HAL
open science

Incorporation d'éléments réfractaires dans les alliages à base de niobium

Annie Antoni-Zdziobek

To cite this version:

Annie Antoni-Zdziobek. Incorporation d'éléments réfractaires dans les alliages à base de niobium. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 1995. Français. NNT : . tel-01340114

HAL Id: tel-01340114

https://hal.science/tel-01340114

Submitted on 30 Jun 2016

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.

THESE

présentée par

Annie ANTONI-ZDZIOBEK

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

de l'**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : **Science et Génie des Matériaux**

Incorporation d'éléments réfractaires dans les alliages à base de niobium

Date de soutenance : 13 décembre 1995

Composition du jury :

M. C. BERNARD	Président
M. J. BIGOT	
M. J. STEINMETZ	Rapporteurs
M. P. HERVE	
M. F. DURAND	Examinateurs

Thèse préparée au sein du laboratoire EPM-MADYLAM

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention de collaboration avec la Direction des Recherches, Etudes et Techniques, Délégation Générale à l'Armement, dans le laboratoire EPM-MADYLAM.

Je remercie Monsieur M. Garnier, directeur de MADYLAM, pour son accueil au sein du laboratoire ainsi que la DRET pour le soutien apporté à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur C. Bernard qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je remercie Monsieur J. Bigot et Monsieur J. Steinmetz pour avoir accepté de faire partie de ce jury en qualité de rapporteurs. Je remercie également Monsieur P. Hervé pour avoir favorisé une étroite collaboration avec son équipe et pour avoir bien voulu siéger dans le jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur F. Durand qui a assuré la direction de ce travail en m'accordant toute sa confiance.

Je remercie très vivement Madame Durand-Charre, du laboratoire LTPCM, pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude, pour le temps qu'elle lui a consacré et pour l'aide efficace qu'elle m'a apportée.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. Driole et à Monsieur Y. Du Terrail pour leur amicale et fructueuse collaboration à ce travail.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la mise en place de nombreuses autres collaborations, en particulier avec Monsieur I. Ansara du laboratoire LTPCM.

Je remercie par ailleurs tous ceux qui m'ont fait profiter de leur savoir et de leur compétence au cours de ces recherches.

Mes remerciements vont enfin à tous mes camarades des laboratoires, chercheurs, secrétaires et techniciens pour leur assistance technique et pour l'excellente ambiance de travail qu'ils ont su entretenir.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : Introduction **1**

CHAPITRE 2 : Elaboration des alliages à base de niobium par fusion par induction en creuset froid **3**

2.1- Caractéristiques principales du procédé de fusion par creuset froid inductif 3
2.2- Le creuset froid inductif comparé aux procédés usuels d'élaboration d'alliages réfractaires 4
2.3- Voie d'élaboration 8
2.4- Préparation des alliages 9
2.4.1- Description de l'installation utilisée et choix des paramètres 9
2.4.2- Déroulement d'une élaboration 11
2.5- Comportement du creuset froid inductif à la fusion 14
2.5.1- La surchauffe en creuset froid poche 14
2.5.2- Observation de la partie solidifiée dans le creuset 15
2.6- Conclusion 19

CHAPITRE 3 : Mesures des températures **21**

3.1- Choix de la pyrométrie optique 21
3.2- Utilisation du pyromètre bichromatique 23
3.2.1- Enregistrements de température sur des corps purs 24
3.2.2- Extension de la méthode aux alliages 33
3.2.3- Limitations de la pyrométrie bichromatique 36
3.3- Apport de la pyrométrie monochromatique à courte longueur d'onde 36
3.3.1- Montage expérimental 37
3.3.2- Etalonnage des détecteurs 38
3.3.3- Récapitulation des essais 40
3.3.4- Exploitation des essais pour les corps purs 42
3.3.5- Exploitation des essais sur les alliages 47
3.4- Discussion des résultats et comparaison des méthodes 50
3.5- Conclusion 54

CHAPITRE 4 : Etude expérimentale des équilibres de phase à haute température des systèmes multiconstitués utiles **55**

4.1- Objectif, l'influence des additions de molybdène 55
4.2- Rappels bibliographiques 55
4.2.1- Diagrammes relatifs aux éléments Nb, Al et Ti 55
4.2.2- Equilibres faisant intervenir Mo 60
4.2.3- Données cristallographiques des phases mises en jeu 63
4.3- Procédure expérimentale 64
4.3.1- Préparation des échantillons 64
4.3.2- Caractérisation 64
4.4- Etude du système ternaire Nb-Al-Ti 64
4.4.1- Choix des échantillons 64
4.4.2- Projection du liquidus 66
4.4.3- Coupe isotherme à 1200°C 72
4.5- Influence du molybdène sur la structure métallurgique des alliages à base de Nb contenant Al, Ti et Zr 80
4.5.1- Choix des échantillons 80
4.5.2- Mode de représentation graphique 80
4.5.3- Projection du liquidus 83
4.5.4- Coupe isotherme à 1200°C 90
4.6- Conclusion 96

CHAPITRE 5 : Modèle numérique : Dissolution d'une addition réfractaire dans un bain métallique en conditions non isothermes **97**

5.1- Conception de l'élaboration des alliages réfractaires 97
5.2- Travaux antérieurs 97
5.3- Modélisation analytique 99
5.3.1- Description du système 99
5.3.2- Conservation globale des constituants 99
5.3.3- Déplacement de l'interface 100
5.3.4- Bilan thermique 103
5.4- Résolution numérique 105
5.5- Application du modèle 106
5.5.1- Configuration considérée 106
5.5.2- Dissolution de plaquettes de niobium dans un bain d'aluminium 107
5.6- Classement des additions 112
5.7- Possibilité d'extension au cas d'un système multiconstitué 112
5.8- Conclusion 115

CHAPITRE 6 : Conclusion 117

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 121

NOMENCLATURE 129

ANNEXE 1 : La surchauffe en creuset froid poche : mesures et limitations

ANNEXE 2 : Rappel des principes de la pyrométrie optique

A2.1- Le rayonnement thermique
A2.2- Relations principales utilisées en pyrométrie optique
A2.2.1- Loi de Planck
A2.2.2- Approximation de Wien
A2.2.3- Première et deuxième loi de Wien
A2.3- Rayonnement des corps réels : définition de l'émissivité
A2.3.1- Réception du rayonnement par un corps : relation entre absorption et émission
A2.3.2- Facteurs modifiant les propriétés radiatives des corps opaques
A2.3.3- Interprétation physique de l'émissivité
A2.3.4- Modèles de prédiction des propriétés optiques d'un métal
A2.3.5- Lien avec la résistivité électrique
A2.4- Techniques de mesures
A2.4.1- Pyromètre monochromatique
A2.4.2- Pyromètre bichromatique
A2.5- Principe de la pyrométrie dans l'ultraviolet
A2.5.1- Fondements de la méthode
A2.5.2- Technique de mesure

ANNEXE 3 : Données physiques et thermodynamiques

CHAPITRE 1

Introduction

L'industrie met en oeuvre un certain nombre d'alliages réfractaires soit parce qu'ils sont destinés à travailler à haute température soit parce que la présence d'éléments à haute température de fusion est nécessaire pour des raisons d'interactions chimiques ou physiques. Dans la première catégorie, l'exemple type concerne les pièces de la zone chaude des moteurs aéronautiques pour laquelle les gaz sont à 1600°C. Actuellement, les alliages employés sont des alliages à base de nickel. Cependant le refroidissement entraîne une baisse de rendement notable. La solution envisagée repose sur la conception d'aubes pleines à base de niobium. Dans la deuxième catégorie, nous pouvons citer par exemple les alliages Nb-Ti pour les bobines supraconductrices, à base de zirconium utilisés dans les réacteurs nucléaires ou encore les alliages de Ta pour échangeurs.

Dans le domaine des aubes et des disques pour turbines, le besoin s'exprime pour des solutions susceptibles d'être utilisées à plus haute température (au delà de 800°C) que les alliages à base de nickel et dans des conditions de sollicitation accrues. Le niobium possède plusieurs atouts comme base de nouveaux alliages pour l'aéronautique : un point de fusion élevé (2460°C contre 1455°C pour le nickel), une densité relativement faible (8,6 contre 8,9 pour le nickel) et des propriétés mécaniques intéressantes à haute température. Les études se sont orientées vers les alliages basés sur le système Nb-Al-Ti. L'exploration de divers éléments d'addition a montré l'effet bénéfique du molybdène sur les propriétés mécaniques.

Pour le programme de développement des alliages à base de niobium, la DRET a créé un "Groupe Niobium" regroupant plusieurs laboratoires (SNECMA, TURBOMECA, ONERA, Ecole des Mines de Paris, ENSEEG, ENSCT, Université de Nancy et EPM-MADYLAM). L'objectif industriel fixé par le projet est le développement d'une famille d'alliages de niobium, pouvant être utilisés au-delà de 800°C et conciliant la tenue mécanique et la résistance à l'oxydation.

Les alliages réfractaires à hautes caractéristiques requièrent des teneurs en impuretés et notamment en éléments interstitiels (oxygène, carbone, hydrogène, azote) strictement contrôlées. Cela exclut les procédés de purification en cours d'élaboration tels qu'ils sont conçus en sidérurgie pour l'élaboration des aciers.

Il faut donc partir des éléments purs pour l'élaboration, qui se décrit alors comme une série de fusions et de dissolutions. Il y a donc toujours un problème de cinétique d'incorporation contrôlé par une étape de diffusion à la température de l'interface. Les phénomènes de transferts contrôlent cette cinétique d'incorporation : la limitation provient du coefficient de transfert de masse alors que la sursaturation en est le moteur. Dans ce cadre, la connaissance des équilibres de phases est essentielle.

Les procédés d'élaboration usuellement employés sont des techniques non polluantes comme la fusion à arc à électrode non consommable sur sole refroidie, ou la fusion par bombardement électronique. Le procédé de fusion par induction en creuset froid est un choix possible. Cependant la méthode

d'élaboration doit être réfléchie car la durée d'opération est limitée par les phénomènes de figeage dus aux instabilités hydrodynamiques.

Les travaux que nous présentons se situent dans le cadre des activités du Groupe Niobium. L'objet de ce mémoire est l'incorporation d'éléments réfractaires dans les alliages à base de niobium.

Le deuxième chapitre décrit une procédure d'élaboration, en creuset froid inductif, de nuances ternaires Nb-Al-Ti et de nuances dérivées par addition de Mo et Zr. Le procédé est situé par rapport aux procédés usuels d'élaboration d'alliages réfractaires comme la fusion par bombardement électronique, la fusion par plasma d'arc sur sole refroidie, la fusion à l'arc sous vide sur sole refroidie. En raison des spécifications de pureté et d'uniformité structurale, la préparation des alliages a constitué une étape majeure.

Le troisième chapitre expose une méthode de mesures des températures de surface du bain liquide au cours de l'élaboration par pyrométrie optique. Il s'agit d'utiliser une méthode évitant tout problème de contamination. Les caractéristiques et les limites de l'usage d'un pyromètre bichromatique sont précisées. Nous proposons la mise en oeuvre en association avec le creuset froid d'une méthode pyrométrique couplée UV+IR et une méthode d'exploitation des enregistrements.

Le quatrième chapitre présente la caractérisation microstructurale des échantillons élaborés. L'étude des équilibres de phases à haute température du système Nb-Al-Ti est détaillée ainsi que leur modification due à l'addition de l'élément Mo.

Nous développons dans le cinquième chapitre un modèle numérique qui couple les transferts de chaleur et l'enthalpie de mélange pour traduire le comportement à la dissolution des additions réfractaires. Le modèle est axé principalement sur les phénomènes à l'interface. Il est mis en application sur des systèmes tels Nb-Al, Mo-Al et Ni-Al qui présentent un comportement similaire à la dissolution.

CHAPITRE 2

Elaboration des alliages à base de niobium par fusion par induction en creuset froid

Le programme scientifique du groupe Niobium, présenté dans le chapitre 1, nécessite l'élaboration à haute température d'alliages de haute pureté à base de niobium contenant des éléments tels aluminium, titane, molybdène et zirconium. Par référence à la méthode employée pour les alliages à base de nickel, la technologie d'élaboration retenue à terme pour ces matériaux est la métallurgie des poudres en raison de l'amélioration des propriétés par rapport aux produits d'origine que confère cette technique. Dans cette perspective, il s'agit de disposer soit de poudres préalliées préparées directement, soit de lingots d'alliages destinés à être pulvérisés. Les impératifs d'homogénéité et de pureté, en ce qui concerne les éléments interstitiels et plus particulièrement l'oxygène, signifient que la préparation des alliages est une étape essentielle. Le but de ce chapitre est de montrer l'intérêt du procédé de fusion par induction en creuset froid pour l'élaboration d'alliages réfractaires à caractéristiques strictement contrôlées. La méthode d'élaboration ainsi que les caractéristiques liées au procédé sont présentées.

2.1- Caractéristiques principales du procédé de fusion en creuset froid inductif

Le procédé de fusion en creuset froid inductif consiste à fondre par induction électromagnétique une charge électroconductrice contenue dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation interne d'eau. Les premiers brevets relatifs à la fusion de métaux à haut point de fusion dans un récipient refroidi datent de 1926 [Siemens-Halke,1926]. Par la suite, de nombreuses autres études [Shipperheit,1961] [Bunshah,1968] ont contribué à améliorer le procédé et à montrer la faisabilité de l'élaboration par cette technique de matériaux réactifs ou à haut point de fusion. Ce procédé est mis en oeuvre à Madylam depuis une dizaine d'années, au travers d'études visant à comprendre les phénomènes et à optimiser les installations [Garnier,1990] [Delage,1983a] [Revet,1993]. Le paragraphe qui suit est inspiré des idées développées dans les textes cités ci-dessus.

Le chauffage par induction est basé sur le principe de l'induction électromagnétique régi par la loi de Lenz. Considérons un matériau conducteur de l'électricité placé dans un inducteur parcouru par un courant alternatif. Ce courant engendre un champ électromagnétique alternatif de même pulsation, qui provoque des variations de flux dans tout élément de l'espace environnant. Le corps électroconducteur placé dans l'inducteur tend à annuler ces variations de flux, conformément à la loi de Lenz, en créant ses propres courants induits.

La pénétration de l'induction magnétique est représentée par l'épaisseur δ appelée "épaisseur de peau électromagnétique". La valeur de δ dépend de la conductibilité électrique du matériau, de la perméabilité magnétique et est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence. Les grandeurs électromagnétiques vérifient une loi de décroissance exponentielle de la surface vers le coeur du matériau comportant la distance caractéristique δ. Dans notre configuration, cette épaisseur δ est petite par rapport à la dimension caractéristique du matériau, nous sommes dans une

situation dite de "fine épaisseur de peau électromagnétique". Les courants induits sont considérés comme localisés dans cette couche superficielle du matériau. C'est donc dans cette zone que l'échauffement par effet Joule, engendré par les courants induits, se développe. La propagation de la chaleur vers le coeur du matériau solide s'effectue ensuite par conduction.

En plus de cet effet thermique, les courants induits génèrent aussi des forces dites forces Laplace-Lorentz qui ont deux effets mécaniques. Le premier est un effet de pression électromagnétique qui est à l'origine de la répulsion. Ceci tend à éloigner le matériau des parois et modèle la surface libre du métal liquide. Le second est un effet de brassage du métal liquide qui contribue à homogénéiser le bain métallique et à accélérer les transferts. Le rapport entre ces deux termes est proportionnel au rapport entre la dimension caractéristique du matériau et l'épaisseur de peau électromagnétique δ. La fréquence, par l'intermédiaire de l'épaisseur δ, agit sur le chauffage, le brassage et la répulsion. Ainsi, aux fréquences élevées (de l'ordre de 100 kHz), les effets de répulsion tendent à être prépondérants par rapport aux effets de brassage. Pour les fréquences moyennes (de l'ordre de 30 kHz), les effets de chauffage sont privilégiés.

Dans l'installation de fusion en creuset froid inductif, le creuset est placé au centre de l'inducteur. Il est découpé en secteurs [Shippereit,1961] de sorte qu'il ne constitue pas un écran pour le champ magnétique créé par l'inducteur. Les courants induits se développent dans la charge, ce qui permet son chauffage par effet Joule. L'ensemble inducteur, creuset et charge est placé à l'intérieur d'une enceinte, ce qui permet un fonctionnement sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

Deux types principaux de creusets sont utilisés pour des applications différentes : un creuset poche permettant la fusion, l'addition d'éléments et la coulée et un creuset droit de tirage permettant la refusion d'alliages ou leur mise en forme en billettes.

2.2- Le creuset froid inductif comparé aux procédés usuels d'élaboration d'alliages réfractaires

Le procédé d'élaboration des alliages réfractaires à hautes caractéristiques doit garantir le maintien à un niveau très bas de la teneur en impuretés et notamment celle des éléments interstitiels (oxygène, azote, carbone, hydrogène), responsables de durcissement et de fragilisation. De ce fait, l'élaboration doit être conduite à partir des éléments purs. L'élimination des impuretés principales telle qu'elle est pratiquée pour l'acier par action de l'oxygène et du carbone n'est pas envisageable car cela conduirait à des teneurs prohibitives en éléments nocifs. Le problème est alors de réaliser un mélange homogène à partir des éléments purs ; différentes voies peuvent être envisagées.

La technique de la mécanosynthèse a été explorée par le groupe Niobium comme mode d'élaboration des alliages à base de niobium. L'intérêt est l'obtention directe de poudres d'alliage. Cette technique est d'ailleurs mise en oeuvre sur les superalliages base nickel ODS [Inco,1985]. Les alliages sont préparés par broyage à partir d'un mélange de poudres. Il faut être attentif à une contamination possible par les organes du broyeur. Concernant les alliages de niobium comprenant d'autres éléments réfractaires tel du molybdène, c'est encore un procédé récent qui nécessite de nombreuses mises au point pour être optimisé. Cependant, de par l'usage de poudres dont l'oxygénation est aisée en raison de l'importance du rapport surface/volume des particules, la teneur en oxygène des produits obtenus (autour de 1000 ppm) est un inconvénient majeur qui apparaît comme un obstacle rédhibitoire à un emploi extensif du procédé.

Dans les autres cas, une élaboration en phase solide étant écartée compte tenu des cinétiques de diffusion, l'élaboration passe par une étape en phase liquide à température élevée. Il se pose alors le problème du conteneur, et de la réactivité du liquide vis-à-vis du matériau du conteneur. Cette réactivité est définie par un écart à l'équilibre et une cinétique qui est pratiquement celle de la diffusion. En creuset chaud (creuset en oxyde ou en céramique), la diffusion est rapide si bien que même des durées réduites de l'opération ne peuvent empêcher une pollution du matériau sauf dans les cas rares où le creuset est en équilibre avec la charge. De ce fait, seule l'utilisation de creusets métalliques refroidis ou de soles métalliques refroidies est acceptable pour l'élaboration d'alliages à hautes caractéristiques. La diffusion s'effectue alors à la température du creuset (environ 200°C) et est donc suffisamment lente. L'auto-creuset (du terme anglais "skull melting") dans lequel le métal liquide est au contact avec une couche solidifiée de même nature, évitant ainsi le contact direct entre le creuset et le métal liquide, n'est qu'un cas particulier.

Les procédés d'élaboration actuellement employés à une échelle industrielle sont la fusion à l'arc sous vide sur sole refroidie (sigle anglais VAR : "Vacuum Arc Remelting"), la fusion par bombardement électronique (sigle anglais BE : "Electron Beam") et la fusion par plasma sur sole refroidie (terme anglais "Plasma arc remelting"). Dans le premier cas, le métal se présente sous forme d'une électrode consommable et est chauffé par un arc électrique. Dans le cas de la fusion par bombardement électronique, le métal est fondu par un faisceau d'électrons. Ces techniques sont actuellement employées par les motoristes en conjugaison avec la fusion par induction en creuset chaud (sigle anglais VIM : "Vacuum Arc Remelting") sur les superalliages base Nickel et les métaux réfractaires pour effacer les ségrégations des lingots mais l'emploi du creuset chaud est réservé aux cas pour lesquels la teneur en impuretés n'est pas une contrainte essentielle. Par rapport à la fusion à l'arc, la fusion par bombardement électronique offre une purification par volatilisation plus poussée.

La voie de la fusion par bombardement électronique, plus flexible, semble être la voie imposée pour le futur par les motoristes américains. La figure 2.1 présente la technique actuelle en deux

étapes. La première étape comprend la fusion du préalliage par un faisceau situé au-dessus d'une sole horizontale refroidie. La deuxième étape réalise la coulée continue en creuset refroidi ; un second faisceau permet le maintien en fusion de la surface du bain dont l'alimentation est assurée par le bac précédent. Les impuretés les moins denses sont retenues à la surface par une barrière, les impuretés les plus denses sédimentent au fond.

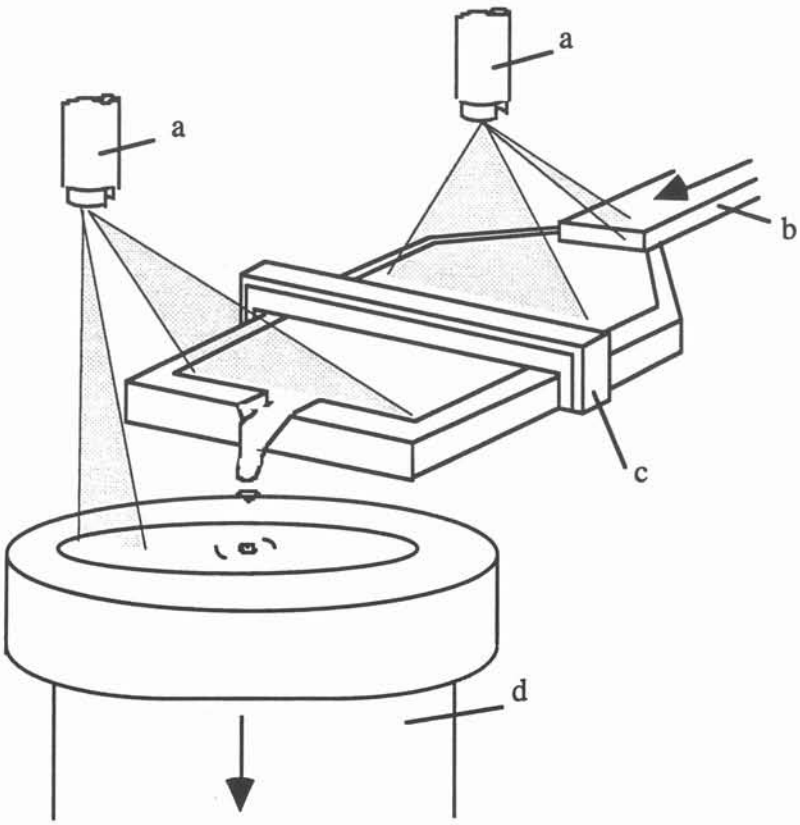


Figure 2.1 : Fusion par bombardement d'électrons en coulée continue.
(d'après [MetalsHandbook,1988]).

a) Canons à électrons
b) Barreau d'alimentation
c) Barrière à impuretés
d) Tirage du lingot

Cependant, consécutivement à leur fonctionnement sous vide, ces deux procédés VAR et BE ne permettent pas d'éviter une volatilisation des éléments d'addition dont la tension de vapeur est élevée. L'évaporation sélective d'éléments comme l'aluminium peut être compensée par l'ajout d'un supplément mais ceci reste difficile à contrôler.

La voie du plasma d'arc apparaît comme une variante de la technique BE [Sparks,1993]. L'un des principaux avantages est la suppression du risque de perte d'éléments d'alliage par évaporation puisque ces installations utilisent une atmosphère contrôlée. Loria *et al.* [Loria,1993] mentionnent l'élaboration de lingots d'une moyenne de 50 kg basés sur le système Nb-Al-Ti par cette voie. Une composition typique est $Nb_{40}Ti_{40}Al_{10}Cr_{10}$. Les matériaux de départ sont des poudres compactées. Deux torches sont utilisées : l'une pour la fusion des compactés, l'autre pour assurer le maintien en fusion lors de l'élaboration du lingot en coulée continue. Une refusion pour assurer l'uniformité chimique du lingot est ensuite effectuée. L'homogénéité du produit, caractérisée par des profils de concentrations à la microsonde et des dosages, est jugée satisfaisante. Selon les auteurs, cette étude permet de démontrer la faisabilité d'une voie d'élaboration permettant la production d'alliages à base de niobium par des opérations à l'échelle industrielle.

A l'échelle des laboratoires la technique habituelle des expérimentateurs travaillant sur les alliages à base de niobium (Chapitre 4) est la fusion à l'arc à électrode non consommable sur sole de cuivre refroidie (NCAR). Cette méthode permet l'élaboration de charges allant jusqu'à 70 g. Dans le cas des alliages qui nous concernent, compte tenu de la différence des points de fusion des constituants, un mode opératoire doit être défini pour garantir l'homogénéité du produit. Ceci conduit soit à un ajout progressif des différents éléments soit à plusieurs cycles fusion et retournement du lingot. En effet, lorsqu'une phase liquide se forme, elle tend à entourer le solide par mouillage, les parties les plus réfractaires ne sont alors plus soumises directement au faisceau. En outre, une grande partie de l'énergie est dissipée dans la sole refroidie. Le retournement du lingot a pour but de remettre d'éventuels infondus en exposition directe à la puissance thermique du faisceau sans qu'ils soient en contact avec la sole. Un opérateur expérimenté parvient à de bons résultats pour des petites charges mais son intuition guide la succession des opérations d'où un manque de reproductibilité.

Dans ce contexte, l'intérêt du procédé de fusion en creuset froid est de posséder une grande souplesse d'utilisation ; ce procédé offre d'une part les avantages de l'induction en supprimant tout risque de pollution et en permettant le choix de l'atmosphère de travail. D'autre part, l'induction électromagnétique permet d'injecter de l'énergie thermique directement dans la charge et sans contact ; le métal est chauffé sur toute la surface soumise au champ magnétique. Le brassage électromagnétique contribue à l'homogénéisation thermique et chimique. De plus, la répulsion électromagnétique tend à réduire le contact entre le creuset et la charge. C'est donc un procédé particulièrement bien adapté à l'élaboration d'alliages réfractaires à hautes caractéristiques. Le matériau issu d'une telle élaboration possède au moins la pureté des éléments de départ. Cependant il faut souligner que le rendement électrique global, défini comme le rapport entre la puissance électrique dissipée par effet Joule dans la charge et la puissance délivrée par le générateur, reste assez faible (de 30 % à 40 %).

2.3- Voie d'élaboration

En raison de la variété des éléments entrant dans la composition des alliages et de leurs particularités thermodynamiques, une réflexion sur la procédure d'élaboration a été menée.

La méthode d'élaboration mise au point [Driole,1994] découle de la prise en compte d'informations issues des équilibres solide-liquide et d'arguments propres aux caractéristiques du procédé de fusion en creuset froid.

Nous partons des éléments purs, aluminium (provenance Pechiney, 100 ppm en oxygène), titane (provenance Cezus, 700 ppm en oxygène), niobium (provenance Cabot, 120 ppm en oxygène), molybdène (provenance Goodfellow, 400 ppm en oxygène) et zirconium (provenance Goodfellow, 100 ppm en oxygène). La différence entre leurs températures de fusion peut a priori apparaître comme une difficulté majeure (2467°C pour Nb, 2615°C pour Mo, 1852°C pour Zr et 1670°C pour Ti comparé à 660°C pour Al). L'aluminium devrait être à l'ébullition avec une pression de vapeur élevée avant la fusion des éléments les plus réfractaires. En fait ce problème est contourné grâce aux fortes interactions chimiques entre l'aluminium et les autres éléments d'alliage, ce qui abaisse l'activité chimique de l'aluminium et la pression de vapeur.

La procédure d'élaboration combine donc des opérations de fusion et de dissolution. Les interactions chimiques peuvent être prévues à partir des diagrammes de phases. Ces diagrammes sont présentés dans le chapitre suivant. Les diagrammes de phases binaires faisant intervenir l'aluminium (Al-Nb, Al-Mo, Al-Ti) comprennent plusieurs composés intermétalliques, ce qui laisse prévoir de fortes interactions thermodynamiques. Cependant dans ces différents systèmes, la formation des phases intermétalliques dépend des processus de nucléation et de croissance de chaque phase, de la température de travail ...[Tunca,1989]. Certaines des phases intermétalliques prévues par le diagramme de phase peuvent ne pas se former. Ainsi nous n'avons observé qu'une seule couche Al_3Nb à l'interface Nb/Al. La formation de telles phases intermétalliques ou, de façon plus générale, l'enthalpie exothermique de mélange dans de tels systèmes se traduit par un dégagement de chaleur ce qui a un effet favorable sur le processus de dissolution par une réduction du temps d'élaboration ou de l'énergie nécessaire. Des arguments similaires ont été utilisés dans une récente communication [ORNL,1995] pour l'élaboration d'aluminiures de fer et de nickel, pour lesquels la réaction entre Ni-Al et Fe-Al est exothermique.

Quand l'addition réfractaire vient en contact avec le bain, la cinétique d'incorporation est contrôlée par une étape de diffusion à la température de l'interface. Dans notre cas, le problème fait intervenir des additions réfractaires (Nb, Mo, Ti) dans un bain fondu d'aluminium, éventuellement allié avec les éléments précédents. S'il reste des infondus, ceux-ci peuvent provenir d'une procédure inadaptée qui donne des temps trop courts pour les cinétiques de dissolution.

Les caractéristiques géométriques et physiques propres au procédé de fusion en creuset froid inductif doivent aussi être prises en compte. D'une part, la puissance Joule est concentrée dans l'épaisseur de pénétration électromagnétique de la charge métallique, soit approximativement 1,5 mm dans nos conditions. D'autre part, la charge de départ est formée de petits morceaux dispersés. Seuls les morceaux placés au voisinage immédiat des parois du creuset sont soumis à l'effet Joule.

La manière de disposer les éléments de départ dans le creuset doit prendre en compte ces arguments thermodynamiques, cinétiques et physiques.

2.4- Préparation des alliages

2.4.1- Description de l'installation utilisée et choix des paramètres

L'installation expérimentale comporte entre autres la charge, le creuset et l'inducteur ; l'ensemble est placé dans une enceinte étanche. La figure 2.2 schématise le dispositif expérimental.

Le creuset est un creuset de type poche en cuivre refroidi par circulation interne d'eau, de parois latérales cylindriques et de fond presque hémisphérique. Il est découpé en 16 secteurs. Son diamètre intérieur est de 60 mm. Il est muni d'un trou de coulée, obturé pendant l'élaboration par un doigt sectorisé escamotable en cuivre refroidi. Ce passage permet de couler les alliages liquides dans une lingotière en cuivre massif.

L'inducteur est constitué d'un tube de cuivre de diamètre extérieur 10 mm et d'épaisseur 1 mm. Le nombre de spires optimal a été fixé à cinq.

L'enceinte est constituée de parois cylindriques de pyrex, étanche au vide. Elle contient l'inducteur, le creuset, le doigt de coulée et la lingotière.

L'alimentation électrique est fournie par un générateur qui délivre une puissance d'une centaine de kW pour des gammes de fréquences allant d'une dizaine à quelques centaines de kHz. Pour les raisons exposées ci-après, la fréquence choisie dans notre cas est de 125 kHz.

Le générateur est raccordé à un coffret d'adaptation d'impédance qui comprend des transformateurs et une batterie de condensateurs. Ce coffret est lui-même relié à l'inducteur. L'ensemble inducteur, creuset, charge et condensateurs constitue un circuit électrique oscillant de type RLC, caractérisé par son inductance L, sa résistance R et la capacité C.

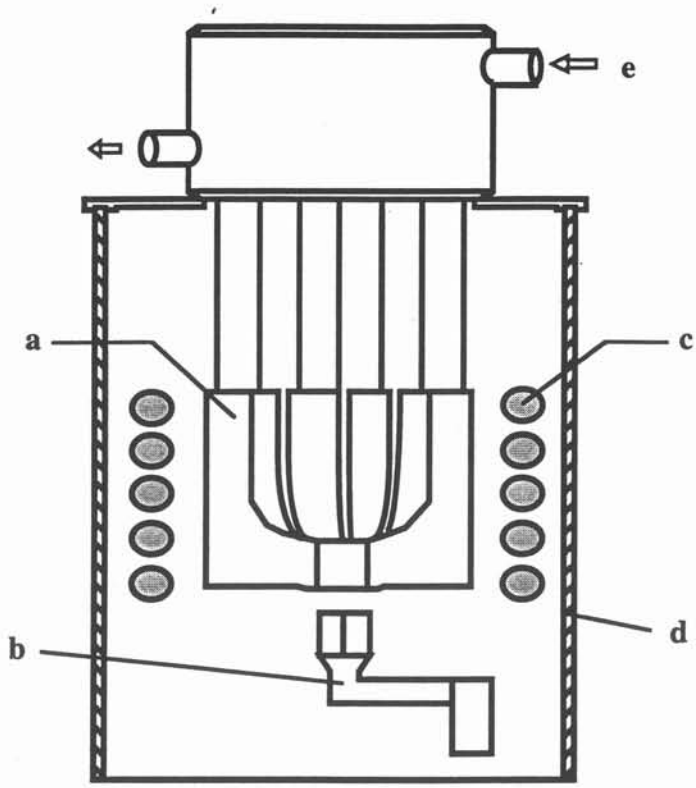


Figure 2.2 : Dispositif expérimental

a) Creuset

b) Doigt de coulée escamotable

c) Inducteur

d) Enceinte Pyrex

e) Boîtier distributeur d'eau

L'utilisation optimale de l'installation d'un point de vue électrique nécessite des réglages préliminaires de façon à obtenir un rendement électrique optimum. Pour cela, deux conditions doivent être satisfaites : le circuit doit fonctionner à résonance et l'impédance équivalente du circuit oscillant doit être égale à celle du générateur. La valeur de la fréquence f étant choisie, la valeur de la capacité C du circuit est déterminée de façon à satisfaire les conditions de résonance à la fréquence f. La capacité est pratiquement celle des condensateurs du coffret et est donc choisie parmi des valeurs discrètes comme étant la valeur la plus proche de celle donnant la résonance à la fréquence f. L'inductance L du circuit équivalent est fixée par la géométrie des composants (essentiellement creuset, inducteur et charge). La résistance R du circuit varie en fonction de la charge. Ces grandeurs électriques, résistance R et inductance L, sont mesurées par la méthode du décrément logarithmique [Delage,1983a] à partir du signal qui résulte de la décharge des condensateurs suite à l'application d'une tension continue. L'adaptation d'impédance du circuit oscillant s'effectue en ajustant le rapport de transformation du transformateur placé entre le circuit

et le générateur. En pratique, les valeurs du rapport de transformation peuvent être choisies parmi une suite discrète, aussi le réglage est un compromis.

La charge, d'environ 100 g, est un empilement dans le creuset de morceaux des éléments à allier. Les additions réfractaires Nb et Mo sont sous forme de plaquettes minces d'environ 1 mm d'épaisseur. Les additions réfractaires sont placées en couches, aussi proches que possible des parois du creuset, pour bénéficier des effets des courants induits. Les blocs d'aluminium sont placés au milieu des plaquettes. Les morceaux de titane sont disposés au-dessus de la charge.

C'est la cinétique de dissolution qui fixe l'épaisseur des plaquettes réfractaires. Cette dimension est évaluée de l'ordre du millimètre dans l'approximation que la dissolution est contrôlée par la diffusion dans le liquide, avec une durée d'élaboration d'environ 15 mn. Cette durée d'élaboration pour la première fusion peut difficilement être prolongée du fait des instabilités associées à la pseudo-lévitation, qui créent des points de figeage.

La valeur de la fréquence (125 kHz) est imposée par les dimensions des plaquettes. En effet, au niveau des phénomènes d'induction, l'épaisseur δ doit être inférieure à l'épaisseur des plaquettes, ce qui impose la valeur d'une fréquence assez élevée.

2.4.2- Déroulement d'une élaboration

Chaque matériau constitutif de la charge est pesé en fonction de la composition nominale visée pour l'alliage puis installé dans le creuset. La propreté de toutes les parties conditionne le bon déroulement de l'élaboration et la qualité de l'alliage. L'ensemble est hermétiquement fermé dans l'enceinte et mis sous vide. Lorsque le vide souhaité est atteint (de l'ordre de 10^{-3} mbar), le circuit d'eau de refroidissement des divers éléments est ouvert. Notons que toute fuite d'eau qui conduirait à une oxydation catastrophique de l'alliage peut être détectée à ce niveau. L'enceinte est remplie d'argon avec une légère surpression (0,2 bar). Le générateur est alors mis sous tension.

La puissance électrique est appliquée progressivement à la charge qui, de ce fait, émet une lumière de plus en plus intense. Quand les morceaux d'aluminium commencent à fondre et que le liquide vient au contact des plaquettes réfractaires, nous observons la propagation d'une zone brillante dans la charge divisée. Les morceaux de titane fondent alors progressivement et sont absorbés par la charge qui devient compacte. Un dégagement de fumée est observé à partir de cet instant, attribué à l'évaporation de l'aluminium.

Tableau 2.1 : Ensemble des échantillons élaborés en creuset froid inductif

Ech.	Composition élaborée (at.%)					T_{max} (°C)	P_g (kW)
	Nb	Al	Ti	Mo	Zr		
1	9,7	66,5	23,8			-	-
2	22,3	56,2	21,5			1582	20
3	30,1	50,8	19,1			1648	20
4	23,5	61,6	14,9			-	20
5	26	53,7	20,3			-	20
6	40	40	20			1772	30
7	25	40	35			1749	25
8	20	40	40			1770	25
9	55	15	30			1960	40
10	45	25	30			1845	40
11	40	20	40			1863	35
12	33	40	27			1755	35
13	16,5	32,5	51			1782	35
14	31,2	29,7	39,1			1842	40
15	5	35	60			1763	30
16	11	44	45			1684	35
17	16	65	19			1586	20
18	38,5	52	9,5			1642	20
19	32,3	59,3	8,4			1615	20
20	30,7	22,9	46,4			1885	40
21	28,2	57,6	14,2			-	20
4.1	52,27	14,26	28,51	3,96	1	1990	45
4.2	42,76	14,26	38,02	"	"	2011	45
4.3	23,76	39,92	31,36	"	"	1766	30
4.4	38,02	38,02	19	"	"	1800	35
4.5	47,52	28,52	19	"	"	1880	35
4.6	28,51	38,02	28,51	"	"	1789	30
4.7	39,92	31,36	23,76	"	"	1848	35
4.8	52,27	23,76	19,01	"	"	1896	40
4.9	57,02	23,76	14,26	"	"	1939	40
4.10	33,26	38,02	23,76	"	"	1823	35
4.11	43,24	33,55	18,25	"	"	1735	35
4.12	43,33	32,80	18,91	"	"	-	35
4.13	43,06	30,98	21	"	"	1826	35
4.14	28,61	48,28	18,15	"	"	1682	25
4.15	50,37	30,41	14,26	"	"	1885	45
4.16	42,77	23,76	28,51	"	"	1885	45
8.1	50,04	13,65	27,29	8,02	1	1975	45
8.2	40,94	13,65	36,39	"	"	2005	45
8.3	31,84	36,39	22,75	"	"	1814	35
8.4	37,90	32,65	20,43	"	"	1764	35
8.5	44,75	27,72	18,51	"	"	1825	35
8.6	54,58	22,76	13,64	"	"	1971	40
8.7	48,22	29,11	13,65	"	"	1841	35
8.8	36,39	36,39	18,2	"	"	1837	35
8.9	41,4	31,38	18,2	"	"	1842	35
8.10	40,94	22,75	27,29	"	"	1884	45

Compte tenu de l'apparition de points de figeage entre le liquide et les parois du creuset, la charge n'est pas maintenue à l'état liquide au-delà d'une dizaine de minutes. Elle est solidifiée directement dans le creuset. L'installation est ensuite nettoyée et la charge retournée. A l'issue d'une deuxième fusion, les cycles de mesures de température décrits dans le chapitre 4 sont effectués alors sur l'alliage élaboré. L'alliage est ensuite coulé dans une lingotière sous forme d'un barreau cylindrique de diamètre 9 mm et d'environ 10 cm de hauteur.

Une analyse du dépôt sur la paroi du creuset et des hublots lors du dégagement de fumée a permis de mettre en évidence la présence d'aluminium. La présence d'oxydes volatils, en particulier dans le cas d'alliages contenant du molybdène, ne peut être exclue bien que n'ayant pas été caractérisée Cependant les analyses chimiques de la composition des échantillons montrent que cette perte par vaporisation est limitée à 1% ou 2% maximum.

Les analyses effectuées sur quelques échantillons montrent que les compositions élaborées ne s'écartent pas plus de 1% des compositions nominales visées. Ce procédé permet d'obtenir des alliages homogènes et de haute pureté. Un dosage en oxygène de quelques produits obtenus donne des teneurs en oxygène situées autour de 500 ppm, ce qui est conforme aux teneurs des éléments de départ.

21 échantillons contenant Nb, Al et Ti et 27 échantillons du système Nb-Al-Ti-Mo-Zr ont ainsi été élaborés pour l'étude des équilibres liquide-solide. Les nuances sont détaillées dans le tableau 2.1.

Nous avons indiqué dans ce tableau la valeur de température maximale T_{max} relevée sur le bain à l'état liquide par pyrométrie bichromatique. Cette méthode est présentée et discutée dans le chapitre 3 suivant. La puissance P_g indiquée est la puissance minimale nécessaire pour la fusion totale de la charge, délivrée par le générateur. Elle permet de caractériser le fonctionnement global du procédé. Le rendement de l'installation, c'est-à-dire le rapport entre la puissance totale fournie au circuit oscillant par le générateur et la puissance Joule dissipée dans la charge, est de l'ordre de 30%.

Nous définissons le rendement de coulée comme le rapport de la masse coulée et de la masse totale de l'alliage. Ce rendement est de 100% pour les alliages à forte teneur en Al et de l'ordre de 75% pour les alliages tels les nuances 9, 10 11 ou 20. La coulée est rendue plus difficile pour les nuances contenant du molybdène avec des rendements de 60 à 80% si l'on compare la masse totale de l'alliage à la masse qui s'est écoulée hors du creuset. Ces échantillons ont tendance à accrocher aux parois du creuset et de plus, ils tendent à se solidifier dans la partie supérieure de la lingotière sans s'écouler au fond pour former un lingotin. Ainsi, dans ce cas, en lingotière de diamètre 9 mm, les lingotins récupérés ont une hauteur maximale de 4 cm. Pour ces nuances contenant du molybdène, le dépôt sur les parois froides est beaucoup plus important par suite d'une vaporisation accrue.

2.5- Comportement du creuset froid inductif à la fusion

2.5.1- La surchauffe en creuset froid poche

Les charges à l'état liquide dans le creuset ne sont pas dans des conditions de lévitation réelles. En effet, la répulsion électromagnétique ne suffit pas à supporter la charge : on parle de "pseudo-lévitation". Au contact des parois refroidies, le matériau se solidifie partiellement. La fine couche de métal solide forme une barrière thermique entre le métal liquide et le creuset. Si le brassage électromagnétique est trop important, la charge peut être le siège de mouvements hydrodynamiques non stationnaires ; les points de contact peuvent être des points d'appui momentanés mais dans certains cas, ils peuvent se transformer en points de figeage qui augmentent les pertes thermiques et entraînent la solidification irréversible de l'ensemble de la charge. Cependant, les fréquences électromagnétiques élevées favorisent la stabilité de la charge.

L'évolution de l'épaisseur de cette pellicule solide est un argument pour expliquer la limitation de la surchauffe, c'est-à-dire la différence entre la température du bain et la température de l'équilibre solide-liquide. L'éventualité d'une surchauffe lors de l'élaboration aurait pu permettre le cas échéant de disposer d'un paramètre important dans l'élaboration afin d'obtenir un alliage homogène avec une dissolution rapide.

La méthode de bilans thermiques proposée par Colpo et présentée en détail dans la référence [Colpo,1994], dont un exemplaire figure dans l'annexe 1, permet d'analyser les transferts thermiques affectant la charge et de déterminer expérimentalement les puissances mises en jeu. Une charge d'environ 2 kg étant requise dans l'installation utilisée, l'élévation de la température de la charge en fonction de la puissance injectée a été mesurée sur de la fonte et sur du superalliage René95.

La surchauffe mesurée est pratiquement proportionnelle à la puissance appliquée mais il a été montré que l'incrément de puissance (100%) produit un incrément très faible (3%) de la température de la charge liquide. Pour analyser cet effet, les échanges de chaleur ont été modélisés en termes de résistance thermique entre la charge en fusion et l'eau de refroidissement du creuset [Delage,1983b]. Lorsque la puissance injectée augmente, le brassage électromagnétique contribue à augmenter les transferts de chaleur par convection forcée. Cependant, l'épaisseur de la pellicule solide diminue et en conséquence, la perte de chaleur par contact avec le creuset augmente. En fait, les effets de répulsion sont plus que compensés par la diminution de la résistance thermique par le biais de la diminution de l'épaisseur de la pellicule. Ceci explique la limitation de la surchauffe à quelques dizaines de degrés.

2.5.2. Observation de la partie solidifiée dans le creuset

Au cours des élaborations nous avons constaté que la coulée de l'alliage peut ne pas être intégrale : en fonction des caractéristiques physico-chimiques de l'alliage et des phénomènes hydrodynamiques et thermiques de la coulée, il peut rester dans le creuset une pellicule solide. Cette couche de métal solide, que nous dénommons coquille ("skull" en anglais), s'est formée entre le creuset froid et le métal liquide.

Nous avons réalisé des micrographies des coupes longitudinales de coquilles résultant de cinq élaborations. Pour certaines nuances (3 : $Nb_{30}Al_{50}Ti_{20}$, 6 : $Nb_{40}Al_{40}Ti_{20}$ ou 10 : $Nb_{45}Al_{25}Ti_{30}$) la structure est identique à celle observée sur des échantillons prélevés sur les lingots coulés, sans différence de composition. Sur d'autres (8 : $Nb_{20}Al_{40}Ti_{40}$ et 9 : $Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$) nous observons plusieurs zones. Les micrographies des coupes longitudinales des coquilles des échantillons 8 et 9 sont présentées sur les figures 2.3a et 2.3b.

Sur les micrographies des deux échantillons, nous distinguons une zone sans structure, presque uniforme au contact du creuset (limite A) et à l'opposé (limite B) une zone dendritique formée de dendrites fines désordonnées. Cette dernière partie correspond à la zone liquide qui a été refroidie très rapidement après la coulée. Ces deux zones délimitent une zone intermédiaire qui présente des aspects différents selon les échantillons. Pour la coquille de l'échantillon 8, la zone intermédiaire est formée de gros grains. Pour la coquille de l'échantillon 9, en progressant vers la zone liquide, les gros grains laissent place progressivement à des cellules allongées dans le sens du gradient. A l'intérieur des premières cellules, nous observons de petites gouttelettes. Cette structure de la zone intermédiaire rappelle celle de cellules qui coalescent lors d'expériences en solidification dirigée.

L'hypothèse est que la coquille est formée par vagues successives solidifiées au contact du creuset. Ce système n'est pas isotherme, il est maintenu dans un gradient thermique, puis il est refroidi rapidement après la coulée.

Nous avons réalisé à la microsonde des dosages de chacun des éléments dans ces différentes zones pour les échantillons 8 et 9. Notons que les écarts relevés par rapport à la composition nominale de l'alliage ne doivent pas être interprétés comme un dosage de la teneur globale de l'alliage en Nb, Al ou Ti car le dosage est effectué dans une zone localisée qui ne reflète pas l'ensemble de l'échantillon.

Pour l'échantillon 8, des profils de concentration de chacun des éléments à travers la zone intermédiaire ont été réalisés (Figure 2.4). Nous notons un enrichissement sensible en niobium au voisinage de l'ex-liquide, les teneurs en titane et en aluminium varient en sens inverse. Pour confirmer ces variations, des dosages ponctuels à la microsonde ont été effectués dans les

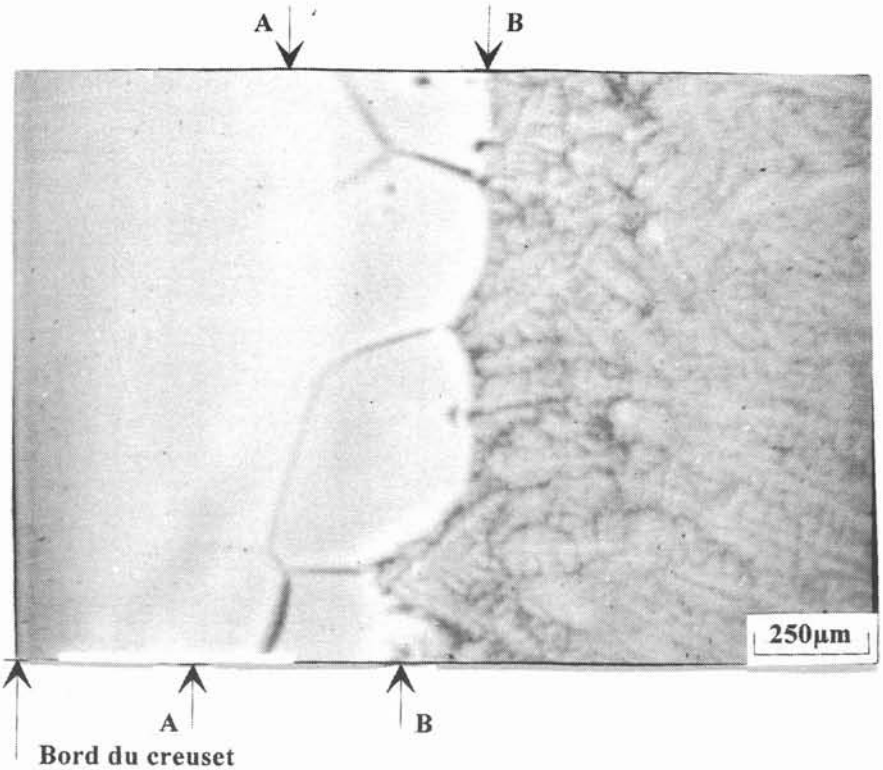


Figure 2.3a : Micrographie d'une coquille de l'échantillon 8 ($Nb_{20}Al_{40}Ti_{40}$) montrant la zone uniforme au contact du creuset, la zone dendritique et la zone intermédiaire formée de gros grains.

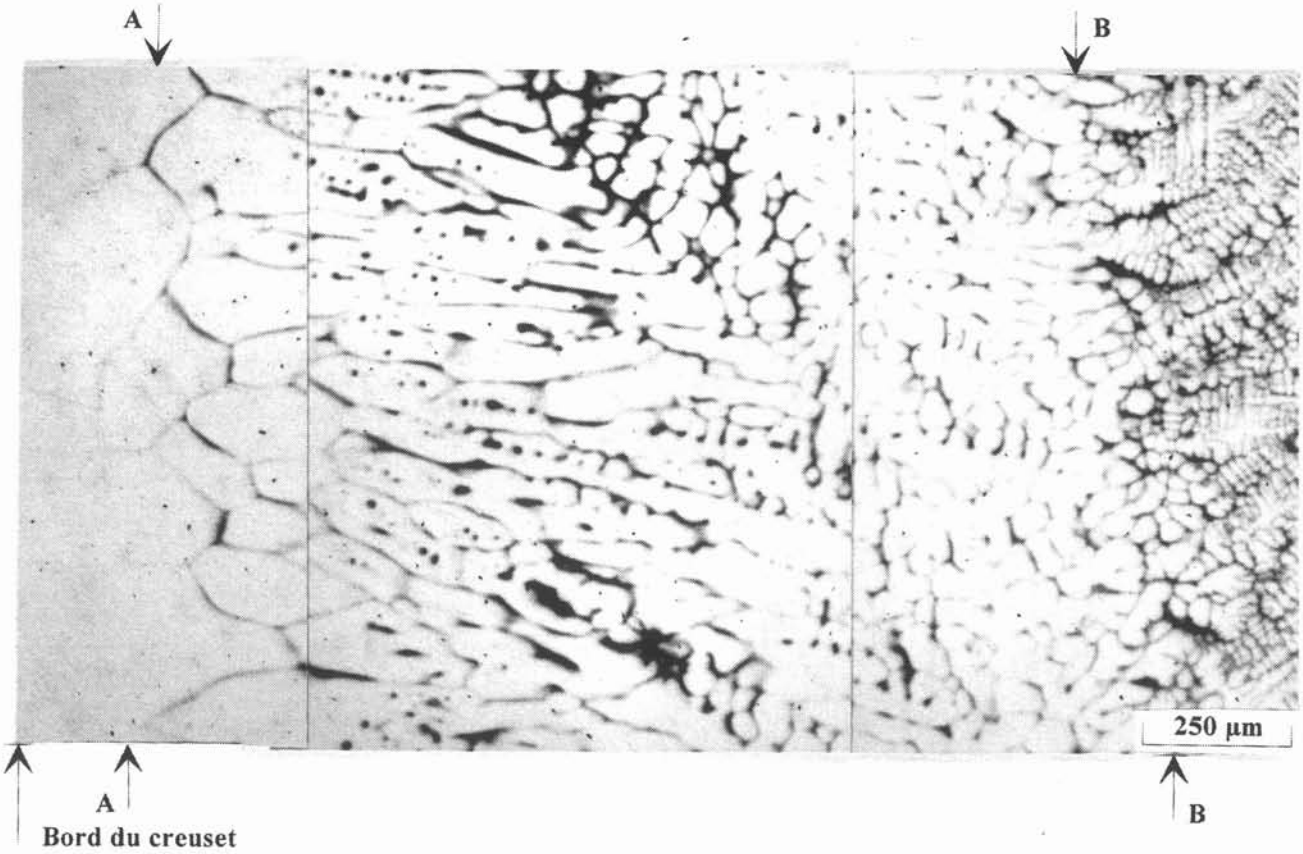


Figure 2.3b : Micrographie d'une coquille de l'échantillon 9 ($Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$) montrant la zone sans structure au contact du creuset, la zone dendritique et la zone intermédiaire formée d'un réseau de cellules allongées dans le sens du gradient.

différentes zones, et notamment au voisinage de la zone dendritique. Le tableau 2.2 permet de comparer ces valeurs dans la coquille avec les valeurs mesurées au centre des dendrites et dans l'espace interdendritique. Les valeurs des concentrations mesurées dans le solide à la limite de l'interface liquide-solide (limite B) sont quasiment égales à celles mesurées au centre des dendrites.

Tableau 2.2 : Compositions mesurées à la microsonde dans l'alliage 8.

Ech.	Composition dosée dans la zone intermédiaire de la coquille proche du liquide (at.%)			Composition dosée au centre des dendrites (at.%)			Composition dosée entre les dendrites (at.%)		
	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti
8 ($Nb_{20}Al_{40}Ti_{40}$)	23,4	35,8	40,8	23,6	35,7	40,7	16,9	39,6	43,5

Pour l'échantillon 9, des profils de concentrations ont été réalisés dans la zone uniforme (Figure 2.5) et des dosages ont été effectués dans chacune des zones illustrées par la micrographie de la figure 2.3b. Les valeurs mesurées sont regroupées dans le tableau 2.3. Les teneurs en Al et Ti diminuent tandis que la teneur en Nb augmente dans les zones de plus en plus proches de la zone entièrement liquide.

Tableau 2.3 : Compositions mesurées à la microsonde dans l'alliage 9.

Ech.	Composition dosée dans les cellules de la zone intermédiaire (at.%)			Composition dosée au centre des dendrites (at.%)			Composition dosée entre les dendrites (at.%)		
	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti
9 ($Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$)	proche de la zone uniforme : 59,8	11,4	28,8	63,8	10,6	25,6	47,6	16,8	35,6
	proche du liquide : 63,5	10,1	26,4						

Pour préciser ces observations, nous avons tenté de reproduire cette expérience sur un alliage binaire. Nous avons pu observer cette différence de structure sur un alliage Ti-64,9Al (at.%). Cependant la coquille est très fine et la zone concernée très peu étendue. Le dosage effectué n'est pas significatif.

Le problème est de savoir si la zone analysée au voisinage du liquide peut être assimilée au premier solide et correspond dans ce cas à la composition de la phase d'équilibre. La zone intermédiaire se forme par un mécanisme de solidification. L'interface solide-liquide se déplace, il est à la température du liquidus, diminuée de la surfusion de croissance. Si l'on envisage un mécanisme de front plan avec en avant la formation de dendrites, selon un parcours effectué autant que possible au milieu d'une dendrite la concentration varierait depuis la valeur C_o jusqu'à la valeur k_oC_o. Dans

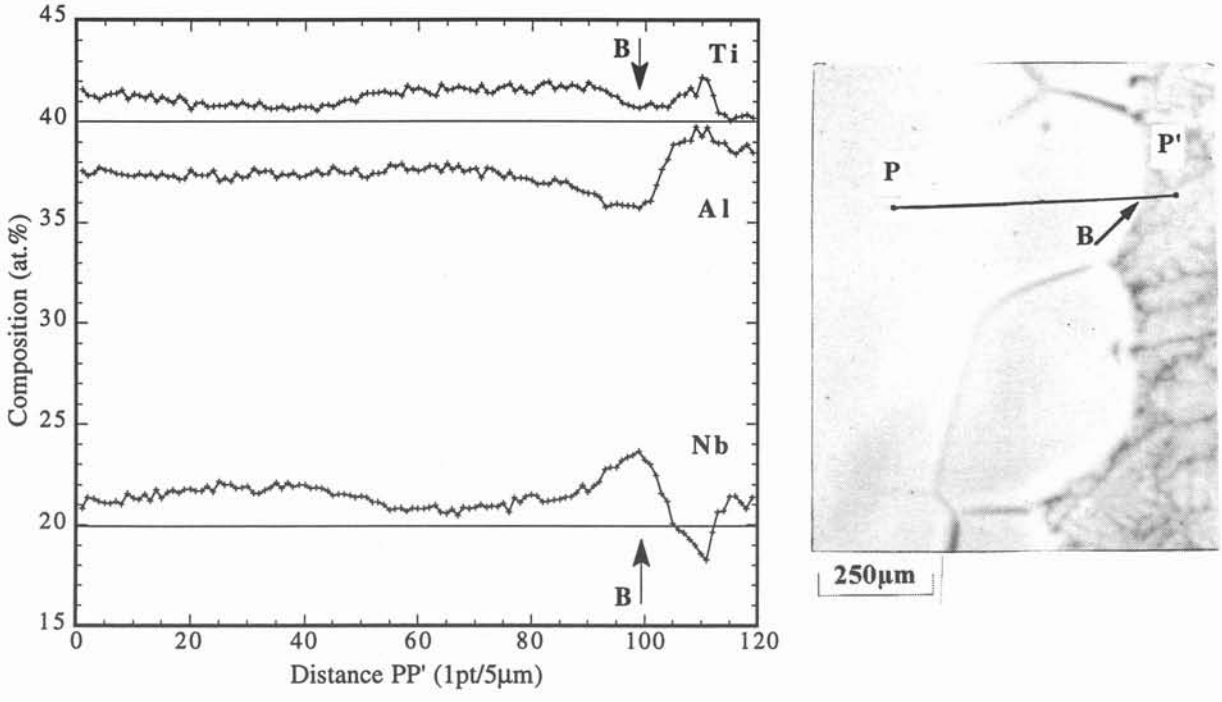


Figure 2.4 : Répartition des teneurs en Nb, Al et Ti dans la zone intermédiaire de la coquille de l'échantillon 8 ($Nb_{20}Al_{40}Ti_{40}$) en fonction de la distance selon PP'. Les traits horizontaux marquent les valeurs nominales des compositions.

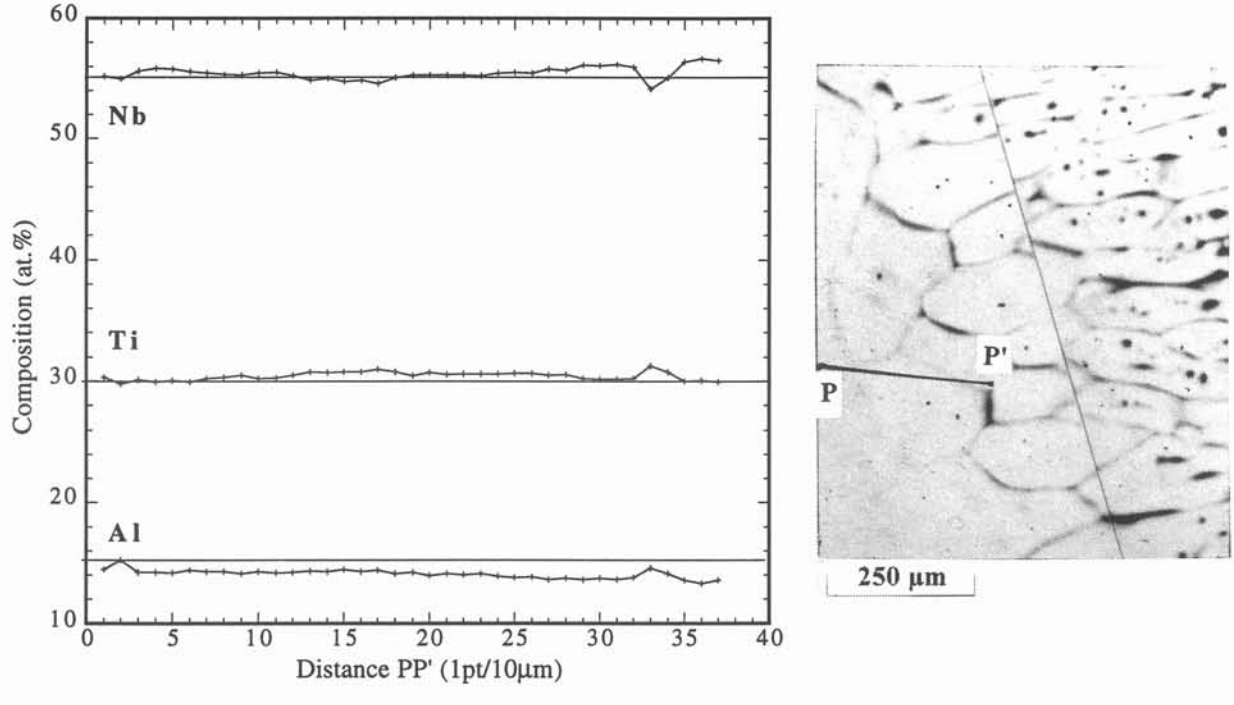


Figure 2.5 : Répartition des teneurs en Nb, Al et Ti dans la zone sans structure de la coquille de l'échantillon 9 ($Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$) en fonction de la distance selon PP'. Les traits horizontaux marquent les valeurs nominales des compositions.

ce cas, l'analyse de la zone en bordure de l'ex-liquide permet d'estimer la valeur de la composition du premier solide formé. Cependant, d'après les profils de concentration que nous avons réalisés, les variations de concentration sont peu sensibles. Il faut donc imaginer un mécanisme au cours duquel les couches sont formées par vague successives et recristallisées. La structure que nous observons est une structure reconstruite par coalescence. Cependant, pour conclure définitivement, il s'agirait de trouver une gamme de systèmes binaires dont les liquidus sont bien caractérisés ou bien dont les conodes au liquidus sont déterminées par d'autres voies et dont l'élaboration en creuset froid conduise à des coquilles présentant des différences de structure.

2.6. Conclusion

Le procédé de fusion par induction en creuset froid est bien adapté à l'élaboration d'alliages à hautes caractéristiques. Par rapport à la méthode usuelle de fusion à l'arc à électrode non consommable, il permet de diminuer le temps de préparation et d'élaborer des quantités plus importantes. La méthode d'élaboration a été rationalisée et le raisonnement appliqué peut s'étendre à d'autres gammes d'alliages.

La méthode d'élaboration des alliages réfractaires a permis, à partir des éléments purs, d'élaborer une cinquantaine d'échantillons de haute pureté, particulièrement sur la teneur en oxygène, et d'homogénéité satisfaisante. Cette élaboration constitue la phase préliminaire de l'étude des équilibres liquide-solide présentés dans le chapitre 4.

Une analyse du comportement du creuset froid a permis de dégager une constatation originale. Ainsi la coquille du métal solide pourrait être envisagée pour fournir des données sur la composition du premier solide formé. Cependant une utilisation systématique nous semble hypothétique car la formation des coquilles est aléatoire, elle est fonction des instabilités de la charge et des conditions de coulée. Cet aspect est non seulement lié aux caractéristiques physico-chimiques de l'alliage mais aussi aux phénomènes hydrodynamiques et thermiques de la coulée.

CHAPITRE 3

Mesure de températures

3.1- Choix de la pyrométrie optique

La mise au point de nuances d'alliages qui satisfont aux objectifs visés passe par la connaissance des équilibres liquide-solide des systèmes multiconstitués, et en particulier par la connaissance de la température de liquidus ou de solidus des compositions choisies.

La méthode d'analyse thermique généralement employée est l'analyse thermique différentielle (ATD) qui exploite les anomalies thermiques sur les courbes température - temps obtenues au chauffage ou, plus souvent, au refroidissement d'échantillons par mesures à l'aide de thermocouples. Ces anomalies traduisent un dégagement de chaleur qui correspond à une transformation de phase au refroidissement. Cependant, l'utilisation de l'ATD sur les alliages à base de niobium présente des limites. Bien qu'il existe des appareillages qui permettent d'atteindre des températures au-delà de 2000°C, la véritable limitation est un problème de contamination de l'échantillon par le conteneur. Etant donné la sensibilité des échantillons à l'oxydation, un creuset en oxyde réfractaire (généralement en alumine) est à proscrire ; il n'est pas chimiquement inerte et l'oxyde réagit avec l'échantillon, ce qui peut conduire à des déterminations de température erronées. L'usage de métaux réfractaires (creusets en tungstène par exemple) ne garantit pas non plus l'absence de réaction entre le creuset et le liquide.

Au laboratoire, la technique du creuset froid inductif a été retenue pour résoudre les problèmes liés à la pollution du matériau lors de la fusion pour la production de matériaux de haute pureté (Chapitre 2). L'idée est donc de conserver le creuset froid inductif comme conteneur en pratiquant une mesure de température *in-situ*.

L'utilisation de thermocouples a été écartée pour des raisons techniques -les expériences se déroulant en enceinte fermée- et parce que la gamme de températures est élevée (jusqu'à 2500°C). De plus, le choix de la protection du thermocouple doit garantir dans les conditions d'emploi une absence de corrosion de la gaine et de pollution du milieu extérieur.

C'est pourquoi l'utilisation de la pyrométrie optique est apparue comme une méthode s'associant élégamment au creuset froid pour mesurer la température de surface du bain liquide au cours de l'élaboration en s'affranchissant de tous les problèmes de contamination. Le rappel des principes de pyrométrie est donné dans l'annexe 2. La pyrométrie optique est couramment utilisée dans la pratique industrielle dans les cas de contrôle de procédés ou de fabrication ; cependant pour repérer les conditions d'un processus, le relevé d'une variation relative de température dans des conditions bien précisées et reproductibles est suffisant. Une étude plus approfondie est nécessaire pour pouvoir garantir l'exactitude de la mesure.

De nombreux auteurs décrivent des dispositifs de mesure utilisant des pyromètres optiques pour déterminer la température réelle ou thermodynamique d'un matériau en fonction du temps au cours du chauffage ou du refroidissement. Quelques méthodes portant sur des études proches de notre cas sont présentées succinctement ci-après.

Jorda *et al.* [Jorda,1978] utilisent une méthode d'analyse thermique basée sur l'enregistrement de la température au cours du chauffage dans un inducteur de lévitation. La charge considérée est de quelques grammes. Un pyromètre bichromatique (0,45 μm - 0,65 μm) permet de suivre la température de l'échantillon. Les courbes comportent un plateau relié au dégagement de chaleur latente quand la fusion commence puis une brusque montée en température reliée au changement de position et de forme de l'échantillon au passage solide-liquide. La température de fusion est déterminée comme étant la température au début du saut sur les enregistrements. Les auteurs limitent cette méthode à des matériaux pour lesquels le rapport d'émissivité ne varie pas de façon significative avec la température. Cette technique est appliquée à la mesure de la température de fusion de différents corps purs (Nb, Rh, Pt et Pd) dans un but de calibration et à la détermination de la température de solidus d'alliages de la partie riche en Nb du système Nb-Ge. Les auteurs s'assurent que le rapport d'émissivité n'induit pas des erreurs importantes par comparaison avec des mesures effectuées au moyen de thermocouples.

Valencia *et al.* [Valencia,1989] enregistrent l'histoire thermique, à l'aide d'un pyromètre bichromatique, au cours de la solidification rapide d'alliages Ti-Al surfondus dans un dispositif de lévitation électromagnétique. Les gouttelettes d'alliage sont de l'ordre du gramme. Les phénomènes de recalescence sont reliés à des transformations de phase en fonction de la surfusion.

Mizukami *et al.* [Mizukami,1993] présentent des travaux similaires pour étudier les microstructures formées lors des premiers stades de la solidification de gouttelettes d'acier inoxydable projetées dans un substrat d'acier. Les courbes de refroidissement en fonction du temps sont mesurées à l'aide d'une photodiode Si.

Anderson *et al.* [Anderson,1993] proposent une méthode de mesure des températures de liquidus dans le système Ti-Al pour des compositions variant de 40 à 62 at.% Al. Les échantillons sont chauffés jusqu'à fusion par induction sous atmosphère d'hélium. Les températures apparentes de liquidus sont déterminées à partir des températures des pics de recalescence. Les enregistrements de température sont obtenus à l'aide d'un pyromètre monochromatique (0,645 μm) qui permet d'obtenir les valeurs des températures apparentes. Les températures absolues sont obtenues à partir des températures apparentes et de mesures indépendantes des émissivités spectrales par ellipsométrie laser [Krishnan,1993]. Les valeurs d'émissivités dans le système Ti-Al dépendent fortement de la composition et présentent des variations non linéaires en fonction de la composition

et de la température. Ce travail élargit aux alliages des mesures effectuées de la même façon sur des métaux purs liquides [Krishnan,1990].

Cependant, de telles techniques permettant de mesurer les facteurs d'émission sont difficiles à mettre en oeuvre pour être appliquées dans la configuration actuelle de l'installation de fusion en creuset froid. De plus, les installations de mesure disponibles ne permettent pas de travailler à haute température à l'état liquide. C'est pourquoi nous avons utilisé dans un premier temps la pyrométrie bichromatique selon une procédure décrite dans le paragraphe 3.2.

Hervé *et al.* [Hervé,1992] utilisent une méthode originale qui permet de minimiser l'influence de l'émissivité sur la détermination de la température. Ils démontrent l'intérêt d'une mesure à la plus courte longueur d'onde possible compatible avec une émission d'énergie suffisante pour atteindre la température vraie de surface. Cette mesure peut être couplée avec une mesure à grande longueur d'onde pour laquelle la variation rapide du facteur d'émission permet de repérer les changements de phases.

Nous avons mis en oeuvre une telle instrumentation sur notre installation en collaboration avec Hervé et son équipe. Le principe est décrit de façon plus détaillée dans l'annexe 2. La démarche suivie sur les alliages base niobium est décrite dans le paragraphe 3.3.

3.2- Utilisation du pyromètre bichromatique

Le pyromètre bichromatique employé (Ircon Modline série R) permet de mesurer des températures entre 1000°C et 3000°C. Il utilise deux longueurs d'onde voisines de 1 µm (0,95 µm et 1,05 µm). L'étalonnage du pyromètre a été réalisé devant un corps noir dont la température est connue à l'aide d'un couple thermoélectrique. Une lampe à ruban de tungstène a aussi été utilisée. Mais dans ce cas, il faut prendre en compte l'émissivité du tungstène aux deux longueurs d'onde de travail du pyromètre, ce qui peut constituer une source d'erreur. L'usage d'un corps noir est donc préférable à celui d'une lampe à ruban de tungstène. Ainsi étalonné, le pyromètre reproduit fidèlement l'échelle pratique de température mais fournit la température de couleur (Equation 28 de l'annexe 2).

Le pyromètre est placé au-dessus de l'installation, verticalement dans l'axe du creuset (Figure 3.1). Il est relié à une centrale d'acquisition qui réalise l'enregistrement en continu des températures au cours des expériences à la fréquence de 20 Hz. Le pyromètre vise le centre de la charge à travers un hublot de quartz. Ce dernier possède une transmittivité de 95 % dans la bande de travail du pyromètre. La surface visée est d'environ 10 mm^2. Un balayage d'argon sous le hublot permet d'éliminer les fumées du champ de visée.

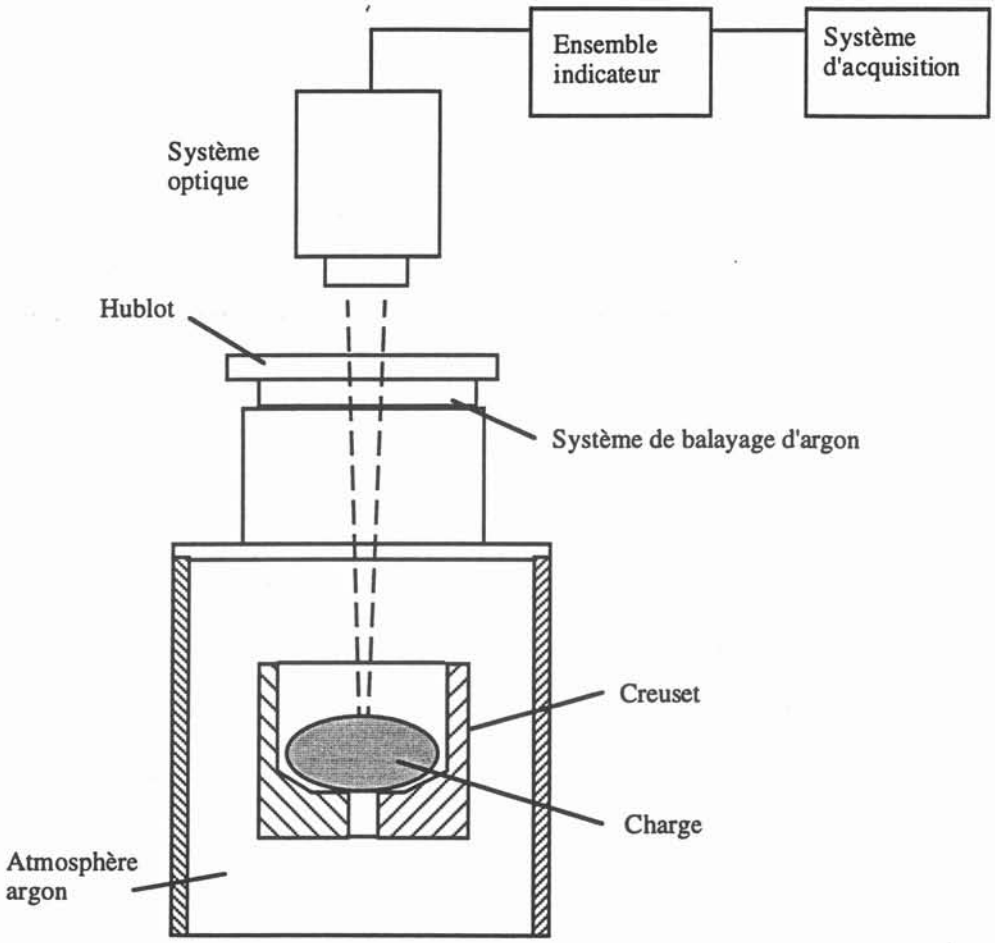


Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental

Les enregistrements de température présentent des accidents thermiques caractéristiques. L'idée est de relier ces accidents thermiques à la température de liquidus ou de solidus des alliages étudiés.

3.2.1- Enregistrements de température sur des corps purs

La procédure expérimentale suivante a été choisie afin de rendre reproductibles les anomalies thermiques. Le chauffage et le refroidissement s'effectuent par une rampe linéaire de montée ou de descente en puissance dont la vitesse est réglée au moyen d'un potentiomètre. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, les cycles fusion-solidification sont répétés plusieurs fois dans les mêmes conditions opératoires. Cette méthode est validée sur des échantillons de 100 g de fer pur (Aldrich, 99,98 %, T_f = 1538°C), de nickel pur (Aldrich, 99,95 %, T_f = 1455°C) et de titane pur (T40, Cezus, T_f = 1670°C) fondus et solidifiés une première fois de sorte que leur forme épouse celle du fond du creuset. Le diamètre de la surface supérieure de la charge est d'environ 60 mm. Outre une validation de la procédure, les points de fusion des corps purs constituent des points fixes d'étalonnage ; en particulier, le nickel est un point secondaire de référence internationale.

Deux enregistrements typiques de la température de couleur au cours du temps, réalisés sur un échantillon de fer pur et sur un échantillon de titane pur, sont présentés sur les figures 3.2 et 3.3. Dans les deux cas, la courbe se divise en plusieurs parties.

Partie AB : La montée en température, consécutive à l'augmentation de puissance injectée, d'abord très rapide, va en ralentissant. Initialement, la charge n'est en contact avec le creuset que sur des surfaces ponctuelles, les pertes thermiques par contact creuset-charge sont faibles. Lorsque la charge change d'état, le liquide se place au fond. La surface de contact entre le creuset et la charge augmente, accroissant donc les pertes thermiques. L'établissement de brassage peut aussi expliquer le changement de régime thermique.

Les fluctuations de température qui apparaissent alors que la charge est solide, et notamment au voisinage du point a, peuvent être attribuées à des mouvements de convection de l'argon.

Partie BC : La température augmente brusquement avant l'établissement d'un palier. Par un suivi visuel simultané à l'enregistrement de température, on constate que le liquide progresse par les bords de la charge ; en B, le liquide remplace le solide dans le champ du pyromètre du fait du basculement brutal de la calotte de solide. En toute rigueur, on ne peut pas assimiler la température en B à la température de fusion de l'échantillon car le saut est lié à un accident purement mécanique.

Deux explications peuvent être invoquées pour expliquer le saut en température :
- La température de couleur augmente par suite d'un changement d'émissivité, la température vraie restant la même.
- La température vraie du liquide est supérieure à la température vraie de la calotte de solide.

La température vraie est reliée à la température de couleur par la relation 3.1. où ε_1 et ε_2 sont les émissivités aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$) du pyromètre respectivement à l'état solide (indice s) et à l'état liquide (indice l) (Annexe 2, équation 28).

$$\frac{1}{T_{cs}} - \frac{1}{T_{cl}} = \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_l} + A \ln\left(\frac{\varepsilon_{1l}}{\varepsilon_{2l}} \frac{\varepsilon_{2s}}{\varepsilon_{1s}}\right) \tag{3.1}$$

avec $$A = \frac{-1}{C_2\left(\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1}\right)}$$

Les deux hypothèses précédentes peuvent intervenir de façon conjuguée. La première hypothèse impose que $\varepsilon_{2s}/\varepsilon_{1s}$ soit supérieur à $\varepsilon_{2l}/\varepsilon_{1l}$, ce qui est difficile à généraliser compte tenu du manque de données à l'état liquide sur les émissivités aux longueurs d'onde considérées. Dans la majorité des cas, l'émissivité diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Les rapports d'émissivité

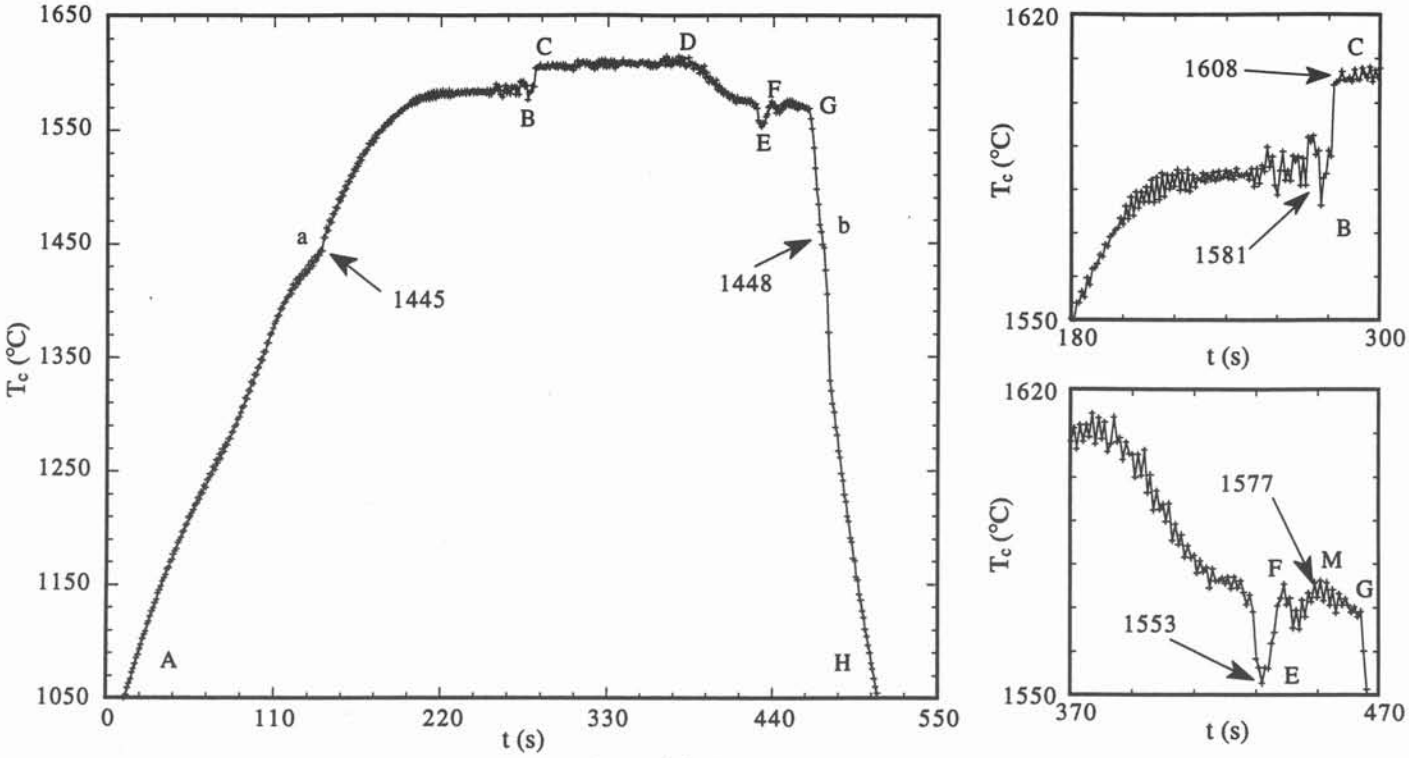


Figure 3.2 : Enregistrement de température de couleur T_C sur du fer pur par pyrométrie bichromatique.

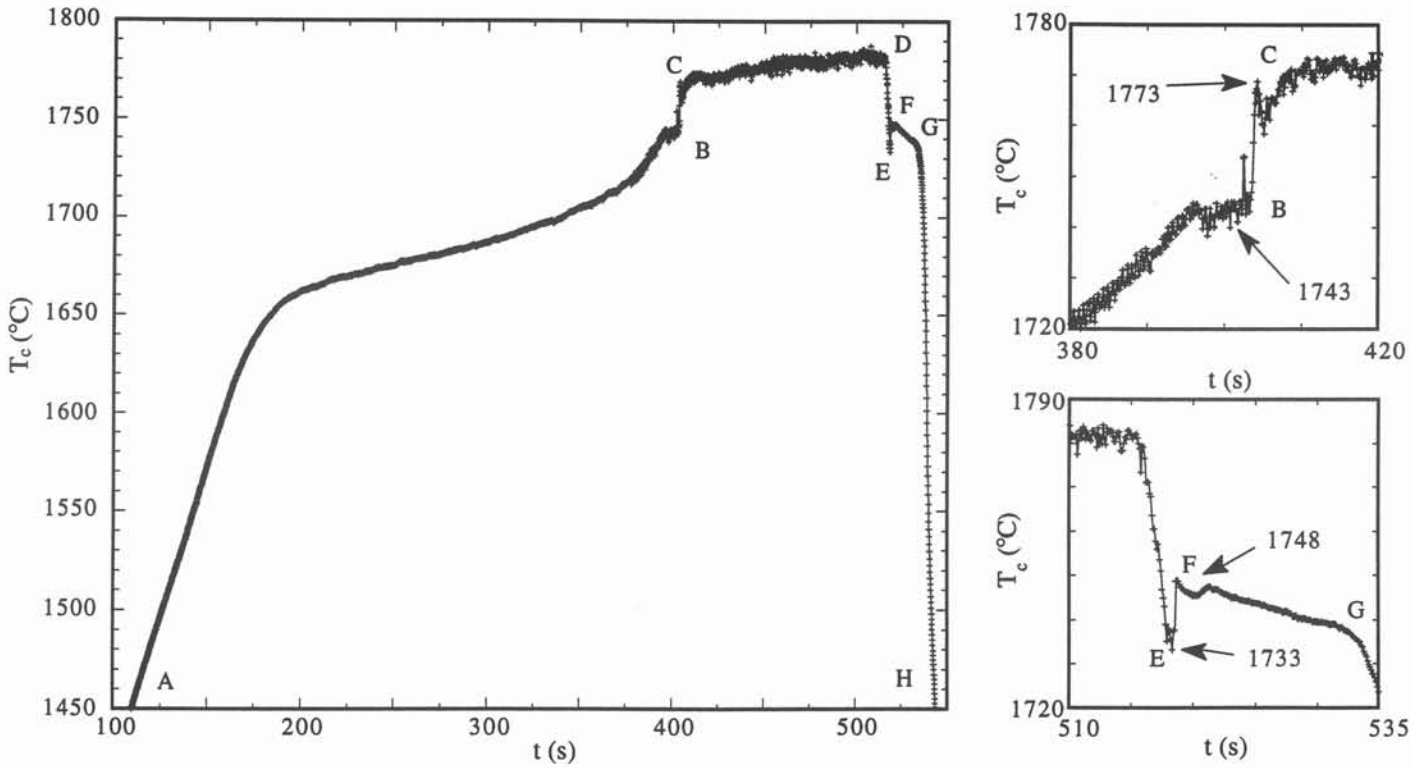


Figure 3.3 : Enregistrement de température de couleur T_C sur du titane pur par pyrométrie bichromatique.

$\varepsilon_{2s}/\varepsilon_{1s}$ et $\varepsilon_{2l}/\varepsilon_{1l}$ sont donc inférieurs à l'unité, les températures de couleur sont des valeurs par excès. L'importance de l'écart entre les températures vraies T_l-T_s par rapport à l'écart entre les températures de couleur T_{cl}-T_{cs} dépend des valeurs relatives de $\varepsilon_{2s}/\varepsilon_{1s}$ et $\varepsilon_{2l}/\varepsilon_{1l}$.

Partie CD : La puissance injectée est stoppée à la valeur nécessaire à la fusion de l'échantillon. Comme il a été vu dans le chapitre 2, une augmentation de puissance injectée à ce niveau n'entraîne qu'une faible augmentation de température par suite de l'augmentation des pertes thermiques.

Les fluctuations de température qui apparaissent lorsque la charge est liquide sont liées à la convection et à des écarts de température du liquide en mouvement.

Partie DE : En D la descente en puissance est enclenchée, ce qui conduit au refroidissement progressif de la charge par diminution de l'effet Joule.

Partie EG : la courbe présente une remontée en température (EF) qui n'est à attribuer ni aux fluctuations thermiques précédentes car l'ordre de grandeur est différent, ni uniquement à un changement d'émissivité dû au passage liquide-solide car le phénomène serait alors contraire à celui observé au chauffage (partie BC) et la courbe présenterait une chute brutale en température. La remontée en température peut être associée à un dégagement de chaleur latente par suite de la séparation d'une phase solide de la phase liquide, l'interface liquide-solide balaie le champ de visée du pyromètre. Une macrographie réalisée sur une charge solidifiée dans le creuset révèle une macrostructure colonnaire. On ne peut donc pas évoquer le phénomène de recalescence car il est associé à la cristallisation équiaxe ; la remontée en température est due uniquement à la surfusion de croissance. Elle est suivie par une partie à pente quasi-nulle (FG) que nous dénommons pseudo-plateau. Nous assimilons le maximum en température sur le pseudo-plateau, repéré par le point M, à la température de fusion.

Partie GH : la vitesse de refroidissement s'accélère. Le changement de régime thermique s'explique par le fait que la charge dans le creuset est à l'état solide. La résistivité électrique du solide est environ deux fois inférieure à celle du liquide. La puissance Joule, qui est injectée par la surface latérale de la charge et qui compense les pertes thermiques, est d'autant plus faible pour le solide. Ceci explique le changement de pente au refroidissement à partir du moment où la charge est solide.

Les points d'inflexion (a et b) observés au chauffage et au refroidissement dans le cas du fer peuvent être reliés à la transformation $\gamma \rightarrow \delta$ du fer.

Compte tenu des remarques précédentes, seules les courbes de refroidissement seront exploitées par la suite. Afin d'étudier le phénomène de surfusion, des enregistrements de température ont été

réalisés en faisant varier uniquement les vitesses de refroidissement par le biais de la diminution de la puissance injectée à des vitesses différentes. Plusieurs calibres de vitesse sont testés pour chaque échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité des phénomènes. Six calibres sont disponibles notés v1 à v6.

Des enregistrements vidéo réalisés parallèlement permettent de corréler les phénomènes observés sur les courbes à des observations qui concernent le changement de dynamique et de contraste du milieu observé. Ces observations sont schématisées sur la figure 3.4 dans le cas de l'expérience v2 sur du nickel et reportées sur l'enregistrement de température correspondant.

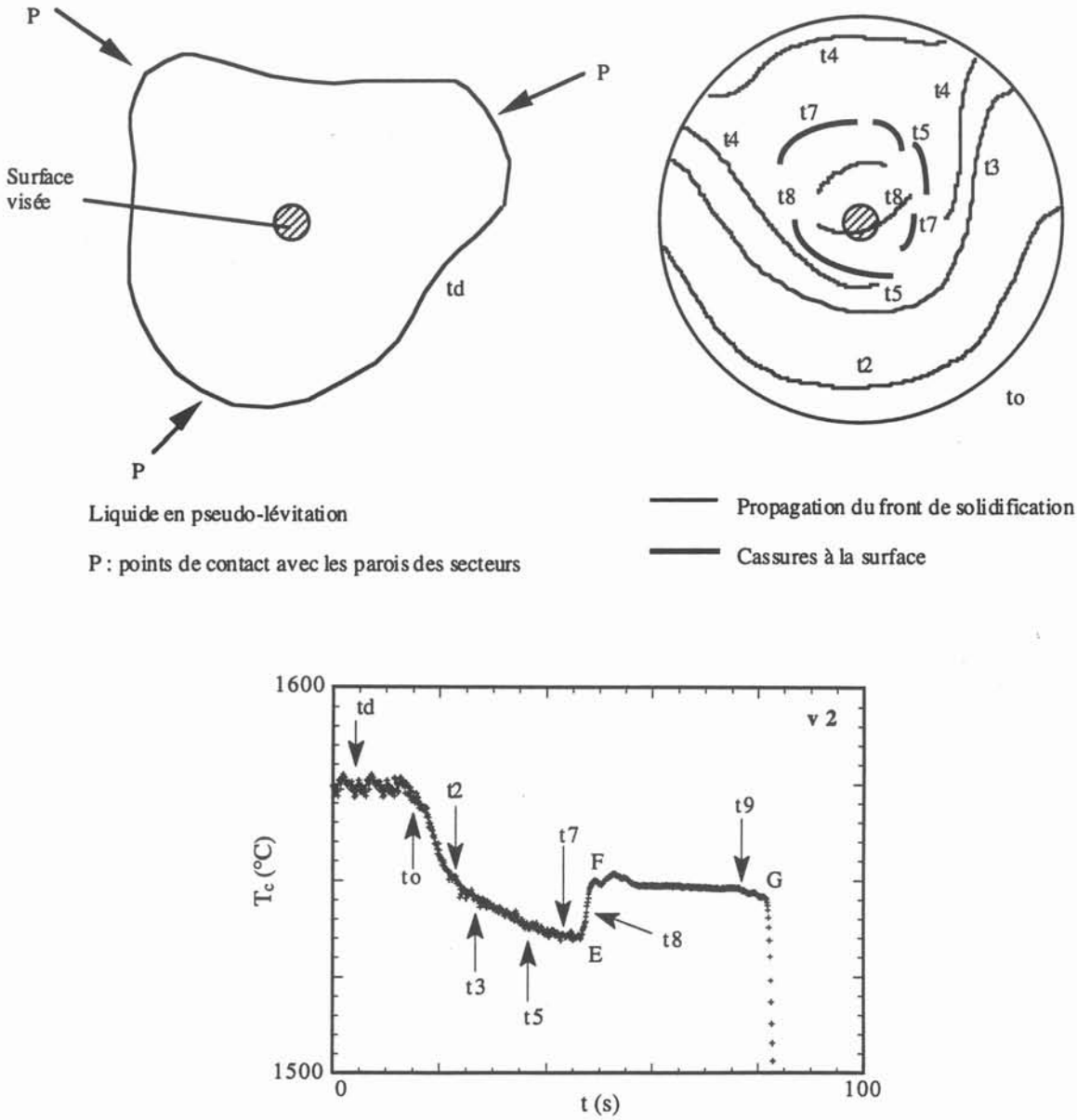


Figure 3.4 : Schéma de l'évolution de la surface supérieure de la charge au cours du refroidissement réalisé à partir d'observations en vidéo au cours de l'expérience v2 sur du nickel et enregistrement de température correspondant.

En t_0, le contour extérieur de la charge perd sa forme en "pétales" pour devenir parfaitement sphérique. A partir de t_1, le liquide ne palpite plus. Puis de t_2 à t_9, un front orangé se propage, depuis le bord de l'échantillon, front qui en t_8 atteint le centre de l'échantillon. Dans les zones centrales de l'échantillon, des cassures brillantes jaune clair apparaissent à la surface de l'échantillon de manière consécutive à la propagation du front et traduisent la formation d'une retassure. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de refroidissements lents. Le temps mis par le front pour balayer la surface visée par le pyromètre est d'environ 10 s dans le cas de l'expérience v2 sur le nickel. Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle la remontée en température correspond au passage du front de solidification devant le champ de visée du pyromètre.

Les courbes obtenues dans le cas du nickel sont présentées sur la figure 3.5. Les enregistrements sont effectués les uns à la suite des autres, sans démontage de l'installation. Seule l'étape de refroidissement figure sur les graphes. La remontée en température est très nette et beaucoup plus marquée dans le cas de refroidissements rapides. Pour un accident thermique donné, la valeur au maximum de la remontée en température est relevée pour chacune des vitesses de refroidissement. La température de transformation correspondante, que nous associons à la température de fusion, est extrapolée à vitesse nulle par une régression linéaire. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Comparaison des températures de transformation mesurées et données dans la littérature pour fer, nickel et titane.

	Température thermodynamique (°C)		**Emissivité** (extrapolation de données littérature)	$\varepsilon\lambda 1$	$\varepsilon\lambda 2$	**Température mesurée (°C)**	**Température corrigée (°C)**
Fer	$Fe_l \rightarrow Fe_\delta$	1538	liquide	(0,331)	(0,322)	1584	1520
	$Fe_\delta \rightarrow Fe_\gamma$	1394	solide	0,331	0,322	1444	1389
	$Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$	912					
Nickel	$Ni_l \rightarrow Ni_s$	1455	liquide	0,334	0,315	1556	1437
			solide	0,281	0,266		
Titane	$Ti_l \rightarrow Ti_s$	1670	-			1749	-
	$Ti_\alpha \rightarrow Ti_\beta$	882					

Il n'est pas possible de déterminer des valeurs précises pour l'émissivité étant donné la dispersion des données de la littérature due à la sensibilité des valeurs aux conditions de mesures ; cependant, pour le nickel, un ordre de grandeur raisonnable peut être donné à partir des valeurs d'émissivité à l'état solide et à l'état liquide dans des domaines spectraux proches de ceux du pyromètre [Krishnan,1990] [Touloukian,1970]. Ces données sont extrapolées pour déterminer l'émissivité pour les deux longueurs d'onde utilisées. Nous obtenons des valeurs de 0,281 et 0,266 à l'état solide (solide incandescent) et de 0,334 et 0,315 à l'état liquide, pour les longueurs d'onde de 0,95 µm et 1,05 µm respectivement.

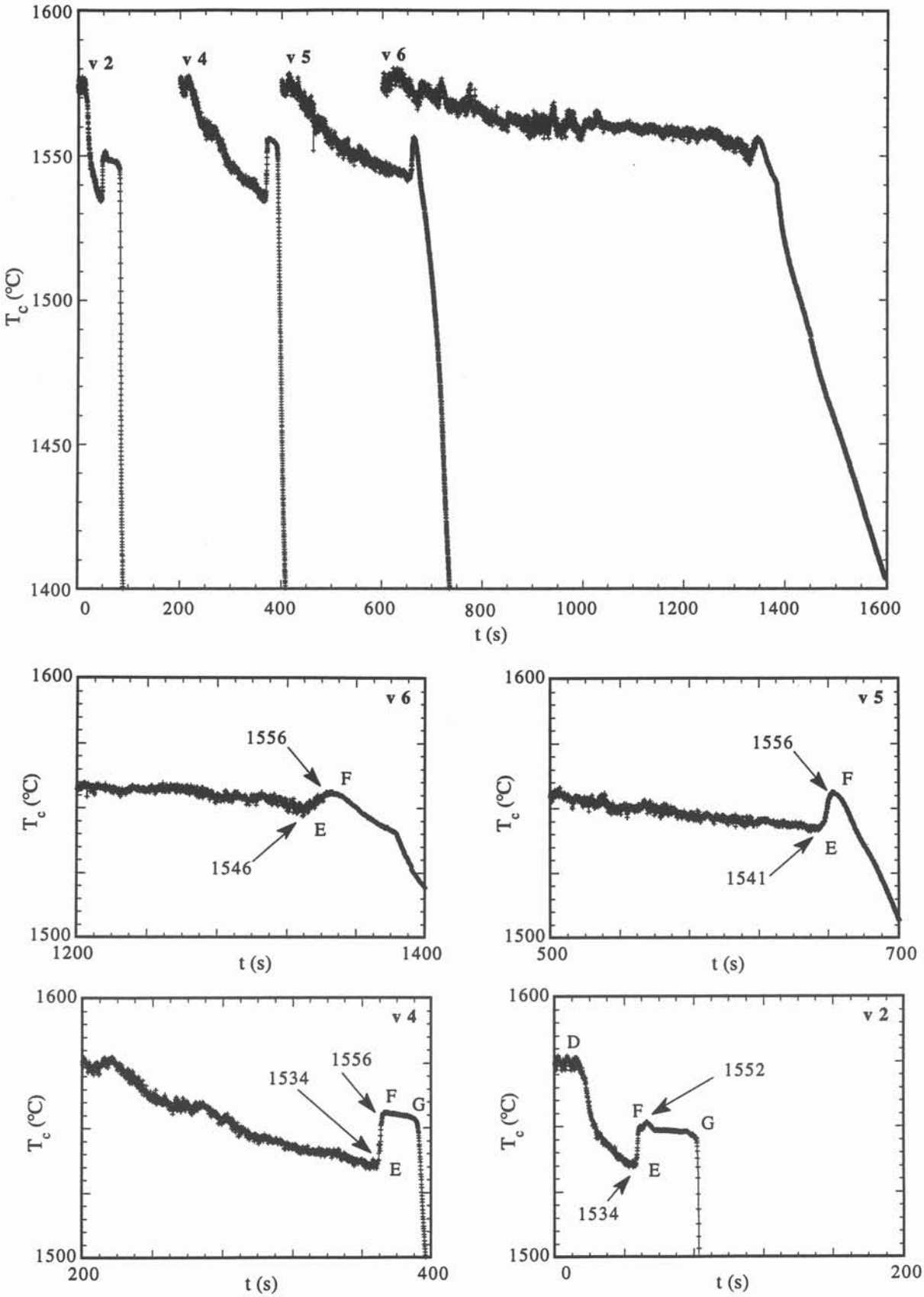


Figure 3.5 : Courbes d'analyse pyrométrique bichromatique au refroidissement de nickel pur. Température de couleur T_C. v2 = 5 v4 = 10 v5 = 50 v6.

Les rapports des émissivités aux deux longueurs d'onde $\varepsilon_{\lambda 2}/\varepsilon_{\lambda 1}$ sont inférieurs à l'unité : les températures de couleur mesurées sont des températures par excès. En ce qui concerne le saut en température d'une quinzaine de degrés observé à la fusion, l'écart entre les rapports d'émissivité peut être évoqué pour justifier d'une différence d'environ 10°C entre les températures de couleur, la température vraie étant la même.

L'amplitude de la remontée en température (EF) varie de 10°C à 20°C en fonction des vitesses de refroidissement. Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses pour l'expliquer :
- Pour les raisons évoquées précédemment, un effet dû à un changement d'émissivité est exclu, car si tel était le cas, l'effet induit alors serait au contraire une chute de température.
- La surfusion de croissance correspond à un dégagement de chaleur latente qui s'écoule vers le liquide. Cependant, dans notre cas, les vitesses de solidification sont de l'ordre de 1000 µm/s. La contribution de ce phénomène est donc extrêmement faible.
- Un phénomène de trempe inverse mentionné de façon classique par les fondeurs peut être évoqué. Un raisonnement thermique macroscopique montre que la chaleur latente est proportionnelle à l'aire de l'interface et à la vitesse de solidification. Cette chaleur dégagée réchauffe le liquide. La variation de température est proportionnelle au rapport surface/volume, rapport en 1/r où r est le rayon en supposant une géométrie sphérique. Dans les derniers instants de la solidification, il se produit un effet d'amplification.

Cependant, ces écarts ne sont pas forcément représentatifs en totalité du phénomène de surfusion. En effet, la surface visée par le pyromètre est relativement importante, le champ de visée se remplit progressivement de solide et la réponse du pyromètre inclut un changement d'émissivité. Dans ce cas, le rapport d'émissivité à prendre en compte au pied du pic est alors supérieur à celui du liquide, voire égale à celui du solide. Par rapport aux écarts observés, les écarts en température réelle peuvent ainsi être réduits jusqu'à 7°C.

En l'absence de données plus précises, l'application de la relation reliant la température vraie à la température de couleur (Relation 28 de l'annexe 2) permet cependant de rendre compte de la correction à apporter à la température de couleur mesurée afin d'estimer la température vraie. Nous considérons que sur le pseudo-plateau (Point M) la surface visée par le pyromètre est solide. Si la surface visée était liquide, la température vraie ne serait surestimée que de 8°C. Notons que lorsque la cible est hétérogène, le pyromètre indique la température du point le plus chaud, qui est celui qui rayonne le plus. La différence obtenue par rapport à la température de fusion du nickel (1455°C) n'est alors que de 18°C.

Pour le fer, les résultats rassemblés par Touloukian *et al.* [Touloukian,1970] permettent d'extrapoler aux deux longueurs d'onde de travail les émissivités à l'état solide jusqu'à 1480°C. Les valeurs d'émissivité obtenues sont de 0,331 pour 0,95 µm et 0,322 pour 1,05 µm. En appliquant cette correction à l'accident thermique apparu à l'état solide, nous obtenons une valeur

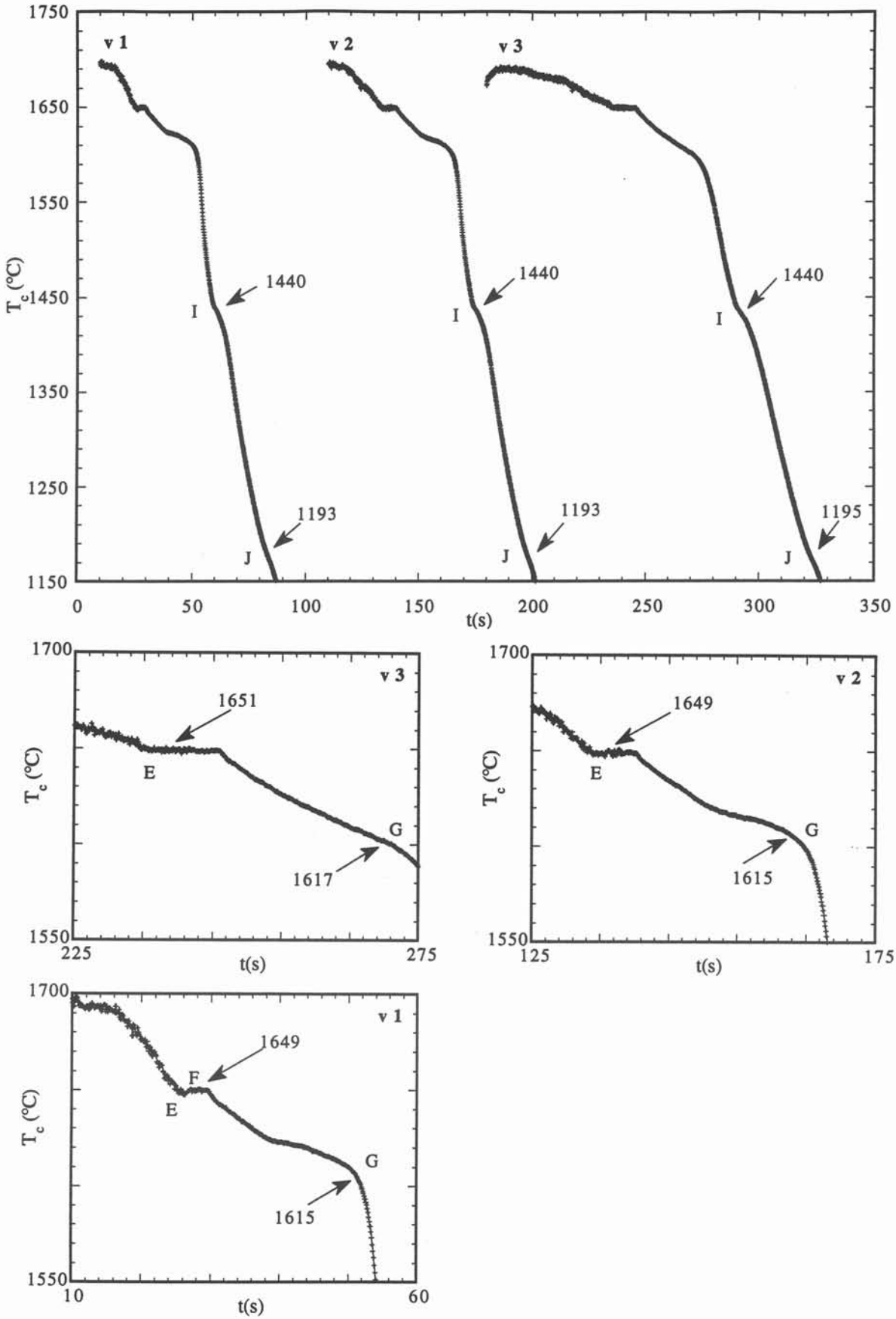


Figure 3.6 : Courbes d'analyse pyrométrique bichromatique au refroidissement d'un alliage Ti-41,6 at.% Al. Température de couleur T_C. v1 = 2 v2 = 5 v3.

de température de 1389°C, valeur proche de celle de la température de transformation $\gamma \rightarrow \delta$ à 1394°C. En supposant que le rapport d'émissivité reste constant jusqu'à la fusion, nous estimons la température au niveau du pallier à 1520°C. Ceci conforte l'hypothèse d'assimiler le maximum de température au niveau du plateau à la température de fusion.

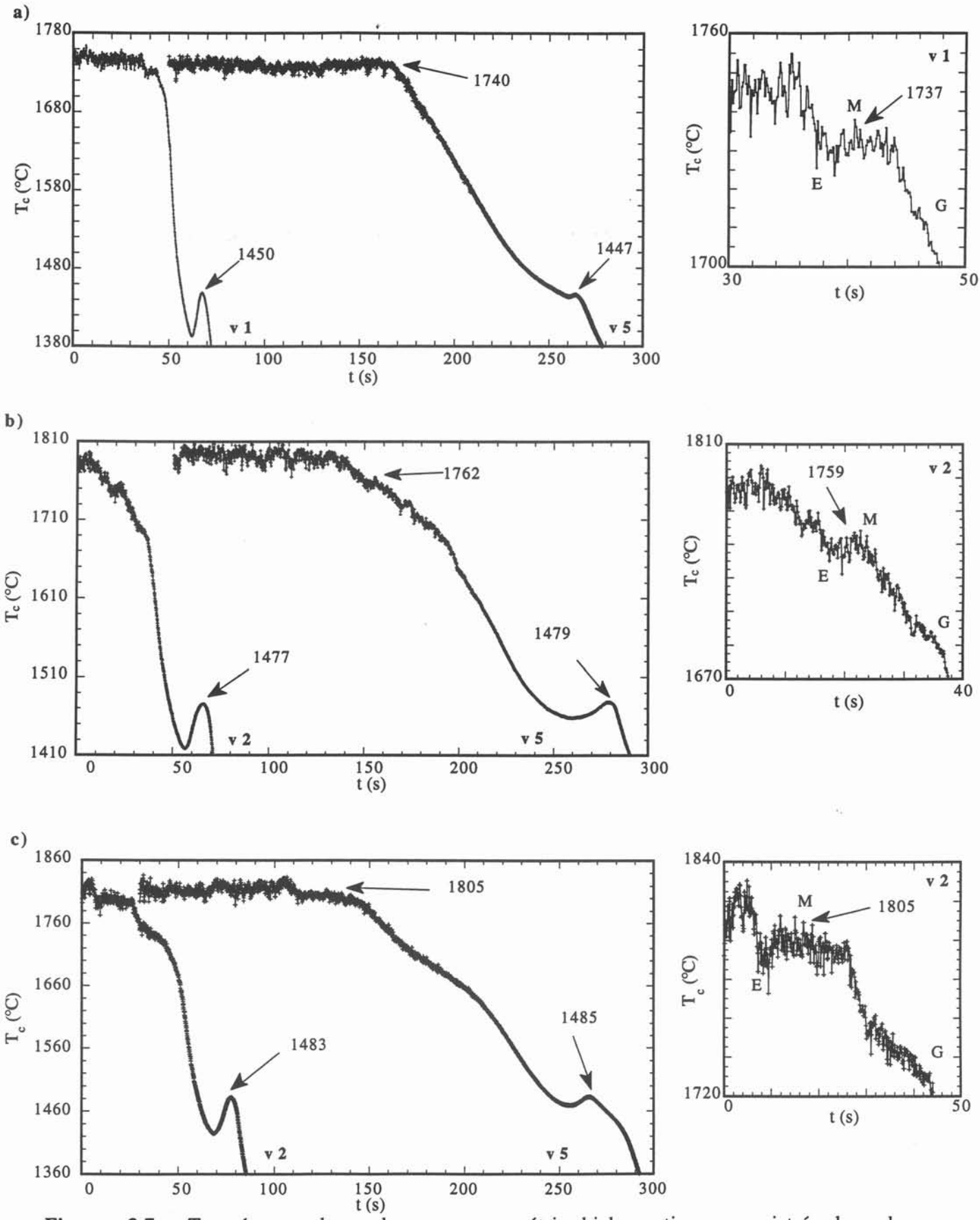
3.2.2- Extension de la méthode aux alliages

La procédure décrite dans le paragraphe précédent a été appliquée à un alliage binaire Ti-Al (41,6 at.% en Al) et aux alliages à base niobium dont l'élaboration est décrite dans le chapitre 1. Une analyse en composition sur les alliages donne une incertitude d'environ 1 at.% sur la composition. La teneur en oxygène est de l'ordre de 500 ppm.
Pour chaque échantillon, les enregistrements sont effectués pour plusieurs vitesses de refroidissement. L'amplitude de la remontée en température dépend du régime de refroidissement mais reste moins prononcée dans le cas des alliages que dans le cas des corps purs. Ceci peut s'expliquer par un gradient thermique moins important dans le métal liquide. Cette étape n'est pas suivie par un pseudo-plateau ; dans le cas des alliages intervient le concept d'intervalle de solidification. Ceci se traduit par une partie à pente négative (FG) entre $T_{liquidus}$ et $T_{solidus}$.

L'intérêt de la répétition des expériences à plusieurs vitesses de refroidissement est d'une part de s'assurer de la reproductibilité et d'autre part de mieux localiser les accidents thermiques par comparaison des phénomènes apparus sur les différentes courbes. Le début de la solidification se manifeste par un changement de la pente des courbes de refroidissement que nous associons à la température de liquidus des alliages. Les températures relevées sur les différents enregistrements sont extrapolées à vitesse nulle par une régression linéaire.

Dans le cas de l'alliage binaire, les courbes de la figure 3.6 présentent quatre accidents thermiques. Les deux premiers (E) et (G) traduisent le début et la fin de solidification de l'alliage, les deux autres (I) et (J) sont susceptibles d'être reliés à des transformations cristallines $\beta \rightarrow \beta+\alpha$ et $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$ selon le diagramme de phase Ti-Al. Les différentes valeurs obtenues dans cette partie sont discutées dans le paragraphe 3.4 et comparées (Figure 3.18) au diagramme de phase calculé par Kattner *et al.* [Kattner,1992a].

Pour les alliages à base niobium, quelques exemples d'enregistrements typiques sont donnés par les figures 3.7 et 3.8. Le tableau 3.7 récapitule les températures relevées au sommet de chaque remontée en température marquant la surfusion et assimilées aux températures de liquidus et des températures correspondant à des transformations en phase solide. Ce sont des températures de couleur issues directement des expériences et sans correction, les valeurs d'émissivité aux deux longueurs d'onde considérées n'étant pas connues. Ces résultats sont placés sur la figure 3.19



Figures 3.7 : Température de couleur par pyrométrie bichromatique enregistrée lors du refroidissement d'alliages à base de niobium : **a**) Alliage 6, **b**) Alliage 44, **c**) Alliage 88. v1 = 2 v2 = 20 v5. Effet de la vitesse de refroidissement.

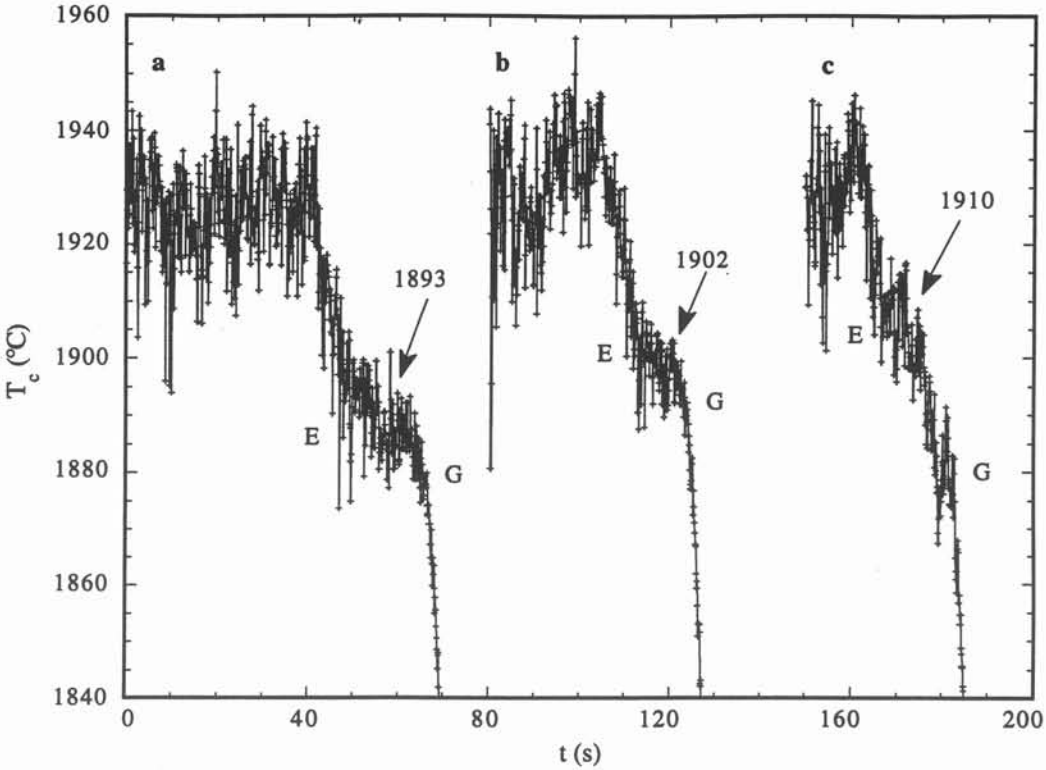


Figure 3.8a : Température de couleur par pyrométrie bichromatique enregistrée lors du refroidissement d'alliages à base de niobium : **a)** Alliage 9, **b)** Alliage 41, **c)** Alliage 81 (calibre v1). Effet de l'addition de molybdène.

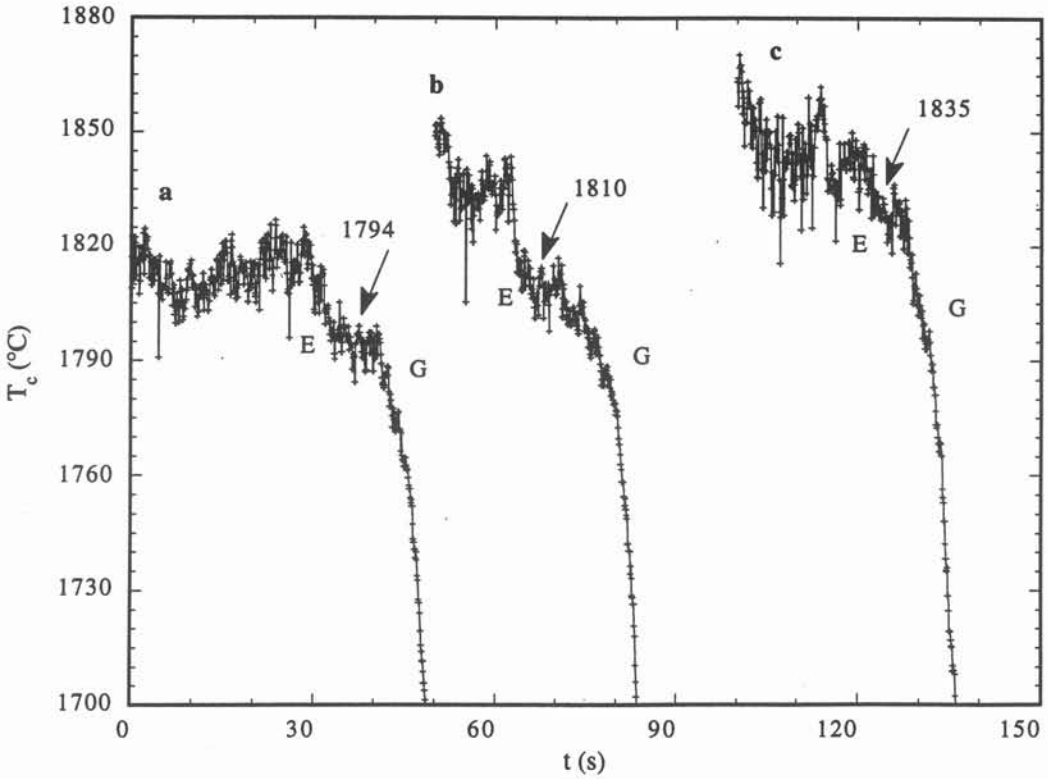


Figure 3.8b : Température de couleur par pyrométrie bichromatique enregistrée lors du refroidissement d'alliages à base de niobium : **a)** Alliage 10, **b)** Alliage 416, **c)** Alliage 810 (calibre v1). Effet de l'addition de molybdène.

dans le diagramme de phase ternaire proposé par Kattner *et al.* [Kattner,1992b] et commentés dans le paragraphe 3.4.

Pour les courbes 3.7a à 3.7c, la comparaison des enregistrements effectués à vitesse de refroidissement lente (v5) et rapide (v1) permet de mieux localiser l'accident thermique en phase liquide. Sur les courbes, les points E et G marquent respectivement le début et la fin de la solidification de l'alliage. Les accidents qui apparaissent en phase solide sont très nets , cependant nous ne disposons que de peu d'informations thermodynamiques pour pouvoir les relier à des transformations cristallines. Les courbes 3.8a et 3.8b présentent chacune trois enregistrements réalisés dans les mêmes conditions de refroidissement sur des échantillons à base niobium (9 et 10) enrichis de 4 at.% de molybdène (41 et 416) et de 8 at.% de molybdène (81 et 810). Pour un même échantillon, l'ajout de molybdène augmente de façon sensible les températures de liquidus (températures de couleur). Cette tendance est générale sur l'ensemble des échantillons observés.

3.2.3- Limitations de la pyrométrie bichromatique

La technique expérimentale utilisée permet de corréler les accidents thermiques qui apparaissent sur les enregistrements de température mesurée au pyromètre bichromatique et les transformations de phase. Cependant, l'incertitude principale provient de la correction d'émissivité $\ln(\varepsilon_1/\varepsilon_2)$. La méthode est valable si l'émissivité reste la même pour les deux longueurs d'onde utilisées, ce qui n'est pas le cas en général. Dans le cas du fer et du nickel, quelques données de la littérature -peu abondante en ce qui concerne les températures élevées- permettent d'approcher le facteur de correction à appliquer à la mesure de température de couleur pour avoir la température réelle. Dans ces deux cas, la température de couleur est une température par excès. L'écart avec la température vraie atteint plus de 100°C dans le cas du nickel et du titane et presque 50°C dans le cas du fer. Dans le cas des alliages, il n'est pas possible d'évaluer la correction à apporter. En effet, l'émissivité ne varie pas de façon linéaire avec la composition et ne peut donc être déduite de données sur les corps purs. En pyrométrie bichromatique, il est donc difficile de séparer la part de l'émissivité des autres phénomènes physiques .

3.3- Apport de la pyrométrie monochromatique à courte longueur d'onde

Compte tenu de la méconnaissance de la variation de l'émissivité avec la composition, la longueur d'onde et la température, l'écart entre température de couleur et température thermodynamique n'est pas connu. Une méthode réduisant au minimum l'influence de l'émissivité sur la détermination de la température devrait permettre d'affiner la mesure de température par pyrométrie optique. Dans les conditions du procédé de fusion en creuset froid, nous avons mis en oeuvre, avec la collaboration de l'équipe du Prof. P. Hervé, une méthode [Hervé,1992] qui combine une

mesure de la température réelle de l'échantillon et un repérage du changement de phase par mesure de l'émissivité.

3.3.1- Montage expérimental

Le principe est exposé dans l'annexe 2. Il met en oeuvre une mesure dans l'ultraviolet (0,36 µm) à l'aide d'un photomultiplicateur et une mesure dans l'infrarouge à l'aide d'un détecteur InSb (5,15 µm). Le banc de mesure optique est placé au-dessus de l'installation de fusion en creuset froid. Un miroir renvoie le rayonnement émis par le matériau à étudier vers une lentille qui focalise le rayonnement émis sur la surface des détecteurs (figure 3.9). Le partage du rayonnement entre le photomultiplicateur et le détecteur InSb s'effectue par une lame séparatrice. Un filtre interférentiel placé devant chacun des deux détecteurs sélectionne les longueurs d'onde de travail. La visée s'effectue à travers un hublot de fluorure de calcium CaF_2 qui possède un facteur de transmission de 92 à 95 % entre 0,3 µm et 7 µm. La surface de l'échantillon visée est de 1 mm^2. Un hublot de saphir a aussi été testé mais son facteur de transmission n'est que de 80 % dans l'ultraviolet.

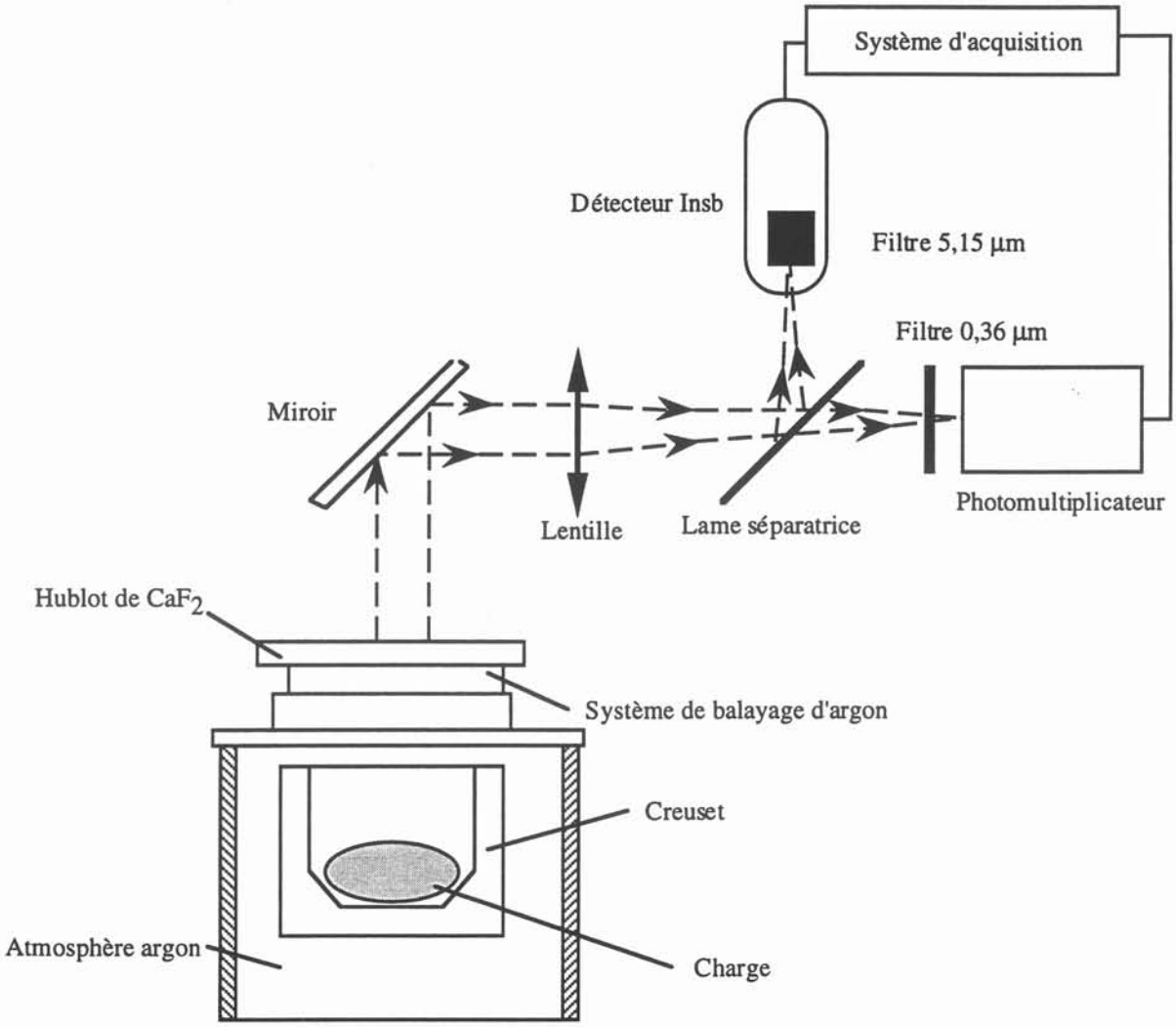


Figure 3.9 : Schéma de principe de la mesure UV+IR appliquée au creuset froid inductif

3.3.2- Etalonnage des détecteurs

Le détecteur InSb convertit le flux en une différence de potentiel directement mesurable. L'utilisation d'une détection synchrone reliée au détecteur permet d'améliorer la qualité du signal. Le photomultiplicateur est associé à un compteur de photons. L'étalonnage permet de relier l'émission de rayonnement d'un corps noir dont on connaît la température thermodynamique à la réponse des pyromètres. Des visées du corps noir sont réalisées avec le banc optique à plusieurs températures à travers un chemin optique identique à celui utilisé dans les expériences avec le creuset froid. Pour chaque température, les réponses des pyromètres sont notées. Le tableau 3.2 donne un exemple d'étalonnage réalisé à l'aide d'un corps noir.

La relation 3.2, détaillée dans l'annexe 2, relie la réponse S_p des pyromètres à la température de corps noir T. Pour le corps noir utilisé, ε_{cn} est égale à 0,98. A partir des valeurs figurant dans le tableau 3.2, la longueur d'onde effective λ_{ep} et la constante d'appareillage K_p est déterminée pour chaque détecteur.

$$S_p = K_p \varepsilon_{cn} \frac{C_1 \lambda_{ep}^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_{ep} T}\right) - 1} \tag{3.2}$$

Dans le cas du photomultiplicateur (λ = 0,36 µm), la loi de Planck peut être approchée par la relation de Wien (Relation 3.3). La courbe $\ln(S_{uv})$ en fonction de 1/T est une droite de pente $-C_2/\lambda_{euv}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K\varepsilon_{cn}C_1\lambda^{-5})$.

$$S_{uv} = K_{uv}\, \varepsilon_{cn}\, C_1\, \lambda_{euv}^{-5}\, \exp\left(\frac{-C_2}{\lambda_{euv}\, T}\right) \tag{3.3}$$

Tableau 3.2 : Résultats d'un étalonnage à l'aide du corps noir.

Température (K)	1663	1754	1821
Réponse du photomultiplicateur (Nombre de photons en 10 ms)	21450	74840	174090
Réponse du détecteur InSb (Signal en V)	5,37	6	6,54

Nous pouvons ainsi tracer les courbes d'étalonnages pour les deux détecteurs (Figures 3.10 et 3.11). Ces courbes peuvent être extrapolées à haute température compte tenu des relations théoriques.

Pour le photomultiplicateur la longueur d'onde effective λ_{euv} est déterminée à 0,3584 µm et la constante d'appareillage K_{uv} à $3{,}306.10^{-2}$ $m^3.sr.W^{-1}.s^{-1}$. Pour le détecteur InSb nous obtenons

une valeur de 4,9477 µm pour la longueur d'onde effective λ_{eir} et de $6{,}475.10^{-10}$ $m^3.sr.C^{-1}.s$ pour la constante d'appareillage K_{ir}.

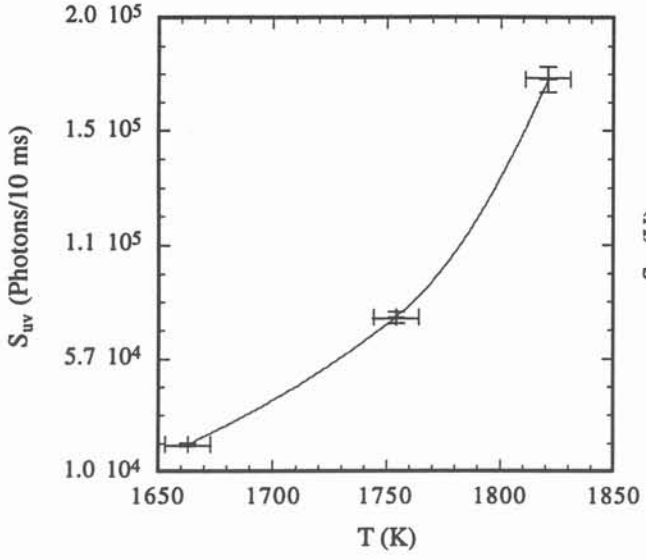


Figure 3.10 : Etalonnage du photomultiplicateur devant le corps noir.

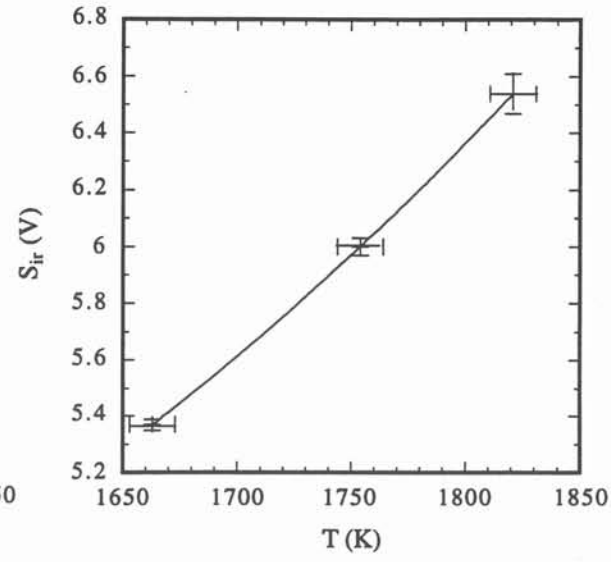


Figure 3.11 : Etalonnage du détecteur InSb devant le corps noir.

Dans le cas d'un corps réel d'émissivité ε_λ observé à travers une fenêtre de transmittivité τ, la réponse des détecteurs Sp est égale à celle du corps noir à la température T réelle (Relation 3.4).

$$S_p = K_p\, \varepsilon_{\lambda ep}\, \tau\, \frac{C_1\, \lambda_{ep}^{-5}}{\exp\left(\dfrac{C_2}{\lambda_{ep}\, T}\right) - 1} \qquad (3.4)$$

La courbe de température en fonction du temps s'exprime par inversion de la loi de Planck par la relation 3.5 où S_{uv} est la courbe de réponse du photomultiplicateur.

$$T = \frac{C_2}{\lambda_{euv}} \left[\ln\left(1 + \frac{\varepsilon_{\lambda euv}\, K_{uv}\, \tau\, C_1\, \lambda_{euv}^{-5}}{S_{uv}} \right) \right]^{-1} \qquad (3.5)$$

Même si le facteur d'émission est mal connu, la température vraie est obtenue avec une bonne précision. En effet, l'erreur commise sur la détermination de la température s'écrit, dans l'approximation de Wien, en fonction de l'erreur sur la réponse des détecteurs et de l'erreur sur l'émissivité par la relation 3.6.

$$\frac{dS}{S} = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} + \frac{C_2 dT}{\lambda T^2} \tag{3.6}$$

Pour λ égale à 0,36 µm, une erreur de 40 % dans la valeur de l'émissivité entraîne une erreur relative de 1,8 % à 1400°C et de 2,2 % à 1800°C (30°C et 45°C respectivement). Pour les matériaux dont l'émissivité est mal connue, une valeur approchée de 0,5 est satisfaisante. Si la valeur de l'émissivité se situe dans une fourchette de 40 % (0,3 - 0,7), l'erreur commise sur la température réelle n'excédera pas 45°C dans la gamme de température 1400-1800°C.

L'émissivité à la longueur d'onde infrarouge λ_{eir} en fonction du temps (3.7) s'obtient alors à partir de la réponse S_{ir} du détecteur InSb.

$$\varepsilon_{\lambda eir} = \frac{S_{ir}}{K_{ir}\,\tau\,C_1\,\lambda_{eir}^{-5}}\left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_{eir}\,T}\right) - 1\right] \tag{3.7}$$

Par cette formule 3.7, l'erreur commise sur l'émissivité à la longueur d'onde λ_{eir} est évaluée à partir de l'incertitude sur la valeur de la température calculée ci-dessus à 3,5 % soit ±0,03.

3.3.3- Récapitulation des essais

Les échantillons sont différents corps purs et alliages d'une masse de 100 g. Leur forme épouse celle du creuset. Ils sont soumis à la puissance Joule minimale qui permet d'obtenir leur fusion. L'histoire thermique de l'échantillon au refroidissement est enregistrée pour différentes vitesses. Deux séries distinctes d'essais ont été réalisées pour chacune desquelles correspond un étalonnage des détecteurs. Les résultats relatifs à l'ensemble des essais sont regroupés dans le tableau 3.3.

Dans le tableau 3.3 :

* Les compositions correspondant à chaque référence d'alliages sont données dans le chapitre 4.

** v1 = 2 v2 = 10 v4 = 20 v5.

*** Calibrage 1 : λ_{euv} = 0,3584 µm et K_{uv} = 3,306.10^{-2} m^3.sr.W^{-1}.s^{-1}
λ_{ir} = 4,9477 µm et K_{ir} = 6,475.10^{-10} m^3.sr.C^{-1}.s

*** Calibrage 2 : λ_{euv} = 0,3995 µm et K_{uv} = 8,0634.10^{-3} m^3.sr.W^{-1}.s^{-1}
λ_{ir} = 5,3071 µm et K_{ir} = 1,0792.10^{-9} m^3.sr.C^{-1}.s

Tableau 3.3 : Récapitulation des mesures en pyrométrie couplée UV+IR.

Référence de l'essai *		Fréquence d'acquisition (Hz)	Calibre de descente en puissance **	Type de hublot	Données d'étalonnage ***	Observations
Titane pur	Ti1	1000	v1	Saphir	1	
	Ti2	"	v1	CaF_2		
Fer pur	Fe1	100	v2	CaF_2	2	
	Fe2	"	v5			
	Fe3	"	v4			
Nickel pur	Ni1	100	v5	CaF_2	2	
	Ni2	"	v4			
	Ni3	"	v2			
	Ni4	"	v1			
Ti-41,6 at% Al	TA1	100	v5	CaF_2	2	
	TA2	"	v4			
	TA3	"	v2			
	TA4	"	v1			
Ti-61,4 at% Al	TA5	100	v5	CaF_2	2	
	TA6	"	v4			
Alliages	13.1	100	v5	CaF_2	2	Fumées
	13.2	"	v2			
	17.1	"	v5			
	17.2	"	v2			
	17.3	"	v1			
	12.1	"	v5			
	12.2	"	v2			Fumées
	8.1	"	v5			
	8.2	"	v2			
	9.1	"	v5			Saturation du PM
	88.1	"	v5			Fumées
	88.2	"	v2			importantes

3.3.4- Exploitation des essais pour les corps purs

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de nickel, de fer et de titane selon les conditions expérimentales décrites plus haut.

Les réponses des détecteurs enregistrées pour le nickel à différentes vitesse de refroidissement sont présentées sur la figure 3.12. Le détecteur InSb est plus sensible aux conditions de visée (charge mobile) ce qui peut expliquer les perturbations du signal enregistré. Le décrochement abrupt dans la réponse du détecteur InSb correspond à une augmentation du signal sur la courbe enregistrée dans l'ultraviolet. Dans la relation 3.6, à grande longueur d'onde, le terme $d\varepsilon/\varepsilon$ est prépondérant : ce sont les variations d'émissivités qui conditionnent le plus les variations de luminance. A courte longueur d'onde, c'est la sensibilité du signal aux variations de températures qui est dominante. Ainsi, la chute de l'émissivité et l'augmentation de température marquent le passage d'un front liquide / solide dans le champ de visée des détecteurs. Notons que la transition est plus rapide que pour les mesures en pyrométrie bichromatique, la surface visée étant réduite.

Les courbes température vraie et émissivité à 5,15 µm sont déduites de ces mesures brutes à partir des données d'étalonnage. Le passage du liquide au solide est aisément repérable sur les enregistrements à grande longueur d'onde. Ceci nous permet de tenir compte de la variation sensible d'émissivité monochromatique dans l'ultraviolet au changement d'état. Nous faisons donc intervenir deux valeurs de $\varepsilon_{\lambda euv}$ dans la formule 3.5 selon que l'échantillon est à l'état liquide ou à l'état solide. Pour le nickel, en fonction des données de la littérature, [Krishnan,1990] [Touloukian,1970], les valeurs moyennes de 0,75 et 0,7 ont été attribuées à l'émissivité à 0,36 µm pour l'état liquide et l'état solide respectivement. La figure 3.13 montre les courbes température et émissivité à 5,15 µm obtenues à partir des enregistrements précédents. Sur les figures 3.13a et 3.13b l'émissivité à 5,15 µm reste presque constante pendant la durée du pseudo-plateau alors que sur les figures 3.13c et 3.13d on observe une remontée irrégulière de sa valeur. Ceci peut être attribué aux changements de rugosité de l'échantillon lorsqu'il se solidifie. La fin du plateau est marquée par un décrochement sensible sur la courbe de l'émissivité.
La courbe enregistrée dans l'infrarouge permet de repérer avec précision l'accident associé au changement de phase ; il marque le début de la solidification. Sur la courbe enregistrée dans l'ultraviolet, correspond une remontée en température suivie d'un pseudo-plateau sur lequel nous relevons la température de fusion. Pour le nickel, la température de fusion est ainsi estimée à 1446°C pour les deux valeurs précédentes d'émissivité dans l'ultraviolet. En appliquant la formule 3.6 (en estimant une erreur de 40% dans la valeur de l'émissivité et de 10% dans la valeur de la réponse des détecteurs), l'incertitude sur cette mesure est de ± 20°C. La remontée en température attribuée à la surfusion vaut environ 15°C, valeur à rapprocher de celle que nous avons mesurée en pyrométrie bichromatique. Cette valeur sera d'autant plus importante que les émissivités à l'état solide et à l'état liquide seront différentes.

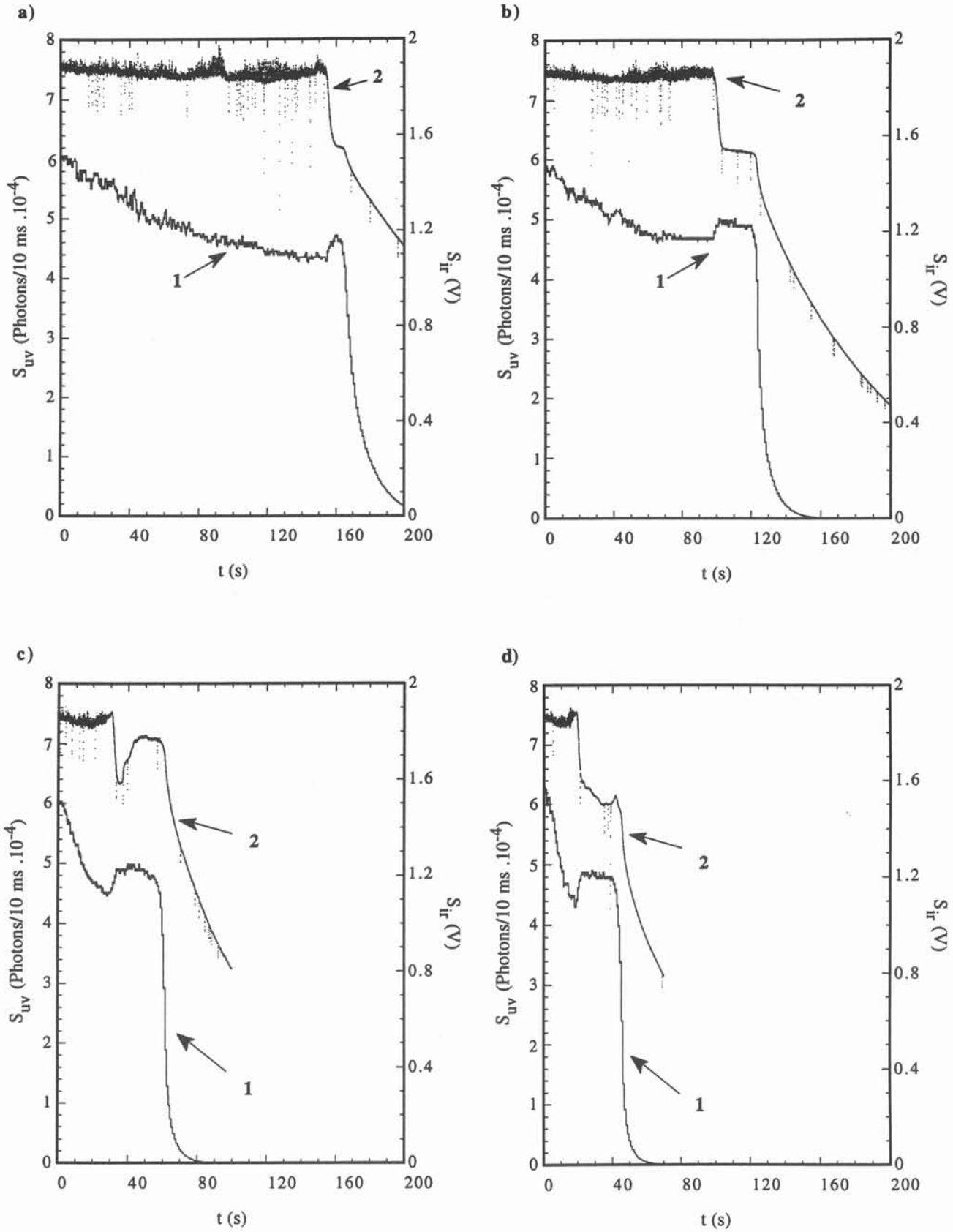


Figure 3.12 : Mesures couplées UV+IR enregistrées au refroidissement sur du nickel **a)** Ni1 **b)** Ni2 **c)** Ni3 **d)** Ni4.

1) Réponse du photomultiplicateur, **2)** Réponse du détecteur InSb.

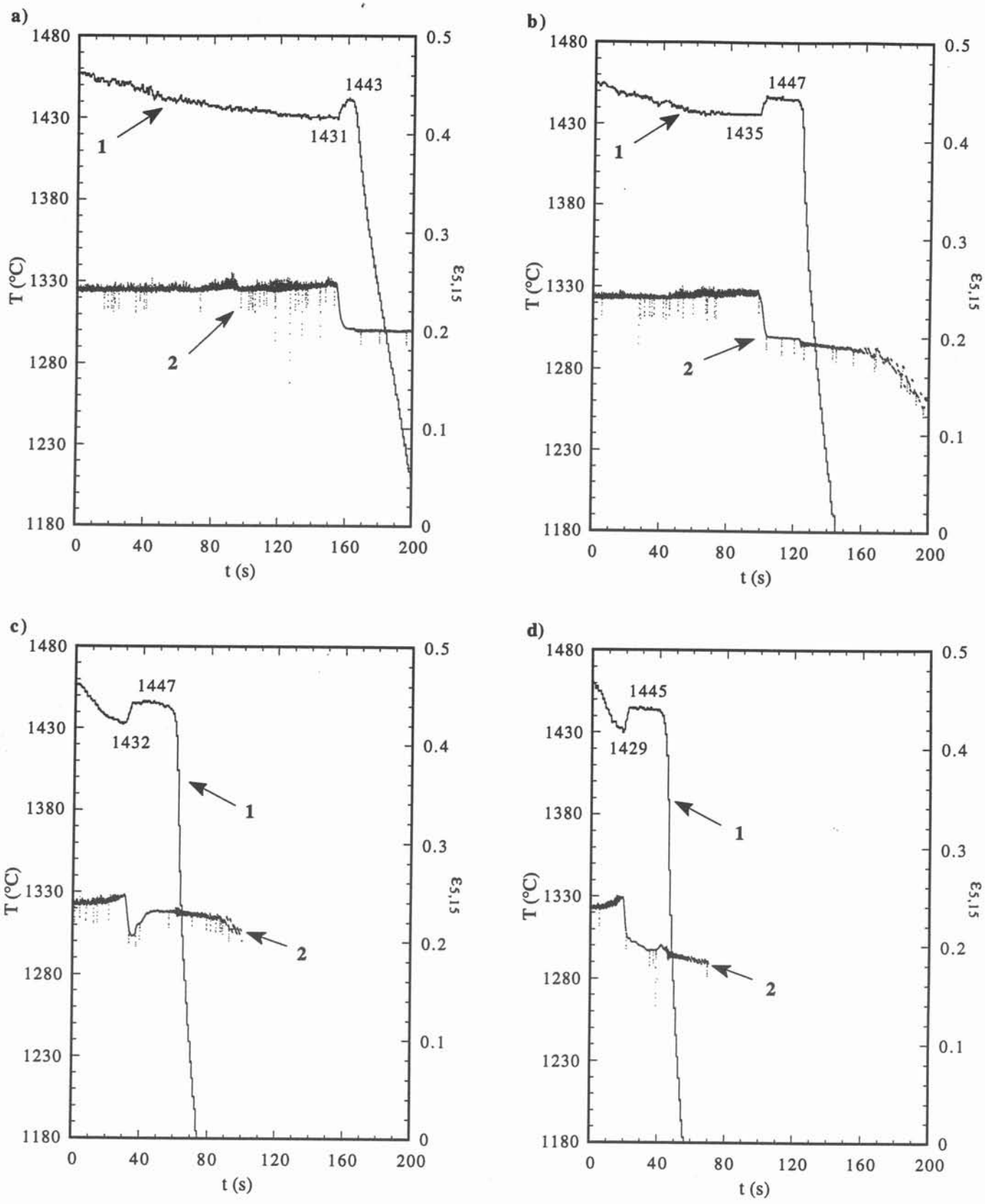


Figure 3.13 : Courbes déduites des enregistrements au refroidissement sur du nickel **a)** Ni1 **b)** Ni2 **c)** Ni3 **d)** Ni4.

1) Température déduite de la réponse du photomultiplicateur (Equation 3.5), **2)** Emissivité à 5,15 µm déduite de la réponse du détecteur InSb (Equation 3.7).

Les résultats obtenus sur les échantillons de fer et de titane sont présentés dans le tableau 3.4. Comme dans le cas du nickel, deux valeurs d'émissivité sont utilisées selon que l'échantillon est à l'état liquide ou à l'état solide. Deux allures de courbes sont présentées sur les figures 3.14 et 3.15.

Tableau 3.4 : Résultats obtenus sur les corps purs.

	Accident thermique Passage liquide-solide			**Accident thermique Etat solide**
Réponse du photomultiplicateur	Ni1 : 47160 Ni2 : 50211 Ni3 : 49113 Ni4 : 48753	Ti2 : 308600	Fe2 : 60000 Fe3 : 51754 Fe1 : 48865	Fe2 : 10374 Fe3 : 9071 Fe1 : 7918
Température estimée (°C)* et intervalle d'erreur **	1446 ± 20°C ($\varepsilon_{\lambda euv}(l) = 0,75$ $\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,7$)	1662 ± 30°C ($\varepsilon_{\lambda euv}(l) = 0,55$ $\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,5$)	1518 ± 25°C ($\varepsilon_{\lambda euv}(l) = 0,4$ $\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,35$)	1376 ± 20°C ($\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,35$)

* Régression linéaire.
** Calcul par la relation 3.6

En première approximation, les relations Rubens-Hagen (relations 17 et 18 de l'annexe 2) peuvent être appliquées pour calculer, dans l'infrarouge, l'émissivité à partir de la résistivité électrique. Les valeurs obtenues pour le nickel, le fer et le titane sont regroupées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Emissivité pour 5,15 µm calculée à partir des relations Rubens-Hagen pour Ni, Fe et Ti (au voisinage de la température de fusion).

	Ni		**Fe**		**Ti**	
	Solide	**Liquide**	**Solide**	**Liquide**	**Solide**	**Liquide**
Résistivité électrique (Ω.m)	$0,58.10^{-6}$	$0,85.10^{-6}$	$1,28.10^{-6}$	$1,37.10^{-6}$	$1,25.10^{-6}$	$1,72.10^{-6}$
Emissivité à 5,15 µm						
Relation 18	0,13	0,16	0,19	0,21	0,19	0,24
[Touloukian,1970]	0,18 (à 1428 K)		0,22 (à 1518 K)		0,42 (à 1023K)	
Ce travail	0,2	0,24	0,29	0,31	0,4	0,47

Le modèle Rubens-Hagen permet de situer par une approche simple les résultats expérimentaux. Cependant la validité de ce modèle est limitée dans la mesure où cette relation repose sur le modèle classique de l'électron libre (Modèle de Drude) : les électrons libres sont considérés comme des particules discernables et le rôle des électrons liés n'est pas pris en compte. Ce modèle donne des valeurs systématiquement plus faibles que les valeurs mesurées. Les valeurs d'émissivité restent difficiles à comparer car elles dépendent fortement des conditions de mesure. Les différences de composition et d'état de surface des échantillons accroissent encore les divergences entre les différentes valeurs. Les conditions de mesures doivent être bien définies pour que les résultats soient significatifs. Il est donc d'autant plus intéressant de réaliser simultanément les mesures de température et d'émissivité.

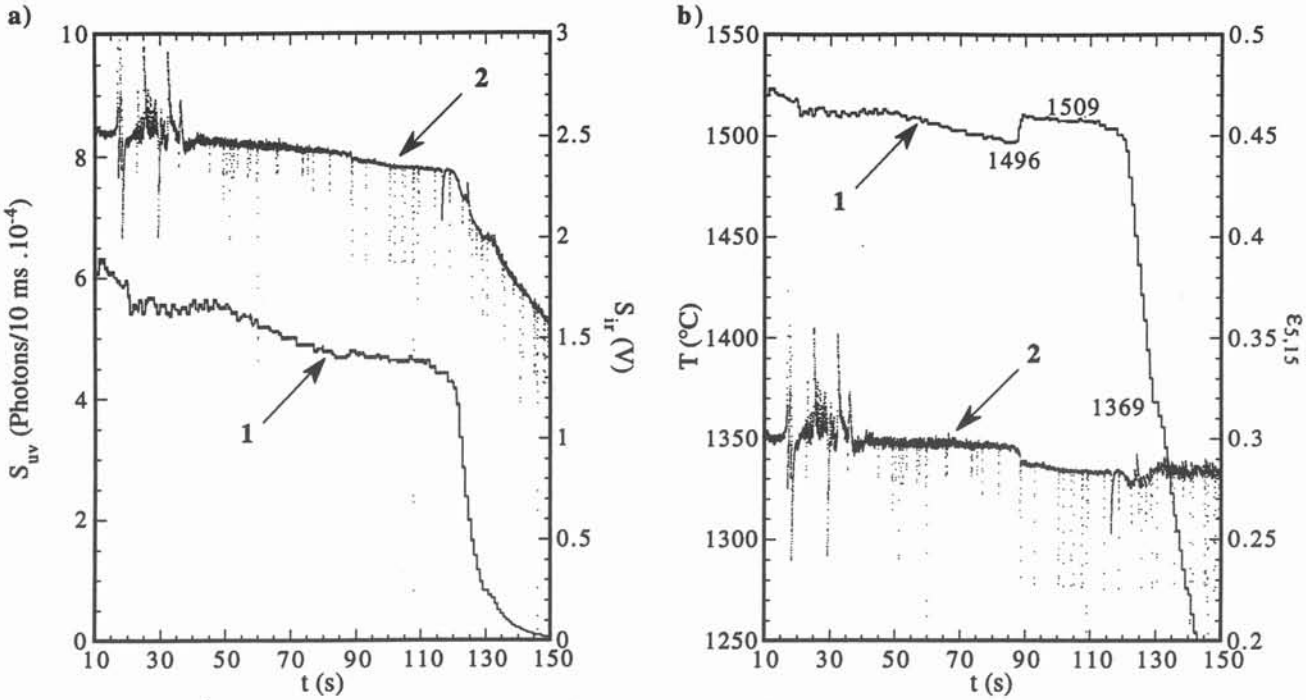


Figure 3.14 : **a)** Mesures couplées UV+IR au refroidissement sur du fer (Fe3) : **1)** Réponse du photomultiplicateur, **2)** Réponse du détecteur InSb. **b)** Courbes déduites des enregistrements au refroidissement sur du fer (Fe3) : **1)** Température déduite de la réponse du photomultiplicateur (Equation 3.5), **2)** Emissivité à 5,15 µm déduite de la réponse du détecteur InSb (Equation 3.7).

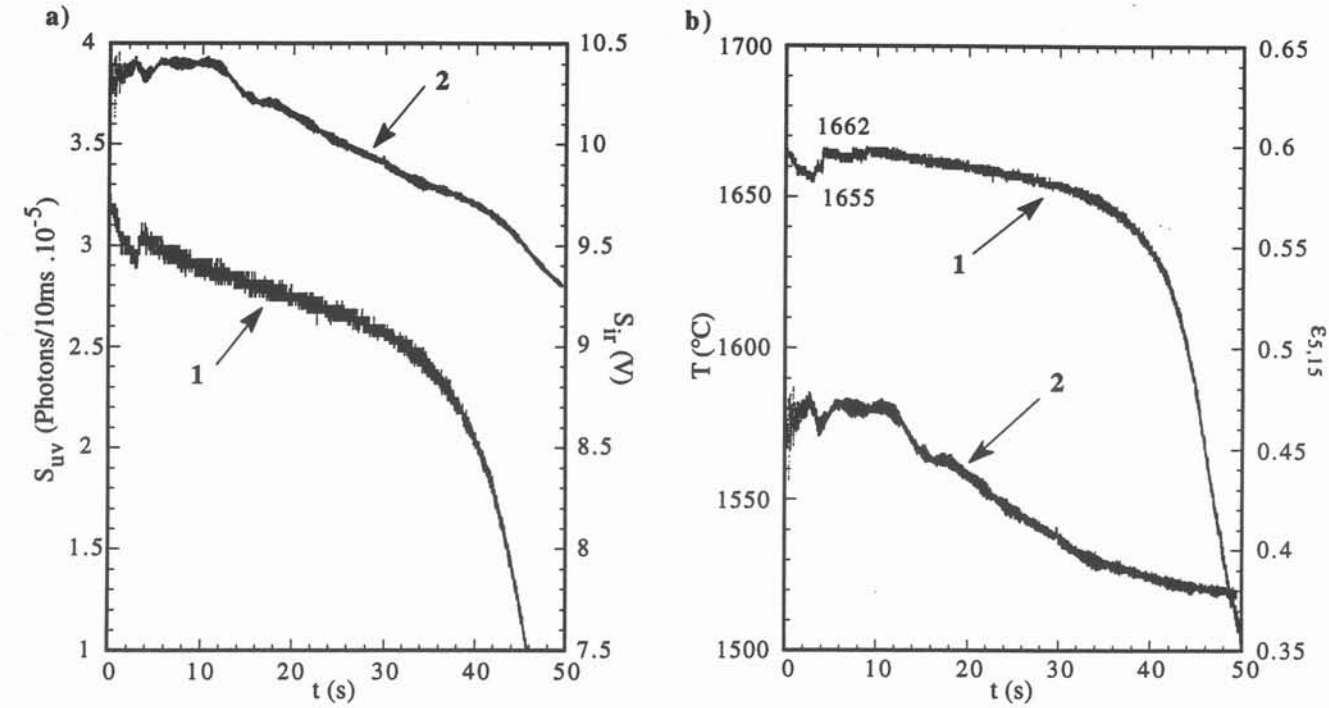


Figure 3.15 : **a)** Mesures couplées UV+IR au refroidissement sur du titane (Ti2) : **1)** Réponse du photomultiplicateur, **2)** Réponse du détecteur InSb. **b)** Courbes déduites des enregistrements au refroidissement sur du titane (Ti2) : **1)** Température déduite de la réponse du photomultiplicateur (Equation 3.5), **2)** Emissivité à 5,15 µm déduite de la réponse du détecteur InSb (Equation 3.7).

3.3.5- Exploitation des essais sur les alliages

Les figures 3.16 à 3.17 montrent les courbes de température et d'émissivité déduites des réponses des détecteurs pour un alliage binaire Ti-Al (41,6 at.% Al) et pour les alliages ternaires 8 et 17. A chaque accident apparu sur la courbe d'émissivité correspond un accident sur la courbe en température. Deux valeurs d'émissivité, une pour l'état solide et une pour l'état liquide, sont utilisées dans la relation 3.5 pour le calcul de la température à partir du signal du photomultiplicateur afin de juger de l'amplitude de la surfusion. Ce sont des valeurs extrapolées à partir des données de la littérature [Anderson,1993] pour les alliages Ti-Al. Pour les alliages ternaires dont l'émissivité n'est pas connue, nous prenons une valeur moyenne de 0,5 pour le liquide et sensiblement plus faible (0,45) pour le solide. La température de fusion ainsi que les températures de transformations cristallines à l'état solide sont ainsi relevées. Les résultats obtenus sur les alliages sont rassemblés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Résultats des mesures par pyrométrie monochromatique sur des alliages binaires Ti-Al et des alliages base niobium.

Alliage	Accident thermique liquide-solide		Accident thermique solide	
	Réponse du photomultiplicateur	Température (°C)	Réponse du photomultiplicateur	Température (°C)
		($\varepsilon_{\lambda euv}(l) = 0,4$ $\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,35$)		($\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,35$)
TA1	132795		11315	
TA2	124397	1594 ± 30	10513	1383 ± 24
TA3	126115		10737	
TA4	118024		9573	
TA5	25407	1448 ± 26		
TA6	25720			
		($\varepsilon_{\lambda euv}(l) = 0,5$ $\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,45$)		($\varepsilon_{\lambda euv}(s) = 0,45$)
13.1	187573	1606 ± 31		
13.2	183837			
17.1	37802		34054	
17.2	37248	1461 ± 26	35074	1451 ± 26
17.3	38609		35929	
12.1	180166	1603 ± 30	2913	1270 ± 21
12.2	174785			
8.1	153088	1585 ± 30		
8.2	176562			
M88.1	178356	(1602)*	25406	1431 ± 25
M88.2	176562		18609	

* Atténuation par les fumées.

Dans le cas de l'alliage 9, les mesures n'ont pas pu être effectuées à cause de la saturation du photomultiplicateur.

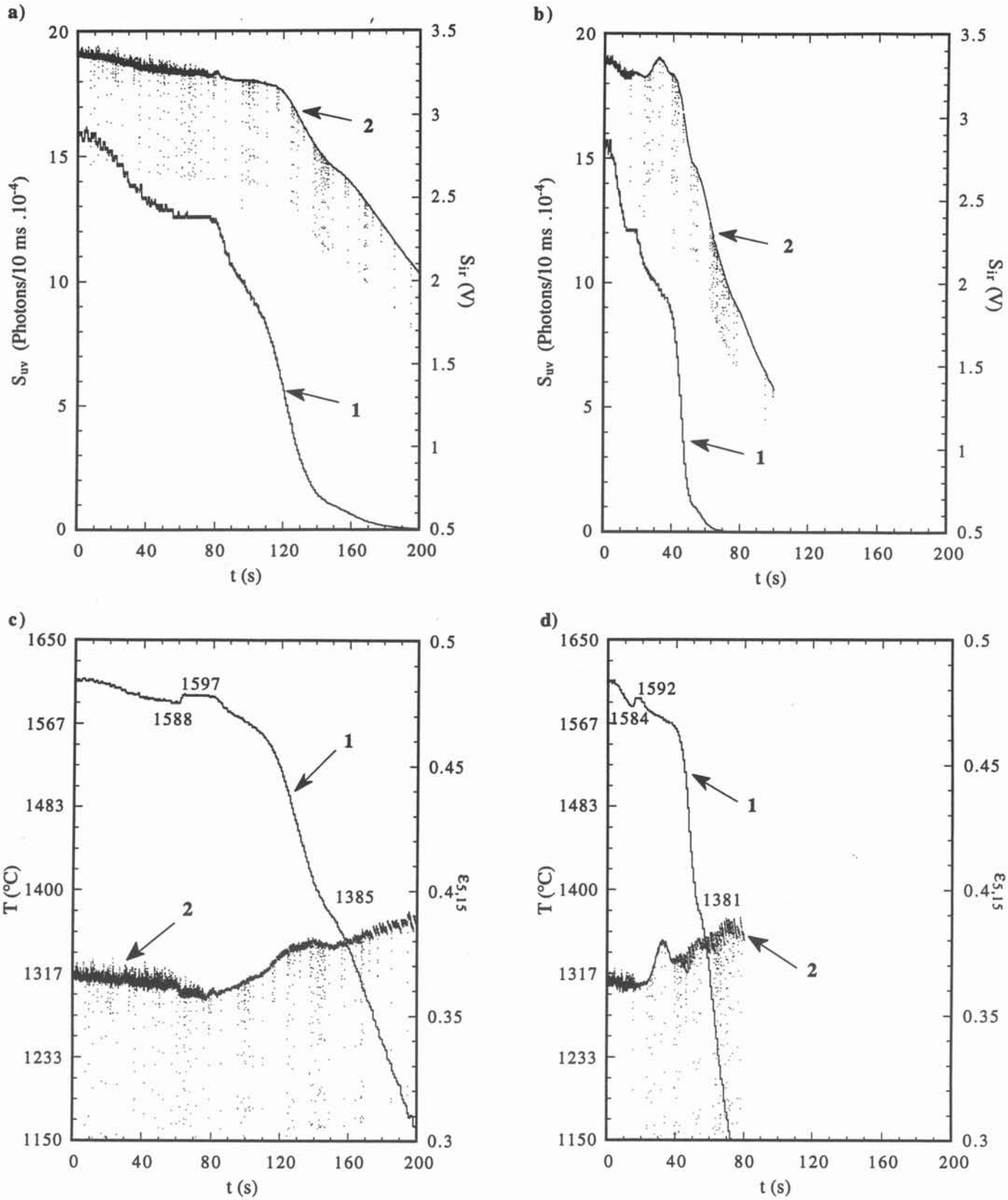


Figure 3.16 : Mesures couplées UV+IR au refroidissement sur l'alliage Ti-41,6 at.% Al : **a)** TA1, **b)** TA3 : **1)** Réponse du photomultiplicateur, **2)** Réponse du détecteur InSb. Courbes déduites des enregistrements au refroidissement sur l'alliage Ti-41,6 at.% Al : **c)** TA1, **d)** TA3 : **1)** Température déduite de la réponse du photomultiplicateur (Equation 3.5), **2)** Emissivité à 5,15 µm déduite de la réponse du détecteur InSb (Equation 3.7).

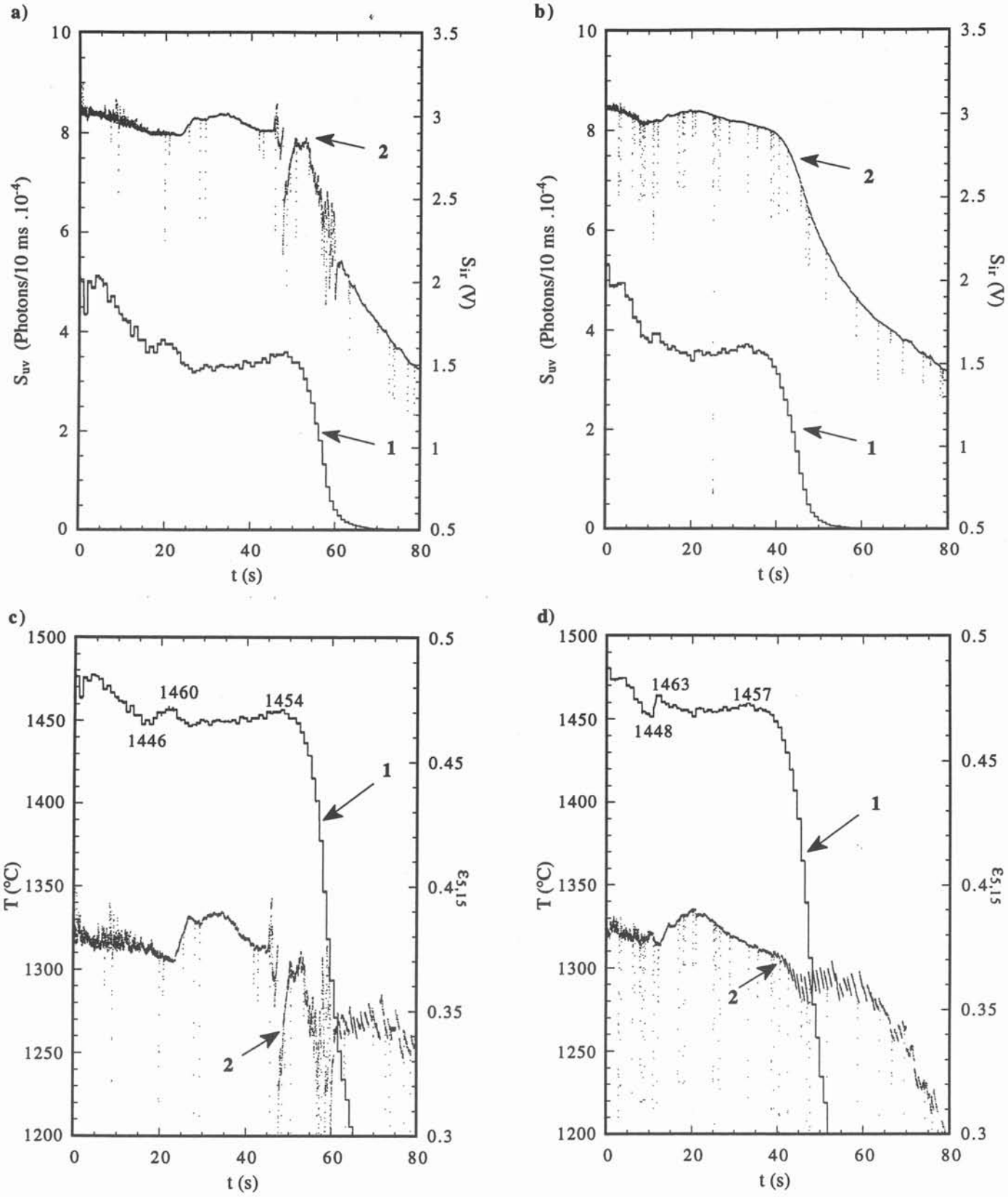


Figure 3.17 : Mesures couplées UV+IR au refroidissement sur l'alliage 17 : **a)** 17.2, **b)** 17.3 : **1)** Réponse du photomultiplicateur, **2)** Réponse du détecteur InSb. Courbes déduites des enregistrements au refroidissement sur l'alliage 17 : **c)** 17.2, **d)** 17.3 : **1)** Température déduite de la réponse du photomultiplicateur (Equation 3.5), **2)** Emissivité à 5,15 µm déduite de la réponse du détecteur InSb (Equation 3.7).

Pour pallier ce problème, une solution consisterait à réduire la surface visée afin de diminuer le nombre de photons arrivant sur le détecteur.

Nous avons porté une attention particulière aux fumées qui se dégagent dans le champ de visée lors de la fusion de certains alliages. Tout dépôt sur le hublot affecte le facteur de transmission : des mesures de transmission montrent que celui-ci diminue de moitié dans l'ultraviolet et passe à 88 % dans l'infrarouge en cas de dépôt. Dans le cas où la vaporisation n'est pas trop importante, les fumées sont chassées du champ de visée par un système de balayage d'argon sous le hublot. En cas de vaporisation importante et notamment pour les nuances contenant du molybdène (M88), malgré le balayage d'argon, le signal reçu par le photomultiplicateur reste perturbé ; le signal reçu commence par augmenter lorsque le refroidissement débute car le dégagement de fumée va en s'atténuant. Dans ce cas, la courbe dans l'infrarouge permet de repérer le changement de phase mais la réponse du photomultiplicateur est faussée. La valeur de température n'est donnée qu'à titre indicatif comme ordre de grandeur.

3.4.- Discussion des résultats et comparaison des méthodes

Quelle que soit la méthode employée, les mesures de température par pyrométrie optique fournissent des valeurs de températures de surface. Or il existe un gradient de température entre le coeur du bain et la surface libre : le champ de température de la charge dans le creuset n'est pas homogène. Une estimation de cet écart a été obtenue par l'application du modèle thermique proposé par Florence Revet [Revet,1993]. Ce modèle repose sur la conservation des flux en écrivant que les pertes thermiques par la surface libre vers l'environnement extérieur sont la somme des pertes par rayonnement et des pertes par convection naturelle dans l'argon dues à la présence de la charge. Le liquide est supposé séparé de la surface par une couche limite calculée dans l'approximation des couches limites turbulentes. Son épaisseur thermique est calculée par l'analogie de Prandtl entre les transports de chaleur et de quantité de mouvement. Le flux à travers la couche limite thermique est égal aux pertes par la surface libre. L'écart de température entre le bain et la surface libre est ainsi estimé à 48°C pour Ti, 18°C pour Ni et 13°C pour Fe. Ces valeurs peuvent être surestimées car le modèle appliqué ne prend pas en compte les pertes thermiques par contact entre le creuset et la charge. Ces valeurs restent difficiles à corréler avec les observations expérimentales car les fluctuations observées par pyrométrie sur le bain entièrement liquide ne traduisent qu'une fraction de cet écart.

Les températures de liquidus et de transformation en phase solide correspondant à différents corps purs, alliages binaires et alliages base niobium sont récapitulées dans le tableau 3.7. Ce tableau inclut les valeurs de températures de couleur mesurées avec le pyromètre bichromatique et les valeurs de températures mesurées avec le pyromètre à courte longueur d'onde.

Tableau 3.7 : Températures des accidents thermiques relevés en pyrométrie bichromatique (T_c) et en pyrométrie couplée UV+IR (T_a).

Alliage	Composition (at.%)	Température de liquidus (°C)		Température des transformations cristallines (°C)		Valeurs calculées (°C) [Kattner,1992b]
		T_c	T_a	T_c	T_a	
A	$Nb_{45}Al_{15}Ti_{40}$	-		-		-
B	$Nb_{60}Al_{25}Ti_{15}$	-		-		-
C	$Nb_{53}Al_{32}Ti_{15}$	-		-		-
2	$Nb_{22,3}Al_{56,2}Ti_{21,5}$	1522				1451
3	$Nb_{30,1}Al_{50,8}Ti_{19,1}$	1497		1415		1407
6	$Nb_{40}Al_{40}Ti_{20}$	1740		1447		1621
7	$Nb_{25}Al_{40}Ti_{35}$	1744		1188		1365
8	$Nb_{20}Al_{40}Ti_{40}$	1745	1585	1212		1370
9	$Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$	1893				1941
10	$Nb_{45}Al_{25}Ti_{30}$	1794				1691
11	$Nb_{40}Al_{20}Ti_{40}$	1840				1657
12	$Nb_{33}Al_{40}Ti_{27}$	1735	1603	1335	1280	1500
13	$Nb_{16,5}Al_{32,5}Ti_{51}$	1726	1606	1295		1425
14	$Nb_{31,2}Al_{29,7}Ti_{39,1}$	1815		1303		1464
15	$Nb_{5}Al_{35}Ti_{60}$	1719				1516
16	$Nb_{11}Al_{44}Ti_{45}$	1635		1480/1297		1436
17	$Nb_{16}Al_{65}Ti_{19}$	1545	1461	1535	1451	1548
18	$Nb_{38,5}Al_{52}Ti_{5,5}$	1637		1442		1575
19	$Nb_{32,3}Al_{59,3}Ti_{8,4}$	1595		1555/1458		1555
20	$Nb_{30,7}Al_{22,9}Ti_{46,4}$	1875				1513
4.1	9 + 4 at.% Mo	1902				
4.2	A + 4 at.% Mo	1945				
4.3	$Nb_{25}Al_{42}Ti_{33}$ + 4 at.% Mo	1730				
4.4	6 + 4 at.% Mo	1762		1479		
4.5	$Nb_{50}Al_{30}Ti_{20}$ + 4 at.% Mo	1775		1455		
4.6	$Nb_{30}Al_{40}Ti_{30}$ + 4 at.% Mo	1780		1262		
4.7	$Nb_{42}Al_{33}Ti_{25}$ + 4 at.% Mo	1808		1426		
4.8	$Nb_{55}Al_{25}Ti_{20}$ + 4 at.% Mo	1795		1270		
4.9	B + 4 at.% Mo	1888		1405		
4.10	$Nb_{35}Al_{40}Ti_{25}$ + 4 at.% Mo	1790		1394		
4.11	$Nb_{45,5}Al_{35,3}Ti_{19,2}$ + 4 at.% Mo	1655		1517		
4.13	$Nb_{45,3}Al_{32,6}Ti_{22,1}$ + 4 at.% Mo	1710		1486		
4.14	$Nb_{30,1}Al_{50,8}Ti_{19,1}$ + 4 at.% Mo	1674		1382		
4.15	C + 4 at.% Mo	1765		1505		
4.16	10 + 4 at.%Mo	1810				
8.1	9 + 8 at.% Mo	1910				
8.2	A + 8 at.% Mo	1955				
8.3	$Nb_{35}Al_{40}Ti_{25}$ + 8 at.% Mo	1730		1360		
8.4	$Nb_{41,6}Al_{35,9}Ti_{22,5}$ + 8 at.% Mo	1656		1430		
8.5	$Nb_{49,2}Al_{30,5}Ti_{20,3}$ + 8 at.% Mo	1778		1368		
8.6	B + 8 at.% Mo	1895		1315		
8.7	C + 8 at.% Mo	1790		1465		
8.8	6 + 8 at.% Mo	1805	(1602)	1485	1431	
8.9	$Nb_{45,5}Al_{34,5}Ti_{20}$ + 8 at.% Mo	1748		1427		
8.10	10 + 8 at.% Mo	1835				
Ni	Ni	1556	1446			
Ti	Ti	1749	1662			
Fe	Fe	1584	1518	1444	1376	
TA1	Ti-41,6 at% Al	1651	1594	1440/1195	1383	
TA2	Ti-61,4 at% Al		1448			

Les valeurs obtenues en pyrométrie monochromatique sont des valeurs par défaut alors qu'en pyrométrie bichromatique ce sont des valeurs par excès si $\varepsilon_{\lambda 1}<\varepsilon_{\lambda 2}$ (avec $\lambda 1<\lambda 2$) ce qui est vrai dans la plupart des cas. On obtient donc un encadrement de la valeur de la température vraie. L'intérêt de la pyrométrie monochromatique à courte longueur d'onde conjuguée avec des mesures à grande longueur d'onde est de pouvoir dissocier les effets de la température et de l'émissivité. De plus, comme il a été montré sur les corps purs, cette méthode permet d'approcher les valeurs des températures de liquidus avec une meilleure précision.

Pour les deux alliages binaires Al-Ti, les différentes valeurs de la littérature extraites de travaux récents [Anderson,1993] [Hellwig,1990] [Massalski,1986] ainsi que les valeurs issues de cette étude (mesures monochromatiques et bichromatiques) sont comparées sur la figure 3.18. Les valeurs de liquidus obtenues en pyrométrie à courte longueur d'onde sont en bon accord avec celles de Anderson *et al.* [Anderson,1993]. De même que pour les résultats de ces auteurs, les valeurs obtenues sont supérieures à celles reportées précédemment dans la littérature. La plupart des déterminations précédentes ont été réalisées par analyse thermique différentielle ; la réactivité des alliages Al-Ti avec les conteneurs peut entraîner une contamination des échantillons notamment par l'oxygène, ce qui a pour conséquence l'abaissement du point de fusion.

Pour les alliages ternaires à base de niobium figure dans le tableau 3.7 une comparaison avec les températures de liquidus calculées à partir des données de Kattner *et al.* [Kattner,1992a] qui résultent d'une approche thermodynamique du diagramme de phases du système ternaire. Les températures de liquidus prédites par le calcul fournissent une base de comparaison dans la mesure où l'évaluation des grandeurs thermodynamiques prend en compte l'ensemble des données expérimentales disponibles. Elles sont cependant susceptibles d'être réactualisées en fonction de la prise en compte de nouvelles informations expérimentales.

Les mesures obtenues sont placées sur la projection du liquidus calculée par Kattner *et al.* [Kattner,1992b] sur la figure 3.19. Mis à part pour l'échantillon 9, les valeurs calculées sont toutes inférieures aux valeurs mesurées en pyrométrie bichromatique, avec un écart très important pour les échantillons 7 et 8. Notons que ces valeurs mesurées englobent l'effet de l'émissivité. Les valeurs mesurées en pyrométrie à courte longueur d'onde permettent d'obtenir les valeurs de température de liquidus avec une précision de l'ordre de 30°C. Nous pouvons évaluer que les valeurs en pyrométrie bichromatique sont surestimées d'environ 100°C. Néanmoins, la figure 3.19 fait apparaître que les mesures en pyrométrie bichromatique traduisent une certaine continuité en fonction de la composition avec un abaissement en température lorsque la composition s'enrichit en aluminium. Ces tendances sont confirmées par les mesures en pyrométrie couplée. Ces mesures fournissent une représentation de l'allure de la nappe liquidus.

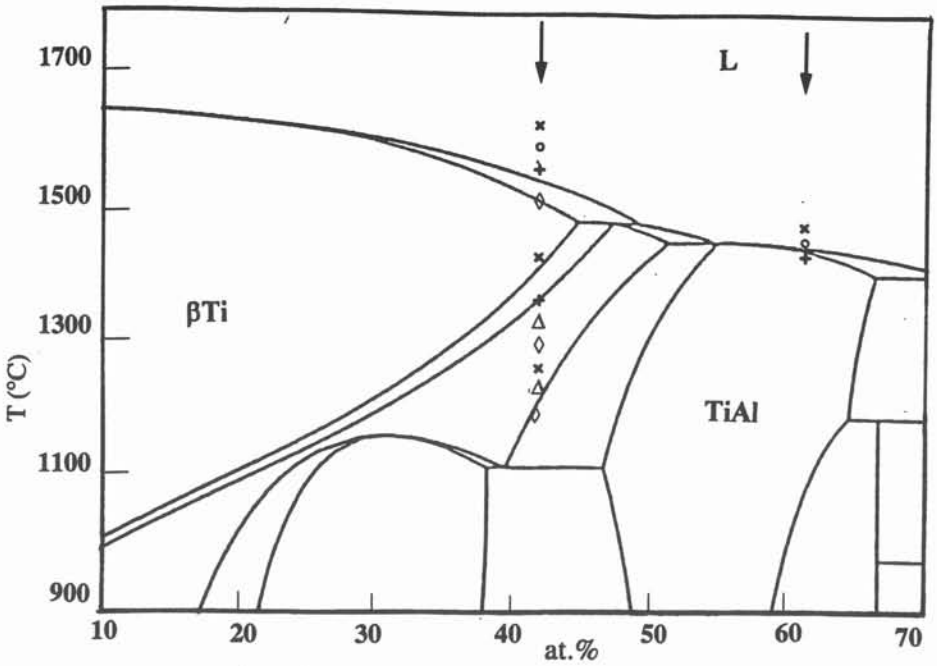


Figure 3.18 : Diagramme de phase du système Ti-Al d'après [Kattner,1992a]. Les flèches situent les compositions étudiées. Hellwig [Hellwig,1990] Δ, Massalski *et al.* [Massalski,1986] ◊, Anderson *et al.* [Anderson,1993] •, ce travail : Pyrométrie bichromatique x, Pyrométrie monochromatique +.

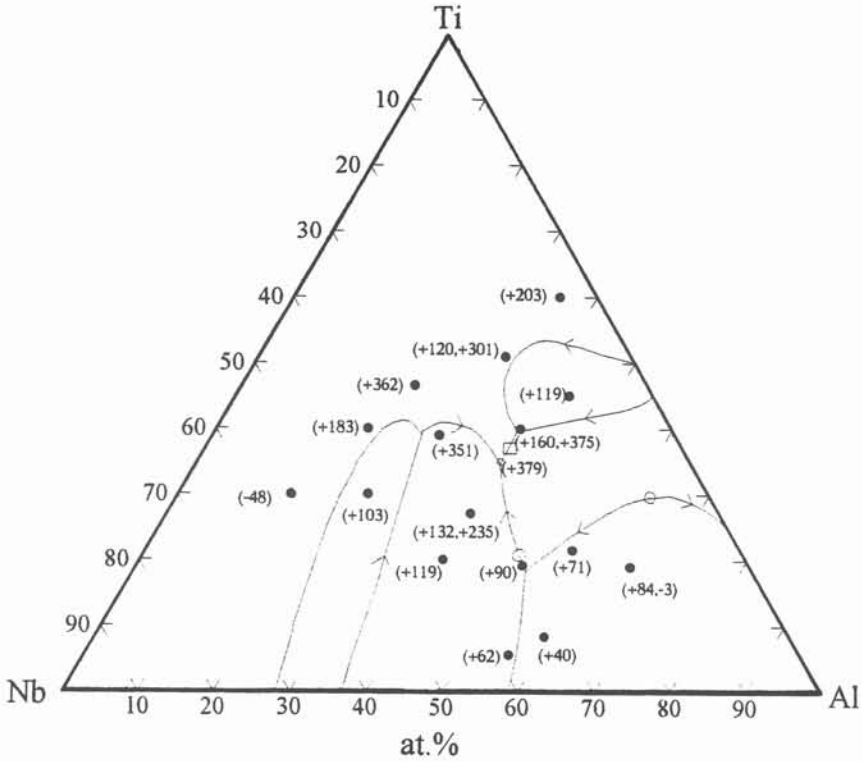


Figure 3.19 : Diagramme de phase du système Nb-Al-Ti d'après Kattner *et al.* [Kattner,1992b]. Le premier chiffre entre parenthèses indique l'écart entre les valeurs mesurées en pyrométrie bichromatique et en pyrométrie monochromatique, le deuxième indique l'écart entre les valeurs mesurées en pyrométrie bichromatique et les valeurs calculées.

3.5- Conclusion

Nous avons retenu l'utilisation de la pyrométrie optique pour la mesure des températures et pour évaluer les valeurs de température de liquidus pour les différents alliages. Une réflexion approfondie sur cette méthode a été nécessaire afin d'évaluer la précision des mesures étant donné le facteur inconnu que constitue l'émissivité. Nous utilisons ces résultats dans le chapitre 4 pour l'étude des équilibres liquide / solide.

L'application d'une procédure expérimentale stricte sur des corps purs et des alliages connus étendue ensuite aux alliages base niobium a permis d'assurer la reproductibilité des essais et de mettre en évidence les éléments suivants :

- Le pyromètre bichromatique, d'une utilisation très souple, est insensible aux conditions de visée de la source (dimension, champ du pyromètre) et l'influence de fumées ou de dépôt sur les hublots est réduite.
Cependant, en l'absence de données sur le rapport $\varepsilon_2/\varepsilon_1$, on ne peut pas évaluer la correction à apporter aux mesures, qui peut être très importante (plus de 100°C).

- Ce problème n'existe plus dans l'utilisation de la pyrométrie monochromatique à courte longueur d'onde pour laquelle une évaluation de l'erreur commise sur la mesure est possible. Les erreurs liées à l'émissivité sont minimisées.

- La conjugaison de cette dernière méthode avec une mesure en pyrométrie monochromatique à grande longueur d'onde a fourni un moyen de repère précis des accidents thermiques liés aux changements de phase.

Pour pousser plus loin cette méthode, il faudrait s'affranchir du problème des fumées. Celui-ci a pu être atténué dans certains cas par un balayage d'argon sous le hublot. Lorsque le dégagement de fumées est trop important, il faudrait modifier le balayage de façon à évacuer les fumées de l'ensemble du champ de visée. Afin de pouvoir utiliser des charges plus faibles, la conception d'un creuset pour ce genre de mesures pourrait être envisagée.

Malgré ces améliorations à apporter, la méthode expérimentale mise au point fournit une technique d'analyse thermique que nous proposons pour suppléer l'ATD ou les thermocouples lorsque les interactions entre le liquide et les conteneurs risquent d'entraîner une pollution du matériau.

CHAPITRE 4

Etude expérimentale des équilibres de phases à haute température des systèmes multiconstitués utiles

4.1- Objectif, l'influence des additions de molybdène

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, les études menées par le groupe Niobium se sont concentrées sur des alliages basés sur le système Nb-Al-Ti avec des éléments d'addition supplémentaires comme Mo. Le domaine de prospection de nouvelles nuances d'alliages pour les applications visées se situe dans la zone des fortes teneurs en Nb. Il s'agit d'éviter la formation de la phase fragilisante Nb_2Al de type σCrFe ou une fragilisation par précipitation intergranulaire de Nb_3Al de type δCr_3Si. L'addition systématique de 1 at.% de Zr a été retenue afin de renforcer les alliages et de bénéficier de la réactivité chimique de Zr qui se combine avec l'oxygène. L'optimisation des nuances a montré l'effet bénéfique de Mo.

La présente partie est une contribution à ce programme qui porte sur l'influence des éléments d'addition sur les équilibres entre phases. Le cas principal est l'incorporation de l'élément réfractaire Mo dans un alliage Nb-Al-Ti. L'objectif est de préciser certaines limites de domaines biphasés ou triphasés des diagrammes de phases. Bien que plusieurs travaux, cités ci-après, aient été publiés sur le système ternaire, leur comparaison révèle des contradictions dans plusieurs domaines de phases. Le système Nb-Al-Ti a donc été revu afin, d'une part, d'apporter des arguments dans les domaines critiques de composition et de température et, d'autre part, de disposer de bases précises pour la suite des investigations sur l'addition de Mo.

Les compositions mentionnées sont données en pourcentages atomiques et nous adoptons cette notation pour l'ensemble de cette étude. Les diagrammes ont été présentés selon le même format afin de faciliter les comparaisons.

4.2- Rappels bibliographiques

4.2.1- Diagrammes relatifs aux éléments Nb, Al et Ti

Les diagrammes binaires sont présentés sur la figure 4.1.

Diagramme binaire Nb-Ti : Les données sur le système binaire Nb-Ti sont citées par Murray [Murray,1987]. Deux phases sont présentes : β-Nb qui forme une solution solide continue avec β-Ti, (Nb,β-Ti) et la phase α-Ti pour des compositions riches en Ti et pour des températures inférieures à 882°C.

Diagramme binaire Nb-Al : Les données sur le système binaire Nb-Al proviennent des travaux de Jorda *et al.* [Jorda,1980]. Trois composés intermétalliques se forment dans ce système :

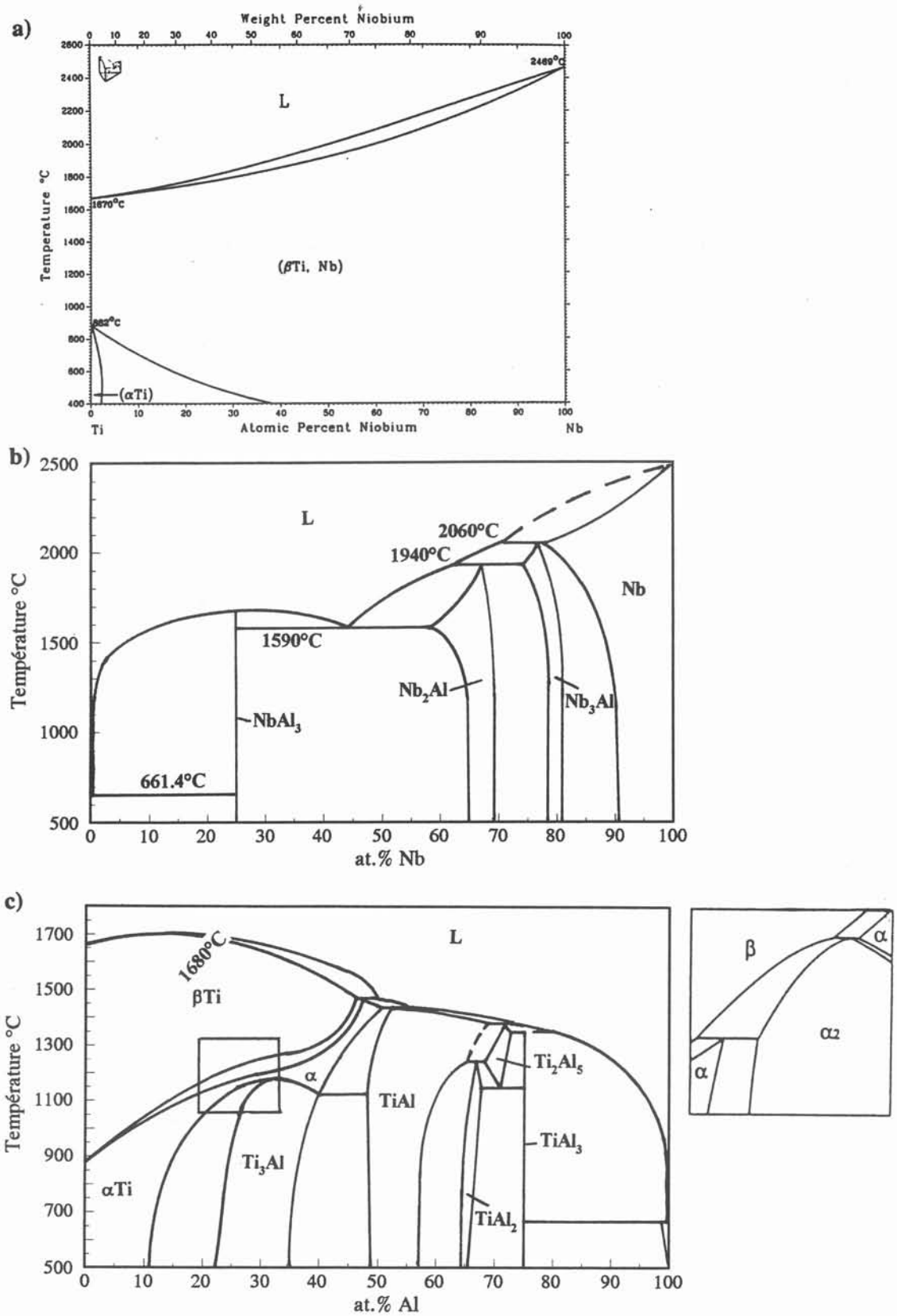


Figure 4.1 : a) Diagramme binaire Nb-Ti d'après Murray [Murray,1987].

b) Diagramme binaire Nb-Al d'après Jorda *et al.* [Jorda,1980].

c) Diagramme binaire Ti-Al d'après Hellwig *et al.* [Hellwig,1992] et modifications proposées par Kainuma *et al.* [Kainuma,1994].

δ-Nb_3Al, σ-Nb_2Al et η-$NbAl_3$. Il contient quatre réactions invariantes, trois de type péritectique et une de type eutectique $L \rightarrow \eta+\sigma$. La phase η fond de façon congruente à 1680°C.

Diagramme binaire Ti-Al : Le système binaire Ti-Al a été récemment revu. Les résultats expérimentaux de Mishurda *et al.* [Mishurda,1989], McCullough *et al.* [McCullough,1989], Hellwig *et al.* [Hellwig,1992] et Kainuma *et al.* [Kainuma,1994] montrent que αTi est formé de façon péritectique par la réaction $L+\beta Ti \rightarrow \alpha Ti$ et non par $\beta Ti+TiAl \rightarrow \alpha Ti$. Des températures de liquidus plus élevées ont été établies pour les compositions de Al allant de 35 à 80 at.%. Les travaux de Kainuma *et al.* [Kainuma,1994] mettent en avant l'extension de la phase α_2 jusqu'à β avec les deux réactions péritectoïdes $\beta+\alpha \rightarrow \alpha_2$ à 1210°C et $\beta+\alpha_2 \rightarrow \alpha$ à 1160°C. Ceci est en accord avec l'équilibre $\beta+\alpha_2$ proposé dans le diagramme calculé de Mishurda *et al.* [Mishurda,1989]. La réaction eutectoïde est confirmée à 1120°C au lieu de la réaction péritectoïde $\alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2$.

Diagramme ternaire Nb-Al-Ti : La projection de la surface liquidus du système ternaire a été récemment redéterminée expérimentalement afin de lever les contradictions entre des études plus anciennes. Les diagrammes correspondant sont présentés sur la figure 4.2.

Le diagramme présenté par Kaltenbach *et al.* [Kaltenbach,1989] a été établi à partir de 35 alliages élaborés par fusion à arc à électrode W non consommable sous atmosphère argon. Les solubilités du troisième élément dans les phases binaires Nb_3Al, Nb_2Al et TiAl sont importantes. La phase η-$(Nb,Ti)Al_3$ forme une solution solide pseudo-binaire entre deux phases binaires isomorphes $TiAl_3$ et $NbAl_3$. Les auteurs mettent en évidence une transformation eutectique ternaire $L \rightarrow \sigma+\beta+\gamma$. Les températures des points invariants sont mentionnées mais la méthode de mesure n'est pas précisée.

Le diagramme proposé par Perepezko *et al.* [Perepezko,1989], établi sur la base de 24 échantillons élaborés en four à arc, présente quelques différences. L'eutectique ternaire correspondant à l'équilibre $L \rightarrow \sigma+\beta+\gamma$ n'existe plus, les points invariants ternaires correspondent à des transformations péritectiques. Les limites des domaines de cristallisation primaire ne sont pas identiques. Ainsi par exemple, les phases δ et σ admettent en solution respectivement 20 at.% et 30 at.% de Ti, alors que, d'après Kaltenbach ces phases peuvent dissoudre respectivement 30 at.% et 35 at.% de Ti. Les températures de fusion de sept échantillons relativement riches en Al ont été mesurées par analyse thermique différentielle.

Un calcul thermodynamique du diagramme Nb-Al-Ti a été proposé par Kattner *et al.* [Kattner,1992]. Les paramètres thermodynamiques sont susceptibles d'être réactualisés au fur et à mesure d'informations expérimentales nouvelles. Ce diagramme calculé (Figure 4.4.) représente néanmoins un support utile pour guider les expérimentations dans des domaines d'existence de phases mal définis.

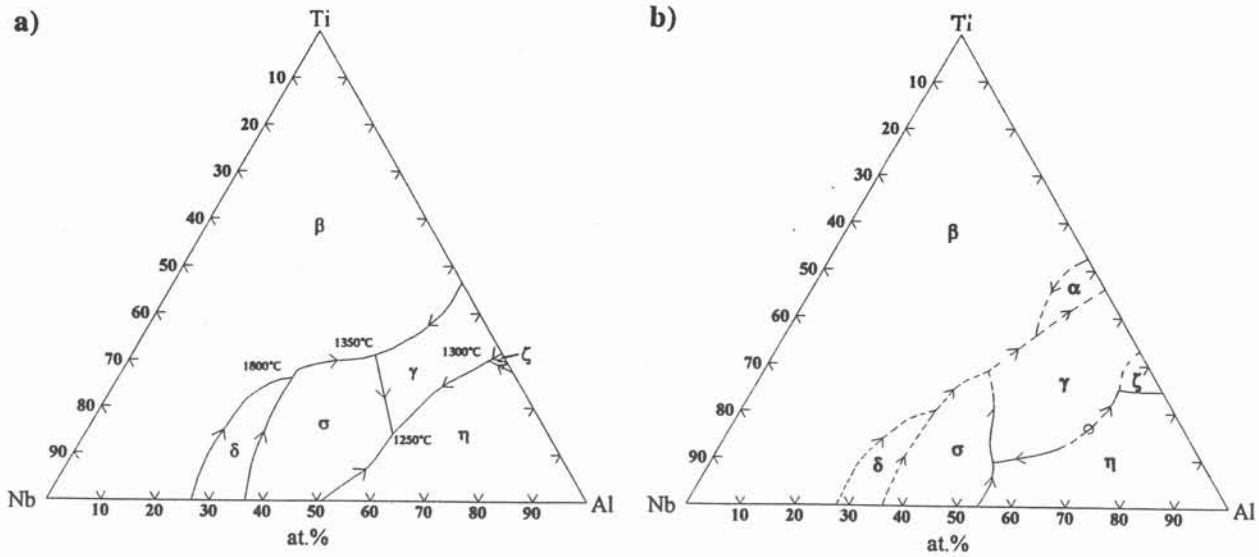


Figure 4.2 : Projection de la surface liquidus du système Nb-Al-Ti d'après les déterminations expérimentales de **a)** Kaltenbach *et al.* [Kaltenbach, 1989], **b)** Perepezko *et al.* [Perepezko,1989].

Les équilibres à l'état solide ont été plus largement explorés par mise en équilibre d'alliages massifs mais aussi par couples de diffusion. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la section isotherme du diagramme Nb-Al-Ti à 1200°C [Hoelzer,1989], [Jewett,1989], [Menon,1992], [Nakamura,1993] en plus des trois auteurs cités précédemment pour la détermination du liquidus [Kaltenbach,1989], [Perepezko,1989], [Kattner,1992]. Hellwig [Hellwig,1990] a établi deux sections isothermes à 1000°C et 1200°C. Notons que ce travail est l'un des seuls à avoir exploré la région γ/η et à avoir examiné conjointement les domaines du diagramme ternaire avec ceux du système de bordure Ti-Al. Ces différentes sections isothermes à 1200°C sont présentées sur la figure 4.3.

Une phase ordonnée du type B2 (CsCl), qui représente la mise en ordre de la solution solide cubique centrée a été observée par Perepezko *et al.* [Perepezko,1989] pour des compositions en Ti autour de 50 at.%. Hellwig [Hellwig,1990] confirme l'existence d'un domaine de la phase B2 en équilibre avec les phases TiAl, Nb_2Al et Nb_3Al, mais plus étroit que celui qui a été suggéré précédemment. Cette phase a également été confirmée par Cerba [Cerba,1993] à partir d'expériences de couples de diffusion. Les limites du domaine de stabilité ne sont pas établies avec précision. Cette phase B2 est stable à haute température. A des températures inférieures à 1200°C, selon les compositions, cette phase se décompose soit en une phase rhomboédrique de type ω puis en une phase hexagonale de type $B8_2$, soit en une phase orthorhombique de type NaHg. Cette phase B2 ainsi que la transition ordre-désordre a fait l'objet récemment de nombreux travaux en particulier par le groupe Niobium [Naka,1993].

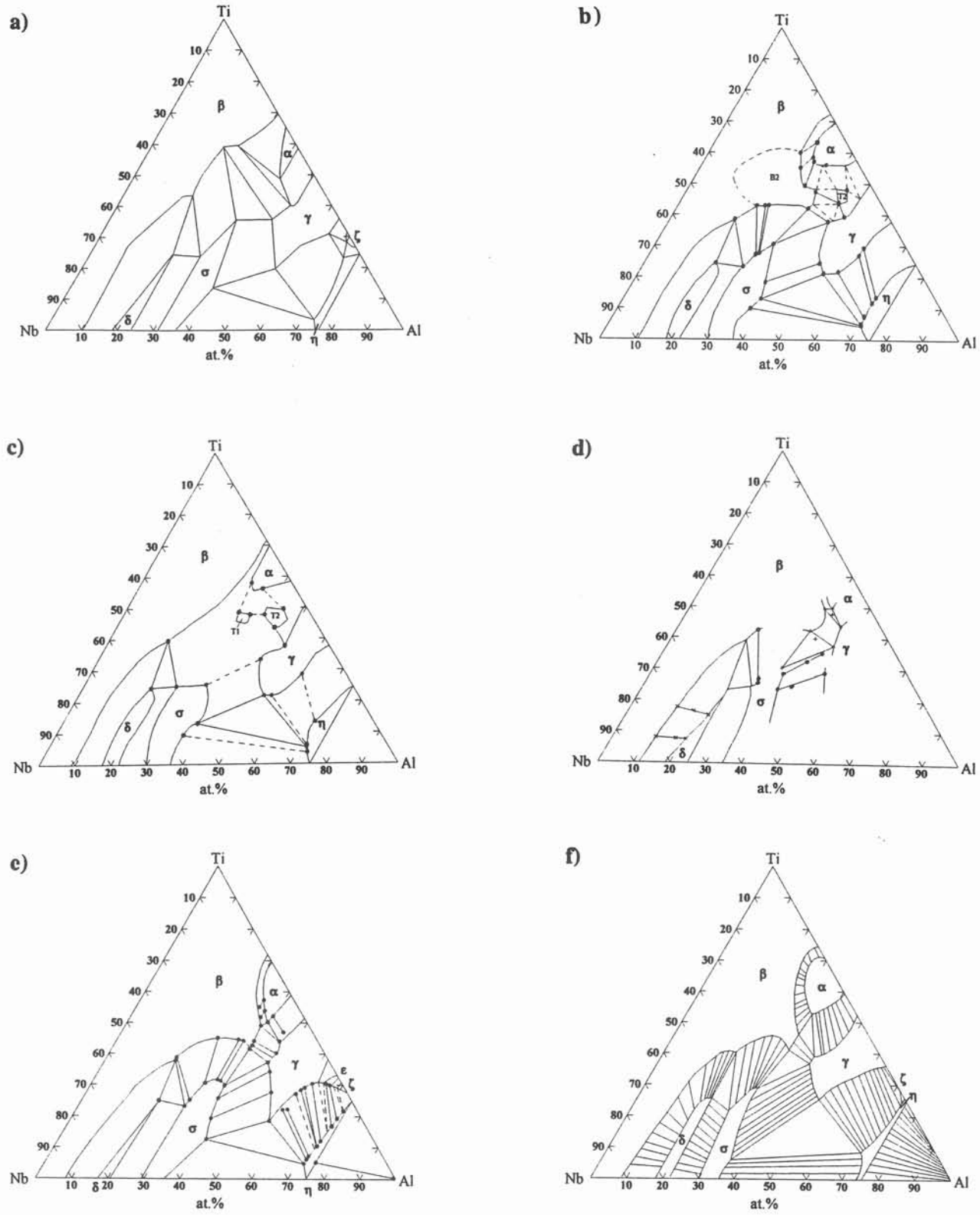


Figure 4.3 : Sections isothermes à 1200°C d'après : **a)** Kaltenbach *et al.* [Kaltenbach,1989], **b)** Perepezko *et al* [Perepezko,1989] , **c)** Jewett *et al.* [Jewett,1989] , **d)** Hoelzer *et al.* [Hoelzer,1989] (•), Menon *et al.* [Menon,1992] (x) et Nakamura *et al.* [Nakamura,1993] (+), **e)** Hellwig [Hellwig,1990], **f)** Kattner *et al.* [Kattner,1992].

Deux phases ternaires notées T1 et T2 sont signalées par Jewett *et al.* [Jewett,1989] à 1200°C autour des compositions $Nb_{18}Al_{34}Ti_{47}$ et $Nb_{11}Al_{44}Ti_{45}$; leurs structures ne sont pas précisées. Perepezko *et al.* [Perepezko,1989] confirme seulement l'existence d'un domaine de phase ternaire T2 isolé, de structure bcc, pour un alliage recuit de composition $Nb_{11}Al_{44}Ti_{45}$ at.%, la phase ternaire T1 étant de structure B2 cubique. Cependant l'auteur ne met pas en évidence un domaine à trois phases faisant intervenir la phase T2. Cette phase n'est pas observée sur l'alliage recuit lui-même mais son existence est déduite des microstructures observées en MET : après trempe, il subsiste des particules de phase B2 dispersées à l'intérieur de la microstructure lamellaire α_2/γ, qui n'existent pas après un refroidissement lent. Ceci est interprété comme une indication de la décomposition de la structure haute température B2, qui est désignée comme la phase T2. Cependant, des déterminations récentes mettent en doute l'existence de cette phase [Jackson,1992], [Nakamura,1993], [Zhang,1993]. Zhang reporte les phases α et γ pour un alliage $Nb_{10}Al_{45}Ti_{45}$ après traitement thermique à 1200°C pendant 240h, ce qui est en accord avec les résultats de Jackson. L'étude de Hellwig [Hellwig,1990] qui repose sur l'analyse de recuits et de couples de diffusion ne met en évidence les phases T1 et T2 ni à 1000°C ni à 1200°C. Mais une phase ternaire cubique centrée est mentionnée à 1000°C dans la zone $Nb_{15}Al_{35}Ti_{50}$. Cerba [Cerba,1993] isole à 1100°C une phase ternaire de structure B2 centrée sur $Nb_{20}Al_{30}Ti_{50}$. D'ailleurs, Das *et al.* [Das,1993] identifient une phase α^* dans la zone $NbAl_3Ti_4$ proche de 1200°C et ont montré que la phase T2 pouvait résulter de traitements de refroidissement particuliers et dans ce cas elle n'est pas à considérer comme une phase d'équilibre.

4.2.2- Equilibres faisant intervenir Mo

Les diagrammes binaires correspondants sont présentés sur la figure 4.4.

Système Mo-Nb : Le diagramme présenté est issu de la référence [Massalski,1986]. Il présente une solution solide (Mo, Nb) dans tout le domaine de composition. Le liquidus n'a pas été déterminé expérimentalement. Nous avons fait figurer le diagramme calculé à partir des paramètres thermodynamiques par Ansara [Ansara,1986] au moyen du logiciel Thermocalc.

Système Mo-Ti : Les données sur ce système sont citées par Murray [Murray,1987]. Le système présente une solution solide (β-Ti, Mo) dans tout le domaine de composition à haute température. La phase α-Ti est présente en-dessous de 882°C pour les compositions riches en Ti. La solubilité maximale de Mo dans α-Ti est d'environ 0,4 at.% Mo. En-dessous de cette température, le diagramme présente une lacune de miscibilité et une réaction monotectoïde (β-Ti)$\rightarrow$(α-Ti)+(Mo) à 695°C pour 12 at.% Mo. La lacune de miscibilité ainsi que le liquidus ont été déterminés par une modélisation thermodynamique.

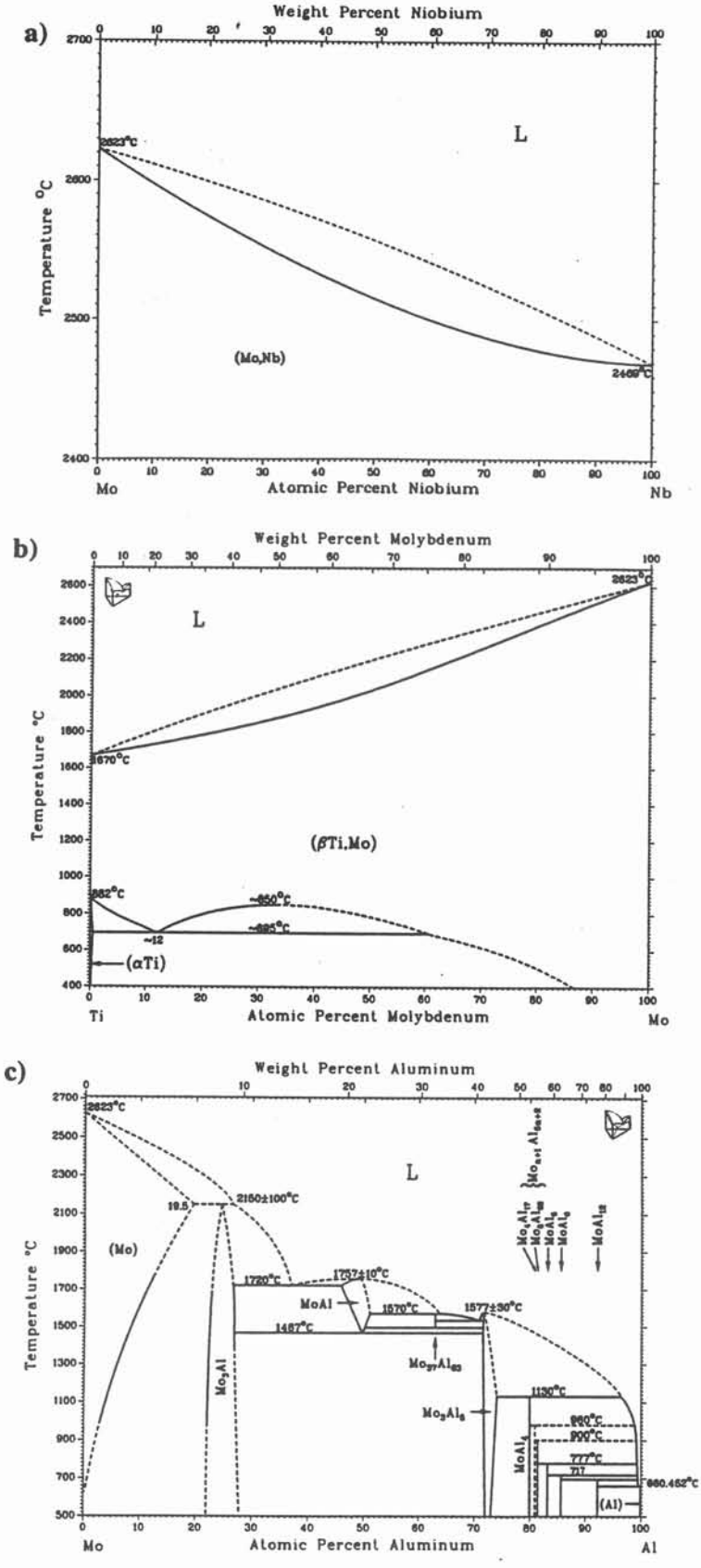


Figure 4.4 : a) Diagramme binaire Mo-Nb d'après Massalski [Massalski,1986].

b) Diagramme binaire Mo-Ti d'après Murray [Murray,1987].

c) Diagramme binaire Mo-Al d'après Massalski [Massalski,1986].

Système Mo-Al : Le diagramme présenté est issu de la référence [Massalski,1986] qui regroupe les informations provenant de différents auteurs. Parmi les réactions invariantes, il contient trois réactions eutectiques, L→$MoAl_{12}$+(Al), L→Mo_3Al+MoAl et L→$Mo_{37}Al_{63}$+Mo_3Al_8. MoAl et Mo_3Al_8 fondent de façon congruente à 1750°C et 1575°C respectivement.

Diagramme ternaire Mo-Ti-Nb et Mo-Ti-Al : la littérature est peu abondante à ce sujet. Hunt *et al.* [Hunt,1968] ont publié une section isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Nb-Al-Mo. Nb_3Al et Mo_3Al forment une solution solide pseudo-binaire. Banerjee *et al.* [Banerjee,1980] donnent une description des équilibres de phase dans le coin riche en Ti du système Ti-Al-Mo et ont proposé trois sections isothermes à 1100°C, 1300°C et 1400°C pour la gamme de composition 31-35 wt.% Al et 9-15 wt.% Mo. Une étude récente de Das *et al.* [Das,1993] propose une portion de la section isotherme du diagramme Ti-Al-Mo à 1175°C. La phase B2 ordonnée est mise en évidence.

Ces deux diagrammes sont présentés sur la figure 4.5.

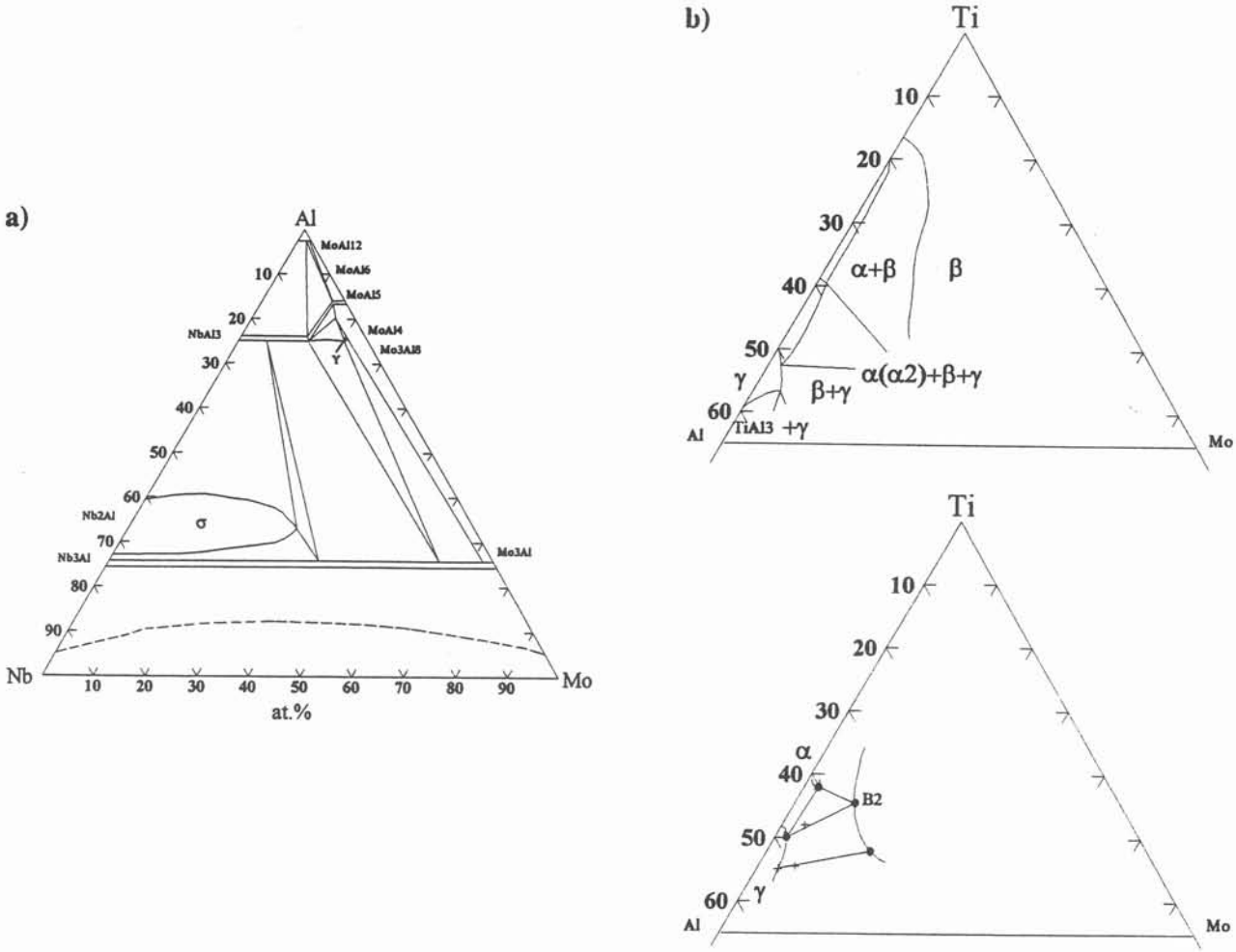


Figure 4.5 : a) Section isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Nb-Al-Mo d'après Hunt *et al.* [Hunt,1968], **b)** Section isotherme à 1100°C du diagramme ternaire Nb-Ti-Mo d'après Banerjee *et al.* [Banerjee,1980] avec portion de la section isotherme à 1175°C d'après Das *et al.* [Das,1993].

4.2.3- Données cristallographiques des phases mises en jeu

Les caractéristiques cristallographiques des phases intervenant dans les systèmes binaires sont répertoriées dans le tableau 4.1. Ces phases se retrouvent dans les systèmes ternaires.

Deux composés ternaires sont mis en évidence à basse température : Ti_2AlNb [Banerjee,1988], de structure $D0_{19}$ de type Ti_3Al, et Ti_4Al_3Nb [Bendersky,1990], de structure $B8_2$ de type Ni_2In. Ces phases ternaires n'existent pas à 1100°C ou à plus hautes températures : Bendersky *et al.* [Bendersky,1991] signalent le composé Ti_2AlNb dans des échantillons recuits à 970°C et le composé Ti_4Al_3Nb [Bendersky,1990] dans des échantillons recuits à 700°C.

Tableau 4.1 : Caractéristiques cristallographiques des phases des systèmes considérés.

Phases	Désignation de la structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)	Références
(Al)	A1 (Cu) cfc	Fm3m	a=0,404	
(Nb)	A2 (W) cc	Im3m	a=0,3305	[Raman,1965]
(βTi)	A2 (W) cc	Im3m	a=0,2869	[Villars,1985]
(αTi)	A3 (Mg) hc	$P6_3/mmc$	a=0,2951 c=0,4688	[Villars,1985]
Nb_3Al (δ)	A15(Cr_3Si) Cubique	Pm3n	a=0,5183	[Lundin,1966]
Nb_2Al (σ)	D8b (σCrFe) Quadratique	$P4_2/mnm$	a=0,995 c=0,517	[Lundin,1966]
Al_3Nb	DO_{22} (Al_3Ti) Tétragonal	I4/mmm	a=0,3844 c=0,8605	[Lundin,1966]
Al_3Ti	DO_{22} Tétragonal	I4/mmm	a=0,3854 c=0,8594	[VanLoo,1973]
Ti_3Al (α2)	DO_{19} (Ni_3Sn) Hexagonal	$P6_3/mmc$	a=0,5782 c=0,4629	[Villars,1985]
$TiAl_2$ (ε)	Ga_2Hf Tétragonal	$I4_1/amd$	a=0,3976 c=2,436	[Pötzschke,1962]
TiAl (γ)	$L1_0$ (AuCu) Quadratique	P4/mmm	a=0,4005 c=0,407	[Villars,1985]
Ti_9Al_{23}	-	-	a=0,3843 c=3,3464	[Raman,1965]
Ti_5Al_{11} (ζ) ou Ti_2Al_5	DO_{23} (Al_3Zr)	-	a=0,3917 c=1,6524	[Raman,1965] [VanLoo,1973]
(Mo)	A2 (W)	Im3m	a=0,3147	
Mo_3Al	A15 (WO_3) Cubique	Pm3n	a=0,495	[Wood,1958]
Mo_3Al_8	Monoclinique	C2/m	a=0,9208 b=0,3638 c=1,0065	[Forsyth,1962]
$MoAl_4$	WAl_4	Cm		
$MoAl_5$	Hexagonal (WAl_5)	$P6_3$	a=0,489 c=0,88	[Sperner,1959]
$MoAl_{12}$	Cubique (WAl_{12})	Im3	a=0.7581	[Walford,1964]

4.3- Procédure expérimentale

4.3.1- Préparation des échantillons

Les échantillons d'environ 100g sont préparés par fusion en creuset froid inductif sous atmosphère d'argon selon la méthode décrite au chapitre 1. La charge se présente sous la forme d'un lingotin de diamètre 9 mm. Pour la construction d'une section isotherme à 1200°C, des recuits suivis de trempe ont été effectués sous atmosphère d'argon à 1200°C pendant des durées de quinze jours pour les alliages ternaires et de 20 jours pour les alliages contenant du molybdène après un traitement d'homogénéisation de 20 h à 1300°C. Ces traitements thermiques sont réalisés sous ampoule de silice scellée, les échantillons étant enveloppés dans des feuilles de niobium.

4.3.2- Caractérisation

Les échantillons bruts d'élaboration et recuits sont observés en microscopie optique et au microscope électronique à balayage (MEB). Les observations sont effectuées soit après polissage soit après attaque chimique (Réactif : 2-10 ml $HN0_3$, 1-5 ml HF et eau). Les identifications cristallographiques des phases sont faites par diffraction de rayons X (diffractomètre θ-2θ, radiation Kα du cuivre). Les analyses en composition ponctuelles sont faites par microsonde électronique (Cameca Sx50, tension 15kV). Quelques alliages sélectionnés sont observés au microscope électronique en transmission (MET) (tension 200kV). La pyrométrie optique a été employée, selon la méthode décrite dans le chapitre 3, pour mesurer la température de surface des échantillons au cours de l'élaboration. Les températures de liquidus de chacun des échantillons ont ainsi été mesurées de façon exhaustive en pyrométrie bichromatique et sur quelques points en pyrométrie couplée UV+IR.

4.4- Etude du système ternaire Nb-Al-Ti

Cette partie fait l'objet de l'article intitulé "Experimental investigation of high temperature phase equilibria in the Nb-Al-Ti system" paru dans Zeitschrift für Metallkunde [Zdziobek,1995].

4.4.1- Choix des échantillons

Les 21 nuances élaborées ont été choisies en s'appuyant sur les diagrammes d'équilibre ternaire de la littérature de façon à, d'une part, étudier l'extension des phases δ et σ dans le système ternaire et, d'autre part, cerner l'existence éventuelle d'un eutectique ternaire entre les phases σ, γ et η. Concernant la section isotherme à 1200°C, il s'agit de vérifier l'extension de la phase αTi et l'existence des phases ternaires T1 et T2 de compositions centrées sur 18Nb-34Al-Ti et 11Nb-

44Al-Ti. Les compositions atomiques des alliages figurent dans le tableau 4.2. Les températures de liquidus mesurées par pyrométrie, dont la méthode de mesure est commentée dans le chapitre 3, sont mentionnées pour chaque alliage. L'ensemble des compositions élaborées est positionné sur le diagramme de la figure 4.6.

Tableau 4.2 : Composition des alliages ternaires élaborés et température de liquidus mesurée par pyrométrie optique (Tc : pyrométrie bichromatique, Ta : pyrométrie couplée UV-IR).

Ech.	Composition (at%)			Tliquidus(°C)	
	Nb.	Al	Ti	Tc	Ta
1	9,7	66,5	23,8	-	
2	22,3	56,2	21,5	1522	
3	30,1	50,8	19,1	1497	
4	23,5	61,6	14,9	-	
5	26	53,7	20,3	-	
6	40	40	20	1740	
7	25	40	35	1744	
8	20	40	40	1745	1585 ± 30
9	55	15	30	1893	
10	45	25	30	1794	
11	40	20	40	1840	
12	33	40	27	1735	1603 ± 30
13	16,5	32,5	51	1726	1606 ± 31
14	31,2	29,7	39,1	1815	
15	5	35	60	1719	
16	11	44	45	1635	
17	16	65	19	1545	1461 ± 26
18	38,5	52	9,5	1637	
19	32,3	59,3	8,4	1595	
20	30,7	22,9	46,4	1875	
21	28,2	57,6	14,2	-	

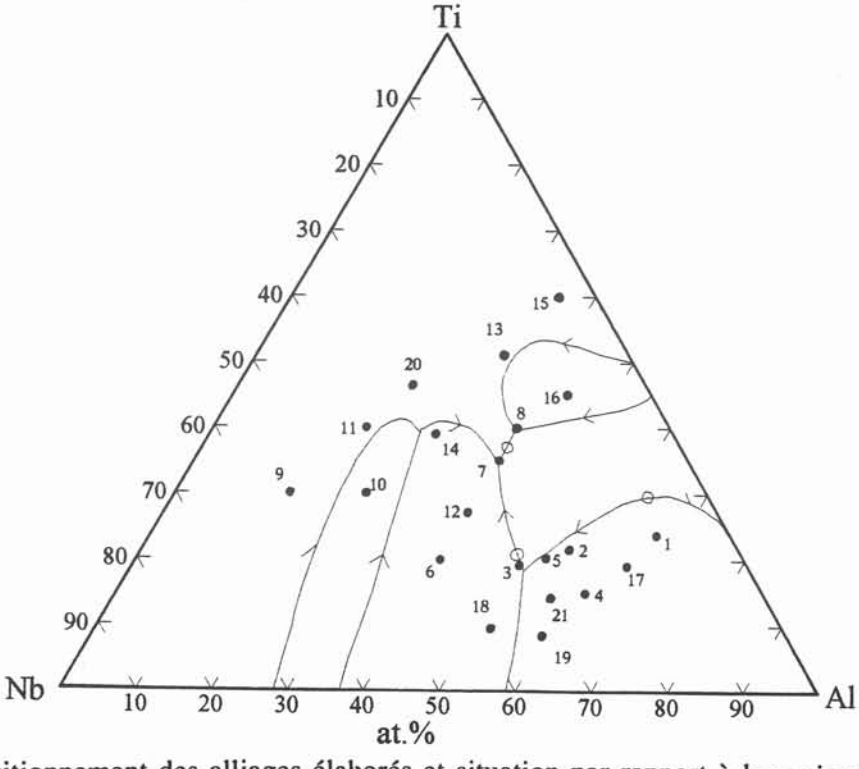


Figure 4.6 : Positionnement des alliages élaborés et situation par rapport à la projection du liquidus calculée d'après Kattner *et al.* [Kattner,1992].

4.4.2- Projection du liquidus

La projection de la surface liquidus du système ternaire Nb-Al-Ti a été établie à partir des résultats obtenus sur 21 échantillons. Son estimation (Figure 4.14 en fin de paragraphe) est basée sur l'identification des phases des échantillons bruts d'élaboration et la détermination des phases primaires. Les valeurs de température, mesurées par pyrométrie optique (Tableau 4.2), fournissent des indications sur l'allure de la nappe liquidus et permettent d'estimer les directions des pentes des courbes monovariantes.

Nappe de cristallisation primaire de la phase βNb

Les alliages identifiés dans ce domaine de phase primaire sont les alliages 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15 et 20. Ils ont tous des microstructures similaires formées de larges grains avec ségrégation dendritique. Toutefois les alliages 7 et 8 présentent une sous-structure plus fine ; à plus fort grossissement, on observe pour ces deux échantillons une alternance de lamelles blanches et noires d'orientation différente selon le plan de coupe. Ceci est vraisemblablement la manifestation d'une transformation en phase solide. Par rapport à la projection du liquidus calculée [Kattner,1992], ces résultats expérimentaux prévoient un domaine de phase β beaucoup plus étendu.
Pour ces échantillons, qui présentent une structure dendritique uniforme avec des dendrites de taille de l'ordre de 100 µm, il est possible de déterminer la conode de l'équilibre liquide-solide à la température du liquidus par référence à la méthode définie par Madeleine Durand-Charre [Durand-Charre,1985]. Pour cela, les échantillons à analyser ont été fondus en creuset froid puis solidifiés en diminuant progressivement la puissance et coulés dès l'apparition du signal de solidification sur l'enregistrement de température. La trempe ainsi réalisée permet de figer la configuration de la structure solide mais, si la vitesse de refroidissement après la coulée n'est pas assez rapide, il peut se produire un processus de diffusion des solutés dans le solide, voire des transformations des phases lors du refroidissement. Dans ce cas, la valeur des conodes obtenues peut être sous-estimée. La conode est donnée par la composition du liquide (composition globale initiale) et par la composition du solide en équilibre (composition dosée du centre des dendrites). L'analyse chimique ponctuelle du premier solide formé est effectuée à la microsonde par un dosage de la zone localisée au centre des dendrites comme étant un extremum en composition, tous les éléments étant dosés au même point. Par rapport aux compositions figurant dans l'article [Zdziobek, 1995], les valeurs des concentrations données dans le tableau 4.3 ne sont pas des valeurs moyennes mais correspondent à des extremums en concentration. Ainsi, ceci permet de s'assurer que le dosage est effectué au centre et non dans une branche de dendrite. Ces valeurs sont reportées sur la figure 4.14b. Les conodes obtenues indiquent la direction initiale du chemin de cristallisation : la première conode lui est en effet tangente. Les conodes sont plus courtes pour les échantillons à teneur moins élevée en niobium ce qui indique que, dans ce cas, l'écart solide-liquide est plus faible.

Tableau 4.3 : Composition au centre des dendrites pour les échantillons de phase primaire β

Ech.	Composition globale (at%)			Composition du centre des dendrites (at%)		
	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti
7	25	40	35	27,3	35,2	37,5
8	20	40	45	23,6	35,7	40,7
9	55	15	30	63,8	10,6	25,6
10	45	45	30	48,9	22,4	28,7
11	40	20	40	44	19	37
13	16,5	32,5	51	18,3	30	51,7
14	31,2	29,7	39,1	34,7	27,5	37,8
15	5	35	60	5,9	33	61,1

Nappe de cristallisation primaire de la phase δ-Nb_3Al

L'échantillon 10 a été préparé pour vérifier l'extension de la phase δ compte tenu des différences entre les résultats expérimentaux de la littérature et le diagramme calculé. D'après les diagrammes de diffraction X, l'alliage 10 brut de fusion est monophasé et se situe dans le domaine de la phase β. Les diagrammes de diffraction électronique révèlent une structure cristalline de type cubique centré ordonné B2. Le sous-réseau bcc correspond à celui du Nb Im3m et nous trouvons un paramètre de maille de 3,3 Å, légèrement plus faible que celui de Nb, ce qui peut être attribué à la substitution possible de Ti et Al dans Nb. Les taches de surstructure sont très intenses, ce qui indique que l'ordre créé est très important. Nous n'observons pas de parois d'antiphase selon des directions préférentielles en champ noir. Ceci ne signifie pas pour autant que B2 est une phase d'équilibre à la température du liquidus. Les parois d'antiphase peuvent être relativement grossières ou bien ont pu être supprimées par un refroidissement relativement lent. La mise en ordre se produit vraisemblablement juste en-dessous du liquidus, entre 1400°C et 1200°C pendant le refroidissement, et ce malgré la trempe comme le montrent d'autres études de la littérature [Bendersky,1989], [Menon,1992]. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Naka *et al.* [Naka,1993] qui suggèrent, à 1200°C, une extension de la phase B2 vers les zones riches en Nb. De la diffusion diffuse est observée sur la diffraction mais l'origine de ces traînées de diffusion n'est pas très bien expliquée : elles peuvent correspondre à la décomposition de B2 ou bien à une instabilité du réseau cubique centré.

Nappe de cristallisation primaire de la phase σ-Nb_2Al

Les échantillons 6, 12 et 18 se situent dans le domaine de la phase primaire σ. Sur la micrographie de l'alliage 6 (Figure 4.7), nous observons une structure avec de gros grains biphasés σ et γ. Les joints de grains sont soulignés par la phase la plus claire, la plus riche en Nb (σ). La zone intragranulaire présente une alternance de lamelles selon des plans préférentiels dans des directions

perpendiculaires. Cet aspect rappelle une structure de Widmanstätten. Ces aiguilles qui se croisent dans certaines zones vont à l'encontre de ce que présenterait une structure eutectique : ceci ne peut pas s'expliquer par une croissance coopérative au front de solidification eutectique. Deux mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la séparation de phases à laquelle aboutit la transformation subie : soit une transformation péritectique en entendant par là une transformation qui se passe en phase solide, soit une précipitation en phase solide de type cellulaire. Cette microstructure rappelle par certains aspects la microstructure d'aciers à 17% Cr dont la phase ferritique se décompose au refroidissement en γ et δ lors du passage dans le domaine biphasé de la boucle γ. La composition des phases de cet alliage déterminée par analyse à la microsonde figure dans le tableau 4.4.

Nappe de cristallisation primaire de la phase γ–TiAl

Les trois échantillons 2, 3 et 5 ont pour phase primaire γ. La structure dendritique de l'alliage 5, présentée sur la micrographie de la figure 4.8, est à rapprocher de celle de l'alliage 3. Nous notons de grosses dendrites de phase γ, d'environ 200 µm avec des plages blanches de structure très fine, identifiées à la phase σ. Il y a précipitation en phase solide de σ dans la phase primaire γ. Les précipités sont plus nombreux dans l'échantillon 3, ce qui correspond au fait que cet échantillon se situe plus au centre du domaine biphasé que l'échantillon 5. La phase η est identifiée dans le sillon interdendritique Les compositions des phases identifiées sont données dans le tableau 4.4. Les résultats expérimentaux sur ces alliages mettent en évidence la solubilité importante de Nb dans γ: environ 40 at.% le long de la direction 50 at.% Al.

Nappe de cristallisation primaire de la phase η-$TiAl_2$

Les échantillons 1, 4, 17, 19 et 21 appartiennent à la nappe de cristallisation primaire η. Les compositions des différentes phases identifiées dans ces alliages sont notées dans le tableau 4.4. Une micrographie de l'alliage 4 brut d'élaboration est présentée à la figure 4.9. La structure se présente sous la forme de dendrites de couleur sombre (phase la plus riche en Al) sur un fond de couleur dégradé : il s'agit d'une solution solide avec ségrégations. Ces dendrites correspondent à la phase primaire η. La phase η forme une solution solide entre les deux phases isomorphes $TiAl_3$ et $NbAl_3$. Notons que cette phase peut être mise facilement en évidence en utilisant la microscopie optique en lumière polarisée.

Ces alliages ne présentent pas de morphologie caractéristique pouvant correspondre à un eutectique binaire ou ternaire. Ces résultats vont dans le sens des résultats expérimentaux de Perepezko *et al.* [Perepezko,1989] qui prévoient une réaction de type péritectique $L+\eta \rightarrow \sigma+\gamma$ pour l'équilibre invariant entre les phases L, σ, η, γ au contraire de Kaltenbach *et al.* [Kaltenbach,1989] qui

proposent l'existence d'un eutectique ternaire L→σ+γ+η. Le calcul prévoit aussi l'existence d'un eutectique ternaire, avec un maximum sur la ligne monovariante γ/σ. Cependant, selon Kattner *et al.* [Kattner,1992], de faibles variations de l'énergie de Gibbs peuvent déplacer ce maximum sur la composition eutectique. Dans ce cas, l'équilibre entre les phases σ, γ et η serait de type péritectique. Pour les alliages 4, 17 et 21, la phase interdendritique est la phase γ. Pour l'échantillon 1, la phase ε est identifiée en interdendritique. Pour les alliages 4, 17 et 21, l'histoire de la cristallisation commence par un dépôt de cristaux primaires de η jusqu'à la vallée γ/η. Il y a alors formation de la phase γ. Le point figuratif du liquide se déplace ensuite sur la vallée péritectique γ/η. Le sillon interdendritique est enrichi en Nb pour les alliages 4 et 21 mais appauvri en Nb pour l'alliage 17 ; la ligne monovariante γ/η présente donc vraisemblablement un maximum pour des teneurs en Nb supérieures à celles de l'alliage 1.

Nappe de cristallisation primaire des phases α-Ti_3Al et α_2

La micrographie présentée à la figure 4.10 montre la structure de l'alliage 16 brut d'élaboration. Les plages à structure très fine dans les dendrites d'environ 100μm peuvent correspondre à une précipitation en phase solide. En microscopie électronique, un grand nombre de mâcles a été observé. Les diagrammes de diffraction électronique montrent que la structure est hexagonale. Les paramètres de maille sont a=5,79 Å et c=14,09 Å. Cette structure peut être interprétée comme provenant d'une surstructure de Ti_3Al (α_2) (Groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec a=5,77 Å et c=4,62 Å). Cet échantillon a pour phase primaire la phase αTi; une mise en ordre s'opère en α_2 pendant le refroidissement. Cette phase correspond aux dendrites grises de la micrographie qui constituent la phase majoritaire. Les stries blanches correspondent à la phase β, la zone la plus sombre est la phase γ.

Tableau 4.4 : Composition (en at.%) des phases des alliages 6, 3, 5, 1, 4, 17 et 21

Ech.	σ			γ			η			ε		
	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti
1							11,8	73,1	15,1	1,5	68,5	30
							4,3	72,5	23,2			
3	46	39,3	14,7	30,3	52	17,7	26,7	54,9	18,4			
4				28,8	52,4	18,8	23,5	71,8	4,7			
				25,2	56,3	18,5						
5	37,2	43,6	19,2	28,8	51,5	19,7	24,8	55	19,2			
6	44,7	38,7	16,6	27	48	25						
17				17,6	58,7	23,7	19,6	70,8	9,7			
				12,7	59,7	27,6						
21				28	55,8	16,2	24,6	70,6	4,8			
				31,6	52,6	15,8						

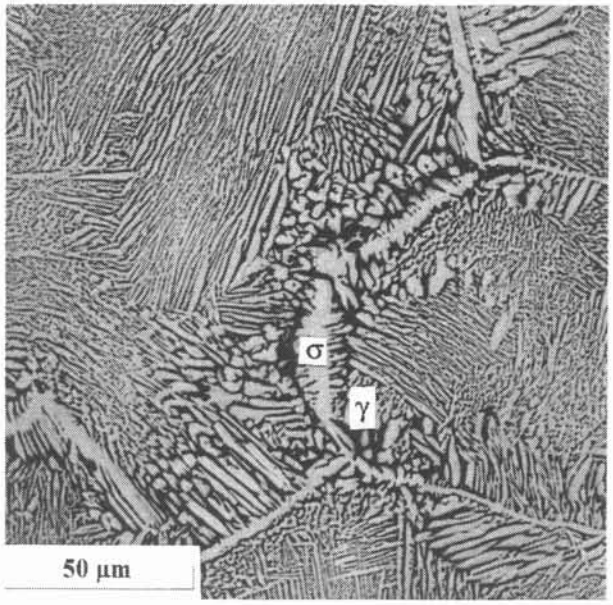


Figure 4.7 : Micrographie d'une zone de l'alliage 6 montrant la précipitation cellulaire de γ dans la phase primaire σ. Dans certaines zones les lamelles s'interceptent et se chevauchent.

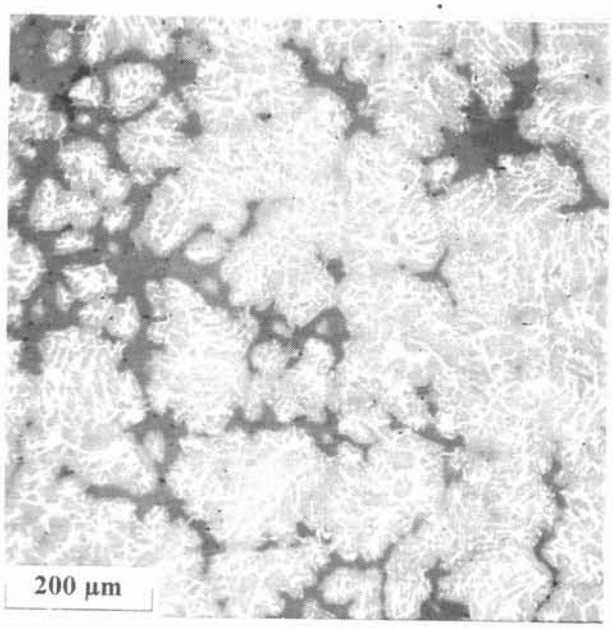


Figure 4.8a : Micrographie d'une zone de l'alliage 3 avec précipitation de σ dans la phase primaire γ,

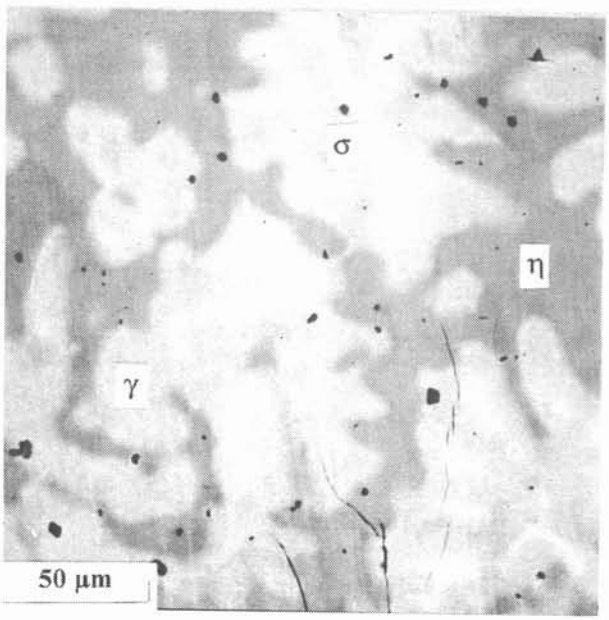


Figure 4.8b : Micrographie d'une zone de l'alliage 5.

Figure 4.9 : Micrographie d'une zone de l'alliage 4 montrant des dendrites de phase primaire η.

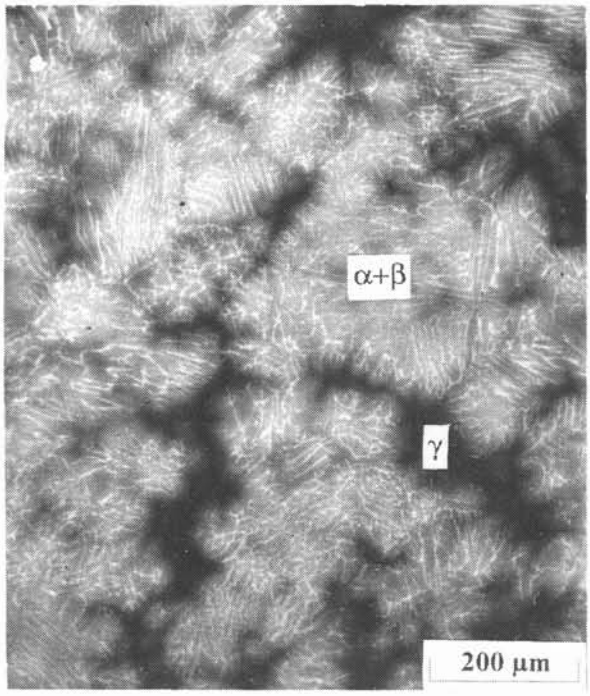


Figure 4.10 : Micrographie d'une zone de l'alliage 16 montrant la précipitation de la phase β dans la phase primaire α.

4.4.3- Coupe isotherme à 1200°C

11 échantillons (2-3, 6-10, 13-16) ont été recuits à 1200°C pendant 15 jours selon la procédure décrite précédemment. Leurs compositions exactes sont résumées dans le tableau 4.2. Les compositions après recuit des phases des alliages polyphasés ont été établies par analyse à la microsonde électronique et sont données dans le tableau 4.5. La section isotherme à 1200°C établie sur la base de ces échantillons ainsi que les conodes déterminées par analyse à la microsonde sont données sur la figure 4.15, présentée en fin de paragraphe. Cette section isotherme donne une idée des limites de solubilité des phases solides.

Tableau 4.5 : Composition (en at%) des phases des alliages recuits à 1200°C

Ech	β			γ			σ			η			δ			α		
	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb	Al	Ti
2				22,7	55	22,3				23,2	71,4	5,4						
3				25,9	53,8	20,3	48,9	38,4	12,7									
6				23	51,7	25,3	45,6	37,6	16,8									
7				15	45,2	39,8	32,8	35,4	31,8									
8	17,9	35,5	46,6	14,3	44,4	41,3	31,9	34,7	33,4									
10	41,4	19,2	39,4				46	29,4	24,6				52,7	21,4	25,9			
13	15,8	31,1	52,1													11,9	30,7	57,4
14	27	26,6	46,4				38,7	30,9	30,4									
16	14,1	35,8	50,1	11,3	43,8	44,9										11	36,8	52,2

Domaine biphasé γ+η

L'échantillon 2 se trouve dans le domaine biphasé γ+η. La structure est constituée d'une matrice formée de gros grains d'environ 100 μm avec des petits précipités aux joints de grains et dans les grains. Ces deux zones sont identifiées comme étant les phases γ et η. Malgré la faible proportion de phase η, celle-ci peut être mise en évidence en utilisant la microscopie optique ; la différence entre les deux phases est faite en utilisant la lumière polarisée du fait de l'interaction plus intense de la lumière polarisée avec la phase η par comparaison avec la phase γ.

Domaine biphasé γ+σ

Les conodes de la région γ+σ ont été déterminées à partir des résultats obtenus sur les échantillons 3, 6 et 7. L'observation en microscopie électronique de l'échantillon 6 montre une structure avec

des "globules" sombres sur un fond gris; ce fond présente deux tons de gris sans contours nets qui diffèrent en composition de moins de 1 at.% en Nb en plus pour la phase la plus claire. Deux phases σ et γ sont identifiées, qui correspondent respectivement à la matrice et à la zone d'aspect sombre. Pour la matrice, la composition de la zone gris clair a été choisie car elle correspond aux régions proches de la phase γ. La structure de l'échantillon 7 est à rapprocher de celle de l'échantillon 6 mais la matrice ne présente pas de ton dégradé et la phase sombre est beaucoup plus abondante. Les deux phases σ et γ sont identifiées par diffraction X. La structure de l'échantillon 3, observé en microscopie électronique, se présente sous la forme d'une zone blanche en filaments sur une matrice sombre correspondant respectivement aux phases σ et γ. Les compositions des phases de ces trois alliages, présentées dans le tableau 4.5, indiquent qu'une quantité notable de Nb est soluble dans la phase γ-TiAl (de 15 à 26 at.% dans les alliages considérés); de même, la solubilité de Ti dans σ-Nb_2Al est importante, jusqu'à 32 at.% en Ti pour l'alliage 7. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Hoelzer *et al.* [Hoelzer,1989] bien que ces auteurs procèdent à des recuits relativement courts (4h à 1200°C) avec des vitesses de refroidissement lentes (comportement parabolique avec descente à 200-300°C durant la première minute). En particulier, les analyses de composition des phases à la microsonde sur l'échantillon de composition $Nb_{27}Al_{40}Ti_{33}$ at.% (σ : $Nb_{34}Al_{36}Ti_{30}$ et γ : $Nb_{21}Al_{43}Ti_{36}$ en at.%) sont compatibles avec les données obtenues sur l'échantillon 7 de composition très proche.

Domaine triphasé β+γ+σ

La microstructure de l'alliage 8 recuit comporte trois zones : deux zones blanches et grise en plaques sur un fond noir. Les trois phases σ, β et γ sont identifiées aux RX; la région au contraste clair, la plus riche en Nb, est σ et les régions grises et noires sont β et γ respectivement. Chaque phase a une étendue suffisamment importante pour être dosée à la microsonde. Les compositions des phases déterminées à la microsonde sont répertoriées dans le tableau 4.5 et reportées sur la figure 4.15 pour former le triangle de conode β-γ-σ. Le maximum de solubilité de Ti dans la phase σ, 33,4 at.%, est donné par le sommet σ de ce triangle. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Hellwig [Hellwig,1990], de Perepezko *et al.* [Perepezko,1989] et ceux plus récents de Nakamura *et al.* [Nakamura,1993].

Domaine biphasé β+σ

Les micrographies réalisées sur l'échantillon 14 montrent une structure composée d'aiguilles claires (phase plus riche en Nb) sur un fond sombre. Deux phases σ et β ont été identifiées aux RX en correspondance avec ces deux zones. La comparaison de ces micrographies avec celles réalisées

sur des échantillons non recuits montre l'élimination de la ségrégation dendritique de la structure brut d'élaboration.

Domaine triphasé β+δ+σ

Le domaine à trois phases entre β, δ et σ a été établi à partir de l'échantillon 10. Sur la micrographie présentée figure 4.11, nous observons un mélange de grains clairs, gris et sombres d'environ 10 à 20 µm. La zone sombre comprend de fins précipités noirs. Les phases δ, σ et β ont été identifiées en correspondance avec ces trois zones. Les paramètres de maille mesurés sont a=5,34Å pour la structure cubique δ et a=10,02 Å, c=5,16 Å pour la structure quadratique σ. La zone la plus claire est la plus riche en Nb (δ). La microstructure est suffisamment grosse pour permettre un dosage à la microsonde. Ces données permettent d'établir le triangle de conodes β-δ-σ de la figure 4.15. Le sommet δ de ce triangle donne le maximum de 25,9 at.% pour la solubilité de Ti dans la phase δ.

Les résultats précédents sont en bon accord avec plusieurs travaux de la littérature : dans les domaines des phases γ, σ et β explorés par Hoelzer *et al.* [Hoelzer,1989] et Nakamura *et al.* [Nakamura,1993] et dans les domaines examinés de façon exhaustive par Hellwig [Hellwig,1990]. Cependant les différentes sections isothermes à 1200°C présentent des désaccords dans la partie du diagramme riche en Ti et particulièrement au niveau des équilibres entre les phases α, β, σ et γ. Ces divergences peuvent provenir du fait que les alliages situés dans cette région subissent des réactions à l'état solide complexes au cours du refroidissement ; les phases qui en résultent sont sensibles à la vitesse de refroidissement. La phase B2 en particulier se révèle instable à des températures inférieures à 1200°C. Dans ce domaine de composition, sa décomposition peut conduire à la formation d'une phase rhomboèdrique de type ω métastable (groupe d'espace P3m1 avec a=0,46Å et b=0,55Å) puis d'une phase hexagonale de type B82 (groupe d'espace P63/mmc avec a=0,46Å et b=0,58Å) [Bendersky,1990]. Ainsi, Nakamura *et al.* [Nakamura,1993] ont comparé sur un alliage de composition $Nb_{11}Al_{42}Ti_{47}$ recuit à 1200°C pendant 336h et situé dans le domaine triphasé α+γ+B2 les effet de la trempe en comparaison avec un refroidissement lent. Après trempe, la phase γ reste, la phase α s'ordonne en α_2. La phase B2 se décompose en ω. Après refroidissement lent, la phase α se décompose en une structure lamellaire α_2/γ. Nous avons examiné deux compositions dans ces domaines, les échantillons 13 et 16.

Domaine biphasé α+β

La structure de l'échantillon 13 observée en microscopie électronique se présente sous la forme d'une matrice avec des précipités en forme de plaquettes. La matrice et les précipités sont identifiés comme correspondant respectivement aux phases β et α_2-Ti_3Al ordonnée. Cette dernière phase a

cependant été marquée αTi sur la coupe isotherme. En effet, la phase αTi a une forte tendance à se transformer en α_2-Ti_3Al pendant le refroidissement et ce malgré la trempe [Hellwig,1992]. La mise en ordre peut s'opérer pendant la trempe ce qui signifie qu'à la température de recuit, les précipités sont αTi (A3 désordonné). Les précipités sont suffisamment gros pour que leur composition puisse être déterminée à la microsonde. Ceci permet de tracer une conode entre β et α. Le point représentatif de l'alliage est légèrement décalé par rapport à la conode. Or la précision du dosage à la microsonde est de l'ordre de 0,6%, ce décalage peut être attribué à un écart de la composition de l'alliage recuit. La différence de concentration entre la matrice ($Nb_{15}Al_{31,1}Ti_{52,1}$) et les précipités ($Nb_{11,9}Al_{30,7}Ti_{57,4}$) n'est cependant pas très grande. Ces résultats s'accordent toutefois avec ceux de Hellwig [Hellwig,1990] qui trouve aussi des conodes assez courtes entre les phases α et β.

Domaine triphasé α+β+γ

La micrographie de l'alliage 16 présenté sur la figure 4.12 montre une structure avec trois zones distinctes sous forme de gros grains : une zone blanche peu abondante, une zone gris clair et une zone gris foncé; certains grains contiennent de fines lamelles sombres. La comparaison avec les micrographies obtenues sur l'alliage brut de solidification montre qu'il n'y a pas de trace de la structure brute. Les compositions de chacune des zones sont dosées à la microsonde. Les stries observées sont trop fines pour être analysées à la microsonde; le dosage englobe la matrice et les stries plus sombres donc plus riches en Al ou moins riches en Nb. Les phases correspondant à chaque zone sont identifiées au moyen des RX et du MET. Les phases β, γ et α_2 sont identifiées aux RX. Par microscopie électronique, deux phases ont été observées : la phase α_2 de structure hexagonale dont les paramètres de maille sont a=5,8 Å et c=4,73 Å et la phase γ de structure quadratique de paramètres de maille a=3,99 Å et c=4,07 Å. Cette dernière structure est déduite d'un sous-réseau cubique d'arête égale à 4,1 Å. Certaines zones se présentent sous la forme de lamelles de phase hexagonale de quelques microns d'épaisseur et de phase quadratique (Figure 4.13). Cette forme en lamelles est typique de la coexistence des phases γ et α_2. Conformément à la remarque faite pour l'échantillon 13, c'est la phase αTi hexagonale désordonnée qui est présente à 1200°C et non pas α_2-Ti_3Al de structure ordonnée D019. Cependant, aucune paroi d'antiphase n'a été observé en microscopie électronique. Les compositions des différentes phases sont reportées sur la figure 4.15. La région au contraste clair correspond à la phase β; les régions gris clair et foncé correspondent aux phases α et γ. Le triangle de conodes est assez plat ; la quantité de Nb dans les deux phases α et γ a à peu près la même valeur de 11 at.% alors que dans la phase β elle est plus élevée de 3 at.%. La composition globale de l'alliage est positionnée près du sommet γ du triangle, ce qui correspond au fait que cette phase avec le contraste foncé est majoritaire. Les résultats sont en accord avec ceux de Hellwig [Hellwig,1990] et Nakamura *et al.* [Nakamura,1993]. Il reste que le domaine d'existence des trois phases α, β et γ est étroit. Sa détermination est sensible aux compositions des alliages élaborés et aux températures.

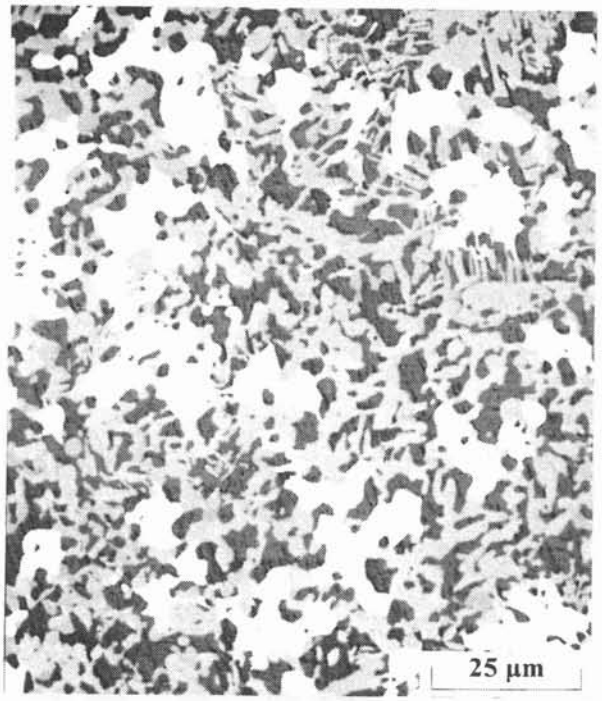


Figure 4.11 : Micrographie d'une zone de l'alliage 10 recuit à 1200°C pendant 15j montrant le mélange des trois phases δ, σ et β (décomposée).

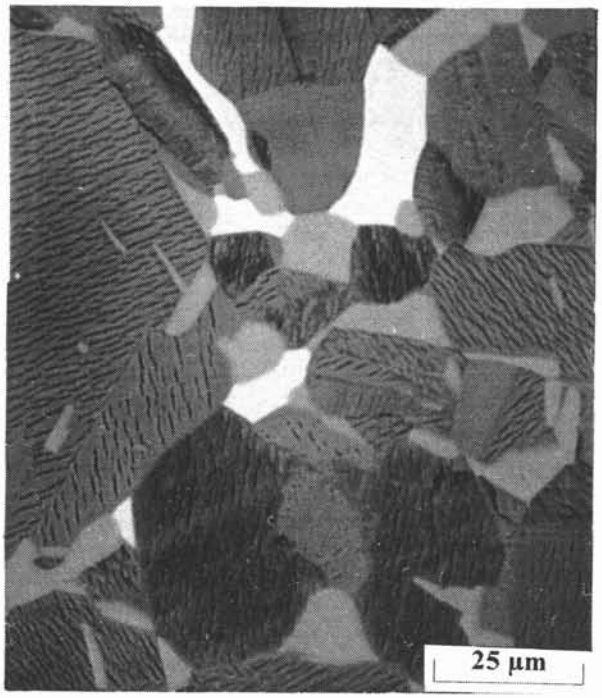


Figure 4.12 : Micrographie d'une zone de l'alliage 16 recuit à 1200°C pendant 15j montrant un mélange des trois phases α, β et γ.

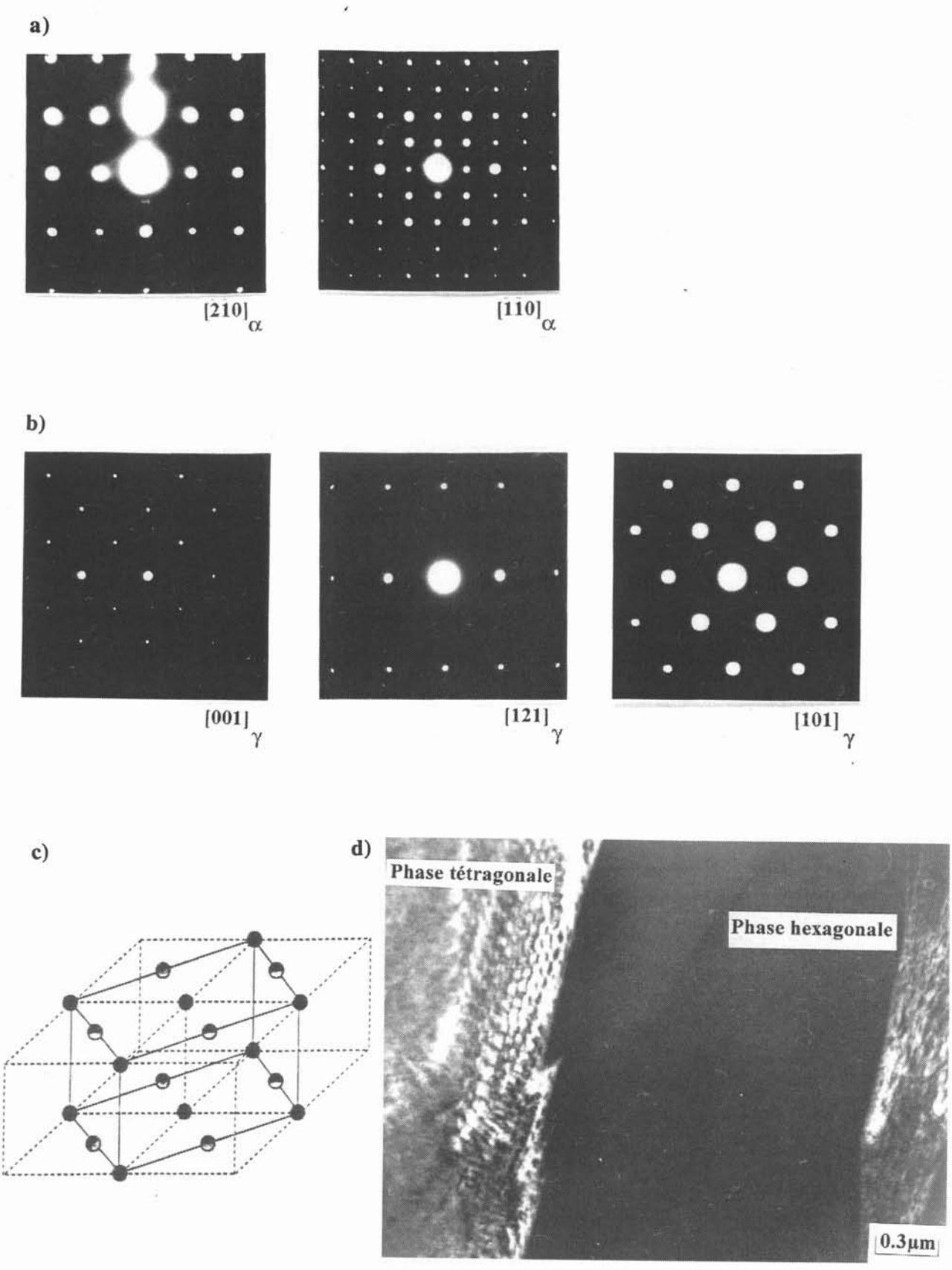


Figure 4.13 : Diagrammes de diffraction électronique obtenus sur l'alliage 16. **a)** Structure hexagonale (phase α-Ti_3Al), **b)** Structure quadratique (phase γ-TiAl), **c)** Réseau quadratique inscrit dans un réseau cfc, **d)** Fond noir (420).

Nous avons essayé de représenter la nappe de cristallisation primaire de la phase β par une fonction polynomiale du deuxième ordre en utilisant les valeurs de température mesurées par pyrométrie bichromatique sur les échantillons 7 à 11, 13 à 15 et 20. La corrélation n'est pas satisfaisante. Les écarts entre les valeurs ainsi calculées et les valeurs mesurées sont plus importants pour les compositions riches en Al. Nous mentionnons sur la figure 4.14a l'allure des lignes isothermes de la nappe de cristallisation primaire de la phase β. Cette figure indique un changement de courbure dans la zone centrale du diagramme (Echantillon 14). En fait, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, les mesures par pyrométrie bichromatique doivent être prises avec précautions car le rapport d'émissivité peut être influencé par les changements de composition ; la correction à effectuer sur les mesures de température n'est alors pas la même pour tous les échantillons ternaires. Or l'ajustage peut moyenner ces effets. Ces constatations pourraient être précisées par des mesures de température par pyrométrie couplée UV+IR selon la méthode décrite dans le chapitre 3, cette méthode permettant d'évaluer l'erreur commise sur la mesure.

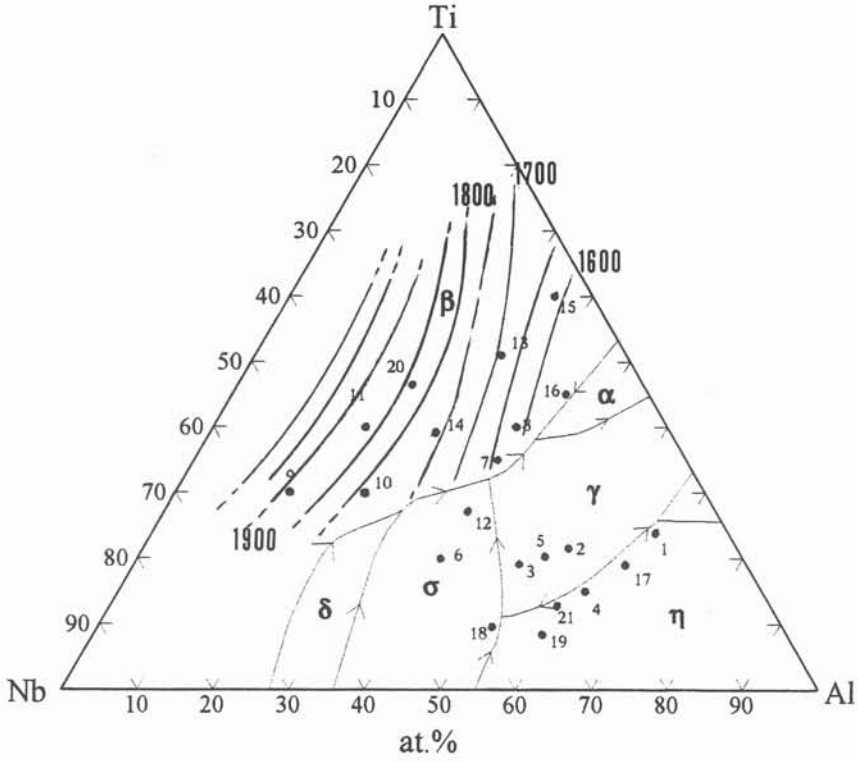


Figure 4.14a : Projection du liquidus proposée avec allure des lignes isothermes.

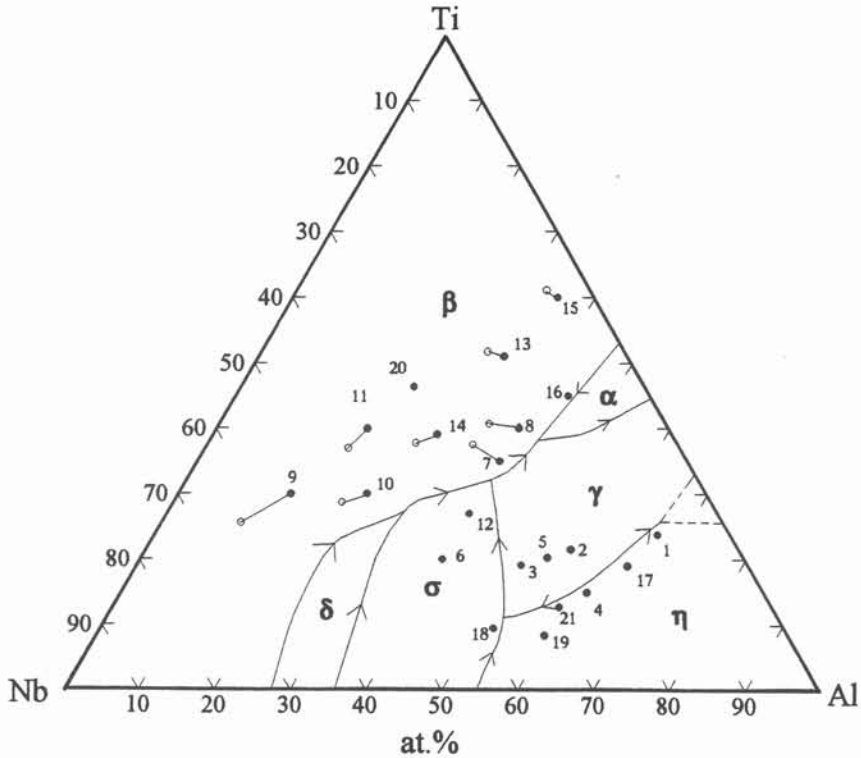


Figure 4.14b : Projection du liquidus proposée et projection des conodes à la température du liquidus.

∘ composition du liquide, • composition du solide.

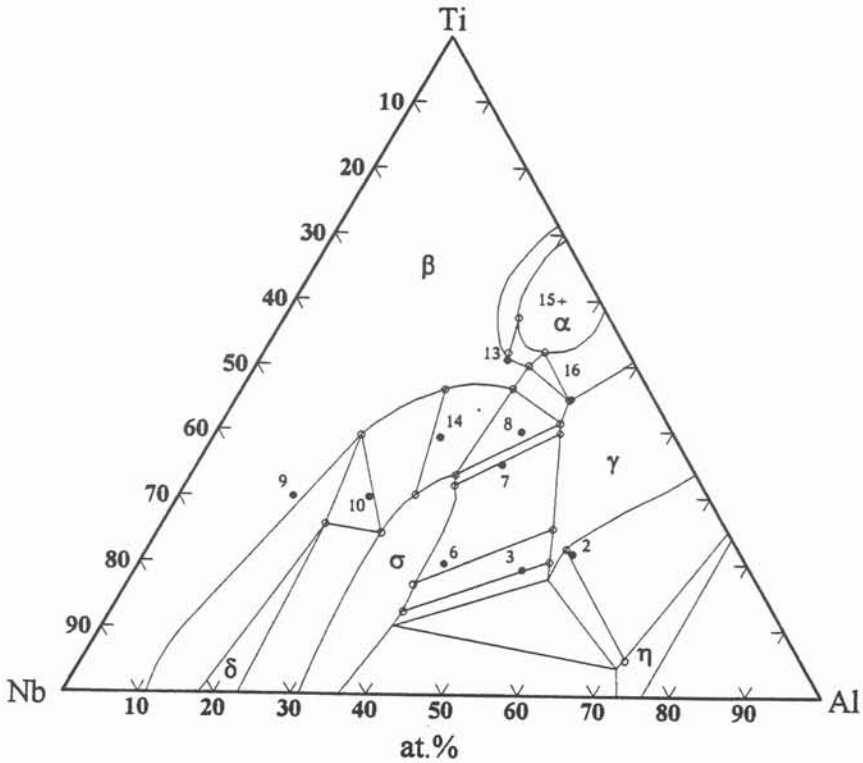


Figure 4.15 : Section isotherme à 1200°C proposée.

4.5- Influence du molybdène sur la structure métallurgique des alliages à base de Nb contenant Al, Ti et Zr

4.5.1- Choix des échantillons

Toutes les nuances élaborées dans cette partie contiennent 1 at.% de Zr. L'ajout de Zr a été dicté par son rôle de durcisseur et par ses capacités à se combiner avec les éléments placés en position interstitielle comme l'oxygène. C'est un moyen de diminuer la concentration d'oxygène en solution dans l'alliage par la formation d'oxydes internes.

Les études prospectives en vue de déterminer des alliages potentiels pour les applications visées ont conduit le groupe Niobium à focaliser les études autour des nuances de base riches en niobium (nuances $Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$, $Nb_{45}Al_{15}Ti_{40}$ et $Nb_{60}Ti_{30}Al_{10}$) et des nuances dérivées par addition de molybdène. Cependant, l'optimisation des compositions exige de définir précisément cette partie du diagramme. Aussi avons nous choisi de centrer l'étude suivante sur la partie du diagramme ternaire entourant la nuance de base $Nb_{55}Al_{15}Ti_{30}$ (domaine des phases β, δ et σ) avec des ajouts en Mo de 4 at.% et 8 at.%. Les compositions globales quinaires sont choisies à partir de compositions caractéristiques $Nb_xAl_yTi_z$ du ternaire :

$$((Nb_xAl_yTi_z)_{100-t}Mo_t)_{0.99}Zr_1 \qquad t=4 \text{ ou } 8$$

où x, y, z et t sont les compositions de l'alliage exprimées en at.%.

Les compositions atomiques des 16 échantillons à 4 at.% Mo et des 10 échantillons à 8 at.% Mo, élaborés par fusion en creuset froid inductif (chapitre 2) sont données dans le tableau 4.6. La composition ternaire indiquée dans le tableau correspond à celle de l'alliage ternaire dont les teneurs relatives des composants Nb, Al et Ti sont les mêmes que celle de l'alliage quinaire.

4.5.2- Mode de représentation graphique

La représentation graphique des systèmes d'équilibre à cinq constituants fait appel à cinq dimensions réduites à quatre dimensions s'il s'agit d'un système isotherme. La représentation spatiale est évidemment impossible mais nous proposons d'utiliser des projections dans plusieurs plans convenablement choisis qui permettent de visualiser et de situer les compositions élaborées. L'avantage d'un tel mode de représentation est de pouvoir faire figurer simultanément les cinq éléments composants du système et de traduire de façon commode les résultats expérimentaux.

Nous utilisons pour cela la représentation graphique des systèmes d'équilibre à cinq constituants proposée par Cayron [Cayron,1960] qui s'appuie sur des considérations de géométrie projective.

Dans le cas de modèles isothermés, le modèle de référence utilisé possède dans l'espace à quatre dimensions les mêmes propriétés que celle du tétraèdre régulier dans l'espace à trois dimensions. C'est une figure à cinq sommets équidistants les uns des autres, définissant trois à trois des triangles équilatéraux, quatre à quatre des tétraèdres réguliers...De même qu'une figure de l'espace peut être représentée par deux projections planes ou trois projections linéaires, de même, le modèle à quatre dimensions peut être représenté par deux projections orthogonales dans deux hyperplans d'ordres inférieurs correctement choisis avec un plan en commun ; à ces deux projections spatiales peuvent être substituées trois projections planes. L'auteur obtient ainsi une représentation plane triangulaire (Figure 4.16) qui permet de faire figurer la composition d'un alliage quinaire. Notons que les dimensions des triangles ne sont pas quelconques. Dans le cas de modèles non isothermes, la température peut être représentée par une cinquième dimension dans une quatrième projection plane.

Si nous notons a, b, c, d et e les concentrations en % d'un alliage quinaire P, la somme étant égale à 100, les coordonnées de P dans le triangle ABC peuvent se calculer directement et valent $a+\frac{d+e}{3}$, $b+\frac{d+e}{3}$ et $c+\frac{d+e}{3}$. Les coordonnées a, b et c se lisent directement dans le triangle A'B'C' de côté $100-\frac{d+e}{3}$.
L'alliage ternaire U dont les teneurs relatives des composants A, B et C sont les mêmes que celles de l'alliage P a pour coordonnées $\frac{a}{100-(d+e)}$, $\frac{b}{100-(d+e)}$ et $\frac{c}{100-(d+e)}$ dans le triangle ABC.

C'est ce mode de projection plane que nous avons adopté pour les représentations qui suivent.

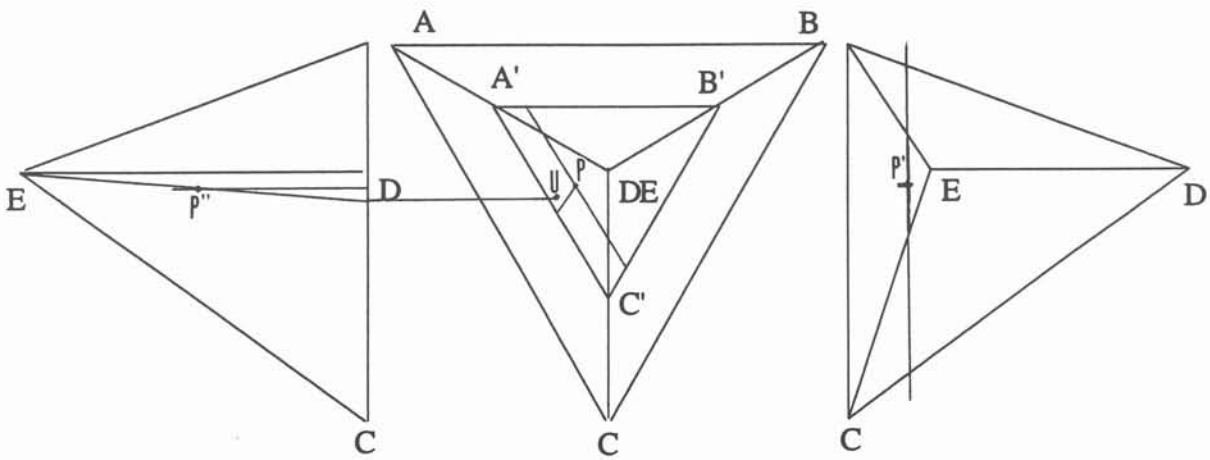


Figure 4.16 : Représentation graphique plane d'un système quinaire d'après [Cayron,1960].

Tableau 4.6 : Composition des alliagés quinaires élaborés et températures de liquidus mesurées en pyrométrie optique.

Ech.	Composition quinaire (at.%)					Composition ternaire (at.%)*			$T_{liquidus}$ (°C)	
	Nb	Al	Ti	Mo	Zr	Nb	Al	Ti	Tc	Ta
4.1	52,27	14,26	28,51	3,96	1	55	15	30	1902	
4.2	42,76	14,26	38,02	"	"	45	15	40	1945	
4.3	23,76	39,92	31,36	"	"	25	42	33	1730	
4.4	38,02	38,02	19	"	"	40	40	20	1762	
4.5	47,52	28,52	19	"	"	50	30	20	1775	
4.6	28,51	38,02	28,51	"	"	30	40	30	1780	
4.7	39,92	31,36	23,76	"	"	42	33	25	1808	
4.8	52,27	23,76	19,01	"	"	55	25	20	1795	
4.9	57,02	23,76	14,26	"	"	60	25	15	1888	
4.10	33,26	38,02	23,76	"	"	35	40	25	1790	
4.11	43,24	33,55	18,25	"	"	45,5	35,3	19,2	1655	
4.12	43,33	32,80	18,91	"	"	45,6	34,5	19,9	-	
4.13	43,06	30,98	21	"	"	45,3	32,6	22,1	1710	
4.14	28,61	48,28	18,15	"	"	30,1	50,8	19,1	1674	
4.15	50,37	30,41	14,26	"	"	53	32	15	1765	
4.16	42,77	23,76	28,51	"	"	45	25	30	1810	
8.1	50,04	13,65	27,29	8,02	1	55	15	30	1910	
8.2	40,94	13,65	36,39	"	"	45	15	40	1955	
8.3	31,84	36,39	22,75	"	"	35	40	25	1730	
8.4	37,90	32,65	20,43	"	"	41,6	35,9	22,5	1656	
8.5	44,75	27,72	18,51	"	"	49,2	30,5	20,3	1778	
8.6	54,58	22,76	13,64	"	"	60	25	15	1895	
8.7	48,22	29,11	13,65	"	"	53	32	15	1790	
8.8	36,39	36,39	18,2	"	"	40	40	20	1805	1602
8.9	41,4	31,38	18,2	"	"	45,5	34,5	20	1748	
8.10	40,94	22,75	27,29	"	"	45	25	30	1835	

* Alliage ternaire de teneur relative en Nb, Al, Ti identique

Tc : pyrométrie bichromatique

Ta : pyrométrie couplée UV-IR (Ces mesures sont commentées dans le chapitre 3).

Les nuances élaborées sont positionnées sur la figure 4.17.

4.5.3- Projection du liquidus

Hyperplan de cristallisation primaire de la phase βNb

Les échantillons 4.1 à 4.3, 4.6 à 4.8, 4.16, 8.1 à 8.4 et 8.10 se trouvent dans ce domaine de cristallisation primaire. Les alliages présentent à l'état brut une morphologie dendritique avec ségrégations. La phase β est identifiée en correspondance avec les dendrites. Pour les alliages 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.16, 8.2, 8.10, nous observons aux RX une raie supplémentaire pour d_{hkl} égal à 3,12 à 3,24 selon les échantillons et de faible intensité. Ceci indique une surstructure

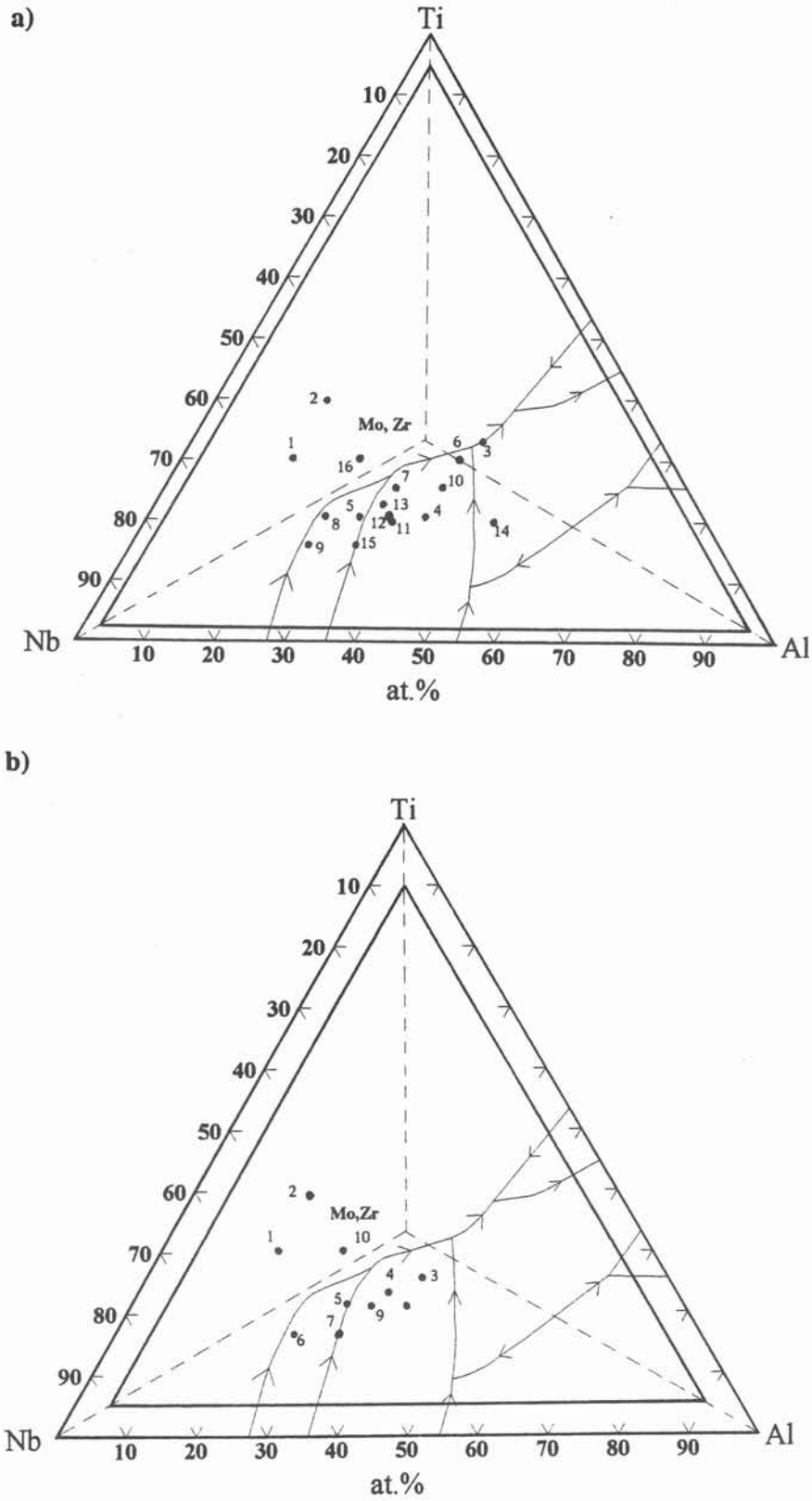


Figure 4.17 : Projection du système Nb-Al-Ti-Mo-Zr d'après [Cayron,1960] situant les nuances élaborées : **a)** nuances à 4 at.% Mo, **b)** nuances à 8 at.% Mo.

Les préfixes 4 et 8 devant la dénomination des échantillons ne sont pas rapportés dans un but de clarté.

correspondant à la raie (100), de somme d'indices impairs et traduit le fait que la solution solide de niobium présente un degré d'ordre important et possède la structure ordonnée B2. Cependant, pour une étude plus approfondie de la mise en ordre de la solution solide β, une confirmation en MET par l'observation des taches de surstructure serait nécessaire. Ces résultats sont néanmoins en accord avec ceux de Naka *et al.* [Naka,1993] qui observent un large domaine d'existence de la phase B2. Ces auteurs retrouvent un domaine ordonné lors d'observation en MET sur diverses nuances comme $Nb_{50,5}Al_{13,7}Ti_{27,4}Mo_{7,4}Zr_1$ proche de notre alliage 8.1 et d'autres nuances telles $Nb_{24,5}Al_{18,5}Ti_{52}Mo_5$, $Nb_{16}Al_{24,5}Ti_{49,5}Mo_{10}$ et $Nb_{40}Al_{15}Ti_{20}Mo_{15}$.
Pour l'échantillon 8.4, la phase σ ($Nb_{35,9}Al_{35,2}Ti_{20,2}Mo_{6,9}Zr_{1,8}$) a été identifiée aux RX, qui correspond à la zone interdendritique. Localement, nous observons dans cette zone des précipités sphériques, trop fins pour permettre un dosage ; ils contiennent des teneurs importantes en Zr et en Ti et la présence d'oxygène est mise en évidence, ce qui incite à les identifier à des oxydes. Dans le cas de l'alliage 4.3 une précipitation sous forme d'aiguilles s'observe dans la zone interdendritique, qui souligne les joints de grains (Figure 4.18). Cette phase est enrichie en aluminium ($Nb_{18,2}Al_{45,2}Ti_{31,5}Mo_{2,3}Zr_{2,8}$) et en zirconium. Cette microstructure rappelle dans une certaine mesure celle des alliages ternaires 7 et 8 et peut s'expliquer comme celle d'une solution solide qui cristallise. La figure 4.19 illustre le cas de l'alliage 48 avec un profil de concentration réalisé au travers des dendrites. Comme pour les échantillons énumérés précédemment, l'espace interdendritique présente une forte ségrégation de zirconium, avec un enrichissement en aluminium et en titane. La phase primaire β qui correspond aux dendrites est enrichie en molybdène.

De la même façon que pour les échantillons ternaires Nb-Al-Ti, nous avons déterminé les conodes pour la température du liquidus. La concentration du coeur des dendrites, analysée à l'aide de la microsonde est reportée dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Composition du centre des dendrites primaires β analysée à la microsonde.

Ech.	Composition du centre des dendrites (at.%)					Composition nominale (at.%)				
	Nb	Al	Ti	Mo	Zr	Nb	Al	Ti	Mo	Zr
4.1	60,4	10,1	24,3	4,6	0,6	52,27	14,26	28,51	3,96	1
4.2	52,4	10,1	32,1	4,9	0,5	42,76	14,26	38,02	"	"
4.3	28	35,8	30,8	5	0,4	23,76	39,92	31,36	"	"
4.6	33,9	32,2	27,9	5,6	0,4	28,51	38,02	28,51	"	"
4.7	47,2	25,3	21,5	5,6	0,4	39,92	31,36	23,76	"	"
4.8	59,6	18,4	16,9	4,6	0,5	52,27	23,76	19,01	"	"
4.16	51,5	17,8	25,2	5,1	0,4	42,77	23,76	28,51	"	"
										"
8.1	60,1	9,1	21,5	8,9	0,4	50,04	13,65	27,29	8,02	1
8.2	49,8	9,1	31,3	9,3	0,5	40,94	13,65	36,39	"	"
8.3	37,1	28,3	23,4	10,9	0,4	31,84	36,39	22,75	"	"
8.4	41,9	30,2	17,1	10,3	0,5	37,9	32,65	20,43	"	"
8.10	50,1	15,4	23,7	10,5	0,4	40,94	22,75	27,29	"	"

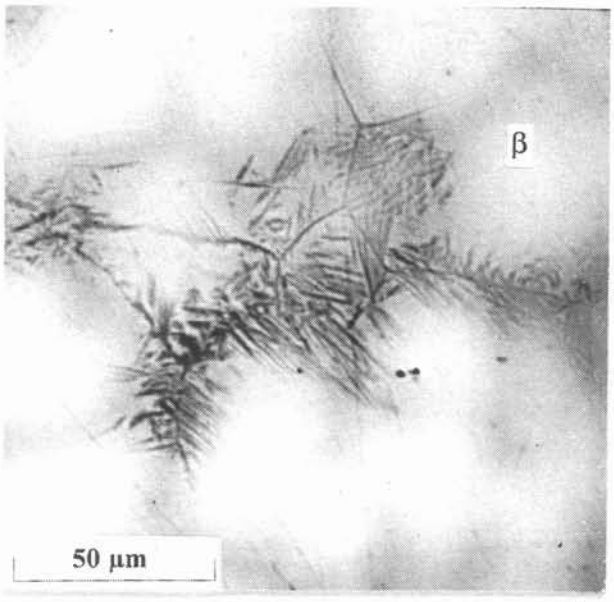


Figure 4.18a : Micrographie d'une zone de l'alliage 4.3 montrant les dendrites de β et les plaquettes d'apparence aiguillées dans la zone interdendritique.

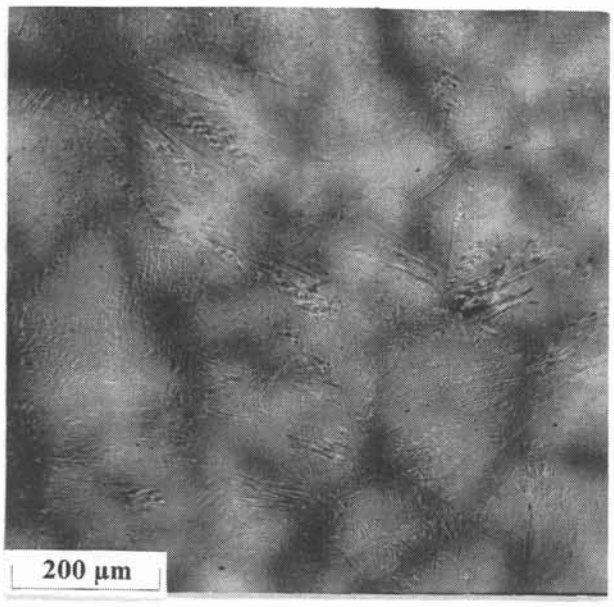
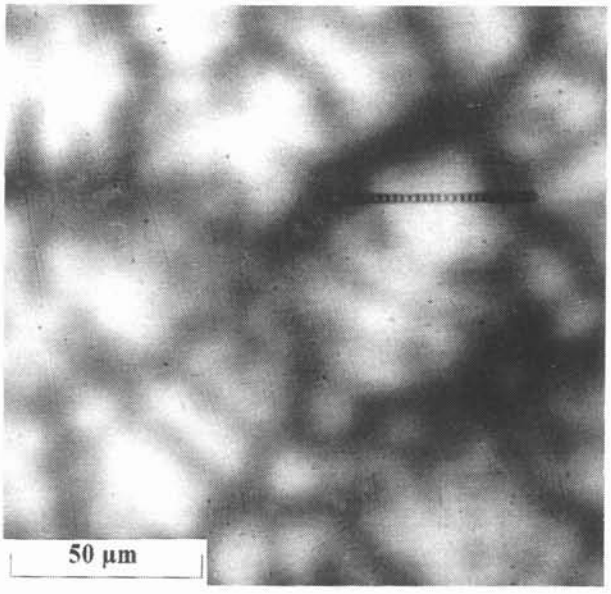


Figure 4.18b : Micrographie d'une zone de l'alliage 7 rappelant la structure de l'alliage ternaire de même composition relative que l'alliage 4.3.



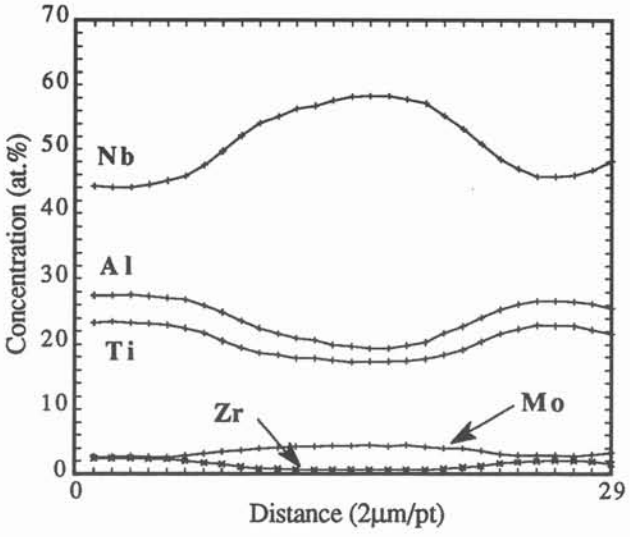


Figure 4.19 : **a)** Micrographie de l'alliage 4.8 montrant les dendrites de β. Le contraste gris correspond au coeur des dendrites et le contraste noir à l'espace interdendritique. **b)** Profils de concentration des cinq éléments à travers les deux zones selon PP' illustrant la ségrégation du zirconium dans l'espace interdendritique , la teneur en molybdène est la plus élevée au centre des dendrites.

Cette information donne à la fois uné indication sur la direction du chemin de cristallisation et sur l'extension de la ségrégation. Les conodes sont présentées en projection sur la figure 4.20 sur le plan Nb-Al-Ti. Il apparaît que les conodes sont plus grandes pour les alliages à 8 at.% Mo que pour ceux à 4 at.% Mo. Cela signifie que la ségrégation des éléments est amplifiée par la teneur en Mo.

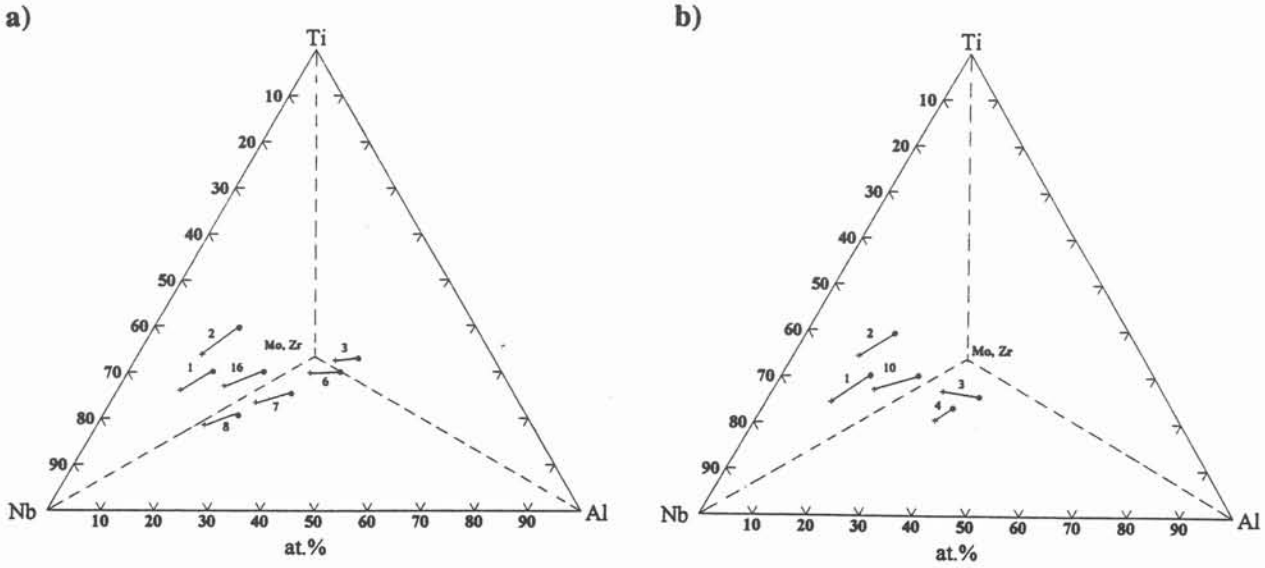


Figure 4.20 : Projection des conodes au liquidus dans le système Nb-Al-Ti-Mo-Zr. **a)** Nuances à 4 at.% Mo, **b)** Nuances à 8 at.% Mo. Les préfixes 4 et 8 devant la dénomination des échantillons ne sont pas rapportés dans un but de clarté. + composition du liquide, • composition du solide.

Hyperplan de cristallisation primaire de la phase δ-Nb_3Al et frontière δ-β

Les compositions des phases identifiées pour chacun de ces échantillons sont données dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Composition des phases (en at.%) identifiées à la microsonde dans les alliages bruts d'élaboration.

Ech.	δ					σ					β				
	Nb	Al	Ti	Mo	Zr	Nb	Al	Ti	Mo	Zr	Nb	Al	Ti	Mo	Zr
4.5	48,5	27,6	18,9	3,9	1,1	41	31,8	22,1	2,6	2,5	55,4	23,3	15,9	4,9	0,5
4.9	59,8	21,6	13,8	3,9	0,9						67,7	15,6	11,4	4,8	0,5
	46,9	28,9	18,5	2,4	3,3										
4.15	59,2	21,9	12,8	5,7	0,4	42,5	33,1	18,3	3,1	3,0					
8.5	49,8	24,8	15,2	9,8	0,4	37,5	33,4	20,3	5,6	3,2	53,6	20,7	13,8	11,6	0,3
8.6	49,5	26,1	16,5	6,2	1,7						63,2	15,3	10,3	10,9	0,3
	44,2	29,3	18,1	5,7	2,7										
8.7	52,3	24,1	13,9	9,2	0,5	41,4	31,9	17,9	5,9	2,9					

Les échantillons 4.15 et 8.7, dont les teneurs relatives en Nb, Al et Ti sont identiques, se présentent sous la forme de dendrites de phase δ avec ségrégations. La phase σ a été identifiée dans l'espace interdendritique. Pour les quatre échantillons 4.5, 4.9, 8.5 et 8.6 nous observons un contraste plus clair au centre des dendrites. Les compositions des deux phases sont proches, aussi le contraste sur la micrographie est assez faible mais cette morphologie est aussi révélée par un changement en composition par dosage à la microsonde. Le profil de concentration (Figures 4.21a et surtout 4.21b) des cinq éléments à travers les dendrites et l'espace interdendritique illustre l'enrichissement en molybdène et niobium du centre des dendrites, compensé par l'appauvrissement en titane, zirconium et aluminium. Cette microstructure peut s'interpréter comme le résultat d'une solidification cellulaire lorsque le chemin de cristallisation atteint la ligne de type péritectique pendant le processus de solidification. Dans ce cas, la phase primaire est la phase β, la phase qui borde la dendrite est la phase δ. En fait, ces alliages marquent la limite des volumes primaires des phases δ et β. Pour les nuances 4.5 et 8.5, la phase σ a été identifiée en interdendritique.

Le diagramme ternaire Mo-Nb-Al laisse prévoir une solubilité importante de Mo dans la phase δ-Nb_3Al. En fait, nous constatons que le molybdène s'enrichit préférentiellement dans la solution solide βNb, ce qui confirme le rôle β-gène de Mo. Le fait que la teneur en Ti et Al augmente en même temps qu'une diminution de la teneur en Mo depuis le centre jusqu'au bord des dendrites met en évidence la tendance du Mo à se substituer à Ti et Al. Pour confirmer ceci, une étude de la substitution des atomes sur les différents sites pourrait être envisagée, ceci afin de mieux comprendre l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages. De telles études ont été conduites dans les alliages ternaires Nb-Al-Ti de façon qualitative [Subramanian,1989] en utilisant la direction des lobes de solubilité comme indication des sites préférentiels pour des additions ternaires dans des composés intermétalliques comme $NbAl_3$. D'autres auteurs ont utilisé la méthode ALCHEMI (Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis) qui repose sur la comparaison des intensités de spectres de diffraction RX pour déterminer l'occupation des sites dans la phase B2 [Banerjee,1987] ou les sites cristallographiques des atomes de Nb dans un composé intermétallique comme TiAl [Shindo,1986]. Cependant ces auteurs notent que les matériaux analysés doivent être soit des monocristaux, soit des polycristaux de taille de grains de quelques centaines d'angströms, les échantillons devant être suffisamment minces (100 nm).

Hyperplan de cristallisation primaire de la phase σ-Nb_2Al

Les alliages identifiés dans ce domaine primaire sont les échantillons 4.4, 4.10 à 4.13, 8.8 et 8.9. Ils présentent une morphologie dendritique avec une structure en lamelles dans le sillon interdendritique. Pour l'échantillon 8.8, les phases σ et γ ont été identifiées aux RX. Seule la phase

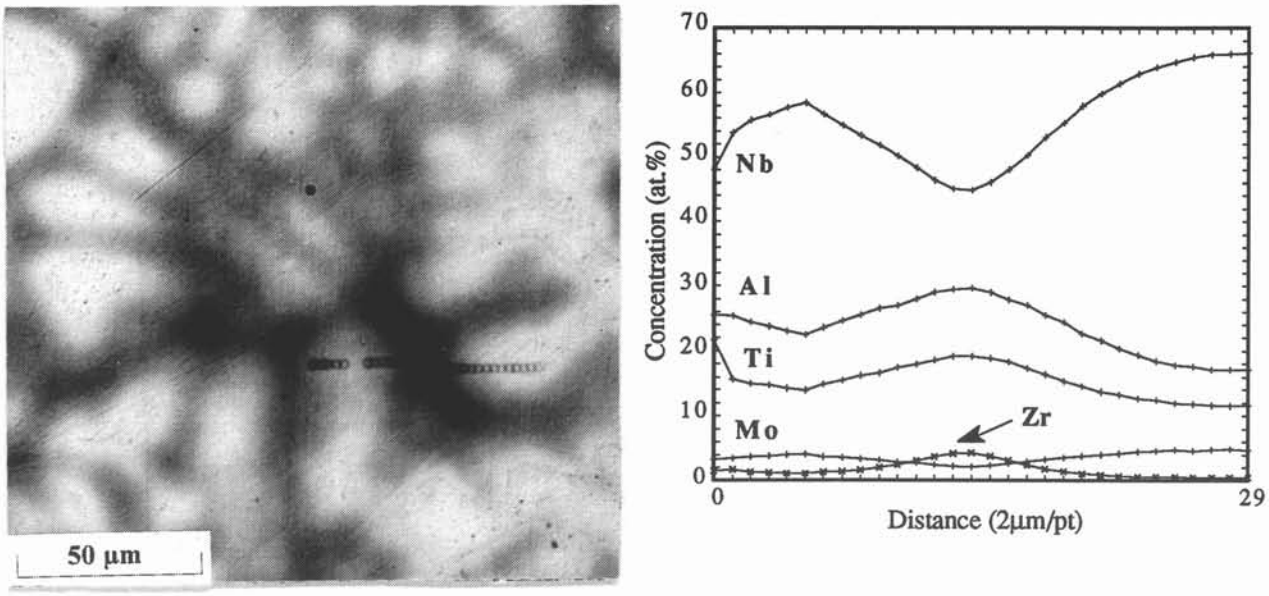


Figure 4.21a : Micrographie de l'alliage 4.9 montrant la précipitation cellulaire de δ, au centre des dendrites de β. et profils de concentration selon PP' illustrant l'enrichissement en molybdène au centre des dendrites.

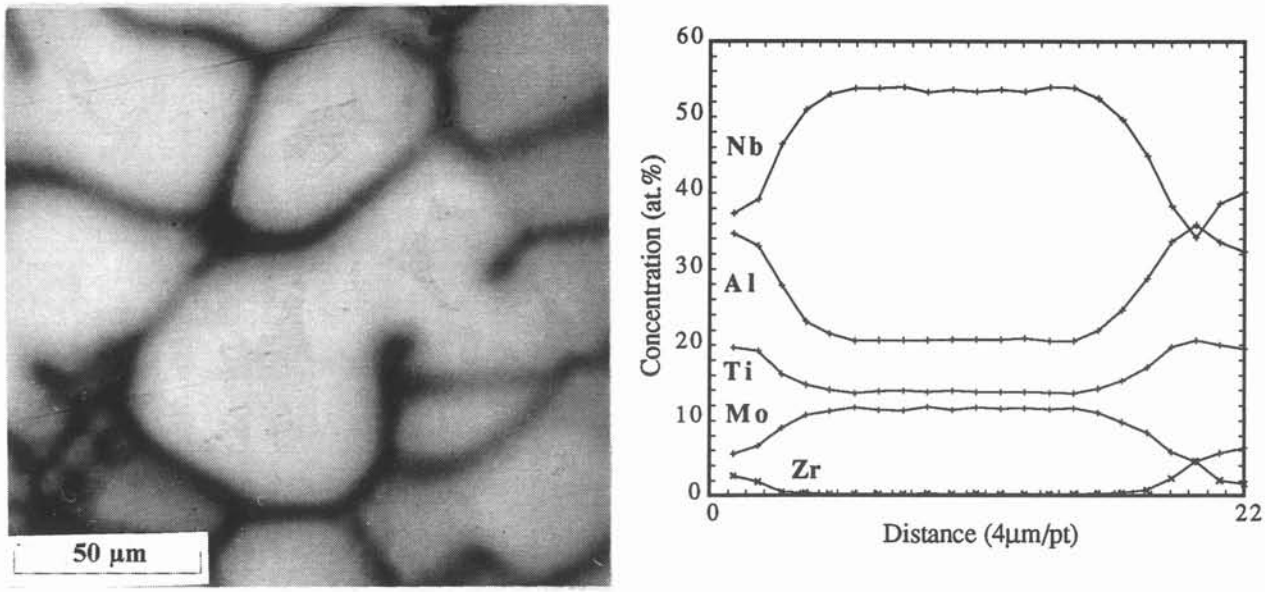


Figure 4.21b : Micrographie de l'alliage 8.5 montrant la précipitation cellulaire de δ, au centre des dendrites de β. et profils de concentration selon QQ' illustrant l'enrichissement en molybdène au centre des dendrites.

σ a été identifiée pour les autres échantillons. Les compositions des phases pour l'échantillon 88 sont les suivantes :

Dendrites primaires σ : $Nb_{42,3}\ Al_{29,1}\ Ti_{17,4}\ Mo_{10,8}\ Zr_{0,4}$
Zone interdendritique γ à contraste sombre : $Nb_{20,9}\ Al_{43,6}\ Ti_{27,5}\ Mo_{4,5}\ Zr_{3,5}$
Zone interdendritique à contraste clair : $Nb_{36,5}\ Al_{36,5}\ Ti_{18,1}\ Mo_{6,8}\ Zr_{2,1}$

Par référence aux microstructures obtenues sur les alliages ternaires tels l'échantillon 6, cette microstructure (Figure 4.22) ne semble pas devoir être interprétée comme celle d'un eutectique mais plutôt comme celle issue d'une transformation péritectique.

Hyperplan de cristallisation primaire de la phase γ-TiAl

L'alliage 4.14 présente la phase primaire γ. La microstructure de l'alliage brut d'élaboration est illustrée sur la micrographie de la figure 4.23 et se présente sous la forme de dendrites de γ avec précipitation en phase solide de σ. Cette microstructure est tout à fait semblable à celle observée sur les alliages 3 et 5, l'alliage 3 possédant les mêmes teneurs relatives en Nb, Al et Ti que l'alliage 4.4.

Figure 4.22 : Micrographie de l'alliage 8.8 montrant les dendrites primaires de γ et la transformation à l'état solide issue d'une réaction péritectique.

Figure 4.23 : Micrographie d'une zone de l'alliage 4.14 montrant la précipitation de σ dans les dendrites primaires de γ à rapprocher de celle de la nuance ternaire 3.

Cette analyse microstructurale permet d'établir l'évolution des limites de phases due à l'addition de Mo. Les résultats sont représentés sur la figure 4.24. Les deux représentations sont des projections dans les plans 4 at.% Mo, 1 at.% Zr et 8 at.% Mo, 1 at.% Zr. Les traces sur le plan NbAlTi indiquent les limites des hyperplans dans la zone riche en Nb.

4.5.4- Coupe isotherme à 1200°C

Nous avons focalisé les investigations sur l'évolution du domaine de phase β entre le liquidus et 1200°C. 12 échantillons (4.4, 4.5, 4.7 à 4.10, 4.16, 8.4 à 8.6, 8.8 et 8.10) ont été recuits à 1200°C pendant 20 jours selon la procédure décrite au paragraphe 4.3. Des essais préliminaires nous ont conduits à utiliser des temps de recuits prolongés par rapport au cas des échantillons de composition ternaire afin d'éliminer les traces de structure brute, c'est-à-dire la modulation dendritiques des échantillons bruts d'élaboration. Les compositions après recuit des phases analysées à la microsonde sont rassemblées dans le tableau 4.10. Les échantillons 4.7, 8.4 et 8.8 sont monophasés σ.

Tableau 4.10 : Composition des phases (en at.%) identifiées à la microsonde dans les alliages recuits.

Ech.	σ					γ					δ				
	Nb	Al	Ti	Mo	Zr	Nb	Al	Ti	Mo	Zr	Nb	Al	Ti	Mo	Zr
4.4	40,6	35,6	18,1	4,9	0,8	19,9	50,9	26,2	0,9	2,1					
4.5	46,7	28,8	19,2	4,1	1,2						54,4	20,4	19,1	5,8	0,3
4.8	47,4	28,7	18,9	3,1	1,9						55,9	20,2	18,2	5,1	0,6
4.9	51,6	28,4	14,5	3,4	2,1						61,3	19,6	13,5	4,9	0,7
4.10	36,3	34,8	23,1	5,1	0,7	17,1	48,4	31,9	0,9	1,7					
8.5	43,6	29,0	18,1	7,6	1,7						50,6	20,4	16,9	11,9	0,2
8.6	50,3	28,6	13,4	5,8	1,9						56,6	20,1	13,7	9,1	0,5
Ech.	**σ**					**δ**					**β**				
	Nb	**Al**	**Ti**	**Mo**	**Zr**	**Nb**	**Al**	**Ti**	**Mo**	**Zr**	**Nb**	**Al**	**Ti**	**Mo**	**Zr**
4.16	43,9	28,2	23,5	3,1	1,3	49,6	20,8	24,7	4,5	0,4	39,8	17,7	37,0	4,9	0,6
8.10	42,5	28,1	22,3	5,6	1,5	47,4	20,3	22,9	8,9	0,5	38,6	16,4	34,1	10,1	0,8

Domaine à deux phases γ + σ

Les conodes de ce domaine ont été tracées à partir des analyses sur les échantillons 4.4 et 4.10. Leur microstucture est similaire à celle observée sur les échantillons ternaires correspondant : des "globules" de phase γ dans une matrice de phase σ. La phase majoritaire est la phase σ ce qui est en accord avec la position des points représentatifs des compositions sur les conodes.

Domaine à deux phases σ + δ

Les conodes de ce domaine ont été établies à partir des analyses microsonde sur les échantillons

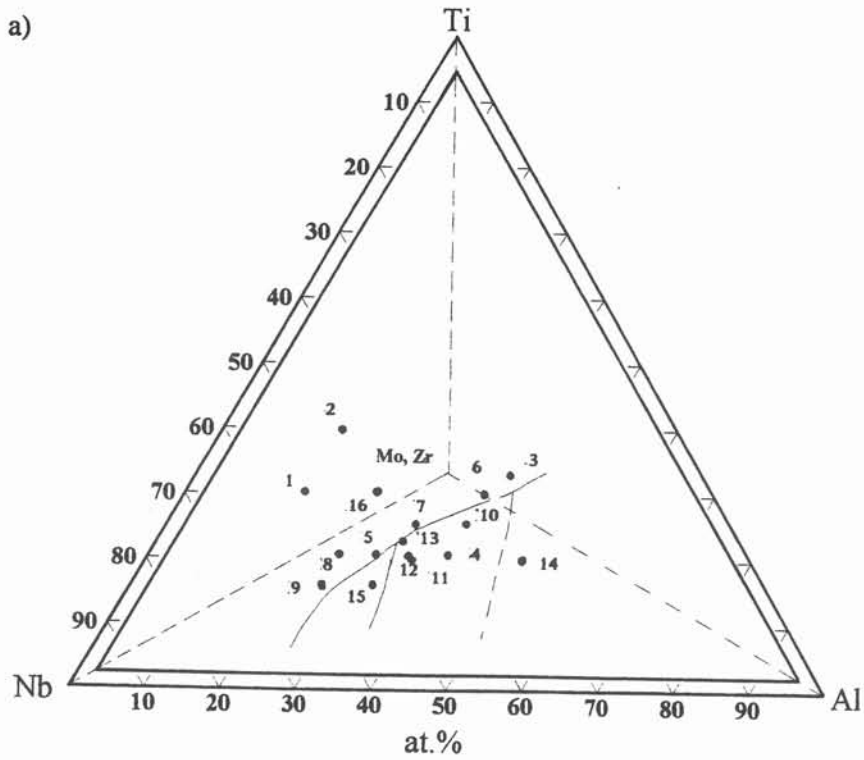


Figure 4.24 : Projection de l'hypersurface liquidus dans le système ternaire NbAlTi pour des teneurs en Mo de 4 at.% (a) et 8 at.% (b). Les préfixes 4 et 8 devant la dénomination des échantillons ne sont pas rapportés dans un but de clarté.

4.5, 4.8, 4.9, 8.5 et 8.6. La microstrúcture se présente sous la forme d'amas blancs très découpés de phase δ dans une matrice de phase σ. La phase δ est la plus abondante dans les échantillons 4.8, 4.9 et 8.6 que dans les échantillons 4.5 et 8.5 ce qui est en accord avec les conodes tracées. Une réserve peut être émise pour l'échantillon 8.6 dans lequel nous observons quelques traces d'une phase blanche en filament qui peut correspondre à des restes de la structure brute d'élaboration (Phase β). Cette observation suggère que les cinétiques de nucléation et de croissance en particulier de la phase δ sont plus longues pour les échantillons contenant du Mo pour atteindre l'équilibre.

Domaine à trois phases σ + δ + β

L'hyperplan σ+δ+β a été déterminé à partir des échantillons 4.16 et 8.10. Les microstructures sont semblables à celle obtenue sur l'alliage ternaire 10 avec des phases sous forme de pavés irréguliers.

Pour les nuances 9 et 10 et les nuances déduites par addition de 4 at.% Mo (4.1 et 4.16) et par ajout de 8 at.% Mo (8.1 et 8.10) nous avons évalué l'influence du molybdène sur le paramètre de maille. La détermination des paramètres cristallins a été effectuée à partir des distances réticulaires mesurées sur les diffractogrammes X (Etalon interne de Si). La précision est de 2.10^{-4} nm. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.8. La substitution du molybdène (a = 0,3147 Å) dans la solution solide cubique centrée du niobium induit une réduction du paramètre de maille conforme au fait que le rayon atomique du molybdène est inférieur à celui des autres éléments (Ti et Al). Les valeurs déterminées sur les échantillons brut d'élaboration ne sont qu'indicatives. En l'absence de recuit, les valeurs peuvent être modifiées par la modulation dendritique et les contraintes dans les échantillons bruts. Pour l'échantillon 10 recuit, cette valeur est en bon accord avec celle proposée par Hellwig [Hellwig,1990] de 0,325 nm.

Tableau 4.8 : Paramètre de maille a de la phase βNb en fonction de la composition des alliages.

Ech.	Composition (at.%)				Paramètre de maille a (nm)
	Al	Ti	Mo	Zr	
9	15	30	-	-	0,3294
4.1	14,26	28,51	3,96	1	0,3265
8.1	13,65	27,29	8,02	1	0,3260
10 (recuit)	25	30	-	-	0,3258
4.16 (recuit)	23,76	28,51	3,96	1	0,3247
8.10 (recuit)	22,75	27,29	8,02	1	0,3238

Nous proposons une projection sur le plan NbAlTi (Figures 4.25a et b) pour la représentation des sections isothermes assortie d'une représentation spatiale (Figure 4.26b) qui permettent de mieux visualiser la disposition des différents hyperplans.

La deuxième figure est une représentation par rapport à des plans à teneurs constantes en Al. Les points représentatifs des conodes sont placés dans un tétraèdre NbTiMo(Al+Zr). Cette représentation est motivée par la constatation que, dans les alliages recuits, la teneur en Al reste quasiment constante dans les phases δ (autour de 20 at.%), σ (autour de 30 at.%), γ (autour de 50 at.%) et β (environ 17 at.%) quelle que soit la composition de l'alliage. Nous avons représenté à la figure 4.26 une vue en perspective du tétraèdre ; ce tétraèdre est dessiné dans l'espace cartésien XYZ. Les domaines à deux phases sont engendrés par un segment de droite dont les extrémités se déplacent dans l'espace. Les volumes à trois phases sont engendrés par un triangle. Pour figurer cette évolution, le déplacement de chacune des extrémités des segments ou des triangles est matérialisé sur le schéma 4.26 par un numéro de rappel. Cette représentation permet de comparer les limites de solubilité des phases solides en fonction de la teneur en Mo. L'évolution du sommet δ de l'hyperplan σ–δ–β fait apparaître que la solubilité à l'état solide de la phase δ est réduite par l'addition de Mo.

Dans l'espace à quatre dimensions, il faut imaginer les domaines à deux phases comme engendrés par un segment de droite dont les sommets se déplacent sur deux modèles à quatre dimensions ; les domaines à trois phases sont engendrés par un triangle déformable dont les sommets occupent trois hypersurfaces conjuguées.

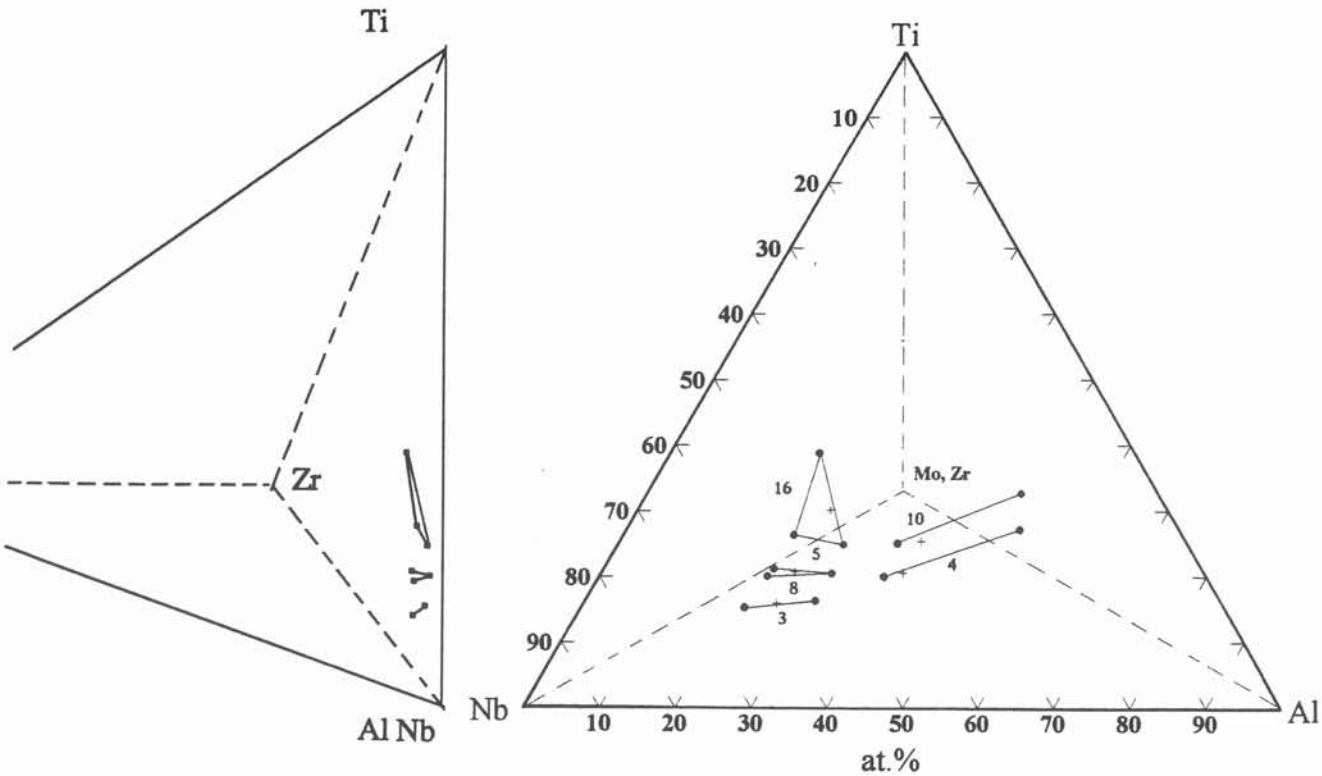


Figure 4.25a : Projection d'une partie de la section isotherme du système quinaire à 1200°C dans le plan Nb-Al-Ti dans la zone riche en Nb. Teneurs en Mo de 4 at.%.

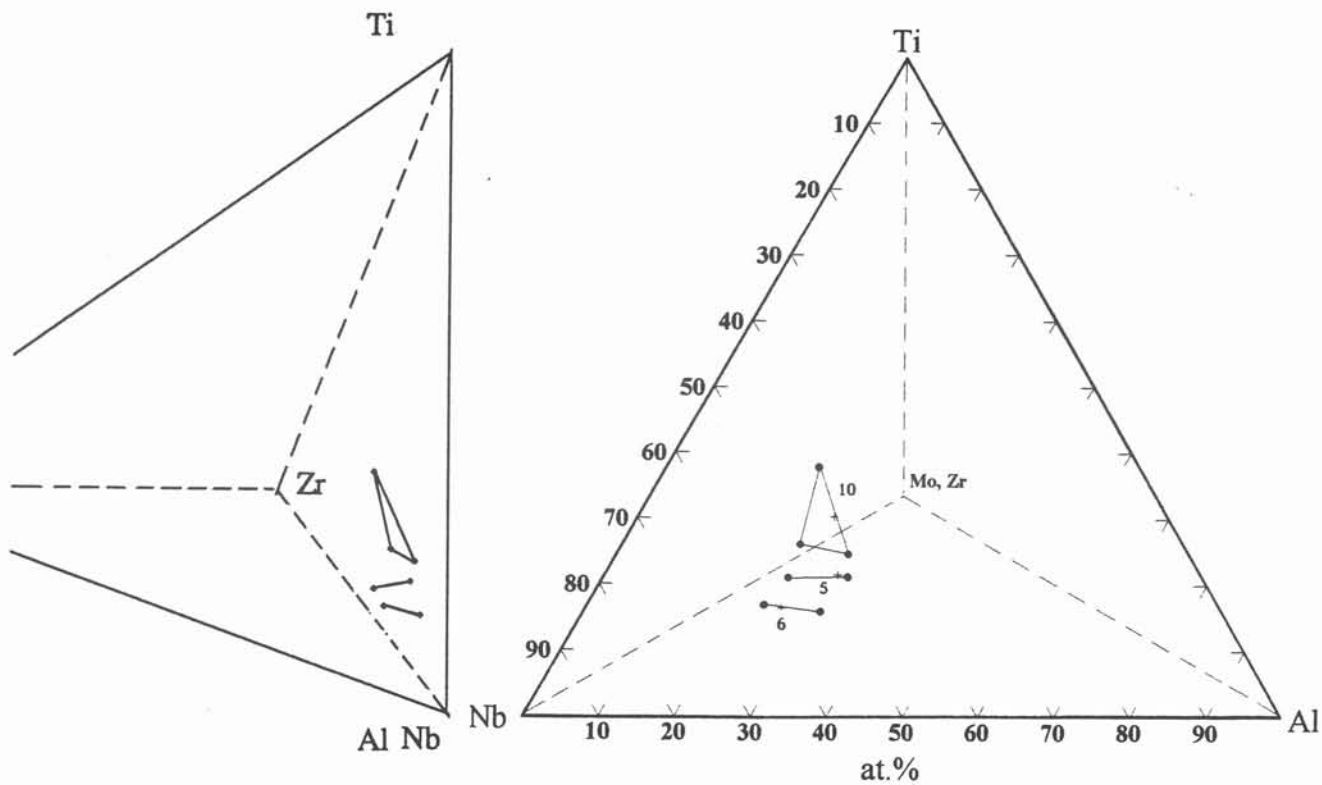


Figure 4.25b : Projection d'une partie de la section isotherme du système quinaire à 1200°C dans le plan Nb-Al-Ti dans la zone riche en Nb. Teneurs en Mo de 8 at.%.

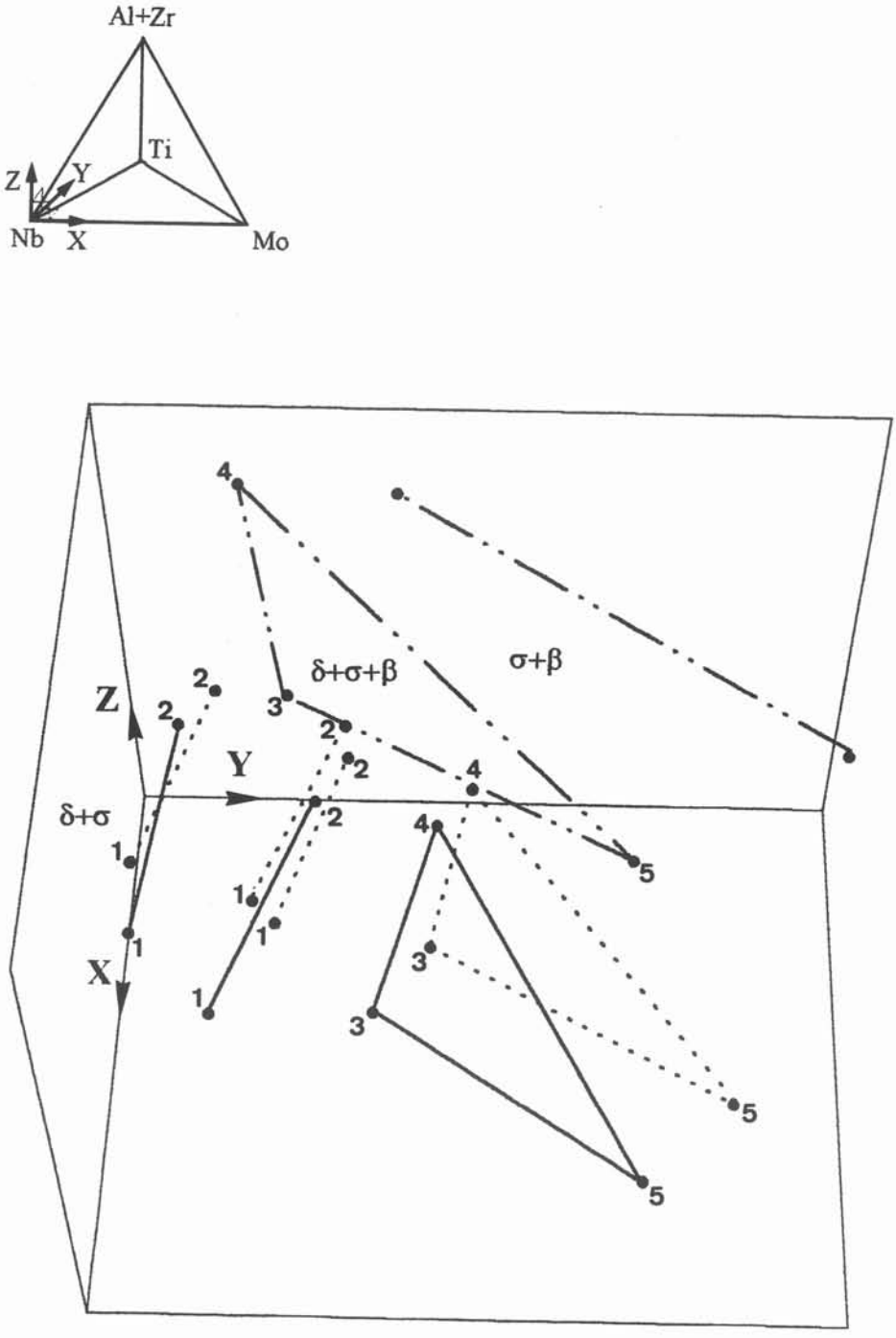


Figure 4.26 : Représentation spatiale d'une partie de la section isotherme du système quinaire à 1200°C dans la zone riche en Nb.

4.6- Conclusion

L'observation des échantillons bruts d'élaboration et les expériences de recuit fournissent des données expérimentales en ce qui concerne la projection du liquidus et les équilibres de phases à 1200°C du système Nb-Al-Ti et du système quinaire Nb-Al-Ti-Mo-Zr.

L'étude sur le système ternaire complète les travaux antérieurs sur ce sujet en permettant de clarifier certains points sujets à discussion.

- Aucun eutectique ternaire n'a été mis en évidence entre les phases σ, γ et η. Tous les points ternaires invariants correspondent à des réactions péritectiques.
- La phase γ s'étend dans le ternaire jusqu'à environ 40 at% Nb et les phases δ et σ jusqu'à environ 28 at.% Ti et 32 at.% Ti respectivement.
- La phase β(Nb,Ti) présente un large domaine en composition qui s'étend dans le ternaire tant pour la projection de la surface liquidus qu'à 1200°C.
- Les résultats concernant la coupe isotherme donnent les valeurs des limites de solubilité des phases solides. Dans la zone de composition Nb10-Al45-Ti45, à 1200°C, aucune phase ternaire n'est mise en évidence mais un domaine à trois phases $\beta+\alpha+\gamma$ a été déterminé.

L'étude sur le système quinaire permet de préciser l'évolution des limites de phase pour les deux teneurs en Mo, 4 at.% et 8 at.%, retenues.
- L'addition de Mo pour ces teneurs ne fait pas apparaître de nouvelle phase dans le domaine étudié.
- Ti forme avec Nb comme Mo une solution solide qui s'étend dans le système quinaire comme dans le système ternaire. Nous avons précisé les limites de la solution solide β au détriment des phases σ et δ.
- Les limites de solubilité à l'état solide, particulièrement entre les phases β, σ et δ, ont été déterminées sur les échantillons recuits. La solubilité à 1200°C de la phase δ est diminuée par l'addition de Mo.

Malgré les niveaux modérés des additions d'éléments réfractaires comme Mo, les morphologies et les limites des domaines de phases sont modifiées, ce qui a une influence directe sur l'optimisation des autres propriétés des alliages comme les propriétés mécaniques. Ainsi, cette étude fournit un ensemble de données permettant de guider l'optimisation du choix des nuances : l'influence des éléments d'alliages sur les surfaces liquidus et les solubilités à l'état solide permet d'orienter les sélections des nuances d'alliages multiconstitués. C'est aussi un support en vue du calcul thermodynamique du diagramme.

CHAPITRE 5

Modèle numérique
Dissolution d'une addition réfractaire dans un bain métallique
en conditions non isothermes

5.1- Conceptualisation de l'élaboration des alliages réfractaires

L'élaboration des alliages, telle qu'elle a été décrite dans le chapitre 2, met en jeu plusieurs phénomènes physiques complexes. La compréhension et la maîtrise de ces phénomènes conditionnent la qualité des produits. C'est pourquoi une approche numérique a été développée afin d'analyser les mécanismes qui sont associés à l'assimilation de l'addition réfractaire.

Les mécanismes de base qui interviennent lors de la préparation des alliages consistent en la fusion de l'élément le plus fusible (dans notre cas Al) et la dissolution progressive des additions les plus réfractaires (Mo, Nb, Ti) dans le bain fondu d'aluminium, qui peut être allié avec les autres éléments précédents. Dans le creuset froid, la température dans la charge n'est pas uniforme. L'élément réfractaire doit être dispersé en solution homogène dans le liquide pour ne pas se retrouver sous forme d'infondu. A l'échelle locale, il y a toujours un problème de diffusion à une interface solide-liquide. La cinétique de l'incorporation de l'addition réfractaire est contrôlée par une étape de diffusion à la température de l'interface.

Les observations expérimentales sont formulées sous forme d'un modèle de dissolution qui prend en compte l'effet thermique de mélange. En effet dans notre système, le caractère exothermique de l'enthalpie de mélange apparaît comme un facteur important dans le processus de dissolution. Par conséquent nous avons choisi de focaliser le modèle sur les effets non isothermes qui interviennent au niveau de l'interface solide-liquide pendant la dissolution.

5.2- Travaux antérieurs

De nombreux travaux théoriques ou expérimentaux ont été consacrés à l'étude de la dissolution d'un métal solide dans un bain métallique. Une liste classée figure dans la thèse de Florence Revet [Revet,1993].

Du point de vue théorique, les auteurs se réfèrent principalement à Lommel et Chalmers [Lommel,1959], qui proposent deux modèles pour l'étude de la cinétique de dissolution, l'un dans le cas d'une dissolution contrôlée par la diffusion dans un liquide statique, l'autre dans le cas d'un transfert convectif de masse dans un liquide brassé. Cependant ces modèles se restreignent à des conditions isothermes.

Une étude expérimentale récente [Revet,1993] menée au laboratoire porte sur la dissolution de barreaux de niobium dans un bain de titane en creuset froid inductif. Les mesures sont exprimées sous la forme d'un coefficient de transfert convectif de masse, par l'intermédiaire d'un modèle physico-chimique qui tient compte du changement de composition du bain et du changement de

géométrie à l'interface. La valeur obtenue (35 µm/s ± 10 µm/s) est relativement élevée, plus élevée que celle obtenue par Tripp *et al.* [Tripp,1990] dans le même système, mais chauffé en bombardement électronique. Cet écart est expliqué par le brassage électromagnétique turbulent. Cependant pour le système titane-niobium, la dissolution n'a pas de caractère exothermique.

C'est pourquoi nous discutons plus spécialement les travaux de Sismanis et Argyropoulos [Sismanis,1988] dans lesquels le comportement exothermique en cours de dissolution est pris en compte. La démarche est à la fois expérimentale et numérique.

Le modèle mathématique mis en oeuvre s'appuie sur des résultats expérimentaux d'expériences de dissolution de barreaux de niobium, de zirconium ou de titane dans les bains d'aciers [Argyropoulos,1984]. Des résultats antérieurs sur la dissolution de ferro-silicium dans des bains d'acier [Argyropoulos,1979] sont aussi utilisés.

La technique expérimentale consiste en des tests d'immersion de cylindres d'éléments réfractaires dans des bains d'acier de grandes dimensions, avec et sans brassage électromagnétique. La température du bain est contrôlée par un thermocouple. La perte de masse est mesurée en continu. Les additions cylindriques sont équipées d'un thermocouple au centre de l'échantillon qui permet de suivre la température au cours de la dissolution. Lorsque l'addition est plongée dans le liquide , une croûte de métal liquide se solidifie à la surface de l'addition solide puis refond, ce qui correspond au temps nécessaire de mise en équilibre thermique avec le bain. A ce niveau, les auteurs constatent qu'une réaction peut se produire entre la croûte solide et l'addition par suite de la formation de liquide eutectique, entraînant une dissolution interne et une accélération de l'échauffement. Lorsque la croûte solide disparaît, le solide est alors en contact direct avec le liquide. Les températures mesurées au centre du cylindre pendant cette dernière période apparaissent supérieures à la température du bain atteignant même dans le cas du titane la température de fusion de l'addition.

Le modèle mathématique développé décrit les profils de température dans l'addition cylindrique de longueur infinie, l'épaisseur de la croûte de métal et sa durée de refusion et les effets de la génération de chaleur à l'interface croûte solide / addition. Pour la période de croûte solide, la réaction entre croûte solide et addition est représentée par un terme d'apport de chaleur constant à l'interface interne de la croûte. Pour la période de dissolution libre, les auteurs prennent en compte l'enthalpie de mélange entre l'addition réfractaire et le bain à l'interface en dissolution. Considérant que le bain est de grandes dimensions, l'enthalpie de mélange est remplacée par l'enthalpie partielle du système à dilution infinie. Une méthode par différences finies a été employée pour résoudre le système d'équations aux dérivées partielles qui décrivent les phénomènes thermiques invoqués.

Ce modèle est utilisé par les auteurs, à titre prédictif, pour prévoir le comportement de barreaux de tantale dans des bains d'acier. Ces travaux ont été prolongés par l'étude de la cinétique du transfert de masse de niobium dans l'acier liquide [Argyropoulos,1991].

Nous avons utilisé le présent modèle en le modifiant pour décrire de façon appropriée nos conditions expérimentales. Notre modèle décrit le mécanisme de dissolution des additions à haut point de fusion de façon à se rapprocher des observations expérimentales. Dans notre cas, il n'y a pas de croûte solide se formant autour de l'addition dans la mesure où tous les éléments sont chauffés ensemble dans le creuset. Par contre, il faut tenir compte de l'élévation de la température du bain par le chauffage extérieur et de la variation de la teneur du bain en soluté.

5.3- Modélisation analytique

5.3.1- Description du système

On se place dans le cas général d'un alliage ternaire $M_1 + M_2 + M_3$. On considère des additions d'élément réfractaire M_1 ou M_2 sous forme de plaquettes d'épaisseur $2\,L_j^{so}$ ($j = 1$ ou 2) et infiniment étendues, disposées périodiquement, en contact avec le bain fondu d'épaisseur $2L^{bo}$. Le bain est formé d'un mélange des trois constituants M_1, M_2 et M_3. L'addition est formée de M_j ($j=1$ ou 2) pur sauf dans une couche interfaciale dans laquelle M_3 et M_k ($k \neq j$) ont diffusé.

Nous considérons le cas où l'addition est infiniment longue, la distribution de température dans la plaquette dépend principalement des transferts dans la direction normale à l'interface, la conduction axiale peut être négligée. Etant donné l'échelle des phénomènes de diffusion (gradients sur quelques microns) le problème est traité en géométrie 1D, la coordonnée d'espace z est prise selon la normale à la plaquette.

5.3.2- Conservation globale des constituants

L'ensemble du système bain et plaquette constitue un système fermé qui contient un nombre total de moles fixé n.

Initialement la plaquette de M_j ($j=1$ ou 2) est pure et est formée de n_j^o moles de M_j. Le bain comporte initialement n_k^o moles de M_k ($k \neq j$) et n^{bo} moles de M_3 et s'enrichit de n_j moles de M_j perdues par la plaquette.

Les compositions des phases sont exprimées en fractions molaires de M_j. X_j^l est la fraction molaire de M_j dans le liquide et X_j^s est la fraction molaire de M_j dans le solide. La composition du liquide à l'interface $X_j^{l,*}$ est différente de la composition du bain X_j^b. Ce gradient est associé au transfert de soluté qui passe de l'état solide à l'état liquide (Figure 5.1).

Hypothèse 1 : Nous faisons l'hypothèse de non-accumulation dans les couches interfaciales solide et liquide. Cette hypothèse se justifie par le fait que l'échelle de la couche de diffusion dans le liquide est de l'ordre du micron, celle dans le solide est beaucoup plus mince, donc beaucoup plus petite que l'échelle de la plaquette et surtout celle du bain. De même l'épaisseur d'une éventuelle phase intermédiaire est très petite. Du point de vue de la conservation des atomes tout se passe comme si les atomes de soluté étaient directement transférés du coeur du solide de composition X_j^{so} dans le liquide de composition X_j^b.

La fraction molaire de soluté transformée X_j^b, nombre de moles de M_j transférées du solide vers le liquide, s'obtient en écrivant que le nombre de moles de soluté reste constant. V^s est le volume molaire de l'addition et V^l est le volume molaire du bain.

$$X_j^b = \frac{L_j^{so} - L}{V^s}\left[\sum_j \frac{L_j^{so} - L_j}{V^s} + \frac{L^{bo}}{V^l}\right]^{-1} \tag{5.1}$$

5.3.3- Déplacement de l'interface

Par suite de la dissolution, l'interface se déplace. Si l'on introduit la fraction molaire solide g, le système comporte à chaque instant ng moles de solide et n(1-g) moles de liquide. Lors de la transformation, g devient g+dg. Le nombre de moles qui passent de l'état solide à l'état liquide s'écrit

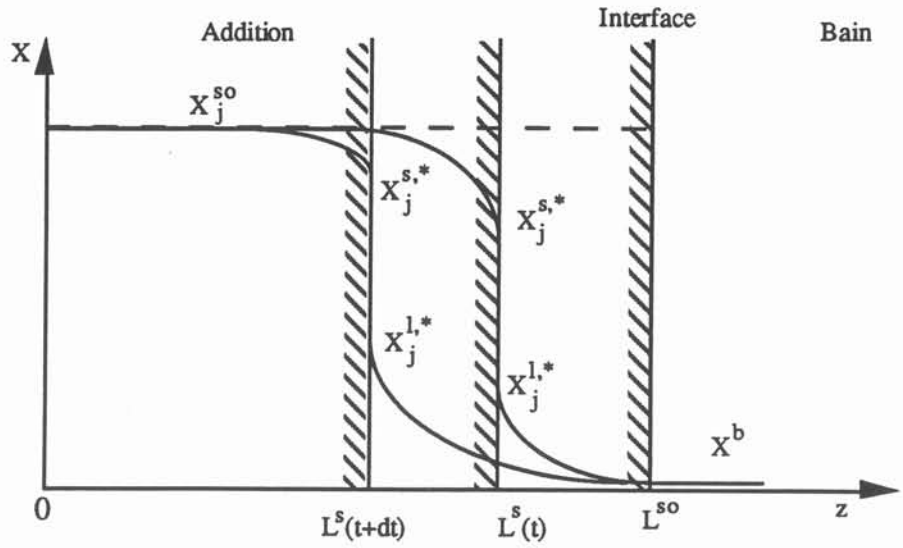
$$ndg = -\mathcal{S}\frac{dz}{V^s} \tag{5.2}$$

Seule une partie de ces moles modifient la composition du bain. Ce sont ces moles seulement qui participent au transport d'atomes.

$$dn_j = n\,dg\,X_j^s - n\,dg\,X_j^b \tag{5.3}$$

Le flux de soluté J_j s'écrit en fonction de l'élément d'interface :

$$\mathcal{S}\,J_j = \frac{dn_j}{dt} \tag{5.4}$$



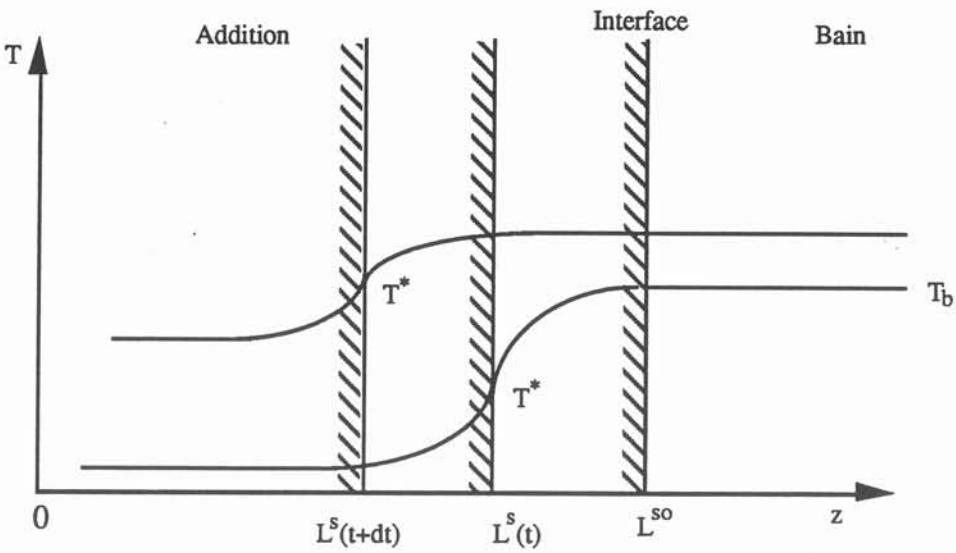


Figure 5.1 : Distribution de concentration et de température au voisinage de l'interface liquide-solide.

soit

$$\frac{1}{V^s}\frac{dz}{dt}=\frac{J_j}{X_j^s-X_j^b} \tag{5.5}$$

L'expression 5.5 fait apparaître la vitesse de recul de l'interface ou vitesse de dissolution.

Hypothèse 2 : Le flux de soluté dans le liquide est supposé convectif . Il est représenté par un coefficient de transfert convectif de masse k_j.

Ainsi, en introduisant les concentrations en soluté (en $mol.m^{-3}$) du liquide à l'interface et du coeur de bain $C_j^{l,*}$ et C_j^b

$$J_j = k_j\,(C_j^{l,*} - C_j^b) \tag{5.6}$$

avec $C_j^{l,*}=\frac{X_j^{l,*}}{V^{l,*}}$ et $C_j^b=\frac{X_j^b}{V^l}$

$V^{l,*}$ est le volume molaire du liquide à l'interface et V^l est le volume molaire du liquide au coeur du bain.

Hypothèse 3 : $V^{l,*}$ et V^l sont égaux.

Hypothèse 4 : On suppose l'équilibre à l'interface. La composition du solide ou du liquide à l'interface est donnée par le diagramme de phases à la température considérée.

Ainsi la fraction molaire de soluté à l'interface $X_j^{l,*}$ est donnée par le diagramme de phases à la température de l'interface T^*.

d'où l'expression de la vitesse de dissolution :

$$\frac{1}{V^s}\frac{dz}{dt}=\frac{k_j}{V^l}\,Y(T^*) \text{ avec } Y=\frac{X_j^{l,*}(T^*)-X_j^b}{X_j^s-X_j^b} \tag{5.7}$$

X_j^b est donné par l'expression 5.1.

Y est une mesure de la sursaturation au sens thermodynamique.

Dans le cas où l'addition est un corps pur : $X_j^s = X_j^{s,o} = 1$

5.3.4- Bilan thermique

Equation de la chaleur

La distribution de température dans la plaquette est décrite par l'équation de diffusion de la chaleur en régime transitoire exprimée en coordonnées cartésiennes

$$\rho_s \, c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{ths} \frac{\partial T}{\partial z}\right) \tag{5.8}$$

Conditions initiales

Initialement la plaquette est en équilibre thermique avec le bain à une température donnée prise égale à la température de fusion du bain T_{fb}.

$$t = 0 \qquad 0 \le z \le L_o \qquad T_o = T_{fb} \tag{5.9}$$

$$z > L_o \qquad T_{bo} = T_{fb} \tag{5.10}$$

La température du bain varie au cours du temps selon une fonction imposée, qui représente l'effet Joule apporté au bain, lequel chauffe la plaquette.

$$0 \le t \le t_{tot} \qquad z \to \infty \qquad T = T_b(t) \tag{5.11}$$

Conditions aux limites de la plaquette

La condition suivante est dictée par des raisons de symétrie.

$$0 \le t \le t_{tot} \qquad z=0 \qquad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \tag{5.12}$$

Condition à l'interface plaquette-bain

Le système considéré ici est un volume élémentaire infinitésimental qui subit la dissolution. L'équation de la chaleur s'écrit (par unité de volume) en égalant la somme des flux entrants et la variation de l'enthalpie.

Soit n_s le nombre de moles solides du volume élémentaire, d'enthalpie H^s et n_l le nombre de moles liquides du volume élémentaire, d'enthalpie H^l.

L'enthalpie du volume élémentaire est $n_s H^s + n_l H^l$. Lors de la transformation il y a n dg moles qui passent de l'état solide à l'état liquide.

$$\begin{aligned} dn^s &= dn_j^s = -ndg \\ dn^l &= dn_j^l = +ndg \end{aligned} \tag{5.13}$$

A l'interface, les moles passent de la composition X_j^b du coeur solide à la composition X_j^b du coeur liquide, la relation 5.3 s'applique. Par contre, l'échelle des transferts thermiques est grande comparativement. Nous admettons qu'il n'y a pas de discontinuité de température. Il n'y a donc pas de terme de chaleur sensible dans le bilan thermique. La variation d'enthalpie du volume élémentaire considéré s'écrit :

$$\mathcal{S} L \frac{\partial H}{\partial t} = \left[\frac{\partial (n^s H^s)}{\partial n_j^s} + \frac{\partial (n^l H^l)}{\partial n_j^l} \right] \frac{ndg}{dt} \tag{5.14}$$

La plaquette est un corps pur donc l'enthalpie molaire du solide est égale à l'enthalpie molaire de M_j, H_j^{os}. L'enthalpie molaire dans la phase liquide s'exprime en fonction de l'enthalpie de mélange ΔH^m et de l'enthalpie des constituants purs du mélange. ΔH^m est la somme des enthalpies partielles de chacune des espèces.

$$\begin{aligned} \frac{\partial (n^s H^s)}{\partial n_j^s} &= H_j^{os} \\ \frac{\partial (n^l H^l)}{\partial n_j^l} &= H_j^{ol} + \Delta \overline{H}_j \end{aligned} \tag{5.15}$$

Finalement :

$$\mathcal{S} L \frac{\partial H}{\partial t} = \left(\Delta H^f + \Delta \overline{H}_j \right) \frac{ndg}{dt} \tag{5.16}$$

$\Delta \overline{H}_j$ dépend de la fraction molaire de soluté dans le coeur du bain X_j^b.

Le terme $\frac{ndg}{dt}$ de l'équation 5.16 s'exprime en fonction de la vitesse de recul de l'interface au moyen de l'équation 5.2. L'expression de la vitesse de dissolution en fonction du terme de sursaturation est donnée par la relation 5.7.

$$\frac{ndg}{dt} = -\mathcal{S} \frac{1}{V^s} \frac{dz}{dt} \tag{5.17}$$

Le transfert n dg se fait de l'interface vers le bain, donc sortant de l'élément interfacial. Le flux

de chaleur $-k_{ths}\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{*,s}$ est un flux entrant de l'interface vers le solide. Le flux transféré $h\,(T^* - T_b)$ va de l'interface vers le bain, c'est un flux sortant. Le bilan au front de dissolution est donné par l'équation 5.18 exprimée par unité d'aire.

$$z=L^* \qquad k_{ths}\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{*,s} + h\,(T^* - T_b) = -(\Delta H_j^f + \Delta\overline{H_j})\,\frac{1}{V^s}\,\frac{dz}{dt} \quad (5.18)$$

La différence de température entre l'interface et le bain peut se réécrire d'après l'équation 5.18 sous la forme de l'équation 5.19 :

$$T^* - T_b = -\frac{1}{Bi}L\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{*,s} - (\Delta H_j^f + \Delta\overline{H_j})\,\frac{k_j}{h}\frac{1}{V^l}\,Y(T^*) \quad (5.19)$$

Bi est le nombre de Biot de la plaquette :

$$Bi = \frac{hL}{k_{ths}} \quad (5.20)$$

Dans la relation 5.19, le premier terme exprime l'effet dû à l'absorption de chaleur par diffusion dans la plaquette. Le second terme exprime l'effet de cinétique chimique, avec l'influence de la chaleur latente et de la chaleur de mélange. Le rapport entre les coefficients de transfert de masse et de chaleur, k_j/h, est pratiquement indépendant de la température et de la composition (Annexe 3).

5.4 - Résolution numérique

Pour la mise en oeuvre numérique du modèle précédent, nous avons adapté un logiciel récemment développé au laboratoire [Rebière,1992] mis au point pour modéliser, en géométrie 1D axisymétrique, la dissolution de gaines contenant CaC_2 dans la fonte ou de gaines contenant CaSi dans l'acier. Ce logiciel, écrit en langage ThinkPascal, permet de faire varier les propriétés physiques des matériaux et de les traiter en particulier comme des fonctions de la température. Pour tenir compte de la géométrie des régions, au cours des étapes de solidification, de dissolution ou de fusion, ce logiciel permet l'évolution des interfaces concernées en remaillant les domaines. Après chaque résolution, les régions sont redéfinies pour leur affecter les bonnes propriétés. Le système d'équations aux dérivées partielles est traité par un schéma aux différences finies implicites en discrétisant les dérivées par rapport à chacune des variables considérées. Le système matriciel ainsi construit est résolu par la méthode itérative Gauss-Seidel.

Sur cette base, nous avons apporté dés modifications pour disposer d'une simulation numérique adaptée à notre cas. La géométrie de cette nouvelle version est monodimensionnelle 1D cartésien. Elle prend en compte deux domaines, l'un correspondant à la plaquette solide qui se dissout, l'autre au bain liquide. Les modifications concernent notamment la description de la condition aux limites 5.18.

Une attention particulière doit être portée au choix du pas de temps, spécialement lorsque l'épaisseur de la plaquette devient faible. L'étude de l'influence du pas de temps utilisé sur la solution nous a conduits à introduire un pas de temps variable en fonction de l'épaisseur de la plaquette. Le pas de temps est calculé selon un critère de Fourier en fonction du pas d'espace Δr où α est la diffusivité thermique du solide :

$$\Delta t = \frac{\Delta r^2}{\alpha} \tag{5.21}$$

Le critère de Biot est appliqué en fin de dissolution pour déterminer à partir de quelle épaisseur la plaquette peut être considérée comme suffisamment mince pour que la distribution de température dans la plaquette puisse être considérée comme uniforme. La conduction dans le corps est alors faible devant la convection à la surface et la cinétique est contrôlée par le coefficient d'échange.

La résolution se termine lorsque l'épaisseur de la plaquette atteint une valeur minimale fixée (10^{-6} m). La résolution fournit la distribution de température aux noeuds du domaine solide et en particulier, pour chaque incrément de temps, l'épaisseur restante de la plaquette (position du noeud à l'interface) et la température de l'interface.

5.5 - Application du modèle

5.5.1- Configurations considérées

Nous avons considéré deux cas, un système fermé et un système ouvert. Le cas du système ouvert est un traitement simplifié qui consiste à décrire le bain comme semi-infini. L'enrichissement du bain en soluté n'est pas pris en compte. La fraction molaire de soluté dans le bain X_j^b est égale à zéro dans les équations précédentes. Les modèles de dissolution de la littérature font généralement intervenir cette hypothèse simplificatrice. Dans ce cas, $\Delta\overline{H}_j$ peut être approchée par l'enthalpie partielle molaire à dilution infinie $\Delta\overline{H}_j^{\infty}$. Dans un deuxième temps, nous avons appliqué le cas du système fermé, en prenant en compte l'évolution de la

composition du bain avec l'avancement de la dissolution (Equation 5.1), ce qui correspond mieux aux caractéristiques d'une élaboration en creuset froid inductif.

Dans les deux cas, la vitesse de dissolution n'est pas considérée comme constante. Elle dépend de la concentration à l'interface $X_j^{l,*}$ qui varie avec la température de l'interface T*. Dans le cas du système fermé, elle dépend en plus de la concentration du bain en soluté X_j^b.

Les valeurs des propriétés physiques et thermodynamiques utilisées pour le calcul numérique constituent l'annexe 3. Pour chacune des applications, nous avons pris en compte deux valeurs moyennes du coefficient de transfert de masse k_j et du coefficient d'échange de chaleur h, estimées dans l'annexe 3.

5.5.2 - Dissolution de plaquettes de niobium dans un bain d'aluminium

La figure 5.2 illustre les résultats obtenus pour une expérience de dissolution d'une plaquette de Nb d'épaisseur 2 mm dans un bain d'Al. La vitesse de montée en température du bain est fixée à 1°C/s. Le cas du système ouvert (Figure 5.2a) et le cas du système fermé (Figure 5.2b) sont présentés conjointement.

La fraction molaire de soluté à l'interface $X_j^{l,*}$ est donnée par le diagramme de phases Nb-Al à la température de l'interface T*. Le liquidus a été représenté par une fonction discontinue de la concentration en fonction de la température entre 23 at.% Nb et 43 at.% Nb à 1605°C compte tenu de la présence de la phase intermédiaire Al_3Nb. Le choix de cette représentation est à l'origine du saut sur les courbes à 1605°C.

Selon les courbes (2) de la figure 5.2 la différence de température entre l'interface et le bain liquide, T^*-T_b, est d'abord négative en raison des gradients de température. La vitesse de dissolution augmente au fur et à mesure de l'avancement de la dissolution. La température de l'interface en dissolution augmente et finit par dépasser la température du bain. Dans le cas présenté, la température de la plaquette excède de plus de 10°C la température du bain en fin de dissolution.

La vitesse de dissolution de Nb dans Al est relativement lente et le temps total de dissolution dans la configuration considérée est estimé à 15 mn environ. Cette valeur est à rapprocher des temps usuels d'élaboration d'une quinzaine de minutes. La dissolution se termine lorsque la température du bain atteint 1600°C pour le système ouvert et 1650°C pour le système fermé.

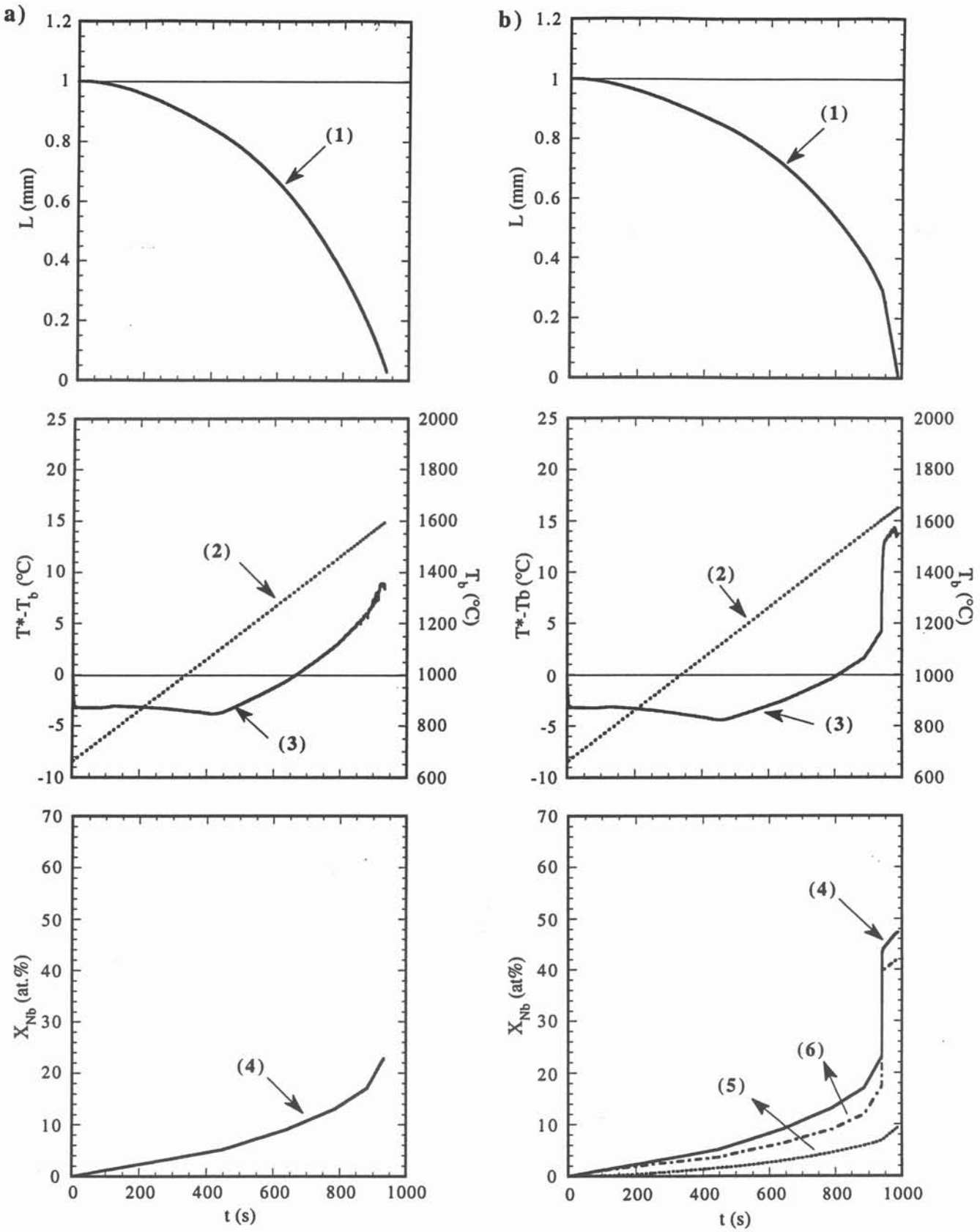


Figure 5.2 : Dissolution de Nb dans un bain d'Al. **a)** Système ouvert, b) Système fermé

$L_s^o = 1$ mm, $L_{Al}^o = 1$ cm, k_j=2,5.10^{-5} m.s^{-1}, h=5000 W.m^{-2}.K^{-1}, 1 °C/s

1) Epaisseur de la plaquette de Nb, **2)** Température du bain d'Al, **3)** Différence de température entre l'interface et le bain, **4)** Fraction molaire de soluté à l'interface fonction de T*, **5)** Fraction molaire de soluté dans le bain, **6)** sursaturation Y fonction de T* (100Y).

Dans le cas du système ouvert, les durées sont sous-estimées car l'enrichissement du bain en soluté est négligé. Pour le système fermé, la fraction molaire de soluté dans le bain X_j^b intervient à la fois dans l'expression de la vitesse de dissolution et dans le terme d'enthalpie partielle de mélange. Ce dernier terme devient moins négatif avec l'augmentation de X_j^b. L'influence de X_j^b est discutée ci-après.

La figure 5.3 présente les flux de chaleur prévus par le calcul. Le flux de diffusion thermique dans le solide passe par un maximum et tend à s'annuler vers la fin de la dissolution. L'application du critère de Biot conduit à une valeur de $0{,}15.10^{-3}$ m comme épaisseur de plaquette à partir de laquelle la distribution de température dans la plaquette peut être considérée comme uniforme, soit en fin de dissolution.

La chaleur latente de fusion ΔH_j^f est endothermique alors que l'enthalpie partielle de mélange $\Delta \overline{H}_j$ est soit endothermique soit exothermique. La somme varie selon la concentration du bain en soluté. Dans le cas présenté, la concentration reste assez faible mais le terme $\Delta \overline{H}_j$ devient de moins en moins négatif. Lorsque le bain s'enrichit en soluté, l'accroissement du terme thermodynamique est ralenti.

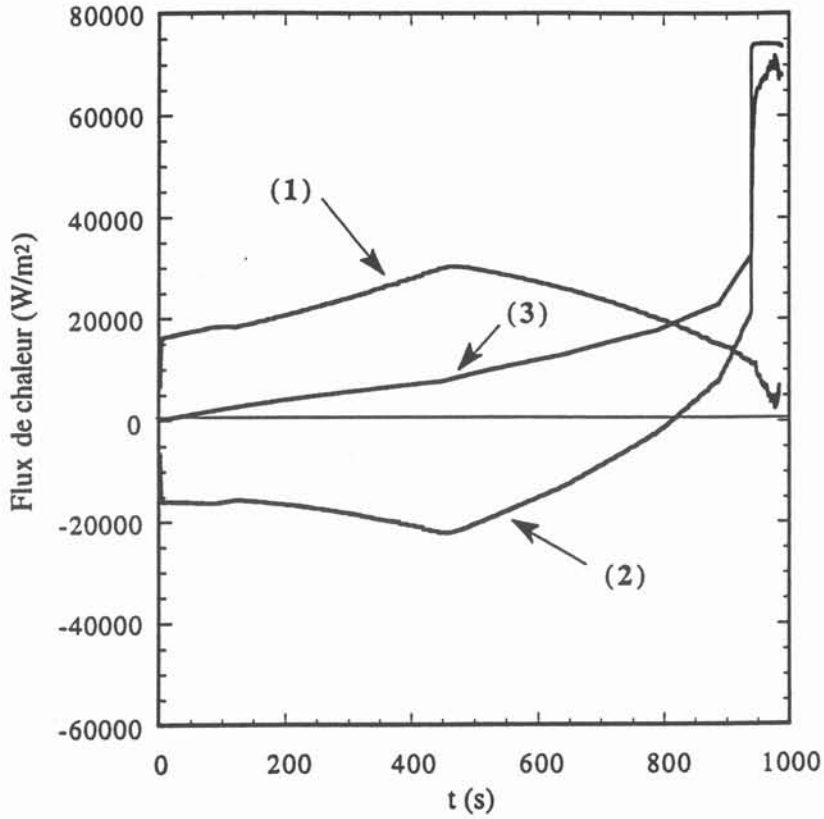


Figure 5.3 : Prédiction des flux de chaleur lors de la dissolution de Nb dans Al : **1)** Flux de diffusion thermique dans le solide, **2)** Flux de transfert entre le bain et la plaquette, **3)** Variation d'enthalpie de la parcelle en cours de dissolution. Les conditions sont celles de la figure 5.2.

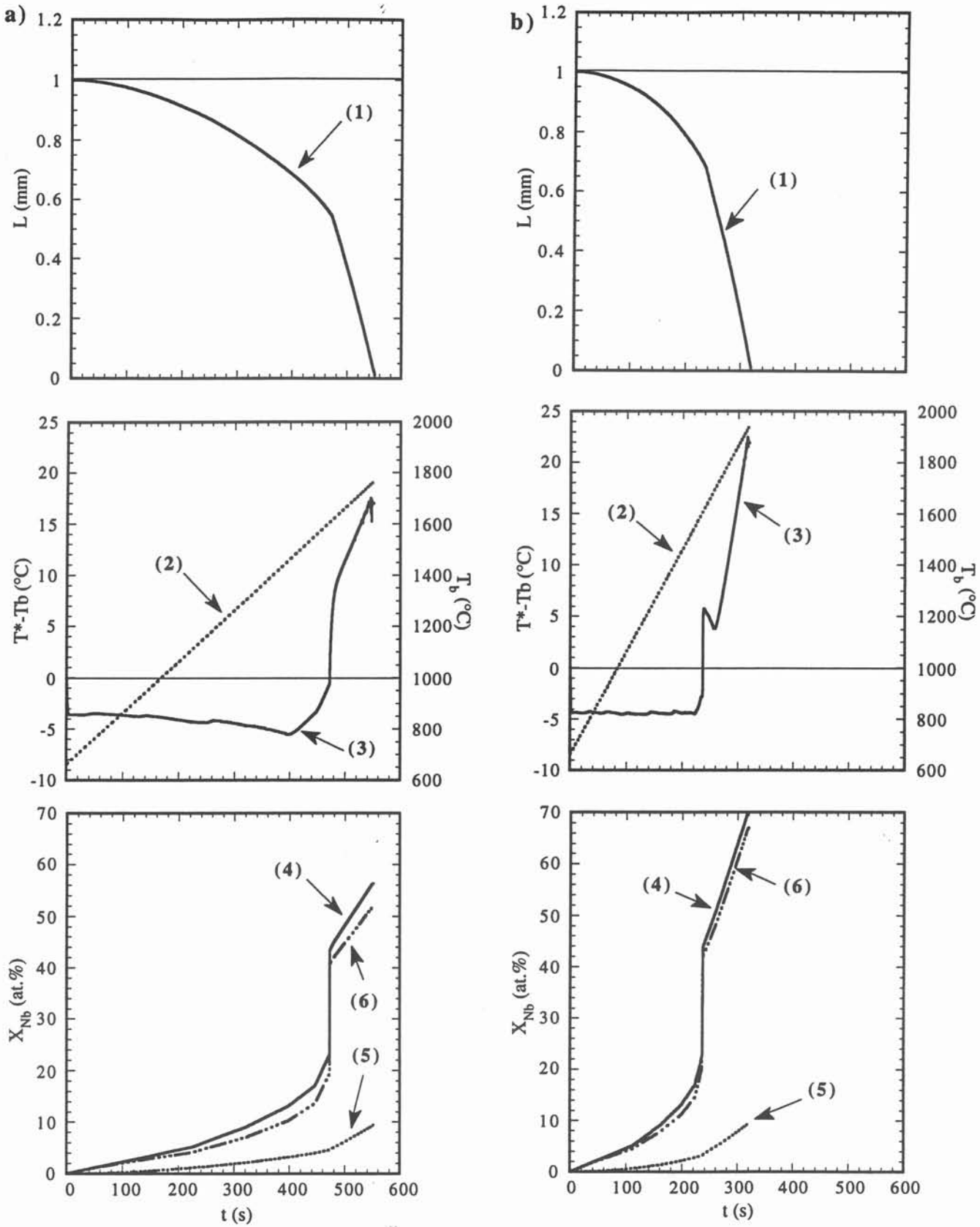


Figure 5.4 : Dissolution de Nb dans un bain d'Al. Système fermé

$L^o_{Al} = 1$ cm, k_j=2,5.10^{-5} m.s^{-1}, h=5000 W.m^{-2}.K^{-1} **a)** 2 °C/s, **b)** 4 °C/s.

1) Epaisseur de la plaquette de Nb, **2)** Température du bain d'Al, **3)** Différence de température entre l'interface et le bain, **4)** Fraction molaire de soluté à l'interface fonction de T* **5)** Fraction molaire de soluté dans le bain, **6)** sursaturation Y fonction de T* (100Y).

Influence de la température de bain

La figure 5.4 illustre les résultats obtenus sur deux expériences de dissolution de Nb dans un bain d'Al (système fermé) pour lesquelles la température de bain augmente de 2 K/s et de 4 K/s. L'évolution de la température de bain a été choisie pour représenter l'effet Joule apporté au bain qui chauffe la plaquette par conduction. L'échauffement est dû au échange avec le bain liquide. Les températures de bain plus élevées représentent une puissance Joule dissipée dans la charge, c'est-à-dire une source de chaleur, plus importante. C'est un cas plus favorable à la dissolution ; le terme de sursaturation, lié au diagramme de phases, devient rapidement plus important, ainsi la vitesse de dissolution est accélérée. La température à l'interface dépasse la température de bain plus précocement que dans les autres cas. Cependant le choix de cette configuration est tel que les pertes par conduction entre le bain et le creuset sont négligées.

Influence de l'épaisseur du bain L^{o}_{Al}

La géométrie prise en compte est une disposition périodique des plaquettes en contact avec le bain fondu. L'épaisseur de bain $2L^{o}_{Al}$ entre deux plaquettes est représentative de la composition de l'alliage. Pour une épaisseur de plaquette donnée, le terme enthalpique somme de la chaleur latente et de la chaleur de mélange ($\Delta H^{f}_{j} + \Delta\overline{H}_{j}$) augmente et devient moins négatif lorsque L^{o}_{Al} est plus faible (Figure 5.5) et le terme de sursaturation Y(T*) est moins important. Ceci est un élément d'explication de la facilité d'élaboration des nuances en fonction de leur teneur en Al.

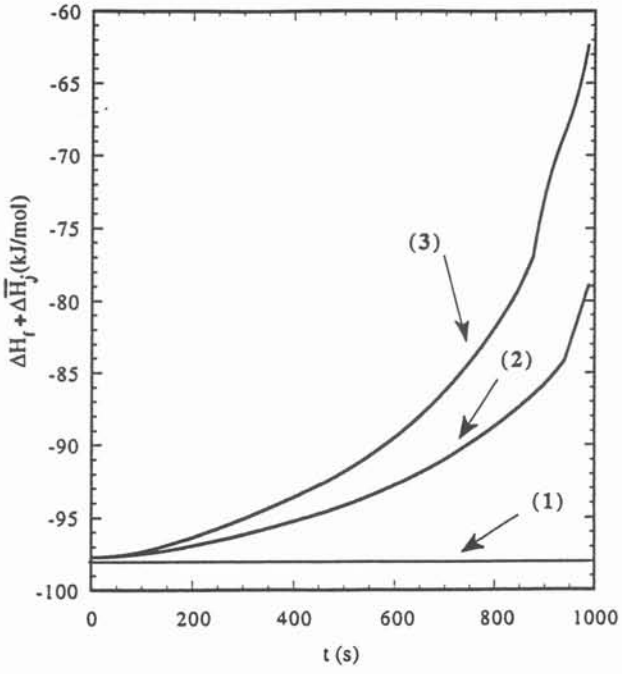


Figure 5.5 : Dissolution de Nb dans un bain d'Al. Système fermé
k_j=2,5.10^{-5} m.s^{-1}, h=5000 W.m^{-2}.K^{-1}, 1°C/s.
1) Système ouvert $L^{o}_{Al} = \infty$, **2)** Système fermé $L^{o}_{Al} = 1$ cm, **3)** Système fermé $L^{o}_{Al} = 0{,}5$ cm.

5.6- Classement des additions

Le modèle de dissolution précédent a été appliqué respectivement à une plaquette de Mo dans un bain d'Al (Figure 5.6) et à une plaquette de Ni dans un bain d'Al (Figure 5.7). Le choix de ce dernier exemple a été guidé par référence à une communication récente mentionnée dans le chapitre 2 [ORNL,1995], qui applique l'idée d'une réaction exothermique pour élaborer des aluminiures de Ni.

Dans le cas d'une plaquette de Mo, les deux sauts sur les courbes sont liés à la représentation du liquidus, discontinue au niveau des phases intermédiaires Mo_3Al_8 et MoAl. L'effet exothermique est bien moins important que dans le cas d'une plaquette de Nb (Figure 5.2). Ceci s'explique d'une part par une enthalpie partielle de mélange moins exothermique dans le cas de Mo. D'autre part, le terme de sursaturation Y(T*), lié au diagramme de phases, est peu élevé jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C. L'échauffement local de la plaquette ne se produit qu'en fin de dissolution ; dans ce cas, les pertes dans le bain liquide sont plus fortes, la diffusion de matière contrôle le procédé.

Dans le cas d'une plaquette de Ni, les valeurs de l'enthalpie partielle de mélange sont telles que ce terme est plus exothermique que dans le cas de Nb ou de Mo. En plus de la valeur de l'enthalpie partielle de mélange, un autre élément favorable à la dissolution est la présence d'un eutectique dans le diagramme de phase à 640°C et pour 3 at.% Ni. De ce fait, le terme de sursaturation Y(T*) est non négligeable même à basse température au début de la dissolution. Ceci confirme et explique l'intuition des expérimentateurs qui estiment que la dissolution est facilitée si le système comporte un eutectique.

5.7- Possibilité d'extension au cas d'un système multiconstitué

Ce modèle de dissolution pourrait s'étendre facilement au cas d'une plaquette se dissolvant dans un bain à plusieurs composants. Cependant, l'évaluation de la composition à l'interface $X_j^{l,*}$ à chaque température nécessite la connaissance des chemins de diffusion dans le système multiconstitué. Pour un système ternaire, cette valeur pourrait être atteinte par l'usage de section du diagramme correspondant. Cependant il faut aussi tenir compte de la diffusion interfaciale, et la connaissance de $X_j^{l,*}$ nécessite le calcul des chemins de diffusion qui peuvent être complexes dans un diagramme ternaire et peuvent difficilement être déterminés a priori. L'étude du diagramme de phases du système ternaire Nb-Al-Ti réalisée dans le chapitre 4 apporte les bases nécessaires à une telle détermination.

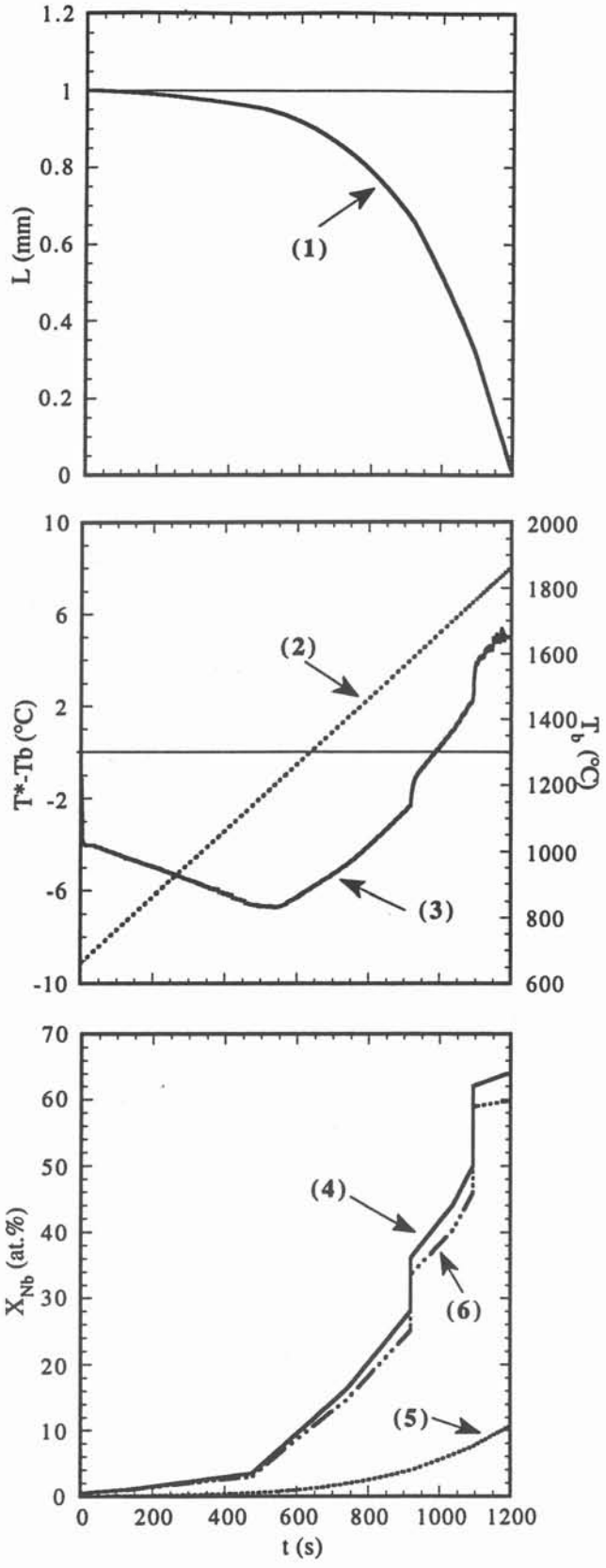


Figure 5.6 : Dissolution de Mo dans un bain d'Al. Système fermé

$L^o_{Al} = 1$ cm, k_j=2,5.10^{-5} m.s^{-1}, h=5000 W.m^{-2}.K^{-1}, 1 °C/s.

1) Epaisseur de la plaquette de Mo, **2)** Température du bain d'Al, **3)** Différence de température entre l'interface et le bain, **4)** Fraction molaire de soluté à l'interface fonction de T* **5)** Fraction molaire de soluté dans le bain, **6)** Sursaturation Y fonction de T* (100Y).

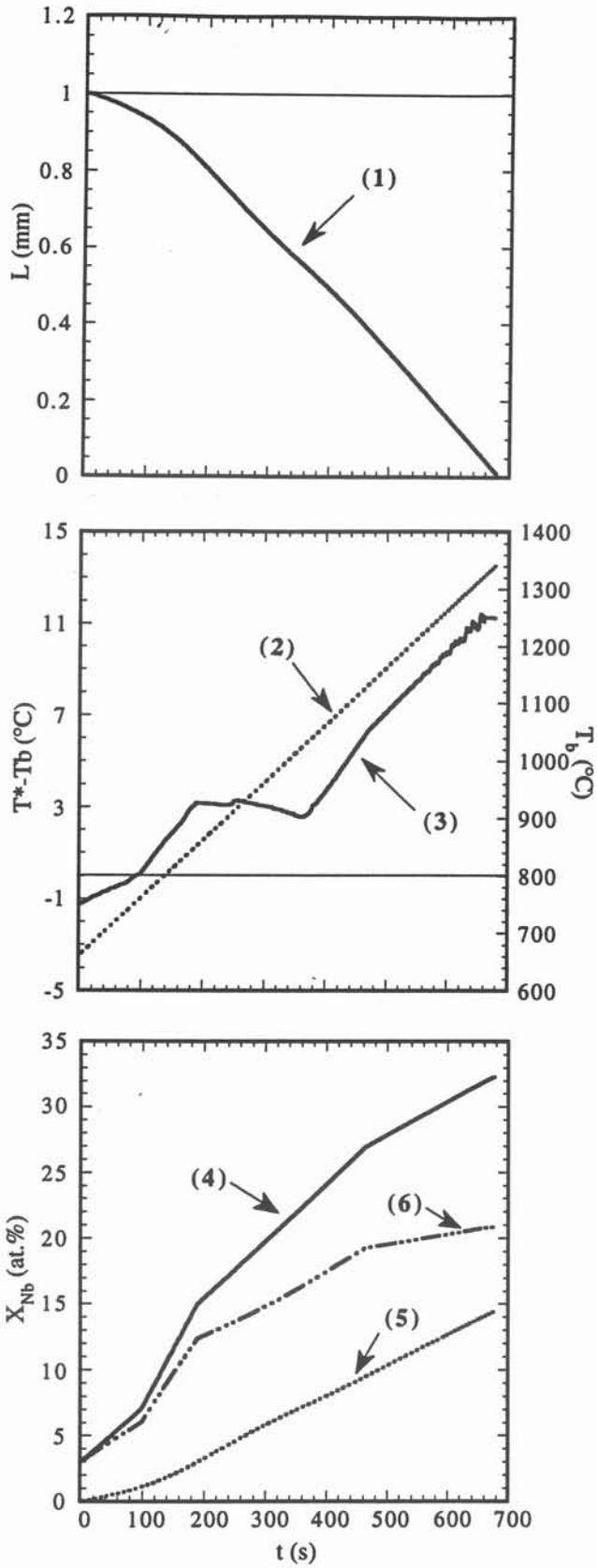


Figure 5.7 : Dissolution de Ni dans un bain d'Al. Système fermé

$L^o_{Al} = 1$ cm, k_j=2,5.10^{-5} m.s^{-1}, h=5000 W.m^{-2}.K^{-1}, 1 °C/s.

1) Epaisseur de la plaquette de Ni, **2)** Température du bain d'Al, **3)** Différence de température entre l'interface et le bain, **4)** Fraction molaire de soluté à l'interface fonction de T*, **5)** Fraction molaire de soluté dans le bain., **6)**Sursaturation Y fonction de T* (100Y).

5.8- Conclusion

Nous avons mis au point un modèle physico-chimique qui couple les transferts de chaleur et l'enthalpie de mélange pour comprendre et quantifier les phénomènes qui régissent le comportement à la dissolution d'addition réfractaires dans un bain fondu avec de fortes interactions chimiques. Le problème a été focalisé sur l'interface liquide-solide en dissolution, siège des effets exothermiques et qui évolue en fonction du temps.

Les idées dégagées dans la littérature sur les systèmes exothermiques ont été reprises et approfondies. Le calcul numérique a été conduit sur la base d'un logiciel existant, que nous avons adapté à notre configuration.

La mise en oeuvre du calcul numérique nécessite cependant la connaissance d'un certain nombre de propriétés physiques et thermodynamiques. Pour les systèmes que nous avons envisagés, les valeurs des enthalpies partielles de mélange et du coefficient de transfert de masse sont issues de la littérature à partir de données expérimentales. Pour le coefficient d'échange de chaleur, nous avons estimé un ordre de grandeur à partir de corrélations. La puissance Joule dissipée dans la charge est introduite de façon simple par le biais d'une variation de la température de bain et les pertes par conduction avec le creuset ne sont pas prises en compte.

Malgré des hypothèses simplificatrices, le calcul numérique permet de dégager les mécanismes prépondérants et de fournir des explications à des intuitions expérimentales. Ainsi, le calcul permet d'estimer le temps de dissolution et la température atteinte à la fin de la dissolution en prenant en compte l'enrichissement du bain en soluté. Le calcul fournit l'évolution de la valeur de la température de l'interface. Nous avons montré que le moteur de la dissolution est une conjugaison de plusieurs termes qui sont la vitesse de dissolution et la variation d'enthalpie de la plaquette en cours de dissolution. Ce dernier terme est lié au diagramme de phases par l'intermédiaire de la concentration en soluté à l'interface ; la présence d'un eutectique dans le diagramme de phases intervient dans ce terme de sursaturation et en augmente l'importance.

Le calcul de l'effet exothermique souligne l'intérêt de la disposition par couches adoptée pour l'élaboration en creuset froid. Si cet effet est intéressant pour l'élaboration, il reste que les ordres de grandeurs sont très loin de ceux obtenus dans des procédés comme l'aluminothermie. Mais dans ce cas, le milieu environnant est un mélange de poudres et le coefficient d'échange de chaleur est beaucoup plus faible.

CHAPITRE 6

Conclusion

Ce mémoire présente une contribution au problème de l'élaboration métallurgique d'alliages à hautes caractéristiques.

Nous avons montré que le creuset froid inductif est un outil bien adapté. Par rapport à la méthode usuelle de fusion à l'arc à électrode non consommable, il permet de diminuer le temps de préparation et d'élaborer des quantités plus importantes.

Nous avons mis au point une méthode d'élaboration, afin d'obtenir de façon reproductible des alliages de qualité contrôlée. Un certain savoir faire expérimental a ainsi été établi, guidé non par l'empirisme mais par une approche plus rationnelle basée sur des arguments physiques, thermodynamiques et cinétiques. Nous avons ainsi dégagé les concepts qui permettent les adaptations futures. De cette façon, une cinquantaine d'échantillons de composition ternaire Nb-Al-Ti et de composition dérivée par ajout de Mo et Zr ont été élaborés, qui respectent les spécifications d'uniformité structurale et de pureté.

Pour la mesure des températures, nous avons démontré les limites du pyromètre bichromatique, qui, malgré des avantages notables comme son insensibilité aux conditions de visée ou à la présence des fumées, ne permet pas de séparer les effets du changement de température et des variations d'émissivité. Nous avons réalisé des mesures couplées UV+IR. En effet, la réponse du détecteur UV donne les variations de température tandis qu'à grande longueur d'onde, ce sont les variations d'émissivité qui conditionnent le plus les variations de luminance. Nous montrons que cette méthode permet de repérer les accidents thermiques liés aux changements de phase dont la température correspondante est déterminée avec une bonne précision (une vingtaine de degrés). Cette méthode a été appliquée sur des corps purs et alliages binaires connus et sur quelques alliages à base de niobium selon une procédure expérimentale bien définie.

Nous avons établi des données sur les équilibres de phase à haute température des systèmes considérés, à partir des mesures sur les échantillons soit bruts ou après recuit à 1200°C.

Concernant le système ternaire Nb-Al-Ti, nous avons proposé des modifications dans la projection du liquidus et sur la section isotherme 1200°C telles qu'elles figurent dans la littérature :

- Tous les points ternaires invariants correspondent à des réactions péritectiques.
- La phase γ s'étend jusqu'à environ 40at% Nb et les phases δ et σ jusqu'à environ 28at.%Ti et 32at.%Ti respectivement.
- La phase β s'étend tant pour la projection de la surface liquidus qu'à 1200°C.
- Les résultats concernant la coupe isotherme donnent des valeurs des limites de solubilité des phases solides. Dans la zone de composition Nb10-Al45-Ti45, à 1200°C, aucune phase ternaire n'est mise en évidence mais un domaine à trois phases $\beta+\alpha+\gamma$ a été déterminé.

Nous avons établi un certain nombre de résultats concernant l'effet du molybdène (4% et 8%) sur les équilibres à haute température

- Ces additions ne font pas apparaître de nouvelle phase, pour ces teneurs et pour le domaine étudié.
- La solution solide β voit ses limites modifiées par l'incorporation de molybdène.
- La solubilité à 1200°C de la phase δ est diminuée par l'addition de Mo.

Malgré les niveaux modérés des additions d'éléments réfractaires comme Mo, les morphologies et les limites des domaines de phases sont modifiées, ce qui a une influence directe sur l'optimisation des autres propriétés des alliages comme les propriétés mécaniques. Ainsi, cette étude fournit un ensemble de données permettant de guider l'optimisation du choix des nuances : l'influence des éléments d'alliages sur les surfaces liquidus et les solubilités à l'état solide permet d'orienter les sélections des nuances d'alliages multiconstitués. C'est aussi un support en vue du calcul thermodynamique du diagramme.

Nous avons développé un modèle numérique pour décrire théoriquement la dissolution progressive d'une plaquette d'addition réfractaire (Nb, Mo ou Ni) dans un bain métallique (ici à base Al). Ce modèle prend en compte les équilibres solide-liquide et les propriétés thermodynamiques du système, en particulier son caractère exothermique ou endothermique. Il simule la variation de la température de l'interface au cours de la dissolution . En particulier, il permet de calculer *a priori* la durée de la dissolution et la température maximale nécessaire. Nous montrons ainsi l'influence du diagramme de phases du système addition-bain. En particulier la présence d'un eutectique se traduit par une sursaturation plus grande. Ceci exprime quantitativement l'intuition des métallurgistes de l'élaboration.

Plus généralement, l'approche par les transferts couplés de chaleur et de masse devrait permettre une conduite plus rationnelle des élaborations.

Ainsi, nous avons apporté un ensemble de réponses au problème de l'élaboration d'alliages réfractaires, basées sur un acquis de connaissances sur des aspects thermodynamiques et cinétiques. La mise au point de nouvelles nuances d'alliages est conditionnée par les connaissance de base disponibles. Loin de ralentir les progrès dans l'élaboration des alliages, l'acquisition de connaissances sur les équilibres de phases, les domaines de stabilité des phases, leur évolution en fonction de la température, les cinétiques de transformation ..., permettent une conception réfléchie.

Pour poursuivre et développer ces travaux, plusieurs axes de recherches pourraient être approfondis :

- Le modèle de dissolution proposé pourrait être étendu à des systèmes multiconstitués. Pour cela, une étape essentielle est la détermination des chemins de diffusion dans les systèmes multiconstitués.

- L'extension de la méthode de mesures de température par pyrométrie couplée nécessite de résoudre le problème de l'atténuation du signal par les fumées. Cette méthode peut être envisagée comme un complément des méthodes traditionnelles d'analyse thermique. L'acquisition d'un tel équipement pourrait permettre de systématiser cette méthode d'analyse thermique radiative.

- Dès à présent, les idées développées sur l'élaboration des alliages à base de niobium peuvent être appliquées à celle des aluminiures de titane et de différents composés intermétalliques vers lesquels semblent s'orienter les motoristes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Anderson,1993] C.D. Anderson, W.H. Hofmeister et R.J. Bayuzick : Liquidus temperatures in the Ti-Al system, *Met. trans. A*, Vol. 24A, 1993, pp. 61-66.

[Ané, 1983] J.M. Ané, M. Huetz-Aubert et B. Piriou : Résultats théoriques et expérimentaux sur les caractéristiques radiatives des métaux, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, Vol. 20, 1983, pp. 187-227.

[Ansara,1986] I. Ansara et B. Sundman, The scientific Group Thermodata Europa, Computer Handling and Dissemination of Data, ed. P.S. Glaeser, *Proc. Xth Codata Conf.*, Elsevier Sci. Pub., Ottawa, 1986.

[Ansara,1994] COST 507, Concerted Action on Materials Sciences, *Thermochemical Database for light metal alloys,* ed. I. Ansara, 1994.

[Argyropoulos,1979] S.A. Argyropoulos et R.I.L. Guthrie : The exothermic dissolution of 50 wt.% ferrosilicon in molten steel, *Can. Met. Quart.*, Vol. 18, 1979, pp. 267-281.

[Argyropoulos,1984] S.A. Argyropoulos et R.I.L. Guthrie : The dissolution of titanium in liquid steel, *Met. Trans. B,* Vol. 15 B, 1984, pp. 47-58.

[Argyropoulos,1991] S.A. Argyropoulos et P.G. Sismanis : The mass transfer kinetics of niobium solution into liquid steel, *Met. Trans. B.* , Vol. 22 B, 1991, pp. 417-427.

[Banerjee,1980] D. Banerjee, P.V. Krishnan et K.I. Vasu : A reconsideration of phase relations in the Ti-Al-Mo and Ti-Al systems, *Met. Trans A*, Vol. 11A, 1980, pp. 1095-1105.

[Banerjee,1987] D. Banerjee, T.K. Nandy et A.K. Gogia : Site occupation in the ordered Beta phase of ternary Ti-Al-Nb alloys, *Scripta Met.,* Vol. 21, 1987, pp. 597-602.

[Banerjee,1988] D. Banerjee, A.K. Gogia, T.K. Nandi et V.A. Joshi : A new ordered orthorhombic phase in a Ti_3Al-Nb alloy, *Acta Metall.,* Vol. 36, 1988, pp. 871-882.

[Bendersky,1989] L.A. Bendersky et W.J. Boettinger : Investigation of B2 and related phases in the NbAlTi ternary system, *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.,* Vol. 133, 1989, pp. 45-50.

[Bendersky,1990] L.A. Bendersky, W.J. Boettinger, B.P. Burton, F.S. Biancaniello et C.B. Shoemaker : The formation of ordered ω-related phases in alloys of composition (Ti_4Al_3Nb), *Acta Metall. Mater.*, Vol. 38, 1990, pp. 931-943.

[Bendersky,1991] L.A. Bendersky, W.J. Boettinger et A. Roytburd : Coherent precipitates in the bcc/orthorhombic two-phase field of the Ti-Al-Nb system, *Acta Metall. Mater.*, Vol. 39, 1991, pp. 1959-1969.

[Brandes, 1983] E.A. Brandes : *Smithells Metals reference book*, Sixth edition, 1983, England, Chap. 17.

[Bunshah,1968] R.F. Bunshah : Melting, casting and distillation techniques which minimize crucible contamination, *Techniques of Metals Research*, ed. J. Wiley, Vol. 1 chap. 18, 1968, pp. 775-832.

[Cayron,1960] R. Cayron, Etude théorique des diagrammes d'équilibre dans les systèmes quaternaires, Institut de métallurgie, Louvain, 1960.

[Cerba,1993] P. Cerba : Etude d'alliages base niobium pour applications à hautes températures, Thèse de l'Université de Nancy I, 1993.

[Colpo,1994] P.Colpo, A. Antoni-Zdziobek, J. Driole, A. Gagnoud, F. Durand et M. Garnier : Superheating in levitation cold crucible : measurements and limitations, *International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials*, ISIJ, Nagoya, 1994, pp. 295-300.

[Das,1993] S. Das, T.J. Jewett et J.H. Perepezko : High temperature phase equilibria of some ternary titanium aluminides, *Structural Intermetallics*, The Minerals and Materials Society, ed. R. Dariola, Seven Springs, 1993, pp. 35-43.

[Delage,1983a] D. Delage et R. Ernst : Modélisation électrique d'un système de fusion par induction en creuset froid, *Revue générale d'électricité*, Vol. 4, 1983, pp. 266-272.

[Delage,1983b] D. Delage, J. Driole et R. Ernst : Fusion par induction en creuset froid, *J. Four électrique*, Vol. 8, 1983, pp. 26-33.

[Driole,1994] J. Driole, I. Lavialle, F. Revet et F. Durand : Elaboration d'alliages de niobium en creuset froid inductif, *Revue de métallurgie CIT*, 1994, pp. 1759-1766.

[Dupin,1995] N. Dupin : Contribution à l'évaluation thermodynamique des alliages polyconstitués à base de Nickel, Thèse INP Grenoble, 1995.

[Durand-Charre,1985] M. Durand-Charre : La trempe en cours d'analyse thermique : une méthode pour déterminer les équilibres solide-liquide dans les alliages multiconstitués, *11e journée sur les équilibres entre phases,* Marseille, 1985.

[Forsyth,1962] J. Forsyth et G. Gran : The structure of the intermetallic phase γ(Mo-Al)-Mo_3Al_8, *Acta Crystallogr.*, Vol. 15, 1962, p. 100-104.

[Garnier,1990] M. Garnier, *Proc. 6th Int. Iron Steel Congress* , Nagoya, 1990, ISSJ publ., 1990, pp. 226.

[Geiger, 1980] G.H. Geiger et D.R. Poirier, *Transport phenomena in metallurgy*, Addison Westley, 1980.

[Gurareff, 1960] G.G. Gurareff, *Thermal radiation properties survey*, Honeywell Res. Center, 1960, Mineapolis.

[Handbook,1974] Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition, 1974-1975, CRC Press, USA

[Hellwig,1990] A. Hellwig : Experimentelle Untersuchungen zur Konstitution des Systems Al-Ti-Nb, Thèse de l'université de Dortmund, 1990.

[Hellwig,1992] A. Hellwig, G. Inden et M. Palm : The invariant reaction between α, $\alpha 2$ and γ in the Ti-Al system, *Scripta Metall. Mater.,* Vol. 27, 1992, pp. 143-148.

[Hervé, 1977] P. Hervé : Influence de l'état de surface sur le rayonnement thermique des matériaux solide, thèse d'état de l'université de Paris VI, 1977.

[Hervé,1992] P. Hervé, A. Lefèvre et E. Darcissac : Contrôle d'un processus métallurgique par mesure simultanée de la température et des propriétés thermooptiques, *Société Française des Thermiciens*, 1992.

[Hiernaut, 1989] J.P. Hiernaut, S. Fumohiro et C. Ronchi : Determination of the melting point and the emissivity of refractory metals with a six-wavelength pyrometer, *High Temp. High Pressures*, 1989, Vol. 21, pp 139-148.

[Hoelzer,1989] D.T. Hoelzer et F. Ebrahimi : An investigation of phase stability in the ternary Nb-Ti-Al system, *Proc. Symp. High temperature niobium alloys, Indianapolis*, Oct.1989., TMS-AIME, Warrendale PA, eds. J.T. Stephens and I. Ahmal, pp. 105.

[Hultgren,1973] R. Hultgren, Selected Values of Thermodynamic Properties of the elements, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1973

[Hunt,1968] C.H. Hunt et A. Raman : Alloy chemistry of σ (βU)-related phases, *Z. Metallkde*, 1968, Vol.59, pp. 701-707.

[Inco,1985] Inco International, *Metallurgica*, 52, 1985, pp. 464.

[Jackson,1992] A.G. Jackson et D.S. Lee : Characterization of the phase present in a titanium 45% aluminium 10% niobium alloy, *Scripta Metall. Mater.,* Vol. 26, 1992, pp. 1575-1579.

[Jewett,1989] T.J. Jewett, J.C. Lin, N.R. Bonda, L.E. Seitzman, K.C. Hsieh, Y.A. Chang et J.H. Perepezko : Experimental determination of the Ti-Nb-Al phase diagram at 1200°C, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* Vol. 133, 1989, pp. 69-74.

[Jorda,1978] J.L. Jorda, R. Flückiger et J. Müller : Thermal analysis of levitation-heated samples : Application to the niobium-germanium system, *J. Mat. Science*, Vol. 13, 1978, pp. 2471-2476.

[Jorda,1980] J.L. Jorda, R. Flükiger et J.Müller : A new metallurgical investigation of the Nb-Al system, *J.Less Common Metals*, Vol. 75, 1980, pp. 227-239.

[Kainuma,1994] R. Kainuma, M. Palm et G. Inden : Solid-phase equilibria in the Ti-rich part of the Ti-Al system , *Intermetallics*, Vol. 2, 1994, pp. 321-332.

[Kaltenbach,1989] K. Kaltenbach, S. Gama, D.G. Pinatti, K. Schulze et E.T. Henig : A contribution to the ternary system Al-Nb-Ti, *Z. Metallkde*, Vol. 80. 1989, pp.535-539.

[Kattner,1992a] U.R. Kattner, J.C. Lin et Y.A. Chang : Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system, *Met. trans. A*, Vol. 23A, 1992, pp. 2081-2090.

[Kattner,1992b] U.R. Kattner et W.J. Boettinger : Thermodynamic calculation of the ternary Ti-Al-Nb system, *Mat. Science and Eng.*, Vol. 152A, 1992, pp. 9-17.

[Krishnan, 1990] S. Krishnan, G.P. Hansen, R.H. Hauge et J.L. Margrave : Spectral emissivities and optical properties of electromagnetically levitated liquid metals as functions of temperature and wavelength, *High Temp. Science*, 1990, Vol. 29, pp 17-52.

[Krishnan, 1993] S. Krishnan, C.D. Anderson, J.K.R. Weber, P.C. Nordine, W.H. Hofmeister et R.J. Bayuzick: Optical properties and spectral emissivities at 635,8 nm in the titanium-aluminium system, *Met. Trans A*, Vol. 24A, 1993, pp 67-72.

[Lommel,1959] J.M. Lommel et B. Chalmers : The isothermal transfer from solid to liquid in metal systems, *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 215 (6), 1959, pp. 499-508.

[Loria,1993] E.A. Loria, T. Carneiro et H. Stuart : Processing capability of structural intermetallics and Nb-Al-Ti alloys via plasma arc melting, *Structural Intermetallics*, The Minerals, Metals and Materials Society, ed. Dariola, Seven Springs, 1993, pp. 699-705.

[Lundin,1966] C.E. Lundin et A.S. Yamamoto : The equilibrium phase diagram Niobium-Aluminium, *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 236, 1966, p.863.

[Massalski,1986] T.B. Massalski : Binary alloy phase diagrams, *Amer. Soc. Metals Pub. W.W. Scott Jr.*, 1986, Vol. 1 et 3, pp.134 , 140, 142 et 2634.

[McCullough,1989] C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi et R. Mehrabian : Phase equilibria and solidification in TiAl alloys, *Acta Metall.*, Vol. 37(5), 1989, pp. 1321-1336.

[Menon,1992] E.S.K. Menon, P.R. Subramanian et D.M. Dimiduk : Phase equilibria in Niobium rich Nb-Al-Ti alloys, *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 27, 1992, pp. 265-270.

[MetalsHandbook,1988] Metals Handbook, 9th edition, Vol.15, ASM Int., Metals Park, Ohio.

[Mishurda,1989] J.C. Mishurda, J.C. Lin, Y.A. Chang et J.H. Perepezko : Titanium - Aluminide alloys between the composition Ti3Al and TiAl, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 133, 1989, pp. 59-62.

[Mizukami,1993] H. Mizukami, T. Suzuki, T. Umeda et W. Kurz : Initial stage of rapid solidification of 18-8 stainless steel, *Mat.Science and Eng.*, Vol. A173, 1993, pp. 363-366.

[Murray,1987] J.L. Murray : Phase diagrams of binary titanium alloys, ASM Metals Park, 1987, pp. 188-194.

[Naka,1993] S. Naka, M. Thomas, M. Marty, G. Lapasset et T. Khan : Complex B2 Aluminides of refractory metals : an attempt to explore novel alloy systems, *Structural Intermetallics,* The Minerals and Materials Society, ed. R. Dariola, Seven Springs, 1993, pp. 647-656.

[Nakamura,1993] H. Nakamura, M. Takeyama, Y. Yamabe et M. Kikuchi : Phase equilibria in TiAl alloys containing 10 and 20 at.% Nb at 1453K, *Scripta Metall. Mater.,* Vol. 28, 1993, pp. 997-1002.

[ORNL,1995] Process for melting Nickel and Iron aluminides, *J. Metals*, mai 1995, p. 6.

[Perepezko,1989] J.H. Perepezko, Y.A. Chang, L.E. Seitzman, J.C. Lin, N.R. Bonda, T.J. Jewett, J.C. Mishurda : High temperature phase stability in the Ti-Nb-Al system, *Proc. Symp. "High temperature Aluminides and Intermetallics*, Indianapolis, The Minerals, Metals and Materials Society Warrendale, PA, eds. S.H. Wang, 1989.

[Pötzschke,1962] M. Pötzschke et K. Schubert : Constitution of some ternary systems homologous or quasihomologous to alloys of transition metals of Group IV and regular elements of Group III. The system Ti-Al, Zr-Al, Hf-Al, Mo-Al and some ternary systems, *Z. Metallkde.* Vol. 53, 1962, pp. 548-561.

[Raman,1965] A. Raman et K. Schubert : The constitution of some alloy series related to $TiAl_3$, *Z. Metallkde.* Vol. 56, 1965, pp. 44-52.

[Rebière,1992] M. Rebière, Y. Fautrelle et Y. Du Terrail : Models and experiments on cored wire dissolution in laddle metallurgy, 6th international conference on refining processes, *Scaninject VI*, Lulea, Sweden, 1992, pp. 267-283.

[Revet,1993] F. Revet : Etude de la cinétique de dissolution d'un métal réfractaire dans un bain métallique en creuset froid inductif, Thèse INP Grenoble, 1993.

[Ruffino, 1983] G. Ruffino : Treatement of tungsten emissivity data for use in radiation pyrometry, *High Temp. High Pressures*, 1983, Vol. 15, pp 471-475.

[Sacadura, 1980] J.F. Sacadura : *Initiation aux transferts thermiques*, Technique et documentation, 1980, Paris.

[Shindo,1986] D. Shindo, T. Konabata et M. Kikuchi : A chanelling enhanced microanalysis on niobium atom location in an Al-43%Ti-2%Nb intermetallic compound , *J. Electron. Microsc.,* Vol. 35 (4), 1986, pp. 409-414.

[Shipperheit,1961] G.H. Shipperheit, A.F. Leatherman et D. Evers : Cold crucible induction melting of reactive metals, *J. Metals*, Vol. 12, 1961, pp. 140-143.

[Siemens-Halske,1926] Siemens-Halske : Process for the melting of high melting metals particularly tantalum, tungsten, thorium and their alloys in a water cooled vessel, Ger. Patent n° 518499, filed nov. 2, 1926, granted Jan. 29, 1931, Berlin, Germany.

[Sismanis,1988] P.G. Sismanis et S.A. Argyropoulos : Modelling of exothermic dissolution, *Can. Met. Quart.*, Vol. 27 (2), 1988, pp. 123-133.

[Sparks,1983] N.C. Sparks, J.M. Young, L. Shavu et T.P. Johnson : Plasma arc remelting of steels and nickel-based superalloys, *Journal de Physique IV*, colloque C7, Vol. 3, 1993, pp. 883-888.

[Sperner,1959] F. Sperner : The phase diagram aluminium-molybdenum, *Z. Metallk.*, Vol.50, 1959, p.588-591.

[Subramanian,1989] P.R. Subramanian, J.P. Simmons, M.G. Meniratta et D.M. Dimiduk : Effect of solutes on phase stability in Al_3Nb , *Mat. Res. Soc. Proc.,* Vol. 133, 1989, pp. 51-55.

[Szekely,1972] J. Szekely, Y.K. Chuang et J.W. Hlinka : The melting and dissolution of low-carbon steels in Iron-Carbon melt, *Met. Trans*, Vol. 3, 1972, pp. 2825-2833.

[Taine, 1989] J. Taine et J.P. Petit : *Transferts thermiques. Mécanique des fluides anisothermes*, Dunod université, Bordas, 1989, Paris.

[Touloukian, 1970] Y.S. Touloukian et D.P. Dewitt, *Thermophysical properties of matter*, *Thermal radiative properties*, IFI plenum, 1970, New York, Vol. 7.

[Tripp, 1990] D.W. Tripp, A. Mitchell : Alloy element dissolution in titanium, Preprint, 1990.

[Tunca,1989] N. Tunca et R.W.Smith : Intermetallic compound layer growth at the interface of solid refractory metals molybdenum and niobium with molten aluminium, *Met.Trans. A*, Vol.20A, 1989, pp. 825-836.

[Valencia,1989] J.J. Valencia, C. MacCullough, C.G. Levi et R. Mehrabian : Solidification microstructure of supercooled Ti-Al alloys containing intermetallic phases, *Acta. Met.* , Vol. 37, N°9, 1989, pp. 2517-2530.

[Van Loo,1973] F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck : Diffusion in the titanium aluminium system. I. Interdiffusion between solid aluminium and titanium on titanium-aluminium alloys. II. Interdiffusion in the composition range between 25 and 100at.% titanium, *Acta Metall.*, Vol. 21, 1973, pp. 61-84.

[Villars,1985] P. Villars et L.D. Calvert : Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ASM Metals Park, OH, 1985.

[VonLange, 1968] K.V. Von Lange, et H. Schenck : Measuring the degree of spectral emission of metals and metals alloys, *Arch. für Eisenhüt*, Vol. 39, 1968, p 611.

[Walford,1964] L.K. Walford : The stuctures of the intermetallic phases $MoAl_{12}$, $ReAl_{12}$ and $TiAl_{12}$, *Acta Cryst.*, Vol. 17, 1964, p. 57-59.

[Wood,1958] E.A.Wood, V.B. Compton, b.T. Matthias et E. Coranzwit : Beta-Wolfram structure of compounds between transition elements and aluminium, gallium and antimony, *Acta Cryst.*, Vol. 11, 1958, pp. 604-606.

[Yeremenko,1976] V.N. Yeremenko, Y.V. Natanzon et V.I. Dybkov : Interaction of the refractory metals with liquid Aluminium, *J. Less-Common Metals,* Vol. 50, 1976, pp. 29-48.

[Zdziobek,1995] A. Zdziobek, M. Durand-Charre, J. Driole et F. Durand : Experimental Investigation of HighTemperature Phase equilibria in the Nb-Al-Ti system , *Z. Metallkd.*, Vol. 86(5), 1995, pp. 334-340

[Zhang,1993] W.J. Zhang, G.L. Chen, Y.D. Wang et Z.Q. Sun : Characteristic of heat resitant alloys Ti10Nb45Al and Ti18Nb48Al, *Scripta Metall. Mater.,* Vol. 28, 1993, pp. 1113-1118.

NOMENCLATURE

C	capacité (chapitre 2)	F
C	concentration volumique	$mol.m^3$
C_1	constante de la loi de Planck ($1,19106.10^{-16}$)	$W.m^2.sr^{-1}$
C_2	constante de la loi de Planck ($1,4388.10^{-2}$)	m.K
C_p	chaleur spécifique à pression constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
ΔH^f	chaleur latente de fusion	$J.mol^{-1}$
ΔH^m	enthalpie de mélange	$J.mol^{-1}$
$\Delta \overline{H_j^\infty}$	enthalpie partielle à dilution infinie	$J.mol^{-1}$
$\Delta \overline{H_j}$	enthalpie partielle de mélange	$J.mol^{-1}$
Δr	pas d'espace	
Δt	pas de temps	
f	fréquence électrique	Hz
g	fraction molaire solide	
$(1-g)$	fraction molaire liquide	
H	enthalpie molaire	$J.mol^{-1}$
h	coefficient de transfert de chaleur	W.m-2.K-1
J_j	flux de soluté	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
k_j	coefficient de transfert convectif de masse de l'espèce j	$m.s^{-1}$
K_p	constante d'appareillage	
k_{th}	conductibilité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
L	épaisseur de la plaquette	m
L	inductance (chapitre 2)	H
n	nombre de moles	mol
R	résistance électrique	Ω
$\mathcal{S}$	aire de l'interface solide-liquide	m^2
S_p	réponse du pyromètre	V ou $photons.s^{-1}$
T	température	°C ou K
t	temps	s
T_a	température de luminance	°C ou K
T_c	température de couleur	°C ou K
T_f	température de fusion	°C ou K
V	volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
X	fraction atomique ou molaire	
Y	sursaturation	

z	position de l'interface	m
$\frac{dz}{dt}$	vitesse de recul de l'interface ou vitesse de dissolution	$m.s^{-1}$

Symboles grecs :

α	diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
δ	épaisseur de peau électromagnétique	m
ε_λ	émissivité monochromatique à la longueur d'onde λ	
λ	longueur d'onde	m
λ_{ep}	longueur d'onde effective du détecteur	m
ρ	masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_e	résistivité électrique	$\Omega.m$
τ	transmittivité	

Indices :

cn	corps noir
IR	infrarouge
j, k	espèce
UV	ultraviolet

Exposants :

*	valeur à l'interface
b	bain
l	liquide
o	valeur initiale
s	solide

ANNEXE 1

La surchauffe en creuset froid poche : mesures et limitations

Cette annexe présente le texte de l'article [Colpo,1994] dont un résumé est exposé dans le paragraphe 2.5.1 du chapitre 2 sur les caractéristiques du comportement du creuset froid inductif à la fusion.

International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 1994, Nagoya, ISIJ

SUPERHEATING IN LEVITATION COLD CRUCIBLE : MEASUREMENTS AND LIMITATIONS

Pascal Colpo**, Annie Antoni-Zdziobek*, Jean Driole*, Annie Gagnoud*, Francis Durand* and Marcel Garnier*

* MADYLAM ENSHMG INPG BP 95 38402 St Martin d'Hères Cedex France
** IMPHY S.A. IMPHY France

Synopsis : Two series of melting experiments were performed on René95 superalloy and on pig-iron in an induction cold crucible. From thermal and electrical measurements, the superheat of the melt and the heat transfer between the load and the furnace components were determined. A thermal model is proposed for exploitation of the heat exchanges results. This model is used to explain the very weak response of the melt superheat to the power input increase.

Key words : inductive cold crucible, superheating, thermal balance, electrical and thermal measurements, temperature measurements.

1. Introduction

For secondary melting or elaboration of refractory alloys, the inductive cold crucible (ICC) gives definite advantages [1]. Its segmented copper crucible, cooled by water, usually operated under protective atmosphere, avoids any contamination of the load. As compared to vacuum arc remelting or to arc skull melting processes, ICC has the advantages of induction. First, the Joule power is injected directly into the metal. Second, the electromagnetic stirring contributes to thermal and chemical homogenisation of the melt. Moreover the electromagnetic repulsion intends to reduce the crucible-load contact. However, massive loads are not in real levitation conditions. A skull is formed. The thickness of this skull and the difference between the melt temperature and the solid-liquid equilibria temperature (superheat ΔT) depends on the real process conditions.

The present paper gives experimental datas on heat transfer in the system, particularly on the superheat which is an important parameter in elaboration processes. A model is proposed for semi-quantitative evaluations.

2. Experimental procedure

Melting was performed in a water-cooled segmented copper crucible in form of a bowl, 100 mm in diameter (Fig.1). The crucible was surrounded with a ten turns coil. Power was supplied from a 100 kW medium frequency generator. Experiments were carried out on René95 superalloy and pig-iron (approximately 2 kg).

The experimental procedure involved three stages : (a) in a preliminary test, the minimum of power needed for the melting was determined, (b) this value of electrical power was directly applied to the solid load, (c) when a steady state was obtained, then the injected power was gradually increased by steps.

International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 1994, Nagoya, ISIJ

3. Measurements

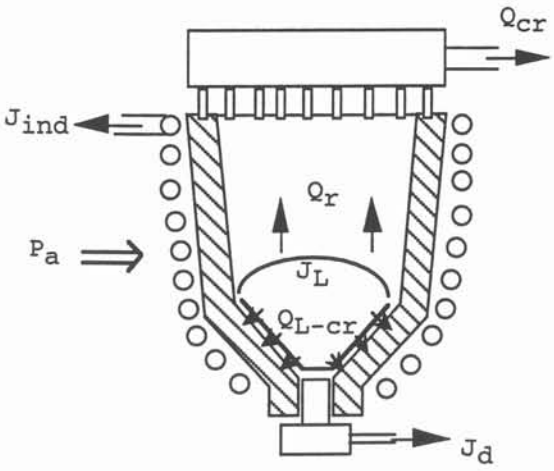


Fig.1 : Schematic representation of the inductive cold crucible with the load and energy distribution

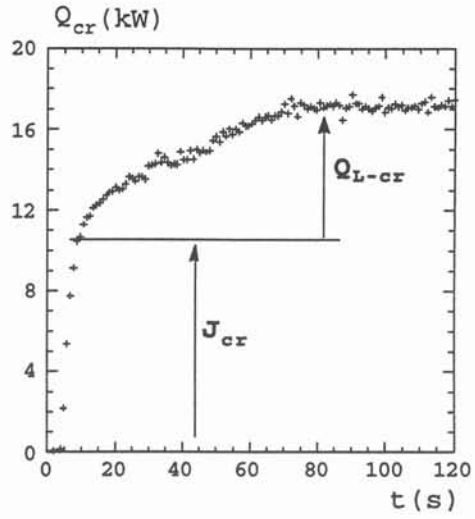


Fig.2 : Heat power transferred to water by the crucible as a function of time

1- The temperature of the melt upper surface was measured with a two-colours Ircon pyrometer, subject to appropriate corrections.

2- The active electrical power Pa was determined by measurements of the electrical current in the coil Ioc [2] and of the resistance of the oscillating circuit Roc [3].

$$P_a = R_{oc} . I_{oc}^2 \qquad (1)$$

3- Crucible, induction coil and removable finger were equipped with flow meters and temperature sensors (PT100 sensors). Consequently the heat power transmitted to these components, Qcr, Qind and Qd respectively, could be measured directly.

4- According to heat balance applied to the crucible, Qcr is the sum of the Joule power developed into the crucible, Jcr, and of the heat exchanged between the load and the crucible, QL-cr. We proposed the following method for separating the two quantities : during an experiment performed at a constant Pa, Qcr is recorded as a function of time : the sudden increase of power on the curve Qcr vs t during the first ten seconds corresponds to the heat power generated by Joule effect in the crucible Jcr, then the slower increase is due to the heat exchange between the load and the crucible QL-cr (Fig.2).

A HP3852A data logger was used to record all these power values as functions of time.

4. Energy distribution in the system

Thermal exchanges during melting are due to Joule power dissipated in the electrical active parts and to heat exchanges between the melt and the parts of the system.

International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 1994, Nagoya, ISIJ

We define the heat power exchanged between the load and the upper part of the container by radiation, Qr, and the heat power generated by Joule effect in the removable finger, Jd, in the load, JL, and in the coil, Jind. The following equations can be written :

$$P_a = J_{ind} + J_d + J_{cr} + J_L \quad (2)$$

$$J_L - Q_{L-cr} - Q_r = 0 \quad (3)$$

$$J_{cr} + Q_{L-cr} - Q_{cr} = 0 \quad (4)$$

$$J_{ind} - Q_{ind} = 0 \quad (5)$$

$$J_d - Q_d = 0 \quad (6)$$

Equation (2) gives the distribution of the active power in the different active parts. Equations (3) and (4) are respectively the heat power balances of the load and of the crucible. It is assumed that the heat exchanges between crucible, coil and finger are negligible. It is also assumed that all the Joule power developed in the coil is transmitted to the cooling water. The same assumption holds with the removable finger.

5. Results on power distribution

Two series of melting tests were performed on René95 superalloy, and one on pig-iron. Pa ranged from 29.5 kW to 44.8 kW. By repeating several times each melting operation, the precision on the figures below was estimated better than 10%. The measurements indicated that Jd is practically negligible. The other Joule power increased proportionally to Pa :

$$J_L = 0.41\ P_a \qquad J_{cr} = 0.39\ P_a \qquad J_{ind} = 0.20\ P_a$$

QL-cr was approximately 80% of JL. This means that the melting efficiency is critically dependent on the balance between the Joule power generated into the load and the heat power lost by the load toward the crucible.

6. Results on temperature measurements

The measurements by the two-colours pyrometer gives values of the so-called "colour temperature". According to the principle of this measurement, these values should be corrected by using the ratio of the emissivity values for the two used wavelengths (0.95 µm and 1.05 µm in our case). We performed a series of melting experiments on pure Ti, Fe and Co and we compared the measured colour temperature to the reference values indicated by the ASM table [4]. It can be concluded that the variation of the emissivity ratio is not significant for these liquid metals in the considered range.

The temperature of the load increased linearly with the active power Pa (Fig.3). But as compared to the increase in power (more than 100%), the increase in temperature is very small (less than 3%). Besides, heat exchange between the load and the crucible increases with the injected power (Fig.4).

In order to understand this phenomenon, we define the global heat transfer coefficient h between metal and crucible by the following equation :

$$Q_{L-cr} = h.S_C.(T_L - T_E) \quad (7)$$

where Sc is the surface of the load which is in contact with the crucible, TL and TE are respectively the temperature of the load and of the cooling water respectively.

International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 1994, Nagoya, ISIJ

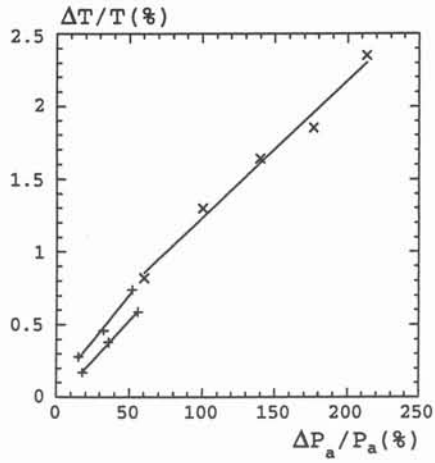


Fig.3 : Superheat as a function of the active power for René95 superalloy(+) and pig-iron(x)

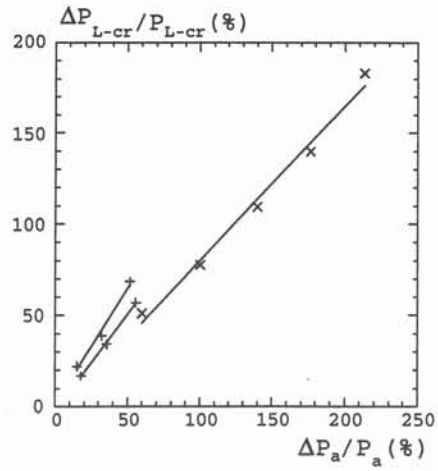


Fig.4 : Increase of heat exchanges between load and crucible as a function of the active power for René95 superalloy(+) and pig-iron(x)

This heat transfer coefficient increases linearly with the injected power (Fig.5) from 1200 $Wm^{-2}K^{-1}$ to 3000 $Wm^{-2}K^{-1}$ for René95 superalloy and in the same order of magnitude for pig-iron. As compared to values representative of foundry conditions, the measured values are relatively low, due to the electromagnetic repulsion.

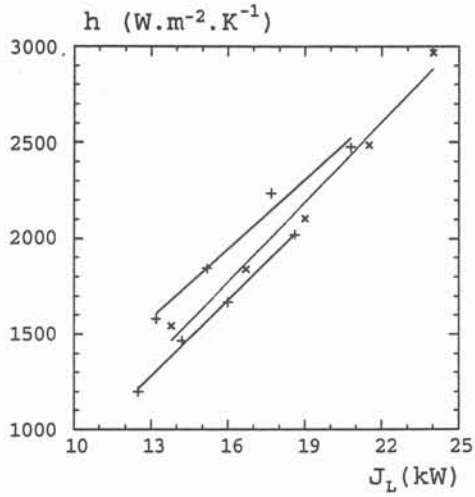


Fig.5 : Global heat transfer coefficient between metal and crucible as a function of Joule power into the load for René95 superalloy(+) and pig-iron(x)

7. Thermal model and discussion

The heat exchanges between the melt and the water in the cold crucible are expressed in terms of a series of thermal resistances (Fig.6).This model

International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 1994, Nagoya, ISIJ

is derived from Delage et al.[5]. We assume a steady state without heat storage. So the heat flux in each part is the same. The global heat transfer coefficient h between metal and crucible can be expressed by formula (8) using notations of Fig.6.

$$\frac{Q_{L-cr}}{S_C} = \frac{T_L - T_E}{\frac{1}{h}} = \frac{T_L - T_{S1}}{\frac{1}{h_{S-L}}} = \frac{T_{S1} - T_{S2}}{\frac{e_s}{\lambda_s}} = \frac{T_{S2} - T_{cr1}}{\frac{1}{h_c}} = \frac{T_{cr1} - T_{cr2}}{\frac{e_{cr}}{\lambda_{cr}}} = \frac{T_{cr2} - T_E}{\frac{1}{h_{E-cr}}} \tag{8}$$

We made a numerical application in the case of René95 superalloy. The mean value measured for QL-cr is 15 kW. Sc is estimated to 6.10^{-3} m^2. In this case, the value of the surface heat flow rate is $2.5.10^6$ Wm^{-2}. A measurement of TE gives 303 K. The coefficient hE-cr is determined by using the Colburn correlation. Its value is $2.7.10^4$ $Wm^{-2}K^{-1}$. Using these values, Tcr2 is equal to 396 K. For ec and λc we take 2.10^{-3} m and 392 $Wm^{-1}K^{-1}$ respectively, then Tcr1 is estimated to 409 K. We estimate hS-L to 5.10^4 $Wm^{-2}K^{-1}$. The measured value of TL is 1643 K. the value of es is estimated by metallographic examination to 7.10^{-4} m. λs is equal to 34 $Wm^{-1}K^{-1}$. So the calculated values of TS1 and TS2 are 1593 K and 1541 K respectively, hc is equal to 2210 $Wm^{-2}K^{-1}$. Finally the value of h is 1866 $Wm^{-2}K^{-1}$.

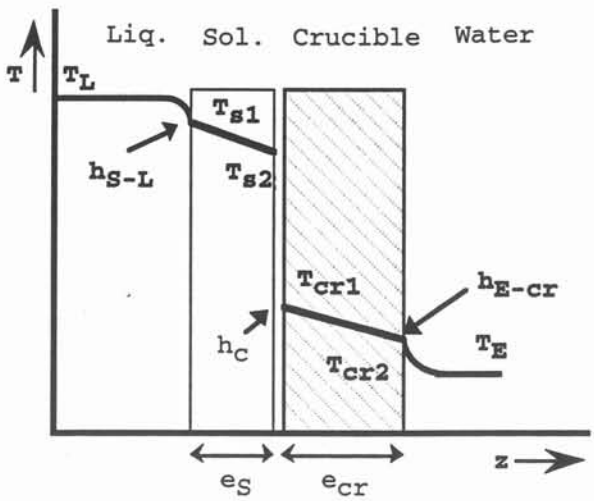


Fig.6 : Thermal resistance model

When the injected power increases, the electromagnetic stirring contributes to increase the forced convective heat transfer. But the thickness of the skull tends to decrease and the loss of heat by contact with the crucible increases. In fact, the decrease of the thickness of the skull exceeds the effect of repulsion. This could explain the limitation of the superheat.

8. Conclusion

We proposed an experimental method to determine the important electrical and thermal characteristics of a levitation cold crucible. The global heat transfer coefficient between metal and crucible is increasing with the electrical power although its value is relatively low. Our measurements show

International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 1994, Nagoya, ISIJ

that the superheat is practically proportional to the applied active power. But its increase is very low (3%) as compared to the increase in active power (100%). This fact demonstrates that the increase in repulsive effects is exceeded by other effects resulting in a decrease in thermal resistance, reduction in the skull thickness for instance.

9. References

(1)M.Garnier, Proc. 6th Int. Iron Steel Congress Nagoya 1990, ISSJ publ.1990, 226.
(2)R.Ernst, M.Garnier, J.M.Biasse, Mesure Régulation Automatisme, 4, (1981),45.
(3)D.Delage, R.Ernst, Revue générale d'électricité, 4, (1983), 266.
(4)T.B.Massalski, J.L.Murray, L.H.Bennett, H.Baker, Binary Alloy Phase Diagrams, Amer. Soc. Metals, vol.2, (1986), 2175.
(5)D.Delage, J.Driole, R.Ernst, J.Four Electrique, 8, (1983), 26.

ANNEXE 2

Rappel des principes de la pyrométrie optique

Cette annexe est une synthèse des principales relations utilisées en pyrométrie optique, synthèse établie à partir des ouvrages cités en référence.

1- Le rayonnement thermique

Sous l'effet de l'agitation thermique, un corps émet des ondes électromagnétiques qui constituent le rayonnement thermique. Ce rayonnement d'émission thermique occupe la portion du spectre des ondes électromagnétiques situées dans une gamme de longueur d'onde allant de quelques dixièmes de microns à une centaine de microns. Il peut être utilisé pour mesurer les températures de surface : c'est le domaine de la pyrométrie optique. L'intérêt principal des méthodes optiques réside en l'absence de tout contact avec le corps dont on cherche à déterminer la température.

2- Relations principales utilisées en pyrométrie optique

La pyrométrie optique repose sur la théorie du rayonnement du corps noir et la relation de Planck. Par définition, le corps noir est un corps qui absorbe la totalité du rayonnement qu'il reçoit. Les lois suivantes régissent l'émission du rayonnement thermique.

2.1- Loi de Planck

La relation de Planck (relation 1) relie la luminance spectrale l_λ^0 du corps noir à sa température absolue T et à la longueur d'onde λ du rayonnement. La luminance spectrale l_λ^0 représente le flux, c'est-à-dire la puissance émise par la source dans tout l'espace où elle peut rayonner, par unité de largeur spectrale, par unité d'angle solide et par unité de surface.

$$l_\lambda^0 = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \qquad \text{(A2.1)}$$

$$C_1 = 2hc^2 = 1{,}19106.10^{-16}\ \mathrm{W.m^2.sr^{-1}}$$
$$C_2 = hc/k = 1{,}4388.10^{-2}\ \mathrm{m.K}$$

La figure A2.1 donne la luminance spectrale l_λ^0 c'est-à-dire la distribution spectrale de l'énergie émise par le corps noir en fonction de λ et de T.

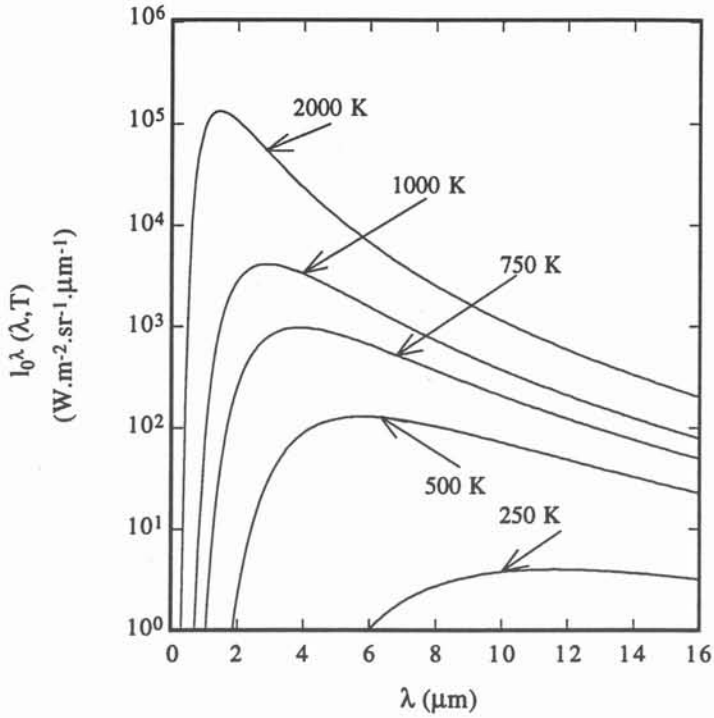


Figure A2.1 : Luminance spectrale du corps noir d'après la loi de Planck.

2.2- Approximation de Wien

Si le terme en exponentielle dans la formule de Planck est prépondérant devant l'unité, la relation de Planck peut être approchée par la relation de Wien (relation 2). Cette approximation n'entraîne pas d'erreur supérieure à 1 % si le produit λT n'excède pas 2898 µm.K. Nous l'appliquerons dans l'ultraviolet. Par contre, dans l'infrarouge, l'application de la relation de Wien à haute température entraînerait une erreur supérieure à 100 K.

$$l_\lambda^0 = C_1\,\lambda^{-5}\exp\left(\frac{-C_2}{\lambda T}\right) \qquad \text{(A2.2)}$$

2.3- Première et deuxième loi de Wien

Ces lois A2.3 et A2.4 fournissent l'abscisse λ_m et l'ordonnée $l_{\lambda m}^0$ du maximum de luminance monochromatique du corps noir pour chaque température.

$$\lambda_m T = 2898\ \mu\text{m.K} \qquad \text{(A2.3)}$$

$$l_{\lambda m}^0 = B\,T^5 \qquad B = 4{,}0966.10^{-6}\ \text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}.\text{K}^{-5} \qquad \text{(A2.4)}$$

On peut considérer dans la pratique que l'étendue utile du spectre est comprise à chaque température entre 0,5 λ_m et 8 λ_m, ce qui correspond à 98 % de l'énergie totale rayonnée par le corps noir à la température considérée.

3- Rayonnement des corps réels : définition de l'émissivité

L'évaluation des propriétés émissives d'un corps se fait par rapport à celles du corps noir placé dans les mêmes conditions de température et de longueur d'onde à l'aide d'un coefficient ε_λ appelé émissivité monochromatique ou facteur d'émission monochromatique.

$$\varepsilon_\lambda = \frac{I_\lambda(\lambda, T)}{I_\lambda^0(\lambda, T)} \qquad \text{(A2.5)}$$

L'émissivité dépend de la nature physico-chimique du matériau, de son état de surface et varie avec la longueur d'onde, la température de surface et la direction d'émission. Dans l'approximation du corps gris et pour une émission diffuse, les surfaces en présence ont une émissivité généralement considérée comme indépendante de la longueur d'onde et de l'orientation. Dans le cas des métaux, l'hypothèse d'une émission diffuse est justifiée sauf dans les directions rasantes à la surface où l'émissivité directionnelle est importante. L'influence de ces facteurs est détaillée dans le paragraphe 3.2 suivant.

3.1- Réception du rayonnement par un corps : relation entre absorption et émission

La loi de Kirchhoff relie les propriétés émissives et absorbantes d'un corps.

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \qquad \text{(A2.6)}$$

où α, ρ et τ sont respectivement l'absorptivité, la réflectivité et la transmittivité définies comme le rapport des flux respectivement absorbé, réfléchi et transmis et du flux incident.
Pour chaque longueur d'onde et chaque direction de propagation du rayonnement émis par une surface ou incident, les émissivités et absorptivités monochromatiques directionnelles $\varepsilon_{0x,\lambda}$ et $\alpha_{0x,\lambda}$ sont égales. Si l'émission et l'éclairement sont diffus, la loi est étendue aux propriétés monochromatiques hémisphériques ε_λ et α_λ. Dans le cas des corps opaques :

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda \qquad \text{(A2.7)}$$

En général ε n'est pas égal à α, sauf pour les corps noirs qui absorbent la totalité du rayonnement reçu et les corps gris : α dépend de la répartition spectrale du rayonnement reçu alors que ε n'en dépend pas. ε est une propriété du corps émetteur variant avec sa température, α dépend du corps récepteur, de la nature et de la température du corps émetteur.

3.2- Facteurs modifiant les propriétés radiatives des corps opaques

Les déterminations expérimentales rassemblées de façon exhaustive dans la référence [Touloukian,1970] fournissent quelques tendances générales :

* Le comportement des métaux conducteurs est à distinguer de celui des diélectriques. Dans ce dernier cas, l'émission de rayonnement est due aux oscillations des électrons liés. Pour les corps conducteurs, l'absorption par les électrons libres se superpose aux variations dues aux électrons liés, mais elle est en général le phénomène le plus important. En fait, c'est la configuration de la bande de conduction qui explique la variation d'ε_λ avec λ et T.

* Influence de la température T : les variations sont importantes pour les isolants ou les semi-conducteurs où les bandes d'absorption et la concentration en électrons libres varient considérablement avec T. Les variations sont plus faibles pour les métaux. Elles sont assez bien représentées par une loi linéaire avec une pente de l'ordre de 10^{-5} K^{-1}.Dans l'infrarouge, l'émissivité augmente avec T alors que dans le visible, l'émissivité décroît la plupart du temps lorsque T croît.
Le passage de l'état solide à l'état liquide [VonLange,1968] [Krishnan,1990] modifie l'état électronique et provoque une augmentation brusque et notable d'émissivité (Figure A2.2).

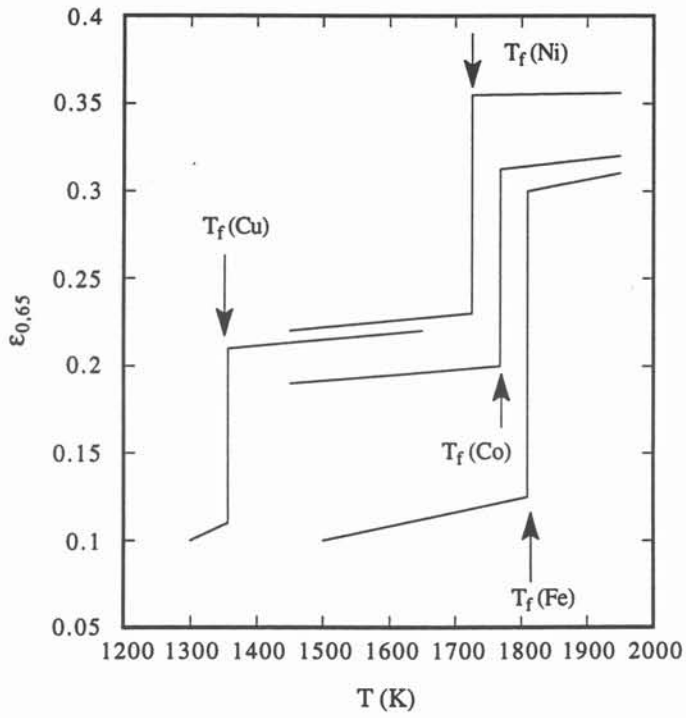


Figure A2.2 : Variation discontinue de l'émissivité monochromatique pour la direction normale et pour 0,65 µm lors de la fusion d'après [VonLange,1968].

* Influence de la longueur d'onde λ : l'influence de la longueur d'onde est importante et le caractère gris est exceptionnel. Pour un métal donné, les courbes isothermes de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde passent par un même point [Ané,1983] [Hiernaut,1989]. Dans le cas des métaux, excepté dans le domaine visible où quelques variations sont dues aux électrons liés, l'émissivité décroît si λ croît (Figure A2.3).

* Les propriétés radiatives sont susceptibles de varier avec la direction d'émission, c'est-à-dire, l'orientation du détecteur par rapport à la normale à la cible [Gurareff,1960], [Geiger,1980]. Cependant, si l'émissivité directionnelle est importante dans les directions rasantes à la surface, elle reste très faible dans les directions voisines de la normale à la surface .

* Pour les alliages, l'émissivité varie de façon non linéaire avec la composition (Figure A2.4) [Krishnan,1993].

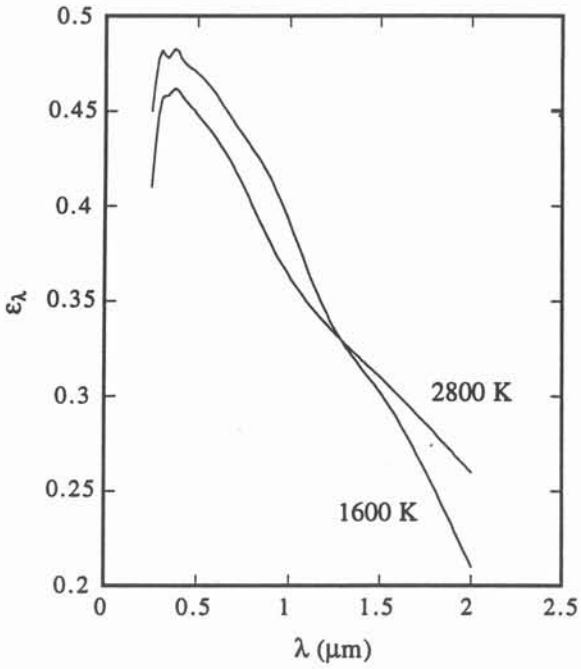


Figure A2.3 : Variation de l'émissivité monochromatique pour la direction normale en fonction de λ dans le cas du tungstène d'après [Ruffino,1983].

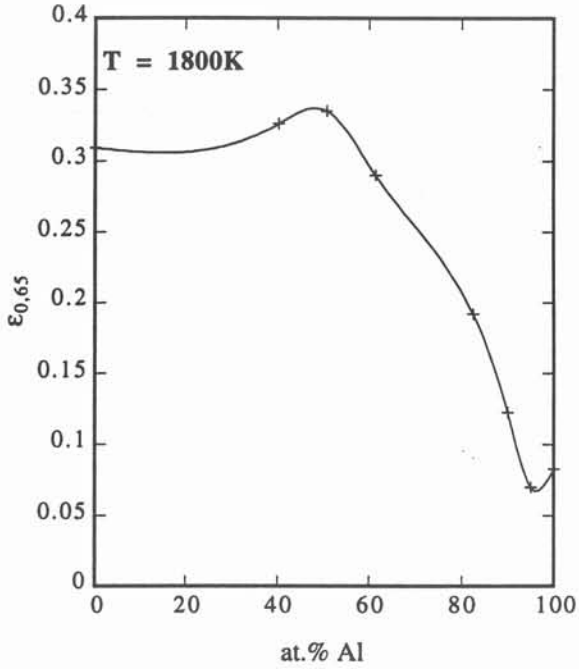


Figure A2.4 : Variation de l'émissivité monochromatique pour la direction normale en fonction de la composition pour des alliages liquides Ti-Al à 1800K et pour 0,65 µm d'après [Krishnan,1993].

* Ces tendances sont modifiées par l'état de surface et la structure superficielle du matériau. Dans le cas des corps opaques, les interactions rayonnement-matière peuvent être considérées comme superficielles. La profondeur de pénétration du rayonnement (quelques Å à quelques 10^2Å) est négligeable devant les dimensions de l'échantillon. Il est alors inutile d'envisager la propagation

durayonnement à l'intérieur du matériau. Les phénomènes d'absorption et d'émission s'effectuent en surface. Les propriétés radiatives sont donc très sensibles aux états de surface géométriques (rugosité) et chimiques (oxydation). Ainsi la rugosité de la surface entraîne des réflexions multiples qui augmentent l'émissivité. Si le métal est recouvert d'une couche d'oxyde, le comportement de la surface est celui d'un diélectrique et non plus celui d'un conducteur. C'est la surface d'oxyde de forte émissivité qui émet [Hervé,1977]. Dans notre cas, la teneur en oxygène est assez faible pour ne pas entraîner de modification de l'état électronique.

3.3- Interprétation physique de l'émissivité

La théorie de la propagation d'un champ électromagnétique dans un milieu homogène décrite par les équations de Maxwell, permet d'exprimer $\varepsilon(\lambda,T,\theta)$ où θ est l'angle d'émission, à partir de l'indice complexe $n^*(\lambda)$ par l'intermédiaire de n, indice réel et k, indice d'extinction du matériau.

$$n^* = n + j\,k \qquad \text{(A2.8)}$$

La réflectivité et l'émissivité peuvent s'exprimer en fonction de n, k et θ à partir des lois de Fresnel. Dans le cas d'une incidence normale :

$$\rho_\lambda = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{(A2.9)}$$

Les propriétés optiques sont généralement exprimées en fonction des parties réelle ε_1 et complexe ε_2 de la perméabilité diélectrique complexe ε^* et de la permittivité magnétique relative μ du milieu.

$$\frac{n^{*2}}{\mu} = \varepsilon^* = \varepsilon_1 + j\,\varepsilon_2 \qquad \text{(A2.10)}$$

Soit

$$\begin{aligned} 2n^2 &= \mu\left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\right)^{1/2} + \mu\varepsilon_1 \\ 2k^2 &= \mu\left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\right)^{1/2} - \mu\varepsilon_1 \end{aligned} \qquad \text{(A2.11)}$$

Dans le cas des matériaux conducteurs, ε_2 est relié à la conductivité électrique σ par l'expression 12 où ν est la fréquence de l'onde incidente ($\nu = hc/\lambda$) et ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 10^7/4\pi c^2$).

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{2\,\pi\,\nu\,\varepsilon_0} \qquad \text{(A2.12)}$$

La variation de n^* en fonction de λ et donc la connaissance du facteur $\varepsilon(\lambda, T, \theta)$ peut aussi être prévue en considérant les atomes et les électrons comme des oscillateurs. L'interaction du rayonnement avec la matière peut correspondre à une interaction photon-électron, la plus probable,

ou photon-phonon. L'énergie acquise par les électrons lors de cette interaction est cédée à l'environnement par les interactions électrons-électrons, électrons-phonons et électrons-défauts. On considère qu'il y a absorption par les électrons libres et dans une moindre mesure par les électrons liés. La permittivité complexe s'obtient en conjuguant les effets des électrons libres et liés:

$$\varepsilon_{i(i=1,2)} = a_i\, \varepsilon_i^{\text{lié}} + b_i\, \varepsilon_i^{\text{libre}} \tag{A2.13}$$

$$\varepsilon_1^{\text{lié}} = 1 + \frac{\omega_p^2\,(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2} \qquad \varepsilon_2^{\text{lié}} = \frac{\omega_p^2\,\omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2} \tag{A2.14}$$

$$\varepsilon_1^{\text{libre}} = 1 - \frac{\omega_p^2\,\tau^2}{1 + \omega^2\,\tau^2} \qquad \varepsilon_2^{\text{libre}} = \frac{\omega_p^2\,\tau}{\omega\,(1 + \omega^2\,\tau^2)} \tag{A2.15}$$

avec $\omega = 2\pi\nu$ et $\omega_p^2 = \dfrac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} = 4\pi^2\nu_p^2$

Les quantités ν_0 et ν_p sont respectivement les fréquences de résonance et de plasma. Cette dernière dépend de la charge e de l'électron et de la masse m de l'électron. N est la densité électronique et τ est le temps de relaxation.

Différentes méthodes permettent de mesurer l'émissivité. Les méthodes de mesures par comparaisons successives de la température de luminance du matériau et de celle du corps noir à la même température sont des méthodes directes. D'autres méthodes indirectes passent par la mesure de la réflectivité ρ ou de l'indice complexe n* en déterminant n et k (ellipsométrie).

3.4- Modèles de prédiction des propriétés optiques d'un métal

Dans le cas des corps conducteurs, l'influence des électrons liés peut être ignorée (Modèle de Drude) : l'absorption des photons par les électrons libres est en général le phénomène le plus important.

En particulier, dans l'infrarouge lointain (quand ν et ω deviennent petits et λ grand) :

$$n \approx k \approx \frac{\omega_p\,\tau}{\sqrt{2\,\omega}} \approx \left(\frac{\mu\,\mu_0\,\sigma\,c^2}{4\,\pi\,\nu}\right)^{1/2} \tag{A2.16}$$

Dans ces conditions restrictives, en dehors des domaines spectraux où l'absorption sélective joue un rôle important, c'est-à-dire à grande longueur d'onde, le comportement optique est entièrement décrit par la conductibilité σ. Ce modèle simplifié sert de base aux relations qui relient émissivité

spectrale normale ε et résistivité électrique ρ ($\rho=1/\sigma$) telle la relation de Rubens-Hagen (A2.17 et A2.18) (pour $\lambda > 10$ µm et/ou hautes températures).

$$\varepsilon_\lambda = c_1\left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{1/2} \tag{A2.17}$$

ou

$$\varepsilon_\lambda = c_1\left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{1/2} + c_2\frac{\rho}{\lambda} + c_3\left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{3/2} \tag{A2.18}$$

avec c_1=0,365, c_2=0,0667, c_3=0,0061

Une autre relation a été développée par Parker et Abbott en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation fini. Seuls restent deux paramètres, le temps de relaxation τ et la densité d'électrons libres N. L'émissivité spectrale normale s'écrit :

$$\begin{aligned} &\varepsilon_\lambda = 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1} i^n\left(\frac{r}{30\lambda}\right)^{n/2} \quad \text{si } rT << \frac{7,8}{1+y^2} \\ &\text{avec } i = \left[\left(1+y^2\right)^{1/2} - y\right]^{1/2} \quad \text{et } y = \frac{2\,\pi\,c\,m}{\lambda\,r\,N\,q^2} \quad \text{et } r = \frac{m}{N\,q^2\,\tau} \end{aligned} \tag{A2.19}$$

Cependant, les valeurs des paramètres τ et N en fonction de la température sont mal connues.

Les écarts entre les valeurs estimées avec ces modèles et les valeurs expérimentales peuvent s'expliquer par le fait que le modèle classique de l'électron libre est une approche très simplifiée des mécanismes du processus d'absorption.

Notons que des modèles plus réalistes existent, mais ils ne sont pas aisément applicables car les paramètres nécessaires ne sont pas accessibles par des mesures simples.

3.5- Lien avec la résistivité électrique

La relation de Mott s'écrit par la relation A2.20 où ΔH_f est l'enthalpie de fusion en kJ/mol et où les indices s et l désignent les états solide et liquide :

$$\frac{\sigma_l}{\sigma_s} = \frac{\rho_s}{\rho l} = \exp\left(-\frac{80\Delta H_f}{T_f}\right) \tag{A2.20}$$

Soit en combinant avec la relation Hagen-Rubens :

$$\frac{\varepsilon_{\lambda l}}{\varepsilon_{\lambda s}} = \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_s}\right)^{1/2} = \left(\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^{1/2} = \exp\left(\frac{40\Delta H_f}{T_f}\right) \tag{A2.21}$$

Pour une classe de matériaux donnée, il est établi que $\Delta H_f / T_f$ est un rapport pratiquement constant (de l'ordre de R, constante des gaz parfaits, pour les métaux cubiques centrés et de 1,22 R pour les métaux cubiques faces centrées). La relation 21 conduit donc à un rapport $\varepsilon_{\lambda l}/\varepsilon_{\lambda s}$ de l'ordre de 1,45 alors qu'expérimentalement [VonLange,1968] [Krishnan,1990], les valeurs relevées sont de 1,09 à 1,87. Malgré ces disparités, ces relations permettent d'obtenir un ordre de grandeur à partir de paramètres bien établis.

4- Techniques de mesures

Un pyromètre optique mesure un flux lumineux (nommé luminance) et ce n'est qu'en utilisant les lois du rayonnement thermique qu'on en déduit une température. Un pyromètre optique comprend un dispositif optique (lentille ou miroir) qui focalise le rayonnement émis par la source sur un détecteur photoélectrique ou thermique. Ce détecteur transforme le flux en une grandeur mesurable. Le flux reçu par le détecteur est proportionnel à la luminance de la source si détecteur et objectif sont convenablement couverts par le flux lumineux. Ceci est déterminé par le choix de la position et de la dimension de la source. Plusieurs catégories de pyromètres doivent être distinguées selon les applications des lois du rayonnement.

4.1- Pyromètre monochromatique

La méthode repose sur la mesure des flux reçus par un détecteur optique pour une longueur d'onde donnée (Figure A2.5).

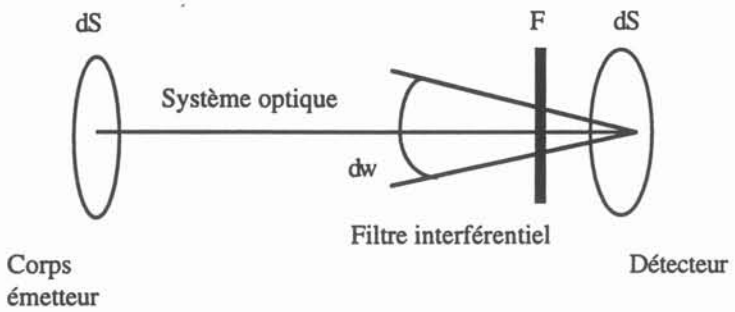


Figure A2.5 : Schéma d'un pyromètre optique

Le système centré optique focalise le rayonnement en un point du détecteur. Le filtre interférentiel ne laisse passer que les radiations contenues dans une bande spectrale étroite autour de λ. Le détecteur ne reçoit un flux incident Φ_λ que dans l'intervalle spectral $[\lambda ; \lambda+d\lambda]$. Ce flux donne lieu à une grandeur physique (le plus souvent une tension) proportionnelle à l'éclairement du pyromètre. Φ_λ intègre l'effet de la transmittivité τ_λ^{sc} du système, de l'angle solide $d\omega$ sous lequel

l'élément de surface dS est vu au niveau du détecteur $d\Sigma$ et de la luminance monochromatique $l_\lambda(\lambda, T)$ du rayonnement émis par le corps.

La correspondance entre le flux radiatif reçu et la température visée est établie par étalonnage devant un corps noir. A chaque luminance mesurée sur le matériau va correspondre, après étalonnage, une température de luminance T_λ de la source d'émissivité ε_λ, température du corps noir qui aurait la même luminance spectrale que la surface observée.

$$l_\lambda(\lambda,T) = \varepsilon_\lambda l_\lambda^0(\lambda,T) = l_\lambda^0(\lambda,T_\lambda) \qquad \text{(A2.22)}$$

La relation entre T_λ et $l_\lambda^0(\lambda,T_\lambda)$ est obtenue en admettant que l'approximation de Wien à la loi de Planck s'applique.

$$l_\lambda^0(\lambda,T_\lambda) = C_1\,\lambda^{-5}\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda\,T_\lambda}\right) \qquad \text{(A2.23)}$$

Comme l'appareil fonctionne dans une bande spectrale étroite, on introduit une longueur d'onde effective λ_e dans les relations concernant les grandeurs spectrales, qui peut être déduite de la courbe d'étalonnage.

$$\Phi_\lambda = \varepsilon_\lambda\,\tau_\lambda^{sc}\,C_1\,\lambda_e^{-5}\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda\,T}\right) = \tau_\lambda^{sc}\,C_1\,\lambda_e^{-5}\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda\,T_\lambda}\right) \qquad \text{(A2.24)}$$

soit

$$\frac{1}{T_\lambda} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda_e}{C_2}\ln\varepsilon_\lambda \qquad \text{(A2.25)}$$

Cette relation permet de calculer la température vraie T d'une source à partir de sa température de luminance T_λ si on connaît son émissivité spectrale ε_λ.

4.2- Pyromètre bichromatique

Le principe est identique si ce n'est que le faisceau issu de la source est divisé en deux parties, chacune traversant un filtre passe-bande centré sur une longueur d'onde λ_1 et λ_2. C'est ainsi le rapport de deux luminances aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 qui est mesuré.

$$\frac{\Phi_{\lambda 1}}{\Phi_{\lambda 2}} = \frac{\tau_{\lambda 1}^{sc}}{\tau_{\lambda 2}^{sc}}\frac{\varepsilon_{\lambda 1}}{\varepsilon_{\lambda 2}}\frac{\int_{\lambda 1}^{\lambda 1+d\lambda 1} l_\lambda^0(T)d\lambda}{\int_{\lambda 2}^{\lambda 2+d\lambda 2} l_\lambda^0(T)d\lambda} \qquad \text{(A2.26)}$$

La température de couleur T_C du rayonnement émis par l'objet est la température du corps noir qui donne le même rapport.

$$\frac{\varepsilon_{\lambda 1}\, l^0_{\lambda 1}(\lambda_1, T)}{\varepsilon_{\lambda 2}\, l^0_{\lambda 2}(\lambda_2, T)} = \frac{l^0_{\lambda 1}(\lambda_1, T_c)}{l^0_{\lambda 2}(\lambda_2, T_c)} \tag{A2.27}$$

d'où

$$\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} = -\frac{1}{C_2\left(\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1}\right)} \ln \frac{\varepsilon_{\lambda 2}}{\varepsilon_{\lambda 1}} \tag{A2.28}$$

L'intérêt de la température de couleur est dû à l'effet de compensation des émissivités aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2. Le choix des deux longueurs d'onde résulte d'un compromis. λ_1 et $\lambda 2$ doivent être assez proches pour que $\varepsilon_{\lambda 1}$ et $\varepsilon_{\lambda 2}$ puissent être sensiblement supposées égales ; λ_1 et λ_2 doivent être suffisamment différentes pour que le rapport des luminances à λ_1 et λ_2 varie d'autant plus avec la température. Il y a donc intérêt à choisir λ_1 et λ_2. dans la plage [0,6 $\lambda_m(T)$; 0,9 $\lambda_m(T)$] où la fonction $l^0_\lambda(T)$ est la plus pentue c'est-à-dire à gauche du maximum λ_m.

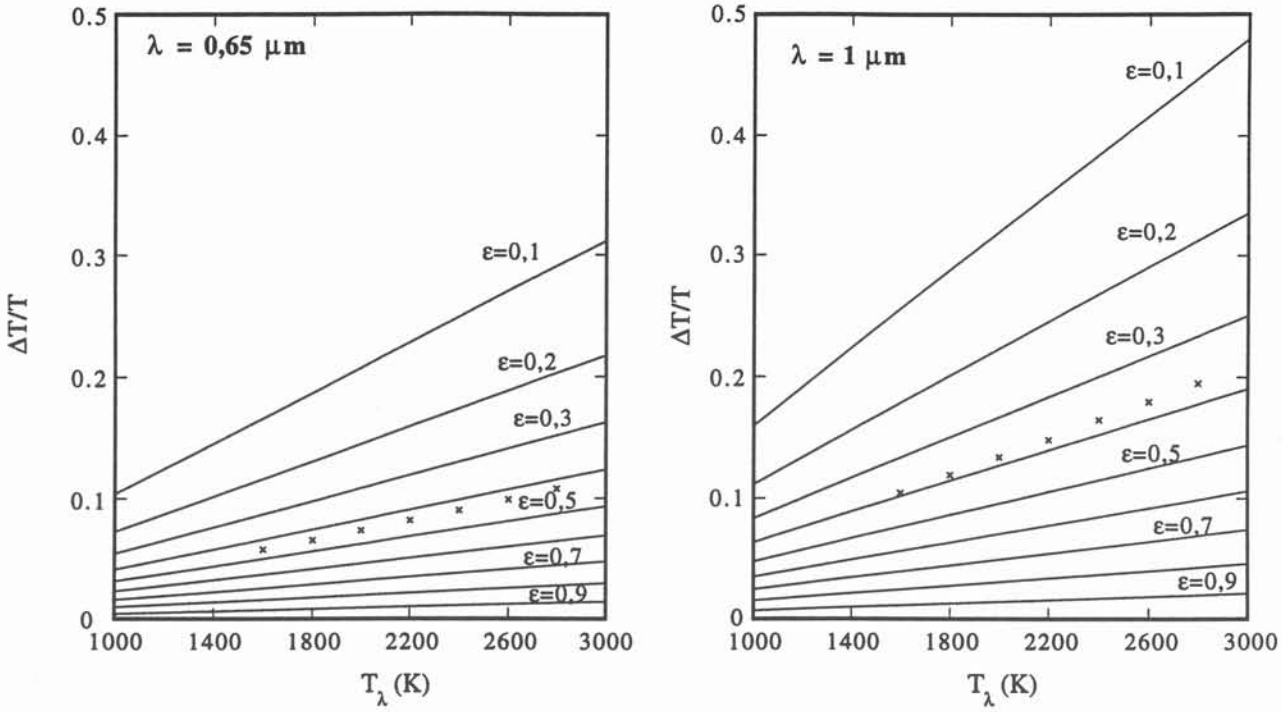
5- Principe de la pyrométrie dans l'ultraviolet

En pyrométrie optique, la différence entre la température réelle et la température mesurée provient de l'émissivité du matériau. Comme il a été vu dans le paragraphe 3, ce facteur dépend non seulement des caractéristiques du rayonnement (longueur d'onde...) mais aussi de celles du matériau (température, états de surface...).

L'usage de la pyrométrie bichromatique suppose que le facteur d'émission ne dépend pas de la longueur d'onde, ce qui en général n'est pas vérifié. La méthode développée par Hervé [Hervé,1992] afin de minimiser l'influence de l'émissivité sur la détermination de la température, permet d'éviter d'avoir recours à des déterminations expérimentales du facteur d'émission, délicates dans les gammes de hautes températures. Nous l'avons mise en oeuvre sur les alliages à base niobium (Chapitre 3).

5.1- Fondements de la méthode

Les figures suivantes illustrent l'erreur commise sur la détermination de la température d'un matériau par mesure de la température au moyen d'un pyromètre monochromatique ou d'un pyromètre bichromatique.
Pour les courbes suivantes, les données numériques sont issues des références [Touloukian,1970] [Ruffino,1983] [Krishnan,1990].



Figures A2.6a et A2.6b : Pyrométrie monochromatique : Erreur relative en fonction de la température observée pour 0,65 µm et 1 µm. Les croix indiquent le cas du tungstène d'après les valeurs expérimentales de [Ruffino,1983].

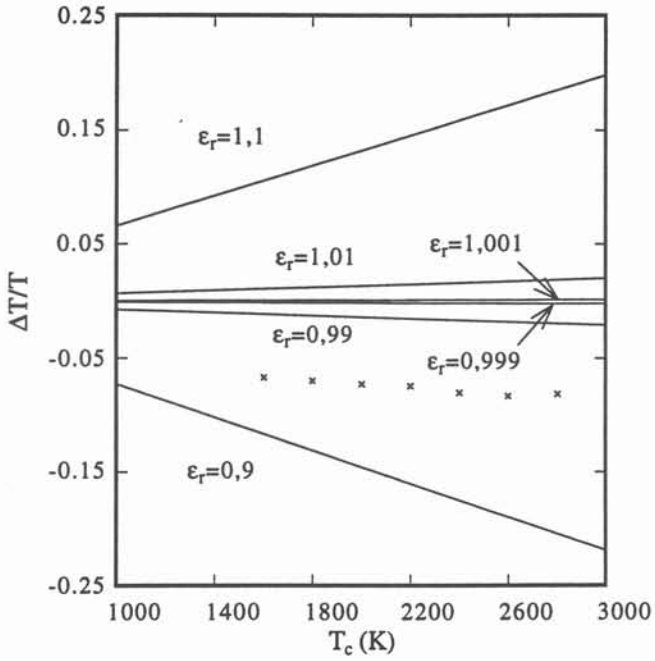
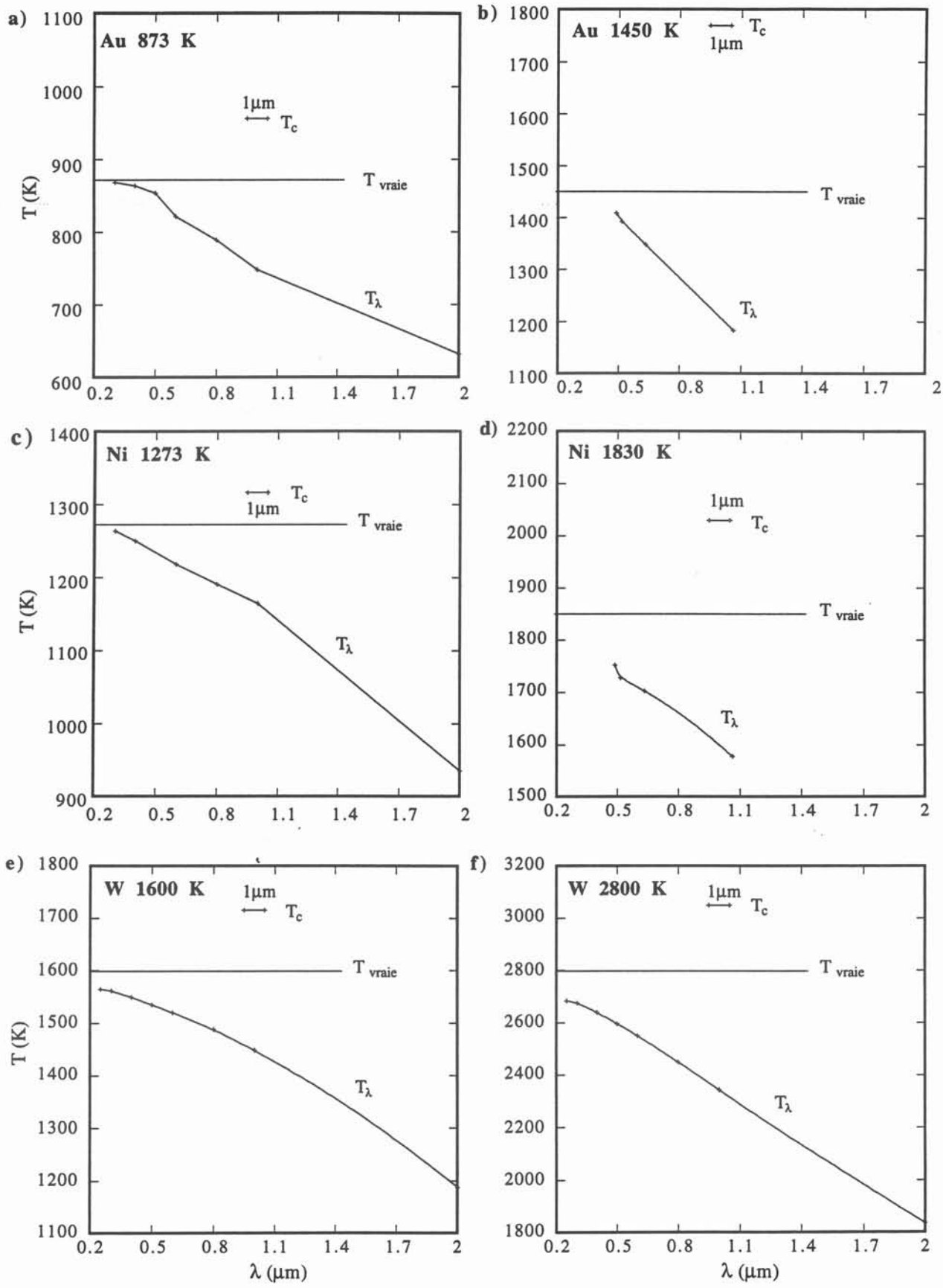


Figure A2.7 : Pyrométrie bichromatique (0,95 µm - 1,05 µm) : Erreur relative en fonction de la température observée ($\varepsilon_r = \varepsilon_{\lambda 1}/\varepsilon_{\lambda 2}$). Les croix indiquent le cas du tungstène d'après les valeurs expérimentales de [Ruffino,1983].



Figures A2.8 : Comparaison pyrométrie monochromatique - pyrométrie bichromatique par application des relations 25 et 28. Cas de l'or (a, b) , du nickel (c, d), du tungstène (e, f).

Les figures A2.6 et A2.7 permettent d'évaluer l'erreur commise sur la détermination de la température d'un matériau en fonction de la température lue sur le pyromètre, température de luminance en monochromatique et température de couleur en bichromatique, et pour différentes valeurs de l'émissivité ε ou du rapport d'émissivité $\varepsilon_{\lambda 2}/\varepsilon_{\lambda 1}$ attribuées à ce matériau.

Dans le cas de la pyrométrie monochromatique, le terme d'erreur $(T-T_\lambda)/T$ est calculé pour deux valeurs de λ, 0,65 µm et 1 µm. Dans le cas de la pyrométrie bichromatique, l'erreur relative $(T-T_c)/T$ est calculée pour les longueurs d'onde du pyromètre utilisé, soit 0,95 µm et 1,05 µm. Le cas du tungstène, pour lequel la littérature fournit des déterminations précises de l'émissivité en fonction de la température et de la longueur d'onde [Ruffino,1983] est reporté à titre de comparaison. Ces graphes mettent en évidence que l'influence de la température est faible alors que le terme d'erreur augmente rapidement avec la longueur d'onde.

Les figures A2.8a à A2.8f ont été construites pour montrer l'écart entre la température thermodynamique et la température lue sur l'appareil monochromatique ou bichromatique pour des échantillons d'or, de nickel et de tungstène. Pour le pyromètre monochromatique, il s'agit de la température de luminance déduite de la relation A2.25 à partir des valeurs d'émissivité spectrale relevées dans la littérature, la température vraie étant fixée. Dans le cas du pyromètre bichromatique, c'est la température de couleur donnée par la relation A2.28 pour le couple de longueurs d'onde 0,95 µm et 1,05 µm.

En pyrométrie bichromatique l'émissivité monochromatique ne peut pas être considérée comme indépendante de la longueur d'onde. Les écarts entre la température de couleur et la température vraie peuvent être conséquents (plus de 100°C).

En pyrométrie monochromatique, l'incertitude en température est d'autant plus petite que la longueur d'onde choisie est assez petite (0,3 - 0,4 µm). Deux effets positifs s'additionnent alors :
- Pour les métaux, dans le cas général, les quelques variations dues aux électrons liés sont surtout notables dans le visible et le proche infrarouge. La variation de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde est monotone et décroissante. Le terme d'erreur $\ln(\varepsilon_\lambda)\lambda/C_2$ est d'autant plus faible à courte longueur d'onde car l'émissivité est plus élevée.
- La luminance spectrale varie très fortement avec la température selon :

$$\frac{1}{l}\frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{C_2}{\lambda T^2}$$

la sensibilité de la mesure est augmentée.

Il faut noter que l'énergie émise par les matériaux dans l'ultraviolet est faible. Le choix de la longueur d'onde doit donc être compatible avec l'émission d'un nombre suffisant de photons par la surface durant le temps d'acquisition. Cette mesure peut être couplée à une mesure à grande

longueur d'onde dans l'infrarouge pour laquelle les variations d'émissivité influencent de façon prépondérante le rayonnement émis. La variation des grandeurs thermiques et en particulier l'émissivité est susceptible d'être reliée à des changements de phase ou des transformations cristallines.

5.2- Technique de mesure

Le choix de la longueur d'onde est dicté par la performance des détecteurs (sensibilité spectrale, étendue optique, vitesse de réponse) dans les gammes considérées. Les détecteurs retenus sont un photomultiplicateur avec comptage de photons ($\lambda = 0{,}36$ µm) et un détecteur infrarouge photoconducteur InSb ($\lambda = 5{,}15$ µm) relié à une détection synchrone. Le rayonnement se partage entre les deux détecteurs.

La réponse S_p d'un détecteur s'exprime en fonction de l'angle solide Ω sous lequel l'élément de surface dS est vu au niveau du détecteur, de la luminance monochromatique directionnelle $l_\lambda(\Delta)$ de la source, de l'angle θ entre la normale à la surface de la source et l'axe optique, de la transmittivité τ du chemin optique et de la sensibilité s des détecteurs.

$$S_p = \int_\lambda \int_\Omega \int_S s(\lambda)\, \tau(\lambda)\, l_\lambda(\lambda, T, \Delta)\, dS \cos\theta\, d\Omega\, d\lambda \qquad \text{(A2.29)}$$

Comme l'appareil fonctionne dans une bande spectrale étroite, on introduit une longueur d'onde effective λ_e dans les relations entre les grandeurs spectrales. La relation 29 devient :

$$S_p = K\, l_\lambda(\lambda_e, T) \qquad \text{(A2.30)}$$

où K est la constante d'appareillage et l_λ la luminance monochromatique donnée par la loi de Planck.

Pour une surface réelle d'émissivité ε_λ à travers un hublot de transmittivité τ, la réponse du détecteur est donnée par la relation A2.31.

$$S_p = K\, \tau\, \varepsilon_\lambda \frac{C_1\, \lambda^{-5}}{\exp\left(\dfrac{C_2}{\lambda_e\, T}\right) - 1} \qquad \text{(A2.31)}$$

Chaque détecteur est étalonné devant un corps noir dont on connaît la température thermodynamique ce qui permet de déterminer les constantes d'appareillage et les longueurs d'onde effectives. La température réelle et l'émissivité monochromatique du matériau sont déterminées en reliant les réponses des détecteurs aux courbes d'étalonnage. L'hypothèse fondamentale est de supposer que, dans l'ultraviolet, l'effet de l'émissivité est minimisé.

ANNEXE 3
Données physiques et thermodynamiques

Cette annexe regroupe les propriétés physiques et thermodynamiques utilisées pour la simulation numérique dans le chapitre 5.

Les valeurs des propriétés rassemblées dans le tableau suivant sont extraites des références [Brandes,1983], [Handbook,1974], [Hultgren,1973].

	Niobium	Titane	Molybdène	Nickel	Aluminium liquide
Température de fusion T_f, °C	2467	1667	2610	1454	660
Conductivité thermique k_{th}, $W.m^{-1}.K^{-1}$	73,3 ($T<T_f$) 63,9 ($T>T_f$)	16 (T<882°C) 22 ($T<T_f$) 24,3 ($T>T_f$)	134 (T<500°C) 94,5 ($T<T_f$) ($T>T_f$)	88,5 (T<100°C) 62 (T<500°C) 34 (à 1200°C)	94 à T_f 105 si T>1000°C
Capacité calorifique C_p, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	289,1 ($T<T_f$) 360,4 ($T>T_f$)	618 (T<882°C) 669,4 ($T<T_f$) 780,96 ($T>T_f$)	264 (T<500°C) 310 ($T<T_f$) 570 ($T>T_f$)	452 (T<100°C) 310 (T<500°C) 570 (à T_f)	1080
Masse molaire M, $g.mol^{-1}$	92,906	47,9	95,94	58,71	26,982
Masse volumique ρ, $kg.m^{-3}$	8600	4510	10200	8900	2400
Enthalpie de fusion ΔH, $J.mol^{-1}$	30000	18316	37480	17480	

Le coefficient de transfert de masse k_j est estimé entre 10^{-5} $m.s^{-1}$ et 5.10^{-5} $m.s^{-1}$ [Yeremenko,1976].

Pour déterminer la valeur du coefficient newtonien d'échange de chaleur h, nous avons appliqué la corrélation proposée par Szekely *et al.* [Szekely,1972] (Relation A3.1). Les auteurs considèrent le cas où la cinétique de dissolution est contrôlée par le transfert thermique et par le transfert de masse. Les transferts sont représentés par des coefficients d'échange convectifs k_j et h et sont traités par la méthode de l'analogie des transferts en conditions turbulentes.

$$\frac{k_j}{h} = \frac{Sc^{1/3} D_{ch}}{Pr^{0.8}\, k_{th}} \qquad \text{(A3.1)}$$

Dans ce cas nous évaluons la valeur du coefficient newtonien d'échange de chaleur h entre 2000 et 8000 $W.m^{-2}.K^{-1}$. Le rapport précédent est fonction de la capacité calorifique, de la diffusivité thermique, de la viscosité du fluide et de la diffusivité chimique. Ces deux dernières propriétés varient suivant la composition et en fonction de la température (loi en exp(-Q/RT)). Cependant ces propriétés sont celles du liquide qui sera toujours proche de l'équilibre solide-liquide. C'est pourquoi, bien que dans le processus de dissolution la gamme de température soit étendue, nous faisons l'hypothèse qu'au voisinage de l'équilibre solide/liquide les propriétés du liquide varient peu quelles que soient la composition et la température.

Les valeurs proposées par Kattner *et al.* [Kattner,1992] ont été retenues pour l'évaluation des propriétés thermodynamiques des systèmes faisant intervenir Nb, Al ou Ti. L'expression de l'enthalpie partielle de mélange de Nb dans Al liquide se déduit de l'enthalpie de mélange liquide du système ternaire:

$$\Delta\overline{H}_{Nb} = (1 - x_{Nb})^2 (-127713,1 - 68580\, x_{Nb} + 174798\, x_{Nb}^2) \qquad (A2.1)$$

L'enthalpie molaire partielle de mélange de Nb à dilution infinie dans Al liquide est égale à :

$$\Delta\overline{H}^{\infty}_{Nb} = -127713,1 \text{ J.mol}^{-1} \qquad (A2.2)$$

Dans le cas du système Mo-Al, les bases de données de la littérature [Ansara,1994] fournissent la valeur suivante :

$$\Delta\overline{H}_{Mo} = (1 - x_{Mo})^2 (-115000 + 60000\, x_{Mo}^2) \qquad (A2.3)$$

Pour le système Ni-Al, l'expression de l'enthalpie partielle de mélange de Ni dans Al liquide est la suivante [Dupin,1995]

$$\Delta\overline{H}_{Ni} = (1 - x_{Ni})^2 (-153826,55 - 307653,28\, x_{Nb} - 459707,76\, x_{Nb}^2 + 2689318,72\, x_{Nb}^3 - 1414504,96\, x_{Nb}^4) \qquad (A2.4)$$

La détermination de la fraction molaire de soluté à l'interface est effectuée à partir des diagrammes de phase binaires. Ces derniers ont été présentés dans le chapitre 4 pour les systèmes faisant intervenir les éléments Nb, Al, Ti et Mo. Le diagramme Ni-Al [Massalski,1986] est donné sur la figure 1.

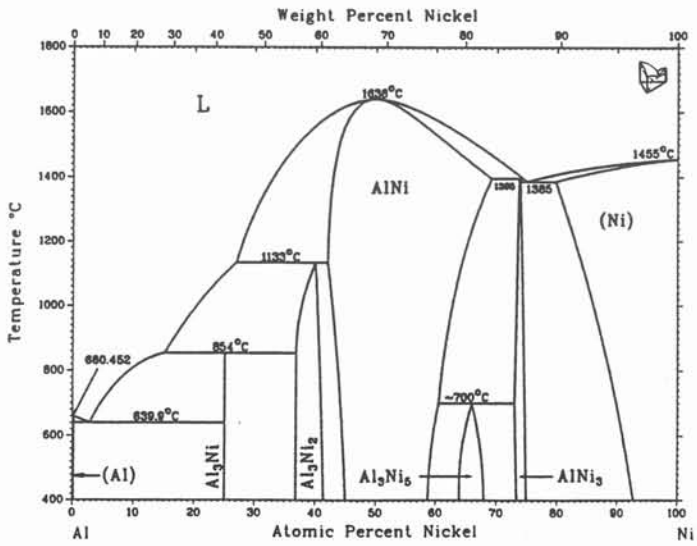


Figure 1 : Diagramme de phases Ni-Al d'après [Massalski,1986]

Thèse de Doctorat

Titre de l'ouvrage :

INCORPORATION D'ELEMENTS REFRACTAIRES DANS LES ALLIAGES A BASE DE NIOBIUM.

Nom de l'auteur :

Annie ANTONI-ZDZIOBEK

Etablissement :

Institut National Polytechnique de Grenoble

RESUME

Le mémoire présente les aspects thermodynamiques, cinétiques et physiques de l'élaboration métallurgique d'alliages à hautes caractéristiques à base de niobium. Le cas principal est l'incorporation de molybdène dans un alliage ternaire niobium-aluminium-titane. Afin de répondre aux spécifications de pureté et d'uniformité structurale, la préparation des alliages a constitué une étape majeure. La technique du creuset froid inductif est un procédé bien adapté à l'élaboration. Conjointement au creuset froid, une méthode de mesure des températures de surface du bain liquide est utilisée, qui permet de s'affranchir de tout problème de contamination. Les mesures sont réalisées par pyrométrie couplée Ultratviolet-Infrarouge qui permet de séparer les effets du changement de température et des variations d'émissivité. Des données sur les équilibres de phases à haute température du système niobium-aluminium-titane et du système dérivé par ajout de molybdène et de zirconium sont établies. Une modification de la projection du liquidus du système niobium-aluminium-titane et une coupe isotherme à 1200°C sont proposées. L'évolution des limites de phases pour une teneur en zirconium de 1% et des teneurs en molybdène de 4% et 8% (en fraction atomique) est précisée. Ces résultats sont observés sur les échantillons bruts et recuits à 1200°C. Afin de mieux cerner les phénomènes qui conditionnent la dissolution d'une addition réfractaire (niobium, molybdène ou nickel) dans un bain métallique (à base aluminium), un modèle physico-chimique est proposé. Ce modèle numérique, axé sur les phénomènes à l'interface, décrit les phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Il prend en compte les équilibres solide-liquide et l'effet thermique de mélange. L'ensemble des réponses ainsi apportées au problème de l'élaboration d'alliages réfractaires devrait permettre une conduite plus rationnelle des élaborations.

MOTS CLES

Métallurgie d'élaboration ; Alliages réfractaires ; Creuset froid inductif ; Mesures de température par pyrométrie ; Nb-Al-Ti ; Nb-Al-Ti-Mo-Zr ; Dissolution ; Effet exothermique de mélange.