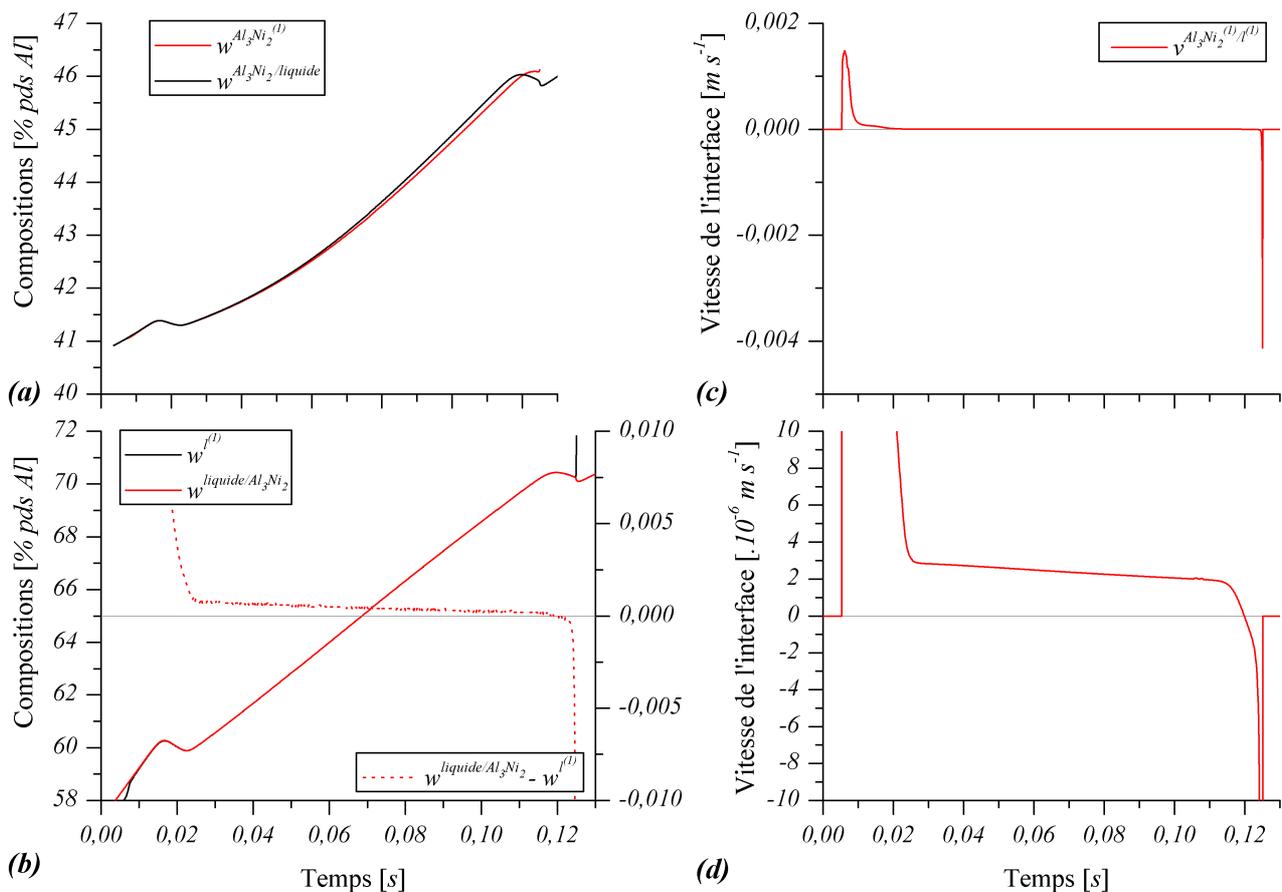


Figure 75. Vitesse de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ /liquide et flux de diffusion ( $w_0 = 57,97 \text{ \% pds Al}$  et  $R = 90,5 \mu\text{m}$ ). Compositions moyennes et à l'interface (a) dans le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et (b) dans le liquide. (c) Vitesse de l'interface  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ /liquide dans la zone (1) et (d) zoom pour faire apparaître le changement de signe de la vitesse dû au changement de signe des flux de diffusion de part et d'autre de l'interface.

Dans un deuxième temps, la transformation péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$ , observable à la légère décroissance de la fraction de phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  sur les Figures (74b) et (e), est relativement plus importante pour la goutte de plus grande taille. Pour un rayon plus petit, Figure (74b), le solide  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  continue à croître dans les premiers instants de l'étape de transformation péritectique, comme c'est le cas dans la simulation de référence, section 3.2. Les surfusions de croissance différentes influencent les compositions auxquelles se forment les solides (à l'exception de la phase stœchiométrique  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ), ainsi que les compositions aux interfaces. Le comportement de cette réaction entre  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}$  est donc assez différent. De plus, le temps de réaction est beaucoup plus long pour une grande particule. La transformation péritectique est donc plus avancée en fin de solidification.

D'autre part, lorsque le refroidissement est plus lent ( $D = 181 \mu\text{m}$ ), la quantité de liquide restant à la température eutectique est moins importante, la quantité de structure eutectique formée est moindre et le plateau de température lors de la solidification eutectique est relativement plus court (rapporté au temps de solidification de la goutte).

Ces résultats de simulation présentent un accord dans la dépendance des fractions de phases avec la taille de particules pour l'alliage Ni-57,97 % pds Al. Une première interprétation du comportement peut être établie. Les gouttes les plus grandes refroidissent plus lentement, laissant ainsi plus de temps à la transformation péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  pour se produire. La quantité de phase péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}$  augmente donc avec la taille de goutte, et la quantité de solide primaire  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  diminue. De même, la quantité d'eutectique formé diminue avec la taille de goutte car il reste moins de liquide à solidifier lorsque la structure eutectique germe. La fraction de phase Al diminue alors avec la taille de particule.

Pour les gouttes d'alliage Ni-64,78% pds Al, les simulations de solidification des particules de diamètres  $D = 19 \mu\text{m}$  et  $D = 181 \mu\text{m}$  sont détaillées Figure (76).

La composition  $x_0 = 80\%$  at. Al est plus proche de la composition d'équilibre du liquide à la température péritectique. La température de liquidus de l'alliage est proche de la température de réaction péritectique. Ainsi, pour les particules de diamètre  $181 \mu\text{m}$ , Figure (76d), les 2 recalescences primaire et péritectique sont rapprochées. Pour la petite goutte, un refroidissement rapide engendre une surfusion de croissance élevée, et la courbe de température, Figure (76a), ne laisse apparaître qu'une seule recalescence. Cette recalescence péritectique peut surprendre car elle monte au dessus de la température d'équilibre péritectique, où nous n'attendons pas de formation du solide  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Il s'agit pourtant bien d'une recalescence due à la croissance péritectique et non primaire. Cela s'explique par l'importante surfusion de croissance primaire atteinte.

Rappelons, d'une part, que nous utilisons une loi de croissance « pseudo-dendritique » pilotée par la sursaturation, elle-même proportionnelle à la différence de composition entre le liquide à l'équilibre et le liquide au loin de l'interface solide/liquide (équation (68b)). D'autre part, cette composition du liquide au loin tient compte des différentes zones liquides au devant de l'interface (équation (88)).

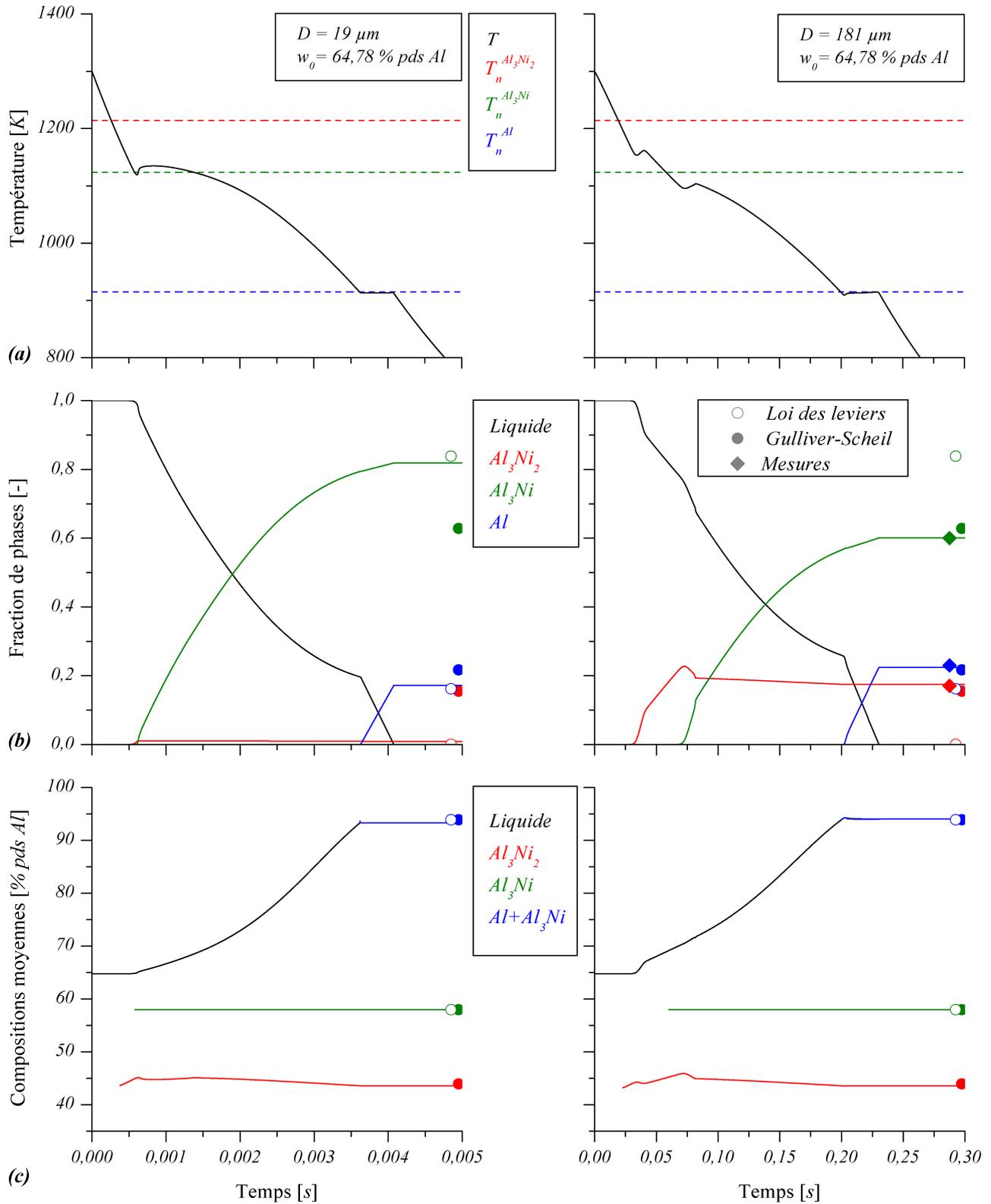


Figure 76. Résultats de simulations pour l'alliage Ni-64,78 % pds Al (Ni-80 % at. Al), pour différentes tailles de particules. Colonne de gauche : Diamètre  $D = 19 \mu\text{m}$ , colonne de droite :  $D = 181 \mu\text{m}$ . Evolution temporelle (a) de la température, (b) des fractions volumiques et (c) des compositions moyennes des phases.

Ainsi, si la zone pâteuse primaire a suffisamment de temps pour croître, le liquide extradendritique  $l^{(0)}$  s'enrichit en soluté et sa composition se rapproche de celle de l'équilibre avec le solide primaire. Alors, lorsque le solide péritectique  $Al_3Ni$  germe, la composition loin de l'interface liquide/ $Al_3Ni$  est voisine de celle de l'équilibre liquide/ $Al_3Ni_2$ , et la sursaturation est proportionnelle à environ  $(w^{l/Al_3Ni} - w^{l/Al_3Ni_2})$ . Ce terme est nul à la température péritectique, la croissance de la zone s'arrêtera alors en dessous de cette température, et la recalescence péritectique restera confinée en dessous de la température d'équilibre  $T_{eq}^{Al_3Ni}$ .

Un autre cas se présente si la surfusion de croissance du solide primaire  $Al_3Ni_2$  est assez importante et que la zone pâteuse (1) ne s'est pas encore développée à la germination de  $Al_3Ni$ . Si le développement de la zone (1) est faible, le liquide au loin de l'interface est principalement composé de liquide extradendritique  $l^{(0)}$  et sa composition est voisine de la composition moyenne  $\langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}$ . Cette dernière n'ayant été que très peu affectée par la croissance du solide primaire, elle est proche de la composition nominale de l'alliage,  $w_0$ . L'interface liquide/ $Al_3Ni$  croît dans un liquide de composition  $w_0$  et la surfusion est proportionnelle à  $(w^{l/Al_3Ni} - w_0)$ , tracé sur la Figure (79). Ce terme ne s'annule pas à la température péritectique, mais au dessus, lorsque le liquidus métastable  $w^{l/Al_3Ni}$  rencontre la composition  $w_0$ . La croissance de la zone (2) peut donc théoriquement avoir lieu jusqu'à cette température supérieure à la température d'équilibre péritectique.

Les compositions des différentes zones liquides, qui pilotent les cinétiques de croissance des zones, sont tracées pour les gouttes de diamètre 19 et 181  $\mu m$ , Figures (77) et (78), respectivement. La composition au devant de l'interface y est notée  $w_\infty^{l^{(2)}}$  (elle est tracée tant que  $l^{(0)}$  et  $l^{(1)}$  coexistent ; lorsque  $l^{(1)}$  disparaît,  $w_\infty^{l^{(2)}} = \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}$ ).

Pour la plus petite goutte, Figure (77), il apparaît bien qu'à la température de germination de  $Al_3Ni$ , la composition  $w_\infty^{l^{(2)}}$  est voisine de la composition  $\langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}$  (dont la notation est simplifiée en  $w^{l^{(0)}}$  sur les graphes), elle-même proche de la composition nominale de l'alliage. La température du système surpasse alors la température  $T_{eq}^{Al_3Ni}$  lors de la recalescence péritectique.

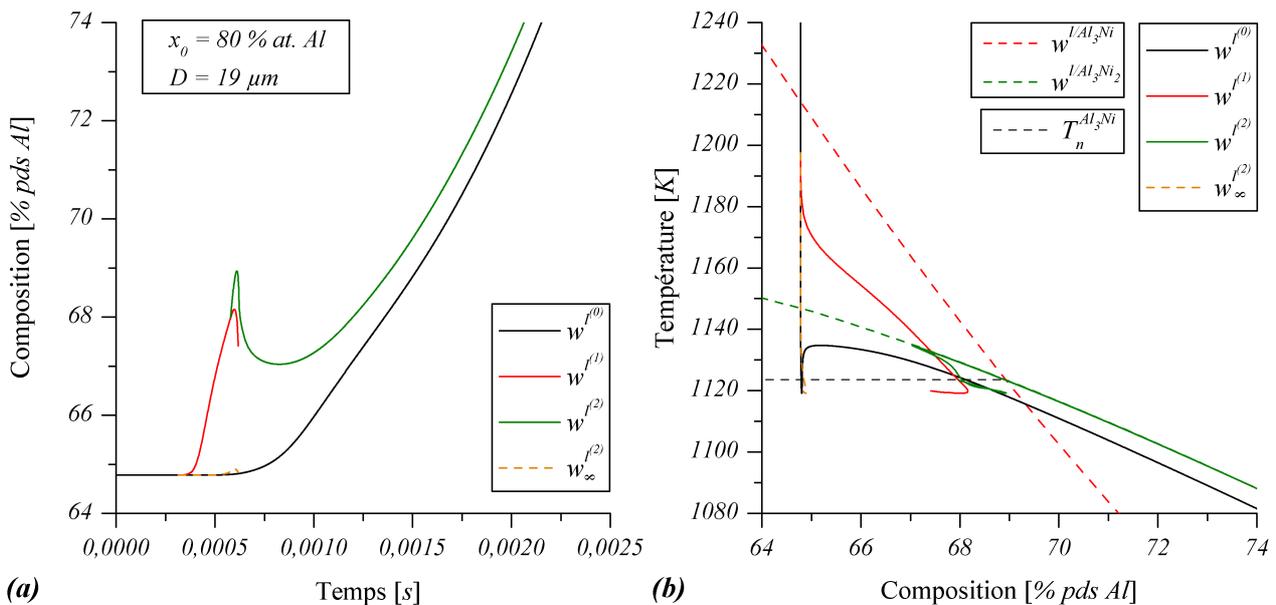


Figure 77. Simulation de solidification d'une goutte d'alliage Ni-80% at. Al de diamètre 19  $\mu m$ . Compositions des zones liquides (a) en fonction du temps, (b) sur le diagramme de phase Al-Ni.

En revanche, pour la plus grande particule, Figure (78), la zone (1) se développe, la composition du liquide  $l^{(0)}$  se rapproche de la composition d'équilibre  $w^{I/Al_3Ni_2}$ , et la croissance de la zone (2) a lieu en dessous de la température  $T_{eq}^{Al_3Ni}$ .

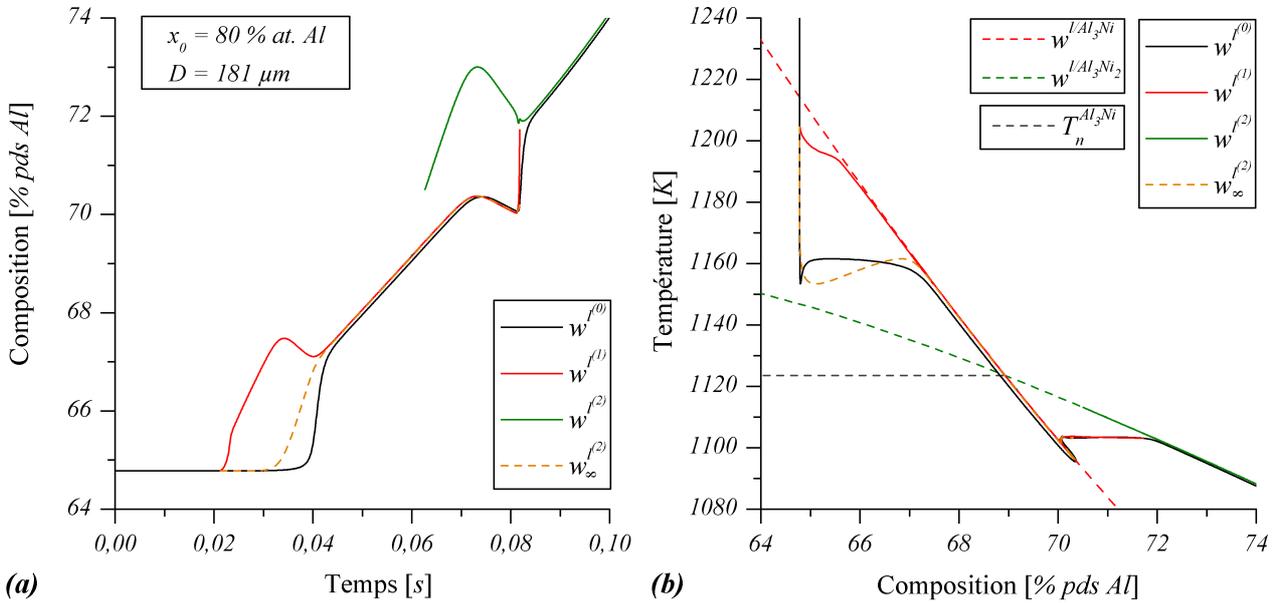


Figure 78. Simulation de solidification d'une goutte d'alliage Ni-80% at. Al de diamètre 181  $\mu$ m. Compositions des zones liquides (a) en fonction du temps, (b) sur le diagramme de phase Al-Ni.

Dans l'éventualité d'un refroidissement suffisamment rapide pour que la structure primaire  $Al_3Ni_2$  n'ait pas le temps de croître avant que la température de germination de  $Al_3Ni$  ne soit atteinte, les compositions en jeu sont schématisées Figure (79). La température maximale de la recaescence péritectique, intersection entre la ligne de liquidus métastable  $w^{I/Al_3Ni_2}$  et la composition loin de l'interface supposée voisine de  $w_0$ , est notée  $T_{Max}^{Al_3Ni}$ .

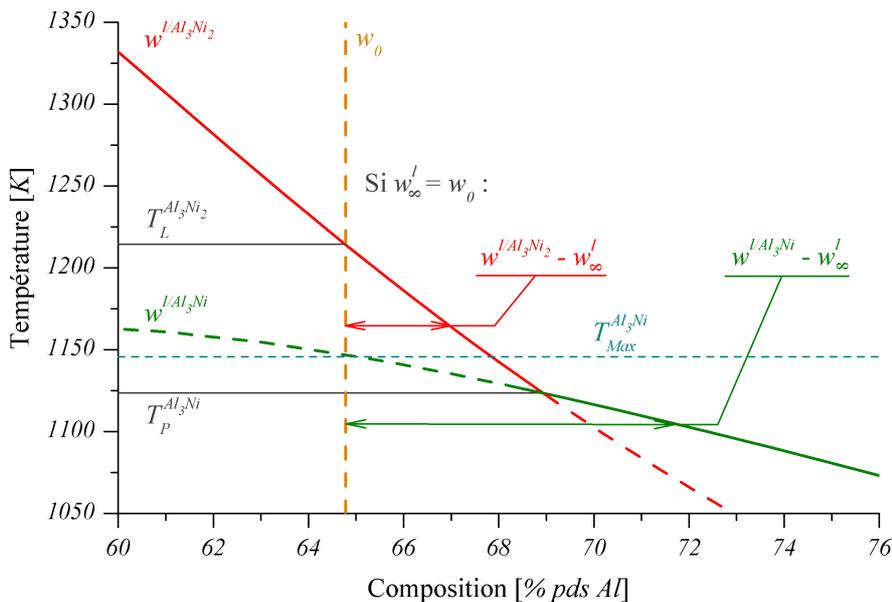


Figure 79. Diagramme de phase Al-Ni dans la zone d'équilibre du liquide à la température  $T_{eq}^{Al_3Ni}$ .

Une illustration supplémentaire du développement des différentes zones est l'évolution des rayons de ces zones, tracée Figure (80). Il y apparaît clairement que la zone (1) n'a pas le temps de croître complètement pour  $D = 19 \mu m$ , alors qu'elle se développe pour  $D = 181 \mu m$ .

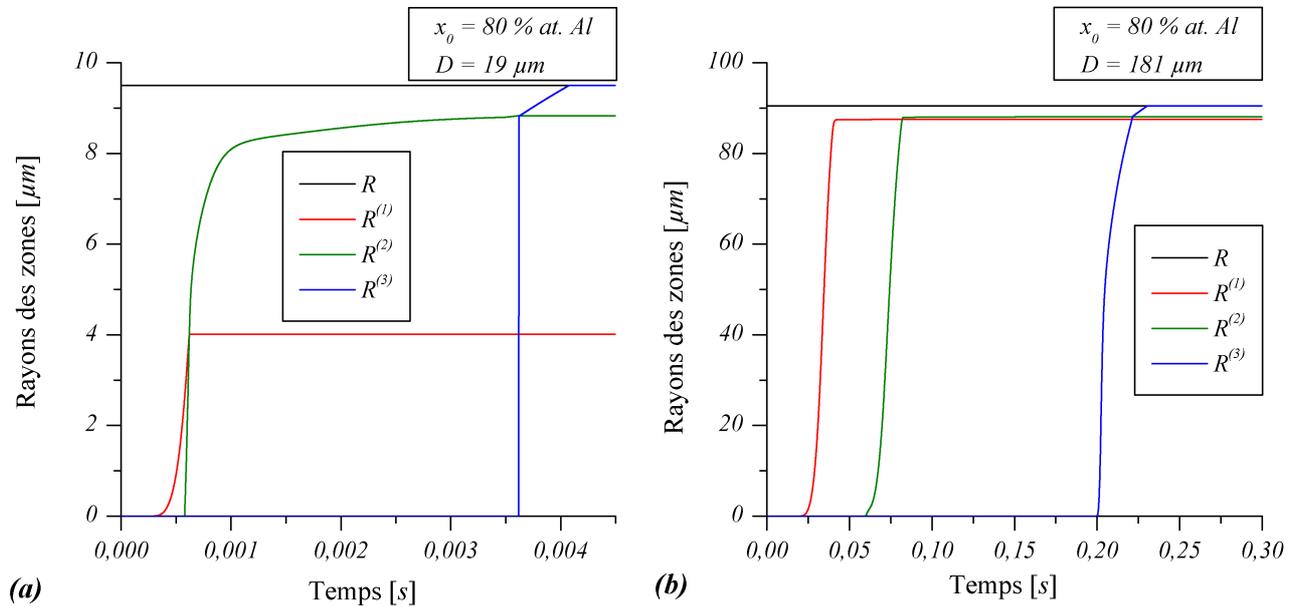


Figure 80. Rayons des zones pour l'alliage Ni-80% at. Al avec (a)  $D=19 \mu m$  ; (b)  $D=181 \mu m$ .

Ainsi, les surfusions de croissances, dépendantes de la vitesse de refroidissement, sont déterminantes pour l'alliage Ni-64,78 % pds Al car elles peuvent amener à « court-circuiter » la solidification primaire, alors qu'elles n'influencent pas la solidification de l'alliage Ni-57,97 % pds Al, pour lequel trois événements de solidification (primaire, péritectique et eutectique) sont observés quelle que soit la taille de particule. L'observation de ces résultats de simulations nous permet d'expliquer le changement de comportement avec la composition observé sur la Figure (73).

Les résultats de toutes les compositions et tailles listées dans le Tableau (10) sont superposés aux courbes expérimentales sur la Figure (81). Le changement de comportement avec la composition est retrouvé par la simulation. Il est certes moins net que dans les résultats expérimentaux et l'inversion de tendance a lieu pour une composition plus importante (entre 63,10 et 64,78 % pds Al), mais les variations de fractions de phases s'atténuent progressivement puis s'inversent.

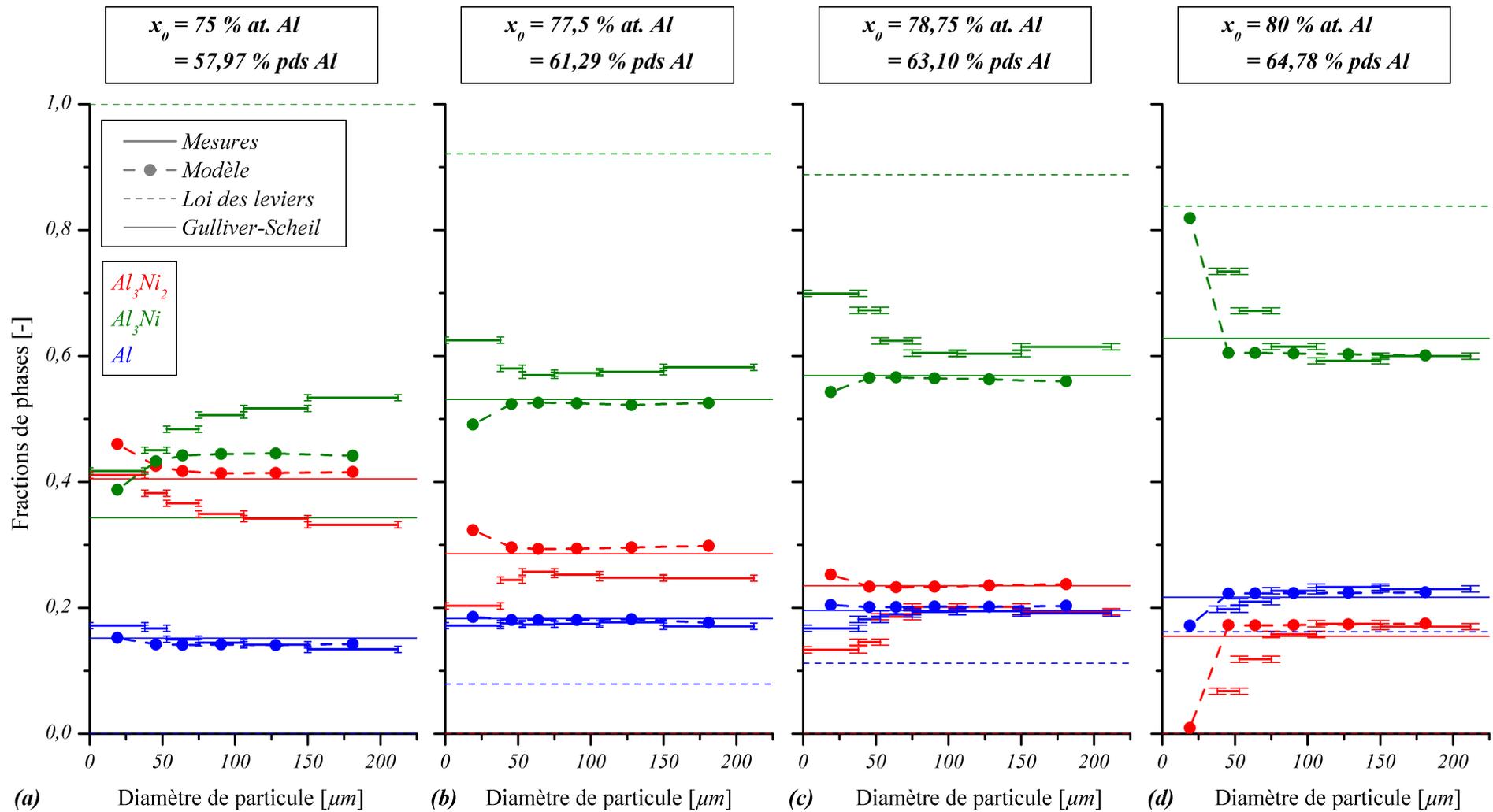


Figure 81 Variation des fractions de phases en fonction du diamètre des particules, pour des alliages Ni- $x\%$ at.Al avec  $x =$  (a) 75, (b) 77,5, (c) 78,75 et (d) 80 ; Comparaison des mesures par diffraction de neutrons avec les résultats de simulations pour les paramètres listés Tableau (10).

Nous émettrons tout de même une réserve sur la précision des prédictions présentées. Rappelons que les paramètres déterminants de la simulation sont inconnus et que nous avons seulement utilisé des ordres de grandeurs raisonnables. L'analyse proposée dans ce travail permet de mettre clairement en évidence les phénomènes qui régissent la solidification des particules atomisées, mais cette étude exploratoire doit être approfondie avec des coefficients de diffusion déterminés plus précisément, une variation de l'espacement  $\lambda_2$  avec la composition et la vitesse de refroidissement, des surfusions de germination non nulles, etc.

Néanmoins, pour conclure sur ces comparaisons entre mesures et résultats de simulations, l'influence de la taille de particule sur les fractions de phase est retrouvée. Dans le cas de l'alliage Ni-57,97% at. Al, cet effet s'explique uniquement par la vitesse de refroidissement et le temps laissé aux différentes transformations pour avoir lieu. Puis lorsque la composition nominale se rapproche de la composition d'équilibre du liquide à la température péritectique, l'influence de la surfusion de croissance primaire entre en jeu, et elle peut amener à une formation de solide primaire très limitée pour les refroidissements les plus rapides. Il y a donc une compétition entre la cinétique de diffusion (dépendante des propriétés de l'alliage) et la cinétique de refroidissement (fonction de la taille de la particule), tout en tenant compte des particularités du diagramme de phase et des surfusions de croissance. Cette première analyse a été effectuée avec des paramètres approximatifs car inconnus (coefficients de diffusion, surfusions de germination, etc.). Le modèle de microségrégation développé permet néanmoins d'aborder des combinaisons de phénomènes microscopiques apparaissant lors de la solidification d'alliages et de mesurer l'influence relative de ces différentes cinétiques.

## 4.2. Solidification de gouttes en lévitation électromagnétique

Dans le cadre du projet européen IMPRESS<sup>[1]</sup>, la solidification de gouttes d'alliages Al-Ni en lévitation électromagnétique<sup>[61]</sup> est étudiée. Les mesures effectuées par les collaborateurs du projet IMPRESS sont présentées ici comme source de résultats expérimentaux pour discuter les résultats de simulation exposés au chapitre précédent.

Le dispositif EML\* consiste à faire léviter sous vide une goutte de métal dans un champ magnétique pour en observer la solidification. La particule peut ainsi être isolée de tout contact mécanique avec l'extérieur qui pourrait déclencher la solidification. La fusion de la goutte est ainsi provoquée par chauffage par induction, et le refroidissement est soit libre en réduisant l'intensité du courant induit, soit forcé en propulsant des gaz inertes sur la goutte. Le dispositif de lévitation de la DLR<sup>♥</sup> (Cologne, Allemagne) est montré Figure (82)<sup>[78]</sup>.

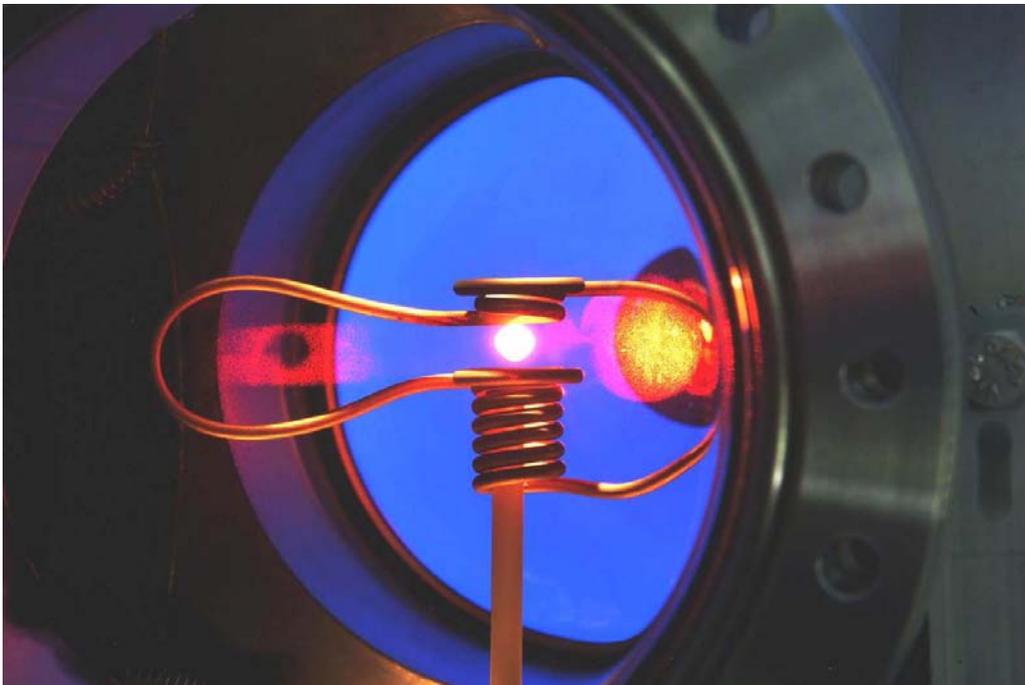


Figure 82. Goutte métallique en lévitation électromagnétique<sup>[78]</sup>.

Avec le concours de différents collaborateurs du projet, les partenaires de la DLR ont effectué plusieurs types de mesures pendant la solidification. La taille du dispositif (gouttes de plus de 5 mm de diamètre) entraîne des conditions de solidification assez éloignées de l'application qui fait l'objet principal de notre étude, c'est-à-dire l'atomisation. En effet le refroidissement est bien moins rapide. Néanmoins, l'observation de résultats EML donne des indices sur le déroulement de la solidification dans les alliages Al-Ni.

---

\* EML : ElectroMagnetic Levitator

♥ DLR : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

### 4.2.1. Identification des phases au cours de la solidification

Les phases qui se forment au cours de la solidification de plusieurs alliages Al-Ni ont été identifiées par diffraction de rayons X à l'ESRF\* (Grenoble, France). Des compositions donnant lieu à la formation primaire de phases AlNi (Ni-50 % pds Al) ou  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  (Ni-75 ; 80 ; 82 % at. Al) ont été investiguées. L'analyse du spectre de diffraction en transmission permet de détecter la présence d'une phase dans l'échantillon.

Les résultats obtenus pour deux alliages Ni-50 % pds Al (Ni-68,5 % at Al) et Ni-67,68 % pds Al (Ni-82 % at. Al) sont illustrés, Figure (83)<sup>[62]</sup>. La température de l'échantillon mesurée avec un pyromètre est synchronisée avec le spectre de diffraction en transmission de l'échantillon. Les pics correspondant aux phases formées sont alignés sur la droite des spectres.

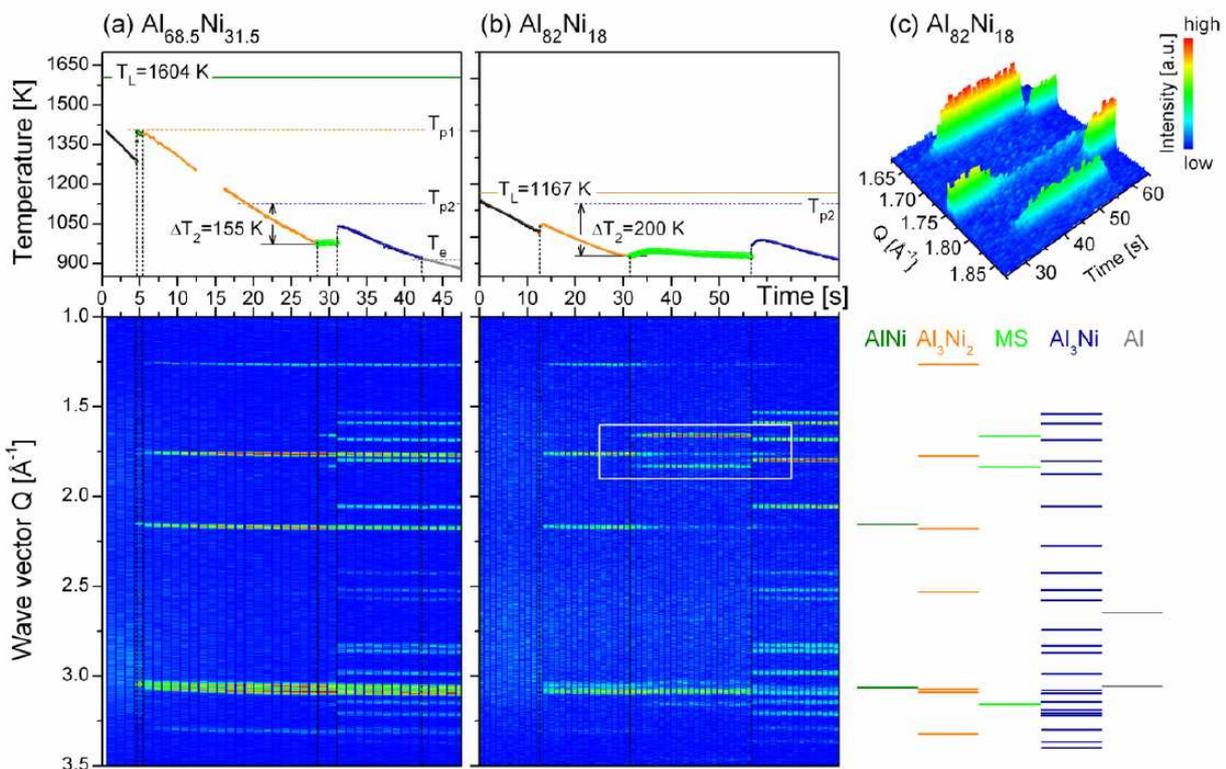


Figure 83. Solidification de gouttes d'alliage Al-Ni en lévitation électromagnétique<sup>[62]</sup>.

Evolutions temporelles de la température et spectre de diffraction X pendant la solidification de goutte d'alliages (a) Ni-68,5% at. Al (Ni-50% pds Al) et (b) Ni-82% at. Al (Ni-67,7% pds Al). Les courbes de température (haut) sont synchronisées dans le temps avec les spectres de diffraction X (bas). L'intensité des pics correspond à l'intensité de radiation diffractée. Les pics de Bragg des phases solides formées sont identifiés à droite des spectres de diffraction. Un grossissement (c) noté par un cadre sur le spectre (b) de l'alliage Ni-82% at. Al montre l'intensité des réflexions observées pendant l'intervalle de temps où la phase métastable (MS) existe.

\* ESRF : European Synchrotron Radiation Facility,

Les principaux résultats observés sont la germination primaire de la phase AlNi pour la composition Ni-50 % pds Al, quelle que soit la surfusion de germination primaire. Cette phase primaire est ensuite systématiquement consommée par la réaction péritectique avec la formation de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , comme cela apparaît Figure (83a) (disparition des pics correspondant à AlNi lors de l'apparition de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ). Cette observation rejoint les résultats obtenus par la simulation dans le Chapitre 3, où la transformation de phase AlNi primaire en phase péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  est généralement complète.

D'autre part, la présence d'une phase métastable (notée MS) est mise en évidence, après la formation de la phase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  et avant l'apparition de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Les pics de diffraction de cette phase correspondent à celui d'une phase quasicristalline décagonale. Cette phase peut être présente plus ou moins longtemps suivant la composition de l'alliage (période en vert sur les courbes de température Figure (83)), mais elle se transforme toujours et disparaît à la formation de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Si cette phase métastable se transforme intégralement en  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , elle peut augmenter le taux de transformation péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$ . Or, dans les résultats de simulation présentés dans la section 4.1.2, le taux de transformation péritectique est assez généralement sous-estimé. L'introduction de cette phase métastable dans la modélisation est envisageable. En utilisant une approche simplifiée pour le bilan d'énergie (voir section 3.4.2), il suffirait d'avoir une description du domaine d'équilibre de la phase et d'introduire ce domaine dans le diagramme de phase. La Figure (84) présente une modification éventuelle du diagramme de phase qui serait envisageable dès lors que le domaine de stabilité de cette phase métastable pourrait être déterminé.

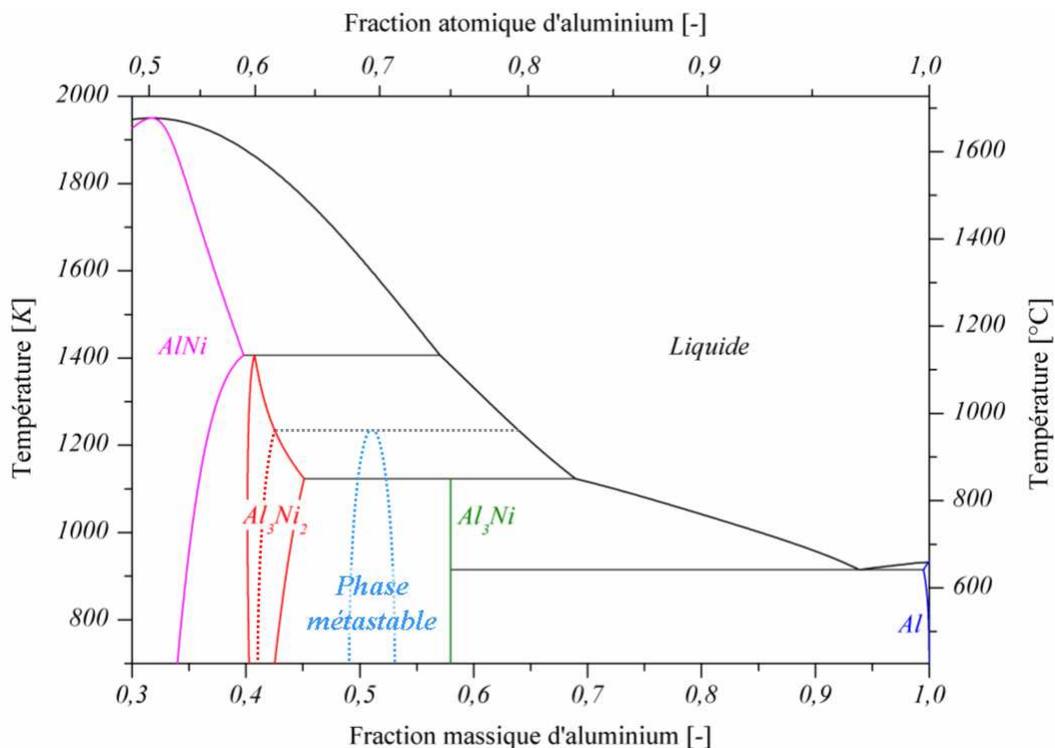


Figure 84. Introduction éventuelle d'une phase supplémentaire dans le diagramme d'équilibre Al-Ni.

#### 4.2.2. Courbe de refroidissement

Des courbes de refroidissement d'alliages Al-Ni nous ont été transmises par Roman Lengsdorf (DLR, Cologne)<sup>[79]</sup>. Ces expériences ayant principalement servi à déterminer des cinétiques de croissance en fonction des conditions de refroidissement, assez peu de courbes présentent la séquence complète de solidification.

La courbe de refroidissement tracée sur la Figure (85) est celle d'un alliage Ni-51,75% pds Al (*i.e.* Ni-70% at. Al). La courbe de température fournie est tracée en noir et les températures d'équilibre des phases solides en couleur. Plusieurs recalescences apparaissent aux alentours de 27, 35 et 48 s. les deux premières recalescence observées, qui pourrait être attribuées à la croissance des structures  $Al_3Ni_2$  puis  $Al_3Ni$  sont assez proches. D'après les observations des résultats de simulations effectuées, ceci correspond à une situation de croissance de  $Al_3Ni_2$  relativement lente et une importante surfusion de croissance associée. La recalescence due à la croissance de  $Al_3Ni$  est beaucoup plus rapide, ce qui nous fait penser à un profil observé lorsque la surfusion de germination d'une structure solide est assez importante, et qu'elle croît alors très vite dès son apparition. Cette surfusion de germination serait alors mesurée à 65 K. De plus la montée en température va au-delà de la température d'équilibre péritectique  $T_n^{Al_3Ni}$ .

La recalescence eutectique finale et le plateau correspondant ont lieu environ 65 K au dessus de la température d'équilibre eutectique, ce qui nous laisse douter de la calibration des mesures. Une courbe de refroidissement supposée, 65 K au dessous de la courbe fournie, est tracée en gris. Si la courbe de refroidissement réelle s'avère être la courbe supposée, la surfusion de germination du solide  $Al_3Ni$  est de 130 K et celle de la structure eutectique est d'environ 10 K.

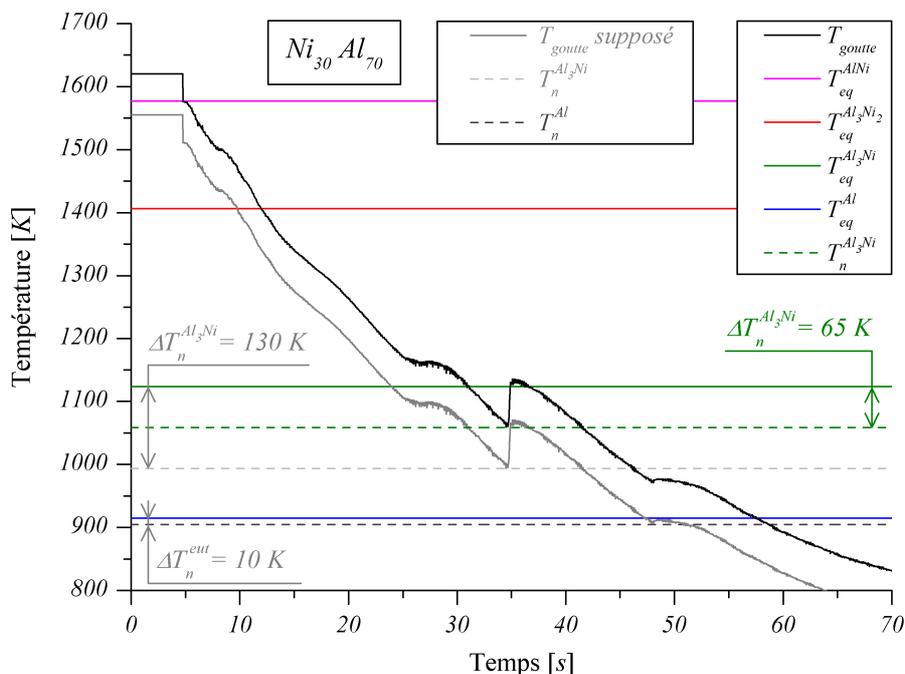


Figure 85. Courbe de refroidissement d'une goutte d'alliage Ni-51,75% pds Al (ou Ni-70% at. Al) solidifiée en lévitation électromagnétique<sup>[79]</sup>.

Il est difficile de déterminer une valeur de surfusion de germination du solide péritectique  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  ou du solide primaire  $\text{AlNi}$ , d'autant que, si la courbe réajustée est juste, le refroidissement commence en dessous de la température de liquidus théorique.

Il est risqué de chercher à tirer des informations quantitatives de mesures dont nous ignorons beaucoup de paramètres. Cependant, l'allure de la courbe donne des informations intéressantes, en suggérant une croissance de la structure  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  assez lente (et par conséquent une importante surfusion de croissance), comme cela a pu être observé dans plusieurs courbes simulées (Figure (55a) ou (61a), par exemple). De plus, la rapidité de la recalescence lors de la croissance de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  laisse supposer une surfusion de germination importante.

Les conditions de refroidissement sont assez différentes entre la lévitation et le procédé d'atomisation. Nous pouvons cependant supposer que si une surfusion est observée en solidification EML, elle sera assez vraisemblablement présente pour un refroidissement plus rapide. Dans la plupart des simulations présentées dans ce travail, les surfusions de germination sont nulles. La prise en compte des surfusions de germination des différents solides nous permettrait vraisemblablement d'obtenir des résultats plus quantitatifs, comme cela a été montré par Gandin et al.<sup>[27]</sup> pour le cas de la surfusion eutectique.

Dans la section 4.1.2, nous avons montré l'importance des surfusions de croissance dans l'inversion de comportement observé sur les fractions de phases en fonction de la taille des particules, pour différentes compositions. Dans le cas des comparaisons entre prédictions et mesures illustrées Figure (81), des surfusions de germination provoqueraient probablement l'inversion de comportement pour des compositions plus faibles en aluminium. De plus, pour l'alliage Ni - 64,78 % pds Al, une surfusion de germination primaire variant comme la vitesse de refroidissement permettrait peut-être d'observer une variation plus progressive des fractions des phases en fonction de la taille de goutte. Il est toutefois difficile d'évaluer les surfusions de germination dans le cas du procédé d'atomisation.

### 4.2.3. Cinétiques de croissance

Les cinétiques de croissance du solide ont été mesurées avec une caméra rapide lors de la solidification de gouttes lévitées d'aluminium-nickel<sup>[80]</sup>. De nombreuses mesures ont été effectuées pour différentes compositions nominales (entre 36 et 58 % pds Al, c'est-à-dire entre 55 et 75 % at. Al) et différentes surfusions mesurées. La Figure (86) synthétise les mesures effectuées. Le comportement généralement observé dans la plupart des alliages métalliques consiste en une augmentation de la cinétique de croissance avec la surfusion<sup>[81]</sup>. Ce comportement apparaît pour des alliages riches en nickel (36 % pds Al, Figure 86a). Lorsque la composition en aluminium augmente cette tendance s'inverse progressivement (courbes paraboliques pour  $40,8 \% \leq w_0 \leq 46 \%$  pds Al, Figure (86b) et (c)), jusqu'à observer une diminution de la vitesse de croissance avec la surfusion, à partir de 50 % pds Al, Figure (86d) à (f).

Ce changement de comportement des cinétiques de croissance soulève de nombreuses interrogations. Les deux points mesurés en microgravité lors d'un lancement de fusée sonde (triangles rouges sur la Figure (86d)) semblent démontrer un comportement inverse pour l'alliage Ni - 50 % pds Al. Il est assez difficile de tirer des conclusions à partir de seulement deux points mais cela laisse penser que ce comportement serait dû à des effets convectifs résultants du champ magnétique imposé.

Quoi qu'il en soit, en regard de ces résultats, il convient de remettre en question les cinétiques de croissance, dendritique utilisée dans la modélisation et dont l'influence a été montrée dans le chapitre précédent.

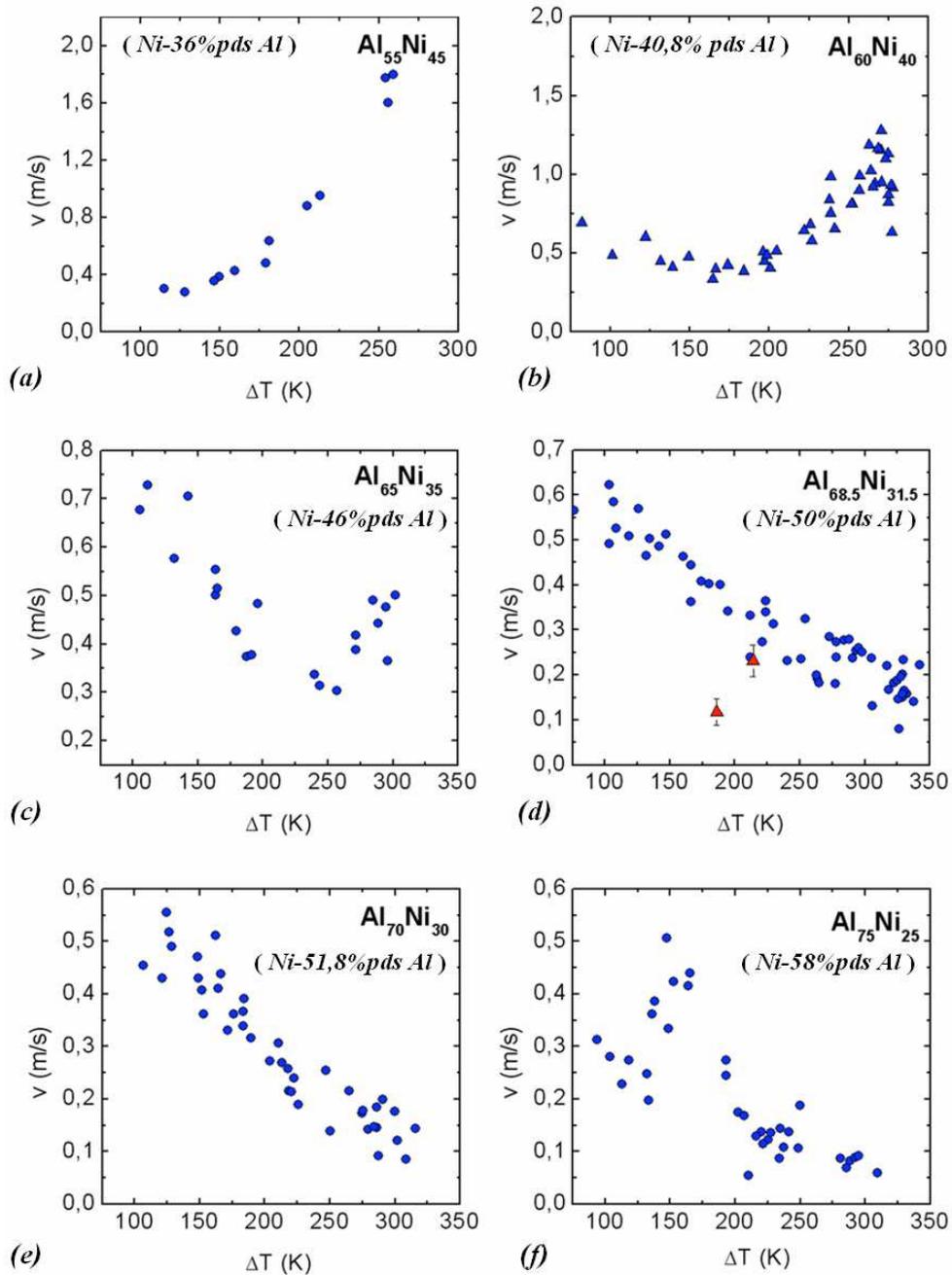


Figure 86. Cinétique de croissances mesurées en fonction de la surfusion de germination du premier solide pour différentes composition nominales Ni -  $w_0$  % pds Al, avec  $w_0 =$  (a) 36 ; (b) 40,8 ; (c) 46 ; (d) 50 ; (e) 51,8 ; (f) 58 % (d'après [80]).



# Conclusion

L'objectif de cette thèse était de développer un modèle de microségrégation capable de prendre en compte les cinétiques de diffusion lors de la solidification d'alliages métalliques. Le défi technologique sous jacent est l'optimisation de la production de catalyseurs, ou nickel de Raney, utilisés dans de nombreux procédés industriels, comme par exemple les réactions d'hydrogénation ayant lieu dans les piles à hydrogène. Ces catalyseurs sont obtenus à partir de poudres d'alliage aluminium-nickel produites par atomisation. La modélisation de la solidification d'alliages à transformations multiples, comme Al-Ni, et la prédiction des fractions de phases résultantes du procédé d'atomisation constituaient donc les motivations principales.

Nous nous sommes basés sur les approches de prise de moyennes volumiques et bilans de conservation moyens qui présentent l'avantage d'aboutir à des calculs simples et rapides en s'appuyant sur des développements analytiques et de nombreuses hypothèses simplificatrices (conditions de symétrie, profils de composition supposés dans les différentes phases, etc.). Nous avons proposé une généralisation de ces approches afin de traiter le problème de diffusion pour des transformations de phases multiples, successives ou simultanées, en considérant la croissance de différentes zones pâteuses.

L'application principale étant l'atomisation d'alliage Al-Ni, le choix a été fait de se concentrer sur la solidification d'alliages binaires. Les densités des phases ont été considérées égales et constantes, laissant volontairement de côté les problématiques liées à la microporosité de retrait. Le volume de prise de moyenne est réduit à un domaine à une dimension spatiale par des considérations de symétrie sphérique (dans le cas de gouttes atomisées), cylindrique ou plane. Pour prendre en compte les multiples transformations de phases, les nombreuses étapes de solidification éventuelles ont été envisagées. Des profils de compositions dans les différentes phases ont été suggérés, principalement à base de paraboles, ou par la résolution analytique de la diffusion en régime quasi-stationnaire, pour les liquides dans lesquels croissent les différentes structures solides. Ce type de méthodes permet la prise en compte des surfusions de germination des phases solides. Des cinétiques de croissance présentes dans la littérature ont été intégrées pour les différentes microstructures dendritique, péritectique(s), et eutectique.

Les équilibres thermodynamiques, stables ou métastables, supposés effectifs aux interfaces entre phases, sont évalués par un logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique (ThermoCalc<sup>®</sup>). Les compositions de part et d'autre des interfaces sont alors directement accessibles à partir de la température. D'autre part, ce couplage avec des calculs d'équilibres nous a permis d'utiliser une expression générale du bilan de conservation de l'énergie, avec la prise en compte de variations d'enthalpies en fonction de la composition moyenne des phases, termes négligés jusqu'alors dans les modèles de microségrégation.

Pour l'application à l'atomisation de gouttes métalliques, un modèle existant a été sélectionné pour évaluer les conditions aux limites d'échange de chaleur pendant le procédé, en évaluant l'échange convectif au cours de la chute de la particule dans la tour d'atomisation.

En termes de méthodes numériques employées, la résolution du système d'équations différentielles fait appel à une méthode implicite à plusieurs pas de temps, plus stable que les schémas classiques à un pas de temps, car le système d'équations différentielles peut présenter des variations relativement abruptes, notamment lors de la germination d'une nouvelle phase ou de la disparition d'une ancienne. Des outils ont également été mis en place pour permettre l'utilisation des calculs d'équilibre thermodynamique.

Dans des conditions limites de coefficients de diffusion importants dans toutes les phases, ou nuls dans les phases solides, les prédictions des cas de référence de la loi des leviers, ou du modèle de Gulliver-Scheil, sont retrouvées. Au-delà de ces cas simples, en prenant en compte des cinétiques de diffusion finies dans toutes les phases, le modèle développé permet d'envisager des scénarii de solidification « à rebondissements », en allant plus loin qu'une analyse basée uniquement sur l'équilibre thermodynamique. Des comportements inattendus ont pu ainsi être mis en relief, comme par exemple une étape de transformation péritectique pendant laquelle le solide primaire peut continuer à se former au détriment du nouveau solide qui croît dans le liquide.

L'influence sur les résultats de simulation de nombreux paramètres comme la taille ou la géométrie du domaine, la taille de la microstructure, ou les surfusions de germination des phases solides a été discutée. Différentes cinétiques de croissance péritectiques ont été évaluées, dont une adaptation proposée à partir d'une loi de croissance dendritique. L'importance de ces cinétiques de réactions dans le déroulement de la solidification a été mise en évidence.

Un modèle numérique quel qu'il soit est assez peu de chose sans un minimum d'étude expérimentale conjointe. Cette thèse s'est déroulée en partie en collaboration avec le projet européen IMPRESS<sup>♦</sup>, nous avons donc eu la chance de pouvoir collaborer avec de nombreux partenaires et d'accéder à une base de résultats expérimentaux riche et nouvelle.

Les fractions de phases dans les poudres atomisées ont été mesurées par diffraction de neutrons pour différentes tailles et compositions des gouttes. Les mesures font apparaître une inversion de la dépendance de la fraction des phases avec la taille des particules lorsque la composition de l'alliage change. Les fractions des phases ont été approchées et les tendances observées ont été retrouvées par la simulation. L'interprétation des simulations a permis de donner une explication à cette inversion de comportement, liée aux effets conjugués de la vitesse de refroidissement, des cinétiques de diffusion chimique et des particularités du diagramme d'équilibre de l'alliage.

---

<sup>♦</sup> *IMPRESS : Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification*

Eu égard à des comportements observés dans les simulations illustrées dans ce travail, des mesures effectuées sur des particules solidifiées en lévitation électromagnétique ont été utilisées. Des analyses qualitatives et des hypothèses sur le comportement des alliages Al-Ni lors de leur solidification ont été apportées.

Une limitation pour obtenir une simulation quantitative de la solidification des alliages Al-Ni réside dans le manque de connaissance des propriétés physico-chimiques de ces alliages pour des compositions riches en aluminium (les coefficients de diffusion de l'aluminium dans chacune des phases, par exemple). Les cinétiques de croissance des structures solides sont un aspect primordial du modèle. Malheureusement, aucun modèle de croissance péritectique ne se dégage clairement de l'état de l'art pour des vitesses de refroidissement et des surfusions relativement importantes. Par ailleurs, l'estimation des surfusions de germination des phases solides serait un atout certain, mais la difficulté à effectuer des mesures au sein de l'écoulement turbulent généré par l'atomisation par gaz est évidente.

D'autres limites portent sur le développement du modèle. La prise en compte d'alliages binaires seulement restreint l'utilisation à une gamme d'alliages assez limitée. En conservant une taille de microstructure constante, le modèle ne considère pas les changements de morphologie de la structure qui ont lieu au cours de la solidification. Les densités des phases étant prise égales et constantes, le phénomène de retrait qui engendre la microporosité est laissé de côté. De plus, quelques développements analytiques supplémentaires seraient opportuns pour établir les profils de composition de part et d'autres des frontières liquide/liquide dans la direction de propagation des structures.

En termes de résolution numérique, le système d'équations différentielles à résoudre pendant les simulations peut s'avérer très instable dans certaines conditions (surfusions de croissance importante, nombreuses réactions simultanées, disparition d'une phase, etc.). Les méthodes de résolution employées sont plus évoluées que des schémas classiques explicites, ou à un pas de temps, mais elles restent somme toute assez simples et peuvent parfois diverger. Là n'étant pas l'objet de la thèse, les méthodes numériques n'ont pas été optimisées, mais une utilisation moins exploratoire et plus systématique du modèle nécessiterait vraisemblablement l'implémentation de méthodes numériques plus stables.

En se référant aux critères définis en 2006 par Voller<sup>[19]</sup> de ce qui constitue un modèle de microségrégation performant, les principaux aspects manquants du modèle proposé ici sont la prise compte d'alliages multicomposés et le changement de morphologie pendant la solidification (maturation). En revanche, la diffusion dans les solides est traitée, non seulement pendant la solidification primaire, mais tout au long de la solidification, et dans toutes les phases qui apparaissent. De plus, le modèle est interfaçable avec un calcul de solidification macroscopique<sup>[28]</sup>, et il peut être utilisé seul dans des conditions de refroidissement ou de croissance imposées. D'autre part, les deux points qui apparaissaient comme les principales améliorations à apporter aux modèles existants sont accomplis : la refusion de solide peut être observée, et la diffusion chimique est traitée lors de la solidification de phases solides secondaires. Ce dernier point est la principale source d'innovation de ce travail puisqu'une ou plusieurs réactions péritectiques sont incluses, qui s'ajoutent à la réaction eutectique.

Le modèle développé dans notre travail est innovant, mais l'approche utilisée n'est pas nouvelle, puisque nos travaux sont fortement basés sur les hypothèses introduites par Rappaz et Thévoz<sup>[20,21]</sup> et enrichies par Beckermann et al.<sup>[24,23,26,45]</sup>, puis Gandin et al.<sup>[27]</sup>. Ces méthodes, qui demandent certes quelques développements analytiques, sont souvent laissées de côté au profit de calculs numériques qui prédisent directement la morphologie de la structure. Ces derniers sont plus détaillés mais leur application à l'échelle d'un procédé industriel est encore inenvisageable. Un atout majeur de nos travaux réside dans l'approche et la forme généralisée des équations de conservation. Ainsi, les développements proposés pour les cinétiques de croissance, les profils de compositions, etc. sont des modèles complémentaires ajoutés à un socle de résolution commun, et ils peuvent être très aisément remplacés par de nouveaux modèles analytiques. En apportant des résultats nouveaux, sans passer par des calculs numériques lourds, nous avons montré que ce type de modèle est toujours d'actualité et a encore une marge d'évolution relativement riche.

Les alliages concernés par la réaction péritectique sont monnaie courante dans le monde industriel. Si l'application faite dans cette étude est restreinte aux alliages Al-Ni, le modèle développé peut être utilisée pour simuler la solidification, par exemple, d'aciers Fe-C ou Fe-Ni, ou de systèmes à réactions péritectiques « en cascade » comme Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al<sup>[27]</sup> ou Ti-Al. Le domaine d'application, même limité aux alliages binaires, est relativement large.

Les perspectives autour de ce travail sont nombreuses. Certaines d'entre elles rejoignent les limitations soulevées plus haut : (i) des densités de phases non uniformes et variables dans le temps, afin de traiter la microporosité induite par le retrait du liquide, (ii) des alliages multicomposés, pour un spectre d'applications industrielles moins restreint, (iii) le couplage avec des calculs de solidification macroscopiques.

## Annexe 1

# Equations de bilan de masse

### A1.1. Equations du modèle

Les équations de conservation de la masse totale et de la masse de soluté  $i$  s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (A1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_i) + \text{div}(\rho w_i \mathbf{v}) + \text{div}(\mathbf{j}_i) = \dot{Q}_i \quad (A2)$$

Pour un alliage binaire, nous nous affranchirons des indices d'espèces chimique  $i$  de l'équation (A2).

Supposons les densités des phases uniformes :

$$\langle \rho^\alpha \rangle^\alpha = \rho^\alpha = \rho \quad (A3)$$

D'où :

$$\langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle^\alpha = \rho^\alpha \langle \zeta^\alpha \rangle^\alpha = \rho \langle \zeta^\alpha \rangle^\alpha \quad (A4)$$

Nous appliquons les théorèmes de prises de moyennes volumiques, définis section 2.2.2. Les équations de conservation (A1) et (A2) deviennent sur la phase  $\alpha$  :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^\alpha g^\alpha) + \text{div}(\rho^\alpha g^\alpha \langle \mathbf{v}^\alpha \rangle^\alpha) = \sum_{\alpha/\beta} \left( \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \rho^\alpha \left( v_n^{\alpha/\beta} - v_n^{\alpha(\alpha/\beta)} \right) dS \right) \quad (A5)$$

$$\text{et } \frac{\partial}{\partial t}(\rho^\alpha g^\alpha \langle w^\alpha \rangle^\alpha) + \text{div}(\rho^\alpha g^\alpha \langle w^\alpha \mathbf{v}^\alpha \rangle^\alpha) = - \text{div}(\langle \mathbf{j}^\alpha \rangle) + \sum_{\alpha/\beta} \left( \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \rho^\alpha w^\alpha \left( v_n^{\alpha/\beta} - v_n^{\alpha(\alpha/\beta)} \right) dS - \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \mathbf{j}_n^{\alpha/\beta} dS \right) ; \quad (A6)$$

et à l'interface  $\alpha/\beta$  :

$$\frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \rho^\alpha \left( v_n^{\alpha/\beta} - v_n^{\alpha(\alpha/\beta)} \right) dS + \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \rho^\beta \left( v_n^{\beta/\alpha} - v_n^{\beta(\beta/\alpha)} \right) dS = 0 \quad (A7)$$

$$\text{et } \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \rho^\alpha w^\alpha \left( v_n^{\alpha/\beta} - v_n^{\alpha(\alpha/\beta)} \right) dS - \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \mathbf{j}_n^{\alpha/\beta} dS + \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \rho^\beta w^\beta \left( v_n^{\beta/\alpha} - v_n^{\beta(\beta/\alpha)} \right) dS - \frac{1}{V} \int_{\alpha/\beta} \mathbf{j}_n^{\beta/\alpha} dS = 0 \quad (A8)$$

avec  $v_n^{\alpha/\beta}$  et  $v_n^{\alpha(\alpha/\beta)}$ , respectivement les vitesses de l'interface  $\alpha/\beta$ ,  $\mathbf{v}^{\alpha/\beta}$ , et de la matière dans la phase  $\alpha$ ,  $\mathbf{v}^\alpha$ , par rapport à celle de l'interface  $\alpha/\beta$  projetées sur la normale à l'interface  $\alpha/\beta$  dirigée de  $\beta$  vers  $\alpha$ ,  $\mathbf{n}^{\alpha/\beta}$ . De même, on note  $j_n^{\alpha/\beta}$ , au lieu de  $\mathbf{j}^\alpha \cdot \mathbf{n}^{\alpha/\beta}$ , le flux diffusif de soluté dans la phase  $\alpha$  à l'interface  $\alpha/\beta$ .

On applique les quelques hypothèses simplificatrices et définitions suivantes :

(i) Le terme de création de soluté  $\dot{Q}_i$  est nul.

(ii) Les densités des phases sont égales :

$$(\forall \alpha) \rho^\alpha = \rho \quad (A9)$$

Nous pourrions alors simplifier les équations bilan par la masse volumique globale  $\rho$ . De plus, si les densités des phases sont égales, en l'absence de déformation extérieure ou d'écoulements imposés, la vitesse de la matière à l'interface est égale à la vitesse de l'interface, et les termes  $v_n^{\alpha(\alpha/\beta)}$  s'annulent.

(iii) Considérons la Loi de Fick :

$$\mathbf{j}^\alpha = -D^\alpha \mathbf{grad}(\rho^\alpha w^\alpha) \quad (A10)$$

(iv) La densité d'une interface  $\alpha/\beta$  d'aire  $A^{\alpha/\beta}$  est définie comme :

$$S^{\alpha/\beta} = A^{\alpha/\beta}/V \quad (A11)$$

(v) Notons  $\overline{\zeta^{\alpha/\beta}}$  la valeur moyenne de la grandeur  $\zeta^{\alpha/\beta}$  sur l'interface  $\alpha/\beta$  définie comme :

$$\overline{\zeta^{\alpha/\beta}} = \frac{1}{A^{\alpha/\beta}} \int_{\alpha/\beta} \zeta^{\alpha/\beta} dS \quad (A12)$$

(vi) La longueur caractéristique de diffusion dans la phase  $\alpha$  à l'interface  $\alpha/\beta$ ,  $l^{\alpha/\beta}$ , est définie comme :

$$l^{\alpha/\beta} = \frac{\overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha}{-\left. \frac{\partial w^\alpha}{\partial n^{\alpha/\beta}} \right|_{\alpha/\beta}} \quad (A13)$$

où  $\overline{w^{\alpha/\beta}}$  est la moyenne de la composition de la phase  $\alpha$  sur l'interface  $\alpha/\beta$ . La définition géométrique de la longueur de diffusion  $l^{\alpha/\beta}$  est schématisée figure (A1).

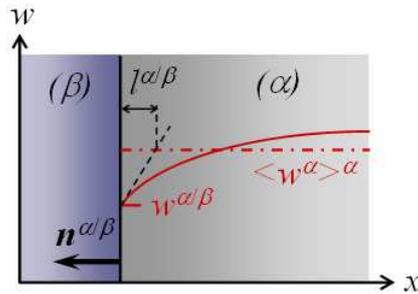


Figure A1. Longueur de diffusion  $l^{\alpha/\beta}$  dans  $\alpha$  à l'interface  $\alpha/\beta$ .

(vii) Les flux macroscopiques sont négligés par rapport à leurs équivalents microscopiques. En d'autres termes, les divergences et gradients des moyennes, respectivement  $div(\langle \zeta^\alpha \rangle_\alpha)$  et  $grad(\langle \zeta^\alpha \rangle_\alpha)$ , sont négligés.

Sous les hypothèses énoncées ci-dessous, les équations de bilan de masse et de masse de soluté s'écrivent :

Dans la phase  $\alpha$  :

$$\frac{\partial}{\partial t}(g^\alpha) = \sum_{\alpha/\beta} \left( S^{\alpha/\beta} \overline{v_n^{\alpha/\beta}} \right) \quad (A14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(g^\alpha \langle w^\alpha \rangle_\alpha) = \sum_{\alpha/\beta} \left( S^{\alpha/\beta} \overline{w^{\alpha/\beta}} \overline{v_n^{\alpha/\beta}} + S^{\alpha/\beta} \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) \right) \quad (A15)$$

A l'interface  $\alpha/\beta$  :

$$\overline{v_n^{\alpha/\beta}} + \overline{v_n^{\beta/\alpha}} = 0 \quad (A16)$$

$$\overline{w^{\alpha/\beta}} \overline{v_n^{\alpha/\beta}} + \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) + \overline{w^{\beta/\alpha}} \overline{v_n^{\beta/\alpha}} + \frac{D^\beta}{l^{\beta/\alpha}} \left( \overline{w^{\beta/\alpha}} - \langle w^\beta \rangle_\beta \right) = 0 \quad (A17)$$

Les équations aux interfaces ayant été simplifiées par la densité d'interface  $S^{\alpha/\beta}$ , égal à  $S^{\beta/\alpha}$  par définition.

Développons le bilan de masse de soluté sur la phase  $\alpha$  :

$$g^\alpha \frac{\partial}{\partial t}(\langle w^\alpha \rangle_\alpha) + \langle w^\alpha \rangle_\alpha \frac{\partial}{\partial t}(g^\alpha) = \sum_{\alpha/\beta} \left( S^{\alpha/\beta} \overline{w^{\alpha/\beta}} \overline{v_n^{\alpha/\beta}} + S^{\alpha/\beta} \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) \right) \quad (A18)$$

Remplaçons le terme  $\partial g^\alpha / \partial t$  par son expression issue du bilan masse total (A14) et passons le deuxième terme du membre de gauche dans le membre de droite :

$$g^\alpha \frac{\partial}{\partial t}(\langle w^\alpha \rangle_\alpha) = \sum_{\alpha/\beta} \left( S^{\alpha/\beta} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) \overline{v_n^{\alpha/\beta}} + S^{\alpha/\beta} \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) \right) \quad (A19)$$

L'expression du bilan de masse de soluté sur la phase  $\alpha$  est alors :

$$g^\alpha \frac{\partial}{\partial t}(\langle w^\alpha \rangle_\alpha) = \sum_{\alpha/\beta} \left( S^{\alpha/\beta} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) \left( \overline{v_n^{\alpha/\beta}} + \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \right) \right) \quad (A20)$$

D'autre part, le bilan de masse totale à l'interface  $\alpha/\beta$  est :

$$\overline{v_n^{\beta/\alpha}} = - \overline{v_n^{\alpha/\beta}} \quad (A21)$$

En introduisant ceci dans le bilan de soluté à l'interface :

$$\left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \overline{w^{\beta/\alpha}} \right) \overline{v_n^{\alpha/\beta}} + \frac{D^\alpha}{l^{\alpha/\beta}} \left( \overline{w^{\alpha/\beta}} - \langle w^\alpha \rangle_\alpha \right) + \frac{D^\beta}{l^{\beta/\alpha}} \left( \overline{w^{\beta/\alpha}} - \langle w^\beta \rangle_\beta \right) = 0 \quad (A22)$$

Après simplification des notations ( $v^{\alpha/\beta}$  pour  $\overline{v_n^{\alpha/\beta}}$  et  $w^{\alpha/\beta}$  pour  $\overline{w^{\alpha/\beta}}$ ) les équations de bilan (A14), (A16), (A20) et (A22) reviennent aux équations décrites dans la section 2.2.4.

## A1.2. Equations du modèle de Wang et Beckermann

Cherchons à retrouver les équations du modèle de Wang et Beckermann<sup>[23,24]</sup> à partir des équations de bilan de masse établies (équations (A14), (A16), (A20) et (A22)).

Appliquons les équations de bilan de masse totale (A14) et de masse de soluté sous la forme (A15) aux trois phases d'un système composé d'une zone (0)= $l^{(0)}$  et d'une zone (1)= $s_1^{(1)}+l^{(1)}$ , Figure (18) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{s_1^{(1)}} \right) = S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \overline{v_n^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \quad (A23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{l^{(1)}} \right) = S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \overline{v_n^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} + S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \quad (A24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{l^{(0)}} \right) = S^{l^{(0)}/l^{(1)}} \overline{v_n^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \quad (A25)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{s_1^{(1)}} \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) = S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \overline{v_n^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} + S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \frac{D^{s_1^{(1)}}}{l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \left( \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) \quad (A26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( g^{l^{(1)}} \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) &= S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \overline{v_n^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} + S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \frac{D^{l^{(1)}}}{l^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} - \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) \\ &+ S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}} + S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \frac{D^{l^{(1)}}}{l^{l^{(1)}/l^{(0)}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} - \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) \end{aligned} \quad (A27)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{l^{(0)}} \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) = S^{l^{(0)}/l^{(1)}} \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \overline{v_n^{l^{(0)}/l^{(1)}}} + S^{l^{(0)}/l^{(1)}} \frac{D^{l^{(0)}}}{l^{l^{(0)}/l^{(1)}} \left( \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) \quad (A28)$$

En ajoutant (A23) et (A24), nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{s_1^{(1)}} + g^{l^{(1)}} \right) = S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \overline{v_n^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} + S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \overline{v_n^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} + S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \quad (A29)$$

Or, par définition  $S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} = S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}$ , et le bilan de soluté à l'interface  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$  donne :

$$\overline{v_n^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} + \overline{v_n^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} = 0 \quad (A30)$$

Donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{s_1^{(1)}} + g^{l^{(1)}} \right) = S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}} = S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \frac{D^l m^{l/s_1}}{\pi^2 \Gamma^{s_1/l}} \left[ Iv^{-l} \left( \frac{w^{l/s_1} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}}{w^{l/s_1} - w^{s_1/l}} \right) \right]^2 \quad (A31)$$

avec l'expression de  $\overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}}$  issue du modèle de cinétique de croissance de Kurz et al.<sup>[69]</sup>, équation (68).

De plus, en injectant le bilan de masse sur  $s_1^{(1)}$  dans le bilan de soluté sur  $s_1^{(1)}$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( g^{s_1^{(1)}} \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) = \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \frac{\partial}{\partial t} \left( g^{s_1^{(1)}} \right) + S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \frac{D^{s_1^{(1)}}}{l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \left( \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) \quad (A32)$$

D'autre part, le liquide interdendritique  $l^{(1)}$  est considéré homogène :

$$\langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} = \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} = \overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} = \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \quad (A33)$$

Le bilan de soluté (A27) dans  $l^{(1)}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(1)}} \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}}) &= S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \overline{v_n^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} + S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \frac{D^{l^{(1)}}}{l^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} - \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) \\ &+ S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}} + S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \frac{D^{l^{(1)}}}{l^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} - \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) \end{aligned} \quad (A34)$$

En introduisant les bilans de soluté aux interfaces  $l^{(1)}/s_1^{(1)}$  et  $l^{(1)}/l^{(0)}$ , respectivement :

$$\overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \overline{v_n^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} + \frac{D^{l^{(1)}}}{l^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} - \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) = - \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \overline{v_n^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \frac{D^{s_1^{(1)}}}{l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) \quad (A35)$$

$$\overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}} + \frac{D^{l^{(1)}}}{l^{l^{(1)}/l^{(0)}}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/l^{(0)}}} - \langle w^{l^{(1)}} \rangle^{l^{(1)}} \right) = - \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \overline{v_n^{l^{(0)}/l^{(1)}}} - \frac{D^{l^{(0)}}}{l^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) \quad (A36)$$

Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(1)}} \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}}) &= - S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \overline{v_n^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} \frac{D^{s_1^{(1)}}}{l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) \\ &- S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \overline{v_n^{l^{(0)}/l^{(1)}}} - S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \frac{D^{l^{(0)}}}{l^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) \end{aligned} \quad (A37)$$

Par définition  $S^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} = S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}$ . Le bilan de masse à la frontière  $l^{(1)}/l^{(0)}$  nous donne  $-\overline{v_n^{l^{(0)}/l^{(1)}}} = \overline{v_n^{l^{(1)}/l^{(0)}}}$  ; en introduisant alors les bilans de masse totale (A23) et (A31) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(1)}} \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}}) &= - \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{s_1^{(1)}}) - S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \frac{D^{s_1^{(1)}}}{l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) \\ &+ \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{s_1^{(1)}} + \mathbf{g}^{l^{(1)}}) - S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \frac{D^{l^{(0)}}}{l^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(0)}/l^{(1)}}} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) \end{aligned} \quad (A38)$$

En introduisant le coefficient de partage  $k^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} = \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} / \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}}$  et l'homogénéité du liquide  $l^{(1)}$ , (A33) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(1)}} \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}}) &= \left( 1 - k^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \right) \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{s_1^{(1)}}) - S^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} \frac{D^{s_1^{(1)}}}{l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{s_1^{(1)}/l^{(1)}}} - \langle w^{s_1^{(1)}} \rangle^{s_1^{(1)}} \right) \\ &+ \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(1)}}) - S^{l^{(1)}/l^{(0)}} \frac{D^{l^{(0)}}}{l^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) \end{aligned} \quad (A39)$$

D'autre part, en introduisant le bilan de masse totale dans  $l^{(0)}$ , (A25), et l'homogénéité du liquide  $l^{(1)}$ , (A33), dans le bilan de masse de soluté dans  $l^{(0)}$ , (A28) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(0)}} \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}}) = \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{g}^{l^{(0)}}) + S^{l^{(0)}/l^{(1)}} \frac{D^{l^{(0)}}}{l^{l^{(0)}/l^{(1)}}} \left( \overline{w^{l^{(1)}/s_1^{(1)}}} - \langle w^{l^{(0)}} \rangle^{l^{(0)}} \right) \quad (A40)$$

Dans les équations encadrées (A31), (A32), (A39) et (A40), nous reconnaissons les équations de bilan de masse telles qu'elles sont écrites par Wang et Beckermann dans [24], page 201.



## Annexe 2

# Expressions des longueurs de diffusion

### A2.1. Profil parabolique

Soit une fonction parabolique  $w(x)$  définie sur un intervalle  $[x_1; x_2]$ , comme illustré Figure (A2) :

$$w(x) = a + bx + cx^2 \quad (A41)$$

avec comme conditions aux limites :

$$\frac{dw}{dx}(x_1) = b + 2cx_1 = 0 \quad (A42)$$

$$w(x_2) = a + bx_2 + cx_2^2 = w_2 \quad (A43)$$

et comme condition intégrale :

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} w(u) du = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} a + bu + cu^2 du = \bar{w} \quad (A44)$$

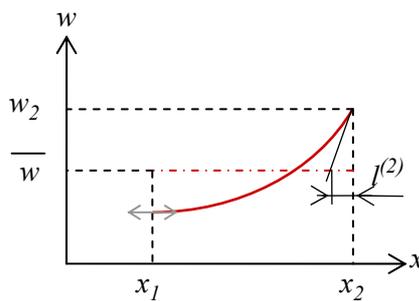


Figure A2. Profil de composition parabolique  $w(x)$  défini entre  $x_1$  et  $x_2$  avec dérivée nulle en  $x_1$ .

Nous cherchons à calculer la longueur  $l^{(2)}$  définie comme :

$$l^{(2)} = \frac{w_2 - \bar{w}}{-\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_2}} \quad (A45)$$

Soit :

$$b = -2cx_1 \quad (A46)$$

D'où :

$$w(x) = a + c(x^2 - 2x_1x) \quad (A47)$$

Donc :

$$w_2 = a + c(x_2^2 - 2x_1x_2) \quad (A48)$$

En développant (A44) :

$$\begin{aligned} \overline{w} &= \frac{I}{x_2 - x_1} \left[ a x + \frac{c}{3} x^3 - c x_1 x^2 \right]_{x_1}^{x_2} = a + \frac{c}{3} (x_1^2 + x_1 x_2 + x_2^2) - c x_1 (x_1 + x_2) \\ \overline{w} &= a + \frac{c}{3} (x_2^2 - 2x_1 x_2 - 2x_1^2) \end{aligned} \quad (A49)$$

Donc :

$$w_2 - \overline{w} = \frac{c}{3} (2x_2^2 - 4x_1 x_2 + 2x_1^2) = \frac{2c}{3} (x_2 - x_1)^2 \quad (A50)$$

D'autre part :

$$\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_2} = c (2x_2 - 2x_1) \quad (A51)$$

Donc :

$$l^{(2)} = \frac{w_2 - \overline{w}}{-\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_2}} = \frac{\frac{2c}{3} (x_2 - x_1)^2}{2c (x_2 - x_1)} = \frac{1}{3} (x_2 - x_1) \quad (A52)$$

Plus généralement, pour un profil parabolique, défini sur un intervalle, et dont la dérivée s'annule sur une des bornes de l'intervalle, la longueur de diffusion de l'autre côté de l'intervalle est égale à 1/3 de la longueur de cet intervalle.

Ainsi, par exemple dans la zone (1), dans le solide  $s_1^{(1)}$ , à l'interface  $s_1^{(1)}/l^{(1)}$  :

$$(x_2 - x_1) = \frac{g^{s_1^{(1)}}}{g^{(1)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad \Rightarrow \quad l^{s_1^{(1)}/l^{(1)}} = \frac{g^{s_1^{(1)}}}{g^{(1)}} \frac{\lambda_2}{6} ; \quad (A53)$$

et dans le liquide  $l^{(1)}$ , à l'interface  $l^{(1)}/s_1^{(1)}$  :

$$(x_2 - x_1) = \frac{g^{l^{(1)}}}{g^{(1)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad \Rightarrow \quad l^{l^{(1)}/s_1^{(1)}} = \frac{g^{l^{(1)}}}{g^{(1)}} \frac{\lambda_2}{6} \quad (A54)$$

De plus, dans le solide péritectique  $s_2^{(2)}$  dont la dérivée s'annule au centre du domaine, à l'interface  $s_2^{(2)}/l^{(2)}$  :

$$(x_2 - x_1) = \frac{I}{2} \frac{g^{s_2^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad \Rightarrow \quad l^{s_2^{(2)}/l^{(2)}} = \frac{g^{s_2^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{12} ; \quad (A55)$$

et à l'interface  $s_2^{(2)}/s_1^{(2)}$  :

$$(x_2 - x_1) = \frac{I}{2} \frac{g^{s_2^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{2} \quad \Rightarrow \quad l^{s_2^{(2)}/s_1^{(2)}} = \frac{g^{s_2^{(2)}}}{g^{(2)}} \frac{\lambda_2}{12} \quad (A56)$$

## A2.2. Profil quasi-stationnaire au devant d'une frontière mobile

Etablissons l'expression générale de la composition du liquide  $l^{(i)}$  entre les rayons intérieur et extérieur de la zone, respectivement  $R_i$  et  $R_e$ , devant une frontière de croissance (liquide / zone pâteuse) sphérique<sup>[82]</sup>, cylindrique ou plane constituant l'enveloppe du grain dendritique. Nous en déduisons l'expression de la longueur de diffusion au devant de cette frontière mobile, de rayon  $R_f$ .

### A2.2.1. Domaine à symétrie sphérique

L'équation de la diffusion dans un repère fixe et dans un domaine à symétrie sphérique est :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{D^l}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial w}{\partial r} \right) = D^l \left( \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (A57)$$

Dans un repère mobile lié à l'interface, de vitesse  $v_i$ , l'hypothèse des états quasi-stationnaires s'écrit :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{d^2 w}{dr^2} + \left( \frac{v_i}{D^l} + \frac{2}{r} \right) \frac{dw}{dr} = 0 \quad (A58)$$

Intégrons  $w(r)$  :

$$\frac{d^2 w}{dr^2} / \frac{dw}{dr} = - \left( \frac{v_i}{D^l} + \frac{2}{r} \right) \quad (A59)$$

$$\frac{dw(r)}{dr} = \exp \left( \int - \left( \frac{v_i}{D^l} + \frac{2}{r} \right) dr \right) = \exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r - 2 \ln(r) + a' \right) = \frac{A'}{r^2} \exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r \right) \quad (A60)$$

$$w(r) = \int \frac{A'}{r^2} \exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r \right) dr \quad (A61)$$

Par intégration par parties, il vient :

$$w(r) = - \frac{A'}{r} \exp \left( - \frac{r v_i}{D^l} \right) - \int \frac{A' v_i}{r D^l} \exp \left( - \frac{r v_i}{D^l} \right) dr \quad (A62)$$

Posons  $u = r v_i / D^l$  ce qui conduit à :

$$w(r) = - \frac{A'}{r} \exp \left( - \frac{r v_i}{D^l} \right) - \frac{A' v_i}{D^l} \int \frac{\exp(-u)}{u} du \quad (A63)$$

La fonction  $u \rightarrow \int \frac{\exp(-u)}{u} du$  représente une primitive de la fonction  $u \rightarrow \frac{\exp(-u)}{u}$ .

Or, la définition de la fonction  $E_1(u)$  est :

$$E_1(u) = \int_u^\infty \frac{\exp(-t)}{t} dt ; \quad (A64)$$

ce qui implique

$$d E_1(u) / du = - \exp(-u) / u \quad (A65)$$

La primitive recherchée est alors la fonction  $u \rightarrow - E_1(u)$  ce qui permet d'écrire :

$$w(r) = A' \left( - \frac{1}{r} \exp \left( - \frac{r v_i}{D^l} \right) + \frac{v_i}{D^l} E_1 \left( \frac{r v_i}{D^l} \right) \right) + B \quad (A66)$$

En introduisant la constante d'intégration  $A = A' v_i / D^l$ , nous obtenons pour expression générale de  $w(r)$  :

$$w(r) = B - A \left( \frac{\exp\left(-\frac{r v_i}{D^l}\right)}{\frac{r v_i}{D^l}} - E_1\left(\frac{r v_i}{D^l}\right) \right) \quad (A67)$$

Les constantes  $A$  et  $B$  sont alors déterminées d'après les conditions aux limites imposées, qui dans notre cas sont :

$$w(R_i) = B - A \left( \frac{\exp\left(-\frac{R_i v_i}{D^l}\right)}{\frac{R_i v_i}{D^l}} - E_1\left(\frac{R_i v_i}{D^l}\right) \right) = w^{f(i)/l(i)} \quad (A68)$$

$$\frac{I}{\frac{4}{3} \pi (R_e^3 - R_i^3)} \int_{R_i}^{R_e} w(r) 4\pi r^2 dr = \langle w^{f(i)} \rangle^{l(i)} \quad (A69)$$

avec  $R_i$  et  $R_e$  respectivement les rayons intérieur et extérieur de la zone contenant le liquide considéré,  $l^{(i)}$ , et  $w^{f(i)/l(i)}$  la composition à la frontière mobile avec le liquide adjacent  $l^{(i)}$ .

Développons (A69) en introduisant le changement de variable  $u = (v_i / D^l) r$  (et  $du = (v_i / D^l) dr$ ) :

$$\langle w^{f(i)} \rangle^{l(i)} = \frac{I}{\frac{4}{3} \pi (R_e^3 - R_i^3)} \left( \frac{D^l}{v_i} \right)^3 \int_{\frac{R_i v_i}{D^l}}^{\frac{R_e v_i}{D^l}} \left( B - A \left( \frac{\exp(-u)}{u} - E_1(u) \right) \right) 4\pi u^2 du \quad (A70)$$

$$\langle w^{f(i)} \rangle^{l(i)} = B - \frac{A}{\frac{I}{3} (R_e^3 - R_i^3)} \left( \frac{D^l}{v_i} \right)^3 \int_{\frac{R_i v_i}{D^l}}^{\frac{R_e v_i}{D^l}} - \left( u \exp(-u) - u^2 E_1(u) \right) du \quad (A71)$$

Par intégration par parties successives :

$$\begin{aligned} \int -u^2 E_1(u) du &= -\frac{u^3}{3} E_1(u) - \int \frac{u^3 \exp(-u)}{3u} du = -\frac{u^3}{3} E_1(u) - \int \frac{u^2}{3} \exp(-u) du \\ &= -\frac{u^3}{3} E_1(u) + \frac{u^2}{3} \exp(-u) - \int \frac{2}{3} u \exp(-u) du \end{aligned} \quad (A72)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \int \left( u \exp(-u) - u^2 E_1(u) \right) du &= \int u \exp(-u) du - \frac{u^3}{3} E_1(u) + \frac{u^2}{3} \exp(-u) - \int \frac{2}{3} u \exp(-u) du \\ &= -\frac{u^3}{3} E_1(u) + \frac{u^2}{3} \exp(-u) + \frac{I}{3} \int u \exp(-u) du \end{aligned} \quad (A73)$$

Par intégration par partie :

$$\int u \exp(-u) du = -u \exp(-u) - \int -\exp(-u) du = -u \exp(-u) - \exp(-u) \quad (A74)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \int \left( u \exp(-u) - u^2 E_1(u) \right) du &= -\frac{u^3}{3} E_1(u) + \frac{u^2}{3} \exp(-u) - \frac{u}{3} \exp(-u) - \frac{1}{3} \exp(-u) \\ &= -\frac{u^3}{3} E_1(u) + (u^2 - u - 1) \frac{\exp(-u)}{3} \end{aligned} \quad (A75)$$

Donc :

$$\langle w^{I^{(i)}} \rangle^{I^{(i)}} = B - \frac{A}{\frac{1}{3}(R_e^3 - R_i^3)} \left( \frac{D^I}{v_i} \right)^3 \left[ -\frac{u^3}{3} E_1(u) + (u^2 - u - 1) \frac{\exp(-u)}{3} \right]_{\frac{R_i v_i}{D^I}}^{\frac{R_e v_i}{D^I}} \quad (A76)$$

Introduisons les notations  $Pe_i = R_i v_i / D^I$  et  $Pe_e = R_e v_i / D^I$  :

$$\langle w^{I^{(i)}} \rangle^{I^{(i)}} = B - \frac{A}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ -u^3 E_1(u) + (u^2 - u - 1) \exp(-u) \right]_{Pe_i}^{Pe_e} \quad (A77)$$

$$\langle w^{I^{(i)}} \rangle^{I^{(i)}} = B - \frac{A}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ \left( Pe_e^2 - Pe_e - 1 \right) \exp(-Pe_e) - \left( Pe_i^2 - Pe_i - 1 \right) \exp(-Pe_i) - Pe_e^3 E_1(Pe_e) + Pe_i^3 E_1(Pe_i) \right] \quad (A78)$$

D'autre part :

$$w^{I^{(i)}/I^{(i)}} = B - A \left( \frac{\exp(-Pe_i)}{Pe_i} - E_1(Pe_i) \right) \quad (A79)$$

D'où :

$$\begin{aligned} w^{I^{(i)}/I^{(i)}} - \langle w^{I^{(i)}} \rangle^{I^{(i)}} &= A \left( E_1(Pe_i) - \frac{\exp(-Pe_i)}{Pe_i} \right) + \frac{A}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \\ &\quad \left[ \left( Pe_e^2 - Pe_e - 1 \right) \exp(-Pe_e) - \left( Pe_i^2 - Pe_i - 1 \right) \exp(-Pe_i) - Pe_e^3 E_1(Pe_e) + Pe_i^3 E_1(Pe_i) \right] \end{aligned} \quad (A80)$$

$$= \frac{A}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ \left( Pe_e^2 - Pe_e - 1 \right) \exp(-Pe_e) - \left( \frac{Pe_e^3}{Pe_i} - Pe_i - 1 \right) \exp(-Pe_i) + \left( E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e) \right) Pe_e^3 \right] \quad (A81)$$

D'autre part :

$$- \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{R_i} = - \frac{\partial}{\partial r} \left( B - A \left( \frac{\exp\left(-\frac{r v_i}{D^I}\right)}{\frac{r v_i}{D^I}} - E_1\left(\frac{r v_i}{D^I}\right) \right) \right) \Big|_{R_i} = A \frac{v_i}{D^I} \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{\exp(-u)}{u} - E_1(u) \right)_{Pe_i} \quad (A82)$$

$$- \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{R_i} = -A \frac{v_i}{D^I} \frac{\exp(-Pe_i)}{Pe_i^2} \quad (A83)$$

Donc :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{w^{f(i)/l^{(j)}} - \langle w^{f(i)} \rangle^{l^{(j)}}}{-\left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{R_i}}$$

$$= -\frac{\frac{D^j}{v_i} Pe_i}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ (Pe_e^2 - Pe_e - 1) Pe_i \exp(Pe_i - Pe_e) - Pe_e^3 + Pe_i^2 + Pe_i + (E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e)) Pe_e^3 Pe_i \exp(Pe_i) \right] \quad (A84)$$

Or :

$$E_1(u) = \frac{Iv(u)}{u} \exp(-u) \quad (A85)$$

où  $Iv$  est la fonction de Ivantsov.

Donc :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{R_i}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ Pe_e^3 - Pe_i^2 - Pe_i - Iv(Pe_i) Pe_e^3 - \left( Pe_e^2 - Pe_e - 1 - Iv(Pe_e) Pe_e^2 \right) Pe_i \exp(Pe_i - Pe_e) \right] \quad (A86)$$

L'utilisation des quasi-exclusive des notations  $Pe_i$  et  $Pe_e$  (à l'exception seule du  $R_i$  en facteur) rend cette expression de  $l^{(i)/l^{(j)}}$  plus simple d'apparence que celle établie par Beckermann et al.<sup>[26,82]</sup> :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{R_i^2}{R_e^3 - R_i^3} \left[ \exp\left(-Pe_i \left(\frac{R_e}{R_i} - 1\right)\right) \left( \left(\frac{R_i}{Pe_i}\right)^2 + \frac{R_i R_e}{Pe_i} - R_e^2 \right) - \left( \left(\frac{R_i}{Pe_i}\right)^2 + \frac{R_i^2}{Pe_i} - \frac{R_e^3}{Pe_i} \right) + \frac{Pe_i}{R_i} R_e^3 \left( \frac{Iv\left(\frac{Pe_i R_e}{R_i}\right) \exp\left(-Pe_i \left(\frac{R_e}{R_i} - 1\right)\right)}{\frac{Pe_i R_e}{R_i}} - \frac{Iv(Pe_i)}{Pe_i} \right) \right] \quad (A87)$$

L'identité des deux expressions a été établie à l'aide du logiciel de calcul formel Maple 10.

Dans le cas limite où  $Pe_i \rightarrow 0$ ,  $Iv(Pe_i) \rightarrow 0$ . La valeur de  $l^{(i)/l^{(j)}}$  est alors indéterminée. Il faut par conséquent établir un équivalent de  $R_i = 0$ . Pour cela, procédons à un développement en série des fonctions  $\exp$  et  $E_1$  au voisinage de 0 de l'expression de  $l^{(i)/l^{(j)}}$ , équation (A86) :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{R_i}{Pe_e^3 - Pe_i^3} \left[ Pe_e^3 - Pe_i^2 - Pe_i - (Pe_e^2 - Pe_e - 1) Pe_i \exp(Pe_i - Pe_e) - (E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e)) Pe_e^3 Pe_i \exp(Pe_i) \right] \quad (A88)$$

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{R_i^4}{R_e^3 - R_i^3} \frac{1}{Pe_i^3} \left[ \underbrace{Pe_e^3 - Pe_i^2 - Pe_i}_{\text{green}} - \underbrace{(Pe_e^2 - Pe_e - 1) Pe_i \exp(Pe_i - Pe_e)}_{\text{red}} - \underbrace{(E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e)) Pe_e^3 Pe_i \exp(Pe_i)}_{\text{blue}} \right] \quad (A89)$$

Nous cherchons un développement de l'expression de  $l^{(i)/l^{(j)}}$  à l'ordre 1, nous développerons alors les termes entre crochets à l'ordre 4.

Soit :

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \varepsilon(x^3) \quad (A90)$$

D'où :

$$\begin{aligned} -(Pe_e^2 - Pe_e - 1)Pe_i \exp(Pe_i - Pe_e) &= -(Pe_e^2 - Pe_e - 1) \left( 1 + Pe_i - Pe_e + \frac{1}{2} Pe_i^2 - Pe_i Pe_e + \frac{1}{2} Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^3) \right) Pe_i \\ &= - \left( Pe_e^2 - Pe_e - 1 - Pe_e Pe_i - Pe_i + Pe_e^2 + Pe_e - \frac{1}{2} Pe_i^2 + Pe_i Pe_e - \frac{1}{2} Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^3) \right) Pe_i \\ &= Pe_i + Pe_i^2 + \frac{1}{2} Pe_i^3 - \frac{3}{2} Pe_e^3 + \varepsilon(Pe_i^4) \end{aligned} \quad (A91)$$

Rappelons que  $Pe_e = Pe_i R_e / R_i$ , et par conséquent  $\varepsilon((Pe_i - Pe_e)^n) \sim \varepsilon(Pe_i^n)$ .

D'autre part<sup>[83]</sup> :

$$E_1(x) = -\gamma - \ln(x) + \varepsilon(x) \quad (A92)$$

D'où :

$$\begin{aligned} -(E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e))Pe_e^3 Pe_i \exp(Pe_i) &= -(-\gamma - \ln(Pe_i) + \gamma + \ln(Pe_e) + \varepsilon(Pe_i))(1 + \varepsilon(Pe_i)) Pe_e^3 Pe_i \\ &= \left( \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \varepsilon(Pe_i) \right) Pe_e^3 Pe_i = \varepsilon(Pe_i^4) \end{aligned} \quad (A93)$$

Donc :

$$\begin{aligned} l^{(i)}/l^{(e)} &= \frac{R_i^4}{R_e^3 - R_i^3} \frac{1}{Pe_i^3} \left[ Pe_e^3 - Pe_i^2 - Pe_i + Pe_i + Pe_i^2 + \frac{1}{2} Pe_i^3 - \frac{3}{2} Pe_e^3 + \varepsilon(Pe_i^4) \right] \\ &= \frac{R_i^4}{R_e^3 - R_i^3} \frac{1}{Pe_i^3} \left( \frac{R_e^3}{R_i^3} - \frac{3}{2} \frac{R_e^2}{R_i^2} + \frac{1}{2} \right) Pe_i^3 + \varepsilon(Pe_i) \\ &= \frac{R_i}{R_e^3 - R_i^3} \left( R_e^3 - \frac{3}{2} R_e^2 R_i + \frac{1}{2} R_i^3 \right) + \varepsilon(Pe_i) \\ &= \frac{R_i}{R_e^3 - R_i^3} \left( R_e^3 - R_i^3 - \frac{3}{2} R_e^2 R_i + \frac{3}{2} R_i^3 \right) + \varepsilon(Pe_i) \end{aligned} \quad (A94)$$

$$l^{(i)}/l^{(e)} = R_i \left( 1 - \frac{3}{2} R_i \frac{R_e^2 - R_i^2}{R_e^3 - R_i^3} \right) + \varepsilon(Pe_i) \quad (A95)$$

Cette expression correspond à la limite développée par Martorano et al.<sup>[26]</sup>. Cette expression sera utilisée pour les valeurs de nombre de Peclet  $Pe_i$  faible.

### A2.2.2. Domaine à symétrie cylindrique

Dans un domaine à symétrie cylindrique, l'équation de la diffusion dans un repère fixe est :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{D^l}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial w}{\partial r} \right) = D^l \left( \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (A96)$$

Dans un repère mobile lié à l'interface, de vitesse  $v_i$ , l'hypothèse des états quasi-stationnaires s'écrit :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{d^2 w}{dr^2} + \left( \frac{v_i}{D^l} + \frac{1}{r} \right) \frac{dw}{dr} = 0 \quad (A97)$$

L'intégration de  $w(r)$  donne :

$$\frac{d^2 w}{dr^2} / \frac{dw}{dr} = - \left( \frac{v_i}{D^l} + \frac{1}{r} \right) \quad (A98)$$

$$\frac{dw(r)}{dr} = \exp \left( \int - \left( \frac{v_i}{D^l} + \frac{1}{r} \right) dr \right) = \exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r - \ln(r) + a' \right) = \frac{A'}{r} \exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r \right) \quad (A99)$$

$$w(r) = \int \frac{A'}{r} \exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r \right) dr = A \int \frac{\exp \left( - \frac{v_i}{D^l} r \right)}{\frac{v_i}{D^l} r} dr \quad (A100)$$

avec  $A = A' v_i / D^l$ .

D'après (A65), l'expression générale de  $w(r)$  est :

$$w(r) = B - A E_1 \left( \frac{v_i}{D^l} r \right) \quad (A101)$$

Les conditions aux limites sont :

$$w(R_i) = B - A E_1(Pe_i) = w^{f(i)/l^{(i)}} \quad (A102)$$

$$\frac{1}{\pi (R_e^2 - R_i^2)} \int_{R_i}^{R_e} w(r) 2\pi r dr = \langle w^{f(i)} \rangle^{l^{(i)}} \quad (A103)$$

D'où :

$$\langle w^{f(i)} \rangle^{l^{(i)}} = \frac{2}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \int_{Pe_i}^{Pe_e} (B - A E_1(u)) u du \quad (A104)$$

avec  $u = (v_i / D^l) r$ .

$$\langle w^{f(i)} \rangle^{l^{(i)}} = B - \frac{2A}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \int_{Pe_i}^{Pe_e} u E_1(u) du \quad (A105)$$

Par intégration par partie successives :

$$\begin{aligned}
 \int u E_1(u) du &= \frac{u^2}{2} E_1(u) + \int \frac{u^2}{2} \frac{\exp(-u)}{u} du \\
 &= \frac{u^2}{2} E_1(u) + \frac{1}{2} \int u \exp(-u) du \\
 &= \frac{u^2}{2} E_1(u) + \frac{1}{2} \left( -u \exp(-u) + \int \exp(-u) du \right) \\
 &= \frac{1}{2} (u^2 E_1(u) - u \exp(-u) - \exp(-u)) \tag{A106}
 \end{aligned}$$

D'où :

$$\langle w^{f^{(i)}} \rangle^{l^{(i)}} = B - \frac{A}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \left( Pe_e^2 E_1(Pe_e) - Pe_i^2 E_1(Pe_i) - (1+Pe_e) \exp(-Pe_e) + (1+Pe_i) \exp(-Pe_i) \right) \tag{A107}$$

Donc :

$$w^{f^{(i)}/l^{(i)}} - \langle w^{f^{(i)}} \rangle^{l^{(i)}} = \frac{A}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \left[ (E_1(Pe_e) - E_1(Pe_i)) Pe_e^2 - (1 + Pe_e) \exp(-Pe_e) + (1 + Pe_i) \exp(-Pe_i) \right] \tag{A108}$$

D'autre part :

$$- \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{R_i} = - \frac{\partial}{\partial r} \left( B - A E_1 \left( \frac{r v_i}{D^l} \right) \right)_{R_i} = - A \frac{v_i}{D^l} \frac{\exp(-Pe_i)}{Pe_i} \tag{A109}$$

Donc :

$$\begin{aligned}
 l^{(i)}/l^{(i)} &= \frac{w^{f^{(i)}/l^{(i)}} - \langle w^{f^{(i)}} \rangle^{l^{(i)}}}{- \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{R_i}} \\
 &= - \frac{D^l}{v_i} \frac{Pe_i}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \left[ (E_1(Pe_e) - E_1(Pe_i)) Pe_e^2 \exp(Pe_i) - (1 + Pe_e) \exp(Pe_i - Pe_e) + 1 + Pe_i \right] \tag{A110}
 \end{aligned}$$

En introduisant la fonction d'Ivantsov :

$$l^{(i)}/l^{(i)} = \frac{R_i}{Pe_e^2 - Pe_i^2} \left[ \frac{Pe_e^2}{Pe_i} I_v(Pe_i) - Pe_e I_v(Pe_e) \exp(Pe_e - Pe_i) + (1+Pe_e) \exp(Pe_e - Pe_i) - 1 - Pe_i \right] \tag{A111}$$

Pour étudier l'expression de  $l^{(i)}/l^{(j)}$  quand  $Pe_i \rightarrow 0$ , nous effectuons un développement au premier ordre de la fonction :

$$l^{(i)}/l^{(j)} = \frac{R_i^3}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{Pe_i^2} \left[ \boxed{(E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e))Pe_e^2 \exp(Pe_i)} + \boxed{(1 + Pe_e)\exp(Pe_i - Pe_e)} - \boxed{1 - Pe_i} \right] \quad (A112)$$

Or :

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \varepsilon(x^3) \quad (A113)$$

$$E_1(x) = -\gamma - \ln(x) + \varepsilon(x) \quad (A114)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \boxed{(E_1(Pe_i) - E_1(Pe_e))Pe_e^2 \exp(Pe_i)} &= (-\gamma - \ln(Pe_i) + \gamma + \ln(Pe_e) + \varepsilon(Pe_i))(1 + \varepsilon(Pe_i)) Pe_e^2 \\ &= Pe_e^2 \left( \ln\left(\frac{Pe_e}{Pe_i}\right) + \varepsilon(Pe_i) \right) = \boxed{Pe_e^2 \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \varepsilon(Pe_i^3)} \end{aligned} \quad (A115)$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \boxed{(1 + Pe_e)\exp(Pe_i - Pe_e)} &= (1 + Pe_e)\left(1 + Pe_i - Pe_e + \frac{1}{2}Pe_i^2 - Pe_e Pe_i + \frac{1}{2}Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^2)\right) \\ &= 1 + Pe_i + Pe_i Pe_e - Pe_e^2 + \frac{1}{2}Pe_i^2 - Pe_e Pe_i + \frac{1}{2}Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^3) \\ &= \boxed{1 + Pe_i + \frac{1}{2}Pe_i^2 - \frac{1}{2}Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^3)} \end{aligned} \quad (A116)$$

Donc :

$$\begin{aligned} l^{(i)}/l^{(j)} &= \frac{R_i^3}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{Pe_i^2} \left[ \boxed{Pe_e^2 \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} + \boxed{1 + Pe_i + \frac{1}{2}Pe_i^2 - \frac{1}{2}Pe_e^2} - \boxed{1 - Pe_i} + \varepsilon(Pe_i^3) \right] \\ &= \frac{R_i^3}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{Pe_i^2} \left[ Pe_e^2 \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) - \frac{1}{2}(Pe_e^2 - Pe_i^2) + \varepsilon(Pe_i^3) \right] \\ &= \frac{R_i}{R_e^2 - R_i^2} \left[ R_e^2 \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) - \frac{1}{2}(R_e^2 - R_i^2) + \varepsilon(Pe_i^3) \right] \end{aligned} \quad (A117)$$

L'expression pour les faibles valeurs de  $Pe_i$  est :

$$l^{(i)}/l^{(j)} = R_i \left( \frac{R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) - \frac{1}{2} \right) + \varepsilon(Pe_i) \quad (A118)$$

### A2.2.3. Domaine à symétrie plane

Dans un repère cartésien fixe, l'équation de la diffusion est :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D^l \frac{\partial^2 w}{\partial^2 r} \quad (A119)$$

Dans un repère mobile lié à l'interface, de vitesse  $v_i$ , l'hypothèse des états quasi-stationnaires s'écrit :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{d^2 w}{dr^2} + \frac{v_i}{D^l} \frac{dw}{dr} = 0 \quad (A120)$$

L'intégration de  $w(r)$  donne :

$$\frac{d^2 w}{dr^2} / \frac{dw}{dr} = - \frac{v_i}{D^l} \quad (A121)$$

$$\frac{dw(r)}{dr} = A' \exp\left(-\frac{v_i}{D^l} r\right) \quad (A122)$$

$$w(r) = \int A' \exp\left(-\frac{v_i}{D^l} r\right) dr \quad (A123)$$

$$w(r) = B - A \exp\left(-\frac{v_i}{D^l} r\right) \quad (A124)$$

avec  $A = A' v_i / D^l$ .

Les conditions aux limites sont :

$$w(R_i) = B - A \exp(-Pe_i) = w^{f(i)/l(i)} \quad (A125)$$

$$\frac{l}{R_e - R_i} \int_{R_i}^{R_e} B - A \exp\left(-\frac{v_i}{D^l} r\right) dr = \langle w^{f(i)} \rangle^{l(i)} \quad (A126)$$

Soit :

$$\langle w^{f(i)} \rangle^{l(i)} = B + \frac{A}{Pe_e - Pe_i} \left( \exp(-Pe_e) - \exp(-Pe_i) \right) \quad (A127)$$

D'où :

$$w^{f(i)/l(i)} - \langle w^{f(i)} \rangle^{l(i)} = \frac{A}{Pe_e - Pe_i} \left[ (1 + Pe_i - Pe_e) \exp(-Pe_i) - \exp(-Pe_e) \right] \quad (A128)$$

D'autre part :

$$- \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{R_i} = - \frac{\partial}{\partial r} \left( B - A \exp\left(-\frac{r v_i}{D^l}\right) \right) \Big|_{R_i} = - A \frac{v_i}{D^l} \exp(-Pe_i) \quad (A129)$$

Donc :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{w^{l^{(i)/l^{(j)}}} - \langle w^{l^{(i)/l^{(j)}}} \rangle^{l^{(i)}}}{-\frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{R_i}} = -\frac{\frac{D^l}{v_i} Pe_i}{Pe_e - Pe_i} \frac{1}{Pe_i} \left[ 1 + Pe_i - Pe_e - \exp(Pe_i - Pe_e) \right] \quad (A130)$$

L'expression générale de  $l^{(i)/l^{(j)}}$  est alors :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{R_i}{Pe_e - Pe_i} \frac{1}{Pe_i} \left[ 1 + Pe_i - Pe_e - \exp(Pe_i - Pe_e) \right] \quad (A131)$$

Au voisinage de  $Pe_i = 0$ , en développant  $\exp(x) = 1 + x + x^2/2 + \varepsilon(x^3)$  :

$$\begin{aligned} l^{(i)/l^{(j)}} &= \frac{R_i^2}{R_e - R_i} \frac{1}{Pe_i^2} \left[ 1 + Pe_i - Pe_e - \exp(Pe_i - Pe_e) \right] \\ &= \frac{R_i^2}{R_e - R_i} \frac{1}{Pe_i^2} \left[ 1 + Pe_i - Pe_e - 1 - Pe_i + Pe_e + \frac{1}{2} Pe_i^2 - Pe_e Pe_i + \frac{1}{2} Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^3) \right] \\ &= \frac{R_i^2}{R_e - R_i} \frac{1}{Pe_i^2} \left[ \frac{1}{2} Pe_i^2 - Pe_e Pe_i + \frac{1}{2} Pe_e^2 + \varepsilon(Pe_i^3) \right] \\ &= \frac{R_i^2}{R_e - R_i} \frac{1}{Pe_i^2} \frac{1}{2} (Pe_e - Pe_i)^2 + \varepsilon(Pe_i) \end{aligned} \quad (A132)$$

Donc :

$$l^{(i)/l^{(j)}} = \frac{(R_e - R_i)^2}{2(R_e - R_i)} + \varepsilon(Pe_i) \quad (A133)$$

## A2.3. Bilan des densités d'interface et longueurs de diffusion

Rappelons que :

$$g^{(i)} \quad \text{existe ssi} \quad R^{(i)} > R^{(i+1)}$$

### A2.3.1. Densité d'interfaces

Interfaces

$$S^{s_i^{(m)}/s_j^{(m)}} \mid (i < j) \quad \text{existe ssi} \quad (g^{s_i^{(m)}} > 0) \text{ et } (g^{s_j^{(m)}} > 0) \text{ et } (\forall k \mid i < k < j)(g^{s_k^{(m)}} = 0)$$

$$\text{alors} \quad S^{s_i^{(m)}/s_j^{(m)}} = g^{(m)} \frac{2}{\lambda_2}$$

$$\text{De plus :} \quad S^{s_i^{(m)}/l^{(m)}} = g^{(m)} \frac{2}{\lambda_2}$$

Frontières

$$S^{s_i^{(m)}/s_i^{(n)}} \mid (m < n) \quad \text{existe ssi} \quad (g^{s_i^{(m)}} > 0) \text{ et } (g^{s_i^{(n)}} > 0) \text{ et } (\forall p \mid m < p < n)(g^{s_p} = 0)$$

$$\text{alors} \quad S^{s_i^{(m)}/s_i^{(n)}} = \frac{g^{s_i^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{3 R^{(n)2}}{R^3}$$

$$S^{l^{(m)}/l^{(n)}} \mid (m < n) \quad \text{existe ssi} \quad (g^{l^{(m)}} > 0) \text{ et } (g^{l^{(n)}} > 0) \text{ et } (\forall p \mid m < p < n)(g^{s_p} = 0)$$

$$\text{alors} \quad S^{l^{(m)}/l^{(n)}} = \frac{g^{l^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{3 R^{(n)2}}{R^3}$$

$$S^{s_n^{(n)}/l^{(m)}} \mid (m < n) \quad \text{existe ssi} \quad (s_n = \text{eutectique}) \text{ et } (g^{s_n^{(n)}} > 0) \text{ et } (g^{l^{(m)}} > 0) \text{ et } (\forall p \mid m < p < n)(g^{s_p} = 0)$$

$$\text{alors} \quad S^{s_n^{(n)}/l^{(m)}} = \frac{g^{l^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{3 R^{(n)2}}{R^3}$$

### A2.3.2. Longueurs de diffusion

#### Interfaces

Si  $(\exists s_i^{(m)}/s_j^{(m)} \mid (i < j)) :$

si  $s_j \neq \text{eutectique}$   $l^{s_i^{(m)}/s_j^{(m)}} = \frac{g^{s_i^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{1}{A} \frac{\lambda_2}{2}$  avec  $A=6$  si  $(\exists k \mid k < i)(g^{s_k^{(m)}} = 0)$  (profil bi-parabolique) ;

$A=3$  sinon (profil parabolique)

et  $l^{s_j^{(m)}/s_i^{(m)}} = \frac{g^{s_j^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{1}{A} \frac{\lambda_2}{2}$  avec  $A=6$  si  $(\exists k \mid k > j)(g^{s_k^{(m)}} = 0)$  ;

$A=3$  sinon

si  $s_j = \text{eutectique}$   $l^{s_i^{(m)}/s_j^{(m)}} = l^{s_j^{(m)}/s_i^{(m)}} = \infty$  (pas de diffusion à l'interface)

Si  $(\exists s_i^{(m)}/l^{(m)}) :$

$l^{s_i^{(m)}/l^{(m)}} = \frac{g^{s_i^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{1}{6} \frac{\lambda_2}{2}$  avec  $A=6$  si  $(\exists k \mid k < i)(g^{s_k^{(m)}} = 0)$  ;

$A=3$  sinon

$l^{l^{(m)}/s_i^{(m)}} = \frac{g^{l^{(m)}}}{g^{(m)}} \frac{\lambda_2}{6}$

#### Frontières

Si  $(\exists S_i^{(m)}/s_i^{(n)} \mid (m < n)) :$

$l^{s_i^{(m)}/s_i^{(n)}} = \frac{R^{(n)} - R^{(m)}}{A}$  avec  $A=6$  si  $(\exists p \mid p < m)(g^{s_i^{(p)}} = 0)$  ;

$A=3$  sinon

$l^{s_i^{(n)}/s_i^{(m)}} = \frac{R^{(p)} - R^{(n)}}{A}$  avec  $(p \mid R^{(p)} = \text{Max}_{q>n}(R^{(q)}))$

et  $A=6$  si  $R^{(p)} > 0$  ;

$A=3$  sinon

Si  $(\exists S^{(m)}/l^{(n)} \mid (m < n)) :$

$l^{(m)}/l^{(n)} = l^{(m)}/l^{(n)}$

(Equations (A86), (A111) et (A131))

$l^{(n)}/l^{(m)} = l^{(m)}/l^{(n)}$

Si  $(\exists S_n^{(n)}/l^{(m)} \mid (m < n)) :$

$l^{s_n^{(n)}/l^{(m)}} = l^{(m)}/s_n^{(n)} = \infty$

(pas de diffusion à l'interface)

## A2.4. Expression de Schneider & Beckermann

Cherchons à développer l'expression des longueurs de diffusion dans un solide péritectique établie par Schneider et Beckermann<sup>[45]</sup>.

Soit une fonction parabolique  $w(x)$  définie sur un intervalle  $[x_1 ; x_2]$  :

$$w(x) = a + bx + cx^2 \quad (A134)$$

Comme illustré ci-dessous :

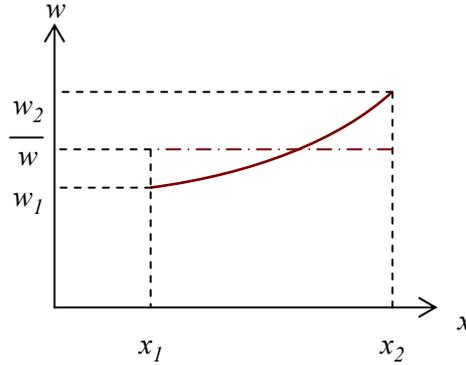


Figure A3. Profil de composition parabolique  $w(x)$  défini entre  $x_1$  et  $x_2$ .

La longueur  $l^{(l)}$  est définie comme :

$$l^{(l)} = \frac{w_1 - \bar{w}}{-\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_1}} \quad (A135)$$

Les conditions aux limites sont :

$$w(x_1) = a + bx_1 + cx_1^2 = w_1 \quad (A136)$$

$$w(x_2) = a + bx_2 + cx_2^2 = w_2 \quad (A137)$$

$$\frac{l}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} w(u) du = \frac{l}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} (a + bu + cu^2) du = \bar{w} \quad (A138)$$

Soit (A136)-(A137) :

$$b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)(x_1 + x_2) = w_1 - w_2 \quad (A139)$$

$$b = \frac{w_1 - w_2}{x_1 - x_2} - c(x_1 + x_2) \quad (A140)$$

En développant (A138) :

$$\bar{w} = \frac{l}{x_2 - x_1} \left[ ax + \frac{b}{2}x^2 + \frac{c}{3}x^3 \right]_{x_1}^{x_2} = a + \frac{b}{2}(x_1 + x_2) + \frac{c}{3}(x_1^2 + x_1x_2 + x_2^2) \quad (A141)$$

Soit (A136)-(A141) :

$$w_1 - \bar{w} = \frac{b}{2}(x_1 - x_2) + \frac{c}{3}(2x_1^2 - x_1x_2 - x_2^2) \quad (A142)$$

Identifions  $c$  en injectant (A140) dans (A142) :

$$\begin{aligned} \frac{w_1 - w_2}{2} - \frac{c}{2} (x_1^2 - x_2^2) + \frac{c}{3} (2x_1^2 - x_1x_2 - x_2^2) &= (w_1 - \overline{w}) \\ -3c(x_1^2 - x_2^2) + 2c(2x_1^2 - x_1x_2 - x_2^2) &= 6(w_1 - \overline{w}) - 3(w_1 - w_2) \\ (x_1^2 - 2x_1x_2 + x_2^2)c &= 6(w_1 - \overline{w}) - 3(w_1 - w_2) \\ c &= \frac{6(w_1 - \overline{w}) - 3(w_1 - w_2)}{(x_1 - x_2)^2} \end{aligned} \quad (A143)$$

D'après (A140) :

$$\begin{aligned} b &= \frac{w_1 - w_2}{x_1 - x_2} - (x_1 + x_2) \frac{6(w_1 - \overline{w}) - 3(w_1 - w_2)}{(x_1 - x_2)^2} \\ b &= \frac{(x_1 - x_2)(w_1 - w_2) - (x_1 + x_2)(6(w_1 - \overline{w}) - 3(w_1 - w_2))}{(x_1 - x_2)^2} \\ b &= \frac{2(2x_1 + x_2)(w_1 - w_2) - 6(x_1 + x_2)(w_1 - \overline{w})}{(x_1 - x_2)^2} \end{aligned} \quad (A144)$$

D'autre part :

$$\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_1} = b + 2cx_1 \quad (A145)$$

En introduisant  $b$  et  $c$  :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_1} &= \frac{I}{(x_1 - x_2)^2} \left[ (4x_1 + 2x_2 - 6x_1)(w_1 - w_2) + (-6x_1 - 6x_2 + 12x_1)(w_1 - \overline{w}) \right] \\ \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_1} &= \frac{I}{(x_1 - x_2)^2} \left[ 6(x_1 - x_2)(w_1 - \overline{w}) - 2(x_1 - x_2)(w_1 - w_2) \right] = \frac{6(w_1 - \overline{w}) - 2(w_1 - w_2)}{x_1 - x_2} \end{aligned} \quad (A146)$$

D'après (A142) et (A146) :

$$l^{(1)} = \frac{w_1 - \overline{w}}{-\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x_1}} = \frac{x_2 - x_1}{6 - 2 \frac{w_1 - w_2}{w_1 - \overline{w}}} = \left\{ \frac{6}{x_2 - x_1} - \frac{2}{x_2 - x_1} \frac{w_1 - w_2}{w_1 - \overline{w}} \right\}^{-1} \quad (A147)$$

Les expressions établies par Schneider et Beckermann<sup>[45]</sup> sont retrouvées, d'une part en appliquant  $x_2 - x_1 = d_\gamma/2 - d_\delta/2$ ,  $w_1 = w^{\gamma\delta}$ ,  $w_2 = w^{\gamma l}$  et  $\overline{w} = \langle w^\gamma \rangle^\gamma$  :

$$l^{\gamma\delta} = \left\{ \frac{12}{d_\gamma - d_\delta} - \frac{4}{d_\gamma - d_\delta} \frac{w^{\gamma\delta} - w^{\gamma l}}{w^{\gamma\delta} - \langle w^\gamma \rangle^\gamma} \right\}^{-1} ; \quad (A148)$$

d'autre part  $x_2 - x_1 = d_\gamma/2 - d_\delta/2$ ,  $w_1 = w^{\gamma l}$ ,  $w_2 = w^{\gamma\delta}$  et  $\overline{w} = \langle w^\gamma \rangle^\gamma$  :

$$l^{\gamma l} = \left\{ \frac{12}{d_\gamma - d_\delta} - \frac{4}{d_\gamma - d_\delta} \frac{w^{\gamma l} - w^{\gamma\delta}}{w^{\gamma l} - \langle w^\gamma \rangle^\gamma} \right\}^{-1} \quad (A149)$$

## Annexe 3

# Table des notations

Symbole	Signification	Unité
$A_{ext}$	surface d'échange de chaleur avec l'extérieur	$m^2$
$A^{\alpha\beta}$	aire de l'interface $\alpha/\beta$	$m^2$
$B$	coefficient de la loi de Whitaker	$W K^{-1} m^{-1}$
$C_d$	coefficient de traînée	-
$D$	diamètre de particule	$m$
$D^\alpha$	coefficient de diffusion dans la phase $\alpha$	$m^2 s^{-1}$
$D_0^\alpha$	coefficient de diffusion de la phase $\alpha$ pour $T=0$	$m^2 s^{-1}$
$Fo^s$	nombre de Fourier de la diffusion dans le solide	-
$H$	enthalpie massique du système	$J kg^{-1}$
$H^\alpha$	enthalpie massique de la phase $\alpha$	$J kg^{-1}$
$K_c$	constante de l'alliage dans le modèle de cinétique eutectique de Jackson et Hunt	$K s m^{-2}$
$K_r$	constante de l'alliage dans le modèle de cinétique eutectique de Jackson et Hunt	$K m$
$M_i$	masse totale d'élément $i$	$m$
$P'$	série dans le modèle de cinétique eutectique de Jackson et Hunt	-
$Pe$	nombre de Péclet	-
$Pe$	nombre de Péclet	-
$Pe_i$	nombre de Péclet rapporté au rayon intérieur	-
$Pe_e$	nombre de Péclet rapporté au rayon extérieur	-
$Pr$	nombre de Prandtl	-
$\dot{Q}$	échange de chaleur avec l'extérieur du domaine	$W$
$\dot{Q}_i$	terme de création de soluté $i$	$kg s^{-1}$
$Q^\alpha$	énergie d'activation de la phase $\alpha$	$J mol^{-1}$
$R$	rayon total du domaine	$m$
$R_c$	rayon critique de germination	$m$
$R_e$	rayon extérieur d'un domaine	$m$
$R_i$	rayon intérieur d'un domaine	$m$
$R^\beta$	rayon de courbure de la phase péritectique $\beta$	$m$
$R^{(m)}$	rayon de la zone ( $m$ )	$m$

$\mathcal{R}$	<i>constante des gaz parfaits</i>	$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$Re$	<i>nombre de Reynolds</i>	-
$S^{\alpha/\beta}$	<i>densité d'interface <math>\alpha/\beta</math></i>	$\text{m}^{-1}$
$T$	<i>température</i>	$K$
$ \dot{T} $	<i>vitesse de refroidissement</i>	$K \text{ s}^{-1}$
$T_0$	<i>température initiale de la goutte</i>	$K$
$T_{\text{ext}}$	<i>température extérieure</i>	$K$
$T_{\text{min}}$	<i>température minimale de simulation</i>	$K$
$T_E$	<i>température d'équilibre eutectique</i>	$K$
$T_L$	<i>température de liquidus</i>	$K$
$T_P$	<i>température d'équilibre péritectique</i>	$K$
$T_{\text{eq}}^{s_i}$	<i>température d'équilibre d'apparition du solide <math>s_i</math></i>	$K$
$T_n^{s_i}$	<i>température de germination du solide <math>s_i</math></i>	$K$
$V$	<i>volume de prise de moyenne</i>	$\text{m}^3$
$V_i$	<i>volume total d'élément <math>i</math></i>	$\text{m}^3$
$V_m$	<i>volume molaire du liquide</i>	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$V^\alpha$	<i>volume de la phase <math>\alpha</math></i>	$\text{m}^3$
$V^{(m)}$	<i>volume de la zone (m)</i>	$\text{m}^3$
$X_s$	<i>position de l'interface solide/liquide dans le demi-espacement secondaire de dendrite</i>	$m$
$Y^\#$	<i>valeur de la variable <math>Y</math> à l'itération précédente</i>	-
$c$	<i>nombre de constituants (éléments) d'un système</i>	-
$c_p$	<i>capacité calorifique massique du système</i>	$J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$dS$	<i>élément de surface</i>	$\text{m}^2$
$dV$	<i>élément de volume</i>	$\text{m}^3$
$f^\alpha$	<i>fraction massique de phase <math>\alpha</math></i>	-
$f^s$	<i>fraction massique de solide</i>	-
$f^{\text{eut}}$	<i>fraction massique de structure eutectique</i>	-
$f_\alpha^{\text{eut}}$	<i>fraction massique de solide primaire <math>\alpha</math> dans l'eutectique</i>	-
$g^\alpha$	<i>fraction volumique de phase <math>\alpha</math></i>	-
$g^{(m)}$	<i>fraction volumique de zone (m)</i>	-
$h$	<i>pas de discrétisation numérique</i>	-
$h_{\text{ext}}$	<i>coefficient d'échange de chaleur convectif</i>	$W \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

$J_i$	<i>flux de diffusion chimique d'élément i</i>	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_i$	<i>coefficient du schéma de résolution de Runge-Kutta</i>	-
$k^{s/l}$	<i>coefficient de partage</i>	-
$l^{\alpha/\beta}$	<i>longueur de diffusion dans <math>\alpha</math> à l'interface <math>\alpha/\beta</math></i>	m
$l^{(m)}$	<i>portion de phase liquide l dans la zone (m)</i>	-
$l^{(m)/(n)}$	<i>longueur de diffusion dans le liquide <math>l^{(m)}</math> à la frontière <math>l^{(m)}/l^{(n)}</math></i>	m
$m$	<i>coefficient de la loi de Whitaker</i>	-
$m_L$	<i>pente de liquidus dans le diagramme d'équilibre</i>	K
$\overline{m}$	<i>paramètre des pentes de liquidus eutectiques</i>	K
$n$	<i>paramètre de géométrie (=1, 2 ou 3 en symétrie plane, cylindrique ou sphérique)</i>	-
$n_{\text{Transf.}}$	<i>nombre de transformations lors de la solidification</i>	-
$\mathbf{n}^{\alpha/\beta}$	<i>normale unitaire à l'interface <math>\alpha/\beta</math> dirigée de <math>\beta</math> vers <math>\alpha</math></i>	-
$r$	<i>variable d'espace en géométrie cylindrique ou sphérique</i>	m
$s_i$	<i><math>i^{\text{ème}}</math> phase solide dans la séquence de solidification</i>	-
$s_i^{(m)}$	<i>portion de phase solide <math>s_i</math> dans la zone (m)</i>	-
$t$	<i>variable de temps</i>	s
$t_f$	<i>temps de solidification</i>	s
$t_{\text{max}}$	<i>temps maximal de simulation</i>	s
$\mathbf{v}$	<i>vitesse de matière</i>	$\text{m s}^{-1}$
$v_0$	<i>vitesse initiale de la goutte</i>	$\text{m s}^{-1}$
$v_i$	<i>vitesse d'une interface mobile</i>	$\text{m s}^{-1}$
$v^{s_i}$	<i>vitesse de croissance du solide i</i>	$\text{m s}^{-1}$
$\mathbf{v}^{\alpha/\beta}$	<i>vitesse de l'interface <math>\alpha/\beta</math></i>	$\text{m s}^{-1}$
$w$	<i>composition (titre) massique</i>	-
$w_0$	<i>composition massique nominale</i>	-
$w_i$	<i>composition massique en élément i</i>	-
$w^l$	<i>composition massique du liquide</i>	-
$w^s$	<i>composition massique du solide</i>	-
$w^{\alpha/\beta}$	<i>composition massique de <math>\alpha</math> à l'interface <math>\alpha/\beta</math> ; et, par abus de notations, composition moyenne sur l'interface <math>\alpha/\beta</math></i>	-
$\langle w^\alpha \rangle^\alpha$	<i>composition moyenne intrinsèque de la phase <math>\alpha</math></i>	-
$x$	<i>variable d'espace en géométrie cartésienne</i>	m
$y(x)$	<i>fonction de la variable x</i>	-
$y_0$	<i>valeur initiale de la fonction <math>y(x)</math></i>	-
$y_n$	<i>valeur de la fonction y au pas de temps n</i>	-

$\alpha_f$	<i>diffusivité thermique du gaz d'atomisation</i>	$m^2 s^{-1}$
$\beta$	<i>paramètre de diffusion solide</i>	-
$\Gamma^{s/l}$	<i>coefficient de Gibbs-Thomson de l'interface solide/liquide</i>	$m K$
$\delta$	<i>épaisseur de la couche de diffusion</i>	$m$
$\Delta G_m$	<i>force motrice</i>	$J mol^{-1}$
$\Delta h_f^s$	<i>chaleur latente massique de fusion</i>	$J kg^{-1}$
$\Delta H_f$	<i>chaleur latente volumique de fusion</i>	$J m^{-3}$
$\Delta t$	<i>pas de temps</i>	$s$
$\Delta T_E$	<i>surfusion péritectique</i>	$K$
$\Delta T_P$	<i>surfusion péritectique</i>	$K$
$\Delta T_n^{s_i}$	<i>surfusion de germination du solide <math>s_i</math></i>	$K$
$\varepsilon_{T_N}$	<i>précision sur le calcul des températures de germination</i>	-
$\varepsilon_Y$	<i>erreur relative sur l'évaluation numérique de la variable <math>Y</math></i>	-
$\theta^\alpha$	<i>angle de contact de la phase <math>\alpha</math> eutectique avec le liquide</i>	$^\circ$
$\kappa_f$	<i>conductivité thermique du gaz d'atomisation</i>	$W K^{-1} m^{-1}$
$\lambda_2$	<i>espacement secondaire de dendrite</i>	$m$
$\lambda^{eut}$	<i>espacement de lamelle eutectique</i>	$m$
$\mu_f$	<i>viscosité cinématique du gaz d'atomisation</i>	$Pa s$
$\mu_\infty$	<i>viscosité cinématique du gaz d'atomisation loin de la goutte</i>	$Pa s$
$\nu$	<i>variance (nombre de degrés de liberté) d'un système</i>	-
$\xi$	<i>grandeur quelconque définie sur un domaine</i>	-
$\zeta^\alpha$	<i>grandeur quelconque définie sur une phase <math>\alpha</math></i>	-
$\rho$	<i>masse volumique</i>	$kg m^{-3}$
$\rho_i$	<i>masse volumique de l'élément <math>i</math></i>	$kg m^{-3}$
$\rho_f$	<i>densité du gaz d'atomisation</i>	$kg m^{-3}$
$\sigma$	<i>énergie de surface péritectique</i>	$J m^{-2}$
$\sigma^{\alpha/\beta}$	<i>énergie de surface de l'interface <math>\alpha/\beta</math></i>	$J m^{-2}$
$\phi$	<i>nombre de phases en équilibre d'un système</i>	-
$\chi^\alpha$	<i>fonction de distribution de la phase <math>\alpha</math></i>	-
$\Omega$	<i>sursaturation chimique</i>	-
$\Omega^{s/l}$	<i>sursaturation chimique devant l'interface solide/liquide</i>	-

**Indices**


---

<i>ext</i>	<i>relatif à la frontière extérieure du domaine</i>
<i>i</i>	<i>élément d'alliage i</i>
<i>j</i>	<i>élément d'alliage j</i>
<i>plan</i>	<i>symétrie plane</i>
<i>cyl.</i>	<i>symétrie cylindrique</i>
<i>sph.</i>	<i>symétrie sphérique</i>

**Exposants**


---

<i>s</i>	<i>phase solide</i>
<i>d</i>	<i>phase liquide interdendritique</i>
<i>l</i>	<i>phase liquide (extradendritique)</i>
<i>ext</i>	<i>relatif à la frontière extérieure du domaine</i>
<i>eut</i>	<i>relatif à la structure eutectique</i>
<i>(m)</i>	<i>zone correspondant à la croissance de la m<sup>ème</sup> structure solidifiée</i>
$\alpha$	<i>phase <math>\alpha</math></i>
$\beta$	<i>phase <math>\beta</math></i>
$\alpha/\beta$	<i>interface entre les phases <math>\alpha</math> et <math>\beta</math></i>

**Opérateurs**


---

<b>grad</b>	<i>gradient</i>
<i>div</i>	<i>divergence</i>
$E_1$	<i>fonction intégrale exponentielle</i>
<i>Iv</i>	<i>fonction de Ivantsov</i>
$Iv^{-1}$	<i>fonction inverse de Ivantsov</i>
$\langle \zeta \rangle$	<i>valeur moyenne de <math>\zeta</math> sur un volume élémentaire représentatif V</i>
$\langle \zeta^\alpha \rangle_\alpha$	<i>moyenne intrinsèque de la grandeur <math>\zeta^\alpha</math> sur le volume de <math>\alpha</math></i>



# Bibliographie

- [1] D. J. Jarvis, D. Voss, *Mat. Sci. Eng. A* **413**, 538 (2005).
- [2] N. J. E. Adkins, *Training Handbook for Gas Atomisation*, IMPRESS project WP13 report (2005)
- [3] M. Tong, D. J. Browne, *J. Mater. Proc. Tech.* **202**, 419 (2007).
- [4] IMPRESS project Deliverable D9-2, D9-3 (2006).
- [5] C.M. Bao, U. Dahlborg, N.J.E. Adkins, M. Calvo-Dahlborg, *J. Alloy Compd* **481**, 199 (2009).
- [6] G. Reinhart, G. N. Iles, C. M. Bao, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg, D. Sheptyakov, *Neutron diffraction study of gas-atomised Ni-Al powders* (présenté lors de la conférence EUROMAT, Glasgow, 2009).
- [7] F. Devred, A. Gieske, N. J. E. Adkins, U. Dahlborg, C.M. Bao, M. Calvo-Dahlborg, J. W. Bakker, B. E. Nieuwenhuys. *Appl. Catal. A* **356**, 154 (2009).
- [8] W. J. Boettinger, S. R. Coriell, A. L. Greer, A. Karma, W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedi, *Acta Mat.* **48**, 43 (2000).
- [9] M. Asta, C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, R. Trivedi, *Acta Mat.* **57**, 941 (2009).
- [10] G.H. Gulliver, *Metallic Alloys* (Griffen, London, 1922).
- [11] E. Scheil, *Z. Metallkd.* **34**, 70 (1942).
- [12] H. D. Brody, M.C. Flemings, *Trans. Metall. Soc. AIME* **236**, 615 (1966).
- [13] T. W. Clyne, W. Kurz, *Met. Trans. A* **12A**, 965 (1981).
- [14] I. Ohnaka, *Trans. ISIJ* **26**, 1045 (1986).
- [15] S. Kobayashi, *J. Crystal Growth* **88**, 87 (1988).
- [16] S. Ganesan, D. R. Poirier, *J. Crystal Growth* **97**, 851 (1989).
- [17] V. R. Voller, *J. Crystal Growth* **197**, 325 (1999).
- [18] V. R. Voller, C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* **30A**, 2183 (1999).
- [19] V. R. Voller. *Mat. Sci. Forum* **508**, 349 (2006).
- [20] M. Rappaz, Thévoz P.H. *Acta Met.* **35**, 1487 (1987).
- [21] M. Rappaz, Thévoz P.H. *Acta Met.* **35**, 2929 (1987).
- [22] M. Rappaz, M. Bellet, M. Deville, *Traité des matériaux 10 : Modélisation numérique en science et génie des matériaux*. (Première édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse, 1998).

- [23] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Met. Trans. A* **24A**, 2787 (1993)
- [24] C. Y. Wang, C. Beckermann, *Mat. Sci. Eng. A* **171**, 199 (1993).
- [25] R. Trivedi, W. Kurz, *Int. Mat. Rev. (UK)* **39**, 49 (1994).
- [26] M. A. Martorano, C. Beckermann, Ch.-A. Gandin, *Metall. Mat. Trans. A* **34A**, 1657 (2003).
- [27] Ch.-A. Gandin, S. Mosbah, T. Volkman, D.M. Herlach, *Acta Mat.* **56** 3023 (2008).
- [28] S. Mosbah, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (2008).
- [29] R. Heringer, Ch.-A. Gandin, G. Lesoult, H. Henein, *Acta Mat.* **54**, 4427 (2006).
- [30] *ThermoCalc® Classic version 5 Software User's Guide* (édité par S. Pingfang et B.Sundman, 2008).
- [31] <http://www.thermocalc.se>
- [32] W. Kurz, D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*. (4th revised edition, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1998).
- [33] K. A. Jackson, J. D. Hunt, *T. Metall. Soc. AIME* **236**, 1129 (1966).
- [34] B. Chalmers, *Principles of solidification*. (Wiley, New York, 1964).
- [35] M.C. Flemings, *Solidification processing*. (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [36] H. W. Kerr, W. Kurz, *Int. Mat. Rev. (US)* **41**, 129 (1996).
- [37] J. A. Dantzig, M. Rappaz, *Solidification* (EPFL Press, Switzerland, 2009).
- [38] I. Maxwell, A. Hellawell, *Acta Met.* **23**, 895 (1975).
- [39] I. Maxwell, A. Hellawell, *Acta Met.* **23**, 901 (1975).
- [40] D. H. St John, L. M. Hogan, *Acta Met.* **25**, 77 (1977).
- [41] D. H. St John, L. M. Hogan *Acta Met.* **35**, 171 (1987).
- [42] H. F. Lopez, *Acta Met. Mat.* **39**, 1543 (1991).
- [43] A. Das, I. Manna, S. K. Pabi, *Trans. Indian Inst. Met.* **51**, 165 (1996).
- [44] A. Das, I. Manna, S. K. Pabi, *Acta Mat.* **47**, 1379 (1999).
- [45] M. C. Schneider, C. Beckermann, *ISIJ Int.* **35**, 665 (1995).
- [46] L. Thuinet, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2005).
- [47] L. Thuinet, *Comp. Mater. Sci.* **45**, 294 (2009).
- [48] L. Thuinet, *Comp. Mater. Sci.* **45**, 285 (2009).
- [49] A. Addad, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2006).
- [50] J. H. Lee, J. D. Verhoeven, *J. Crystal Growth* **144**, 353 (1994).
- [51] C. J. Smithells, *Smithells metals reference book* (5th ed., Butterworths, Londres, 1983).
- [52] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams vol. 1* (ASM, OH, 1986).
- [53] Y. Du, N. Clavaguera, *J. Alloy Compd* **237**, 20 (1996).
- [54] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman, *J. Alloy Compd* **247**, 20 (1997).

- [55] L. Kaufman, H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams* (Academic Press, New York, 1970).
- [56] M. Hillert, *Phase Equilibrium, Phase Diagrams and Phase Transformations* (Cambridge University Press, New York, 1998).
- [57] N. Saunders, A. P. Miodownik, *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide* (New York, Pergamon, 1998).
- [58] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, *CALPHAD* **9**, 153 (1985).
- [59] IMPRESS project Final Activity Report (2009).
- [60] IMPRESS project Deliverable D9-4 (2007).
- [61] D. M. Herlach, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **21**, 23 (1991).
- [62] O. Shuleshova, D. Holland-Moritz, W. Löser, G. Reinhart, G. N. Iles, B. Büchner, *Europhysics Letters* **86**, 36002 (2009).
- [63] C. Pohla, P. L. Ryder, *Mat Sci Eng A* **134**, 947 (1991).
- [64] C. Pohla, P. L. Ryder, *Acta Mater.* **45**, 2155 (1997).
- [65] D. Tourret, Ch.-A. Gandin, *Acta Mat.* **57**, 2066 (2009).
- [66] J. B. Wiskel, H. Henein, E. Maire, *Can. Metall. Quart.* **41**, 97 (2002).
- [67] A. Prasad, H. Henein, S. Mosbah, Ch.-A. Gandin, *ISIJ Int.* **49**, 992 (2009).
- [68] A. J. Yule, J. J. Dunkley, *Oxford series on advanced manufacturing*. (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [69] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi, *Acta Metall. Mater.* **34**, 823 (1986).
- [70] H. Fredriksson, T. Nylén, *Met. Sci.* **16**, 283 (1982).
- [71] W. P. Bosze, R. Trivedi *Metall. Tans.* **5**, 511 (1974).
- [72] W. P. Bosze., R. Trivedi, *Acta Metall.* **23**, 713 (1975).
- [73] D. H. Kirkwood, *Mat. Sci. Eng.* **73**, L1 (1985).
- [74] H. Jones, *Mat. Sci. Eng.* **65**, 145 (1984).
- [75] G. Sewell, *The numerical solution of ordinary and partial differential equations*. (Academic Press Inc., San Diego, 1988).
- [76] *TQ interface version 7.0 Programmer's Guide and Examples* (édité par B.Sundman, Q. Chen, 2008) .
- [77] A. Taylor, N. J. Doyle, *J. Appl. Cryst.* **5**, 501 (1972).
- [78] [http://www.dlr.de/en/desktopdefault.aspx/tabid-4799/7959\\_read-10328/gallery-1/gallery\\_read-Image.1.3921/](http://www.dlr.de/en/desktopdefault.aspx/tabid-4799/7959_read-10328/gallery-1/gallery_read-Image.1.3921/)
- [79] Courrier envoyé par R. Lengsdorf (2008).
- [80] N. Johannsen, R. Lengsdorf, S. Reutzel, P. Galenko, M. Kolbe, D. M. Herlach, *Influence of forced convection to solidification of undercooled Ni-Al based alloys under terrestrial and reduced gravity conditions* (Présentation poster lors de la conférence EUROMAT, Glasgow, 2009).

- 
- [81] D. M Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz, *Metastable states from Undercooled Melts* (Materials Series, edited by Robert Cahn, Pergamon, 2007).
- [82] G Guillemot, Rapport de Post-Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2004).
- [83] F. Scheid, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Numerical Analysis* (McGraw-Hill, New York, 1968).



## ***Modélisation de cinétiques de transformations multiples dans les alliages métalliques.***

*Etude de la microségrégation lors de la solidification dendritique, péritectique et eutectique d'alliages aluminium-nickel.*

Les poudres d'alliages aluminium-nickel produites par atomisation peuvent être traitées pour préparer du nickel de Raney, un catalyseur utilisé dans de nombreux procédés industriels. L'activité du catalyseur dépend fortement du déroulement des multiples réactions de solidification pendant l'atomisation. Un modèle de microségrégation pour la solidification d'alliages métalliques est alors développé. En considérant des flux de diffusion finis, des cinétiques de réactions dendritique, péritectique et eutectique et des surfusions de germination, une alternative plus évoluée est proposée aux modèles de Gulliver-Scheil ou de la loi des leviers. Le couplage avec des calculs d'équilibre thermodynamique est effectué pour évaluer les compositions des interfaces et les termes d'enthalpie dans le bilan d'énergie. Le modèle est appliqué à un alliage binaire, avec des densités de phases constantes, pour simuler le procédé d'atomisation de gouttes d'alliage Al-Ni. Un modèle dédié est choisi pour les conditions aux limites d'échange de chaleur. Les résultats sont comparés à des mesures expérimentales obtenues par diffraction de neutron. Des interprétations sont alors établies sur les comportements originaux des alliages Al-Ni solidifiés rapidement. Le modèle proposé permet ainsi d'appréhender les effets concurrents des différentes cinétiques (diffusion chimique, bilan d'énergie, vitesse croissance des microstructures, etc.) lors de la solidification hors équilibre. Les principaux développements envisageables autour de ce travail incluent : l'extension aux alliages multicomposés, l'inclusion de densités variables, le couplage avec des calculs macroscopiques.

### ***Mots-clés***

*Solidification ; Transformations de phases ; Modélisation ; Péritectique ; Eutectique ; Alliages Al-Ni.*

## ***Modelling of multiple and concurrent transformations kinetics in metallic alloys.***

*Study of microsegregation during dendritic, peritectic and eutectic solidification of aluminium-nickel alloys.*

Atomised powders of aluminium-nickel alloys may be processed to obtain Raney nickel, a catalyst used in numerous industrial processes. Catalytic activity strongly depends on the progress of the multiple solidification reactions during atomisation. A microsegregation model for metallic alloys solidification is thus developed. Considering finite diffusion fluxes, dendritic, peritectic and eutectic reactions kinetics and nucleation undercoolings, an advanced alternative to Gulliver-Scheil model or the lever rule is proposed. Coupling with thermodynamic equilibrium calculations is achieved to evaluate interfacial compositions and enthalpy terms in the energy balance. The model is applied to a binary alloy, with constant densities of phases, to simulate the atomisation process of Al-Ni alloy droplets. A dedicated model is chosen for the heat transfer boundary conditions. Results are compared to measurements from neutron diffraction experiments. Interpretations are thus given on the original behaviour of rapidly solidified Al-Ni alloys. The proposed model allows estimating concurrent effects of different kinetics (chemical diffusion, heat balance, microstructures growth kinetics, etc.) during non-equilibrium solidification. Main prospective developments from this work include: extension to multicomponent alloys, introduction of variable densities, coupling with macroscopic calculations.

### ***Keywords***

*Solidification ; Phase transformations ; Modeling ; Peritectic ; Eutectic ; Al-Ni alloys.*

Thèse préparée au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF - UMR CNRS 7635), Mines-ParisTech, Rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis

