



**HAL**  
open science

# Une nouvelle méthode de contrôle de la fusion en zone flottante

Jean-Michel Quenisset

► **To cite this version:**

Jean-Michel Quenisset. Une nouvelle méthode de contrôle de la fusion en zone flottante : application à la cristallogénèse et à l'élaboration de composites in situ. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 1980. Français. NNT : 1980BOR10651 . tel-01494102

**HAL Id: tel-01494102**

**<https://theses.hal.science/tel-01494102>**

Submitted on 22 Mar 2017

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 651

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PAR

**Jean-Michel QUENISSET**

INGÉNIEUR E. N. S. A. M.

---

Une nouvelle méthode de contrôle de la fusion en zone flottante.  
Application à la cristallogénèse et à l'élaboration de composites *in situ*.

---

*Soutenu le 8 mai 1980, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président.*  
R. CASTAING .....  
M. FAYARD .....  
M. POUCHARD .....  
G. LESOULT .....  
R. NASLAIN ..... } *Examineurs.*





A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de ma profonde et  
respectueuse reconnaissance.



A Monsieur le Professeur Roger NASLAIN

Témoignage de ma  
sincère gratitude.



A Catherine

A mes enfants

A mes parents.

A tous ceux qui me sont chers.

Témoignage de ma  
profonde affection.



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de l'Université de Bordeaux - I, que dirige Monsieur le Professeur HAGENMULLER. Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour sa participation à la réalisation de ce mémoire ainsi qu'à la présidence de notre jury de thèse.

Monsieur le Professeur CASTAING nous a fait l'honneur de venir juger notre travail. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur FAYARD, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., nous a reçu aimablement et a accepté de participer à notre jury de thèse, nous l'en remercions très vivement.

Monsieur POUCHARD, Professeur à l'Université de Bordeaux - I nous a permis d'effectuer une part de notre travail au Centre S.D.T.M. de Talence qu'il dirige. Pour son accueil et l'intérêt qu'il a porté à notre travail nous le remercions sincèrement.

Monsieur LESOULT, du Centre des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris nous a fait profiter de sa précieuse expérience dans le domaine de la solidification. Pour ses nombreux conseils et sa participation à notre thèse, nous lui exprimons nos vifs remerciements.

Monsieur le Professeur NASLAIN a dirigé notre travail et nous a initié aux fonctions d'enseignant-chercheur. Pour l'exemple qu'il nous a donné en nous faisant profiter de ses conseils éclairés, il nous est particulièrement agréable de lui témoigner ici notre très profonde gratitude.

Nous avons eu avec Monsieur GIROL une amicale collaboration sur le plan de l'élaboration et de l'étude microstructurale des composites in situ. Nous le remercions sincèrement pour sa contribution à ce travail.

Que Monsieur PAILLER dont le dévouement et les multiples compétences ont été à tout moment une aide précieuse, trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Nos remerciements vont également à tous les membres du laboratoire, techniciens et chercheurs, dont nous avons pu apprécier l'esprit d'entraide et de camaraderie.

Merci enfin aux collègues du département Génie Mécanique de l'I.U.T. A de Bordeaux, pour les facilités dont ils nous ont fait bénéficier au cours de ces années de recherche.





- S O M M A I R E -

INTRODUCTION

<u>CHAPITRE I</u> : ANALYSE DES DIFFICULTES RENCONTREES DANS LA MISE EN OEUVRE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE.....	5
1.1 - Réalisation et équilibre d'une zone flottante.....	5
1.1.1 - <u>Les diverses méthodes de chauffage</u> .....	5
1.1.2 - <u>Solidification partielle ou chute de la zone fondue</u>	6
1.1.3 - <u>Techniques permettant d'améliorer la tenue d'une             zone flottante</u> .....	8
1.2 - Forme des interfaces liquide-gaz et liquide-solide.....	9
1.2.1 - <u>Interface liquide-gaz</u> .....	9
1.2.1.1 - Paramètres dont dépend la forme d'une zone flottante.....	9
1.2.1.2 - Causes d'instabilité de forme de la zone flottante.....	11
1.2.1.3 - Détermination des conditions conduisant à une forme stable.....	11
1.2.2 - <u>Forme du front de solidification</u> .....	13
1.2.2.1 - Paramètres dont dépend la forme du front de solidification.....	14
1.2.2.2 - Conditions favorables à la planéité du front de solidification.....	15
1.3 - Déplacement à vitesse constante des interfaces liquide- solide.....	16
1.3.1 - <u>Importance de la vitesse de croissance</u> .....	16
1.3.1.1 - Purification des matériaux.....	16
1.3.1.2 - Croissance de monocristaux.....	18
1.3.1.3 - Solidification dirigée de composites "in situ".....	18

1.3.2 - <u>Causes d'instabilité de la vitesse de progression des interfaces liquide-solide</u> .....	19
1.3.2.1 - Oscillations à fréquence élevée de l'équilibre thermique.....	20
1.3.2.2 - Rupture progressive de l'équilibre thermique.....	21
1.3.3 - <u>Conditions favorisant la stabilité de progression des interfaces liquide-solide</u> .....	21
1.4 - <u>Ecoulements au sein d'une zone fondue</u> .....	22
1.4.1 - <u>Définition des divers types d'écoulement au sein d'une zone fondue</u> .....	23
1.4.2 - <u>Méthodes permettant d'atténuer les fluctuations massique et thermique dans une zone flottante</u> ....	24
1.4.3 - <u>Interaction entre convection naturelle et convection forcée</u> .....	25
1.5 - <u>Stabilité à l'échelle microscopique de l'interface de solidification</u> .....	26
1.5.1 - <u>Critères de stabilité à l'échelle microscopique de l'interface de solidification</u> .....	27
1.5.2 - <u>Conditions qui favorisent la stabilité à l'échelle microscopique du front de solidification</u>	29
1.6 - <u>Réalisation d'un premier appareil de fusion en zone flottante</u> .....	31
1.6.1 - <u>Dispositif expérimental</u> .....	31
1.6.2 - <u>Application à l'étude succincte de la solidification dirigée de l'eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B</u> .....	31
1.7 - <u>Conclusions</u> .....	33

## CHAPITRE II : NOUVELLE METHODE DE CONTROLE DE LA FUSION EN ZONE

FLOTTANTE VERTICALE.....	36
2.1 - <u>Les diverses possibilités de contrôle direct d'une zone flottante</u> .....	36
2.1.1 - <u>Paramètres détectables liés à la stabilité de la zone fondue</u> .....	37
2.1.2 - <u>Principes des divers procédés de contrôle de la fusion en zone flottante</u> .....	38
2.2 - <u>Nouvelle méthode de contrôle de la fusion en zone flottante</u> .....	39

2.2.1 - <u>Principe</u> .....	39
2.2.2 - <u>Détection des variations de hauteur de la zone flottante</u> .....	39
2.2.3 - <u>Le contrôle du couple de frottement visqueux assure celui de la hauteur de la zone fondue</u> .....	40
2.2.4 - <u>Cas où les interfaces liquide-solide ne sont pas planes</u> .....	41
2.2.5 - <u>Détection du couple de frottement visqueux</u> .....	41
2.2.6 - <u>Conversion du couple de frottement visqueux en un signal de contrôle</u> .....	42
2.3 - Contrôle de la fusion en zone flottante au four à induction HF.....	43
2.3.1 - <u>Technologie adoptée</u> .....	43
2.3.2 - <u>Appareillage utilisant un chauffage par induction HF</u> .....	44
2.3.3 - <u>Asservissement du dispositif de chauffe</u> .....	45
2.3.4 - <u>Essais</u> .....	45
2.4 - Contrôle de la fusion en zone flottante au four à image..	46
2.4.1 - <u>Technologie adoptée</u> .....	46
2.4.2 - <u>Description de l'appareillage</u> .....	47
2.4.3 - <u>Contrôle de la puissance de la lampe à arc et de l'ouverture du diaphragme</u> .....	47
2.4.4 - <u>Essais effectués</u> .....	48
2.5 - Purification du fluide d'alimentation des paliers-butées et de l'enceinte de fusion.....	50
2.5.1 - <u>Principe</u> .....	50
2.5.2 - <u>Performances</u> .....	51
2.6 - Conclusions.....	52

CHAPITRE III : APPLICATION DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE CONTROLÉE A LA CROISSANCE DE MONOCRISTAUX.....

3.1 - Elaboration de monocristaux de titane.....	53
3.1.1 - <u>Conditions opératoires</u> .....	54
3.1.2 - <u>Influence des conditions opératoires</u> .....	55
3.1.2.1 - Influence de la hauteur et du volume de la zone fondue.....	55
3.1.2.2 - Influence de la vitesse de translation.....	55
3.1.2.3 - Influence de la vitesse de rotation.....	55

3.1.3 - <u>Détermination du coefficient de partage du fer dans le titane, estimation des écoulements dans la zone fondue</u> .....	56
3.1.3.1 - Méthode de détermination du coefficient de partage $k$ .....	56
3.1.3.2 - Epaisseur de la couche limite de transfert massique $\delta_M$ .....	59
3.1.3.3 - Ecoulements dans la zone fondue.....	59
3.1.3.4 - Corrélations entre résultats théoriques et expérimentaux.....	61
3.1.4 - <u>Etude de la distribution des impuretés</u> .....	61
3.1.5 - <u>Elaboration de monocristaux de titane</u> .....	63
3.1.5.1 - Elaboration par transformation et recuit...	63
3.1.5.2 - Elaboration par changement de phase.....	63
3.1.5.3 - Elaboration par fusion en zone flottante et changement de phase.....	63
3.1.5.3.1 - <i>Elaboration et caractérisation radio-</i> <i>crystallographique</i> .....	64
3.1.5.3.2 - <i>Transformation allotropique du titane</i> <i><math>\beta</math> en titane <math>\alpha</math></i> .....	64
3.2 - Elaboration de monocristaux de magnétite.....	67
3.2.1 - <u>Préparation des barreaux de magnétite</u> .....	67
3.2.1.1 - Préparation de la magnétite en poudre.....	67
3.2.1.2 - Contrôle de la stoechiométrie de la magné- tite.....	68
3.2.1.3 - Mise en forme des barreaux et frittage.....	68
3.2.2 - <u>Fusion en zone flottante de la magnétite</u> .....	69
3.2.2.1 - Nature de l'atmosphère gazeuse.....	70
3.2.2.2 - Résultats expérimentaux.....	71
3.2.3 - <u>Caractérisation des monocristaux de magnétite</u> .....	72
3.2.3.1 - Densité de dislocation.....	72
3.2.3.2 - Mise en évidence d'éventuels écarts à la stoechiométrie.....	72
3.2.3.2.1 - <i>Caractérisation par oxydation</i> .....	73
3.2.3.2.2 - <i>Caractérisation radiocristallographi-</i> <i>que</i> .....	73
3.2.3.2.3 - <i>Caractérisation électrique</i> .....	73
3.2.3.3 - Conclusions.....	74

<u>CHAPITRE IV</u> : APPLICATION DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE CONTROLÉE	
A L'ELABORATION DE COMPOSITES "IN SITU".....	75
4.1 - Que peut-on attendre de la fusion en zone flottante	
contrôlée pour l'élaboration de composites "in situ" ?...	77
4.1.1 - <u>Avantages inhérents au contrôle d'une zone fondue</u>	
<u>de hauteur réduite</u> .....	77
4.1.2 - <u>Avantages inhérents à une convection forcée au</u>	
<u>sein de la zone liquide</u> .....	79
4.1.3 - <u>L'expérimentation doit lever un certain nombre</u>	
<u>d'incertitudes</u> .....	80
4.2 - Etude expérimentale.....	81
4.2.1 - <u>Mode d'obtention d'un gradient de température élevé</u>	
<u>au niveau du front de solidification</u> .....	81
4.2.2 - <u>Elaboration des barreaux soumis à la fusion en</u>	
<u>zone flottante</u> .....	82
4.2.3 - <u>Validité du contrôle de la fusion en zone flottante</u>	83
4.2.3.1 - Zones fondues de hauteur importante.....	83
4.2.3.2 - Zones fondues de hauteur réduite.....	83
4.2.3.3 - Conclusion quant à l'intérêt de la régula-	
tion pour l'élaboration de composites "in	
situ".....	84
4.2.4 - <u>Forme du front de solidification</u> .....	84
4.2.5 - <u>Ségrégations longitudinales</u> .....	85
4.2.6 - <u>Stabilité morphologique de l'interface de solidi-</u>	
<u>fication</u> .....	86
4.2.7 - <u>Influence de la convection forcée sur la morpho-</u>	
<u>logie de croissance des composites "in situ"</u> .....	87
4.2.7.1 - Etude micrographique.....	87
4.2.7.2 - Détermination de la relation entre la périodi-	
cité de la microstructure et la vitesse de	
solidification.....	89
4.2.7.3 - Discussion.....	90
4.3 - Etude théorique de l'influence d'un écoulement parallèle	
au front de solidification sur la croissance eutectique..	90
4.3.1 - <u>Rappel sur la théorie de la croissance des eutec-</u>	
<u>tiques</u> .....	91
4.3.2 - <u>Transferts de masse au voisinage de l'interface de</u>	
<u>solidification</u> .....	93

4.3.3 - <u>Modèle de croissance eutectique en présence d'un écoulement laminaire parallèle à l'interface de solidification</u> .....	94
4.3.4 - <u>Corrélation entre modèle théorique et étude numérique</u> .....	96
4.3.5 - <u>Relation entre la périodicité de la microstructure eutectique orientée et la vitesse de croissance</u> ...	97
4.3.6 - <u>Corrélation entre étude théorique et résultats expérimentaux</u> .....	97
4.3.7 - <u>Transition entre morphologie fibreuse et morphologie lamellaire</u> .....	98
4.4 - Conclusions.....	100
CONCLUSIONS GENERALES.....	101
ANNEXE 1 : Résolution numérique des équations gouvernant la forme et le volume d'une zone flottante.	
ANNEXE 2 : Unité de translation de la zone flottante.	
ANNEXE 3 : Appareillage de fusion en zone flottante contrôlée à chauffage par induction HF.	
ANNEXE 4 : Appareillage mis en oeuvre pour le contrôle de la fusion en zone flottante au four à image.	
ANNEXE 5 : Résolution numérique des équations relatives à la ségrégation de soluté dans la direction de solidification lors de la fusion de zone de matériaux mono - ou bi - phasés.	
ANNEXE 6 : Résolution numérique des équations de diffusion relatives à la croissance orientée d'un eutectique en présence d'un écoulement parallèle au front de solidification.	
BIBLIOGRAPHIE.	

UNE NOUVELLE METHODE DE CONTROLE DE LA FUSION EN  
ZONE FLOTTANTE. APPLICATION A LA CRISTALLOGENESE ET A  
L'ELABORATION DE COMPOSITES IN SITU





Les premiers travaux importants qui ont été consacrés à la fusion de zone sont dus à W.G. PFANN et remontent aux années 1950-1958, leur principal objectif était d'exploiter les phénomènes de partage entre phases solide et liquide qui se produisent au moment de la solidification. La fusion de zone suppose, comme son nom l'indique, la mise en oeuvre d'une opération de fusion *limitée à une section de hauteur réduite* du barreau à traiter. Au cours de cette opération le front de solidification subit *une translation continue* d'une extrémité à l'autre de l'échantillon. La fusion de zone peut faire appel à différentes techniques, leur diversité lui confère une grande importance pour l'élaboration en particulier des métaux de haute pureté ou des semiconducteurs (dopés de manière homogène ou présentant, au contraire, un profil donné de répartition des impuretés) (1-2).

A la suite des travaux déjà anciens de P. KAPITZA ou de E.N. ANDRADE et R. ROSCOE ainsi qu'au cours de son utilisation suivant des procédés plus modernes, la fusion de zone s'est révélée utilisable pour la croissance de monocristaux de grande qualité (3-5). Pourtant l'orientation de cette technique vers la cristallogénèse est très récente, si on la compare au développement des méthodes de BRIDGEMAN, de VERNEUIL ou de CZOCHRALSKI. Il semblerait que l'essor de cette application de la fusion de zone soit lié aux améliorations apportées au contrôle d'un de ses procédés de mise en oeuvre, *la fusion en zone flottante* mise au point par P.H. KECK et M.J.E. GOLAY (6).

En effet, les opérations de fusion de zone sur matériaux très réfractaires ou/et très réactifs posent fréquemment des problèmes technologiques difficiles à résoudre au niveau du choix du matériau destiné à servir de contenant. C'est vrai pour un grand nombre d'oxydes, pour beaucoup de métaux et pour la plupart des ultraréfractaires non oxygénés (carbures et borures en particulier). La phase liquide réagit avec les matériaux entrant dans la constitution des creusets (réduction des oxydes, formation d'alliages fusibles, dissolution partielle de certains éléments). C'est en fait l'existence de ce type de contamination - incompatible avec une opération de cristallogénèse - qui a été à l'origine du développement de la fusion en zone flottante, puisque cette technique, par son principe même, permet de s'en affranchir. En effet, dans la fusion en zone flottante verticale, la phase liquide est maintenue en équilibre entre les deux parties solides du barreau traité, par *les forces de tension superficielle*, auxquelles peuvent être associées éventuellement des forces de lévitation résultant de l'application d'un champ électromagnétique extérieur. La seule source possible de pollution est alors l'atmosphère gazeuse régnant dans l'enceinte de travail. Or, il est possible actuellement de réaliser des vides d'excellente qualité et de purifier les gaz (hydrogène, gaz rares) de manière très satisfaisante. Libérée de tout problème lié au contenant, la fusion en zone flottante peut être utilisée à très haute température elle est particulièrement indiquée pour les matériaux *très réfractaires* et pour ceux dont la fusion conduit à *des liquides très corrosifs*.

Née d'un souci de parfaire les techniques d'obtention des matériaux de très haute pureté, le procédé de la zone flottante augmente par ailleurs de manière considérable le potentiel de la fusion de zone en cristallogénèse (7-8). Comparativement aux autres méthodes de croissance cristalline, la fusion de zone assure un meilleur contrôle de la composition des cristaux que ne le permettent les procédés classiques de BRIDGEMAN ou de CZOCHRALSKI. Le procédé de la zone flottante ajoute à cet avantage, comme nous l'avons vu, celui de la non contamination, qu'aucune autre méthode ne peut offrir (si ce n'est, quand il peut être utilisé, le procédé VERNEUIL).

Le tableau I, qui illustre les avantages et les inconvénients des diverses méthodes de cristallogénèse à partir d'une phase liquide, fait apparaître les carences de la fusion en zone flottante sous sa forme actuelle. Il souligne, par ailleurs, *combien cette méthode serait avan-*

	Fusion de zone en nacelle	Fusion en zone flottante	Bridgeman	Czochralski	Verneuil	E F G (*)
Stabilité thermique	1	1	3	1	1	1
Amplitude du gradient thermique	2	3	2	2	1	2
Contrôle du gradient thermique	1	1	2	1	1	1
Contrôle de la vitesse de croissance	2	2	3	3	1	3
Contrôle de la forme du front de solidification	1	1	2	1	1	1
Contrôle de l'orientation cristalline	2	2	2	2	2	2
Perfection cristalline	2	2	2	2	2	2
Distorsion	1	3	1	3	2	3
Contamination	2	3	1	2	2	2
Contrôle de la composition	3	3	1	1	3	3
Possibilité d'utilisation pour la plupart des matériaux	2	2	2	2	1	2
Adaptabilité de divers chauffages	2	3	2	2	1	2
Rapidité et facilité de mise en oeuvre	2	1	2	3	2	2
Contrôle de la forme du cristal	1	1	2	1	1	2

(\*) Edge film fed growth

TABLEAU I - Comparaison entre diverses méthodes de cristallogénèse à partir d'une phase liquide. La notation de 1 à 3 correspond à une qualité croissante de la méthode pour le critère considéré.

tageuse si une solution satisfaisante était apportée au contrôle de la stabilité thermique dont dépend la régularité de la croissance.

Il nous a donc semblé que toute tentative tendant à améliorer le contrôle de la stabilité thermique au cours d'une fusion en zone flottante se justifierait par le besoin croissant de monocristaux de haute qualité. C'est le cas de nombreux matériaux à propriétés physiques spécifiques (électroniques, magnétiques, optiques par exemple). C'est le cas également des matériaux composites de solidification, encore appelés *composites "in situ"* par opposition aux composites synthétiques, dont les applications physiques ou thermomécaniques semblent particulièrement prometteuses (par ex. l'eutectique binaire  $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$  pour la conversion d'un signal électrique en un signal magnétique ou inversement d'un signal magnétique en un signal électrique, eutectiques pseudo-binaires complexes  $\overline{Co} - TaC$  ou  $\overline{Ni} - NbC$  à haute résistance au fluage pour aubes de turbomachines destinées à travailler à haute température).

Au cours des quinze dernières années, certaines améliorations ont été apportées à la fusion en zone flottante, mais sa mise en oeuvre pratique demeure délicate lorsqu'on envisage de la transposer au stade industriel à des opérations de synthèse, de purification ou de croissance cristalline. Les principaux problèmes rencontrés se situent au niveau de la stabilité géométrique de la zone fondue, de la planéité et du déplacement à vitesse constante du front de croissance, enfin à celui du contrôle des écoulements au sein de la phase liquide. Les solutions proposées antérieurement sont soit trop complexes, soit peu satisfaisantes, soit inefficaces à un certain stade (c'est le cas par exemple lorsqu'il s'agit de traiter un lingot de gros diamètre avec une zone flottante de hauteur réduite).

Dans la mesure où les difficultés rencontrées dans la mise en oeuvre du procédé sont toutes liées à la stabilité thermique de la zone fondue, on peut espérer les surmonter en contrôlant un paramètre dépendant étroitement de cette stabilité.

Dans le cadre de ce travail nous avons choisi de développer une nouvelle méthode de contrôle de la fusion en zone flottante verticale, qui utilise comme paramètre de régulation de la zone fondue *le couple de frottement visqueux* induit au sein du liquide par la rotation relative des deux parties solides du barreau. La mise au point de cette méthode,

simple dans son principe et universelle puisqu'indépendante du mode de chauffe, a soulevé en fait de nombreuses difficultés techniques (en particulier lors du traitement de matériaux métalliques présentant une faible viscosité à l'état liquide, effectué sur des barreaux de petit diamètre, problème qui constituait un cas limite pour l'utilisation de la méthode). Pour montrer son intérêt et sa généralité, le procédé de contrôle original que nous proposons a été appliqué, à l'aide d'appareillages qui ont fait l'objet de brevets, à la croissance de *cristaux de titane* (four à induction de courant de haute fréquence) et de *magnétite* (four à image) ainsi qu'à l'élaboration par solidification dirigée de *composites "in situ"* (eutectiques Ti -  $Ti_5Si_3$  et Fe -  $Fe_2B$ ). Notre travail s'inscrit donc à la fois dans le cadre de l'activité cristallogénèse du Laboratoire et dans celui des Recherches qui y sont effectuées sur les matériaux composites à hautes performances.

Notre mémoire comportera cinq grandes parties :

- dans un premier chapitre, les problèmes rencontrés lors d'opérations de fusion en zone flottante sont analysés. On a tenté de dégager leurs causes et traité, à titre d'illustration, le cas de l'élaboration de l'eutectique Fe -  $Fe_2B$ ,

- dans un second chapitre sont exposés le principe et les appareillages qui permettent la mise en oeuvre de la nouvelle méthode de contrôle que nous proposons,

- la troisième partie est consacrée à deux applications relevant du domaine de la cristallogénèse. La croissance de *monocristaux de titane* a permis de caractériser la méthode de contrôle et de définir les conditions optimales de son utilisation lorsqu'on fait appel à une chauffe par induction haute fréquence. Celle de *l'oxyde  $Fe_3O_4$* , réalisée à l'aide d'un dispositif de chauffage comportant un four à image, a permis d'évaluer la qualité des cristaux que cette méthode permet d'obtenir,

- le quatrième chapitre porte sur l'application de la fusion en zone flottante verticale contrôlée à l'élaboration de *composites "in situ"* par solidification dirigée. Le cas des eutectiques binaires Fe -  $Fe_2B$  et Ti -  $Ti_5Si_3$  a été plus particulièrement développé,

- enfin, pour ne pas alourdir notre exposé, les développements technologiques qui ont constitué une part importante de notre travail ont été regroupés, dans une dernière partie, sous la forme d'annexes techniques.





## CHAPITRE I

### ANALYSE DES DIFFICULTES RENCONTREES DANS LA MISE EN OEUVRE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE

Nous ne proposons pas dans ce premier chapitre de donner une classification exhaustive des problèmes rencontrés lors de la mise en oeuvre de la fusion en zone flottante, mais plutôt de mettre en évidence les relations qui les lient. Nous nous efforcerons de faire ressortir les obstacles majeurs rencontrés c'est-à-dire les problèmes dont la résolution aplanit par voie de conséquence les autres difficultés présentes. Nous n'insisterons pas en revanche sur leur inégale importance par rapport au but poursuivi : purification, croissance cristalline ou solidification de composites "in situ".

#### 1.1 - REALISATION ET EQUILIBRE D'UNE ZONE FLOTTANTE.

A l'évidence cette condition est primordiale et a fait l'objet de nombreuses études et améliorations en fonction de la nature du dispositif de chauffe utilisé. Cette très sérieuse difficulté pratique peut cependant être surmontée, comme nous le verrons plus loin.

##### 1.1.1 - LES DIVERSES METHODES DE CHAUFFAGE.

Le dispositif de chauffe destiné à réaliser une fusion en zone flottante doit impérativement engendrer *un gradient thermique important* le long du barreau traité verticalement. Cet impératif conditionne en effet la formation d'une zone fondue de *hauteur relativement réduite*.



Bien qu'il soit possible actuellement de construire des fours à résistor dont le gradient thermique est élevé, cette méthode de chauffage par rayonnement et convection n'est guère utilisée pour la fusion en zone flottante. Les méthodes de chauffe par induction haute fréquence ou par bombardement électronique sont les techniques les plus employées. L'éventail très large de fréquences des générateurs HF (de 10 K Hz à 100 MHz) permet de traiter la plupart des matériaux, qu'ils soient conducteurs métalliques, semi-conducteurs ou même isolants. En revanche, le domaine d'application des canons à bombardement électronique annulaires est plus restreint puisqu'il se limite aux matériaux bons conducteurs dont les tensions de vapeur à haute température sont faibles (compte tenu de la nécessité d'opérer sous vide relativement poussé). Quant aux méthodes de chauffe exclusivement radiatives, elles sont intéressantes pour l'importance des gradients thermiques qu'elles permettent d'obtenir et pour la possibilité qu'elles offrent de bien traiter les matériaux isolants. Mais dans l'état actuel de la technologie, ces dernières demeurent des méthodes de laboratoire, difficiles à exploiter industriellement, qu'il s'agisse de four à image, de laser de puissance ou de chauffage infrarouge (9 à 12).

#### 1.1.2 - SOLIDIFICATION PARTIELLE OU CHUTE DE LA ZONE FONDUE.

Deux écueils majeurs sont susceptibles de perturber une opération de fusion en zone flottante : *la chute* de la zone fondue et la formation en son centre - par solidification partielle - *d'un noyau solide* reliant les barreaux supérieur et inférieur. Il convient, pour éviter ce type d'aléas, d'analyser les conditions d'équilibre d'une zone flottante.

La principale force qui s'oppose à la pesanteur et qui permet de ce fait de maintenir une zone fondue en équilibre est *la tension superficielle* à l'interface liquide-gaz, l'adhésion au niveau des interfaces liquide-solide étant négligeable.

Dans le cas le plus simple où les barreaux sont cylindriques et où la zone fondue est stable et n'est soumise à aucune action extérieure autre que le champ de gravitation, on peut, en égalant les forces de tension superficielle et les forces de pression hydrostatique, obtenir les conditions limites d'équilibre d'une zone flottante. W. HEYWANG et R.E. GREEN ont ainsi montré que *l'épaisseur maximale*  $e_{\max}$  qu'on peut donner à une zone fondue est liée à la tension superficielle  $\gamma$  et à la masse volumique  $\rho$  du liquide, par une relation :

$$e_{\max} = K \left( \frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2} \quad |1|$$

dans laquelle  $g$  est l'accélération de la pesanteur et  $K$  un coefficient dépendant à la fois de la nature du matériau et des rayons  $r_i$  et  $r_s$  des parties solides inférieure et supérieure du barreau (13-14).

Dans l'hypothèse où le rayon  $r_i$  de la partie solide inférieure du barreau est beaucoup plus grand que le rayon  $r_s$  de la partie supérieure, le coefficient  $K$  est donné par la relation :

$$K = \left[ \frac{2}{1 + \frac{1}{\left( \frac{g \cdot \rho}{\gamma} \right)^{1/2} r_s}} \right]^{1/2} + 2 \left[ 1 + \frac{1}{\left( \frac{g \cdot \rho}{\gamma} \right)^{1/2} r_i} \right]^{1/2} \quad |2|$$

Dans les cas où les deux parties du barreau ont le même rayon ( $r = r_i = r_s$ ), des déterminations analytiques des valeurs limites de  $K$ , correspondant soit à des barreaux de très gros diamètre soit au contraire à des barreaux de très petit diamètre, ont été effectués.

Dans le premier cas, la valeur limite de  $K$  serait de 2,84 selon W. HEYWANG, elle serait de 2,62 seulement, selon R.E. GREEN (13-14). Un calcul numérique, développé dans l'annexe 1, nous a conduit à une valeur limite de 2,70. Il est donc tout à fait possible, pour un matériau donné (donc caractérisé par une valeur particulière du rapport  $g \cdot \rho / \gamma$ ) de traiter en zone flottante des *diamètres très importants* à condition de pouvoir réaliser et contrôler une zone fondue dont *la hauteur serait réduite* par rapport à son diamètre.

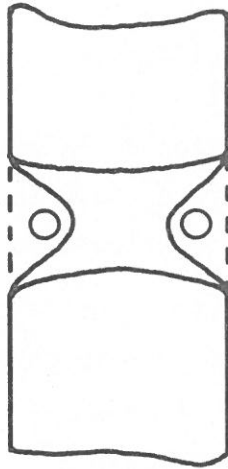
Dans le second cas (barreaux de petit diamètre), la valeur limite de  $K$  déterminée par W. HEYWANG, par P.H. KECK et coll. ainsi que par J.R. CARRUTHERS et M. GRASSO, serait de 3,18 (13-15-16).

Contrairement à ces cas limites, pour lesquels la valeur de  $K$  est par ailleurs, pratiquement indépendante de la nature du matériau, *pour des barreaux de taille intermédiaire* le coefficient  $K$  dépend étroitement du matériau traité, comme le laisse prévoir la relation |2|.

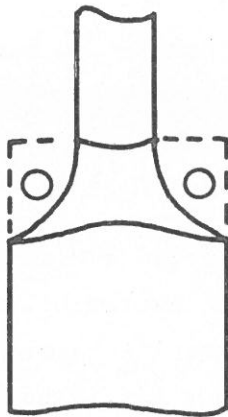
On peut retenir de ce qui précède qu'il est difficile de faire appel à la fusion en zone flottante:

- d'une part lorsque le matériau traité est *dense* et possède une *faible tension superficielle*, caractéristiques qui favorisent l'instabilité de la zone fondue,

(a)



(b)



(c)

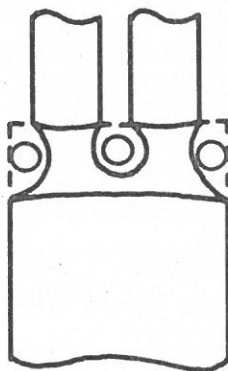


Fig. 1 - Dispositifs permettant de créer des zones flottantes de volume réduit :

- a - étranglement de la zone fondue
- b - parties solides supérieure et inférieure de diamètre différent
- c - alimentation de la zone liquide par deux barreaux dont le diamètre est faible par rapport à celui du barreau en cours de croissance.

- d'autre part lorsque *le diamètre* du barreau devient *très important*, condition qui exige alors une hauteur de zone flottante relativement réduite (voir relation |1|) et augmente les risques de formation d'un noyau solide en son centre.

Pour éviter la solidification ou la chute de la zone fondue il convient donc :

- soit de s'assurer que la fusion intéresse une section complète du barreau en recourant à *une zone fondue de hauteur importante* (condition qui peut nécessiter l'emploi de dispositifs de stabilisation de la zone flottante),
- soit de *contrôler la hauteur de la zone fondue* en la maintenant entre deux valeurs extrêmes proches de celles correspondant à sa chute ou à sa solidification partielle,
- soit encore de réaliser une *zone fondue de volume réduit* ainsi que l'illustre la fig. 1.

### 1.1.3 - TECHNIQUES PERMETTANT D'AMELIORER LA TENUE D'UNE ZONE FLOTTANTE.

Le choix d'un dispositif de chauffe à forte concentration d'énergie - qui permet l'obtention d'une zone fondue de *hauteur réduite* - stabilise sans aucun doute la zone flottante. C'est le cas notamment pour les dispositifs de chauffe exclusivement radiative, les fours à bombardement électronique et même les générateurs de courant de haute fréquence pour peu qu'on leur associe des *concentrateurs de champ* de type "pancake" par exemple (17). Malheureusement, il est encore plus difficile, comme nous le verrons plus loin, d'obtenir la stabilité thermique d'une zone flottante lorsque sa hauteur est réduite, du fait de sa faible inertie.

Cette dernière remarque justifie les efforts qui ont été fournis pour tenter d'améliorer la tenue des zones flottantes de *hauteur relativement importante*. Des forces électromagnétiques - qui viennent renforcer l'action des forces de tension superficielle - peuvent ainsi être appliquées à une zone flottante, notamment lorsque la chauffe est effectuée par induction haute fréquence. Ces forces, dues à la répulsion entre courant inducteur et courants induits, sont susceptibles d'étrangler légèrement la zone fondue tout en la soulevant par lévitation si du moins l'inducteur est de forme appropriée. Cet effet permet de maintenir ainsi des zones flottantes de hauteur importante. Toutefois, cette amélioration de l'équilibre de la zone flottante, développée par B.F. OLIVER, ne semble plus suffisamment sensible lorsque la fréquence du courant inducteur est trop élevée (1 M Hz), remarque

qui restreint son domaine d'application aux matériaux bons conducteurs (18). Par ailleurs, le brassage électromagnétique associé à la lévitation à moyenne fréquence peut s'accompagner d'effets secondaires néfastes.

En conclusion, peu de techniques permettent de renforcer les forces de tension superficielle de manière à équilibrer les forces de gravité qui s'exercent sur une zone flottante de hauteur relativement importante, excepté dans le cas des matériaux bons conducteurs. Quant à l'utilisation de zones fondues de hauteur réduite, elle ne peut être envisagée - comme moyen d'améliorer l'équilibre de la zone flottante - que si l'on dispose d'un bon mode de contrôle de la stabilité thermique.

## 1.2 - FORME DES INTERFACES LIQUIDE-GAZ ET LIQUIDE-SOLIDE.

### 1.2.1 - INTERFACE LIQUIDE-GAZ.

En premier lieu, la nature du profil d'une zone fondue permet d'apprécier son état d'équilibre : une forme quasi-cylindrique est le signe d'une grande stabilité, en revanche, une déformation accentuée "en poire" révèle une forte instabilité pouvant entraîner la chute de la zone flottante. En fait il faut attacher une très grande importance à la géométrie de l'interface liquide-gaz dans la mesure où de sa stabilité dépend celle de *l'équilibre thermique* de la zone fondue. C'est ainsi qu'une petite variation de son diamètre maximal peut provoquer de fortes variations de couplage avec l'inducteur - donc des fluctuations importantes de température au sein de la zone liquide - lors d'un chauffage par induction H.F.. De même, une variation de l'aire de la surface rayonnante peut-elle être la cause d'oscillations thermiques. Par ailleurs, de la forme de la zone fondue et surtout de son évolution dans le temps dépend *la géométrie finale du barreau traité* : meilleure sera la cylindricité du barreau après solidification en zone flottante, moins coûteuses seront les opérations d'usinage et plus faibles les pertes en matériaux. Il convient donc d'analyser les paramètres dont dépend le profil d'une zone flottante, les causes de son éventuelle instabilité et les possibilités de son contrôle.

#### 1.2.1.1 - Paramètres dont dépend la forme d'une zone flottante.

Considérons dans un premier temps une zone flottante correspondant aux hypothèses suivantes :

- (1) - le liquide mouille parfaitement le solide avec lequel il est en équilibre,
- (2) - les écoulements au sein de la zone fondue sont lents,



- (3) - l'ensemble barreaux et zone fondue admet une symétrie de révolution,  
 (4) - les fronts de solidification et de liquéfaction sont plans.

Dans ces conditions, la forme de la zone fondue peut se déduire de la fonction énergie E qui caractérise le système à l'aide de la relation :

$$E = \pi \int_0^e [2 \gamma r (1 + r'^2)^{1/2} + \rho g r^2 (z + h) - Pa r^2] dz \quad |3|$$

dans laquelle :

Pa est la pression ambiante,  $\gamma$  la tension superficielle du liquide, g l'accélération de la pesanteur,  $\rho$  la masse volumique relative du liquide dans l'atmosphère ambiante, r et z des quantités définies à la fig. 2. r(z) est la fonction représentative du profil de la zone fondue, r' sa dérivée première par rapport à z et h une constante de référence des énergies potentielles.

Mise sous la forme :  $E = \int_0^e f(z, r, r') dz$

la fonction énergie |3| doit être *rendue minimale* par r(z). La détermination de r(z) est donc abordable par le calcul des variations, le profil de la zone fondue devant être pris parmi les extrémales de la fonction énergie, c'est-à-dire les courbes intégrales de l'équation différentielle :

$$\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial r'} = 0$$

Le développement de cette équation différentielle conduit à la relation :

$$\frac{r''}{(1 + r'^2)^{3/2}} - \frac{1}{r(1 + r'^2)^{1/2}} = \frac{\rho g}{\gamma} (z + h) - \frac{Pa}{\gamma} \quad |4|$$

Nous adopterons par la suite des conditions aux limites bien définies pour l'équation |4|, ce qui nous permettra d'envisager une résolution numérique :  $r(z_0) = r_0$  et  $r(z_1) = r_1$  pour  $z_0 = 0$  et  $z_1 = e$  |5|

A ce niveau, il convient de souligner, à propos de la relation |4|, la nature des paramètres dont dépend la forme de la zone flottante, à savoir :

- la tension superficielle du matériau au voisinage de l'interface liquide-gaz,
- la masse volumique du liquide,
- la hauteur et le volume de la zone fondue,
- l'amplitude du champ de gravitation, puisqu'il est possible d'effectuer des opérations de fusion en zone flottante dans des conditions de gravité très réduite (expériences réalisées à bord de satellites) qui ont été étudiées notamment par J.R. CARRUTHERS et M. GRASSO (19).

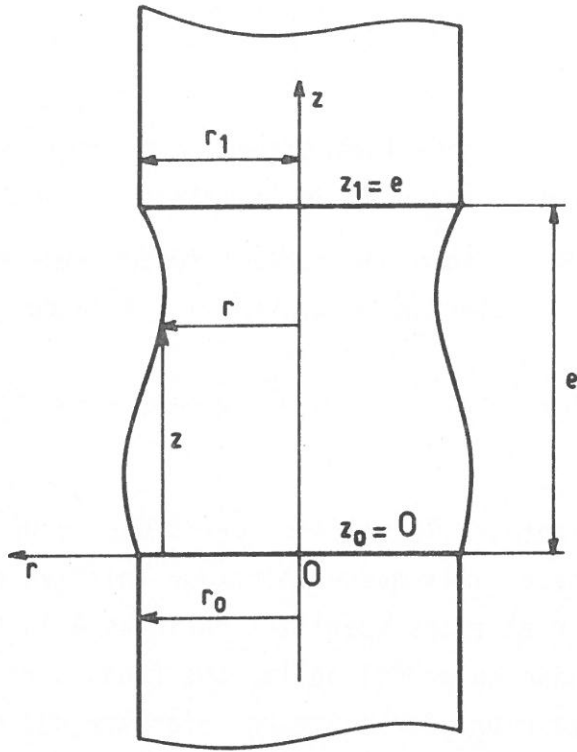


Fig. 2 - Paramètres géométriques caractérisant la forme d'une zone flottante.

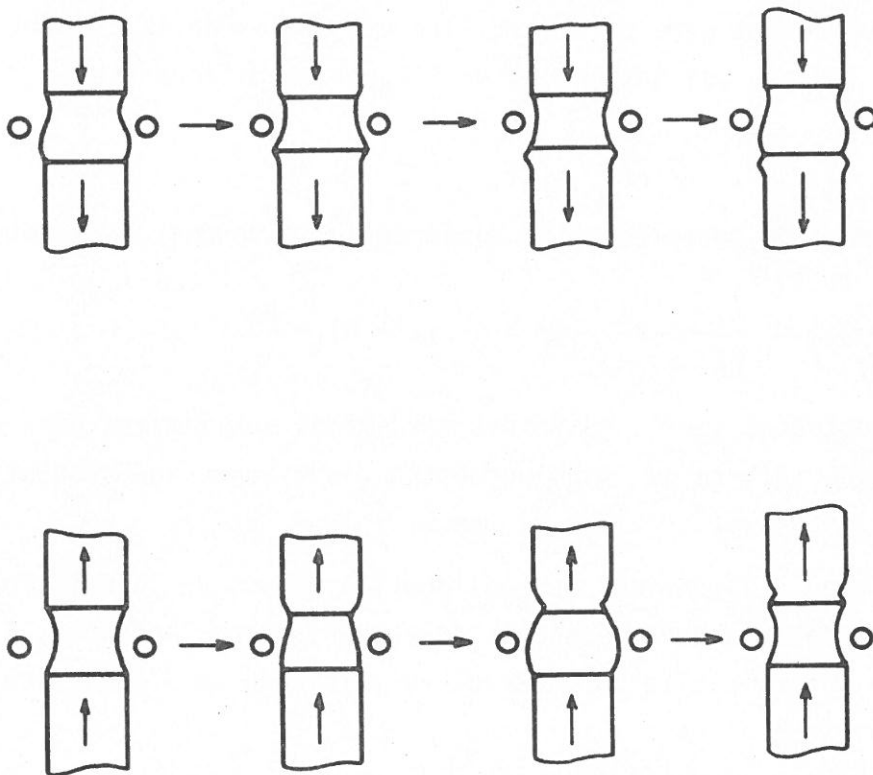


Fig. 3 - Instabilités de forme d'une zone flottante dans le cas d'un dispositif de chauffe par induction haute fréquence.  
 a - Translation de la zone fondue vers le haut. b - Translation de la zone fondue vers le bas.

D'autres facteurs peuvent également contribuer à déterminer le profil d'une zone flottante, c'est le cas notamment lorsqu'on applique à la zone liquide un champ électromagnétique de lévitation ou lorsqu'on fait tourner l'une par rapport à l'autre les deux parties solides du barreau avec une vitesse relative assez élevée. Nous verrons ultérieurement qu'il est difficile d'introduire ces facteurs dans les calculs.

#### 1.2.1.2 - Causes d'instabilité de forme de la zone flottante.

Toute variation des paramètres mentionnés précédemment peut être à l'origine d'instabilités de forme de la zone fondue et provoquer ainsi des variations importantes au niveau de son équilibre thermique. Tel pourrait être le cas de fluctuations de la tension superficielle et de la masse volumique au cours de légères oscillations thermiques au sein de la zone fondue. Toutefois, l'incidence des variations du rapport  $\rho/\gamma$  demeure faible et est négligeable devant celle des *variations du volume* de la zone flottante. Nous verrons en effet dans ce qui suit l'importance que peut avoir une légère variation du flux thermique sur les vitesses respectives de déplacement des fronts de liquéfaction et de solidification, c'est-à-dire sur le volume de la zone flottante.

Par ailleurs, un volume trop important ou trop faible imposé à la zone flottante - par striction ou étirement en début d'opération - peut conduire, suivant le sens de translation de la zone fondue (vers le haut ou vers le bas), à des instabilités de forme et à des stries de grande amplitude qui apparaissent le long du barreau en cours de croissance, ainsi que l'illustre schématiquement la fig. 3.

Ces causes d'instabilité sont particulièrement manifestes lorsque le système de chauffage adopté est l'induction haute fréquence. Elles peuvent conduire éventuellement soit à la solidification partielle soit à la chute de la zone fondue.

#### 1.2.1.3 - Détermination des conditions conduisant à une forme stable.

Dans ce qui suit, la zone fondue est supposée stable vis à vis de petites perturbations mécaniques, c'est-à-dire que sa hauteur est suffisamment éloignée des hauteurs limites définies par le coefficient K. La stabilité étudiée concerne *l'évolution du volume et donc de la forme de la zone fondue* lors du déplacement des fronts de solidification et de liquéfaction dont les vitesses de translation doivent être avant tout constantes. Dans de telles conditions, quel volume et quelle forme faut-il donner à une zone fondue pour favoriser sa stabilité lors de sa translation le long du barreau ?



Afin de donner une réponse à cette question, le cas simple correspondant aux hypothèses formulées au début du § 1.2.1.1 qui avaient conduit à la relation |4| a été numériquement traité, à partir des conditions aux limites |5|, à l'aide d'une méthode d'intégration décrite à l'annexe 1.

Les profils de la zone fondue ont ainsi été obtenus en fonction du diamètre des barreaux, des angles de raccordement  $\theta_0$  au niveau des deux interfaces liquide-solide et d'un coefficient C tenant compte des conditions opératoires (explicité à l'annexe 1). La fig. 4 donne, à titre d'illustration, quelques profils caractéristiques de zone fondue, pour deux cas d'angle de raccordement  $\theta_0$  de la zone liquide avec la partie solide inférieure et pour deux valeurs particulières du rayon de cette partie du barreau. On notera que pour les zones fondues de *hauteur réduite*, la forme de la zone demeure proche de celle d'un cylindre de rayon égal à celui du barreau solide, quelles que soient les valeurs données aux paramètres qui la définissent. En revanche, pour les zones fondues de hauteur importante, le profil de la zone peut s'écarter de manière notable de celui du cylindre correspondant. Certains de ces profils correspondraient de toute évidence à des zones instables.

Les calculs développés à l'annexe 1 ont permis de déterminer les variations du *diamètre maximal* de la zone fondue qui résulteraient des modifications de hauteur dans le cas d'une zone en équilibre entre deux barreaux de même diamètre. La fig. 5 qui donne les résultats de ces calculs, montre combien ces variations demeurent faibles lorsque la zone fondue est de *hauteur réduite* par rapport au diamètre. Cette condition permet donc de réduire à coup sûr les risques d'instabilités géométriques illustrés à la fig. 3 et de choisir indifféremment de déplacer la zone flottante soit de bas en haut le long du barreau soit de haut en bas, alors que plusieurs auteurs font état d'appréciations différentes quant au sens de translation de la zone liquide par rapport au barreau. C'est ainsi que :

- J.P. LANGERON considère, que grâce à une autorégulation par déplacements relatifs spontanés des fronts de solidification et de liquéfaction, il est préférable de déplacer la zone fondue de haut en bas (8),
- en revanche F.D. LEMKEY et coll. ainsi que J.S. HAGGERTY et coll. rapportent qu'une meilleure stabilité est obtenue lorsque la translation de la zone le long du barreau est effectuée de bas en haut (20-21). On peut noter en effet en particulier aux Fig. A 1.1 et 2 de l'annexe 1, que l'angle de raccordement du profil de la zone liquide avec la partie du barreau en cours de solidification devant être voisin de zéro pour assurer une crois-

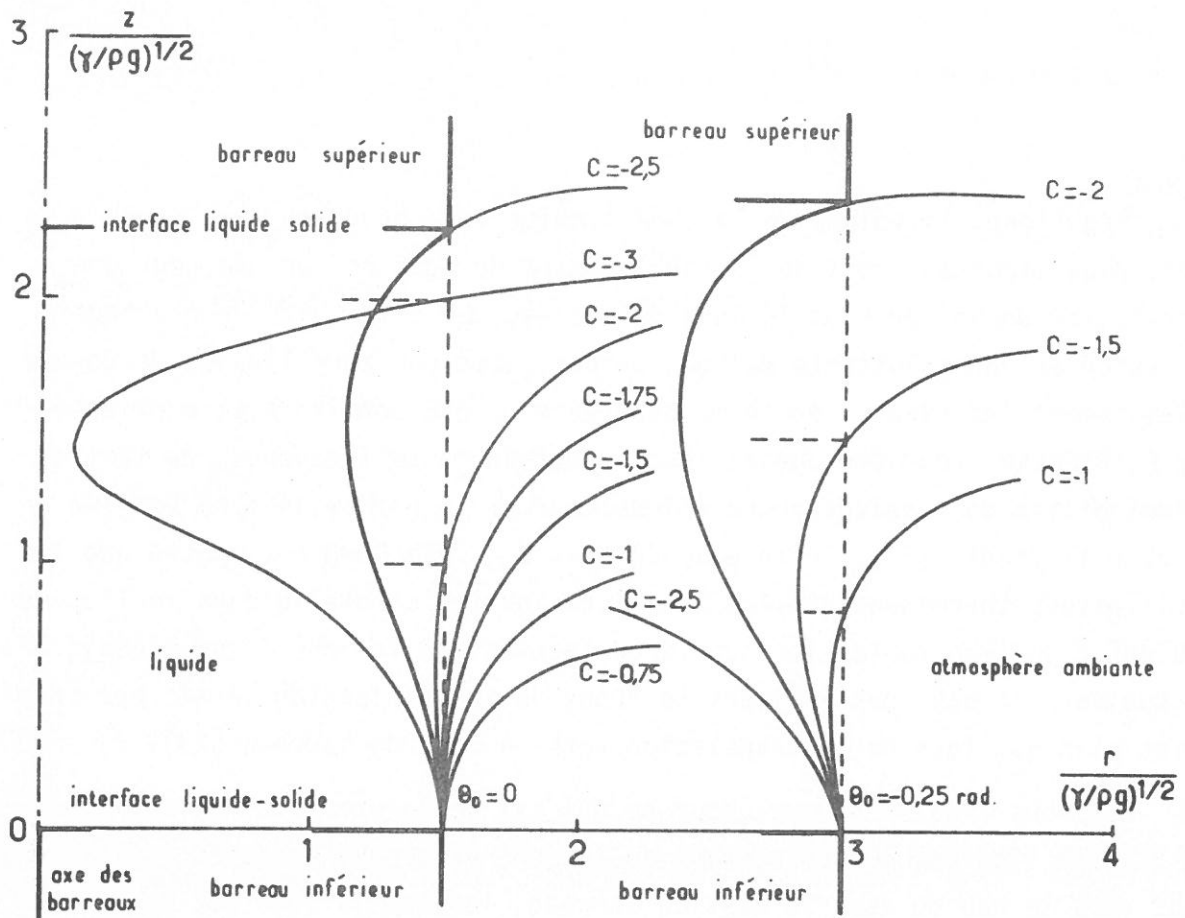


Fig. 4 - Familles de courbes représentant les profils de zone liquide en fonction de l'angle de raccordement  $\theta_0$ , au niveau de l'interface liquide-solide inférieure, du rayon du barreau inférieur, et d'une constante  $C$  permettant d'avoir des zones fondues de hauteur et de volume variables.

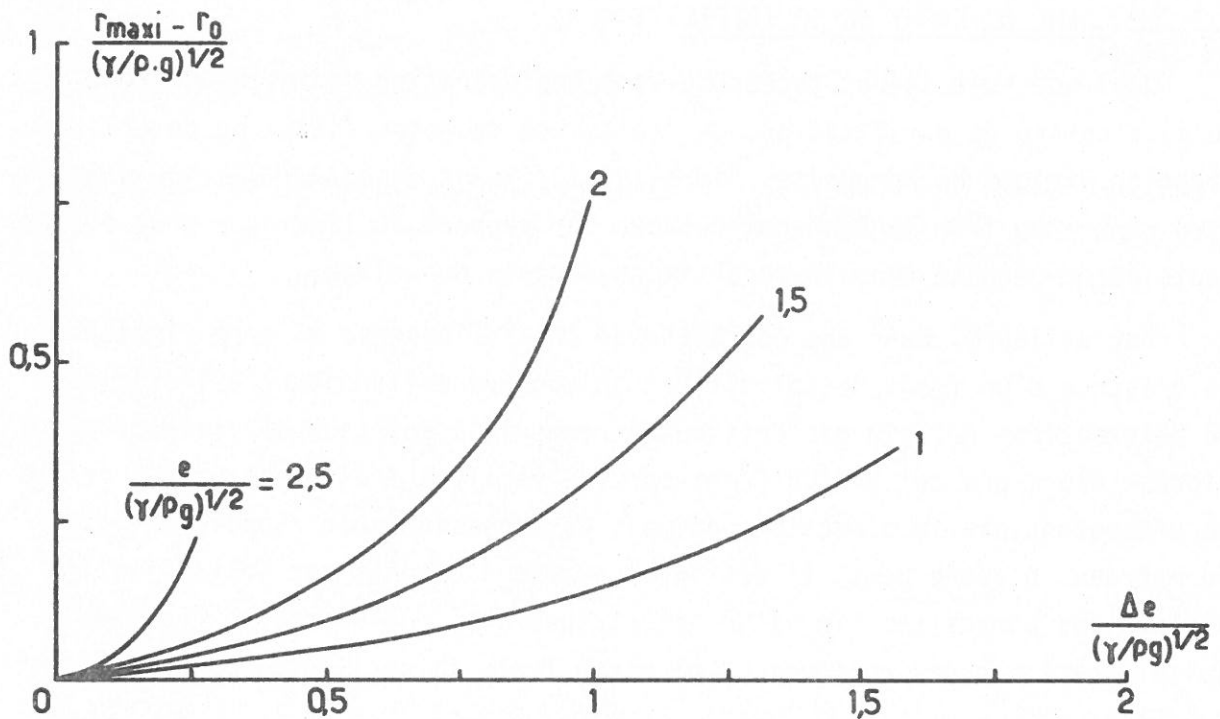


Fig. 5 - Variation du rayon maximum d'une zone fondue de hauteur  $e$  en équilibre entre deux barreaux solides de rayon  $r_0 = 3(\gamma/\rho.g)^{1/2}$  en fonction des variations de hauteur  $\Delta e$  de la zone liquide.

sance régulière, le volume de la zone liquide est, pour une même hauteur de zone, plus important lors de son déplacement de haut en bas que pour une translation de bas en haut le long du barreau. La difficulté de pratiquer la fusion en zone flottante de haut en bas, avec une zone liquide de volume relativement important, en forme de "poire" a été confirmée et expliquée par E. BUEHLER, pour une chauffe par induction haute fréquence, du fait de l'instabilité du couplage entre l'inducteur et la partie la plus renflée de la zone flottante (22). Enfin G.S. COLE et W.C. WINEGARD ont montré que les oscillations thermiques causées par la convection naturelle dans le liquide étaient plus importantes lorsque le déplacement de la zone fondue était effectué vers le bas, par ailleurs le front de solidification serait beaucoup moins plan que lors de sa translation vers le haut du barreau (23).

Retenons finalement que, pour ce qui est de la stabilité géométrique de la zone liquide, le déplacement de la zone peut être effectué indifféremment vers le bas ou vers le haut du barreau, lorsque la zone est de *hauteur relativement réduite* et qu'une stabilité thermique suffisante permet *le déplacement à vitesse constante des interfaces liquide-solide*. Le volume qu'il faut donner à la zone fondue est alors très voisin de  $\pi r_0^2 e$ , et de *petites variations de la hauteur* de la zone liquide ont, dans ces conditions, *peu d'influence sur le profil de l'interface liquide-gaz*.

### 1.2.2 - FORME DU FRONT DE SOLIDIFICATION.

Quel que soit le but recherché dans une opération de fusion de zone, qu'il s'agisse de purification, de croissance de monocristaux ou de solidification dirigée de composites "in situ", *le front de solidification doit être plan* - ou très légèrement, convexe par rapport au liquide - pour éviter toute hétérogénéité dans la répartition radiale du soluté.

Par ailleurs, dans une opération de cristallogénèse en zone flottante, la présence d'un front de solidification concave est toujours à l'origine de déformations au sein des cristaux et conduit à des taux de dislocations élevés, alors que celle d'un front convexe facilite l'élimination des grains ne présentant pas la direction optimale de croissance par rapport à l'axe du barreau. D'autre part, il est inconcevable d'obtenir par solidification dirigée des composites "in situ" orthotropes sans recourir à un front de solidification macroscopiquement plan sur toute la section du barreau.

La réalisation de tels fronts de solidification est donc *une condition supplémentaire essentielle*, à laquelle il est parfois difficile de satisfaire.

### 1.2.2.1 - Paramètres dont dépend la forme du front de solidification.

Depuis une quinzaine d'années, un certain nombre de travaux, motivés par l'importance des problèmes de matériaux dans l'industrie des semi-conducteurs, ont contribué à définir les paramètres qui sont responsables de la formation de divers types de défauts (ségrégation des dopants, dislocations, etc...) au cours de la croissance des monocristaux de silicium. C'est ainsi que J.H. BRAUN et R.A. PELLIN ont étudié l'influence de la vitesse de croissance sur la forme du front de solidification et la densité des dislocations (24). Ce n'est toutefois qu'en 1976 qu'une analyse approfondie de ce sujet portant sur un nombre élevé de paramètres a été publiée par W. KELLER, sur la croissance de monocristaux de silicium de gros diamètre élaborés à l'aide d'un dispositif de chauffe par induction haute fréquence. Dans ce cas précis, l'influence des paramètres suivants avait été étudiée : hauteur de la zone fondue, vitesses de rotation des parties inférieure et supérieure du barreau, excentricité de celles-ci, configuration de l'inducteur et vitesse de croissance (25). Dans un cadre plus général, il conviendrait d'ajouter à ces paramètres :

- Le volume et le profil de la zone fondue, qui sont - au même titre que sa hauteur - des paramètres *susceptibles de modifier le couplage* entre le barreau et l'inducteur haute fréquence,
- la conductivité électrique du matériau en phase liquide et en phase solide, ainsi que la fréquence du courant inducteur, pour les mêmes raisons que celle qui vient d'être évoquée et parce que la pénétration des courants induits  $\delta$  varie avec la fréquence  $\nu$  suivant une loi de la forme :

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{10^9}{\mu\sigma\nu} \right)^{1/2} \quad |6|$$

dans laquelle  $\mu$  et  $\sigma$  sont respectivement la susceptibilité magnétique et la conductivité électrique du matériau,

- la conductivité thermique du matériau en phase liquide et en phase solide, dont dépendent les transferts de chaleur,
- les écoulements au sein de la zone liquide dont nous aborderons l'étude ultérieurement,
- enfin, pour être tout à fait général, il faudrait également inclure dans ces paramètres la nature des modes de chauffe de la zone flottante et de refroidissement des deux parties solides du barreau, c'est-à-dire le gradient thermique le long de ce dernier.

D'autres paramètres pourraient d'ailleurs être mentionnés, ils ne feraient que confirmer combien il est difficile de dégager l'influence propre de chaque paramètre dans la mesure où ceux-ci sont le plus souvent interdépendants.

Seule en fait la détermination par le calcul, du *flux thermique* permettrait de définir les conditions précises nécessaires à l'obtention d'une interface liquide-solide *plane* dans la mesure où celle-ci est *isotherme* (notons encore une fois que le maintien de la planéité du front de solidification n'est liée qu'à la stabilité thermique de la zone flottante). Malheureusement, un calcul rigoureux de ce type ne peut être effectué actuellement que dans des cas très simplifiés qui s'éloignent souvent fortement de la réalité, dans la mesure où il est difficile d'écarter entre autre tous les mouvements qui se produisent au sein d'une zone flottante.

#### 1.2.2.2 - Conditions favorables à la planéité du front de solidification.

A la suite de l'analyse qui vient d'être faite, il apparaît que les conditions *précises* permettant d'obtenir, au cours d'une solidification en zone flottante, une interface liquide-solide de planéité satisfaisante, doivent être déterminées *expérimentalement* dans chaque cas particulier.

Toutefois en règle générale, les conditions suivantes peuvent être considérées comme favorables à l'établissement d'un front de solidification plan :

- existence d'un *gradient thermique uniaxial élevé* orienté dans la direction de croissance,
- traitement d'un matériau *bon conducteur thermique* et caractérisé par un *faible coefficient d'émissivité*,
- traitement d'un matériau, possédant une conductivité électrique plus importante à l'état solide qu'à l'état liquide, à l'aide d'un dispositif de chauffe par *induction de fréquence relativement faible*,
- utilisation d'une zone flottante de hauteur importante.

Cette dernière condition étant irréalisable, comme nous l'avons vu, lorsqu'il s'agit de traiter des barreaux *de gros diamètre*, l'obtention d'un front de solidification plan demeure l'un des obstacles majeurs à l'élaboration en zone flottante de gros monocristaux ou de lingots de composites "in situ" de grandes dimensions.



Dans ce qui précède, nous n'avons attaché d'importance qu'à la forme du front de solidification, ignorant de ce fait la morphologie de l'interface *de liquéfaction*. Cette dernière est en effet *sans influence directe* sur la croissance du solide dont on envisage l'élaboration par fusion de zone. Elle présente toutefois un certain intérêt dans la mesure où elle donne des informations sur la configuration du flux thermique et sur les mouvements au sein de la zone flottante, au même titre que la forme du front de solidification. C'est ainsi que la présence d'une forte courbure est liée à l'existence d'un gradient de température radial important générateur de déformations et de dislocations.

### 1.3 - DEPLACEMENT A VITESSE CONSTANTE DES INTERFACES LIQUIDE-SOLIDE.

Nous avons vu que le déplacement simultanément, à vitesse constante, des deux interfaces liquide-solide était finalement la seule condition de stabilité géométrique d'une zone flottante, une fois choisis de manière appropriée son volume et sa forme.

Il est donc capital de satisfaire cette condition de *déplacement à vitesse constante* des deux interfaces liquide-solide. Nous allons montrer dans ce qui suit que cette condition est importante à d'autres titres. Nous tenterons d'analyser enfin les difficultés rencontrées lorsqu'on essaie de la satisfaire et les solutions qu'il est possible de lui apporter.

#### 1.3.1 - IMPORTANCE DE LA VITESSE DE CROISSANCE.

La vitesse de progression du front de solidification est, avec le gradient thermique au niveau de cette interface, l'un des deux principaux paramètres qui gouvernent la fusion en zone flottante.

Nous soulignerons l'importance de ce paramètre en examinant successivement les trois principaux types d'application de cette technique, l'étude du gradient thermique étant effectuée plus loin. Nous rechercherons enfin quelles sont les causes possibles des instabilités qui se manifestent au niveau des vitesses de progression des fronts de liquéfaction et de solidification et quelles sont les solutions qui peuvent être envisagées pour les éliminer ou du moins les atténuer.

##### 1.3.1.1 - Purification des matériaux.

J.A. BURTON, R.C. PRIM et W.P. SLICHTER ont montré que, lors du déplacement d'un front de solidification, le rapport  $C_s/C_l$  des concentrations en soluté dans le solide et dans le liquide, pouvait varier de  $k$  à 1 suivant la vitesse de solidification (26). Au *coefficient de partage à l'équilibre*  $k$ ,

donné par le diagramme de phases ne peut correspondre qu'une vitesse de progression du front de solidification suffisamment lente pour que la concentration en soluté dans le liquide soit uniforme. Pour que le rapport  $C_s/C_l$  atteigne la valeur 1 il faudrait que ce front se déplace à une vitesse importante et qu'il n'y ait pas de mouvements au sein du liquide, de telle sorte que la seule possibilité de transport du soluté soit *la diffusion*. Pour de nombreuses raisons que nous aborderons par la suite, il existe *toujours* des écoulements au sein du liquide, aussi le rapport  $C_s/C_l$  se stabilise-t-il autour du *coefficient de partage effectif*  $k_e$ , qui est défini par l'expression suivante (la valeur du coefficient de partage à l'interface étant assimilée à  $k$ ) :

$$k_e = \frac{k}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{V\delta_M}{D}\right)} \quad |7|$$

dans laquelle :

$D$  est le coefficient de diffusion dans le liquide,

$\delta_M$  est l'épaisseur de la couche limite dans laquelle les transports de masse ne se font que par diffusion,

$V$  est la vitesse de déplacement du front de solidification.

Pour affiner un matériau par fusion de zone, il est important que la vitesse de progression du front de solidification soit *lente*, mais également qu'elle demeure *constante*. En effet toute variation de vitesse est à l'origine de *bandes de concentration* le long du barreau, puisqu'elle affecte le coefficient de partage effectif et perturbe l'homogénéité de la distribution du soluté en fonction de la cote  $z$  suivant une relation de la forme :

$$C_s = C_0 \left[ 1 - (1 - k_e) \exp\left(-\frac{k_e \cdot z}{e}\right) \right] \quad \text{pour } k_e > k \quad |8|$$

dans laquelle :

$C_0$  est la concentration initiale en soluté dans le matériau,

$z$  est la cote de l'interface liquide-solide par rapport à sa position initiale,

$e$  est l'épaisseur de la zone fondue.

J.C. BRICE et coll. ont établi que la variation relative de la concentration en soluté en fonction de fluctuations de vitesse de *fréquence faible* pourrait s'écrire :

$$\frac{\Delta C_s}{C_s} = \frac{\Delta V}{k_e} \frac{dk_e}{dV} \quad |9|$$

d'où on tire :

$$\frac{\Delta C_s}{C_s} = \frac{(1 - k) \frac{V_{\delta M}}{D} \exp\left(-\frac{V_{\delta M}}{D}\right)}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{V_{\delta M}}{D}\right)} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad |10|$$

Cette relation donne la variation de concentration en soluté qui résulte d'une variation relative de la vitesse de progression du front de solidification (27). Par ailleurs, la relation |8| met également en évidence la nécessité de maintenir constante la hauteur de la zone fondue pour éviter toute hétérogénéité de concentration.

### 1.3.1.2 - Croissance de monocristaux.

La nécessité d'une progression régulière des deux interfaces liquide-solide, indispensable à la répartition homogène des solutés lors de l'affinage d'un matériau par fusion de zone, est également essentielle lorsque cette technique est utilisée pour la croissance de monocristaux.

Toute variation de la vitesse de déplacement du front de solidification est, pour les raisons évoquées précédemment, à l'origine de la *formation de stries* sur les monocristaux (correspondant à des domaines dans lesquels la concentration en solutés ou en impuretés évolue) et d'un changement de forme du front de solidification. Cela revient à dire que toute instabilité dans la progression de cette interface nuit à la qualité du monocristal (hétérogénéités de composition, déformations du réseau, dislocations, etc...).

### 1.3.1.3 - SOLIDIFICATION DIRIGEE DE COMPOSITES "IN SITU".

F.R. MOLLARD et M.C. FLEMINGS ont étudié l'influence de la variation de la vitesse de croissance lors de l'élaboration des composites "in situ" par solidification dirigée (28). Les conséquences des perturbations sont analogues à celles qui viennent d'être analysées, c'est-à-dire qu'elles sont également liées à l'évolution du coefficient de partage effectif  $k_e$ .

Par ailleurs, il a été établi que la *morphologie* de tels composites (eutectiques binaires ou pseudo binaires et systèmes dérivés polyphasés) *dépend essentiellement de la vitesse de croissance*. C'est ainsi que W.A. TILLER puis K.A. JACKSON et J.D. HUNT ont proposé, et ultérieurement confirmé, une théorie suivant laquelle il existerait entre la distance interlamellaire - ou interfibre - d'un eutectique unidirectionnellement solidifié  $\lambda$  et la vitesse de solidification  $V$  une relation très simple de la forme (29-30) :

$$\lambda^2 V = \text{cte} \quad |11|$$



Cette relation qui a été vérifiée par de nombreuses études expérimentales permet de prévoir quelle peut être l'importance des défauts de texture engendrés par les fluctuations de la vitesse de progression du front de solidification eutectique. H.E. CLINE a d'ailleurs étudié *par le calcul* le mécanisme de formation de ces fautes de croissance. Schématiquement, il a conclu que lorsqu'une texture de type eutectique se développe unidirectionnellement par solidification dirigée suivant les conditions optimales définies par la relation [11], la morphologie du composite s'adapte spontanément à toute variation de la vitesse de croissance par simple rotation des interfaces entre deux phases solides par rapport à la direction de croissance (31).

En conclusion, il apparaît que dans une opération de fusion de zone, la vitesse de progression du front de solidification doit être *aussi stable que possible*, quel que soit l'objectif visé (affinage, cristallogénèse, élaboration de composites "in situ"). Ce critère, très important pour les deux premières applications envisagées, est encore plus déterminant pour la solidification dirigée de composites "in situ", où la vitesse de solidification doit être *rigoureusement constante* si on désire obtenir un composite à microstructure régulière.

### 1.3.2 - CAUSES D'INSTABILITE DE LA VITESSE DE PROGRESSION DES INTERFACES LIQUIDE-SOLIDE.

Les fluctuations de vitesse au niveau de la progression des deux interfaces liquide-solide sont liées à l'instabilité des isothermes correspondantes, c'est-à-dire à *la rupture des équilibres thermiques au niveau des interfaces*, phénomène qu'il convient donc d'étudier.

La conservation des quantités de chaleur au niveau des interfaces liquide-solide peut être exprimée par la relation :

$$k_l \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} - k_l \frac{\partial T_l}{\partial z} = V \cdot \rho \cdot L \quad |12|$$

dans laquelle :

- $k_s$  et  $k_l$  sont les conductivités thermiques dans le solide et dans le liquide,
- $\partial T_s / \partial z$  et  $\partial T_l / \partial z$  sont les gradients de température au voisinage de l'interface,
- $V$  la vitesse de progression de l'interface solide-liquide,

- L la chaleur latente de la transformation liquide-solide,
- $\rho$  la masse volumique du solide.

On déduit de la relation |12| la variation de vitesse de déplacement de l'interface :

$$\Delta V = \frac{k_S}{\rho \cdot L} \cdot \Delta \left( \frac{\partial T_S}{\partial z} \right) - \frac{k_L}{\rho \cdot L} \cdot \Delta \left( \frac{\partial T_L}{\partial z} \right) \quad |13|$$

Si  $\partial T_S / \partial z$  ne peut varier que lentement, en revanche  $\partial T_L / \partial z$  peut fluctuer avec de faibles constantes de temps. Il convient donc de *faire la différence* entre :

- les ruptures progressives de l'équilibre thermique au niveau des interfaces liquide-solide,
- les oscillations fréquentes de cet équilibre au niveau de la couche limite où les transferts de chaleur se font par diffusion et dont l'épaisseur est  $\delta_T$ .

#### 1.3.2.1 - Oscillations à fréquence élevée de l'équilibre thermique.

Dans le cas d'oscillations thermiques à fréquence élevée au niveau de l'une des interfaces liquide-solide, la relation |13| peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$\Delta V = \frac{k_L}{\rho \cdot L} \cdot \frac{\Delta T}{\delta_T} \quad |14|$$

dans laquelle  $\Delta T$  est la variation de température au sein de la zone fondue au voisinage de la couche limite.

Cette variation de température peut avoir des causes d'origine diverses : instabilité des mouvements au sein de la zone liquide, asymétrie du dispositif de chauffe ou déplacement de l'équilibre thermique global de la zone fondue.

L'équilibre thermique global de la zone fondue peut se traduire en écrivant qu'il y a dans le système conservation de la chaleur :

$$P - \pi r^2 k_1 (G_L - G_S) - 2 \pi r e \epsilon \sigma (T_1^4 - T_0^4) - 2 \pi r e h (T_1 - T_0) - \rho \pi r^2 L (V_L - V_S) = 0 \quad |15|$$

où :

- P est la puissance transférée à la zone fondue par le dispositif de chauffe,
- r et e le rayon et l'épaisseur de la zone fondue,
- $\epsilon$  l'émissivité du matériau à l'état liquide,

- $h$  le coefficient de convection naturelle entre le liquide à la température  $T_1$  et l'atmosphère environnante à la température  $T_0$ ,
- $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann,
- $L$  la chaleur latente de la transformation liquide-solide,
- $G_L$ ,  $G_S$ ,  $V_L$  et  $V_S$  respectivement les gradients de température et les vitesses de déplacement des interfaces de liquéfaction et de solidification.

La relation [15] met en évidence les sources possibles de perturbation de l'équilibre thermique global de la zone fondue, c'est-à-dire :

- une mauvaise régulation de la *puissance de chauffage*,
- de légères variations dans la *forme de la zone fondue* ou dans la *convection naturelle* au sein de l'enceinte de traitement.

Si les fréquences de ces perturbations peuvent être importantes, elles restent néanmoins faibles par rapport à celles des oscillations thermiques dues aux divers types de *mouvements dans le liquide*. Quant aux fluctuations thermiques provoquées par une éventuelle *asymétrie du dispositif de chauffe* et génératrices de stries, leur fréquence est liée aux vitesses de rotation des deux parties solides du barreau.

#### 1.3.2.2 - Rupture progressive de l'équilibre thermique.

Des ruptures progressives de l'équilibre thermique peuvent résulter de modifications lentes du gradient de température *dans le solide*. De telles modifications entraînent en effet une évolution de la vitesse de progression de l'interface conformément à la relation [13].

C'est le cas, par exemple, lorsque la zone fondue s'éloigne ou se rapproche de l'un des deux porte-échantillons refroidis. Enfin, le dispositif de translation de la zone flottante peut être également responsable d'irrégularités dans la progression des interfaces liquide-solide et devra de ce fait être l'objet d'une attention toute particulière.

#### 1.3.3 - CONDITIONS FAVORISANT LA STABILITE DE PROGRESSION DES INTERFACES LIQUIDE-SOLIDE.

Pour assurer la stabilité de progression des deux interfaces liquide-solide, il convient en premier lieu de *s'assurer du dispositif mécanique de translation* qui doit être conçu de manière à comporter une grande rigidité, et des frottements constants. Son générateur de mouvement doit être correctement régulé.

Il est également indispensable que la *puissance de chauffe soit stabilisée* à l'aide d'une régulation d'autant plus rigoureuse que la zone fondue est de hauteur plus réduite. En effet, une zone flottante de volume important, est plus apte à amortir - du fait de sa grande inertie thermique - d'éventuelles fluctuations de la puissance de chauffe, qu'une zone flottante de volume réduit. En revanche, la stabilité géométrique est plus difficile à assurer pour la première que pour la seconde ainsi que nous l'avons déjà signalé.

En assimilant à nouveau une zone fondue à une capacité thermique, nous pouvons également conclure qu'un *flux thermique important* à travers la zone est plutôt *défavorable*, ainsi que le suggèrent les remarques formulées par V.V. VORONKOV quant à la stabilité de progression des interfaces liquide-solide (32).

Enfin, il va de soi que les *gradients de température* au niveau des interfaces liquide-solide doivent être *soigneusement contrôlés*, au même titre que la puissance de chauffe. C'est ainsi que R. REICH et F. MONTARIOL ont asservi le chauffage de la zone fondue à la somme des températures relevées aux deux extrémités du barreau. Malheureusement ce type de contrôle est inutilisable pour les matériaux qui seraient de mauvais conducteurs thermiques (33).

En conclusion, on peut dire qu'il y a identité entre le contrôle de la vitesse de progression des deux interfaces liquide-solide et le contrôle du flux thermique au sein de la zone. Il est difficile de détecter les caractéristiques de celui-ci avec précision et rapidité. En effet, les perturbations de l'équilibre thermique peuvent avoir une périodicité qui varie fortement avec leur nature. L'équilibre thermique est également modulé par des oscillations de courtes périodes (inférieures à la minute) qui ont leur origine dans l'ensemble des mouvements de convection - naturelle ou artificielle - plus ou moins stables existant au sein de la zone fondue.

#### 1.4 - ECOULEMENTS AU SEIN D'UNE ZONE FONDUE.

Stabiliser réellement les flux thermiques dans une zone fondue revient à y figer les *modes de transfert de chaleur*, principalement par conduction et convection. Pour obtenir des gradients de température constants au niveau des interfaces liquide-solide ainsi que des vitesses de progression régulières des fronts de liquéfaction et de solidification, il est donc nécessaire de *stabiliser les divers types de mouvements au sein du liquide.*

#### 1.4.1 - DEFINITION DES DIVERS TYPES D'ÉCOULEMENT AU SEIN D'UNE ZONE FONDUE.

On peut distinguer, au sein d'une zone fondue, six types d'écoulement, définis, chacun, par un ou plusieurs nombres caractéristiques (TABLEAU II).

- *L'écoulement du liquide, de l'interface de liquéfaction vers l'interface de solidification*, est défini par la vitesse de translation de la zone fondue  $V$ .
- *La convection naturelle*, due à l'interaction entre le champ de gravitation et les variations de masse volumique du liquide résultant de la présence de *gradients thermiques*, et qui est caractérisée par les nombres de Grashof thermique  $Gr_{(T)}$  et de Rayleigh thermique  $Ra_{(T)}$ .
- *La convection naturelle* analogue à la précédente, mais qui est liée à la présence de *gradients de concentration* au sein du liquide et caractérisée par les nombres de Grashof massique  $Gr_{(M)}$  et de Rayleigh massique  $Ra_{(M)}$ .
- *Le brassage électromagnétique* du liquide - présent dans le cas où le chauffage de la zone est assuré par induction haute fréquence. - Il peut être grossièrement évalué à l'aide du nombre de Reynolds magnétique  $Rm$ .
- *La convection thermocapillaire*, initiée par les variations de tension superficielle à l'interface libre entre le liquide et l'atmosphère ambiante qui résulte de la présence des gradients de température. Elle est caractérisée par le nombre  $Ms$  et le nombre de Marangoni  $Ma$ .
- Enfin *la convection forcée* ou écoulement hydrodynamique, créé au sein de la zone fondue par la rotation relative des deux parties solides du barreau, à laquelle correspondent les nombres de Reynolds  $Re$  et de Froude  $Fr$ , ainsi que les nombres de Peclet thermique ou massique  $Pe$ .

Ces six types d'écoulement ont une *influence néfaste* sur la stabilité de la zone fondue lorsqu'ils sont non stationnaires ou turbulents, dans la mesure où ils tendent à réduire périodiquement, par transfert de chaleur et de masse, les gradients dont ils sont issus. Il convient donc de leur imposer des conditions propres à maintenir leur nombres caractéristiques *inférieurs* à des seuils critiques qui correspondent aux limites entre écoulements stationnaire et non-stationnaire. Notons toutefois qu'au-delà d'une certaine fréquence, les effets des fluctuations d'origine convective peuvent être résorbés, par amortissement dans la couche limite hydrodynamique de fluide en contact avec le front de solidification (34-35). Ces fluctuations de haute fréquence sont d'ailleurs sans effet sur la stabilité géométrique de la zone liquide.



Symbole	Appellation	Signification physique	Définition mathématique
Pr	Prandtl	<u>Diffusivité de quantité de mut.</u> Diffusivité thermique	$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{k_1}$
Sc	Schmidt	<u>Diffusivité de quantité de mut.</u> Diffusivité massique	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$
Re	Reynolds	<u>Forces d'inertie</u> Forces de viscosité	$Re = \frac{L \cdot U \cdot \rho}{\mu}$
Fr	Froude	<u>Forces d'inertie</u> Forces de pesanteur	$Fr = \frac{U^2}{g \cdot L}$
$Gr_{(T)}$	Grashof thermique	<u>Forces ascensionnelles</u> Forces de viscosité	$Gr_{(T)} = \frac{\beta \cdot g \cdot \rho^2 \cdot L^3 \cdot \Delta T}{\mu^2}$
$Gr_{(M)}$	Grashof massique	<u>Forces ascensionnelles</u> Forces de viscosité	$Gr_{(M)} = \frac{\alpha \cdot g \cdot \rho^2 \cdot L^3 \cdot \Delta C}{\mu^2}$
Ms	—	<u>Forces de tension de surface</u> Forces de viscosité	$Ms = \frac{\rho \cdot L \cdot \Delta T \cdot \partial \gamma / \partial T}{\mu^2}$
$Ra_{(T)}$	Rayleigh thermique	<u>Transf. therm. par convect. nat.</u> Transf. therm. par conduction	$Ra_{(T)} = Gr_{(T)} \cdot Pr$
$Ra_{(M)}$	Rayleigh massique	<u>Transf. mass. par convect. nat.</u> Transf. mass. par diffusion	$Ra_{(M)} = Gr_{(M)} \cdot Sc$
$Pe_{(T)}$	Peclet thermique	<u>Transf. therm. par convect. forcée</u> Transf. therm. par conduction	$Pe_{(T)} = Re \cdot Pr$
$Pe_{(M)}$	Peclet massique	<u>Transf. mass. par convect. forcée</u> Transf. mass. par diffusion	$Pe_{(M)} = Re \cdot Sc$
Ma	Marangoni	<u>Transf. therm. par convect. thermocapil.</u> Transf. therm. par conduction	$Ma = \frac{\rho \cdot L^2 \cdot C_p \cdot \partial \gamma / \partial T}{k_1^2 \cdot \mu} = Ms \cdot Pr$
Rm	Reynolds magnétique	—	$Rm = \frac{L \cdot U}{\eta}$ avec $\eta = \frac{1}{4 \pi \tau \cdot \sigma}$

$\mu$  viscosité dynamique du liquide ( $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ )  
 $C_p$  chaleur spécifique du liquide ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ )  
 $k_p$  conductivité thermique du liquide ( $J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$ )  
 $\rho$  masse volumique du liquide ( $g \cdot cm^{-3}$ )  
 $D$  coefficient de diffusion dans le liquide ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )  
 $B$  coefficient de dilatation volumique thermique ( $K^{-1}$ )  
 $\alpha$  coefficient de dilatation volumique massique  
 (% massique de soluté $^{-1}$ )  
 $\Delta T$  variation de température (K)

$\Delta C$  variation de concentration (% massique de soluté)  
 $L$  dimension caractéristique de la zone liquide  
 (par exemple, sa hauteur) (cm)  
 $\gamma$  tension de surface entre le liquide et l'atmosphère  
 ambiante ( $dyne \cdot cm^{-1}$ )  
 $U$  vitesse caractéristique de l'écoulement hydrodynamique  
 ( $cm \cdot s^{-1}$ )  
 $\tau$  perméabilité magnétique du liquide  
 $\sigma$  conductivité électrique du liquide ( $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

TABLEAU II - Nombres caractéristiques des divers types d'écoulement intervenant au sein d'une zone fondue.

Bien que de nombreux auteurs aient proposé des valeurs numériques pour les valeurs *critiques* des nombres caractéristiques (par exemple :  $Re = 3000$  ;  $Ra_{(T)} = 500$  à  $5000$  ;  $Ra_{(M)} = 320$ ), il n'en demeure pas moins difficile de prévoir dans quelles conditions il y aura - ou il n'y aura pas - des fluctuations d'équilibre d'origine convective (36-37-38). L'analyse d'un seul type d'écoulement n'est en effet pas significative. En revanche, l'étude des *interactions* entre les divers types d'écoulement serait susceptible de donner une image représentative des mouvements réels au sein de la zone flottante. A titre d'illustration, le couplage des fluctuations d'origines thermique et massique pourrait amortir - ou amplifier - dans de fortes proportions les oscillations résultantes de température, de concentrations et de vitesse de progression du front de solidification (39).

#### 1.4.2 - METHODES PERMETTANT D'ATTENUER LES FLUCTUATIONS MASSIQUE ET THERMIQUE DANS UNE ZONE FLOTTANTE.

Le premier type d'écoulement, lié à la translation de la zone liquide le long du barreau, *sera négligé*, dans ce qui suit, car il est généralement très lent par rapport aux autres types d'écoulement. L'analyse de C.E. CHANG et W.R. WILCOX donne une idée de l'influence que peut avoir ce type d'écoulement sur la convection thermocapillaire pour des vitesses de translation élevée ( $V > 30$  cm par heure) (40).

L'effet *du champ magnétique*, lors d'une chauffe par induction haute fréquence, est pratiquement impossible à évaluer par le calcul. Il est toutefois connu que plus la fréquence est élevée, plus l'effet est faible. A titre d'illustration B.F. OLIVER a évalué dans le cas du fer l'influence du champ magnétique sur les écoulements dans la zone fondue. Il a montré que le nombre de Reynolds magnétique était très inférieur à l'unité et en conclût que le champ magnétique est, dans ses conditions de travail (écoulement laminaire, fréquence de 10 k Hz) sans influence appréciable (41).

Pour ce qui est de la *convection forcée*, qui est le seul type d'écoulement qui puisse être réellement contrôlé, il est toujours possible de rester dans le domaine des écoulements laminaires.

En ce qui concerne enfin les trois autres modes d'écoulement, la réduction de leurs nombres caractéristiques est possible, si on peut :

- diminuer les dimensions de la zone liquide dans la direction des gradients de température et de concentration (convection thermique et massique),

- amoindrir l'interface liquide-gaz, c'est-à-dire l'aire de la surface libre entre le liquide et l'atmosphère ambiante (convection thermocapillaire),
- atténuer les gradients de température et de concentration,
- stabiliser le liquide en entravant les écoulements ou en appliquant des champs de force extérieurs.

Notons que les deux premières conditions sont réunies lorsque la *hauteur de la zone fondue est limitée*. En revanche, les critères de stabilité microscopique du front de solidification qui seront définis par la suite montrent *qu'il n'est pas souhaitable de diminuer le gradient thermique à l'interface de solidification*, ce qui n'exclut pas, pour autant, sa diminution dans le reste de la zone fondue (par brassage hydrodynamique laminaire par exemple).

Une zone fondue de faible hauteur soumise à un brassage laminaire semble donc favoriser une bonne stabilité thermique. Il convient toutefois de noter qu'une telle zone, est difficile à contrôler en raison de sa faible inertie thermique et des risques de formation d'un noyau central solide.

#### 1.4.3 - INTERACTION ENTRE CONVECTION NATURELLE ET CONVECTION FORCÉE.

Une *estimation* de l'interaction entre les divers types d'écoulement au sein d'une zone flottante peut être faite en comparant les nombres caractéristiques qui leur correspondent, à condition de limiter l'utilisation de ces calculs à la simple détermination de la nature de l'écoulement qui est prépondérant sur les autres (42). En effet une étude plus approfondie de ces interactions nécessiterait soit une résolution numérique, particulièrement complexe, d'un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires (équations de continuité, de mouvement et de transferts de chaleur et de masse) dans un domaine à *surface libre*, soit la comparaison des écoulements existant dans une zone fondue avec *des écoulements connus* au sein d'un système géométriquement semblable et dont les caractéristiques des transferts de mouvement, de chaleur et de masse seraient identiques.

Nous nous sommes limités à évaluer les nombres caractéristiques des divers modes d'écoulement au sein d'une zone flottante de 1 cm de diamètre et de 0,5 ou 0,25 cm de hauteur, pour trois types de matériaux : un métal (le fer), un semi-conducteur (le silicium) et un oxyde isolant ( $Al_2O_3$ ), pour lesquels les données nécessaires aux calculs étaient connues ou pouvaient être raisonnablement estimées (Tableau III). Dans les trois cas, nous avons supposé que les deux parties solides du barreau étaient animées, l'une par



Propriétés	$\mu$ cp	$\gamma$ dyne.cm <sup>-1</sup>	$\rho$ g.cm <sup>-3</sup>	Cp J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$K_L$ W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	D cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .10 <sup>4</sup>	$-\frac{\partial\gamma}{\partial T}$ dyne.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\beta$ K <sup>-1</sup> .10 <sup>6</sup>	$\alpha_{CL}$	Tf K	Pr	Sc	$-\frac{\rho\partial\gamma}{\partial T}$ $\mu^2$
Matériaux liquides													
Métal (fer)	5	1800	7	0,81	0,18	1,4	0,43	216	0,1*	1800	0,09	51	1200
Semi-conducteur (silicium)	0,88	720	2,5	0,84	0,32	7	0,43	100*	0,1*	1690	0,023	5	13900
Oxyde isolant (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,72	700	3	1,2	0,1	2,2	0,06	100*	0,1*	2310	0,34	41	243

\* Valeur estimée

TABLEAU III - Données physiques relatives à quelques liquides au voisinage de leur point de fusion d'après les réf. (37) (52) (53).

Nombres caractéristiques		Pr	Sc	$-\frac{\rho}{\mu} \frac{\partial \gamma}{\partial T}$	Re	Gr (T)	Gr (M)	MS	Ra (T)	Ra (M)	Pe (T)	Pe (M)	M <sub>α</sub>
Matériaux liquides	e = 0,5	0,09	51	1200	1750	5200	360	6000	470	18400	160	89000	1320
	e = 0,25												
Métal	e = 0,5	0,023	5	13900	3550	9900	1485	69500	228	7430	82	17800	1600
	e = 0,25												
Semi-conducteur	e = 0,5	0,34	41	243	1775	1240	185	34750	29	925	41	8900	800
	e = 0,25												
Oxyde isolant	e = 0,5	0,34	41	243	1380	1490	225	1215	506	9230	470	56500	413
	e = 0,25												
					690	186	28	607	63	1150	235	28300	206

TABLEAU IV - Estimation des nombres caractéristiques correspondant aux divers modes d'écoulement dans une zone fondue avec :  $U = 25 \text{ cm.s}^{-1}$

$$L = e \text{ cm}$$

$$\Delta T = 10 \text{ K}$$

$$\Delta C = (1 - k)C_L \text{ soit } 0,03 \text{ pour } k = 0,3 \text{ et } C_L = 0,05$$

rapport à l'autre, d'une vitesse de rotation relative de  $500 \text{ tr.min}^{-1}$ . Les résultats de nos calculs, qui figurent au tableau IV, permettent de prévoir - dans une certaine mesure - la nature des écoulements au sein de la zone fondue et comment se réaliseront principalement les transferts de masse et de chaleur dans le liquide.

C'est ainsi que dans la mesure où les rapports  $Gr_{(T)}/Re^2$  sont *très inférieurs à l'unité* (respectivement  $1,7 \cdot 10^{-3}$  et  $8,5 \cdot 10^{-4}$  pour le fer ;  $7,9 \cdot 10^{-4}$  et  $3,9 \cdot 10^{-4}$  pour le silicium ;  $7,8 \cdot 10^{-4}$  et  $3,9 \cdot 10^{-4}$  pour  $Al_2O_3$ ), on peut raisonnablement estimer que pour les trois types de matériaux, l'écoulement prépondérant est *une convection forcée laminaire*.

La même conclusion serait hasardeuse si la vitesse de rotation n'était que de  $50 \text{ tr.min}^{-1}$ . Par ailleurs, une vitesse de rotation ne serait-ce que deux fois plus élevée ( $1000 \text{ tr.min}^{-1}$ ) ferait sans doute tendre l'écoulement vers un régime turbulent particulièrement néfaste du fait de fluctuations de moyenne fréquence ayant leur siège au sein d'une couche tampon située entre la zone turbulente et la couche limite en contact avec l'interface de solidification.

Le tableau IV montre également que, dans le cas d'un matériau covalent comme le silicium, l'effet thermocapillaire est si important (pour  $e = 0,5 \text{ cm}$ ,  $Ms = 69.500$  et  $Ma = 1600$  dans le cas du silicium, contre  $Ms = 1215$  et  $Ma = 413$  dans celui de l'alumine) qu'il pourrait régir les transferts de masse et de chaleur en l'absence de convection forcée ( $Ms/Re^2 \approx 0,55$  pour une vitesse de rotation de  $50 \text{ tr.min}^{-1}$ ).

Enfin, le nombre de Reynolds ne pouvant être trop fortement augmenté sans risque d'instabilité, il est évidemment souhaitable de maintenir la hauteur de la zone liquide autour d'une valeur d'autant plus faible - par rapport à son diamètre - que celui-ci est plus important. Cette exigence va dans le même sens que celle définie pour la stabilité géométrique, à condition, encore une fois, de pouvoir réaliser et contrôler une zone flottante de hauteur réduite.

#### 1.5 - STABILITE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE DE L'INTERFACE DE SOLIDIFICATION.

Si les conditions d'équilibre thermique qui viennent d'être développées sont satisfaites, il sera impossible néanmoins de faire croître des monocristaux de bonne qualité - et à fortiori des composites "in situ" - ou de réaliser la purification (ou le dopage) d'un matériau de manière homogène

si à l'échelle microscopique la stabilité de l'interface de solidification n'est pas assurée. En effet l'interface de solidification peut être le siège d'ondulations à deux dimensions dont la périodicité varie en fonction des conditions de croissance et dont l'amplitude peut atteindre des valeurs telles que la microstructure du solide qui en découle est profondément affectée (microstructure cellulaire, dendrites). L'inclusion de liquide entre des dendrites en cours de croissance est, par exemple, une source de contraintes résiduelles lors de la solidification.

#### 1.5.1 - CRITERES DE STABILITE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE DE L'INTERFACE DE SOLIDIFICATION.

D'après K.A. JACKSON et coll., une interface de solidification serait - sur le plan microstructural - facetée ou non facetée suivant la valeur de l'entropie de fusion du matériau considéré (43). Les métaux purs dont la surfusion cinétique est faible se solidifient suivant des interfaces planes, en revanche les solides covalents, qui sont caractérisés par une *surfusion cinétique* importante, présentent généralement des facettes de croissance.

Néanmoins, dans certaines conditions de vitesse de solidification et de gradient thermique, il est possible d'obtenir des interfaces planes pour les matériaux covalents. De même, l'application d'un gradient de température négatif à l'interface de solidification d'un métal entraîne la croissance *de dendrites*. Dans le cas d'un alliage, il suffit que le gradient de température soit inférieur à une valeur critique  $G_c$  pour qu'il y ait, ainsi que le montre la fig. 6c, instabilité de l'interface de croissance, du fait de la présence d'une *zone de surfusion dite constitutionnelle ou structurale*. Dans cette zone, la température réelle du liquide est inférieure - du fait de la présence du gradient thermique qui règne dans le système au voisinage de l'interface de solidification - à celle correspondant à l'équilibre thermodynamique liquide-solide (fig. 6b).

En se basant sur l'existence de cette surfusion structurale, W.A. TILLER (44) définit *le critère de stabilité* d'une interface de solidification en cours de progression à l'aide de la relation :

$$G_L > G_c \quad \text{avec} \quad G_c = \frac{m V C_1}{D} \frac{(1 - k)}{k} k_e \quad |16|$$

dans laquelle :

-  $G_L$  est le gradient thermique dans le liquide au niveau de l'interface de solidification,

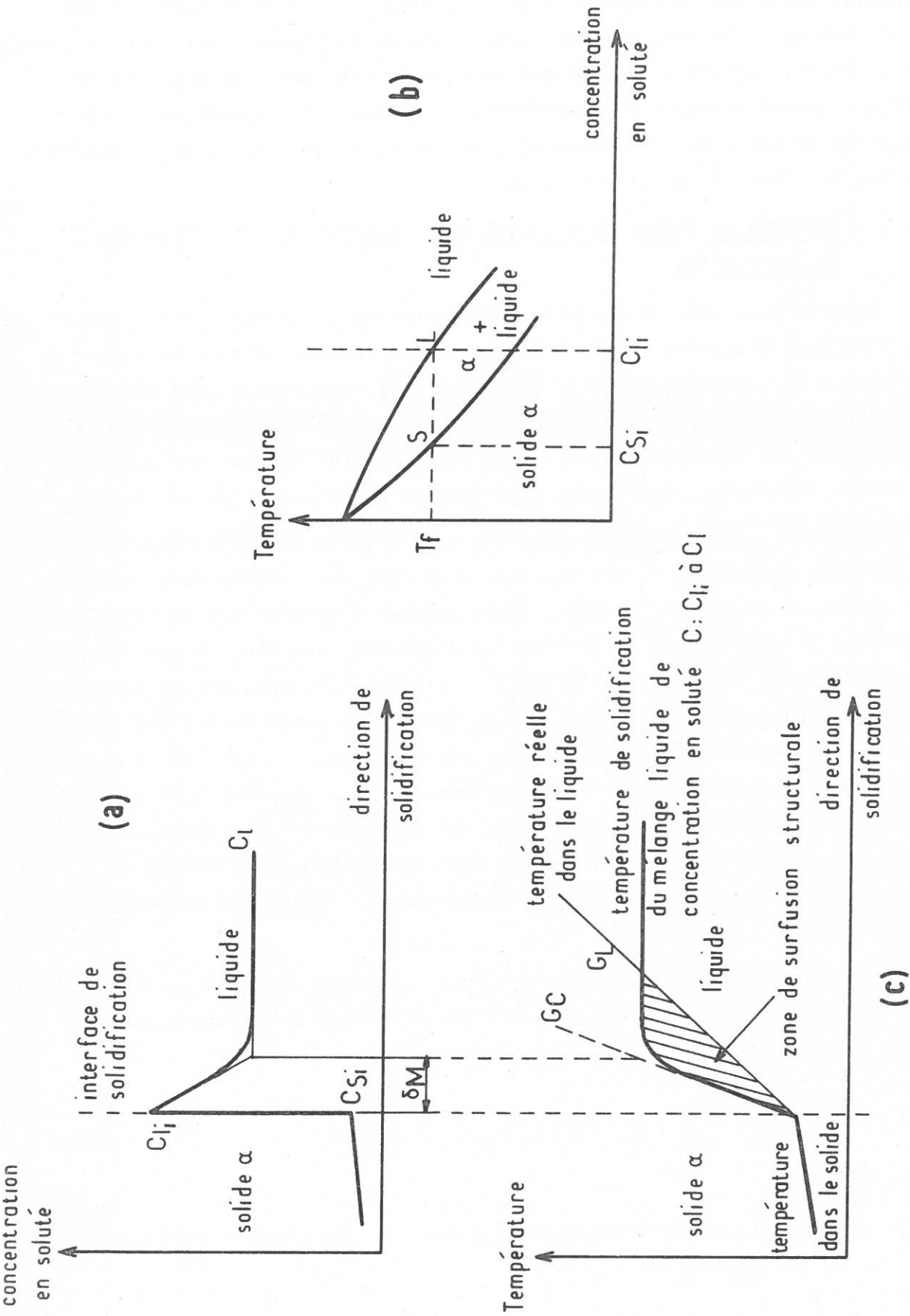


Fig. 6 - Critère de surfusion structurale

a - profil de concentration au voisinage du front de solidification.  
 b - diagramme d'équilibre liquide-solide.  
 c - profils de température au voisinage du front de solidification.

$G_c$  le gradient critique,  
 $V$  la vitesse de progression du front de solidification,  
 $D$  le coefficient de diffusion dans le liquide,  
 $C_l$  la concentration en soluté dans le liquide,  
 $m$  la pente du liquidus,  
 $k$  et  $k_e$  les coefficients de partage théorique et effectif.

Il peut donc y avoir précipitation du solide en avant du front de solidification lorsque  $G_L < G_c$ .

Vérifié expérimentalement dans de très nombreux cas et généralement admis, ce critère de surfusion structurale a été complété par d'autres théories, plus complexes, de la stabilité de l'interface de solidification. C'est ainsi que W.W. MULLINS et R.F. SEKERKA ont établi des conditions de stabilité *absolue* (front de solidification parfaitement plan) et *marginale* (ondulation de l'interface liquide-solide), à l'aide de la théorie des perturbations. Leur approche tient compte des conductivités thermiques dans le liquide et le solide ainsi que de la chaleur de fusion du matériau (45). Affiné et discuté par de nombreux auteurs, en particulier au niveau des corrélations existant entre la taille des cellules de croissance, la vitesse de solidification et le gradient de température, le modèle de MULLINS et SEKERKA montre que pour des valeurs fixées de la vitesse de solidification ainsi que des gradients de température et de concentration, l'*agitation du liquide* aurait pour effet de diminuer la stabilité de l'interface de solidification pour des coefficients de partage inverses ( $k > 1$ ) et de soit l'augmenter soit la diminuer pour des coefficients de partage directs ( $k < 1$ ) (46-47).

Ces conclusions sont toutefois en contradiction avec celles tirées du modèle de R.T. DELVES qui prédit que l'agitation du liquide peut avoir un rôle stabilisateur (48). Ce désaccord pourrait être dû au fait que ces deux modèles n'attribuent pas le même sens à la notion de couche limite : le modèle de MULLINS et SEKERKA (ainsi que les modèles qui en dérivent) envisagent une couche limite stagnante, alors que celui de DELVES est caractérisé, au contraire, par la présence d'un *écoulement parallèlement à l'interface de solidification*.

Il ressort de l'ensemble de ces théories que *le gradient de température dans le liquide, au niveau de l'interface liquide-solide, est le paramètre principal régissant à l'échelle microscopique la stabilité de l'interface de solidification*. En revanche l'influence de la vitesse de solidification n'est



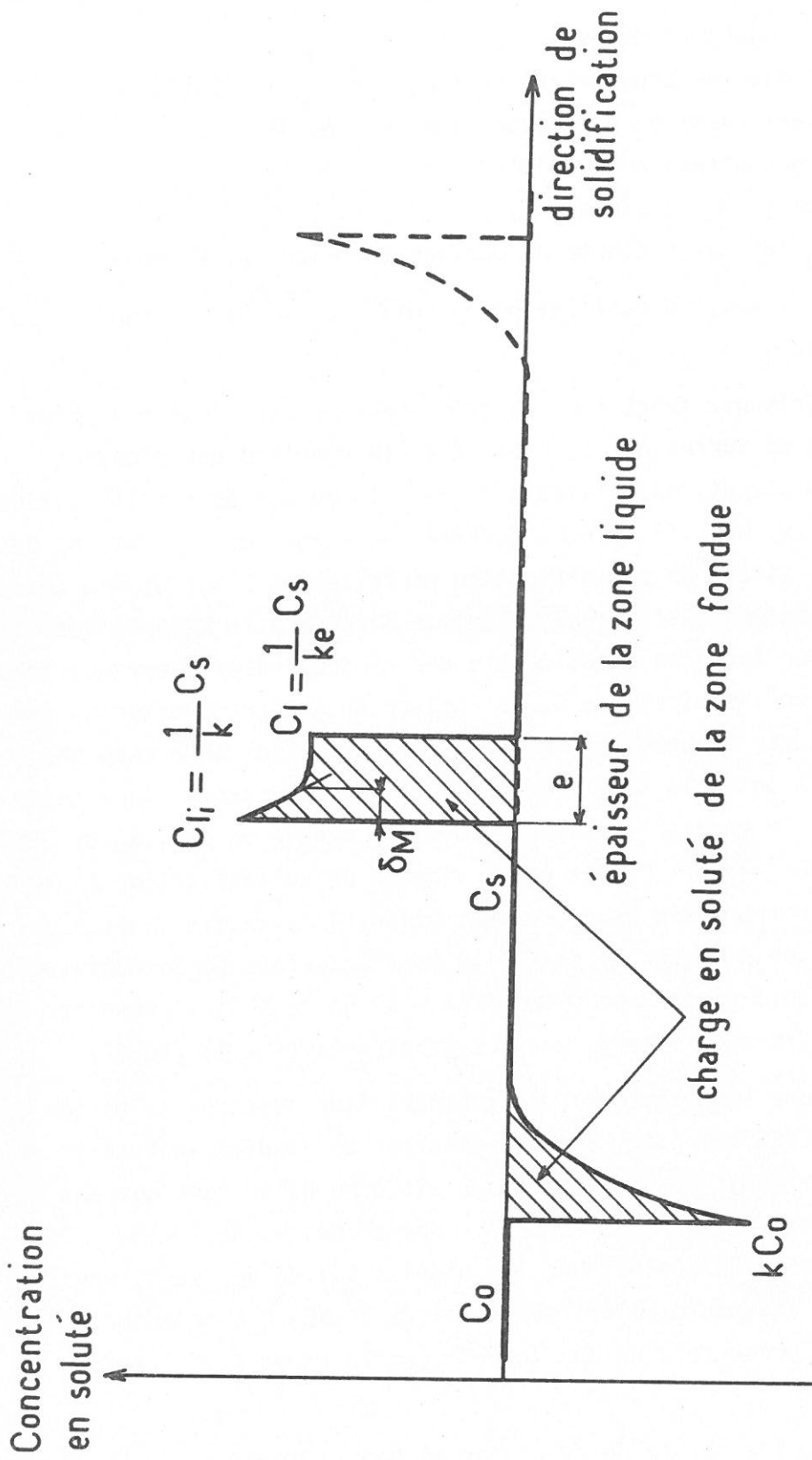


Fig. 7 - Profil de concentration en soluté le long d'un barreau traité en fusion de zone.

pas encore clairement précisée, il en est de même quant à l'influence des écoulements au voisinage de l'interface sur la croissance à la frontière entre la stabilité et l'instabilité de cette interface de solidification (zone marginale de stabilité).

#### 1.5.2 - CONDITIONS QUI FAVORISENT LA STABILITE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE DU FRONT DE SOLIDIFICATION.

*Un fort gradient thermique* dans la phase liquide, au voisinage de l'interface de solidification est la première condition favorable à la stabilité morphologique du front de solidification, d'autant qu'il est souvent souhaitable d'opérer avec *des vitesses de solidification élevées*. De telles vitesses permettent, en effet d'améliorer la stabilité thermique de la zone fondue ainsi que l'ont constaté divers auteurs, ou encore d'obtenir des composites "in situ" à faible distance interfibre  $\lambda$  dont les propriétés mécaniques sont améliorées par la finesse de la microstructure.

L'obtention de gradients thermiques importants pose néanmoins des problèmes techniques difficiles lors du traitement de métaux ayant une conductivité thermique élevée. Par ailleurs, si l'augmentation de la vitesse de solidification tend à améliorer la stabilité thermique de la zone liquide, la nécessité dans laquelle on se trouve d'augmenter corrélativement le gradient de température au voisinage de l'interface de solidification - pour éviter la surfusion structurale - peut donner naissance à des oscillations thermiques (en raison de l'augmentation du flux de chaleur).

Il paraît utile d'autre part pour stabiliser le front de solidification *d'intervenir sur la couche limite*  $\delta_M$  en faisant tendre vers l'unité le rapport  $C_l/C_{li}$  des concentrations en soluté dans le liquide ( $C_{li}$  : concentration en soluté du liquide en contact avec le solide ;  $C_l$  : concentration en soluté du liquide en dehors de la couche limite), c'est-à-dire en diminuant l'épaisseur  $\delta_M$  de cette couche limite (fig. 7). On peut obtenir un tel résultat, lors d'une opération de fusion en zone flottante pour peu que la hauteur de la zone fondue puisse être limitée. Après une période transitoire - que nous pourrions appeler *période de "charge" en soluté de la zone fondue* - ou après introduction dans la zone liquide initiale d'une quantité appropriée de soluté, le régime permanent, schématisé à la fig. 7, permettrait de traiter, sans *ségrégation longitudinale*, des alliages à des vitesses relativement grandes en espérant éviter la surfusion structurale. La difficulté réside alors dans la définition de moyens pratiques permettant de diminuer l'épaisseur  $\delta_M$  de la couche limite sans affecter la stabilité ther-



mique de l'interface de solidification par des fluctuations plus difficiles à amortir dans une couche tampon d'épaisseur désormais réduite.

Des écoulements laminaires engendrés par la convection naturelle pourraient assurer cette fonction, malheureusement ils sont en général non-stationnaires lors de la fusion en zone flottante et de plus incontrôlables. Une convection forcée laminaire pourrait également remplir ce rôle, à condition qu'on puisse la contrôler. Si elle résultait de la mise en *rotation rapide* des deux parties solides du barreau, l'une par rapport à l'autre, cette condition supposerait une étude préalable qualitative-et surtout quantitative - des écoulements au sein de la zone fondue. Une telle étude devrait impérativement prendre en considération le fait que les écoulements s'effectuent dans un domaine à *surface libre*, ce qui est une condition beaucoup plus restrictive que celle correspondant aux travaux antérieurs de W.G. COCHRAN, puis de G.K. BATCHELOR (49-50).

En conclusion, il ressort de l'ensemble de notre analyse qu'un réel contrôle de la fusion en zone flottante pourrait être obtenu à condition que soient satisfaits les impératifs suivants :

- disposer, en tout premier lieu, d'un *dispositif de qualité* pour assurer la *translation régulière de la zone fondue*. Il s'agit là d'un problème essentiellement technologique mais dont l'importance n'est jamais suffisamment prise en considération et pour lequel on fait souvent confiance à des appareillages manufacturés dont le mouvement de translation ne comporte pas toujours une bonne continuité, en particulier aux faibles vitesses,
- opérer avec une zone fondue de *hauteur réduite* et *contrôler avec précision ce paramètre*. Il s'agit là à nouveau d'un point capital. L'application de cette condition, qui permet d'éliminer la chute ou le noyautage de la zone fondue, permet de négliger les variations géométriques de la surface libre du liquide, contribuant ainsi à la stabilité du flux thermique, c'est-à-dire à celle de la forme et de la vitesse de déplacement de chacune des deux interfaces liquide-solide,
- connaître les effets d'une *convection forcée* sur une zone flottante. Cette convection forcée vise à faciliter les transferts de chaleur et de masse au sein du liquide suivant un *mode stationnaire* tout en évitant la surfusion structurale. Ce point essentiel est actuellement l'objet d'un important travail sur le plan théorique.

## 1.6 - REALISATION D'UN PREMIER APPAREIL DE FUSION EN ZONE FLOTTANTE.

Afin de mettre en évidence expérimentalement quelques-unes des principales difficultés de la fusion en zone flottante, un premier équipement a été construit sur la base des principes que nous venons d'exposer. Il a été appliqué, en guise d'illustration, à *l'étude succincte* de la fusion en zone flottante de l'alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B.

### 1.6.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

L'appareil de fusion en zone flottante que nous avons réalisé, au début de nos recherches, comportait :

- un générateur de courant de haute fréquence (0,5 à 1,2 M Hz) assurant, par l'intermédiaire d'un inducteur, le chauffage de la zone flottante,
- une unité de translation de la zone liquide et ses annexes (chambre de traitement en verre de silice, broches porte-échantillon, etc...).

Pour diverses raisons d'ordre technologique, la translation du barreau par rapport à un *inducteur maintenu fixe* nous a paru préférable à la solution inverse consistant à déplacer la spire inductrice par rapport au barreau (alors immobilisé). Par souci de simplicité, l'inducteur haute fréquence a été placé à *l'extérieur* de l'enceinte laboratoire.

Enfin un effort particulièrement important a été consacré à la conception et à la réalisation du mécanisme de translation conçu pour allier la rigidité des transferts de mouvement à la possibilité de faire varier largement la vitesse de translation (de 0,05 à 50 cm par heure) et de régler, en début de traitement, le volume de la zone fondue.

L'ensemble des solutions techniques qui ont été développées pour réaliser cette unité est décrit à l'annexe 2.

### 1.6.2 - APPLICATION A L'ETUDE SUCCINTE DE LA SOLIDIFICATION DIRIGEE DE L'EUTECTIQUE Fe-Fe<sub>2</sub>B.

Après quelques essais de traitement en zone flottante effectués sous vide ou sous argon et au cours desquels nous avons constaté la difficulté de maintenir en équilibre la zone liquide et d'obtenir un chauffage axi-symétrique sans noyau central solidifié, les recherches ont été poursuivies sur *l'eutectique binaire Fe-Fe<sub>2</sub>B*. Ce matériau s'est en effet révélé bien adapté pour tester les possibilités de l'appareil, et ce pour les raisons suivantes :



- le bore présent diminue considérablement la tension superficielle du fer au niveau de l'interface entre la zone fondue et l'atmosphère de l'enceinte de traitement. Cette caractéristique, jointe au fait que la masse volumique du fer est relativement élevée ( $\rho = 7,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ), permet difficilement de maintenir en équilibre la zone fondue même pour des barreaux de petit diamètre (1 cm),
- le coefficient de partage du bore dans le fer est faible (0,05), ce qui permet de mettre aisément en évidence sur les barreaux traités la forme qu'avaient les interfaces liquide-solide ainsi que toute instabilité qui aurait pu se manifester au niveau de la vitesse de solidification,
- enfin, la nature biphasée de l'alliage est également un élément favorable. Elle permet de mettre en évidence par simple micrographie après attaque chimique : les bandes de croissance, les irrégularités de progression du front de solidification ainsi que l'existence éventuelle d'une surfusion structurale (indicative, en particulier, de gradients thermiques insuffisants).

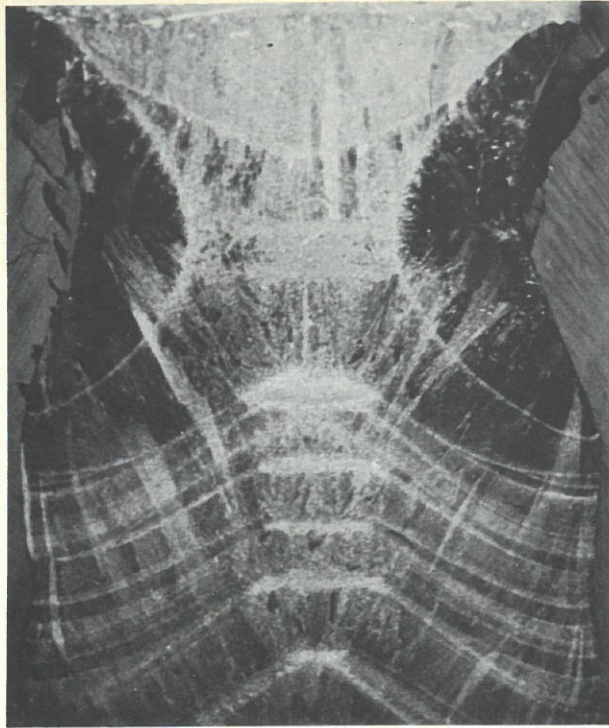
L'étude a porté sur des barreaux cylindriques ( $r = 0,5 \text{ cm}$ ,  $L = 16 \text{ cm}$ ) à 3,6 % en vol. de bore, élaborés sous vide ( $10^{-5} \text{ torr}$ ) par fusion en creuset d'alumine, puis coulée en moule métallique (lingotière formée de deux coquilles) ou dans des tubes en verre de silice.

Les traitements en zone flottante, réalisés sur ces barreaux en atmosphère d'argon, ont montré que l'équilibre de la zone était *difficile à maintenir* durant le mouvement de translation et que de *fréquents réglages manuels* de la puissance de chauffe étaient nécessaires. Bon nombre de ces traitements ont été interrompus soit par la chute de la zone soit par la formation d'un noyau central solidifié ainsi que l'illustre la fig. 8a.

De telles conditions étaient peu favorables à l'élaboration de composites "in situ" Fe-Fe<sub>2</sub>B à microstructure régulière. Quelques résultats ont néanmoins pu être obtenus sur des barreaux solidifiés à la vitesse de  $1 \text{ cm.h}^{-1}$ . A titre d'illustration, la fig. 8b fait apparaître des *bandes de croissance* de fréquences et d'amplitudes irrégulières qui attestent de l'apparition de fluctuations pendant la translation de la zone. Elle montre également que le front de solidification n'était pas plan dans ces conditions opératoires, mais avait plutôt la forme d'un "chapeau de gendarme". Entre les bandes de croissance la microstructure est orientée suivant une direction voisine de la normale au front de solidification. Au sein de la microstructure, des distances  $\lambda$  allant de 1,5 à 3  $\mu$  ont été relevées entre les fibres de borure Fe<sub>2</sub>B. Il leur correspond des valeurs de  $\lambda^2 V$  allant de  $2.10^{-8}$  à  $9.10^{-8} \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ .



a



2mm

b

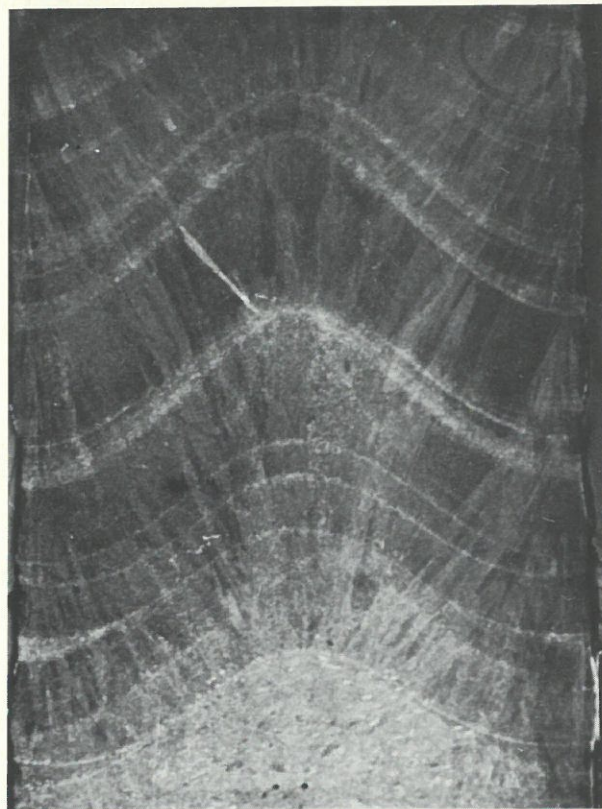


Fig. 8 - Fusion en zone flottante de l'alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B :  
a - zone fondue après refroidissement rapide  
b - bandes de croissance à fréquences variables  
(micrographies réalisées sur des coupes longitudinales après polissage  
mécanique et attaque au nital).







Comparativement aux résultats obtenus à la même vitesse par A.R.T. DE SILVA et G.A. CHADWICK par solidification dirigée en creuset ( $16 \cdot 10^{-8} < \lambda^2 V < 20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), les microstructures fibreuses des composites que nous avons obtenus - bien que très imparfaites - sont donc plus fines (51).

La régularité de progression des deux parties solides du barreau ayant été contrôlée au micromètre et s'étant révélée satisfaisante, nous avons conclu au vu de ces résultats expérimentaux :

- que la zone fondue était caractérisée par une importante *instabilité thermique*,
- qu'il en résultait des bandes de croissance, des changements dans la forme du front de solidification, ainsi que des fluctuations périodiques de la vitesse de solidification (vitesses instantanées très supérieures à la vitesse moyenne de translation de la zone).

Par ailleurs, nous avons pu observer visuellement en cours d'expérimentation, grâce à la présence de fines particules d'oxydes, de très importants *courants de convection non stationnaires* (et apparemment aléatoires) au sein de la zone liquide.

Il nous est apparu à ce stade qu'il serait impossible d'obtenir des matériaux homogènes - tels que des composites "in situ" sans bandes de croissance - par la technique de la fusion en zone flottante, si la zone fondue ne pouvait être efficacement contrôlée (pour ce qui est de la forme des interfaces, de la vitesse de progression du front de solidification, des gradients de température et des mouvements convectifs dans le liquide).

## 1.7 - CONCLUSIONS.

Nous avons tenté d'analyser, dans ce chapitre, pourquoi la fusion en zone flottante était une opération délicate à mettre en oeuvre pour l'obtention de *matériaux de qualité*, qu'il s'agisse d'une simple opération de purification ou d'une opération plus complexe de croissance cristalline (monocristaux ou composites "in situ"). Nous avons constaté que l'obtention à l'aide de cette technique de matériaux homogènes (au niveau de la distribution des solutés, de la densité des défauts de la microstructure) supposait un contrôle précis de paramètres qui ne sont pas indépendants et qui sont parfois difficiles à appréhender expérimentalement.

Tout d'abord, la possibilité de maintenir une zone liquide en équilibre entre deux barreaux, verticaux, résulte de l'existence de *deux types de forces antagonistes* : la pesanteur et la tension superficielle. L'équilibre de la

zone flottante sera donc particulièrement difficile à réaliser pour des matériaux denses et à faible tension superficielle. Elle sera facilitée en revanche si on diminue la hauteur de la zone ou si on fait appel à des forces extérieures lorsque la nature du matériau le permet (lévitation électromagnétique, par exemple) ; ces conditions sont essentielles lorsque le barreau à traiter est de gros diamètre.

La tenue de la zone étant ainsi assurée, de nombreuses perturbations sont susceptibles d'affecter sa forme, celle du front de solidification, la translation des interfaces liquide-solide et les écoulements au sein du liquide. Ces instabilités peuvent avoir des conséquences extrêmement négatives au niveau de la qualité du matériau élaboré et ceci quelle que soit la nature de l'opération envisagée (purification et à fortiori croissance cristalline).

La principale cause d'instabilité de la forme de la zone réside dans les variations de volume dues aux fluctuations thermiques dont elle peut être le siège. Notre étude a montré que, lorsque la zone est de hauteur réduite, son profil devait demeurer proche de celui d'un cylindre de diamètre égal à celui des barreaux qui la supportent. Dans ces conditions les fluctuations de la hauteur (donc du volume) de la zone devaient peu affecter sa zone et son diamètre maximal.

Dans une opération de fusion en zone flottante, il est souhaitable que le front de solidification demeure plan (cette condition est même indispensable pour l'élaboration de composites "in situ" orthotropes). La planéité du front de solidification, qui dépend de nombreux facteurs, est favorisée notamment par la présence d'un fort gradient thermique orienté dans la direction de croissance.

La régularité de progression simultanée des deux interfaces liquide-solide est une autre condition essentielle. En effet, toute perturbation à ce niveau entraîne soit des hétérogénéités de distribution des solutés (purification), soit des bandes de croissance ou/et des perturbations dans la microstructure du solide (croissance cristalline). Les variations de la vitesse de progression simultanée des interfaces liquide-solide résultent principalement soit de ruptures de l'équilibre thermique de la zone, soit de fluctuations mécaniques au niveau du dispositif qui assure la translation du barreau par rapport à l'unité de chauffe. La régularité de progression des interfaces liquide-solide sera donc améliorée si on contrôle l'équilibre thermique de la zone (régulation de la puissance de chauffe et des gradients thermiques) et on fait appel à un dispositif de translation de très bonne qualité sur le plan mécanique.



*Les écoulements de chaleur et de matière* au sein d'une zone flottante sont complexes et d'origine variée (convection naturelle, thermocapillaire ou forcée, etc...). Ils sont néfastes - dans la mesure où il perturbent l'équilibre de la zone - lorsqu'ils sont non stationnaires. Il est apparu, au cours de notre analyse, que les fluctuations thermiques et massiques qui en résultent pouvaient être minimisées en diminuant la hauteur de la zone fondue et en la soumettant à une convection forcée laminaire.

Enfin, la présence de gradients de concentration au voisinage du front de solidification donne naissance à des phénomènes de *surfusion structurale* qui peuvent se traduire par d'importantes instabilités microstructurales. Ces dernières pourraient être réduites en augmentant le gradient thermique dans le liquide au niveau de l'interface de solidification et en diminuant la hauteur de la zone.

Les premiers essais expérimentaux, réalisés sur l'alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B, à l'aide d'un appareillage comportant un mode de chauffe par induction haute fréquence et un *dispositif original très performant de translation de la zone*, ont montré qu'un bon contrôle de la vitesse de translation du barreau par rapport à l'inducteur, bien qu'essentiel, *n'était pas suffisant* pour effectuer une opération de fusion en zone flottante dans de bonnes conditions.

Nous avons donc été amené, pour pouvoir tirer profit des réels avantages qu'offre la fusion en zone flottante, à concevoir *un nouvel équipement* permettant de contrôler non plus seulement la vitesse de translation des deux parties solides du barreau mais également la stabilité de la zone liquide elle-même. Cet appareillage, dont la réalisation a exigé d'importants développements technologiques qui seront exposés dans le chapitre suivant, tend à satisfaire aux trois conditions suivantes :

- réaliser et stabiliser une zone fondue de hauteur réduite,
- imposer au liquide une convection forcée de type laminaire,
- assurer une progression très régulière de la zone.

Compte tenu des considérations qui ont été développées dans l'analyse précédente, ces choix pouvaient néanmoins entraîner les inconvénients suivants :

- risque d'instabilités de fréquence élevée du fait de la faible inertie de la zone,
- difficulté d'obtenir des fronts de solidification plans,
- possibilité d'aggraver, si l'agitation du liquide est trop importante, les fluctuations massiques et thermiques au sein de la zone liquide.





## CHAPITRE II

### NOUVELLE METHODE DE CONTROLE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE VERTICALE

#### 2.1 - LES DIVERSES POSSIBILITES DE CONTROLE DIRECT D'UNE ZONE FLOTTANTE.

##### 2.1.1 - PARAMETRES DETECTABLES LIES A LA STABILITE DE LA ZONE FONDUE.

Lors de la fusion en zone flottante, il est indispensable - ainsi que nous l'avons montré au chapitre précédent - de stabiliser la forme de la zone fondue, les vitesses de progression des interfaces liquide-solide, le gradient de température au niveau du front de solidification, les écoulements au sein du liquide, c'est-à-dire en fait le *flux thermique*. Dans la conception de tout dispositif de contrôle de la fusion en zone flottante, il conviendra donc de tendre vers cet équilibre thermique, toute diminution de l'amplitude des oscillations au voisinage de l'état d'équilibre se traduisant par une amélioration des qualités du matériau élaboré.

De nombreux paramètres peuvent être envisagés pour détecter les écarts à l'équilibre thermique, on peut citer :

- la température à la surface libre de la zone flottante,
- la position des interfaces liquide-solide par rapport au dispositif de chauffe,
- la hauteur ou le diamètre maximal de la zone fondue,
- l'aire des interfaces liquide-solide,
- le profil global de la zone flottante ou l'inclinaison de la tangente à ce profil au voisinage des interfaces liquide-solide,
- la variation de poids de l'une des deux parties solides du barreau.

Bon nombre de ces paramètres ont été à l'origine de divers dispositifs de régulation du diamètre des monocristaux élaborés par la méthode CZOCHRALSKI. Ces procédés, dont certains sont toutefois d'une mise en oeuvre très complexe, peuvent être transposés au cas de la fusion en zone flottante.

### 2.1.2 - PRINCIPES DES DIVERS PROCÉDES DE CONTRÔLE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE.

Le contrôle de l'équilibre d'une zone flottante, par mesure directe de la température (détecteur infra-rouge) en un point de sa surface libre, est très aléatoire, car il est affecté de nombreuses imprécisions (variation de l'émissivité de la surface libre par exemple). Un contrôle indirect, analogue à celui conçu par F. MONTARIOL, est plus facilement envisageable (54). Le procédé exige toutefois une programmation spécifique pour chaque matériau. Par ailleurs, dans sa version asservie, son temps de réponse est trop long pour contribuer à l'amortissement d'oscillations thermiques fréquentes.

La différence d'émissivité, qui existe entre les surfaces du liquide et du solide, de part et d'autre du front de solidification, peut être utilisée pour contrôler, à l'aide de cellules infra-rouge, la position de celui-ci, donc l'équilibre de la zone fondue (55). Ce procédé se rapprocherait de certaines techniques de régulation du diamètre des monocristaux élaborés par la méthode de CZOCHRALSKI, dans lesquelles l'existence d'un anneau concave réfléchissant situé entre le cristal en cours de croissance et le liquide permet, grâce à une mesure de position, de détecter toute variation du diamètre du cristal (56 à 59). On peut noter toutefois qu'il est encore plus difficile de percevoir l'image de l'interface liquide-solide dans le cas de la fusion en zone flottante que de déterminer la position de l'anneau de réflexion dans le cas du tirage d'un monocristal selon le procédé CZOCHRALSKI. Ceci est particulièrement vrai lorsque la chauffe de la zone est réalisée à l'aide d'un inducteur HF qui fait écran.

Cet inconvénient peut être en partie éliminé si on associe un faisceau laser à un détecteur de position, de manière à déceler les variations d'inclinaison d'un plan tangent à la surface libre de la zone flottante. Cette méthode, appliquée à la surface de raccordement entre un monocristal (tiré selon le procédé CZOCHRALSKI) et le liquide dont il est issu, s'est révélée très fiable (60-61).

Un procédé plus direct consisterait à visualiser globalement le profil de la zone fondue, puis à analyser ce dernier afin d'agir sur le dispositif de chauffe ou le mécanisme de translation (étirement ou compression de la

zone liquide). L'image du profil de la zone peut être obtenue à l'aide de caméras (dans l'infrarouge par exemple), de faisceaux d'électrons ou d'un rayonnement X (62 à 66). Ces dispositifs de détection, le plus souvent couplés à des ordinateurs, constituent toutefois des ensembles complexes et coûteux dont l'adaptation au problème de la fusion en zone flottante demeure délicate.

Pour pallier la difficulté - et quelquefois l'impossibilité - d'observer directement la zone fondue, on pourrait envisager également de faire appel à des méthodes indirectes telles que celle utilisant l'effet PELTIER et déjà appliquée au procédé CZOCHRALSKI (67). Cette méthode est basée sur un auto contrôle de l'aire de l'interface solide-liquide lorsqu'elle est traversée par un courant continu. Elle semble indiquée pour l'amortissement des oscillations de fréquence élevée, en revanche elle est sans doute beaucoup moins efficace pour compenser une dérive thermique continue. Par ailleurs, sa transposition au cas de la fusion en zone flottante paraît assez aléatoire.

Une méthode plus sûre, déjà utilisée pour le contrôle de la fusion en zone flottante, repose sur le contrôle de la forme de la zone liquide. Ce contrôle est effectué en modifiant les vitesses de translation des deux parties solides du barreau traité par l'intermédiaire de variations du couplage entre l'inducteur HF et la zone chauffée. Cette technique est évidemment limitée au cas où la zone est chauffée par induction HF et ne saurait s'appliquer qu'aux zones fondues de hauteur relativement importante (68 à 71).

Enfin, les procédés reposant sur une pesée en continu - utilisés avec succès pour la régulation du diamètre des monocristaux tirés par le procédé CZOCHRALSKI - sont indépendants du mode de chauffe (72 à 79). Ils pourraient de ce fait être transposés au cas de la fusion en zone flottante, au prix toutefois d'une technologie délicate et complexe.

D'une manière générale, il apparaît que la plupart des procédés qui viennent d'être brièvement envisagés sont complexes, coûteux et ne répondent pas aux impératifs que nous nous sommes fixés (hauteur réduite de la zone fondue, convection forcée laminaire). Nous avons donc fait appel à une méthode originale.



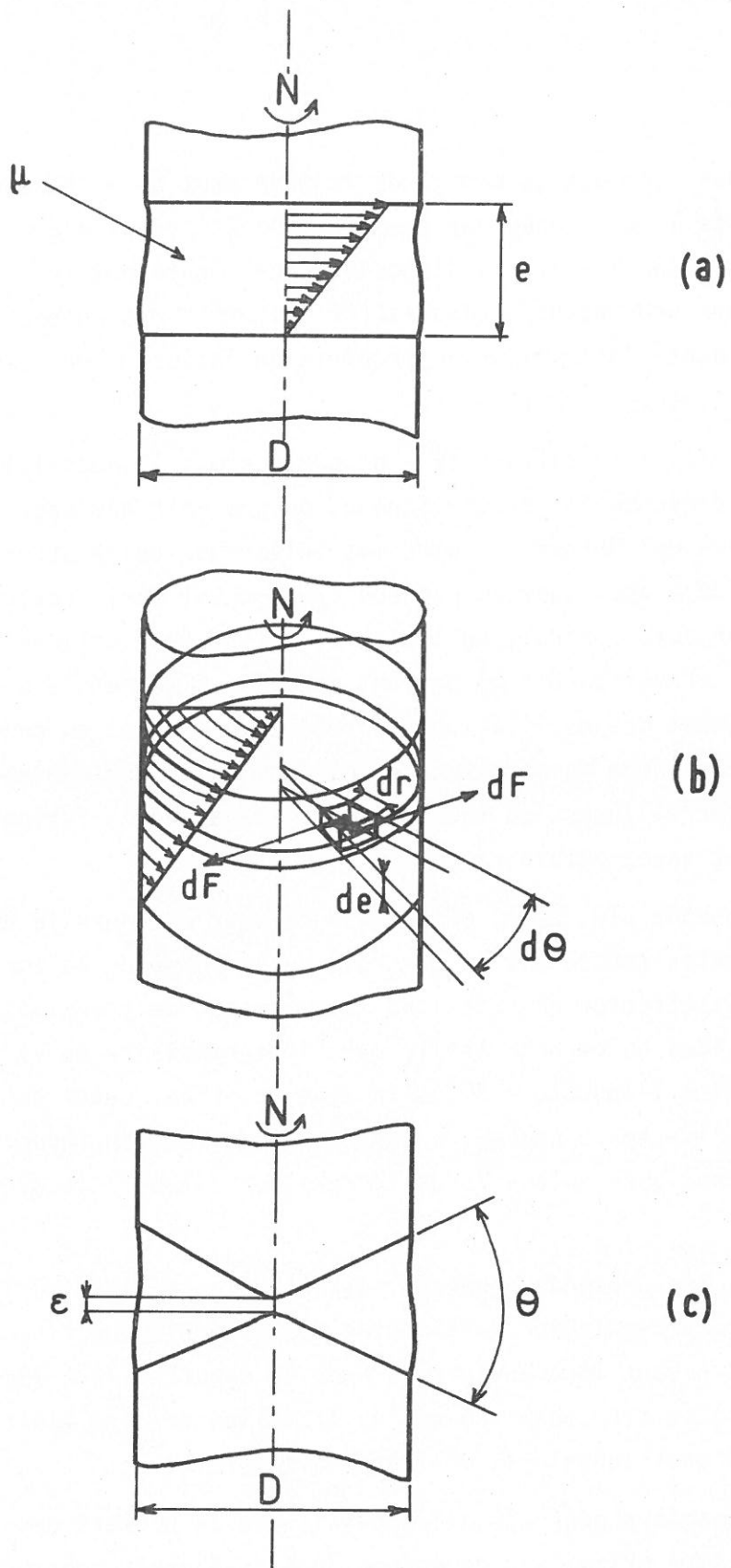


Fig. 9 - Mise en évidence du couple de frottement visqueux au sein d'une zone fondue

a - b - interfaces liquide-solide planes

c - interfaces liquide-solide non planes.

## 2.2 - NOUVELLE METHODE DE CONTROLE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE.

### 2.2.1 - PRINCIPE.

Le paramètre que nous nous proposons de contrôler est la *hauteur* de la zone flottante dans le cas précis où cette hauteur est limitée (nous avons vu en effet qu'une zone liquide de hauteur réduite est favorable au traitement de barreaux de gros diamètre et à l'homogénéité de la répartition longitudinale des solutés).

La stabilité de ce paramètre traduit :

- l'égalité des vitesses de progression des fronts de liquéfaction et de solidification,
- la constante de forme et de volume de la zone liquide,
- l'équilibre des flux thermiques.

C'est-à-dire d'une manière plus générale, la stabilité de la zone flottante.

L'utilisation de ce paramètre comporte toutefois plusieurs inconvénients :

- les fronts de solidification et de liquéfaction sont rarement parfaitement plans,
- lorsque la mesure de la hauteur de la zone liquide nécessite une observation directe, cette méthode se heurte aux mêmes difficultés que celles qui ont été analysées précédemment.

### 2.2.2 - DETECTION DES VARIATIONS DE HAUTEUR DE LA ZONE FLOTTANTE.

La rotation relative des deux parties solides d'un barreau traité en zone flottante crée, au sein du liquide, des frottements visqueux dont l'importance dépend de la viscosité, du gradient de vitesse au sein du liquide et de la géométrie du système. Par conséquent, les variations de la hauteur e de la zone fondue peuvent être mises en évidence par celles du couple de frottement visqueux existant dans une section droite quelconque (fig. 9a et b). Les autres paramètres dont dépend ce couple devront être analysés ou maintenus constants.

La viscosité dans un fluide newtonien est caractérisée par le coefficient de viscosité dynamique  $\mu$  défini par la relation :

$$\mu = \frac{dF/dS}{dV/de}$$

expression dans laquelle,  $dV$  est la vitesse relative de deux couches fluides séparées par une distance  $de$  et  $dF$  la projection sur le plan de frottement des forces de frottement visqueux relatives à un élément de couche fluide d'aire  $dS$ .

Soit deux barreaux cylindriques animés d'une vitesse de rotation relative  $N$ . Supposons qu'on maintienne entre eux une zone fondue (supposée cylindrique) de hauteur réduite  $e$  et de diamètre  $D$  et que le frottement visqueux au sein du liquide se traduise par un couple résistant  $C$  (notamment au niveau des interfaces liquide-solide qui seront supposées planes).

Si  $dC$  est le couple de frottement visqueux élémentaire relatif à un élément de surface  $dS$  :

$$dC = \mu r \frac{dV}{de} dS$$

Si chaque couche fluide d'épaisseur infiniment petite, assimilable à une section droite, tourne globalement autour de l'axe de rotation du barreau avec une vitesse telle que son *gradient entre les deux interfaces liquide-solide est constant*, on peut écrire :

$$\frac{dV}{de} = \frac{2 \pi r N (\text{tr.mn}^{-1})}{60 e}$$

et :

$$C = \frac{2}{3} \frac{\mu N}{e} \int_0^{D/2} r^3 dr$$

soit :  $C \approx K \cdot \frac{\mu N D^4}{e}$  |16|

où  $K$  est une constante ;  $K \approx 10^{-2}$

### 2.2.3 - LE CONTROLE DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX ASSURE CELUI DE LA HAUTEUR DE LA ZONE FONDUE.

La relation |16| permet d'envisager le contrôle de la hauteur de la zone liquide par l'intermédiaire de  $C$  si les variables  $\mu$ ,  $N$  et  $D$  restent constantes ou sont fonction de la hauteur  $e$ , de sorte que  $C$  soit lui-même une fonction monotone de  $e$ .

Supposons que se produise un accroissement du volume de la zone chaude. Il ne peut lui correspondre qu'une élévation de température du liquide, donc une diminution de la viscosité, ce que peut exprimer l'inégalité suivante :

$$\frac{d\mu}{de} < 0$$



Par ailleurs il est toujours possible de réguler les vitesses de rotation des deux parties solides du barreau de sorte que  $dN/de$  devienne négligeable. Enfin, si la hauteur de la zone est faible relativement à son diamètre, et si les variations de cette hauteur restent modérées (par exemple  $\Delta e/e < 10^{-1}$ ), on peut estimer que le profil de la zone flottante évolue, de sorte que le terme  $dD/de$  peut également être négligé. Dans ces conditions  $C$  est une fonction monotone décroissante de  $e$ , ainsi que le montre l'expression :

$$\frac{dC}{de} = \frac{\mu N D^4}{100 e} \left( \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{de} - \frac{1}{e} \right)$$

Le contrôle de  $e$  par mesure de  $C$  devient possible.

#### 2.2.4 - CAS OU LES INTERFACES LIQUIDE/SOLIDE NE SONT PAS PLANES.

La forme des interfaces liquide-solide peut, suivant la nature des matériaux traités et le mode de chauffe adopté, s'éloigner de la planéité et devenir fortement convexe (fig. 9c). Dans ces conditions, l'expression du couple de frottement visqueux donnée par la relation [16] n'est plus utilisable et doit être remplacée par une expression du type :

$$C \approx K' \frac{\mu N D^3}{\theta} \quad [17]$$

où  $K'$  est une nouvelle constante.

Si on suppose que la hauteur  $e$  de la zone fondue mesurée en son centre reste très petite, une surchauffe de la zone liquide se traduit par une augmentation de l'angle  $\theta$  et une diminution du couple  $C$ . L'absence de planéité des interfaces liquide-solide ne remet donc pas en cause la possibilité de contrôler l'équilibre de la zone fondue à l'aide du couple de frottement visqueux.

En fait, lorsque le diamètre de la zone fondue est constant, le couplage hydraulique - c'est-à-dire l'interaction mécanique mutuelle - entre les deux parties du barreau, du aux écoulements dans la zone fondue, varie en sens inverse du volume du liquide.

#### 2.2.5 - DETECTION DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX.

Considérons un barreau de 30 mm de diamètre, constitué d'un matériau qui aurait à l'état liquide une viscosité dynamique faible, par exemple  $\mu = 5.10^{-3}$  Pa.s (cas de la plupart des métaux). Si on choisit une vitesse de rotation relative des deux parties du barreau égale à  $N = 200$  tours.mn<sup>-1</sup> (cas d'un écoulement laminaire) et une hauteur de la zone fondue de 10 mm, le couple de frottement visqueux qui se développe au sein du liquide ne

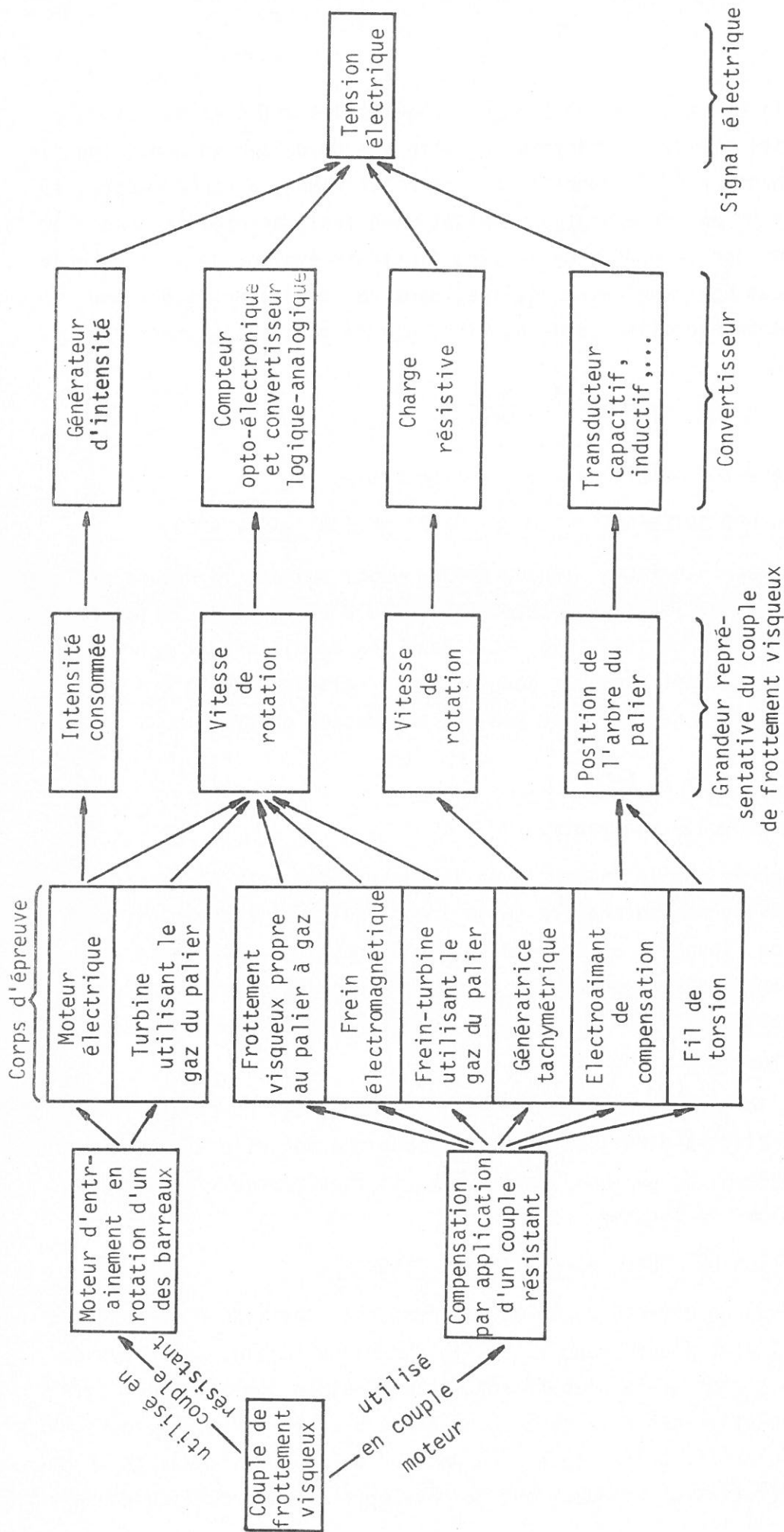


Fig. 10 - Divers capteurs du couple de frottement visqueux.

vaut dans ces conditions, qu'une dizaine de dynes.cm ( $10^{-6}$  N.m). De plus sa variation, pour une modification de la hauteur de la zone flottante de 1 mm, n'est que de l'ordre d'une dyne.cm. Il s'agit donc de valeurs extrêmement faibles, donc difficiles à détecter.

Il apparait que si la méthode de régulation que nous proposons est simple dans son principe, sa mise en oeuvre est en revanche délicate au niveau de la détection du couple de frottement visqueux et de ses variations. En particulier, le dispositif de détection du couple de frottement visqueux ne doit pas être perturbé par les variations de couples parasites susceptibles d'agir sur le système. Citons avant tout les couples de frottement mécanique des paliers - butées supportant les deux parties du solide et permettant leur rotation. Seuls des *paliers - butées magnétiques ou à gaz* semblent être en mesure de satisfaire à cette condition : les premiers étant plus coûteux que les seconds, notre choix s'est porté sur les paliers - butées à gaz pour assurer le guidage en rotation de la partie du solide du barreau sur laquelle est effectuée la détection du couple de frottement visqueux.

#### 2.2.6 - CONVERSION DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX EN UN SIGNAL DE CONTROLE.

Pour traduire le couple C en un signal susceptible de servir d'entrée à un dispositif de contrôle de la puissance de chauffe (ou éventuellement des translations relatives des deux parties solides du barreau), diverses solutions, schématisées à la fig. 10, peuvent être mises en oeuvre.

Le choix de l'une d'entre elles est fonction des considérations suivantes :

- position du palier-butée à gaz : la broche supérieure ou la broche inférieure (ou éventuellement les deux) peut être associée à un palier-butée à gaz,
- la rotation rapide de l'une des deux parties solides du barreau peut être appliquée à la broche supérieure ou à la broche inférieure (ou éventuellement aux deux à la fois). Toutefois, la première option est plus favorable à l'obtention d'une zone fondue cylindrique,
- le sens de translation de la zone flottante (bas en haut ou haut en bas),
- enfin la nécessité d'avoir au sein de la zone liquide un gradient thermique plus ou moins important suivant la nature du traitement effectué.

Afin de préciser la technologie la mieux adaptée au contrôle de l'équilibre de la zone flottante, il a paru souhaitable de tester la méthode proposée pour deux modes de chauffe très différents : le chauffage par induction HF et le chauffage à l'aide d'un four à image (80-81).



## 2.3 - CONTROLE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE AU FOUR A INDUCTION HF.

Un premier appareillage destiné à mettre en oeuvre le contrôle de l'équilibre de la zone flottante a été réalisé. Il comprend :

- l'unité de translation antérieurement réalisée et qui avait donné satisfaction,
- un dispositif de chauffage par induction HF,
- un ensemble de détection du couple de frottement visqueux et de régulation de la puissance de chauffe.

### 2.3.1 - TECHNOLOGIE ADOPTÉE.

La translation de la zone fondue le long du barreau est effectuée, dans ce qui suit, de bas en haut. Par ailleurs, un refroidissement très vigoureux de la partie inférieure du barreau a été envisagée dans la perspective de l'élaboration "in situ" de composites par solidification dirigée. Ces deux options impliquaient que le palier-butée à gaz, à faible frottement, assurât le support et le guidage en rotation rapide de la broche porte-échantillon supérieure. Notre choix s'est porté sur un système de détection du couple de frottement visqueux constitué d'un *moteur à courant continu* de précision, comportant des paliers en saphir et des collecteurs, dont le *couple de frottement mécanique résiduel*, de faible importance, était *constant*. Dans ces conditions toute variation de l'intensité consommée par le moteur à courant continu traduisait une variation du couple de frottement visqueux au sein de la zone liquide. De plus la rotation de la partie supérieure du barreau était assurée. Il eût été préférable certe d'utiliser un moteur sans collecteur avec un rotor directement monté sur le palier à gaz et de réguler sa vitesse pour rendre plus sensible la détection des variations du couple de frottement visqueux, mais un tel dispositif n'existait pas sous sa forme commerciale et eût donc été beaucoup plus coûteux.

Notons enfin que la rotation rapide de l'arbre du palier à gaz introduit un bruit de fond significatif dans la détection du couple de frottement visqueux créé dans la zone fondue. En effet, le couple parasite de frottement visqueux - dû à la rotation relative de l'axe du palier à gaz par rapport au palier-butée fluide - se superpose au couple de frottement visqueux que nous souhaitons détecter, son amplitude croît avec la vitesse de rotation.

Il apparait donc que les solutions technologiques qui ont été retenues, si elles ne correspondent pas aux conditions *optimales* de mise en oeuvre du principe de régulation de l'équilibre de la zone fondue tel qu'il a été défini précédemment, ont néanmoins l'intérêt d'être *relativement simples*.

L'unité de laboratoire qui a été réalisée est de petites dimensions. Elle a été conçue pour traiter des barreaux de 10 mm de diamètre et de 100 mm de longueur environ, pour lesquels les couples de frottement visqueux au sein de la zone flottante sont faibles, le but recherché étant de montrer que même dans *ces conditions très défavorables* le principe de la régulation proposée s'applique néanmoins.

Pour des conditions se rapprochant de celles d'une utilisation industrielle (barreaux de 30 à 100 mm de diamètre), les couples de frottement visqueux au sein de la zone, qui varient comme la puissance 4 du diamètre, seraient de 100 à 10 000 fois plus importants et rendraient l'application de la méthode de contrôle beaucoup plus aisée.

### 2.3.2 - APPAREILLAGE UTILISANT UN CHAUFFAGE PAR INDUCTION HF.

L'appareillage réalisé pour mettre en oeuvre le principe de contrôle de l'équilibre de la zone flottante précédemment défini est représenté schématiquement à la fig. 11, dans le cas d'un chauffage par induction HF. Il comporte :

- *une tête inférieure* coulissante 16 refroidie par une circulation d'eau et équipée d'un moto-réducteur 14-15. Ce dispositif assure par l'intermédiaire d'une broche porte-échantillon 12, la rotation lente de la partie inférieure du barreau ( $0,5$  à  $5$  tours. $\text{mn}^{-1}$ ),
- *une tête supérieure* coulissante 1 reliée à la précédente par le coulisseau de l'unité de translation et également refroidie par une circulation d'eau. La tête supérieure 1 comporte le *palier-butée à gaz* 3 et le *micro moteur à courant continu* 2, qui assure simultanément la rotation rapide de la partie supérieure du barreau et la détection du couple de frottement visqueux par l'intermédiaire de la seconde broche porte-échantillon 4. Une représentation schématique et les caractéristiques du palier-butée à gaz 3 figurent à l'annexe 3,
- un *inducteur HF* interchangeable 8 et son circuit étanche d'alimentation en courant de haute fréquence 9. Le fait d'avoir placé l'inducteur à l'intérieur de l'enceinte permet de réaliser un meilleur couplage entre celui-ci et la zone flottante. Diverses configurations adoptées pour l'inducteur sont données à l'annexe 3,
- un *dispositif de refroidissement* 11 de la base de la partie inférieure du barreau, permettant d'obtenir le long de cette dernière des gradients thermiques importants. Deux variantes de ce dispositif de refroidissement sont décrites à l'annexe 3.



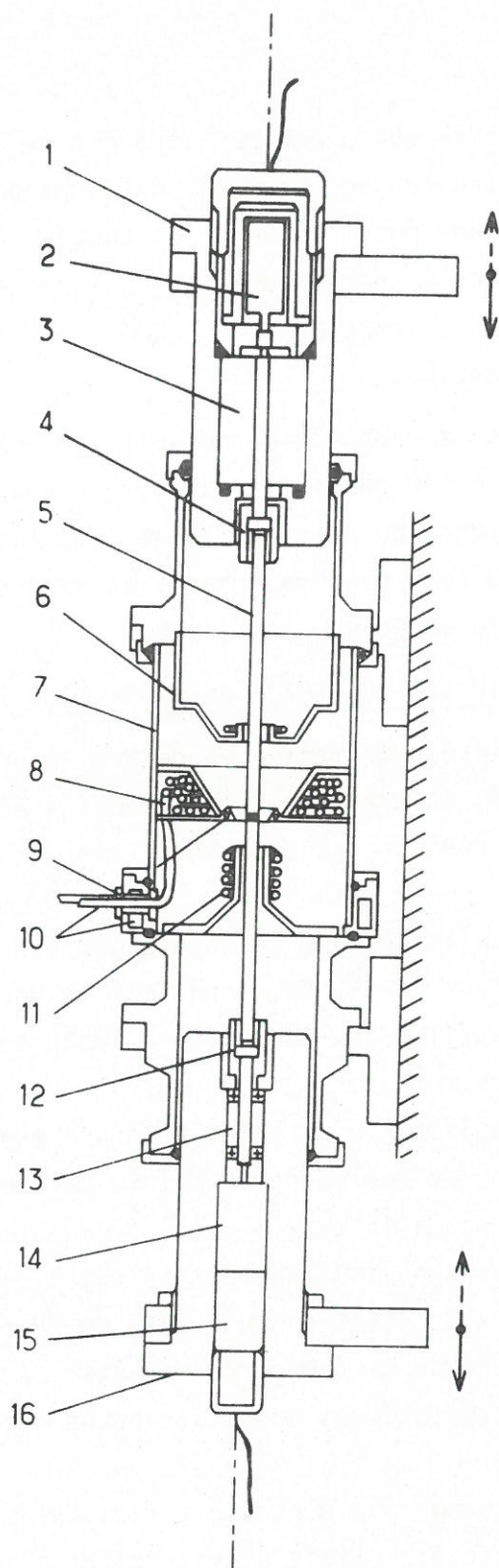


Fig. 11 - Réalisation d'un appareil de fusion en zone flottante contrôlée avec chauffage par induction HF

- 1 - Tête supérieure ; 2 - Moteur de rotation rapide et de détection du couple de frottement visqueux ; 3 - Palier-butée à gaz ; 4 - Broche supérieure ; 5 - Barreau traité ; 6 - Dispositif de refroidissement ; 7 - Tube de verre de silice ; 8 - Inducteur HF et concentrateur de champ ; 9 - Alimentation HF ; 10 - Circulation d'eau ; 11 - Dispositif de refroidissement ; 12 - Broche inférieure ; 13 - Palier-butée à billes ; 14 - Réducteur ; 15 - Moteur de rotation lente ; 16 - Tête inférieure.



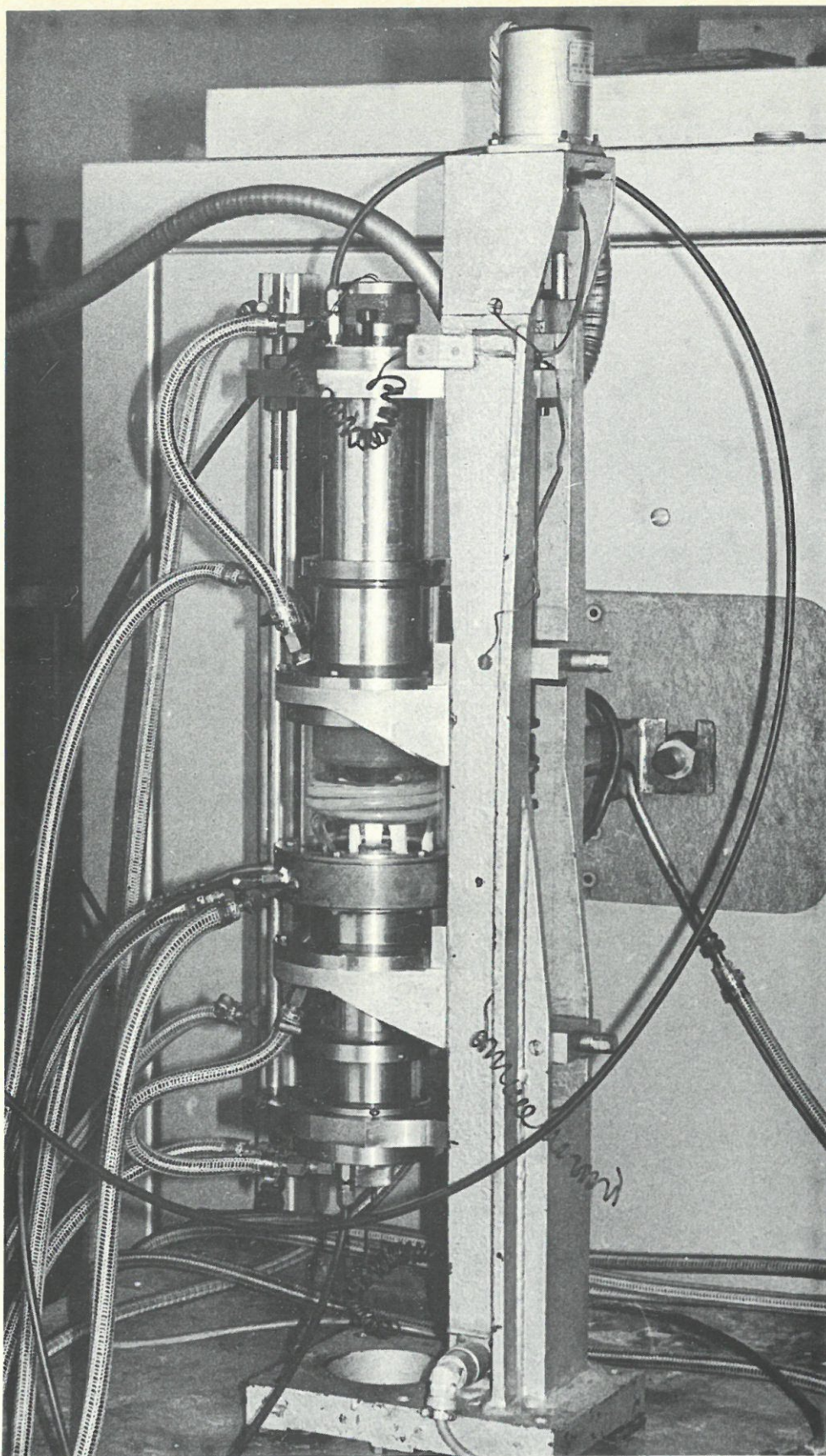


Fig. 12 - Appareil de fusion en zone flottante contrôlée avec chauffage par induction HF.





L'appareillage réalisé au laboratoire selon ce principe est représenté à la fig. 12.

### 2.3.3 - ASSERVISSEMENT DU DISPOSITIF DE CHAUFFE.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment le contrôle de l'équilibre de la zone flottante suppose une *régulation de la hauteur de la zone* plutôt qu'une régulation de la puissance de son dispositif de chauffe (82-83).

La hauteur de la zone liquide, détectée par mesure du couple de frottement visqueux, est convertie en intensité consommée par le moteur à courant continu qui assure la rotation de la partie supérieure du barreau et est ensuite traduite en tension électrique. Les variations de cette tension (comparées à une consigne réglable) constituent des écarts que la régulation devra minimiser en intervenant sur la puissance de chauffe. L'étude technique de ce mode de régulation est développée à l'annexe 2.

### 2.3.4 - ESSAIS.

Les premiers essais ont été effectués sur des barreaux d'acier peu allié (100 C6) à fusion non congruente. En dépit de cette caractéristique peu avantageuse, les barreaux, obtenus après fusion en zone flottante contrôlée, laissent apparaître une stabilité satisfaisante de la zone fondue, ainsi qu'en témoigne l'homogénéité du diamètre du barreau représenté à la fig. 13.

L'efficacité du dispositif a également été mise en évidence en découplant la régulation, puis en la connectant à nouveau au cours de la fusion en zone flottante d'un barreau d'alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B (fig. 14a). La suppression de l'automatisme (i) a obligé l'opérateur à intervenir à plusieurs reprises sur la puissance de chauffe de manière très délicate, afin d'éviter la solidification au centre de la zone ou la chute de cette dernière. La remise en marche de l'automatisme (j) a permis de régulariser rapidement le diamètre du barreau.

Le principe de régulation choisi a également été éprouvé en effectuant des fusions avec des zones de hauteur relativement importante dont la forme s'écartait de manière significative de la cylindricité (k), c'est-à-dire en travaillant dans des conditions s'écartant du domaine où la relation

$$C \approx \frac{\mu ND^4}{100e} \text{ est acceptable (fig. 14b).}$$

Les résultats de ces premiers essais de mise en oeuvre du principe de contrôle de la fusion en zone flottante à l'aide du couple de frottement visqueux se sont révélés suffisamment satisfaisants pour que soient entre-



prises diverses améliorations techniques et que soit envisagé une extension à d'autres systèmes de chauffe que le four HF.

## 2.4 - CONTROLE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE AU FOUR A IMAGE.

Partant de l'expérience acquise sur l'appareillage que nous venons de décrire, nous avons adapté le principe du contrôle de la fusion en zone flottante basé sur la détection du couple de frottement visqueux à un chauffage par four à image en vue d'élaborer des *monocristaux* de matériaux semi-conducteurs ou isolants (83).

### 2.4.1 - TECHNOLOGIE ADOPTÉE.

Palier-butée à gaz et moteur de rotation rapide ont été dissociés, de manière à réduire le couple de frottement visqueux parasite propre au palier à gaz. La rotation rapide est appliquée à la partie supérieure du barreau, le palier-butée à gaz est au contraire placé dans la tête inférieure, étant entendu qu'aucun dispositif de refroidissement n'est directement appliqué ici à la partie inférieure du barreau. Il est en effet inutile, pour la croissance de monocristaux, d'augmenter le gradient thermique au niveau du front de solidification, il est même bénéfique de diminuer ce gradient de manière à minimiser les contraintes mécaniques, d'origine thermique, dans le cristal.

Dans cet appareillage, les variations de hauteur de la zone flottante sont mises en évidence grâce aux variations de vitesse de rotation du monocristal en cours de croissance (susceptible de tourner librement puisqu'il est monté seul sur le palier à gaz). Le couple de frottement visqueux créé au sein de la zone fondue par la rotation rapide de la broche supérieure peut être utilisée comme couple moteur (ou résistant) vis à vis de la broche inférieure. En effet la rotation de la partie inférieure du dispositif peut être due :

- au couple de frottement visqueux créé au sein de la zone par la rotation rapide de la broche supérieure. Dans ce cas les deux broches tournent dans le même sens,
- à l'effet d'entraînement du palier à gaz (effet toupie). Les deux broches peuvent alors tourner en sens inverse.

Les équilibres de vitesses correspondant à ces deux éventualités sont analysés, pour divers types de freinage, à l'annexe 4.

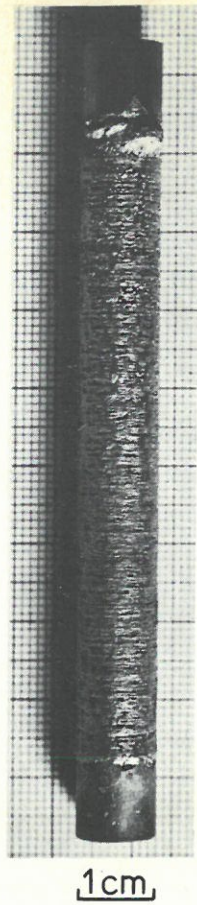


Fig. 13 - Barreau d'acier 100 C6 traité avec notre équipement par fusion en zone flottante contrôlée

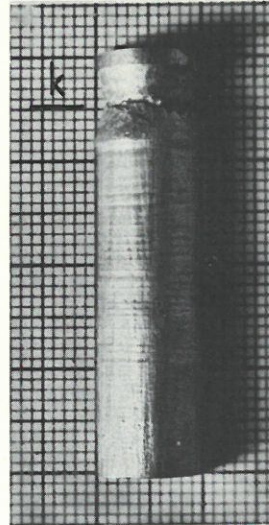
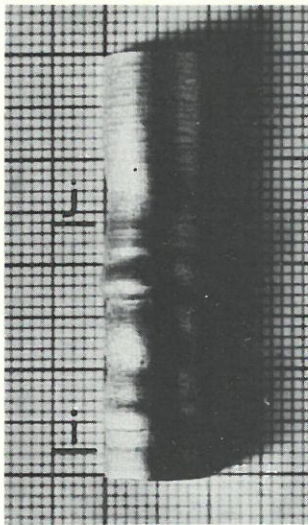


Fig. 14 - Fragments de barreaux d'eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B traités par fusion en zone flottante contrôlée  
 a - arrêt de l'automatisme en i, remise en marche de l'automatisme en j,  
 b - aspect du barreau dans le cas d'une zone fondue non cylindrique (k).





#### 2.4.2 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.

Le dispositif optique utilisé comporte deux miroirs elliptiques en regard l'un de l'autre : une lampe à arc court au xénon d'une puissance de 6,5 KW y joue le rôle d'objet et la zone flottante celui d'image. L'appareillage réalisé, associé à ce four à image de type biellipsoïde, comporte, ainsi que l'illustre la fig. 15 :

- une tête de tirage supérieure 1 (Veeco) permettant d'assurer la translation et la rotation (à des vitesses variables) de la partie supérieure du barreau,
- une deuxième unité de translation de même nature (Veeco), la tête inférieure 12 servant de support à la broche inférieure et comportant le palier butée à gaz. La vitesse de translation de la broche inférieure peut être égale (ou au contraire différente) à celle de la broche supérieure : il est donc possible dans ces conditions d'élaborer des monocristaux dont le diamètre est plus grand, ou au contraire plus petit que celui du barreau supérieur,
- une enceinte laboratoire en verre de silice 4, permettant de réaliser des traitements en atmosphère contrôlée, maintenue à sa partie inférieure par un joint d'étanchéité et pouvant coulisser de manière étanche à l'intérieur de la tête supérieure.

Par ailleurs nous avons ajouté au voisinage du foyer commun des deux ellipsoïdes de réflexion un diaphragme à guillotine dont le rôle est double :

- contrôler la forme de la zone chaude qui est l'image de la lampe à arc, ainsi que l'illustre la fig. 16,
- servir d'intégrateur dans le dispositif de régulation.

Les solutions technologiques adoptées pour la broche inférieure et le diaphragme à guillotine, ainsi que les caractéristiques du palier-butée à gaz sont regroupées à l'annexe 4.

#### 2.4.3 - CONTROLE DE LA PUISSANCE DE LA LAMPE A ARC ET DE L'OUVERTURE DU DIAPHRAGME.

Réguler la hauteur de la zone flottante revient à réguler le couple de frottement visqueux et par conséquent la vitesse de rotation du cristal, en cours de croissance, en agissant sur la puissance de chauffe appliquée à la zone fondue. La mesure de la vitesse de rotation du cristal est effectuée à l'aide d'un système de comptage optoélectronique. La conversion logique-analogique du signal digital permet d'obtenir une tension électrique, qui caractérise la vitesse. La différence entre cette tension et une tension de référence (consigne) est utilisée comme entrée dans un régulateur PID inséré dans la chaîne de contrôle de la puissance de chauffe. Les actions



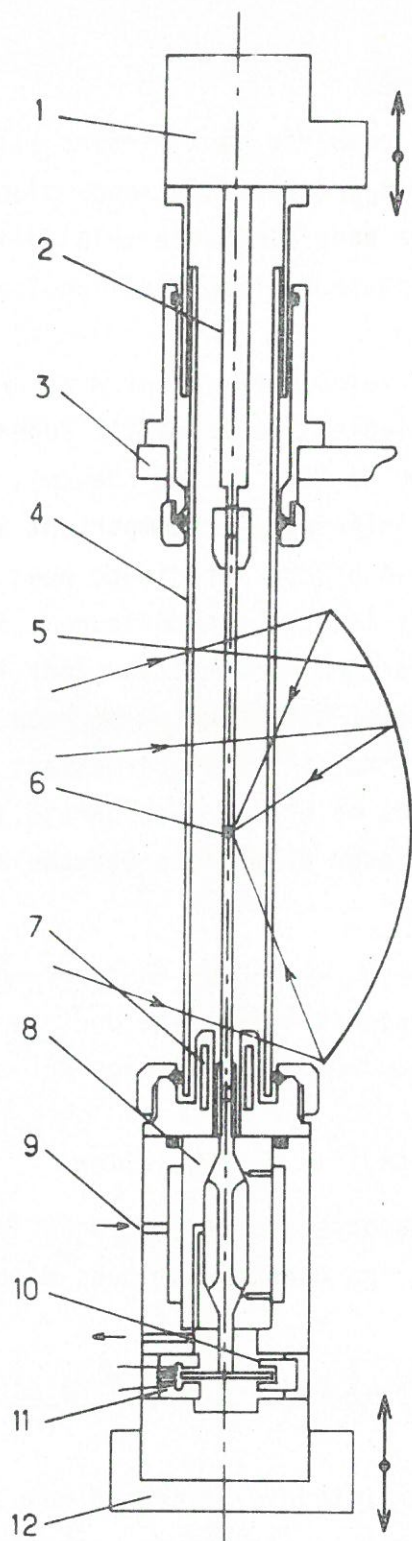


Fig. 15 - Fusion en zone flottante contrôlée au four à image.

1 - Tête de tirage supérieure (translation et rotation) ; 2 - Broche supérieure ; 3 - Bâti fixe ; 4 - Tube en verre de silice ; 5 - Miroir elliptique ; 6 - Zone fondue ; 7 - Dispositif de refroidissement ; 8 - Palier-butée à gaz conique ; 9 - Entrée du gaz d'alimentation du palier ; 10 - Capteur optoélectronique ; 11 - Electroaimant de freinage ; 12 - Tête de tirage inférieure, dont la translation est indépendante de la tête supérieure.



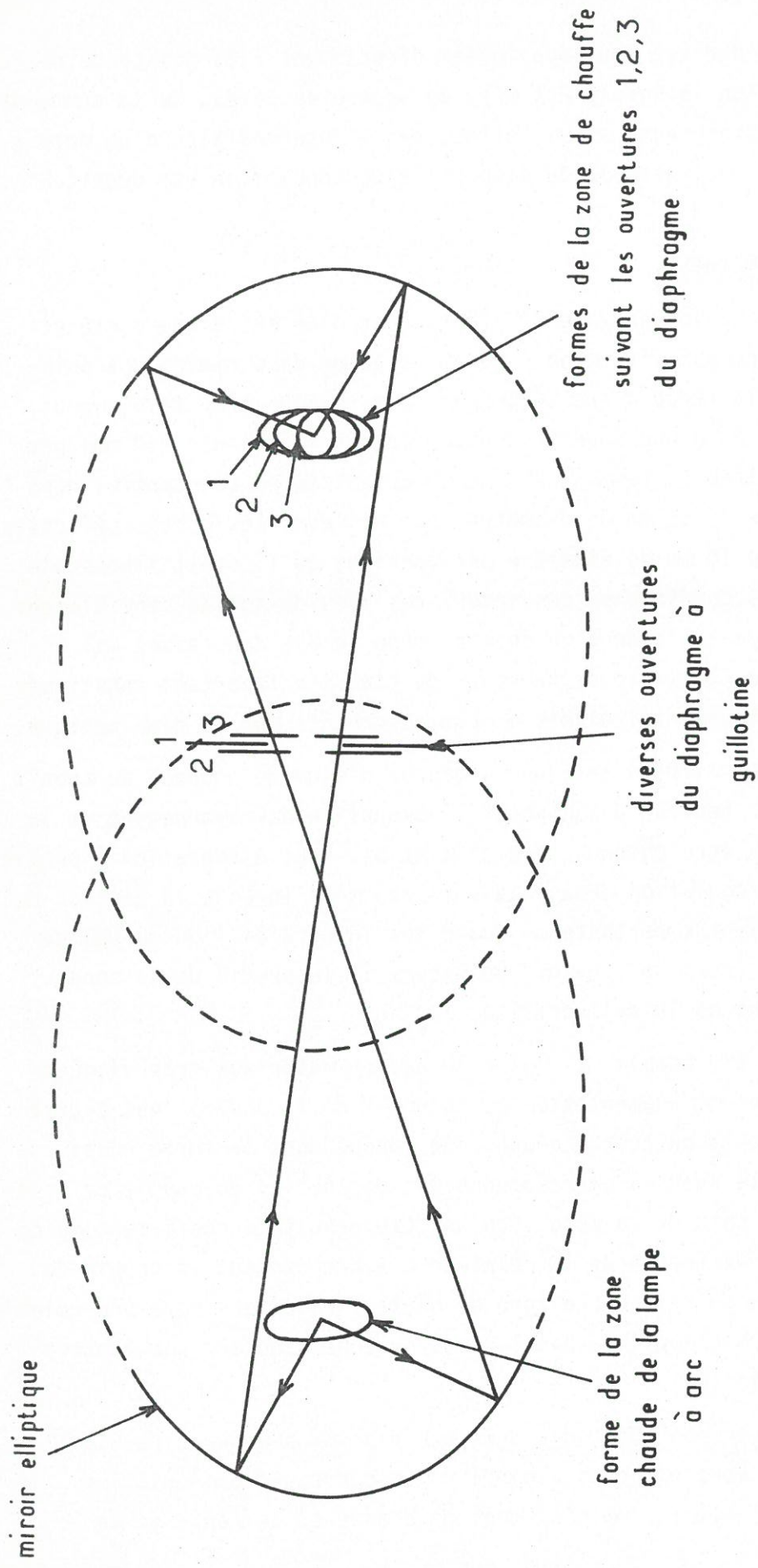


Fig. 16 - Diaphragme à guillotine.

proportionnelle et dérivée sont appliquées directement à la puissance de la lampe à arc. L'action intégrale est mise en oeuvre au niveau de la commande de l'ouverture du diaphragme à guillotine, par l'intermédiaire d'un moteur pas à pas (fig. 16). L'ensemble du dispositif de régulation est décrit à l'annexe 4.

#### 2.4.4 - ESSAIS EFFECTUES.

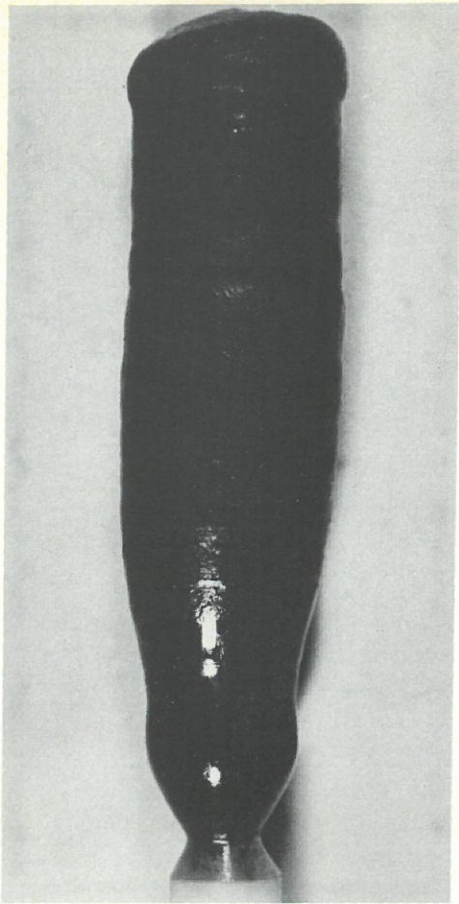
Des essais de fusion en zone flottante contrôlée ont d'abord été effectués sur des barreaux d'alumine  $\alpha$  de 15 et 10 mm de diamètre. La puissance nominale de la lampe à arc (6,5 KW) s'est révélée trop faible pour permettre l'obtention d'une zone fondue de hauteur suffisante (10 mm) pour que puisse être évitée *la formation d'un noyau solide* en son centre, dans le cas des barreaux de 15 mm de diamètre. Par ailleurs les essais effectués sur des barreaux de 10 mm de diamètre ont confirmé qu'il était impossible d'obtenir, dans ces conditions, des interfaces liquide-solide sensiblement planes. Le chauffage à l'aide d'un four à image semble donc assez mal adapté à la fusion en zone flottante de barreaux de diamètre important constitués de matériaux thermiquement isolants et peu absorbants sur le plan optique.

En dépit de ces difficultés, des barreaux d'alumine  $\alpha$  dopée au cobalt, au chrome ou au fer (en vue d'augmenter l'absorption du rayonnement de la lampe à arc) ont pu être obtenus (fig. 17a et b). Leur élaboration a permis de montrer que la régulation demeurerait efficace même lorsque la hauteur de la zone fondue devient importante ou quand les interfaces liquide-solide sont très convexes (vers le liquide) ou encore si le profil de la zone s'écarte notablement de la cylindricité.

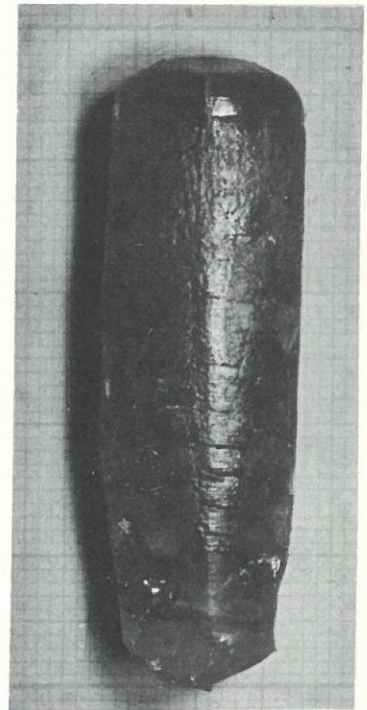
De plus, il a été établi , dans le cas de matériaux très visqueux comme l'alumine, qu'une augmentation du volume  $V$  de la zone (c'est-à-dire une augmentation de la hauteur  $e$  d'une zone fondue dont la forme n'est pas cylindrique et varie avec  $e$ ) correspond à une diminution du couple de frottement visqueux au sein de la zone liquide. Ces résultats confirment qu'on peut envisager une extension de la relation  $C = K/e$  donnant le couple de frottement visqueux au sein d'une zone de hauteur réduite  $e$  vers une relation du type  $C = K'/V$  qui s'appliquerait lorsque la zone acquiert une hauteur relativement importante.

Partant de ces remarques, des cristaux d'alumine  $\alpha$  pure, de 8 à 12 mm de diamètre ont pu être élaborés à partir d'un barreau d'alimentation (barreau supérieur) ayant 6 mm seulement de diamètre. Le contrôle de la

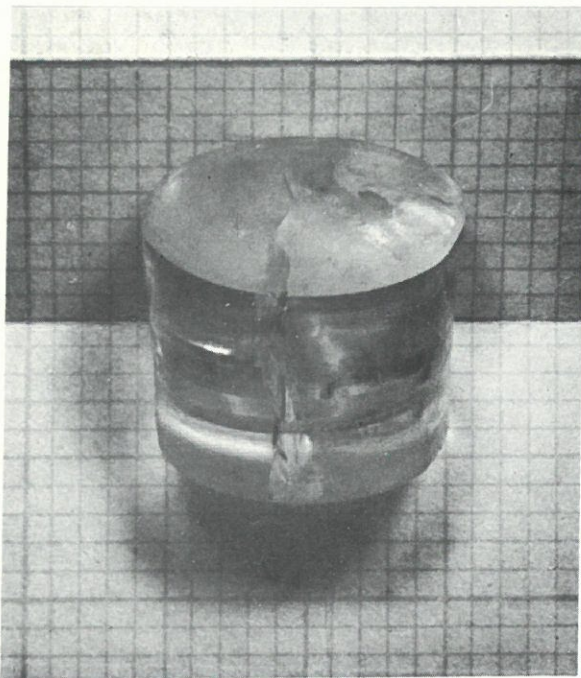




a 0,5cm



b 1cm



c 0,5cm

Fig. 17 - Cristaux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  élaborés par fusion en zone flottante

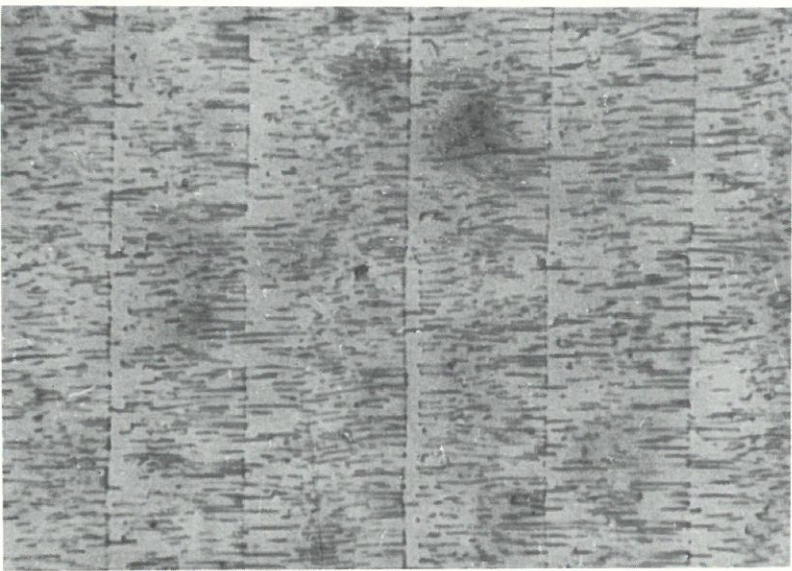
a -  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  dopé au Co

b -  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  dopé au Fe

c -  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  pur.

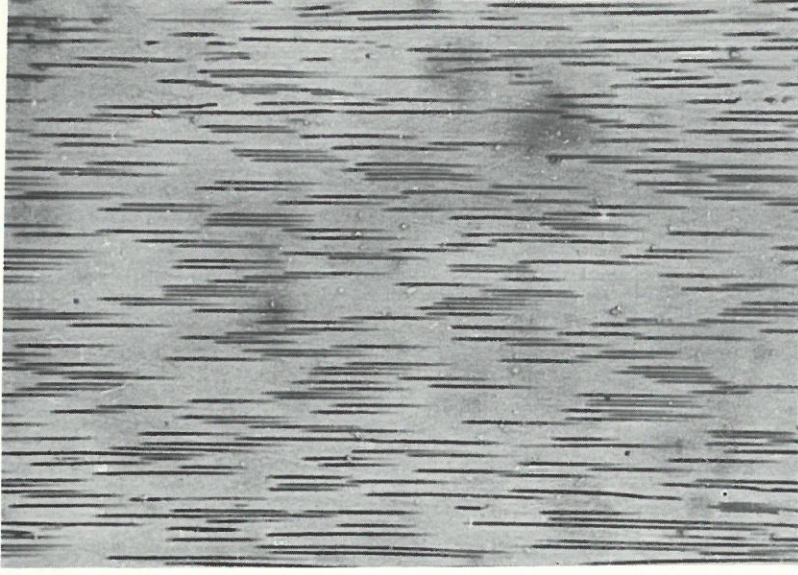






zone périphérique

10  $\mu$



zone centrale

10  $\mu$

Fig. 18 - Micrographies de coupes longitudinales d'un alliage pseudo-eutectique Co-TaC élaboré au four à image :  $V = 5 \text{ cm.h}^{-1}$ ,  $N = 60 \text{ tours.mn}^{-1}$ .





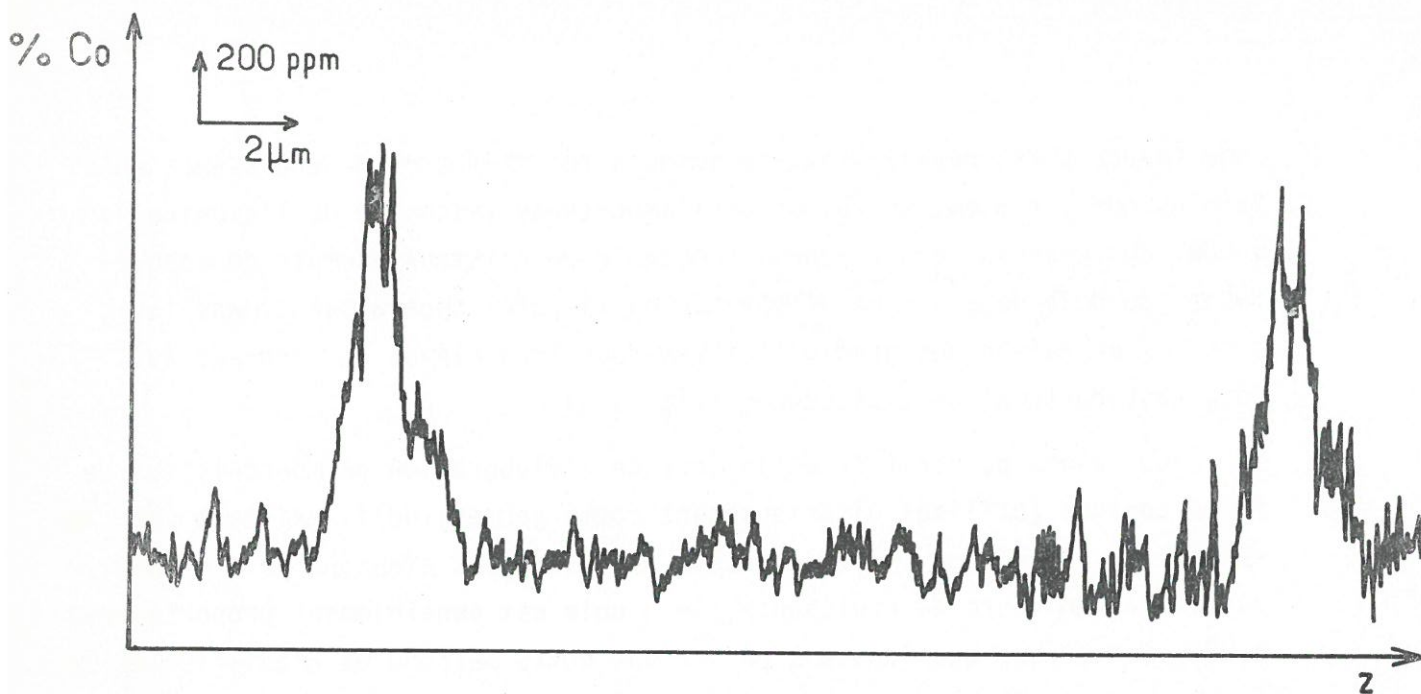
zone fondue s'est révélé efficace jusqu'à des diamètres de croissance aussi faibles que  $\phi = 8$  mm, en raison de l'importante viscosité de l'alumine liquide. En revanche nous n'avons pu obtenir de cristaux exempts de craquelures (au delà de  $\phi = 6$  mm d'inévitables fissures apparaissent dans les cristaux en raison des gradients thermiques très élevés qui règnent au voisinage du front de croissance) (fig. 17c).

Nous avons pu vérifier enfin lors de l'élaboration de monocristaux de forme conique (utilisés ultérieurement comme germes) qu'il existait une *très forte dépendance entre le couple de frottement visqueux et le diamètre* du cristal en cours de croissance (le couple est sensiblement proportionnel à  $D^4$ ). Cette remarque laisse à penser que notre méthode de régulation de la fusion en zone flottante pourrait être transposée au contrôle de la croissance des monocristaux suivant le procédé CZOCHRALSKI.

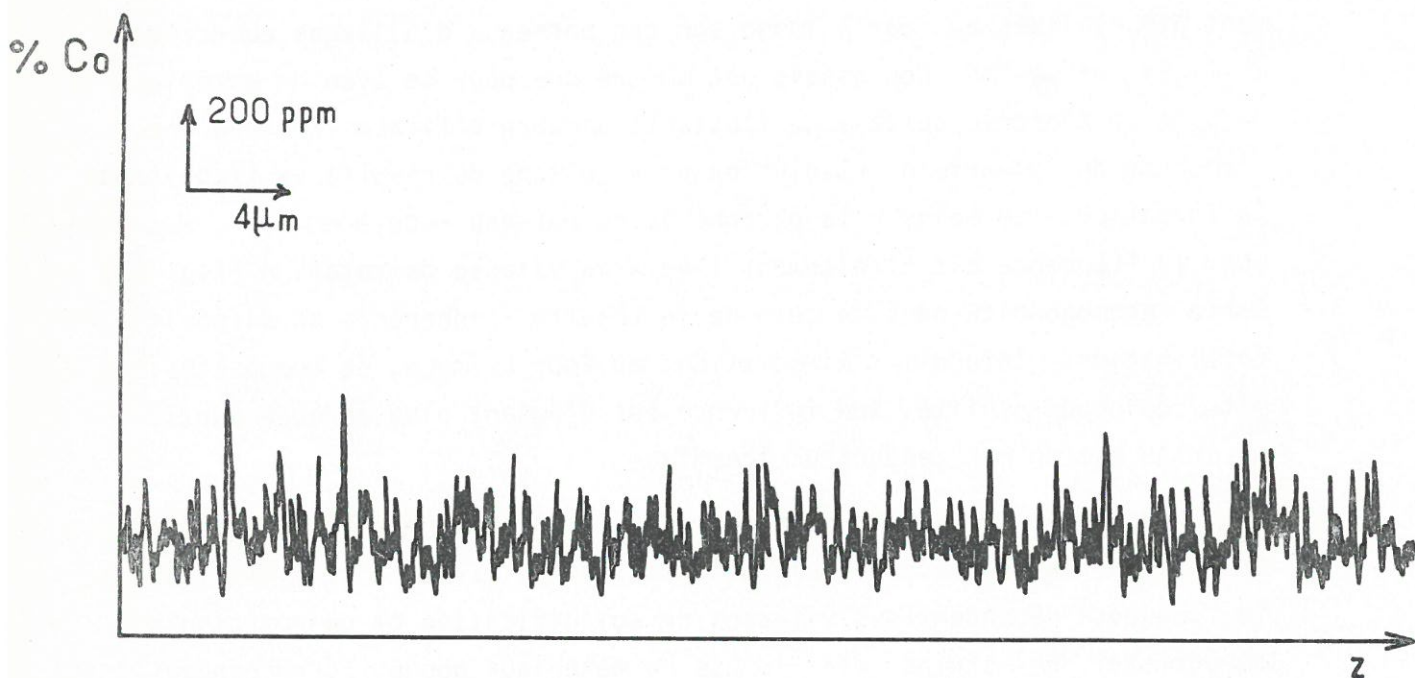
L'importance du gradient thermique au niveau du front de solidification permettait d'envisager favorablement l'élaboration de composite "in situ". Dans cette perspective, des essais de solidification dirigée ont effectivement été réalisés au four à image sur des barreaux d'alliages eutectiques Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et Co-TaC. Ces essais ont montré que pour ce type de matériaux la méthode de contrôle de la zone flottante demeure efficace. En revanche, l'absence de symétrie de révolution pour ce mode de chauffe se traduit par la formation - au moins à la périphérie du barreau - de *bandes de croissance* dont la fréquence est étroitement liée à la vitesse de rotation (fig. 18). Cette inhomogénéité dans la méthode de chauffe - inhérente au dispositif de focalisation - interdit l'élaboration, au four à image, de composites "in situ" de bonne qualité. Son influence est d'autant plus marquée que le matériau est un bon conducteur thermique.

Lors de la croissance de monocristaux, l'inhomogénéité du chauffage se traduit par la présence au sein des cristaux *de stries* dont l'amplitude et la fréquence dépendent des vitesses de solidification et de rotation du monocristal. Ces stries, dans le cas de matériaux dopés, correspondent à des *inhomogénéités de concentration*. Elles s'atténuent d'autant plus toutefois qu'on s'éloigne de la périphérie du barreau, ainsi que le montrent les analyses faites au microanalyseur par sonde électronique sur un cristal d'alumine  $\alpha$  dopée au cobalt (fig. 19). Il est intéressant de noter que ce mode de chauffage, en dépit de ses inconvénients, permet d'obtenir des cristaux dont la zone centrale, chimiquement homogène, ne comporte qu'une assez faible densité de dislocations (entre  $7.10^4$  et  $2.10^5$  disloc.cm<sup>-2</sup> selon des





(a)



(b)

Fig. 19 - Répartition longitudinale du cobalt établie à la microsonde de Castaing dans un barreau d'alumine  $\alpha$  traité en fusion de zone flottante au four à image ( $N \approx 30 \text{ tours.min}^{-1}$  ;  $V = 1 \text{ cm.h}^{-1}$ )  
 a - zone périphérique,  
 b - zone centrale.

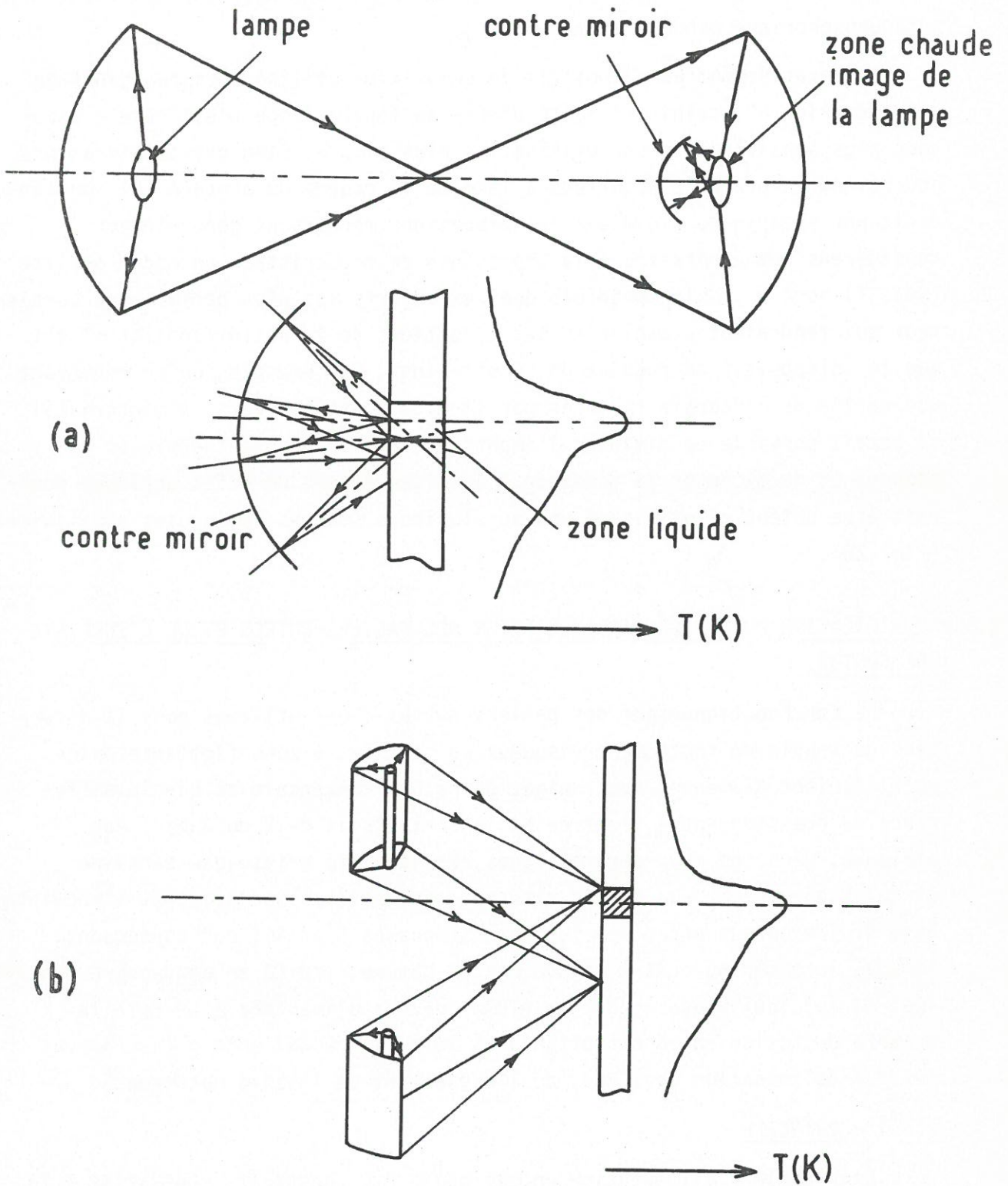


Fig. 20 - Dispositifs de modération du gradient thermique  
 a - Utilisation d'un contre-miroir hémisphérique  
 b - Sources auxiliaires avec miroirs cylindriques.



mesures faites sur des sections droites après attaque chimique à l'acide orthophosphorique pendant 2 mn à 350°C).

Comparativement au dispositif de régulation utilisé lors du chauffage par induction HF, celui qui a été adapté au four à image s'est révélé beaucoup plus sensible et d'une utilisation plus simple. Bien des améliorations pourraient encore être apportées à la mise en oeuvre du procédé. Il conviendrait par exemple de minimiser les vibrations mécaniques généralement considérées comme néfastes à la croissance de monocristaux de bonne qualité (84). Il nous a semblé toutefois que les efforts les plus profitables seraient ceux qui tendraient à améliorer les conditions de la solidification plutôt que le dispositif de régulation. C'est ainsi, par exemple, qu'en renvoyant une partie de l'énergie rayonnée par la zone flottante vers le monocristal il serait possible de diminuer l'importance des gradients thermiques qui y règnent et de diminuer la tendance à la fissuration. Un effet analogue pourrait être obtenu en utilisant une ou plusieurs sources lumineuses auxiliaires (fig. 20).

## 2.5 - PURIFICATION DU FLUIDE D'ALIMENTATION DES PALIERS-BUTEES ET DE L'ENCEINTE DE FUSION.

Le bon fonctionnement des paliers-butées à gaz utilisés pour la détection du couple de frottement visqueux au sein de la zone flottante exige qu'ils soient alimentés avec un gaz de nature convenable et que la différence de pression entre l'entrée et la sortie soit de 2 ou 3 bar. Par ailleurs, dans les deux appareillages réalisés, il existe une certaine circulation des gaz - à faible vitesse - entre le palier à gaz et l'enceinte-laboratoire où est effectuée la fusion (annexes 3 et 4). Par conséquent, lorsque le matériau doit être, de par sa nature, traité en atmosphère contrôlée, il est indispensable que le fluide gazeux alimentant *à la fois* la chambre de fusion en zone flottante et le palier à gaz soit *soigneusement purifié* (élimination de l'eau, de l'oxygène et de l'azote notamment).

### 2.5.1 - PRINCIPE.

L'ensemble d'alimentation en gaz qui a été construit, schématisé à la fig. 21, permet d'alimenter le palier-butée soit à l'aide d'un gaz non purifié - qui éventuellement peut être de l'air - lorsque le matériau n'a pas à être fondu en atmosphère contrôlée, soit au contraire à l'aide d'un mélange argon-hydrogène lorsque le matériau traité exige une atmosphère réductrice.

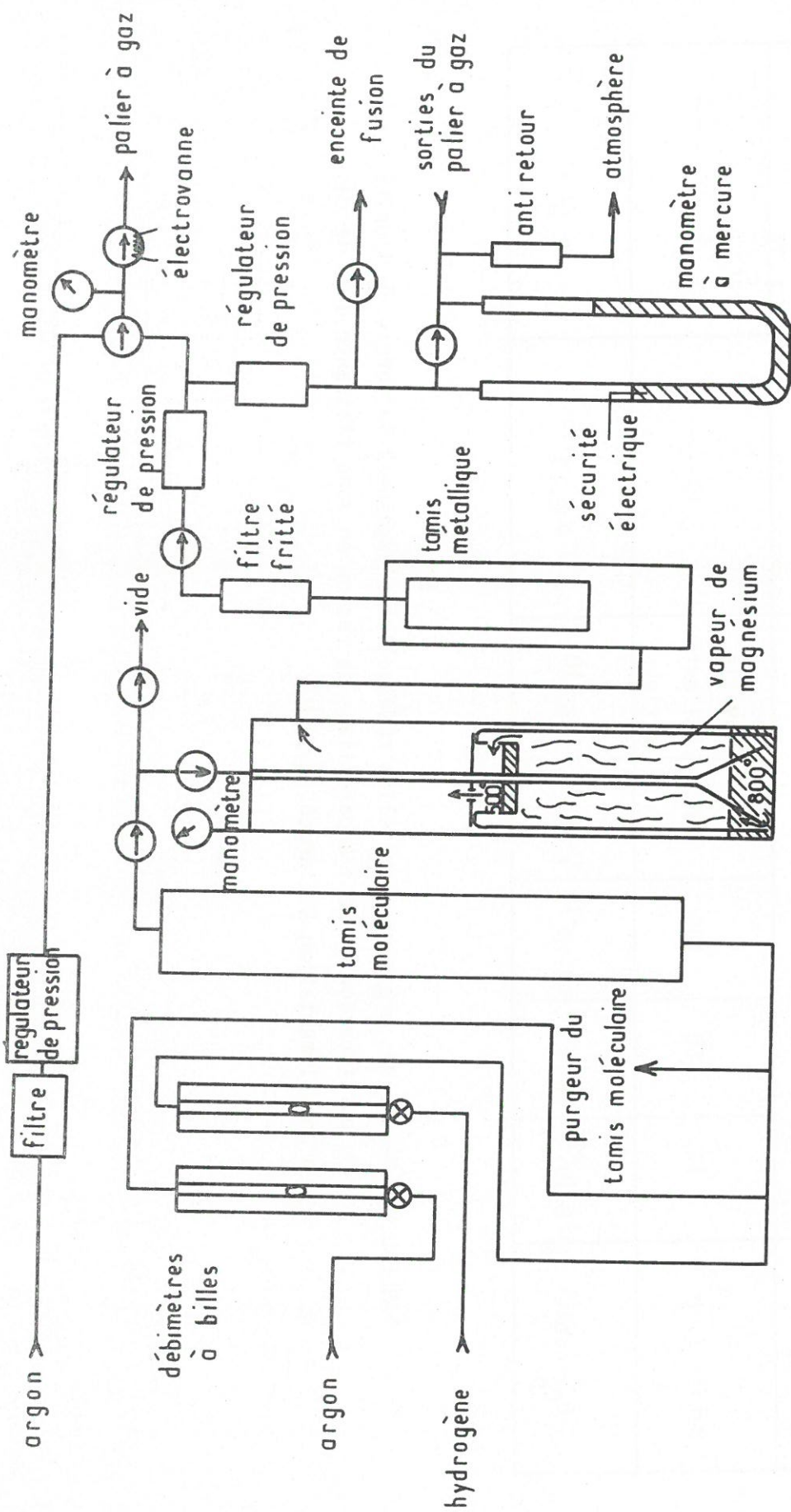


Fig. 21 - Unité de purification du fluide gazeux alimentant le palier à gaz et l'enceinte de fusion en zone flottante.

	Unité de purification seule					Unité de purification alimentant :	
	10	50	180	240	ouverte à l'extérieur	le palier à gaz et l'enceinte de fusion	l'enceinte de fusion seule
Débits ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ )						$\approx 40$	$\approx 20$
$P_{O_2}$ (atm)	$8 \cdot 10^{-16}$	$8 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$10^{-10}$	$\approx 2 \cdot 10^{-15}$	$\approx 10^{-15}$

TABLEAU V - Mesure des pressions partielles résiduelles d'oxygène à la sortie de l'unité de purification ou de l'appareillage de fusion en zone flottante dans le cas d'une alimentation à l'argon (type U).

Dans le second cas, le mélange gazeux constitué principalement d'argon (additionné d'une petite quantité d'hydrogène), sous une pression de 3 bar et avec un débit au plus égal à  $200 \text{ l.h}^{-1}$ , est d'abord purifié à l'aide d'un tamis moléculaire au niveau duquel il abandonne la majeure partie de l'eau qu'il contient. Il est ensuite envoyé dans un four à vapeur de magnésium (pression de vapeur saturante à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  : 130 Pa), où les dernières traces d'oxygène et d'azote se trouvent fixées sous forme d'oxyde et de nitrure, puis filtrées et dirigées sous pression contrôlée vers le palier-butée à gaz et l'enceinte de fusion.

### 2.5.2 - PERFORMANCES.

Les performances de l'unité de purification ont été estimées, dans le cas où le gaz d'alimentation était constitué d'argon seul (type U), à l'aide de mesures de pressions partielles résiduelles d'oxygène effectuées successivement à la sortie de l'unité de purification elle-même, du palier à gaz et de l'enceinte de fusion (chauffage par induction HF). Les pressions partielles d'oxygène, déterminées à l'aide d'une pile à oxygène utilisant une zircone stabilisée comme électrolyte solide et l'air comme référence, ont été mesurées pour diverses valeurs du débit gazeux. Les résultats de ces mesures sont donnés au tableau V et représentés à la fig. 22.

Il apparaît qu'aux faibles débits, soit  $q < 150 \text{ l.h}^{-1}$ , la pression partielle de l'oxygène résiduel est de l'ordre de  $8.10^{-6}$  atm environ. Cette valeur, relativement importante (compte tenu des teneurs limites qu'il serait possible d'atteindre grâce au recours à la vapeur de magnésium) pourrait s'expliquer par le dégazage des canalisations métalliques et des parois internes du palier-butée et de la chambre de fusion.

Dans la mesure où, de par son principe, le palier-butée exige l'emploi de débits élevés, il est donc préférable de l'alimenter directement en gaz inerte non purifié et de réserver l'utilisation du gaz purifié au *seul balayage de la chambre de fusion* (ce dernier n'exigeant que de faibles débits). Pour éviter une diffusion du gaz non purifié, du palier vers la chambre de fusion, cette dernière doit impérativement être maintenue en légère surpression. Cette disposition améliore de manière significative le bon fonctionnement et l'efficacité de l'unité de purification.



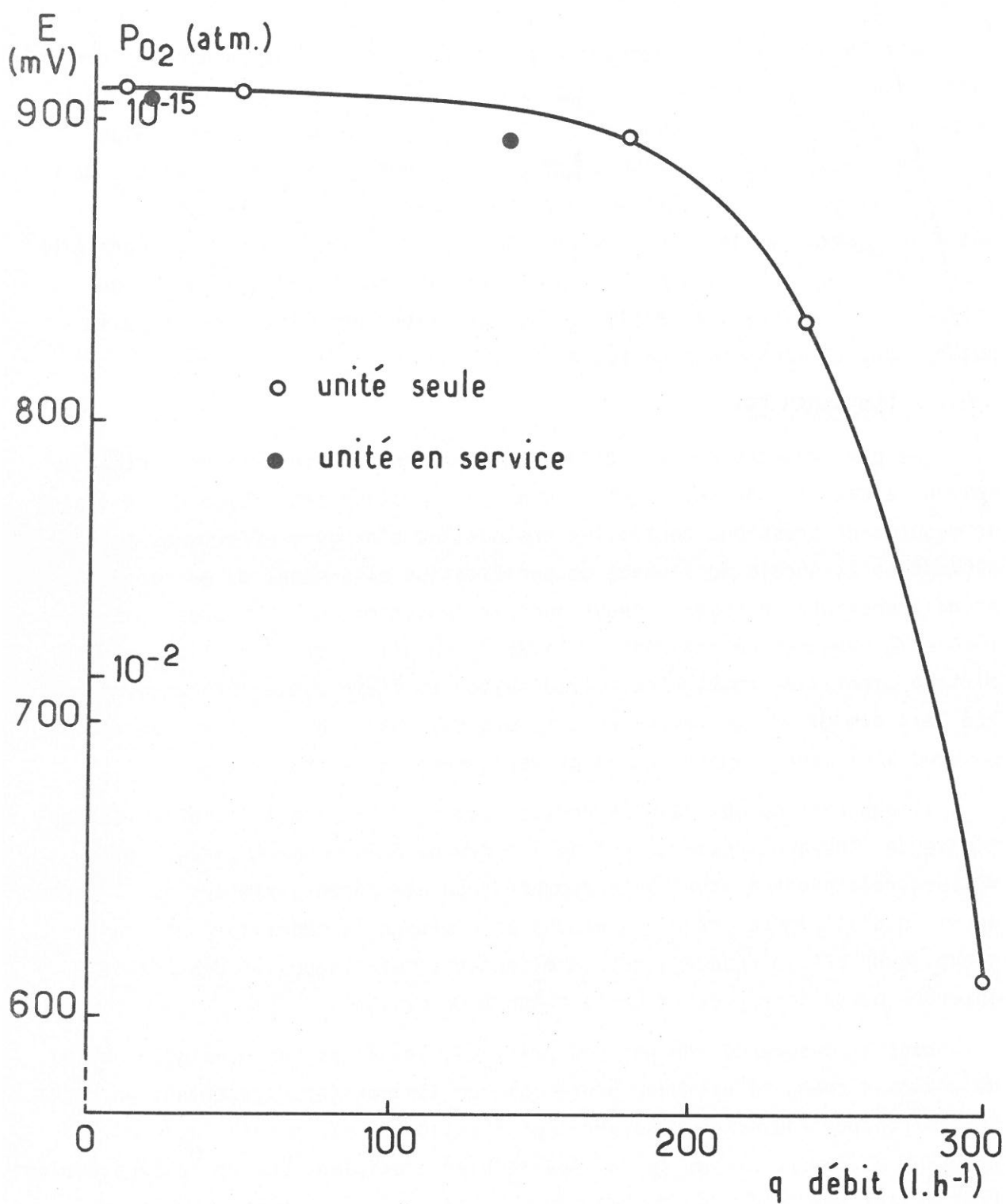


Fig. 22 - Variation de la teneur en oxygène résiduelle du gaz d'alimentation (argon de type U), après purification, en fonction du débit.

## 2.6 - CONCLUSIONS.

La nécessité d'obtenir une grande stabilité thermique lors d'opérations de fusion en zone flottante nous a incité à rechercher une méthode efficace de contrôle de l'équilibre de la zone fondue. Il est apparu que les procédés de régulation déjà utilisés en cristallogénèse - pour le tirage de monocristaux suivant le procédé CZOCHRALSKI par exemple - ne pouvaient être retenus soit parce qu'ils étaient peu satisfaisants, complexes ou coûteux soit parce que leur transposition au cas de la fusion en zone flottante semblait difficile.

Cette remarque nous a conduit à développer une nouvelle méthode de contrôle de l'équilibre de la zone flottante. Cette méthode, très simple dans son principe, repose sur la détection des variations de hauteur de la zone liquide par l'intermédiaire de celles du couple de frottement visqueux qui se manifeste au sein du liquide en écoulement laminaire, lors de la rotation relative des deux parties solides du barreau.

Ce procédé de contrôle de la fusion en zone flottante peut être mis en oeuvre suivant diverses technologies et il est, de par son principe, indépendant théoriquement du mode de chauffage utilisé. Pour certaines applications nécessitant une zone fondue de hauteur réduite et une interface de solidification plane, sa mise en oeuvre à l'aide d'un dispositif de chauffage interne (induction HF, par exemple), est préférable à celle faisant appel à des dispositifs de chauffage externes (four à image par exemple).

Enfin, cette méthode de régulation pourrait être transposée à la croissance des monocristaux selon le procédé CZOCHRALSKI, dans la mesure où il existe une très forte dépendance entre le couple de frottement visqueux et le diamètre du monocristal au niveau du front de solidification. La mise en oeuvre de notre méthode de régulation pourrait être plus simple que celle des procédés actuellement utilisés.



## CHAPITRE III

### APPLICATION DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE CONTROLÉE A LA CROISSANCE DE MONOCRISTAUX

La méthode de contrôle de la fusion en zone flottante à partir du couple de frottement visqueux a été appliquée, dans un premier temps, à l'élaboration de monocristaux de matériaux conducteurs métalliques (le titane) au four à induction HF et de matériaux semi-conducteurs (la magnétite) au four à image. Ces études expérimentales, sur des matériaux classiques mais difficiles à obtenir sous la forme de monocristaux de grande taille, ont été effectuées en vue d'illustrer les possibilités de la fusion en zone flottante contrôlée, dans le domaine de la *crystallogénèse* et de compléter l'analyse qui en a été faite dans les chapitres précédents.

#### 3.1 - ELABORATION DE MONOCRISTAUX DE TITANE.

Des monocristaux de titane ont été élaborés au four à induction HF par fusion en zone flottante contrôlée. Le choix du titane a été dicté par divers types de considérations, en vue notamment de tester et d'améliorer l'appareillage décrit au chapitre II :

- le titane est un métal qui fond à *température relativement élevée* (1670 °C),
- le titane est un métal *très réactif* dont la *crystallogénèse* ne peut être réalisée que dans une atmosphère parfaitement contrôlée (affinité pour l'oxygène, l'azote, le carbone),
- le titane constitue *la matrice* de divers composites "in situ",
- le titane est enfin *l'un des métaux les moins conducteurs*. Cette propriété laissait espérer que sa fusion à l'aide des courants de haute fréquence



(400 k Hz) conduirait à des interfaces de solidification proche de la planéité (les courants de Foucault pénétrant d'autant plus profondément dans le matériau que celui-ci est moins bon conducteur électrique).

Par ailleurs, l'analyse des barreaux de titane élaborés par fusion en zone flottante contrôlée permettait d'envisager une étude du *mécanisme* de croissance (le titane présente une transformation allotropique à caractère martensitique).

Enfin les fusions effectuées en atmosphère contrôlée devaient permettre de déterminer les *coefficients de partage* de certaines impuretés dans le titane (le fer notamment, qui est la principale impureté métallique).

### 3.1.1 - CONDITIONS OPERATOIRES.

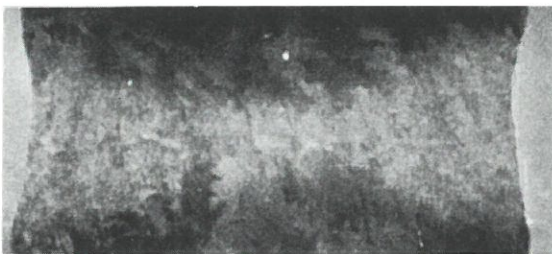
L'élaboration de barreaux de titane contenant des monocristaux de grande taille (plusieurs cm) a été réalisée à l'aide de l'appareillage schématisé à la fig. 11. La présence du palier à gaz sur la broche porte-échantillon supérieure (3), dont le fonctionnement nécessite un flux gazeux important, implique que la pression dans l'enceinte de fusion ne peut guère être inférieure à quelques Pa (puisque palier à gaz et enceinte de fusion sont en communication). Cette caractéristique *interdit par conséquent les traitements de fusion sous vide*. Toutefois l'utilisation d'une atmosphère gazeuse de composition contrôlée est souvent nécessaire pour la croissance de monocristaux volatils ou peu stables thermiquement. Il en serait de même s'il s'agissait d'élaborer en zone flottante un composite "in situ" dont la matrice comporterait des éléments volatils (l'alliage Ti-13V-11Cr-3Al par exemple). De plus, s'il est difficile de purifier une atmosphère gazeuse, il n'est pas plus facile d'obtenir de très bons vides dans des appareillages métalliques complexes où les dégazages sont très longs.

Pour l'ensemble de ces raisons, le titane a été fondu dans *une atmosphère d'argon purifié* ne contenant pas d'hydrogène (pression de  $1,1 \cdot 10^5$  Pa), opération qui devait constituer un excellent test pour l'efficacité de l'unité de purification représentée à la fig. 21, compte tenu de l'affinité du titane pour de nombreuses impuretés.

Dans la mesure où l'un des objectifs essentiels de cette étude était *la caractérisation de l'appareillage* plutôt que l'élaboration de monocristaux de très haute pureté, il n'a pas été fait appel à des produits de départ de très grande qualité (le titane Van Arkel par exemple) mais à des matériaux de qualité courante dont les impuretés, loin d'être néfastes, ont permis de

Impuretés	Fe	O	N	C	Si	Mn	H	Mg
ppm (pds)	1500	800	250	200	200	< 150	< 100	< 10

TABLEAU VI - Principales impuretés contenues dans le titane de type T 40.



a └ 2mm ┘

b

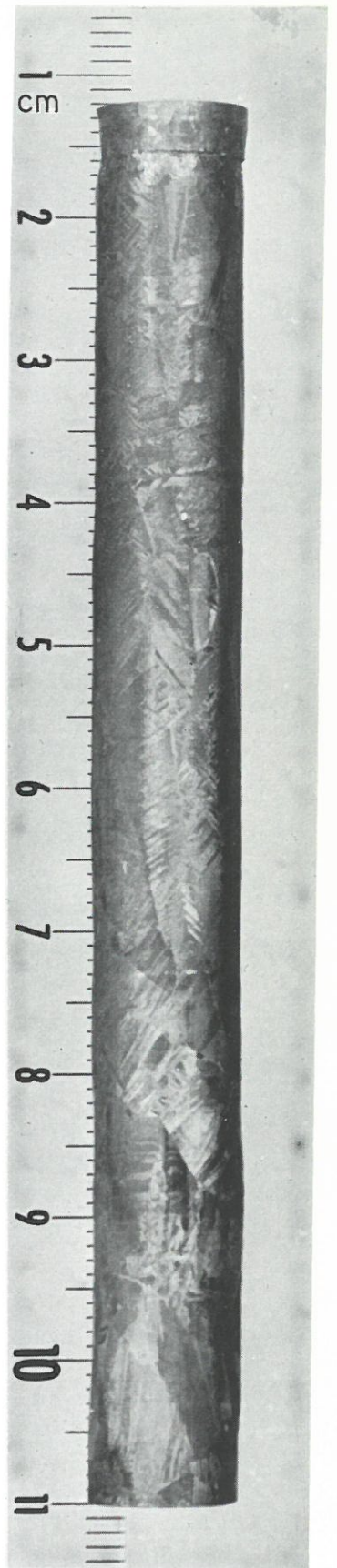


Fig. 23 - Barreau de titane traité en fusion de zone flottante contrôlée.  
a - Macrographie de la forme des fronts de liquéfaction et de solidification obtenue par trempe en fin de solidification.  
b - Barreau traité sur une longueur de 9 cm avec une vitesse de solidification de  $10 \text{ cm.h}^{-1}$ .



mettre en évidence certaines caractéristiques de l'opération de solidification. Le titane utilisé comme produit de départ, sous la forme de barreaux de 10 mm de diamètre, était un produit de type T 40 ; le tableau VI en précise les principales impuretés.

La fusion en zone flottante a été effectuée de bas en haut dans les conditions suivantes :

- hauteur de la zone liquide : 2 à 5 mm,
- vitesse de translation de la zone liquide : 1 à 50  $\text{cm.h}^{-1}$ ,
- vitesse de rotation du barreau inférieur : 0 à 2  $\text{tours.mn}^{-1}$ ,
- vitesse de rotation du barreau supérieur : 50 à 720  $\text{tours.mn}^{-1}$  (pour des vitesses de rotation inférieures à 50  $\text{tours.mn}^{-1}$  le fonctionnement de la régulation utilisée devient aléatoire).

### 3.1.2 - INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES.

La forme des interfaces liquide-gaz a été observée, de manière systématique, pendant les opérations de fusion, alors que celle des interfaces de liquéfaction et surtout de solidification a été mise en évidence, par macrographie, à partir de coupes longitudinales effectuées sur les barreaux obtenus après solidification. A titre d'illustration, la fig. 23a donne la forme des interfaces liquide-solide pour un barreau de titane traité en zone flottante.

#### 3.1.2.1 - Influence de la hauteur et du volume de la zone fondue.

L'influence de la hauteur et du volume de la zone fondue sur la forme des interfaces liquide-gaz et liquide-solide est schématisée au tableau VII, pour des vitesses de rotation de 300  $\text{tours.mn}^{-1}$  (barreau supérieur) et de 1,5  $\text{tour.mn}^{-1}$  (barreau inférieur), la vitesse de translation de la zone étant de 5  $\text{cm.h}^{-1}$ .

Une hauteur de zone fondue relativement réduite ( $e = 3 \text{ mm}$ ) permet d'obtenir un front de solidification pratiquement plan et des barreaux de section très régulière (fig. 23b).

#### 3.1.2.2 - Influence de la vitesse de translation.

L'influence de la vitesse de translation de la zone fondue sur la forme des interfaces gaz-liquide et liquide-solide est schématisée au tableau VIII. Il apparaît qu'une vitesse de translation relativement élevée (de 5 à 50  $\text{cm.h}^{-1}$ ) favorise l'obtention d'un front de solidification sensiblement plan.

#### 3.1.2.3 - Influence de la vitesse de rotation.

Aucune influence bien précise de la vitesse de rotation relative des deux barreaux, l'un par rapport à l'autre, sur la forme des interfaces n'a



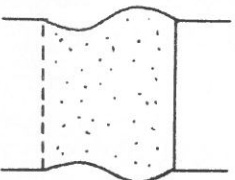
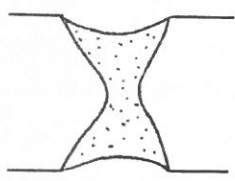
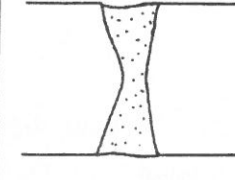
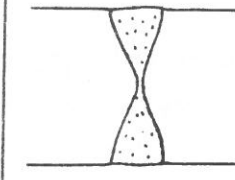
Schématisation des interfaces				
Hauteur au centre	-	4 mm	2,8 mm	1 mm
Hauteur à l'extérieur	8 mm	8 mm	3,2 mm	2,5 mm
Efficacité de la régulation	nette	très instable "pompage"	bonne	oscillation autour de l'équilibre "léger pompage"
Etat de surface du barreau	- grandes variations de diamètre - stries espacées	stries fréquentes (période spatiale 1 mm)	- stries de très faible amplitude	stries fréquentes de faible amplitude
Observations	- front inférieur plan - instabilités croissantes dues aux variations de couplage	- fronts de liquéfaction et de solidification bombés - fréquentes refusions et noyautage au centre	- fronts à peu près plans - bonne géométrie du barreau	- fronts convexes - bonne géométrie du barreau

TABLEAU VII - Influence de la hauteur de la zone fondue sur la forme des interfaces liquide-gaz et liquide-solide. (vitesses de rotation : 300 tours.mn<sup>-1</sup> pour le barreau supérieur; 1,5 tours.mn<sup>-1</sup> pour le barreau inférieur).

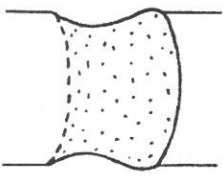
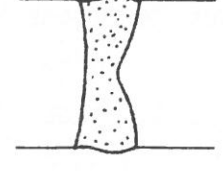
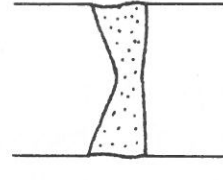
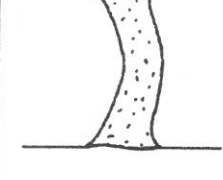
Schématisation des interfaces				
Hauteur à l'extérieur	8 mm	3 mm	3 mm	3 mm
Vitesse de translation	0 cm.h <sup>-1</sup>	0 cm.h <sup>-1</sup>	5 cm.h <sup>-1</sup>	50 cm.h <sup>-1</sup>
Forme du front de solidification	faible concavité	convexe	plan	concave
Etat de surface du barreau	-	-	stries de très faible amplitude	très bon état de surface
Observations	vibration de la zone liquide	bonne efficacité de la régulation	bonne efficacité de la régulation	temps de réponse de la régulation faible / à la vitesse de déplacement de la zone fondue

TABLEAU VIII - Influence de la vitesse de translation de la zone fondue sur la forme des interfaces liquide-gaz et liquide-solide.

(vitesses de rotation : 300 tours.mn<sup>-1</sup> pour le barreau supérieur ; 1,5 tours.mn<sup>-1</sup> pour le barreau inférieur).

pu être décelée lorsque la hauteur de la zone flottante  $e$  est faible, si ce n'est que des zones fondues de hauteur limitée s'obtiennent plus aisément et se stabilisent pour des vitesses de rotation rapide ( $N > 300 \text{ tours.mn}^{-1}$ ) plutôt que pour des vitesses lentes ( $N < 100 \text{ tours.mn}^{-1}$ ).

En revanche, pour des zones flottantes de hauteur assez importante ( $e > 5 \text{ mm}$ ), *des vibrations* ont été observées pour  $120 < N < 450 \text{ tours.mn}^{-1}$ . Ces oscillations dans le profil de la zone fondue sont de fréquence d'autant plus grande et d'amplitude d'autant plus faible que la vitesse de rotation est plus élevée.

D'une manière générale, il semblerait qu'une rotation rapide du barreau supérieur *facilite la stabilisation de la régulation*, en intégrant les perturbations de courte durée (qui sont la source de petites oscillations de la régulation lorsqu'une faible vitesse de rotation est utilisée).

### 3.1.3 - DETERMINATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DU FER DANS LE TITANE, ESTIMATION DES ECOULEMENTS DANS LA ZONE FONDUE.

Bien que le fer soit cent fois plus volatil environ que le titane à  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ , il est difficile néanmoins d'extraire quantitativement cette impureté du titane lors d'une fusion sous vide poussé. Dans la mesure où on ne peut toutefois nier qu'il existe une certaine volatilisation du fer dans de telles conditions, la détermination de *son coefficient de partage  $k$*  dans le titane à **partir de fusions sous vide** en zone flottante (EBZM par exemple) est pour le moins douteuse.

Mais le procédé de contrôle que nous avons développé impliquant la présence d'une atmosphère gazeuse - qui limite la vitesse de volatilisation du fer - il nous a semblé intéressant de déterminer expérimentalement le coefficient de partage du fer dans le titane et de comparer les valeurs obtenues à celle qui peut être calculée à partir du diagramme d'équilibre titane-fer au voisinage du titane pur ( $k \sim 0,40$ ).

La méthode utilisée pour la détermination du coefficient de partage du fer dans le titane donne également des indications précieuses sur la nature des écoulements au sein de la zone dans la mesure où elle permet d'estimer *l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle* en contact au sein du liquide avec l'interface de solidification.

#### 3.1.3.1 - Méthode de détermination du coefficient de partage $k$ .

Le calcul du coefficient de partage du fer dans le titane a été effectué à l'aide de la relation |7| de BURTON, PRIM et SLICHTER (BPS) donnée au chapitre I, et qui peut être mise sous la forme :

$$\ln \left( \frac{1}{k_e} - 1 \right) = \ln \left( \frac{1}{k} - 1 \right) - v \cdot \frac{\delta_M}{D} \quad |18|$$

où  $k_e$  et  $k$  sont respectivement les coefficients de partage effectif et à l'équilibre ,

$v$  la vitesse de déplacement du front de solidification ,

$\delta_M$  l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle ,

$D$  le coefficient d'interdiffusion du soluté (le fer) dans le liquide (le titane).

Cette relation est applicable à la fusion de zone contrôlée du titane moyennant les hypothèses suivantes :

- le fer est réparti de manière homogène dans les barreaux de titane de départ,
- la volatilisation du fer dans l'atmosphère d'argon de la chambre de fusion est négligeable pour une pression de  $1,1 \cdot 10^5$  Pa et une zone de hauteur réduite ( $e \approx 3$  mm),
- les éventuelles variations du gradient de température au voisinage de l'interface de solidification influent peu sur la redistribution des solutés,
- la zone liquide est considérée comme homogène en dehors de la couche limite d'épaisseur  $\delta_M$  qui est petite par rapport à la hauteur  $e$  de la zone fondue,
- dans la mesure où des écoulements stationnaires peuvent contribuer au transfert des solutés au voisinage du front de solidification,  $\delta_M$  est une couche limite *fictive* équivalente à une couche de liquide où les transferts de masse ne s'effectueraient que par diffusion,
- la vitesse de translation de la zone fondue influe peu sur la valeur de  $\delta_M$ ,
- la diffusion à l'état solide est négligeable.

Dans ces conditions le coefficient de partage effectif  $k_e$  peut être déterminé à l'aide des relations simples :

$$k_e = \frac{C_S}{C_L} \quad \text{avec} : \quad C_L = C_0 + \frac{A}{e} \quad |19|$$

C'est ce qu'illustre la fig. 24 représentant la répartition d'un soluté, caractérisé par un coefficient de partage inférieur à l'unité, le long d'un barreau traité en fusion de zone avec :

- $C_S$  concentration en soluté du barreau solide pour la section considérée,
- $C_L$  concentration en soluté de la zone liquide considérée comme homogène (au delà de la couche limite de transfert massique),



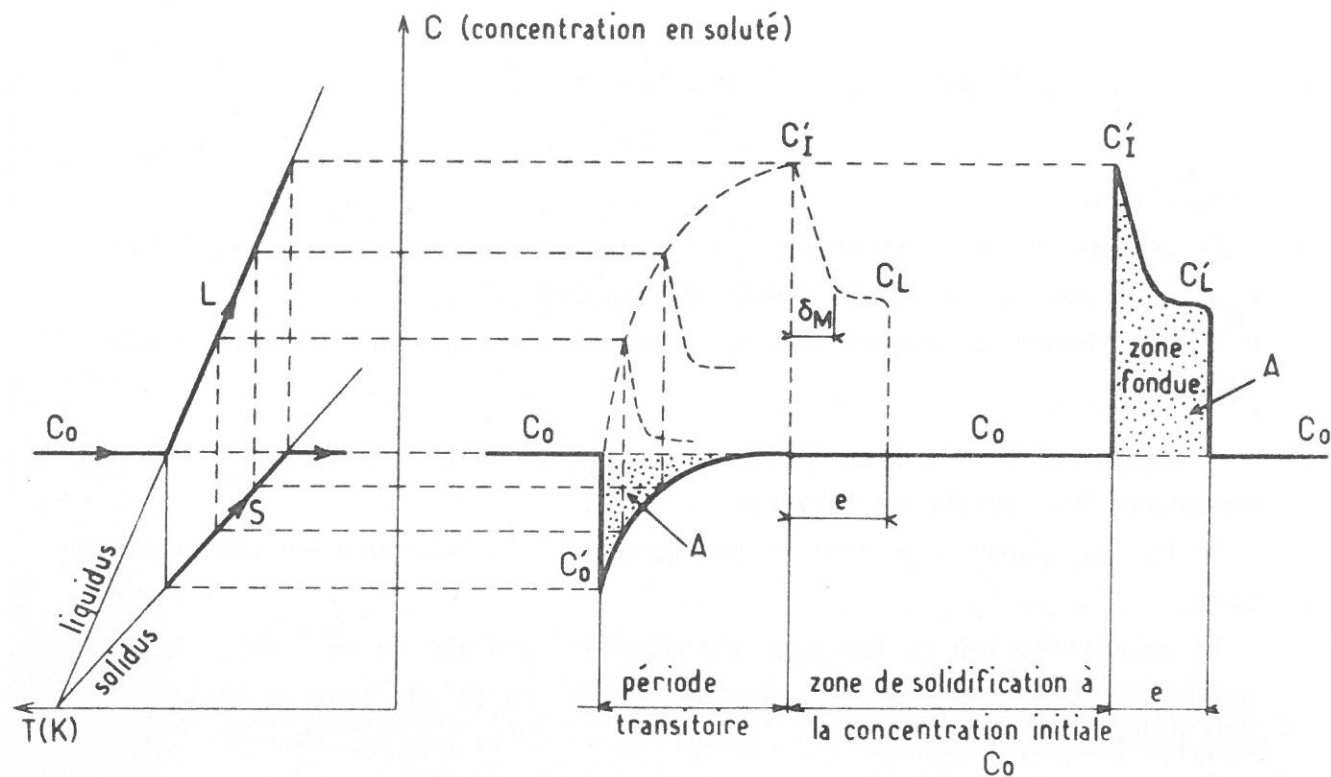


Fig. 24 - Répartition théorique du soluté le long d'un barreau en cours de traitement par fusion de zone. La période transitoire correspond à la formation de la couche limite d'épaisseur  $\delta_M$  et à la charge en soluté de la zone liquide.

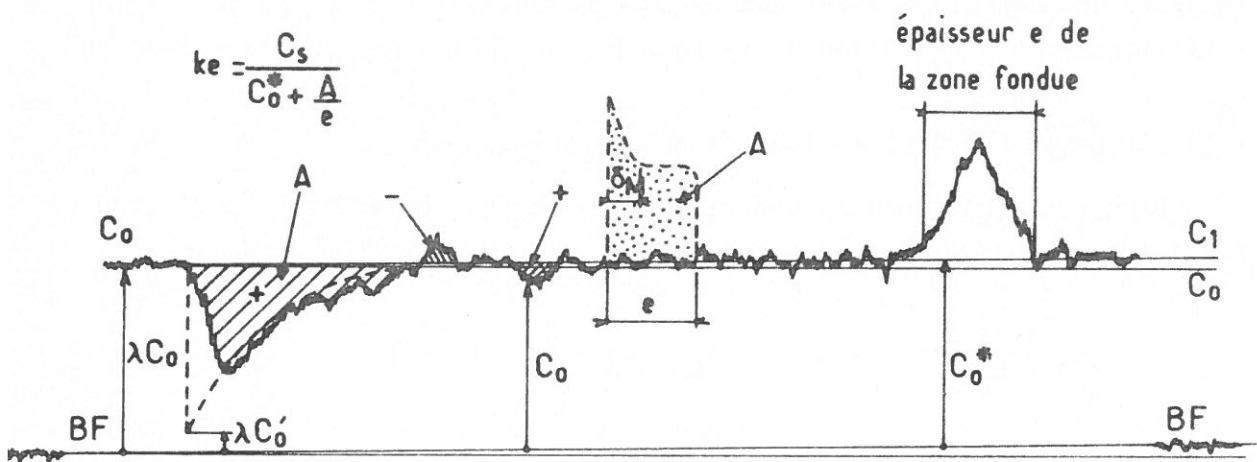


Fig. 25 - Répartition du soluté le long du barreau traité en zone flottante, obtenue à la microsonde de Castaing.

Concentrations en fer du barreau de titane :

$C_0$  dans la partie inférieure non traitée

$C_1$  dans la partie supérieure non traitée

$C_s$  le long de la partie traitée.

- $C_0$  concentration initiale en soluté du barreau,
- $A$  masse de soluté par unité de section du barreau contenu dans la zone liquide,
- $e$  hauteur de la zone liquide.

Pour une opération de fusion de zone effectuée dans des conditions bien définies, les fig. 24 et 25 pourraient a priori permettre la détermination de  $k_e$ , et même directement de  $k$ , à l'aide des deux relations :

$$k_e = \frac{C_0}{C'_L} \quad \text{et} \quad k = \frac{C'_0}{C_0} \quad |20|$$

En réalité la détermination expérimentale précise des concentrations permettant le tracé d'un diagramme du type de celui qui est représenté à la fig. 25 est très délicate et pour ainsi dire impossible dans le cas de très faibles teneurs en soluté.

Nous avons pu, moyennant quelques adaptations, approcher le diagramme théorique de la fig. 24 (sans pouvoir toutefois mesurer directement  $C'_L$  et  $C'_0$ ) à l'aide d'analyses effectuées à la microsonde de Castaing, ainsi que l'illustre la fig. 25. Les mesures de concentration n'ont pu être obtenues avec une précision supérieure à 10 % (compte tenu de la faible teneur en fer du titane traité). La détermination de  $k_e$  à l'aide du rapport  $C_S / (C_0^* + A/e)$  permet toutefois de réduire certaines incertitudes de la microanalyse et d'obtenir une précision de l'ordre de 8 % sur les valeurs de  $k_e$ . Ces dernières, déterminées au centre ( $k_{e_{int}}$ ) et à la périphérie ( $k_{e_{ext}}$ ) du front de solidification, sont données au tableau IX pour diverses valeurs de la vitesse de translation de la zone flottante et de la vitesse de rotation du barreau supérieur.

Les fig. 26a à 26f, qui donnent les variations de  $\log \left( \frac{1}{k_e} - 1 \right)$  en fonction de la vitesse de translation de la zone fondue  $V$ , pour diverses valeurs de la vitesse de rotation  $N$  du barreau supérieur, montrent dans tous les cas que la relation de BURTON, PRIM et SLICHTER est vérifiée à la précision des mesures près. Un graphe analogue, établi à partir des valeurs moyennes de  $k_e$ , permet d'évaluer le coefficient de partage du fer dans le titane :  $k = 0,34 \pm 0,02$  (fig. 27). Il ne diffère pas très sensiblement de celui qui peut être obtenu à l'aide du diagramme d'équilibre titane-fer ( $k \approx 0,40$ ) compte tenu de nos approximations.

V (cm.h <sup>-1</sup> )	N (tours.mn <sup>-1</sup> )	30	120	300	450	600	720
1,25	i	0,36	0,35	0,34	0,34	0,33	0,335
	e	0,39	0,35	0,335	0,34	0,345	0,345
2,50	i	0,36	0,36	0,355	0,39	0,31	0,335
	e	0,435	0,395	0,345	0,34	0,355	0,31
5	i	0,43	0,405	0,40	0,40	0,415	0,40
	e	0,43	0,40	0,37	0,375	0,355	0,365
10	i	0,475	0,54	0,525	0,51	0,49	0,455
	e	0,50	0,50	0,49	0,45	0,425	0,37
50	i	0,965	0,975	0,945	0,92	0,945	0,915
	e	0,74	0,885	0,925	0,89	0,83	0,625

TABLEAU IX - Coefficients de partage effectifs du fer  $k_e$  entre le titane liquide et le titane solide en fonction des vitesses de translation de la zone fondue (V) et de rotation du barreau supérieur (N). Les coefficients ont été déterminés au centre de la zone liquide (i) et à la périphérie (e).

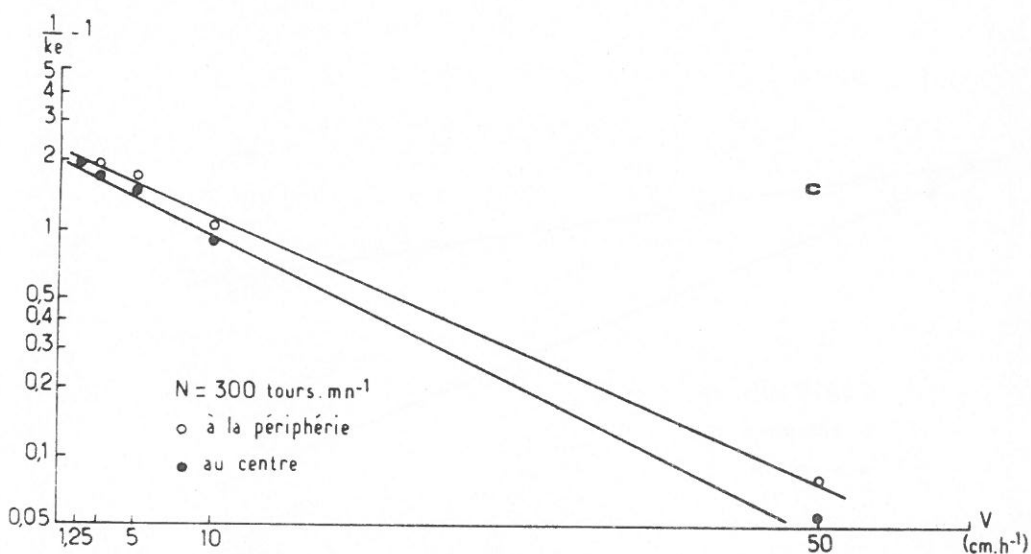
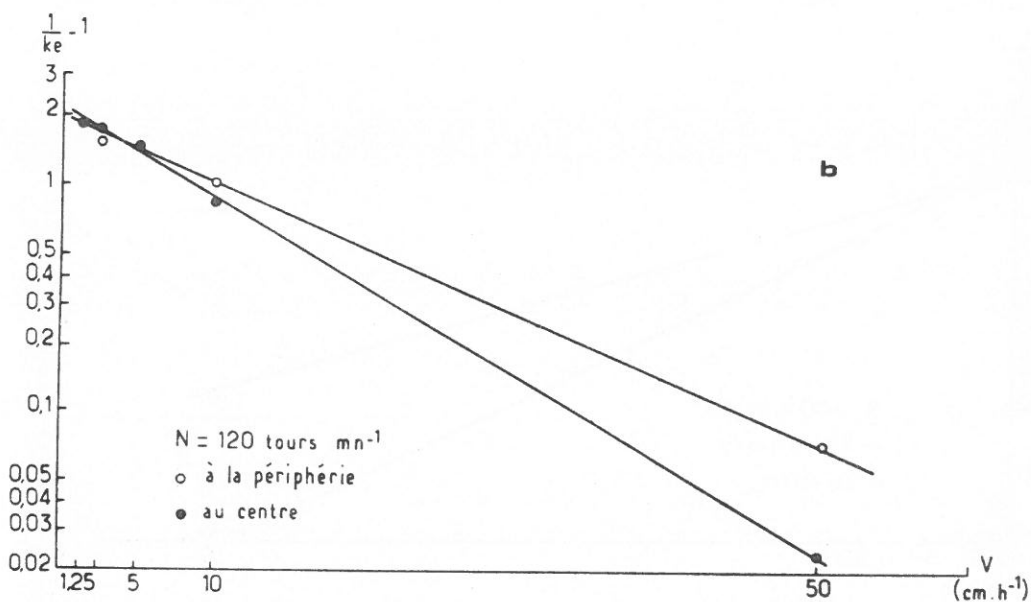
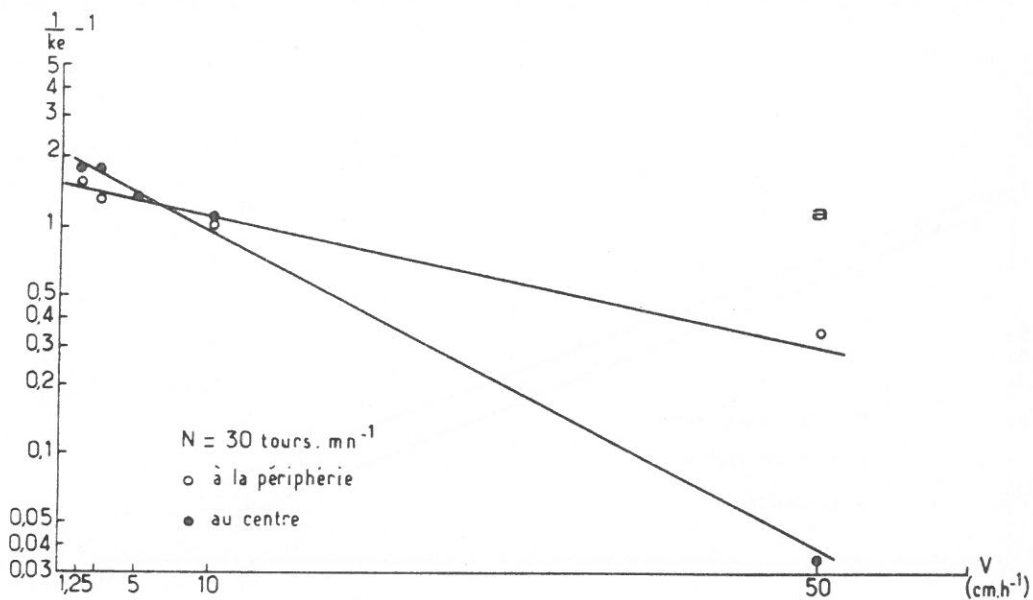


Fig. 26a-b-c- Représentation graphique de  $\log\left(\frac{1}{k_e} - 1\right)$  en fonction de la vitesse de solidification  $V$  pour le fer dans des barreaux de titane traités par fusion en zone flottante.



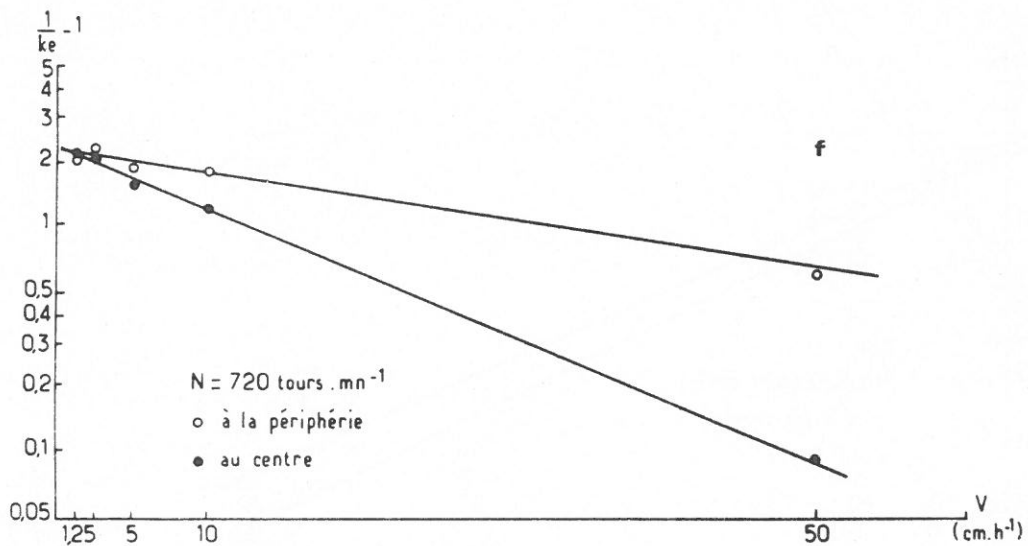
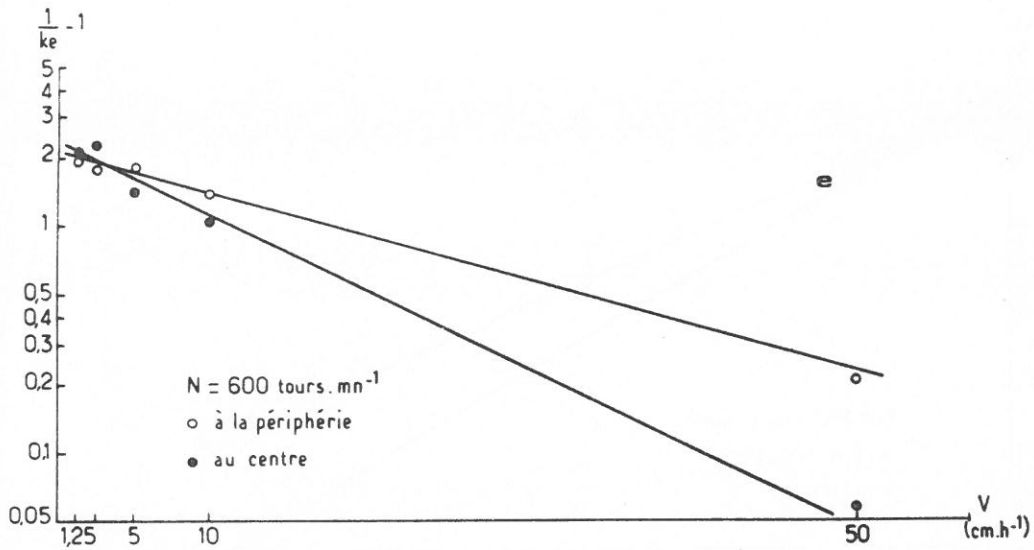
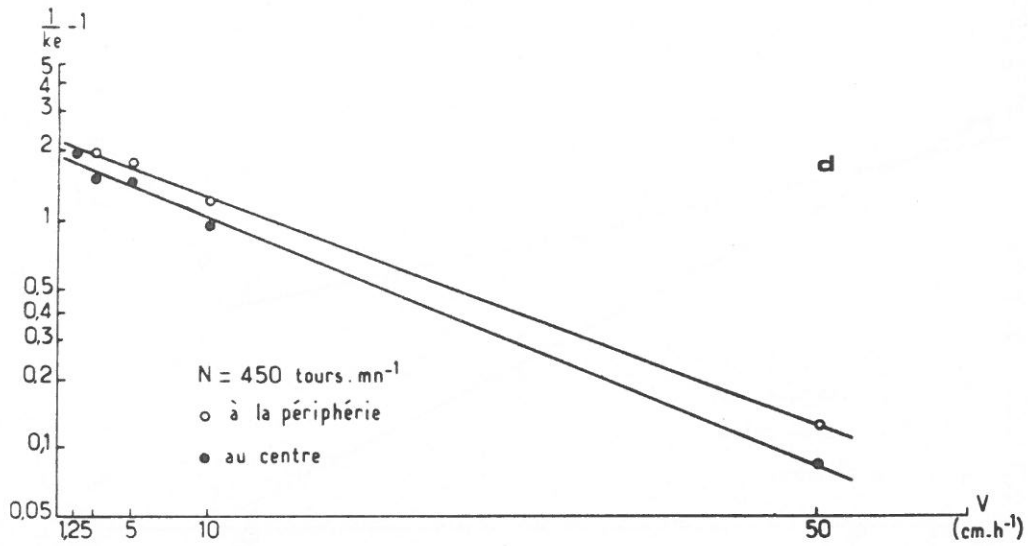


Fig. 26d-e-f- Représentation graphique de  $\log \left( \frac{1}{k_e} - 1 \right)$  en fonction de la vitesse de solidification  $V$  pour le fer dans des barreaux de titane traités par fusion en zone flottante

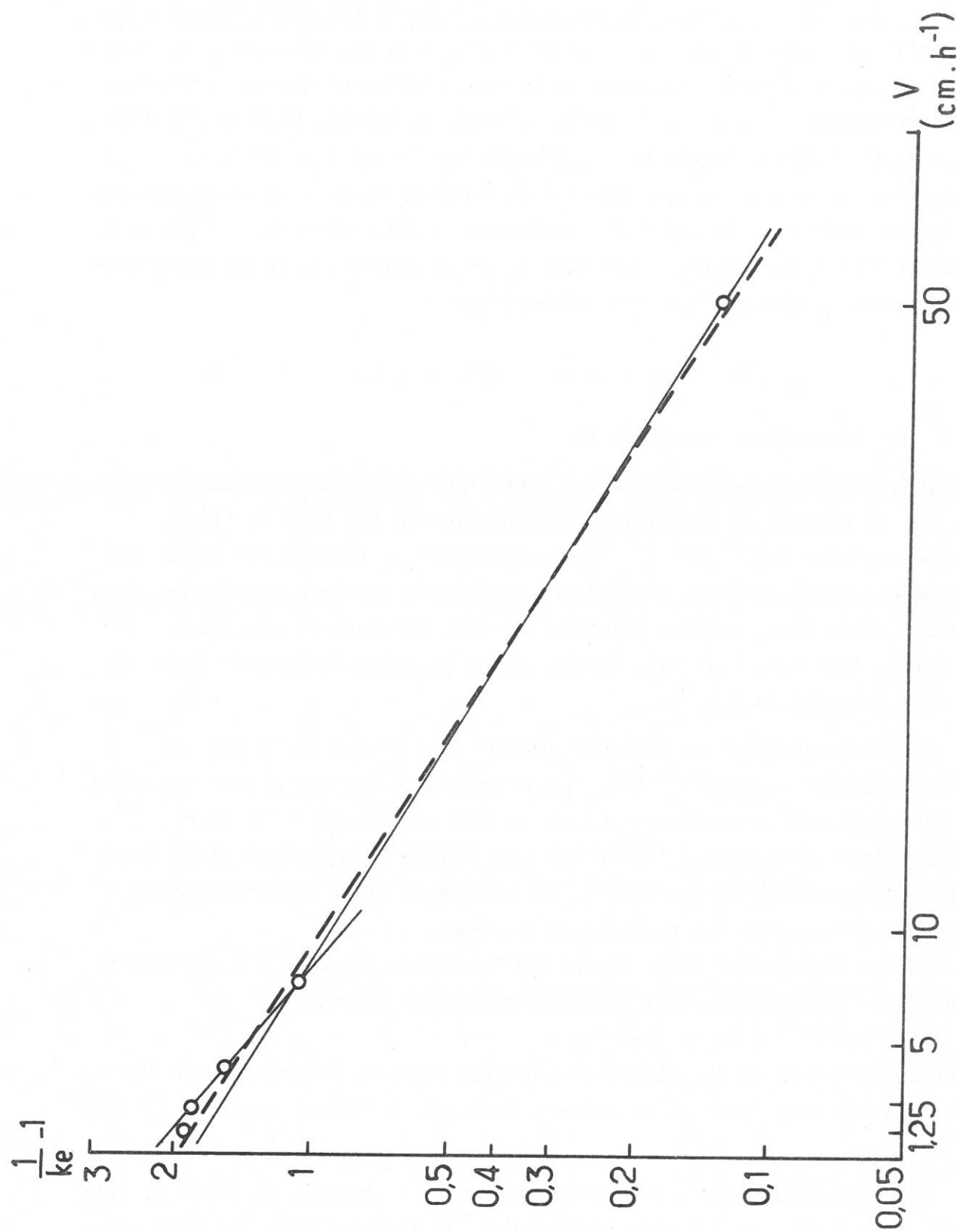


Fig. 27 - Représentation graphique des valeurs moyennes de  $\log\left[\frac{1}{k_e} - 1\right]$  en fonction de la vitesse de solidification pour le fer dans les barreaux de titane.

### 3.1.3.2 - Épaisseur de la couche limite de transfert massique $\delta_M$ .

Bien qu'il ne s'agisse pas ici - comme cela a déjà été souligné - de couche limite où les transferts massiques ne se font réellement que par diffusion, la détermination de  $\delta_M$  à l'aide de la relation de BURTON, PRIM et SLICHTER, peut néanmoins donner certaines indications sur l'évolution de la *nature des écoulements au sein de la zone liquide* en fonction de la vitesse de rotation du barreau supérieur. En effet il existe une relation approchée simple entre la couche limite de transfert massique  $\delta_M$  et la couche limite de transfert de mouvement  $\delta_H$  (couche limite hydrodynamique) :

$$\delta_M = Sc \cdot \delta_H \quad \text{avec} \quad 1/3 < n < 1/2 \quad |21|$$

$(Sc)^{-n}$  est fréquemment voisin de 10.

Les valeurs de  $\delta_M$  déterminées à partir des pentes des droites de la fig. 26, en prenant un coefficient de diffusion du fer dans le titane liquide *estimé* à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , sont regroupées au tableau X. Compte tenu du mode de calcul utilisé, ces valeurs ne doivent pas être considérées dans l'absolu, mais d'une manière relative les unes par rapport aux autres. A cet effet, leur variation avec la vitesse de rotation du barreau supérieur est représentée à la fig. 28.

Plusieurs conclusions semblent pouvoir être tirées de la fig. 28 :

- l'épaisseur de la couche limite  $\delta_M$  est de l'ordre de 100  $\mu$  pour des vitesses de rotation N du barreau supérieur telles que  $30 < N < 720 \text{ tours} \cdot \text{mn}^{-1}$ ,
- l'épaisseur de la couche limite est plus faible à la périphérie du front de solidification qu'en son centre, la différence étant particulièrement marquée pour les vitesses de rotation extrêmes,
- alors que l'épaisseur de la couche limite évolue peu avec N au centre du front de solidification, elle présente un maximum bien marqué pour  $N \approx 175 \text{ tours} \cdot \text{mn}^{-1}$  à la périphérie,
- une augmentation de la vitesse de rotation augmente l'épaisseur de la couche limite pour les faibles valeurs de N, et la diminue pour les valeurs élevées.

Pour les conditions opératoires retenues ici (barreau de 10 mm de diamètre, zone fondue de 3 à 5 mm de hauteur), la couche limite est maximale pour  $N = 150 \text{ à } 200 \text{ tours} \cdot \text{mn}^{-1}$ .

### 3.1.3.3 - Écoulements dans la zone fondue.

Pour des vitesses de rotation du barreau supérieur inférieures à  $100 \text{ tours} \cdot \text{mn}^{-1}$ , des pompes systématiques de la régulation ont été observés,

$V$ ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{tours} \cdot \text{mn}^{-1}$ )	30	120	300	450	600	720
e	$\frac{\delta_M}{D}$ ( $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	140	215	210	185	140	90
i		280	300	225	245	265	245
e	$\delta_M$ ( $\mu$ )	70	110	105	95	70	45
i		140	150	135	125	130	120

TABLEAU X - Détermination des épaisseurs  $\delta_M$  des couches limites de transfert massique à l'aide des pentes  $\delta_M/D$  des droites de la fig. 26. Les valeurs ont été déterminées au centre de la zone liquide (i) et à la périphérie (e).



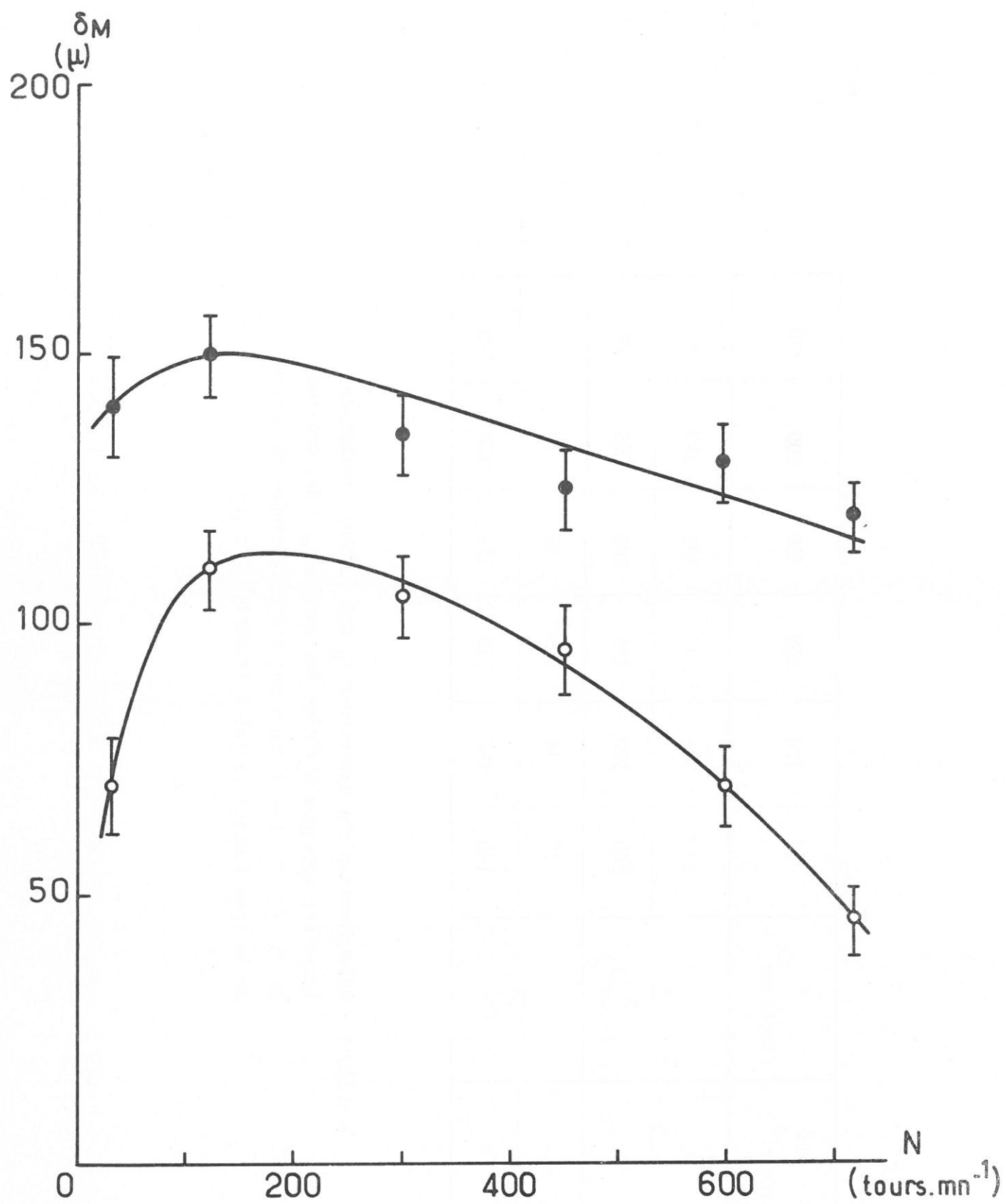


Fig. 28 - Evolution de l'épaisseur de la couche limite de transfert massique en fonction de la vitesse de rotation.

pour diverses hauteurs de la zone fondue. On serait tenté de conclure que la rotation du barreau supérieur à une vitesse supérieure à  $100 \text{ tours.mn}^{-1}$ , entraîne l'élimination des fluctuations d'origine convective. Cet effet bénéfique pourrait être également attribué toutefois à un accroissement de l'efficacité de la régulation.

Deux remarques tendent cependant à montrer que la *convection forcée*, imposée au liquide de la zone par la rotation du barreau supérieur, joue bien le rôle qu'on en attendait et contrôle les transferts de chaleur et de masse, même pour des vitesses de rotation relativement faibles ( $N \approx 100 \text{ tours.mn}^{-1}$ ) :

(1) - pour le titane liquide on peut envisager, dans nos conditions opératoires, un nombre de Grashof thermique  $Gr$  voisin de 1000. Pour des valeurs de  $N$  relativement faibles ( $N \approx 50 \text{ tours.mn}^{-1}$ ), c'est-à-dire des nombres de Reynolds voisins de 100, le rapport  $Gr/Re^2$  est très inférieur à l'unité, ce qui laisse à penser que la convection forcée est *déjà* dominante.

(2) - par ailleurs les courbes  $\delta_M = f(N)$  représentées à la fig. 28 montrent qu'un accroissement de la vitesse de rotation du barreau supérieur diminue l'épaisseur  $\delta_M$  de la couche limite diffusionnelle, pour les valeurs élevées de  $N$ , ce qui est bien conforme aux prévisions ( $\delta_M \approx K N^{-1/2}$ ). En revanche, pour les faibles valeurs de  $N$ , c'est l'effet inverse qui est observé. Ce dernier résultat - moins prévisible - pourrait s'interpréter de la manière suivante :

- pour les *très* faibles valeurs de  $N$  ( $N \approx 10 \text{ tours.mn}^{-1}$  par exemple), la *convection naturelle* serait *prédominante*. Les écoulements non stationnaires correspondant perturberaient la régulation, affectant la couche limite diffusionnelle et invalidant en partie la théorie de BURTON, PRIM et SLICHTER, ainsi que le laissaient prévoir certaines remarques faites par J. BARTHEL (84).

- pour des vitesses de rotation plus importantes la *convection forcée* deviendrait *prédominante* et stabiliserait la zone liquide grâce à des écoulements stationnaires d'amplitude suffisamment faible pour maintenir une couche limite diffusionnelle relativement épaisse en avant du front de solidification.

- pour des vitesses de rotation encore plus grandes, une décroissance régulière de  $\delta_M$  correspondrait à une diminution de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique  $\delta_H$ .

#### 3.1.3.4 - Corrélation entre résultats théoriques et expérimentaux.

Afin d'estimer, encore une fois, le crédit qui peut être accordé aux mesures de la distribution du fer dans les barreaux de titane ayant subi des traitements de fusion en zone flottante contrôlée, les résultats expérimentaux ont été confrontés à ceux d'une étude théorique développée à l'annexe 5. Cette étude a permis, en particulier, d'établir par le calcul, le profil de répartition du fer dans les barreaux, pour diverses conditions de solidification. A titre d'illustration, la fig. 29 représente quelques profils de ce type correspondant à des valeurs de  $V$  allant de 1,25 à 50  $\text{cm.h}^{-1}$ .

Les aires  $A$  (fig. 24) représentent les quantités  $M$  de fer transportées le long des barreaux de titane de la tête vers la queue. Les valeurs obtenues expérimentalement (fig. 25) et par le calcul (fig. 29) sont reportées à la fig. 30. La comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques est satisfaisante et montre qu'un large crédit peut être accordé à l'analyse que nous venons de faire.

#### 3.1.4 - ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES IMPURETES.

En dehors du fer, les principales impuretés du titane sont constituées d'atomes susceptibles de se placer en position interstitielle, les plus importantes étant l'oxygène, l'azote et le carbone (tableau VI).

Une étude de la contamination du titane par l'oxygène, l'azote et le carbone a été effectuée sur des barreaux traités par fusion en zone flottante contrôlée. Elle a été réalisée de manière indirecte en étudiant l'évolution de la *résistivité électrique* (à l'ambiante et à 20 K) et de la *microdureté*. L'emploi de ces deux méthodes repose sur le fait que la présence d'*atomes interstitiels* (oxygène, azote et carbone notamment) modifie de manière très significative la *résistivité électrique* et la *dureté* du titane (85). Les résultats obtenus ont été confrontés aux dosages du fer le long des barreaux de titane de manière à évaluer l'importance de la contamination en interstitiels du titane imputable au traitement de fusion en zone flottante.

Les mesures électriques ont été effectuées sur des sections (épaisseur : 1 mm) de barreaux de titane ayant subi huit passages consécutifs de fusion en zone flottante. Les mesures ont été entreprises, par la méthode des quatre pointes, entre 293 et 7 K à l'aide d'un courant alternatif pour éliminer la majorité des bruits. Elles ont permis de tracer les courbes

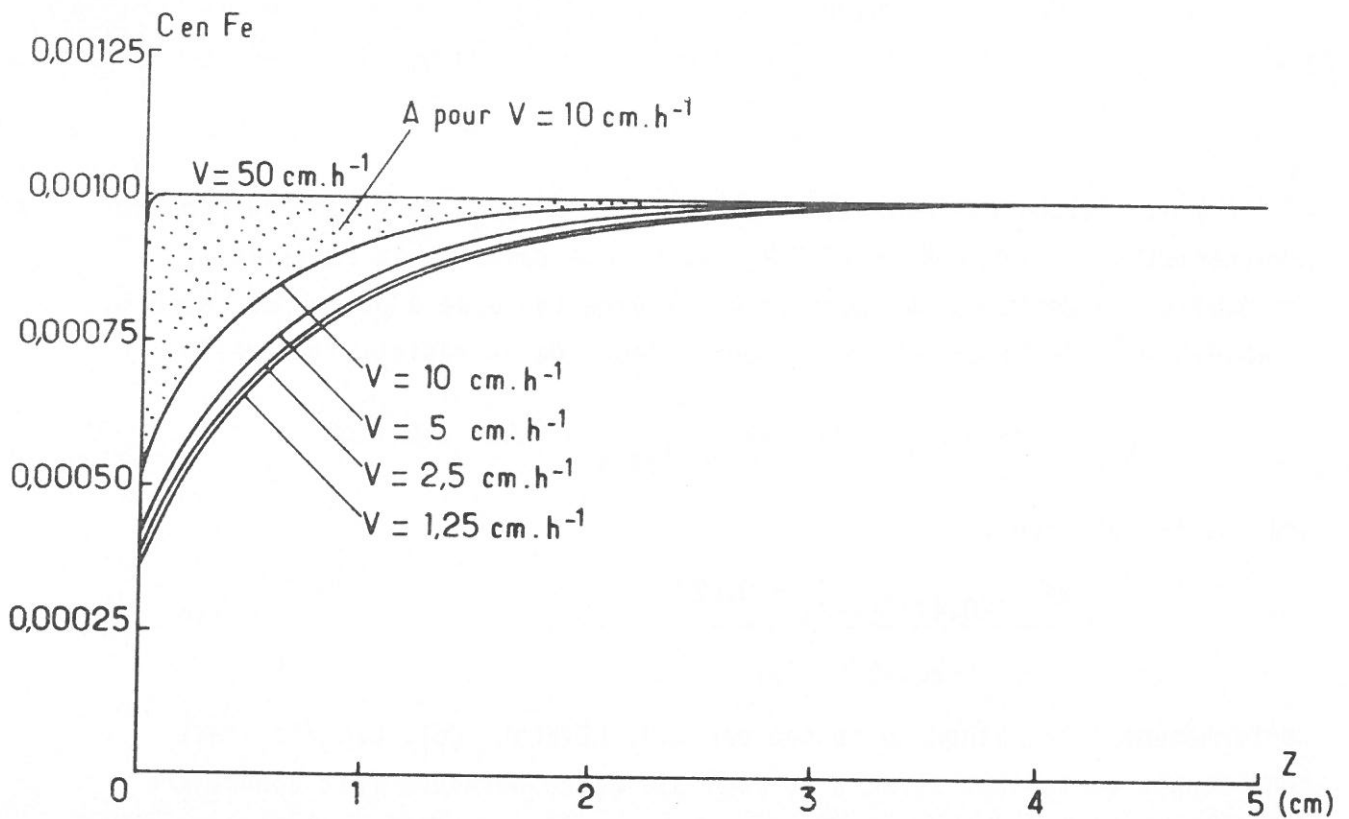


Fig. 29 - Répartition du fer dans des barreaux de titane traités en fusion de zone :  $C_0 = 1000 \text{ ppm}$  ;  $k \approx 0,35$  ;  $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$$\delta_M = 100 \mu ; e = 0,3 \text{ cm}.$$

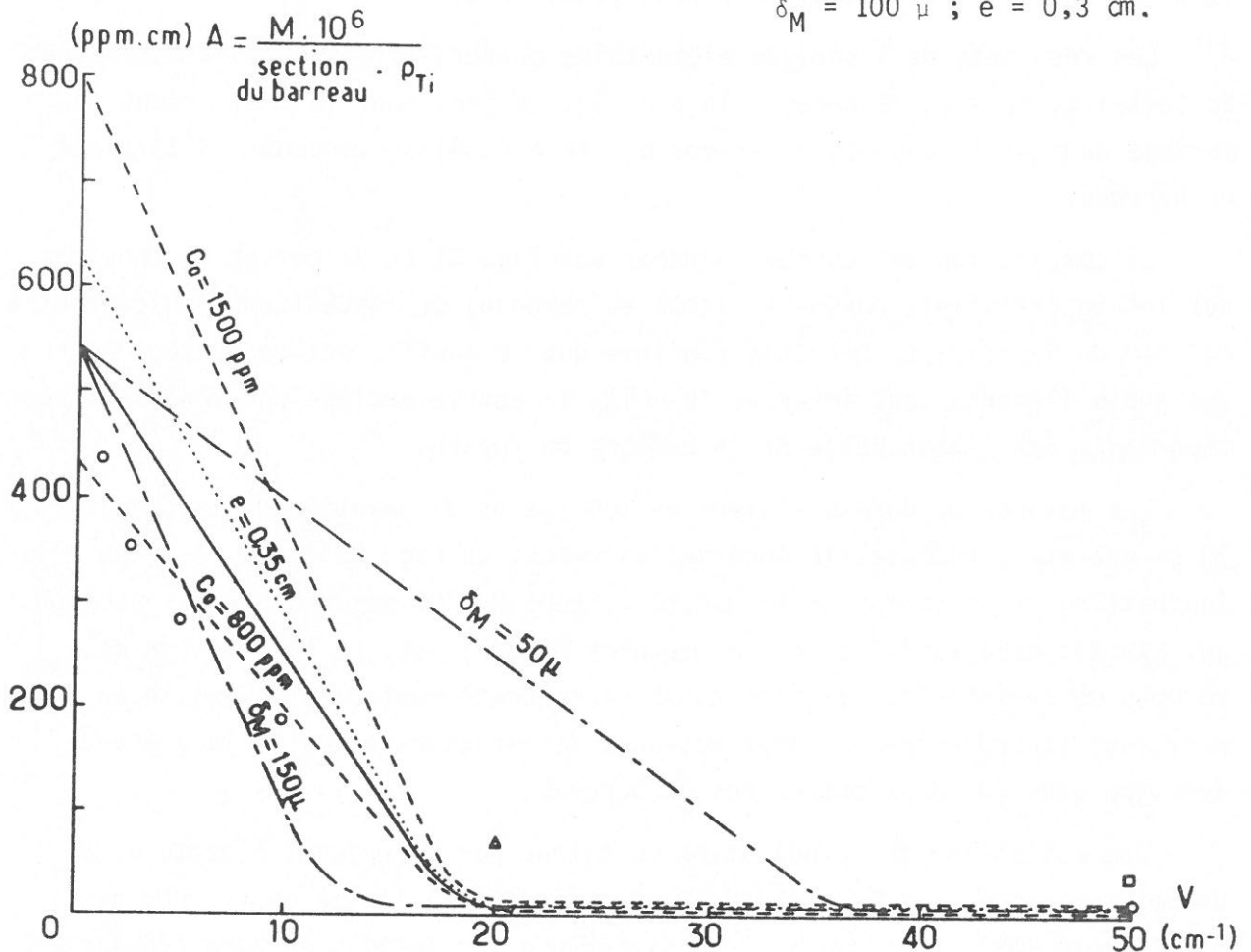


Fig. 30 - Représentation de l'aire  $A$ , proportionnelle à la quantité  $M$  de fer transportée le long de barreaux de titane en fonction des conditions de solidification :  $k \approx 0,35$  ;  $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{Ti}}$  étant la masse volumique du titane solide.



$\rho = f(T)$  et d'établir l'évolution le long d'un barreau de titane du rapport caractéristique  $\rho(20,4\text{ K})/\rho(273\text{ K})$ , ainsi que celle de la résistivité résiduelle  $\rho_r$ . Cette valeur peut en effet être calculée à partir du rapport  $\rho(20,4\text{ K})/\rho(273\text{ K})$  en utilisant pour valeurs de la résistivité idéale :

$$\rho_{i273} = 39,0 \mu \Omega \cdot \text{cm} \quad \text{et} \quad \rho_{i20,4} = 0,023 \mu \Omega \cdot \text{cm}$$

grâce à la relation :

$$\rho_r = \frac{39 \rho(20,4)/\rho(273) - 0,023}{1 - \rho(20,4)/\rho(273)} \quad |18|$$

conformément à la méthode proposée par J.P. LEVEQUE [86]. Les résultats sont donnés au tableau XI et à la Fig. 31. Cette dernière fait apparaître une remontée importante de la courbe  $\rho(20,4)/\rho(273) = f(Z)$  aux deux extrémités de la partie traitée du barreau qui atteste que les impuretés s'y trouvent, comme on pouvait l'attendre, fortement concentrées.

Les résultats de l'analyse élémentaire du fer, effectuée à la microsonde de Castaing, sont représentés à la Fig. 32. Le fer, dont le coefficient de partage dans le titane est inférieur à 1 ( $k \approx 0,34$ ) se concentre à la queue du barreau.

La comparaison des courbes données aux Fig. 31 et 32 permet de conclure que les interstitiels (oxygène, azote et carbone) se concentrent, au contraire, en tête du barreau. Ce résultat confirme que le coefficient de partage pour ces trois éléments sont inverses ( $k > 1$ ), il semble exclure une contamination importante par l'atmosphère de la chambre de fusion.

Les mesures de dureté Vickers HV 200 (temps de maintien de la charge : 10 s) ont été effectuées le long des barreaux. La Fig. 33 donne, à titre d'illustration, la variation de la dureté Vickers HV 200 mesurée sur les sections qui avaient déjà fait l'objet des mesures électriques. La comparaison des courbes de résistivité relative et de microdureté montre qu'il existe un excellent accord entre les deux méthodes de caractérisation de la présence des impuretés aux deux extrémités du barreau.

Une estimation de la pollution du titane par l'oxygène, l'azote et à un moindre degré par le carbone, a été effectuée à l'aide de mesures de microdureté (85). Nous avons pu constater que les fusions en zone flottante pratiquées dans notre appareillage sur des barreaux de titane T 40 n'augmentaient que faiblement leur taux d'atomes interstitiels. Toutefois,

réf. de la section	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\frac{\rho_{20,4}}{\rho} \cdot 10^4$	5165	3551	4485	3343	3724	4837	2909	2538	2725	3333	7809	3411
$\rho r$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	38	19	26	20	21	23	18	15	16	20	68	19
nombre de passages	0	1	1	2	2	8	8	8	8	8	8	0

TABLEAU XI - Variation du rapport des résistivités électriques à 20,4 K et à 293 K et de la résistivité résiduelle le long d'un barreau de titane traité par fusion en zone flottante.

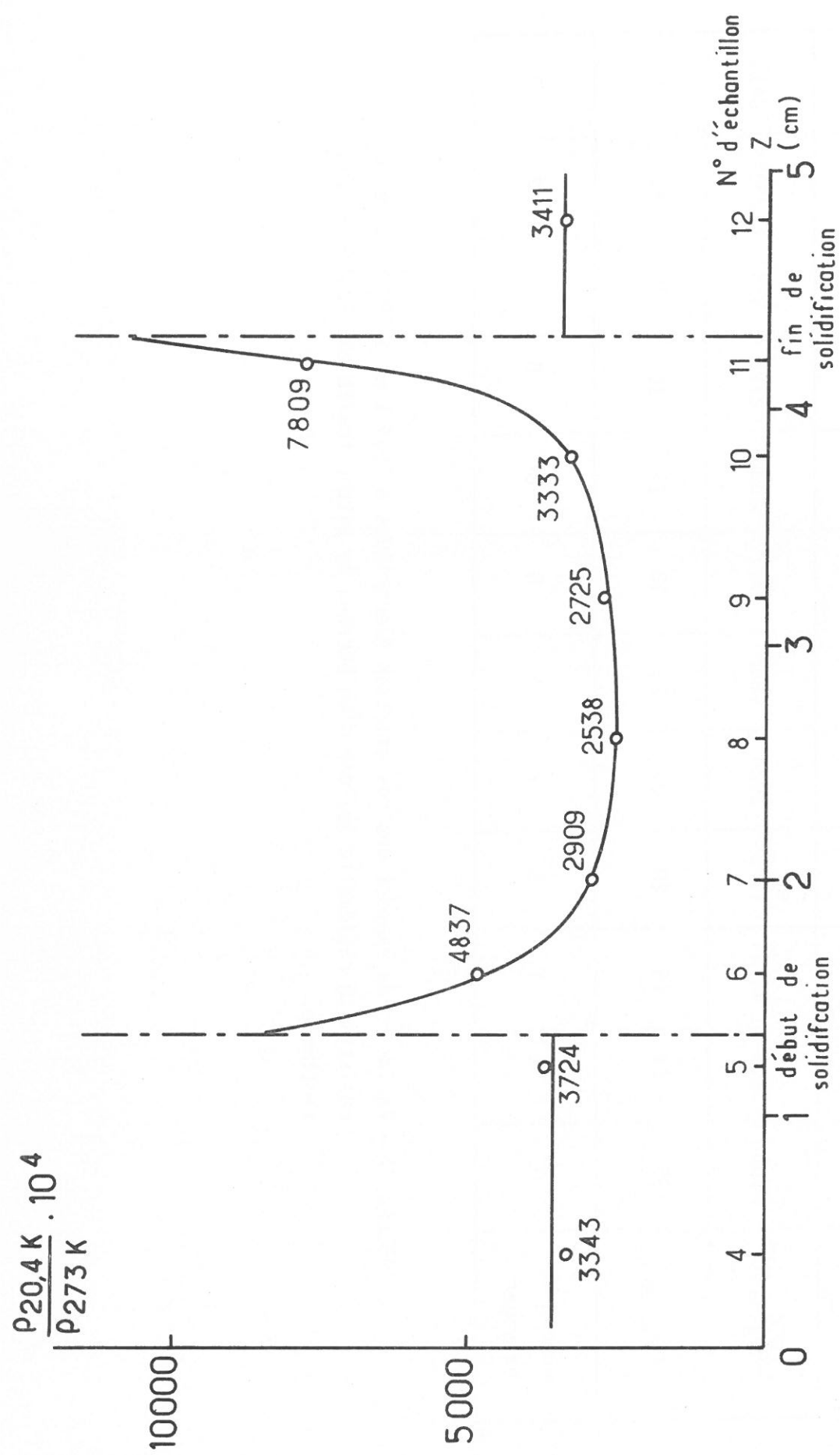


Fig. 31 - Variation de la résistivité électrique relative le long d'un barreau de titane traité par fusion en zone flottante (8 passages).

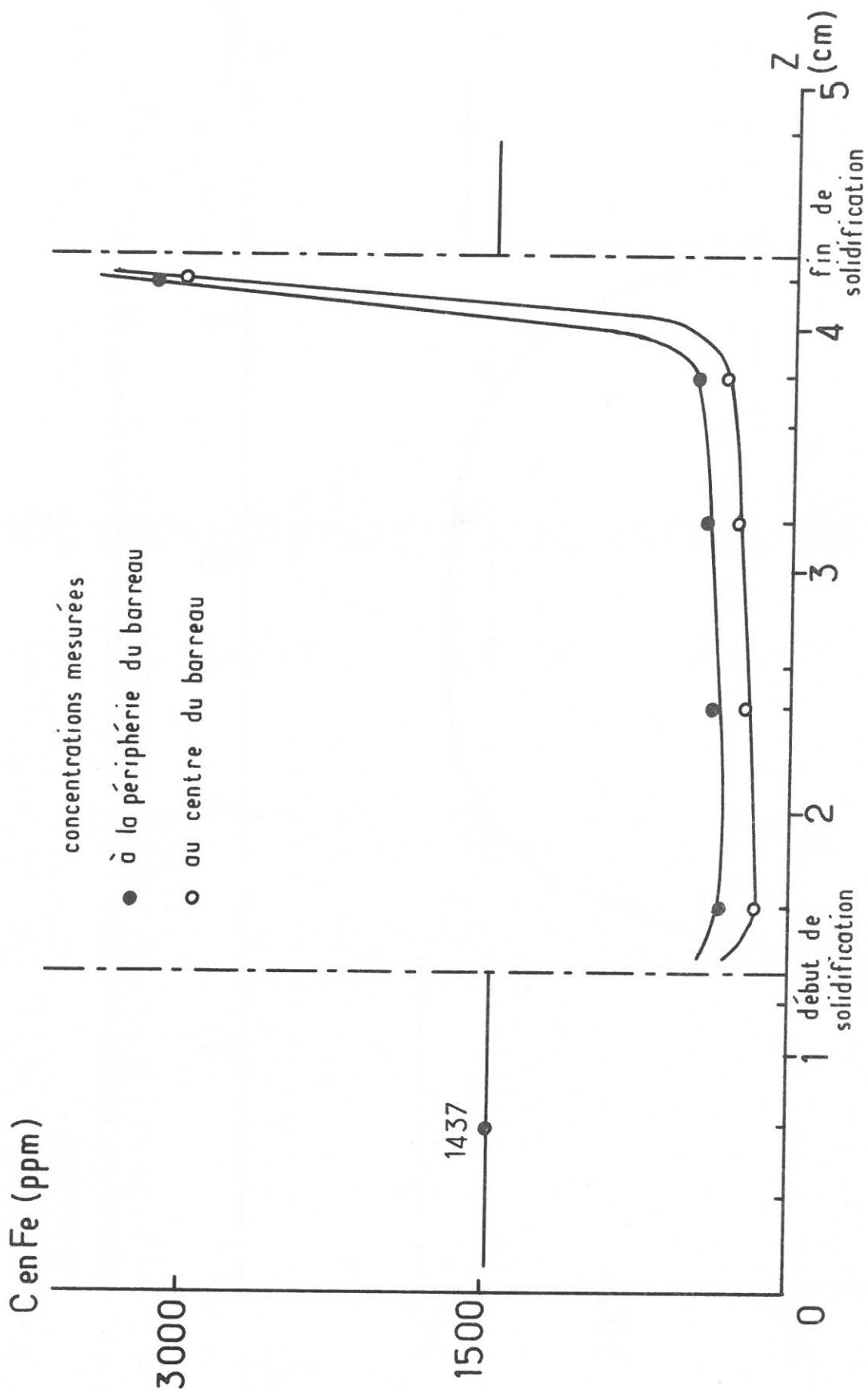


Fig. 32 - Mesure à la Microsonde de Castaing de la répartition du fer le long d'un barreau de titane (8 passages).



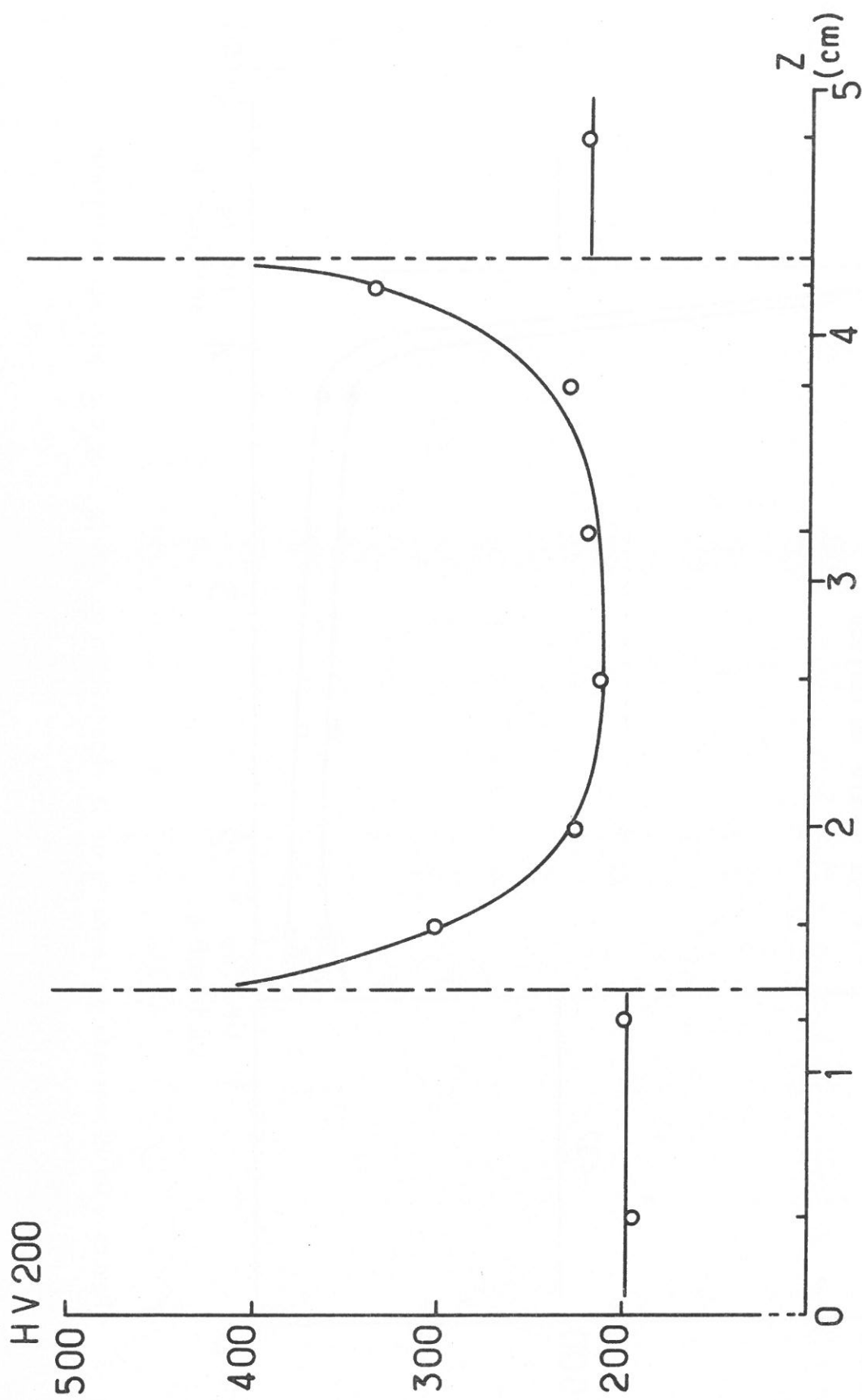


Fig. 33 - Mesures des duretés Vickers HV 200 au microduremètre le long d'un barreau de titane (8 passages).

ce seuil minimal de pollution n'a pu être abaissé de manière suffisante pour envisager la solidification dirigée de titane de très haute pureté.

Effectuer des traitements de fusion en zone flottante sur du titane ne contenant qu'une vingtaine de ppm d'oxygène - ce que J. BIGOT a pu obtenir par le procédé Van Arkel - exigerait des dégazages de l'appareillage de longue durée (15 jours) et une étude plus approfondie de l'étanchéité de l'enceinte de fusion, en particulier au niveau des matériaux utilisés.

### 3.1.5 - ELABORATION DE MONOCRISTAUX DE TITANE.

Les monocristaux de titane  $\alpha$  sont difficiles à obtenir par solidification en raison de l'existence de la transformation allotropique :



C'est la raison pour laquelle les principaux procédés d'élaboration des monocristaux de titane  $\alpha$  font appel à des mécanismes en phase solide. En revanche ces modes d'élaboration, brièvement rappelés dans ce qui suit, sont généralement de durée importante et nécessitent de ce fait d'excellents vides.

#### 3.1.5.1 - Elaboration par transformation et recuit.

Dans ce procédé, le plus couramment utilisé, le titane est porté à 1000 °C, puis maintenu une dizaine de jours sous forme de phase  $\alpha$  au voisinage immédiat de la température de transformation allotropique. Il est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante à raison de 3 °C.h<sup>-1</sup>. Suivant ce procédé dont la mise en oeuvre est très longue (1 mois) et qui nécessite l'utilisation de vides très poussés (10<sup>-10</sup> torr), des monocristaux de titane de qualité, ne contenant que 100 dislocations par cm<sup>2</sup>, peuvent être obtenus en utilisant comme matériau de départ du titane Van Arkel (87).

#### 3.1.5.2 - Elaboration par changement de phase.

Une zone de l'échantillon, sous forme  $\beta$ , est déplacée lentement le long de l'échantillon. Il y aurait, dans ces conditions, transformation de titane  $\alpha$  en monocristaux  $\beta$ , puis transformation ultérieure des monocristaux de  $\beta$  en  $\alpha$ . Cette technique est longue également et de mise en oeuvre délicate (88).

#### 3.1.5.3 - Elaboration par fusion en zone flottante et changement de phase.

A la suite des observations de J. DARNELL et des premiers résultats de CASS et coll., nos propres recherches sur la fusion en zone flottante du titane T 40 ont montré qu'il était possible d'élaborer des monocristaux de titane  $\alpha$  par solidification.

### 3.1.5.3.1 - *Elaboration et caractérisation radiocristallographique.*

Des monocristaux de titane  $\alpha$  de longueur atteignant 5 cm ont été obtenus à partir de titane T 40 par fusion en zone flottante contrôlée, pour des vitesses de translation de 1 à 10  $\text{cm.h}^{-1}$ . La taille des cristaux est liée à la vitesse de translation. C'est ainsi que le nombre de domaines monocristallins dans une section droite du barreau ( $\phi = 1 \text{ cm}$ ) varie de 2 pour les plus faibles vitesses de translation à 5 pour  $V = 10 \text{ cm.h}^{-1}$ . Par ailleurs, aucun grain de taille supérieure à 1 cm n'a pu être observé pour  $V = 50 \text{ cm.h}^{-1}$ .

Dans la mesure où l'obtention des monocristaux de titane  $\alpha$  à l'aide des procédés de cristallogénèse conventionnels est d'autant plus difficile que le matériau de départ est plus impur, le fait que des monocristaux de grande taille aient pu être élaborés à partir de titane T 40 (très riche en interstitiels) :

- souligne la qualité du contrôle de la fusion en zone flottante,
- laisse à penser que des barreaux monocristallins pourraient sans doute être obtenus par cette méthode, en partant de titane Van Arkel de grande pureté.

L'analyse métallographique de diverses sections longitudinales de barreaux a permis d'établir que les joints entre les monocristaux formaient un angle d'environ  $30^\circ$  avec la direction de croissance (axe du barreau) pour les faibles vitesses de translation, puis tendaient progressivement à devenir parallèles à celle-ci lorsque la vitesse de translation augmentait.

Ces observations ont été complétées par analyse radiocristallographique (clichés de Burger et diffractométrie automatique) sur dix monocristaux obtenus pour des vitesses de translation allant de 1 à 10  $\text{cm.h}^{-1}$  (fig. 34). Le tableau XII donne les valeurs mesurées expérimentalement des angles entre l'axe de croissance du barreau  $\vec{G}$  et les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  des monocristaux de titane. Il montre que, pour les faibles vitesses de translation de la zone ( $V < 2,5 \text{ cm.h}^{-1}$ ), les monocristaux de titane  $\alpha$  se sont développés avec les plans compacts parallèles à l'axe du barreau (l'axe  $\vec{c}$  étant orienté dans une direction perpendiculaire). Dans le cas contraire ( $V > 2,5 \text{ cm.h}^{-1}$ ), une orientation différente est observée (axe  $\vec{c}$  à  $35^\circ$  de l'axe du barreau).

### 3.1.5.3.2 - *Transformation allotropique du titane $\beta$ en titane $\alpha$ .*

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir des résultats expérimentaux qui viennent d'être rapportés sur la base des deux hypothèses suivantes :



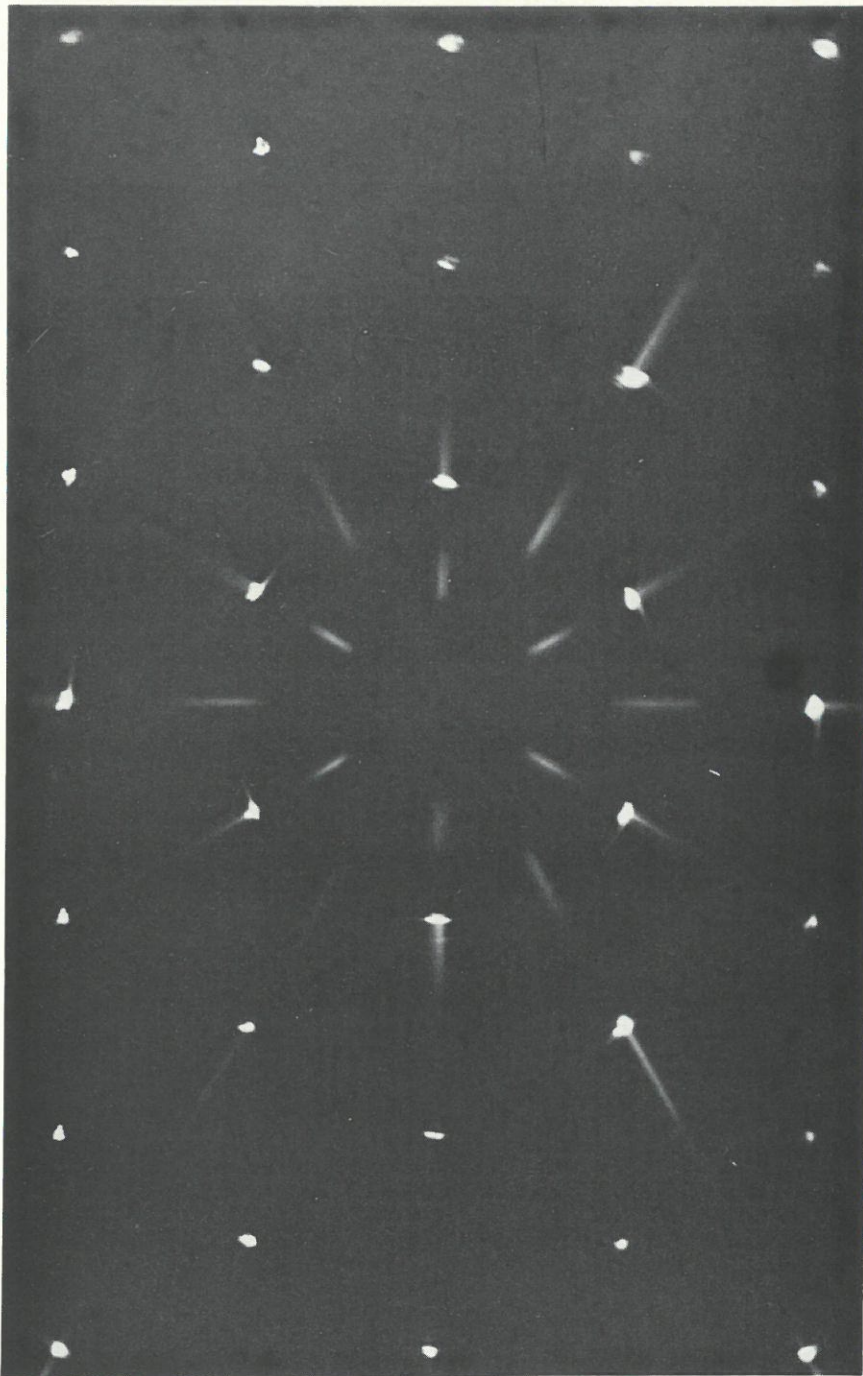


Fig. 34 - Diagramme de Burger de l'axe 6 du titane -  $\alpha$  obtenu à partir de monocristaux élaborés par fusion en zone flottante contrôlée.





réf. du cristal	1	2	3	4	5	8	9	10	6	7
Technique radiocristallographique utilisée	méthode de Burger					diffractomètre automatique				
Vitesse de croissance ( $\text{cm.h}^{-1}$ )	10	10	5	5	5	2,5	2,5	2,5	1	1
angle (C, G)	34°	37°	34°	37°	32°	93°	90°	82°	90°	90°
angle (a, G)	non déterminé					3°	0°	-	0°	0°

TABLEAU XII - Orientation des cristaux de titane  $\alpha$  par rapport à la direction de croissance  $\vec{G}$ .

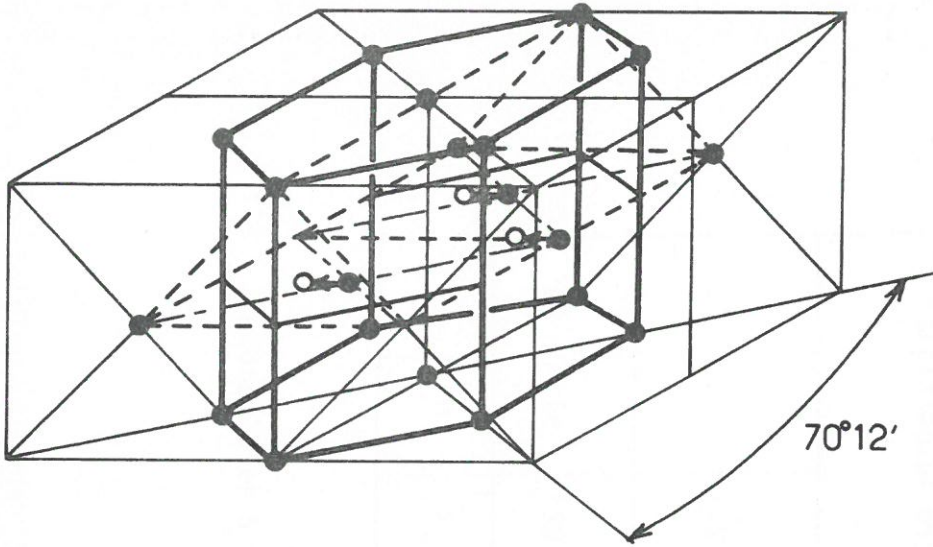


Fig. 35 - Transformation du réseau cubique centré de Ti  $\beta$  en réseau hexagonal compact (Ti  $\alpha$ ).

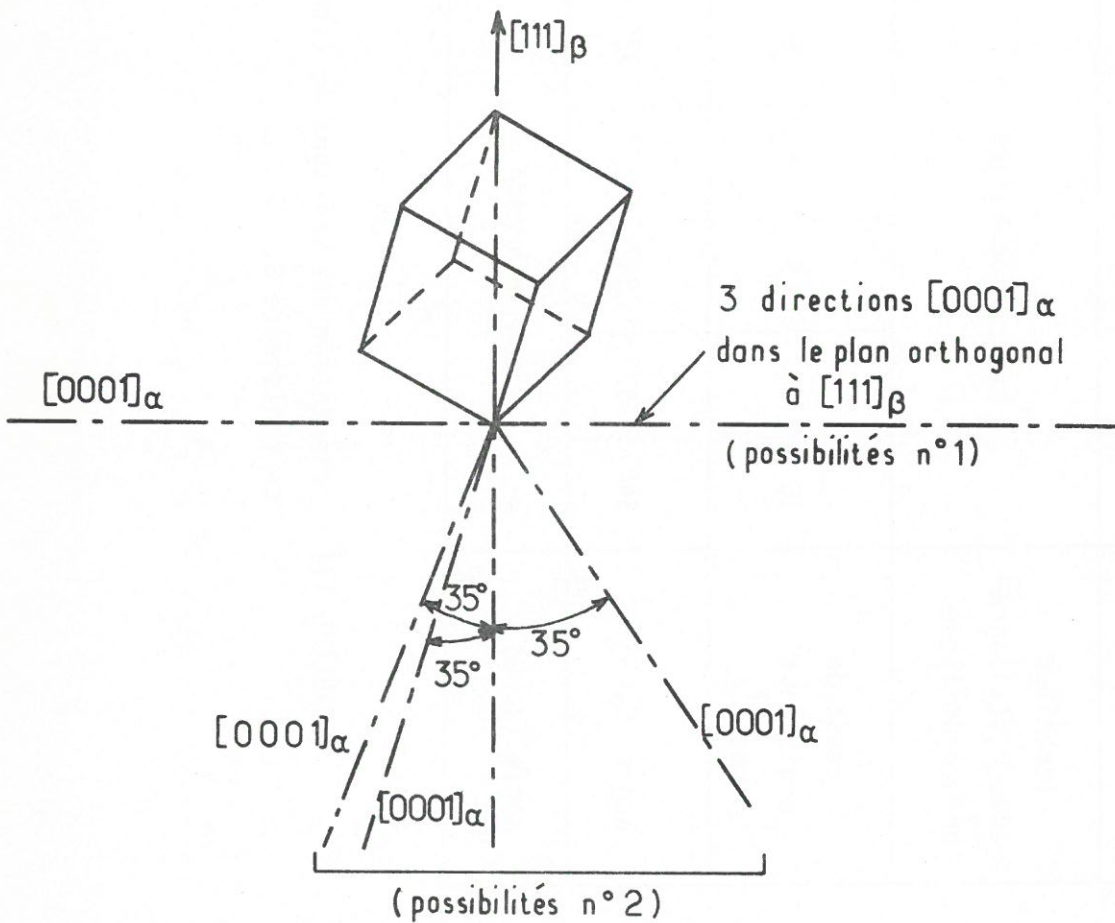


Fig. 36 - Diverses possibilités de formation du réseau hexagonal compact de Ti  $\alpha$  à partir du réseau cubique centré de Ti  $\beta$ .



(1) - la croissance des cristaux de titane  $\beta$ , à partir de la phase liquide, s'effectue préférentiellement suivant la direction  $[111]$  du réseau cubique centré,

(2) - la transformation allotropique du titane  $\beta$  en titane  $\alpha$  est *de type martensitique* et s'effectue selon le mécanisme proposé par W.G. BURGER pour le zirconium : cisaillement du réseau cubique centré suivant les plans  $(110)_\beta$ ,

parallèlement à la direction  $\langle 111 \rangle_\beta$  (89). L'angle de  $109^\circ$  existant entre deux diagonales principales (de type  $\langle 111 \rangle$ ) de la maille élémentaire cubique centrée se transformant en l'angle de  $120^\circ$  existant entre deux directions équivalentes de type  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de la maille élémentaire hexagonale du titane  $\alpha$ , ainsi que l'illustre la fig. 35. Ce type de transformation implique donc la correspondance suivante entre les deux réseaux cristallins :

$$\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha$$

$$\langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$$

Cette correspondance a été vérifiée expérimentalement par J.B. NEWKIRK et A.H. GEISLER (90). Elle montre qu'un cristal de titane  $\beta$  peut donner naissance à *douze orientations possibles* pour les cristaux  $\alpha$  correspondant aux deux directions de type  $\langle 111 \rangle_\beta$  contenues dans chacun des six plans de type  $\{110\}_\beta$  du réseau cubique centré du titane  $\beta$ , ainsi que l'illustrent les fig. 35 et 36.

Confirmant ces deux hypothèses, T.R. CASS et coll. ont observé la croissance de deux cristaux de titane  $\alpha$  (h.c) à partir d'un seul cristal  $\beta$  (c.c) élaboré par solidification en zone flottante. Les plans de base des deux cristaux de phase -  $\alpha$  étaient parallèles à l'axe du barreau et leurs axes  $\vec{c}$  formaient entre eux un angle de  $60^\circ$  (91).

Cette préférence des cristaux de titane  $\alpha$  à se développer suivant une direction de type  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$  peut être rapprochée - comme cela est le cas pour d'autres métaux h.c - de *l'anisotropie* de leurs propriétés électriques et thermiques. La résistivité électrique du titane  $\alpha$  étant plus importante suivant l'axe  $\vec{c}$ , on peut penser que la conduction thermique est plus aisée parallèlement au plan (0001) (loi de Wiedermann-Franz).

Les résultats de l'analyse radiocristallographique effectuée sur des barreaux de titane T 40 traités par fusion en zone flottante contrôlée corroborent les remarques précédentes (tableau XII, fig. 37) :

- les cristaux de titane  $\alpha$  présents dans les barreaux obtenus à l'aide de faibles vitesses de translation ( $V < 2,5 \text{ cm.h}^{-1}$ ) ont *des plans de base paral-*



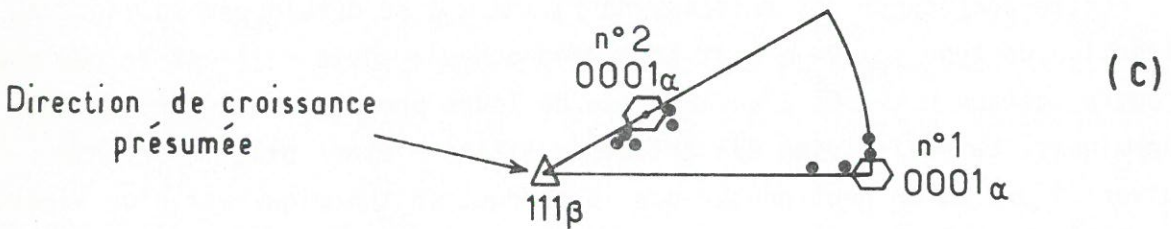
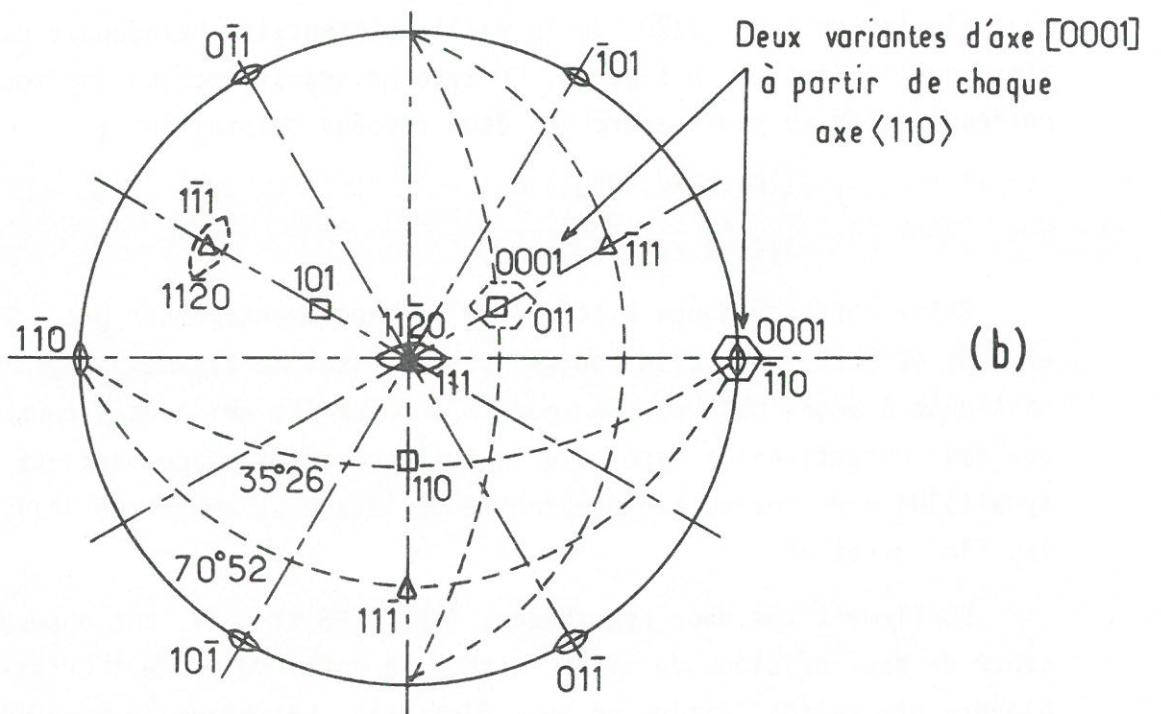
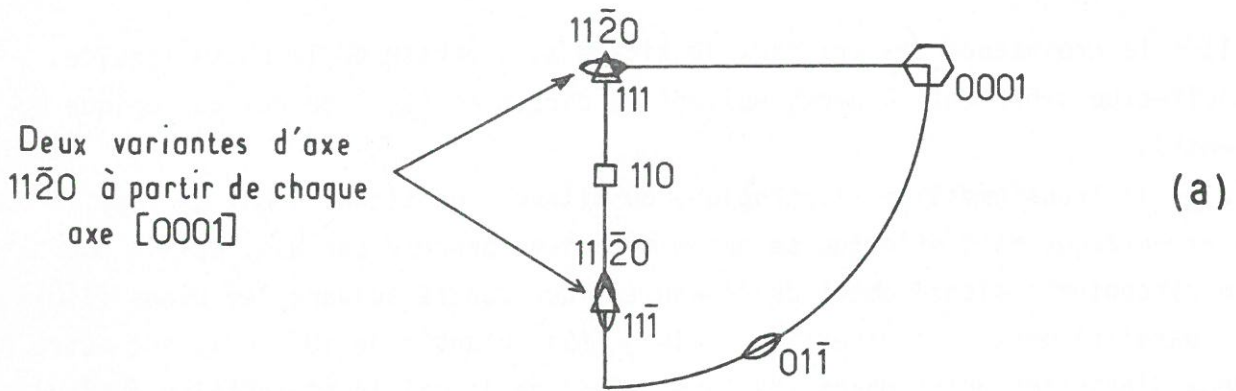


Fig. 37 - Projections stéréographiques partielles :  
 a - b - relation de Burgers  
 c - résultats expérimentaux.

lèles à la direction de solidification, ainsi que l'avaient déjà observé CASS et coll.,

- en revanche, pour des vitesses de translation plus élevées ( $2,5 < V < 10 \text{ cm.h}^{-1}$ ) les angles existant entre la direction de solidification et l'axe  $\vec{c}$  des cristaux de phase  $\alpha$  ont une valeur unique voisine de  $35^\circ$ , qui correspond précisément à l'angle existant entre les directions  $[111]_\beta$  et  $[110]_\beta$ .

Ces résultats tendent à montrer que pour *des vitesses de déplacement faibles* du front de transformation allotropique, les cristaux de phase  $\alpha$  marquent une préférence à croître selon le premier groupe, noté 1 à la fig. 37c, des 6 doubles possibilités évoquées plus haut (fig. 36). Pour ces vitesses intermédiaires l'existence d'un fort gradient de température le long du barreau entraîne en effet un flux thermique dont la direction est très proche de son axe.

Pour des *vitesses de translation plus élevées* le fait que le gradient thermique le long du barreau soit plus modéré laisse à penser que la composante radiale du flux thermique devient importante et favorise l'inclinaison du plan de base des cristaux  $\alpha$  par rapport à l'axe du barreau. La croissance de ces derniers s'effectue alors suivant le deuxième groupe d'orientations noté 2 à la fig. 37c.

Ces résultats, qui apparaissent d'autant plus significatifs que le titane de départ était de pureté médiocre, montrent que même dans ces conditions, il est possible d'obtenir des monocristaux de titane  $\alpha$  de grande taille et d'orientation non aléatoire, pour peu qu'on dispose d'une zone fondue *suffisamment stabilisée* (vitesse de progression des fronts de solidification et de transformation allotropique constante). La dépendance de l'orientation des monocristaux vis à vis de la vitesse de translation de la zone peut être interprétée en s'appuyant sur le rôle joué par la direction et l'amplitude du flux thermique au niveau du front de transformation allotropique.

Une analyse de la qualité des monocristaux (densité de dislocations) n'a pas été tentée, compte tenu de la pureté médiocre du produit de départ. Les clichés micrographiques et l'analyse du fer à la microsonde de Castaing révèlent d'ailleurs la présence, au sein des monocristaux, *de zones très étroites riches en fer* (1,5 à 2,5 %) orientées parallèlement les unes aux autres (fig. 38 et 39). La formation de ces zones séparées les unes des autres par des distances allant de 50 à 100  $\mu$ , semble être directement liée

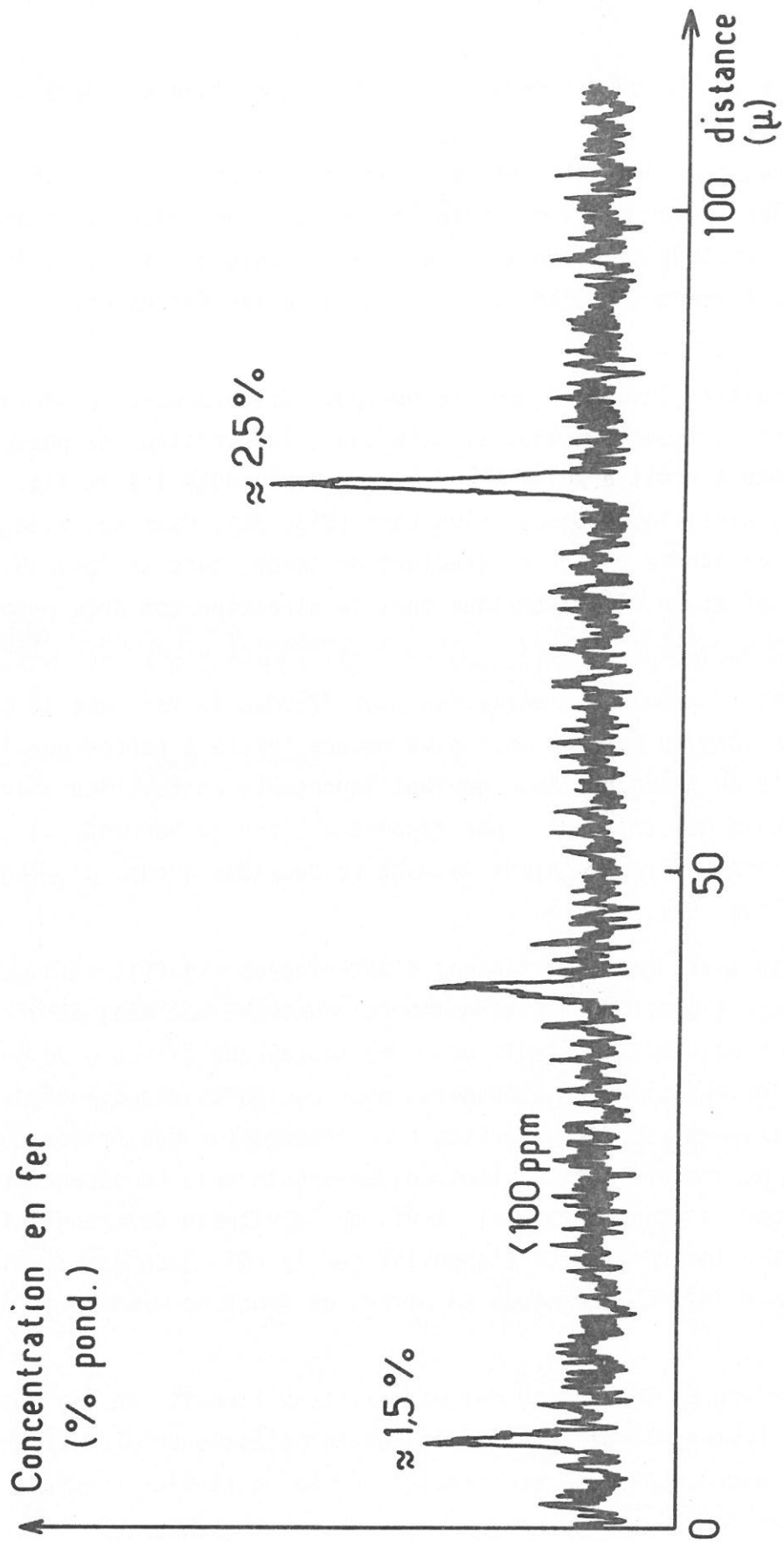
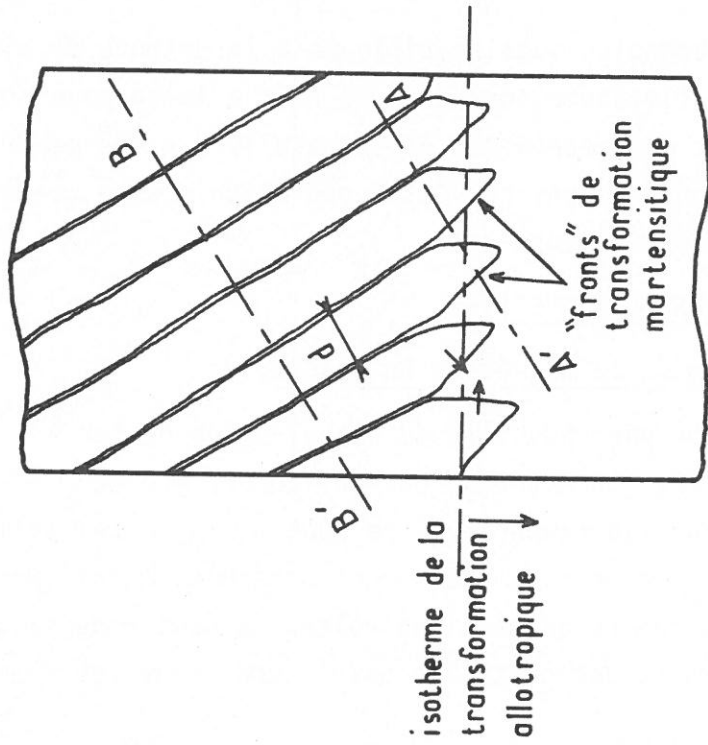
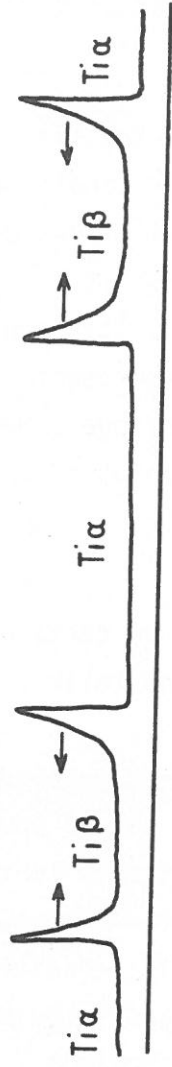


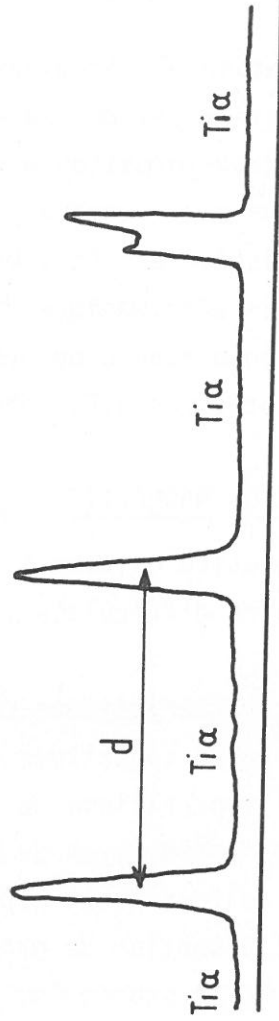
Fig. 38 - Profil de concentration en fer obtenu à la microsonde de Castaing perpendiculairement aux zones étroites riches en Fe.



a) Schéma illustrant le mécanisme de rejet du fer



b) Profil de concentration en fer suivant A'A



c) Profil de concentration en fer suivant B'B

Fig. 39 - Mécanisme de formation des fines zones riches en fer observées au sein des cristaux de phase  $\alpha$ .



au mécanisme de la transformation allotropique, ainsi que l'illustre la fig. 39. Au cours de la formation des cristaux de phase  $\alpha$ , le fer serait rejeté en avant des fronts de transformation ainsi que le suggère l'allure des profils de répartition obtenus par microanalyse (fig. 38 fig. 39b et c). Un tel transport du fer, s'il résulte effectivement d'une diffusion, laisserait à penser que la transformation allotropique du titane n'est pas purement martensitique, même si elle en présente de nombreuses caractéristiques. Des aspects similaires ont été notés par J.P. LANGERON pour le Zirconium (8).

### 3.2 - ELABORATION DE MONOCRISTAUX DE MAGNETITE.

Le traitement de la magnétite en zone flottante présentait un certain intérêt en dépit des nombreuses difficultés technologiques qu'une telle opération soulevait :

- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , matériau dont les caractéristiques cristallographiques et physiques sont connues était susceptible de constituer un bon échantillon témoin pour tester les performances de l'appareillage de fusion en zone flottante contrôlée utilisant *un four à image* comme moyen de chauffage. En effet, la magnétite est noire et sa température de fusion est modérée ( $T_f = 1597^\circ\text{C}$ ) : conditions qui permettaient d'espérer l'obtention de gros monocristaux malgré la puissance nominale assez faible de la source lumineuse dont nous disposions (6,5 KW).
- Par ailleurs, le fait de disposer de monocristaux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de grande dimension et de stoechiométrie contrôlée pouvait permettre certaines études à caractère fondamental sur la transition de Verwey que présente ce matériau au voisinage de 120 K.
- En revanche les impératifs technologiques spécifiques à la méthode de mise en oeuvre de la fusion en zone flottante contrôlée au four à image nous ont imposé la préparation, à l'aide des techniques de la métallurgie des poudres, de barreaux de magnétite de grande dimension. Cette opération nous a conduit à de nombreuses mises au point expérimentales.

#### 3.2.1 - PREPARATION DES BARREAUX DE MAGNETITE.

##### 3.2.1.1 - Préparation de la magnétite en poudre.

La magnétite a été préparée par réduction du sesqui-oxyde de fer à l'aide d'un mélange gazeux  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (caractérisé par un rapport  $\text{PCO}/\text{PCO}_2 = 10^{-1}$ ) dans un four tubulaire maintenu à la température de  $1000^\circ\text{C}$ . Afin de faciliter la réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et d'obtenir le plus rapidement possible l'équilibre entre la phase solide et l'atmosphère gazeuse contrôlée, la poudre de sesqui-oxyde était répartie, sous forme d'une couche de faible épaisseur, en cinq

nacelles de grande surface empilées les unes sur les autres. Cette disposition permettait de traiter 500 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 48 heures.

### 3.2.1.2 - Contrôle de la stoechiométrie de la magnétite.

La pureté de la magnétite a été contrôlée dans un premier temps :

- par *fluorescence X* de manière à confirmer les faibles teneurs en éléments autres que le fer et l'oxygène (la pureté du sesqui-oxyde de fer de départ était de 99,9 %),
- par *analyse radiocristallographique* (rayonnement  $K\alpha$  du cobalt) en vue de rechercher la présence éventuelle de sesqui-oxyde résiduel. Bien que les spectres de diffraction X des deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  soient caractérisés par de nombreuses raies correspondant à des distances réticulaires identiques ou voisines, cette méthode a néanmoins permis, en faisant appel à un étalon interne de germanium, d'améliorer les conditions de préparation de la magnétite. Nous avons ainsi pu obtenir dans un premier temps des quantités relativement importantes de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  exemptes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  au cours de traitements de durée raisonnable.

Enfin, des mesures électriques, effectuées sur des échantillons pastillés de magnétite brute de préparation, en fonction de la température, ont permis de déterminer avec précision la température de transition  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (cubique)  $\rightarrow$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (orthorhombique). Dans la mesure où cette température est très sensible à la présence d'écart à la stoechiométrie, sa détermination permet de parfaire encore le choix des conditions d'élaboration. Les valeurs obtenues (entre 117 et 122 K) tendent à indiquer que la magnétite préparée avait une composition proche de la stoechiométrie. Elle a été jugée de qualité suffisante pour l'élaboration par frittage de barreaux destinés à la fusion en zone flottante (un ajustement de la teneur en oxygène pouvant encore être réalisé au moment du frittage et surtout de la solidification).

### 3.2.1.3 - Mise en forme des barreaux et frittage.

L'élaboration des barreaux a été effectuée à l'aide de techniques de la *métallurgie des poudres* (agglomération de la poudre par compression à froid puis frittage en atmosphère contrôlée).

L'agglomération de la poudre et sa mise en forme ont été effectuées par *compression isostatique* à température ambiante suivant une méthode qui est schématisée à la fig. 40 :

- la poudre est introduite dans une gaine cylindrique en latex ( $\phi_{\text{ext}} = 16$  ;  $\phi_{\text{int}} = 14$  mm) extensible et fermée à l'une de ses extrémités (fig. 40 a). Ce

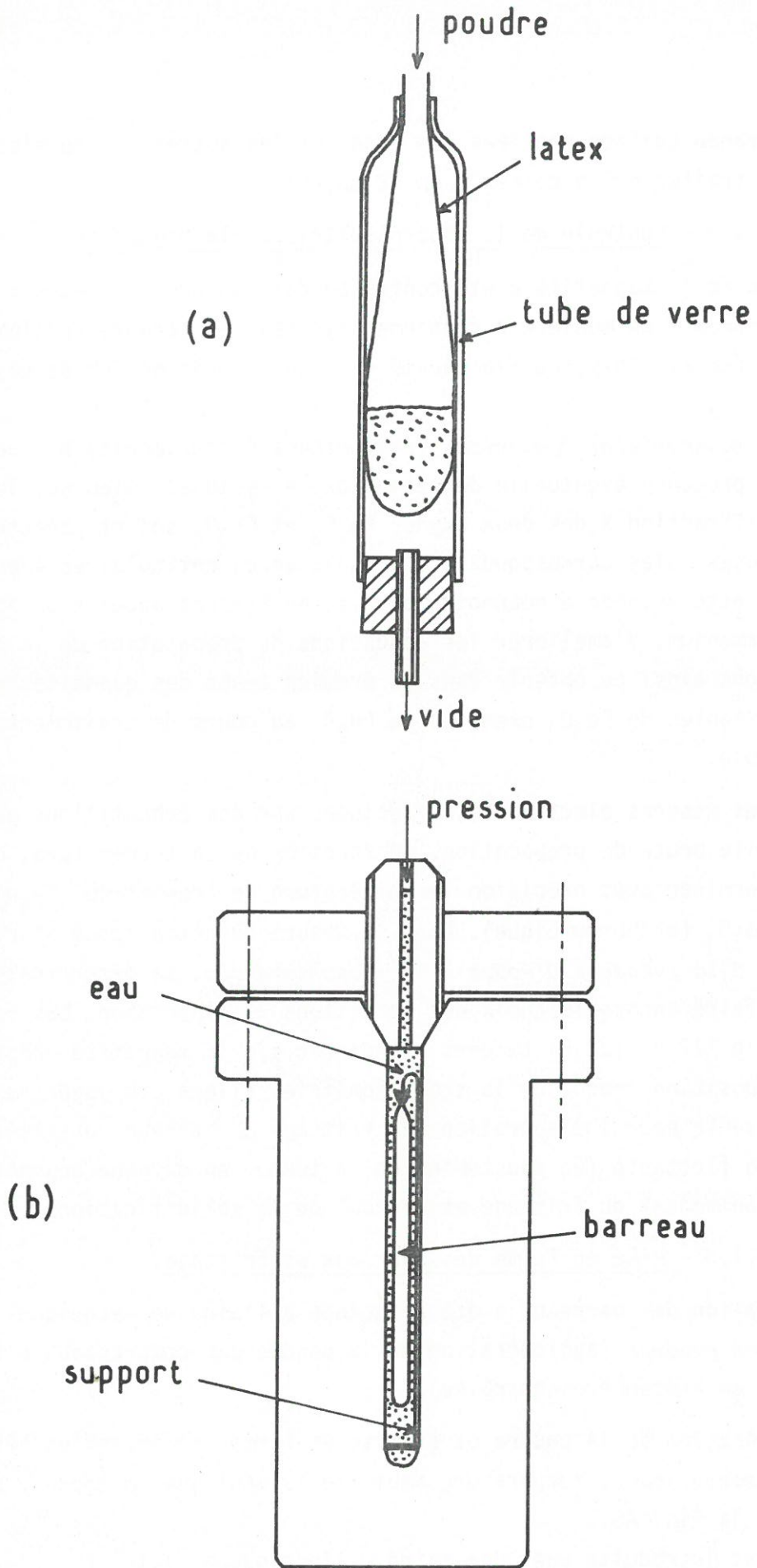


Fig. 40 - Mise en forme des barreaux de magnétite par compression isostatique en milieu aqueux :

- a - remplissage des gaines de latex ech 1/3
- b - application de la pression hydrostatique ech 1/5.



mode opératoire permet d'éviter la présence d'air à l'intérieur de la gaine. Cette dernière est ensuite fermée par collage et introduite dans une enceinte de *compression hydrostatique* (fig. 40b). Une pression de 150 à 200 MPa est appliquée, en milieu aqueux, à la poudre de magnétite par l'intermédiaire de la gaine déformable. La compression hydrostatique de la magnétite nécessite l'utilisation d'un *liant* (alcool polyvinylique dilué dans l'eau) qui est mélangé *en petite quantité* à la poudre (la présence d'air et d'un excès de liant dans la poudre entraîne généralement l'éclatement du barreau au moment de la décompression). Les barreaux extraits des gaines de latex ont une forme assez régulière (fig. 41a).

- *Le frittage* des barreaux de magnétite est réalisé dans des conditions analogues à celles adoptées pour la préparation de la poudre. Il a lieu sous courant d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> (PCO/PCO<sub>2</sub> = 1/3 à 1/5). Un palier de dégazage est effectué à 500 °C sous vide de 10<sup>-1</sup> torr pour éliminer le liant organique. La densification proprement dite est conduite à 1000 °C : une compacité de 91 à 95 % est obtenue après 48 heures de chauffe. La fig. 41 illustre *le retrait important* qui accompagne le phénomène de frittage. La stoechiométrie de la magnétite a été contrôlée après frittage par microthermogravimétrie, radiocristallographie et mesures de conductivité électrique.

### 3.2.2 - FUSION EN ZONE FLOTTANTE DE LA MAGNETITE.

Il est d'autant plus difficile d'obtenir des monocristaux de magnétite de composition *homogène et stoechiométrique* qu'ils sont de grande taille. Quelle que soit la méthode de cristallogénèse utilisée pour les élaborer à partir de la phase liquide, le traitement *de recuit* ultérieur, destiné à améliorer leur perfection cristalline et à leur donner la composition souhaitée, est délicat : la composition de l'atmosphère du four doit évoluer continûment avec la température lors du refroidissement (92). Une trempe du cristal n'est en effet guère envisageable dans la mesure où les contraintes mécaniques qu'elle engendre provoquent généralement l'éclatement du cristal. Lorsqu'il s'avère possible de coordonner l'évolution de la composition de l'atmosphère du four de recuit avec celle de sa température, *la durée du traitement demeure très importante*, le refroidissement devant être d'autant plus lent que le cristal est de grande taille (afin qu'il puisse demeurer dans sa totalité en équilibre avec la phase gazeuse).

Il nous a donc paru intéressant d'appliquer notre méthode de fusion en zone flottante contrôlée à l'élaboration de *monocristaux de grande taille* de magnétite *stoechiométrique*.



La croissance en zone flottante de monocristaux de *faible diamètre* ( $\phi = 5$  mm par exemple) ne permet pas d'obtenir *sans recuit ultérieur*, des barreaux dont la partie centrale - de composition homogène - dépasse 2 mm, ce qui est trop peu pour de nombreuses caractérisations physiques (93). Mais en revanche la solidification en zone flottante de barreaux de grande taille ( $\phi > 10$  mm) devait conduire à une *partie centrale monocristalline* beaucoup plus développée et de composition homogène (puisque pratiquement non affectée par les phénomènes de diffusion radiale). De plus, cette composition pouvait correspondre à la stoechiométrie si la solidification était effectuée en présence d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> de composition convenable.

### 3.2.2.1 - Nature de l'atmosphère gazeuse.

La composition à donner à l'atmosphère qui doit régner dans l'enceinte de fusion est dictée par les diagrammes d'équilibre représentés à la fig. 42 (92, 94). Afin d'éviter la libération d'oxygène par le liquide au moment de la solidification (*phénomène de rochage*), il convient d'utiliser une atmosphère gazeuse dont le point représentatif se situe dans la zone I (dans ces conditions le cristal formé ne contient pas de microporosités). L'utilisation de conditions précises ( $T = 1597$  °C ;  $r = (|\text{Fe}^{2+}| + |\text{Fe}^{3+}|) / |\text{Fe}^{3+}| = 3$  ;  $\log (\text{PCO}_2/\text{PCO}) = 2,75$ ) correspondant au point V où le liquide est en équilibre avec l'oxyde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stoechiométrique n'est pas sans soulever certaines difficultés :

- lors de fluctuations de composition de l'atmosphère gazeuse, la croissance du cristal risque de s'effectuer dans des conditions correspondant à la zone II (rejet d'oxygène au moment de la solidification),
- le diagramme de phase du système fer-oxygène représenté à la fig. 43 montre que le domaine d'existence de la magnétite ne s'étend *que du côté de l'hématite* et que, par conséquent, les compositions d'atmosphère gazeuse correspondant au point V et à la zone II tendent à oxyder le fer de l'état Fe<sup>2+</sup> à l'état Fe<sup>3+</sup>.

Il est donc souhaitable que l'atmosphère gazeuse de l'enceinte de fusion soit équivalente - sur le plan du potentiel chimique en oxygène - à celle d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> tel que  $\log (\text{PCO}_2/\text{PCO}) < 2,75$ , sans pour autant que la température de solidification soit trop abaissée (fig. 42a) . De manière pratique, l'utilisation d'*argon non purifié* (de type U), par suite des impuretés résiduelles qu'il contient, correspond tout à fait à ces conditions ( $1 < \log (\text{PCO}_2/\text{PCO}) < 1,5$ ), elle a de plus l'avantage de la simplicité.

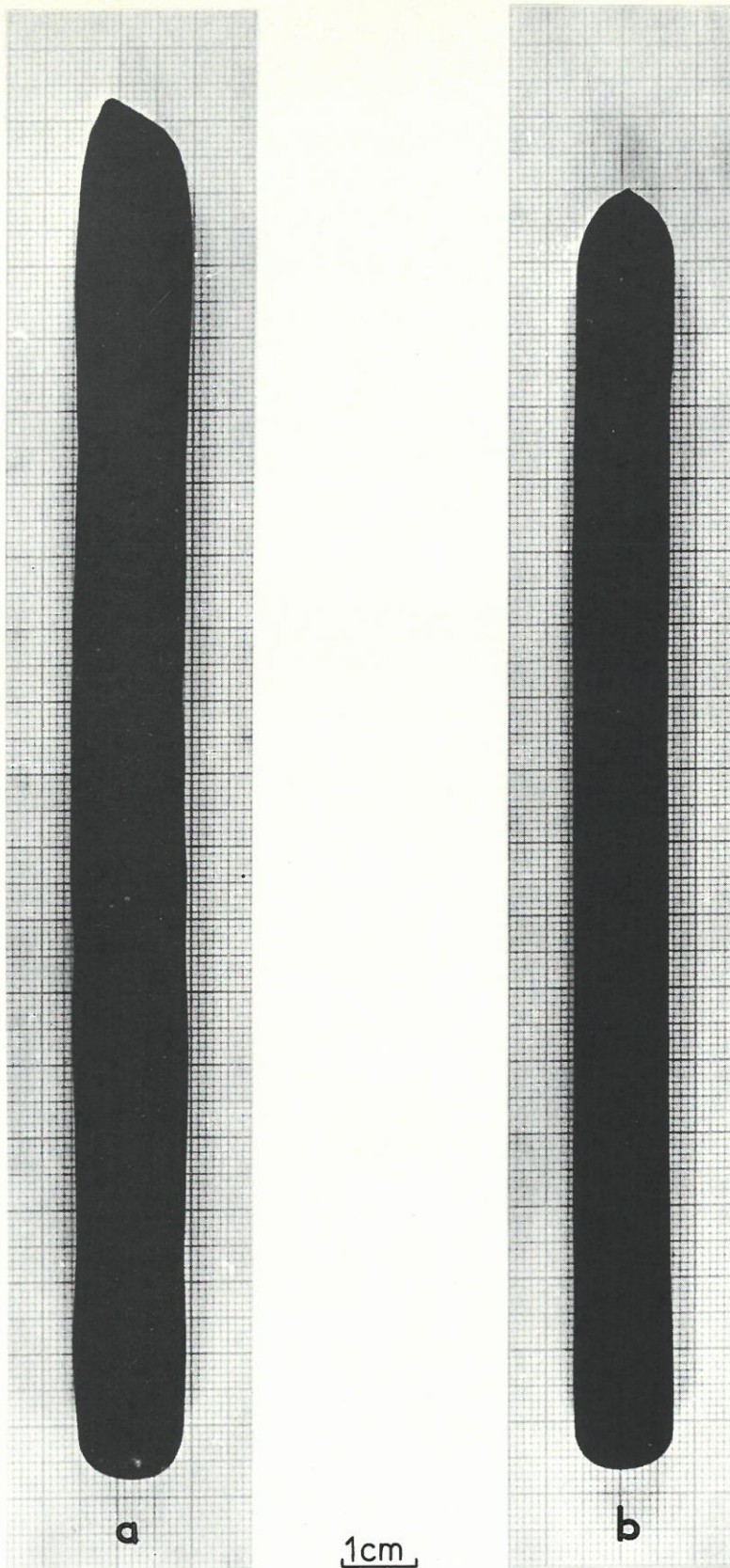
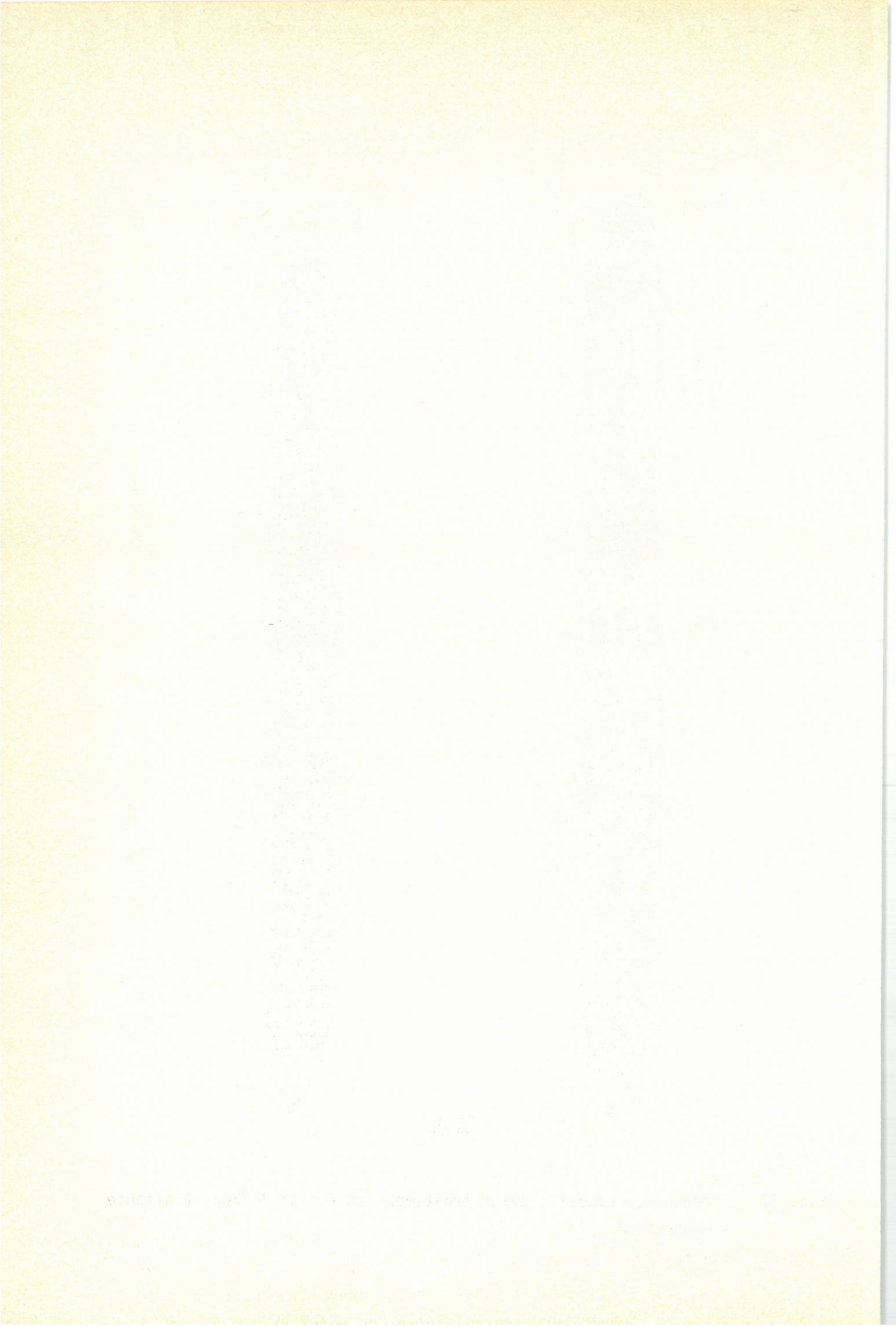


Fig. 41 - Barreau de magnétite avant traitement en fusion de zone flottante  
a - pastillé  
b - fritté.





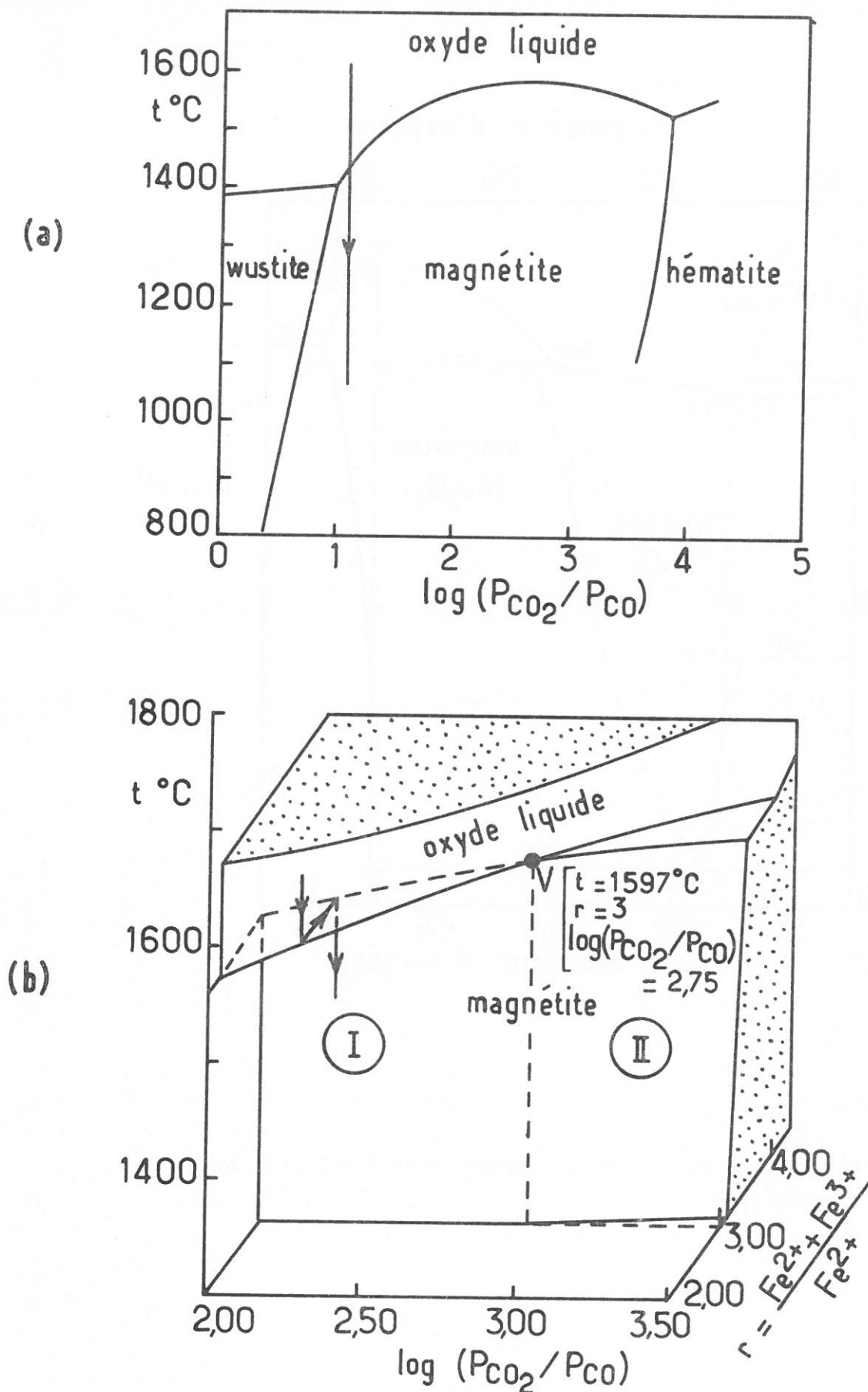


Fig. 42 - Diagramme d'équilibre entre oxydes de fer liquide et solide d'après (94)

a - projection du diagramme tridimensionnel suivant la teneur en  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$

b - diagramme tridimensionnel, composition-rapport  $CO/CO_2$  - température (au voisinage du point V)



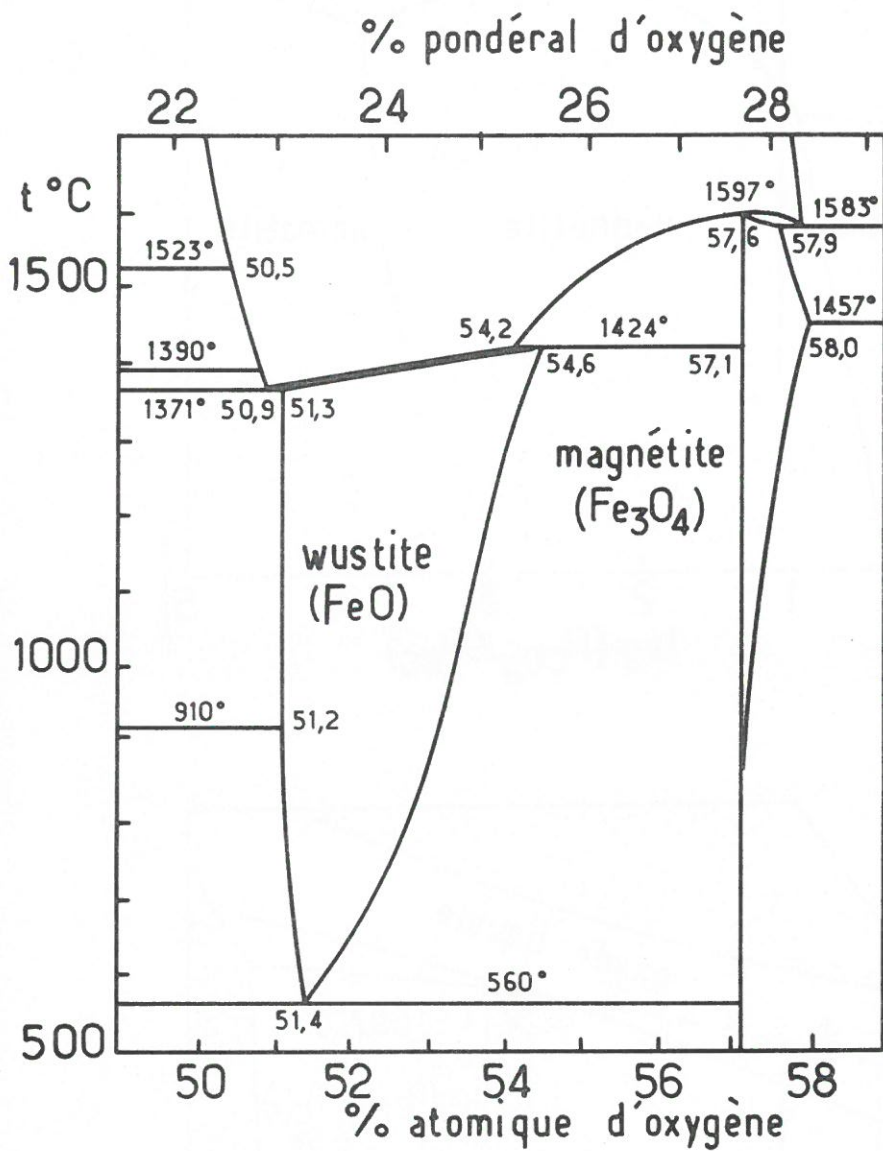


Fig. 43 - Diagramme d'équilibre Fer-Oxygène (représentation partielle) d'après (95).

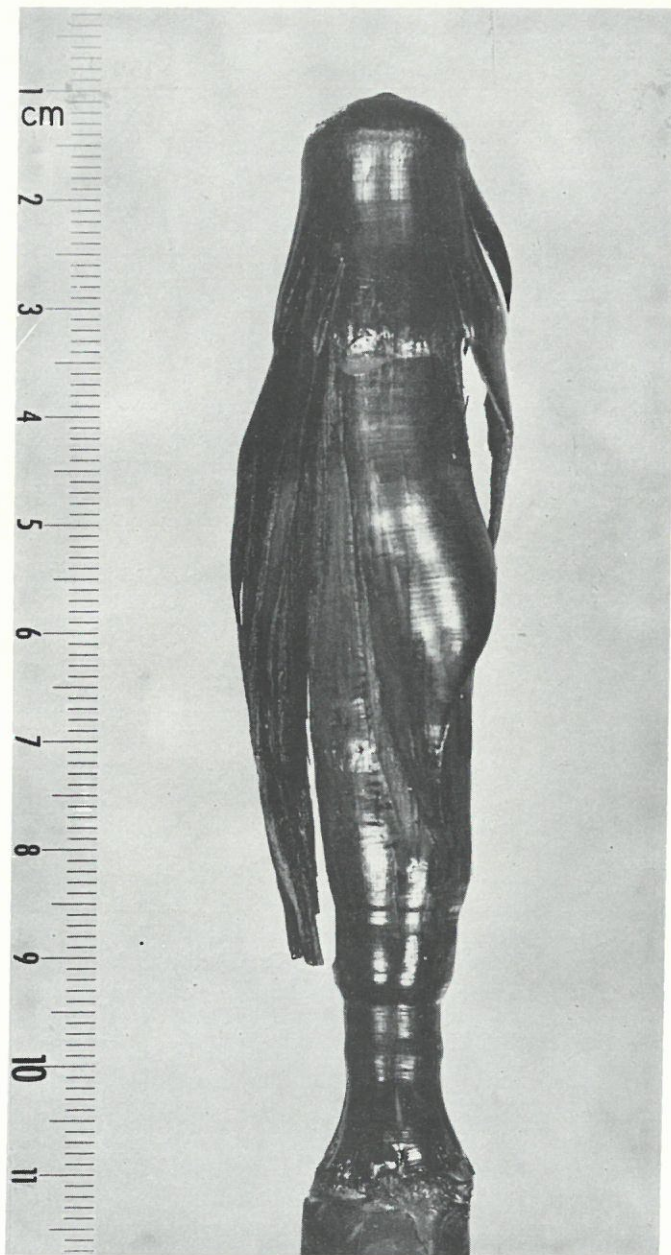


Fig. 44 - Barreau de magnétite à cristaux orientés par une fusion en zone flottante au four à image.





### 3.2.2.2 - Résultats expérimentaux.

Des cristaux de magnétite ont été élaborés par fusion en zone flottante *au four à image*. Les vitesses de rotation des deux parties solides du barreau, la vitesse de translation et la hauteur de la zone liquide sont données au tableau XIII, pour des barreaux dont les diamètres initiaux allaient de 0,95 à 1,5 cm.

- Les résultats expérimentaux ont permis de tirer les conclusions suivantes :
- la croissance de gros monocristaux ( $\phi > 1$  cm) à des vitesses de translation supérieures à  $1 \text{ cm.h}^{-1}$  conduit inévitablement à des cristaux abondamment craquelés, ainsi que l'illustre la fig. 44, malgré l'utilisation d'un contre-miroir (voir fig. 20a),
  - les craquelures sont d'autant plus nombreuses et importantes qu'il y a un nombre plus élevé de monocristaux dans la section droite du barreau traité (4 à 5 grains monocristallins),
  - l'utilisation, au début de la croissance, d'un *germe monocristallin* provenant d'une opération antérieure, permet d'obtenir directement un barreau constitué d'un seul monocristal,
  - dans la plupart des cas une *fissure périphérique* est observée dans le barreau, délimitant un *monocristal* dans la partie centrale du barreau et une *corolle* de 1 mm d'épaisseur dans la partie externe (fig. 45a) . Si la corolle a la même orientation cristallographique que le monocristal situé au centre, en revanche sa composition est plus riche en oxygène que celle de ce dernier,
  - lorsque la croissance conduit, à vitesse de translation lente, à un cristal unique (fig. 45a) , une augmentation ultérieure de celle-ci provoque l'éclatement de la corolle et la formation de plusieurs monocristaux qui envahissent progressivement la section droite du barreau (fig. 45b),
  - des barreaux *entièrement monocristallins* de 9 à 10 mm de diamètre et de 60 à 100 mm de longueur ont été obtenus pour des vitesses de translation de la zone inférieure à  $1 \text{ cm.h}^{-1}$ . Ces cristaux comportaient de manière systématique une facette naturelle, ainsi que l'illustre la fig. 46.

L'étude de *l'orientation des monocristaux* par rapport à la direction de croissance a été effectuée sur cinq échantillons par analyse radiocristallographique (méthode de Burger). Dans tous les cas, les directions  $|100|$ ,  $|110|$  et  $|111|$  du réseau cubique à faces centrées de la magnétite ont été déterminées : elles présentent, quelles que soient les conditions de solidification, des orientations identiques par rapport à la direction de croissance. Les facettes naturelles correspondent à des plans de type (111) parallèles à la direction de croissance. Autour de celle-ci une rotation d'environ  $35^\circ$  des



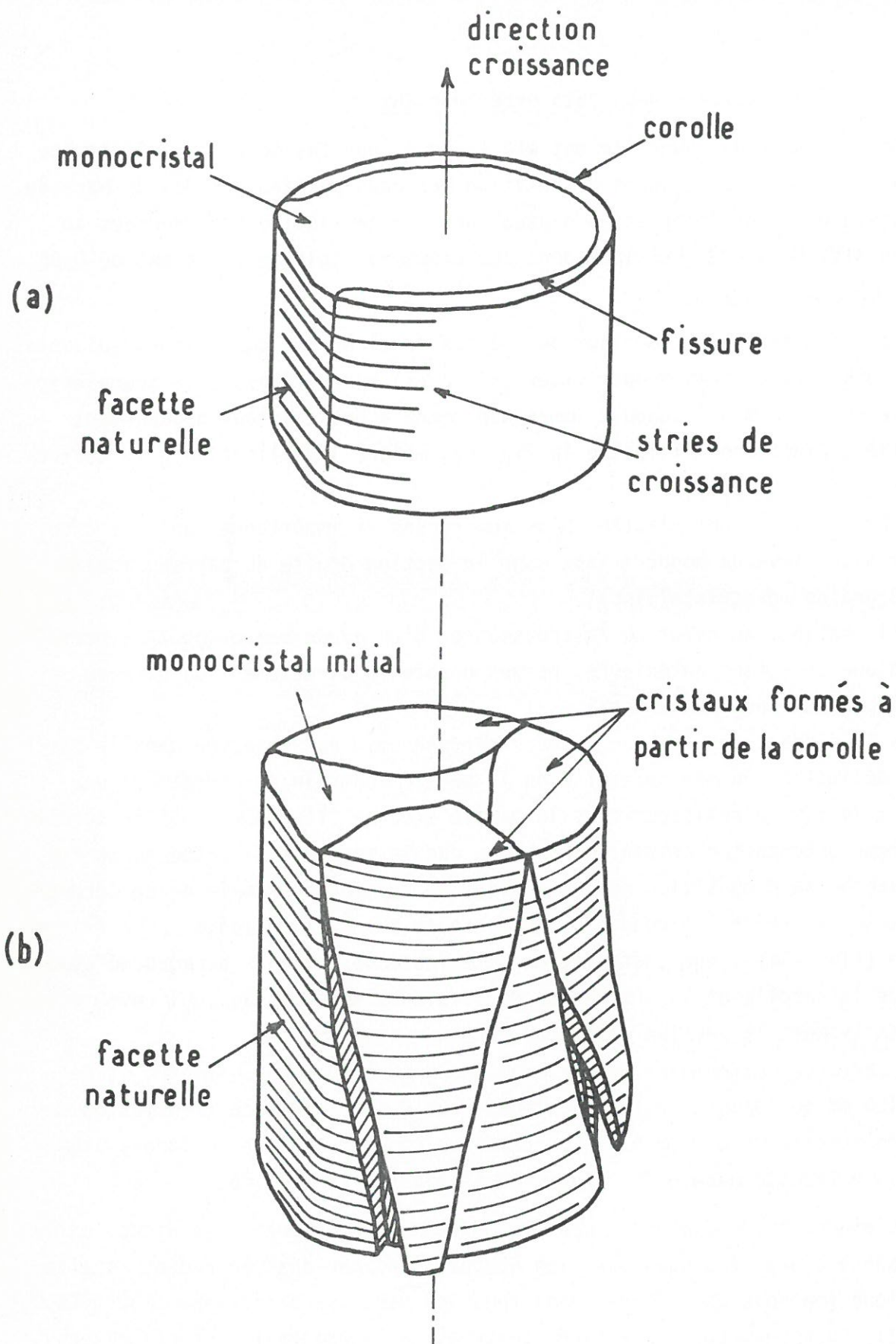
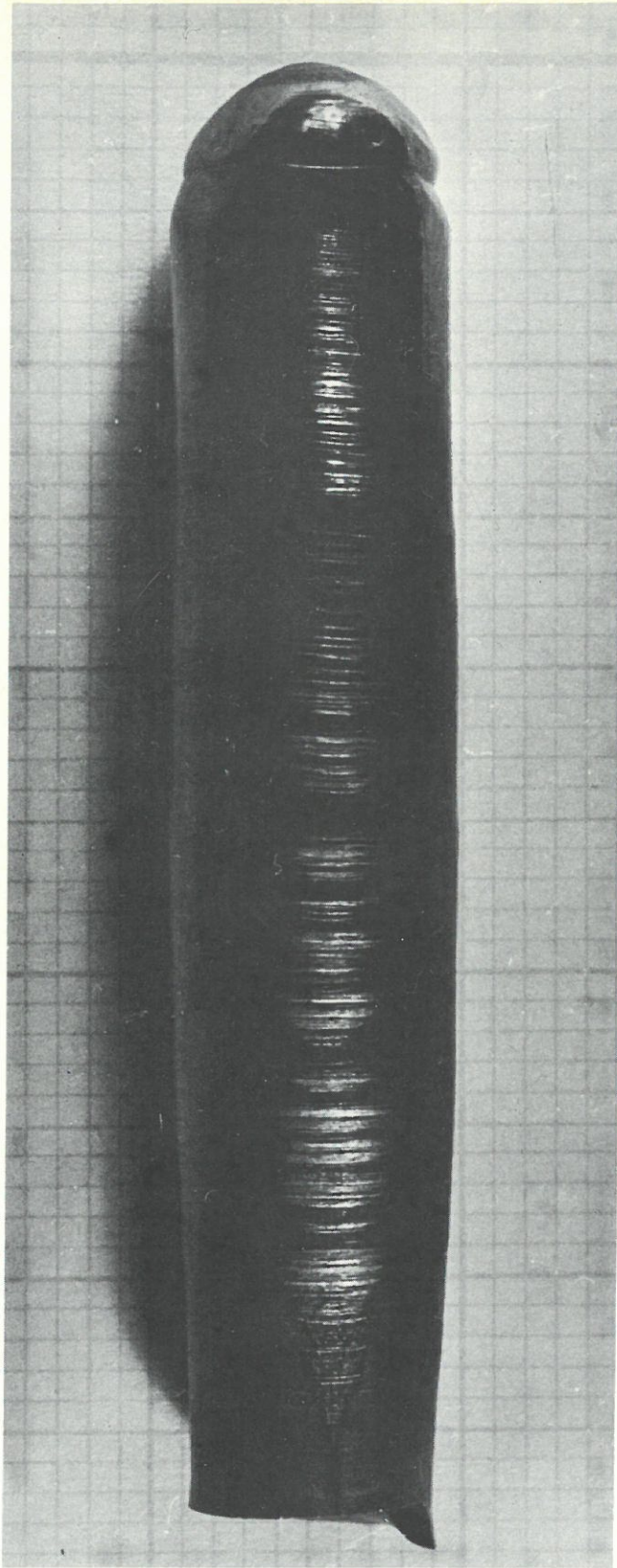


Fig. 45 - Schémas de croissance de cristaux de magnétite

a - monocrystal

b - éclatement du cristal et croissance de plusieurs cristaux.



5mm

Fig. 46 - Monocristal de magnétite de 10 mm de diamètre.





normales à ces facettes (111) laisse apparaître l'axe de symétrie d'ordre 2. De même l'analyse d'un échantillon comportant trois monocristaux dans sa section droite a révélé que, pour chacun d'entre eux, les directions [111] et [110] sont normales à la direction de croissance, faisant entre elles un angle d'environ 35° (tableau XIII, fig. 47). La direction de croissance correspond donc à une direction de type [110] des monocristaux de magnétite.

Par ailleurs, des mesures de conductivité électrique effectuées sur diverses parties du barreau supérieur de magnétite frittée ont montré qu'il se produisait pendant la fusion de zone un *transport d'oxygène* de la partie liquide vers l'extrémité supérieure du barreau (fig. 48) :

- la partie supérieure du barreau est oxydée au moins superficiellement (échantillon 1),
- au fur et à mesure qu'on s'approche de la zone liquide, la magnétite perd de l'oxygène en surface (échantillon 2-4). Ce phénomène de transport d'oxygène a tout lieu d'être favorisé par les courants de convection qui règnent dans la phase gazeuse (fig. 48a) . En revanche, l'existence de ces courants ne peut que minimiser l'oxydation du cristal de magnétite au cours du refroidissement (la zone affectée - la corolle du barreau - n'étant que très superficielle).

### 3.2.3 - CARACTERISATION DES MONOCRISTAUX DE MAGNETITE.

Des échantillons parallélépipédiques (7 . 5 . 2 mm) ont été taillés dans les barreaux monocristallins de 10 mm de diamètre suivant les directions [111], [110] et [100] en vue de préciser la densité des dislocations et l'existence d'éventuels écarts à la stoechiométrie.

#### 3.2.3.1 - Densité de dislocations.

La densité de dislocation a été évaluée à l'aide de la technique des *figures d'attaque*. Les échantillons, préalablement polis, ont été attaqués à chaud par l'acide chlorhydrique concentré pendant des temps allant de 5 à 15 mn suivant la direction cristallographique envisagée et la profondeur d'attaque souhaitée. L'étude des figures d'attaque a permis de fixer la densité de dislocation entre  $5 \cdot 10^4$  et  $2 \cdot 10^5$  *dislocations.cm<sup>-2</sup>*. Ces valeurs, relativement élevées, sont imputables aux conditions opératoires utilisées (gradient thermique élevé, forte asymétrie du dispositif de chauffage, échantillons non recuits) (fig. 49).

#### 3.2.3.2 - Mise en évidence d'éventuels écarts à la stoechiométrie.

La mise en évidence d'éventuels écarts à la stoechiométrie, dans un domaine de composition  $\text{Fe}_{2+2x}^{3+} \text{Fe}_{1-3x}^{2+} \text{V}_x \text{O}_4$  (V = lacune) où x est petit,



Réf. du cristal ( $\phi$ (cm) du barreau initial)	monocristal 1 (0,95)	monocristal 2 (1)	barreau 3 (1,5)	monocristal 4 (1)	monocristal a	barreau 5 : (1,3) monocristal b	monocristal c
Vitesse de croissance V (cm.h <sup>-1</sup> )	0,5	0,5	1	1,5	0,5	0,5	0,5
Vitesse de rotation N <sub>S</sub> du barreau supérieur (tours.mn <sup>-1</sup> )	120	- 120	120	120	120	120	120
Vitesse de rotation N <sub>i</sub> du barreau inférieur (tours.mn <sup>-1</sup> )	60	30	60	60	60	60	60
Hauteur de la zone liquide e (cm)	≈ 0,6	≈ 0,45	≈ 0,7	≈ 0,5	≈ 0,6	≈ 0,6	≈ 0,6
Direction définissant - la section droite - la direction de croissance	[111], [110] [110]	[111], [110] [110]	≈ [111], [110] ≈ [110] (écart ≈ 3°)	≈ [111], [110] ≈ [110] (écart ≈ 7°)	≈ [111], [110] ≈ [110] (écart 6°)	[111], [110] [110]	≈ [111], [110] ≈ [110] (écart 3°)
Qualité apparente des cristaux	Corolle de faible épaisseur pas de fissure au centre	Corolle de faible épaisseur légèrement fissurée	Monocristal sur une faible longueur, craquelé	Pas de corolle mais fissuré en 5 morceaux	pas de corolle ni de fissure	présence d'une corolle	présence d'une corolle

TABLEAU XIII - Cristaux de magnétite obtenus par fusion en zone flottante translatée de bas en haut  
au four à image.

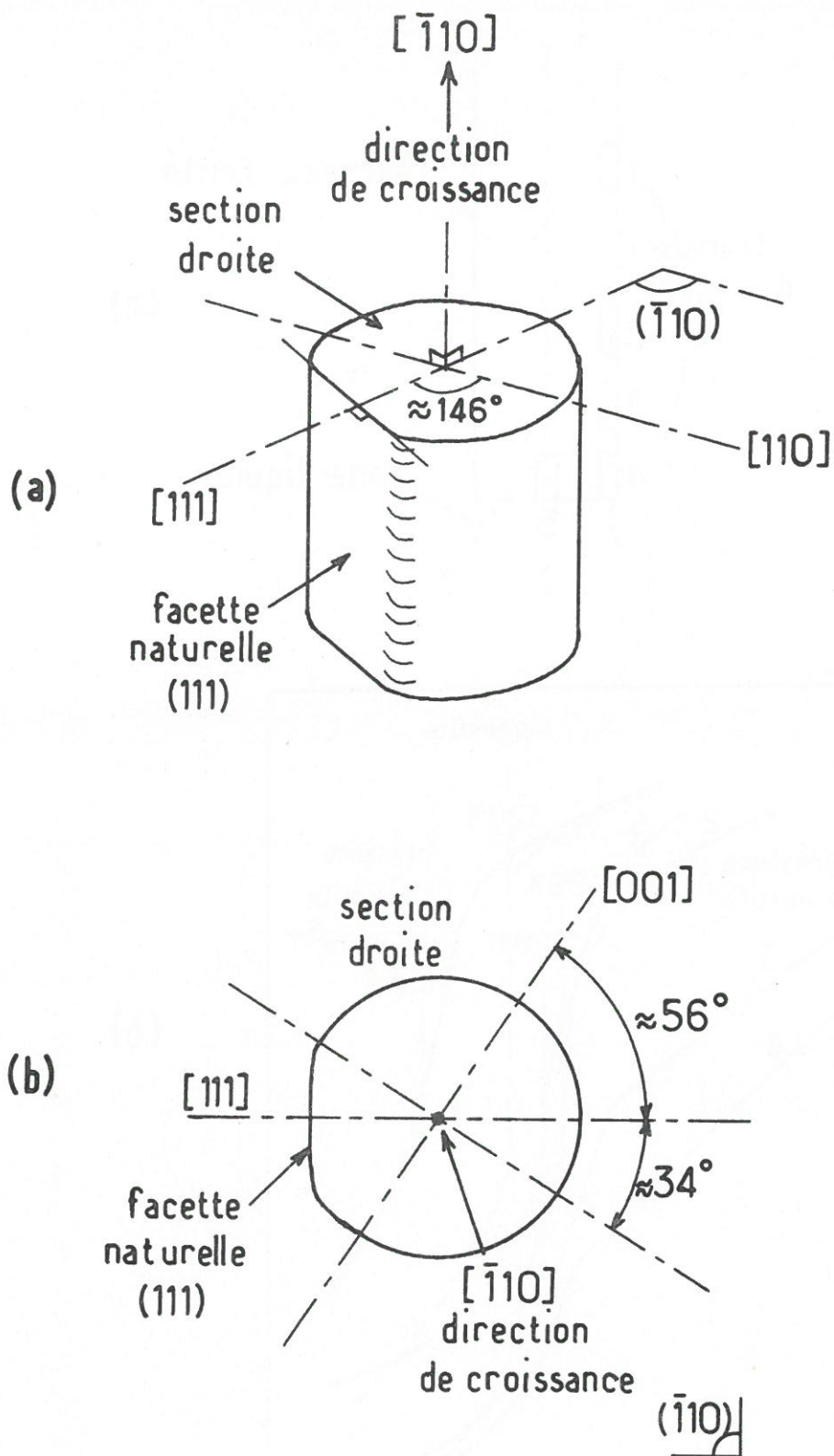


Fig. 47 - Orientation des cristaux de magnétite par rapport à la direction de croissance (cristal n° 1)  
 a - vue globale  
 b - projection dans le plan  $(\bar{1}10)$  de section droite du monocristal.

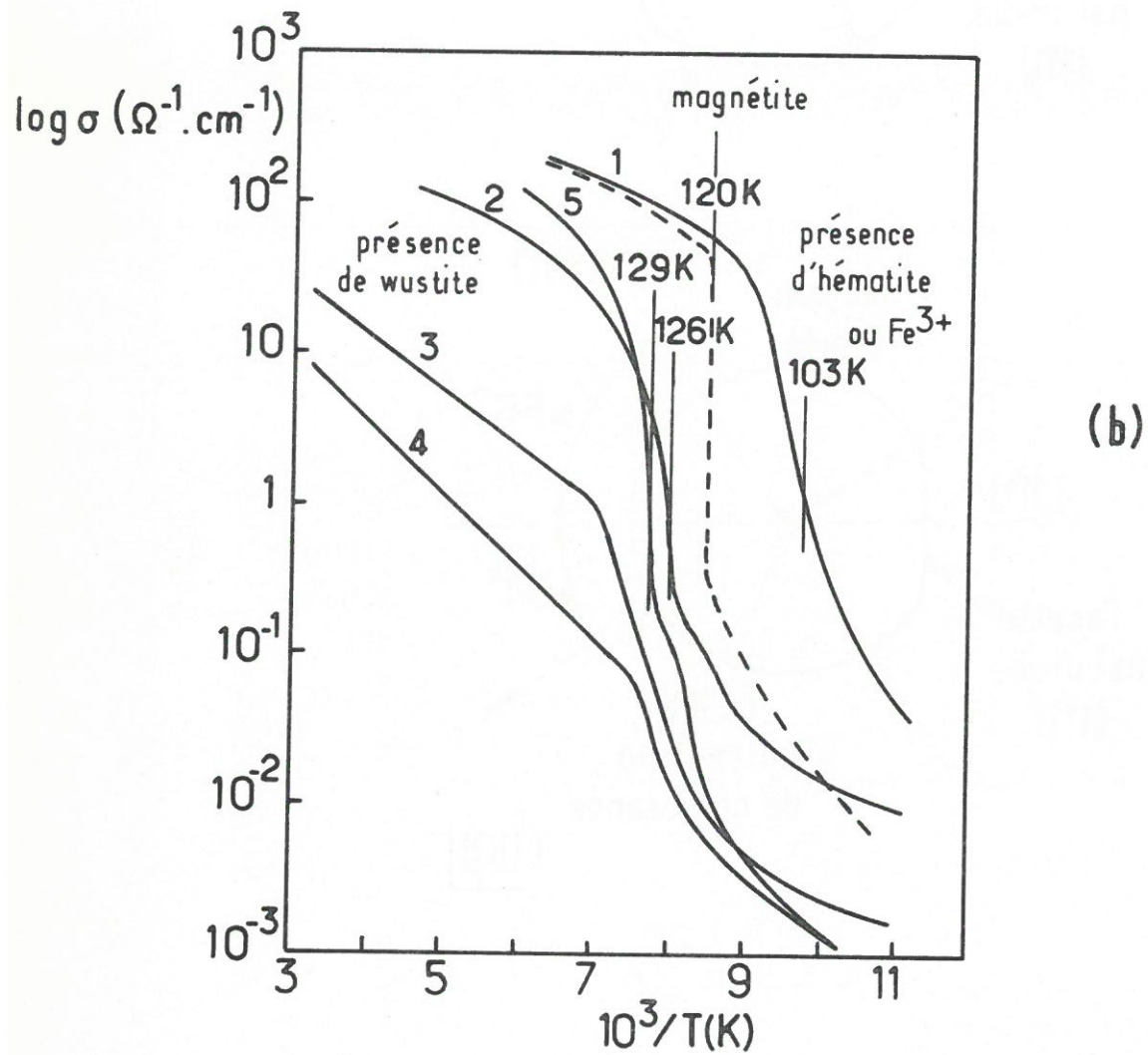
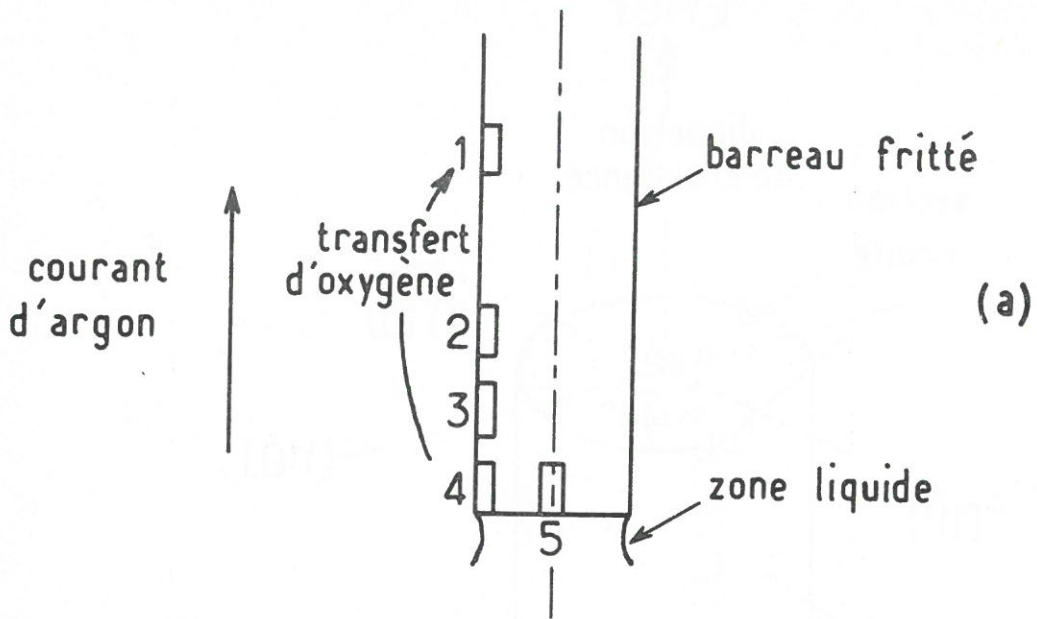
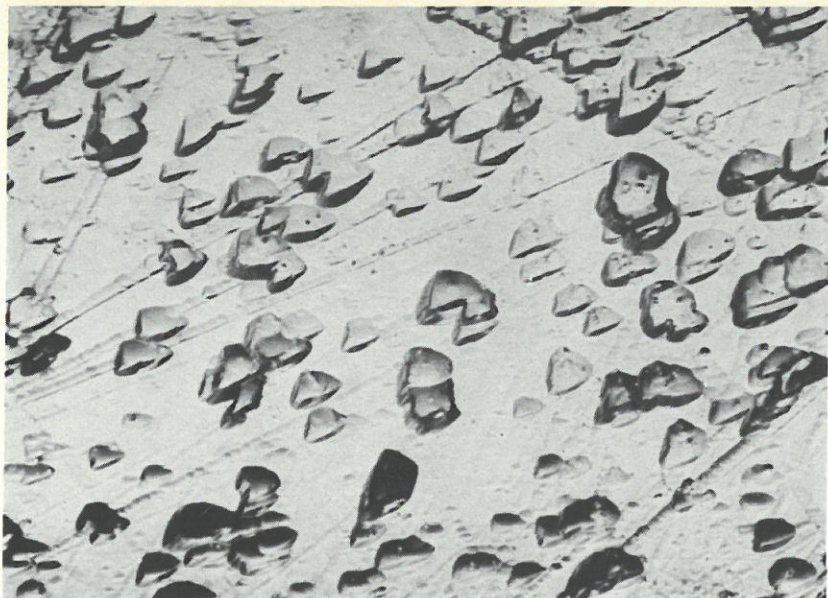


Fig. 48 - Transfert d'oxygène lors de la fusion en zone flottante de magnétite.

a - échantillons prélevés sur le barreau fritté d'alimentation,  
 b - mesures des conductivités électriques correspondantes.





a

50  $\mu$



b

50  $\mu$

Fig. 49 - Figures d'attaques de la magnétite.

a - attaque légère.

b - attaque profonde.

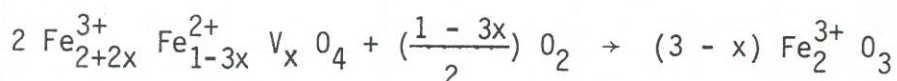




demeure délicate et ne peut être réalisée qu'en faisant appel à des méthodes analytiques très sensibles. Il est donc prudent de corrélérer les résultats de plusieurs méthodes connues pour leur sensibilité vis à vis de la teneur en oxygène de l'oxyde.

#### 3.2.3.2.1 - *Caractérisation par oxydation.*

L'oxydation de la magnétite, supposée non-stoechiométrique, en présence d'une atmosphère d'oxygène conduit à l'hématite suivant l'équation :



la détermination de la quantité d'oxygène absorbée, qui peut être effectuée avec précision par *microthermogravimétrie*, permet donc de calculer x. Les résultats des mesures, rassemblés au tableau XIV montrent que les monocristaux de magnétite élaborés par fusion en zone flottante approche la stoechiométrie à  $x \approx 2.10^{-3}$  près (l'incertitude absolue sur la valeur de x a pu être estimée à  $10^{-3}$ ).

#### 3.2.3.2.2 - *Caractérisation radiocristallographique.*

La magnétite comporte une transformation allotropique cubique  $\rightleftharpoons$  orthorhombique à une température voisine de 120 K. La température à laquelle le changement de symétrie du réseau se produit est très sensible aux écarts à la stoechiométrie et à la présence de défauts linéaires et peut, de ce fait être utilisée pour caractériser la perfection du matériau. L'oxydation l'abaisse, en même temps qu'elle diminue la netteté de la transition de Verwey. Celle-ci correspondrait à l'établissement d'un ordre dans la répartition des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites octaédriques de l'empilement cubique à faces centrées des anions oxygène (96-97).

Le changement de symétrie du réseau cristallin se traduit notamment par l'éclatement de la raie 440 en trois raies d'indices 400, 224 et 040. L'étude fine de l'évolution du profil de la raie 440 en fonction de la température permet donc de déterminer avec une bonne précision la température de la transition. Les résultats des mesures sont donnés aux fig. 50 et 51 ainsi qu'au tableau XIV.

La fig. 51, qui donne l'évolution de la largeur mesurée à mi-hauteur de la raie 440 en fonction de la température, montre que la transition se produit à  $119 \pm 1$  K, dans le cas du matériau traité en zone flottante.

#### 3.2.3.2.3 - *Caractérisation électrique.*

Des mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermo-électrique ont été effectuées en fonction de la température sur les divers échantillons



Magnétite Propriétés	avant traitement en zone flottante (fritté)	crystal n° 1 (fusion en zone flottante : $V = 0,5 \text{ cm.h}^{-1}$ )	crystal n° 2 (fusion en zone flottante : $V = 1 \text{ cm.h}^{-1}$ )
Transition de la conductivité électrique $T_V$ (K)	$117 \pm 1$	$119,5 - 120 \pm 0,5$	$118,5 \pm 0,5$
Transition du pouvoir thermoélectrique $\alpha$ (MV/K) ( $T_V(K)$ )	-	- 135 ( $120,5 - 121 \pm 0,5$ )	- 55 ( $118,5 \pm 0,5$ )
Transition structurale $T_V$ (K) (radiocristallographie)	$115 \pm 1$	$119 - 119,5 \pm 1$	$118 \pm 1$
Rapport des conductivités électriques avant et après la transition	70	180	110
Ecart à la stoechiométrie $\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4 ; x \cdot 10^3$	3,9	1,5	2,5

TABLEAU XIV - Corrélations entre quelques propriétés caractéristiques de la magnétite.

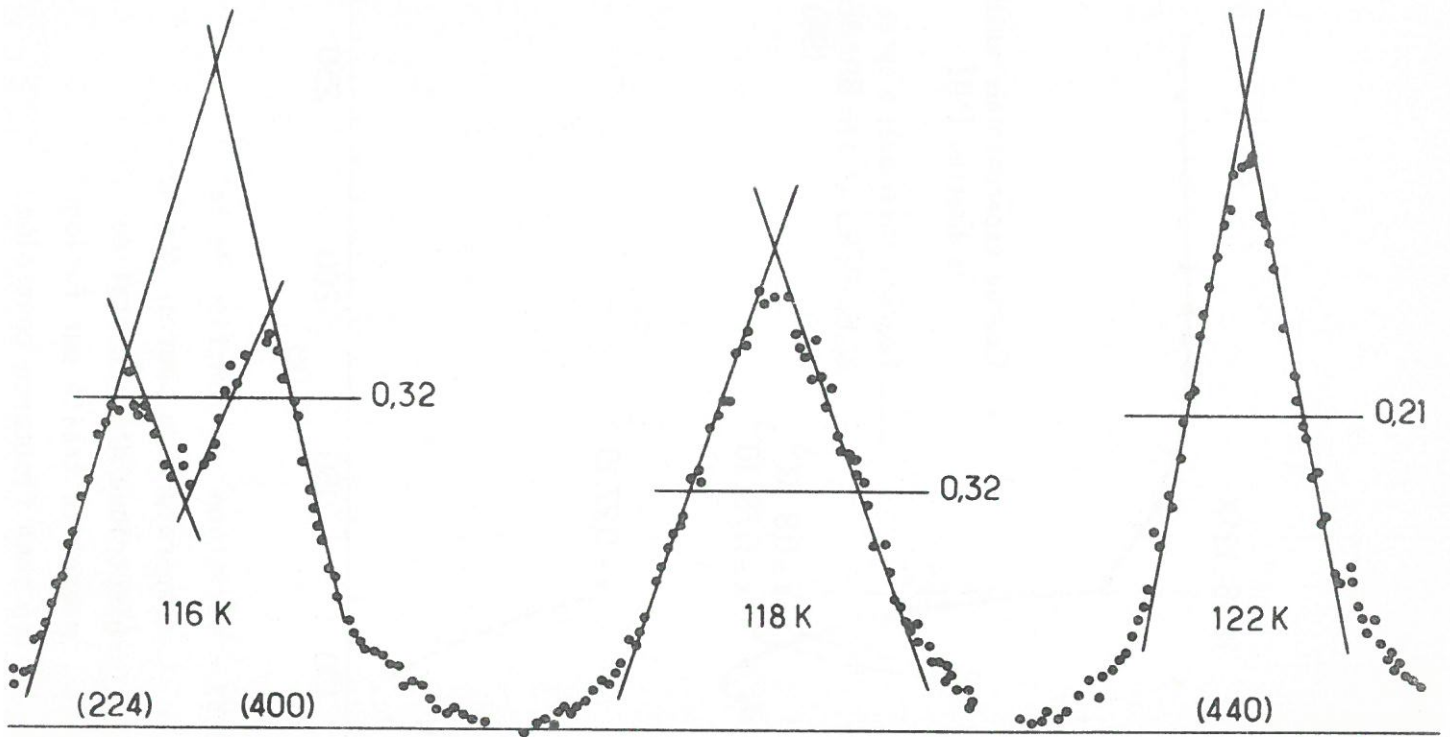


Fig. 50 - Eclatement de la raie 440 de la magnétite à la transition de Verwey.

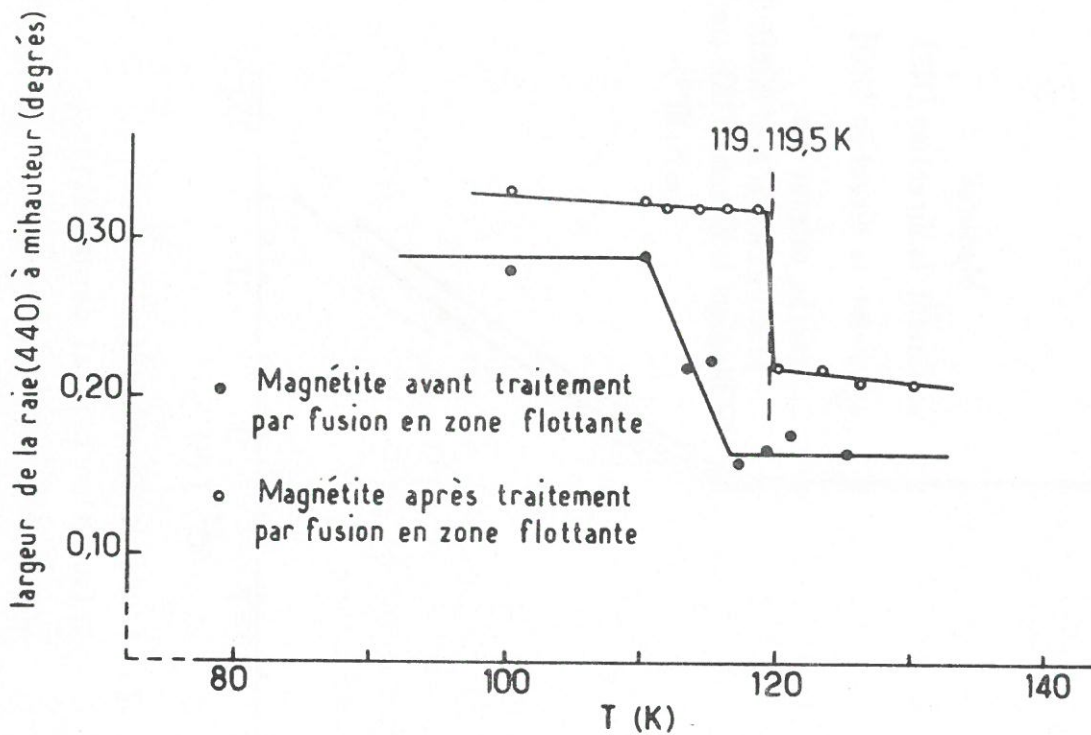


Fig. 51 - Transition structurale de la magnétite à basse température.



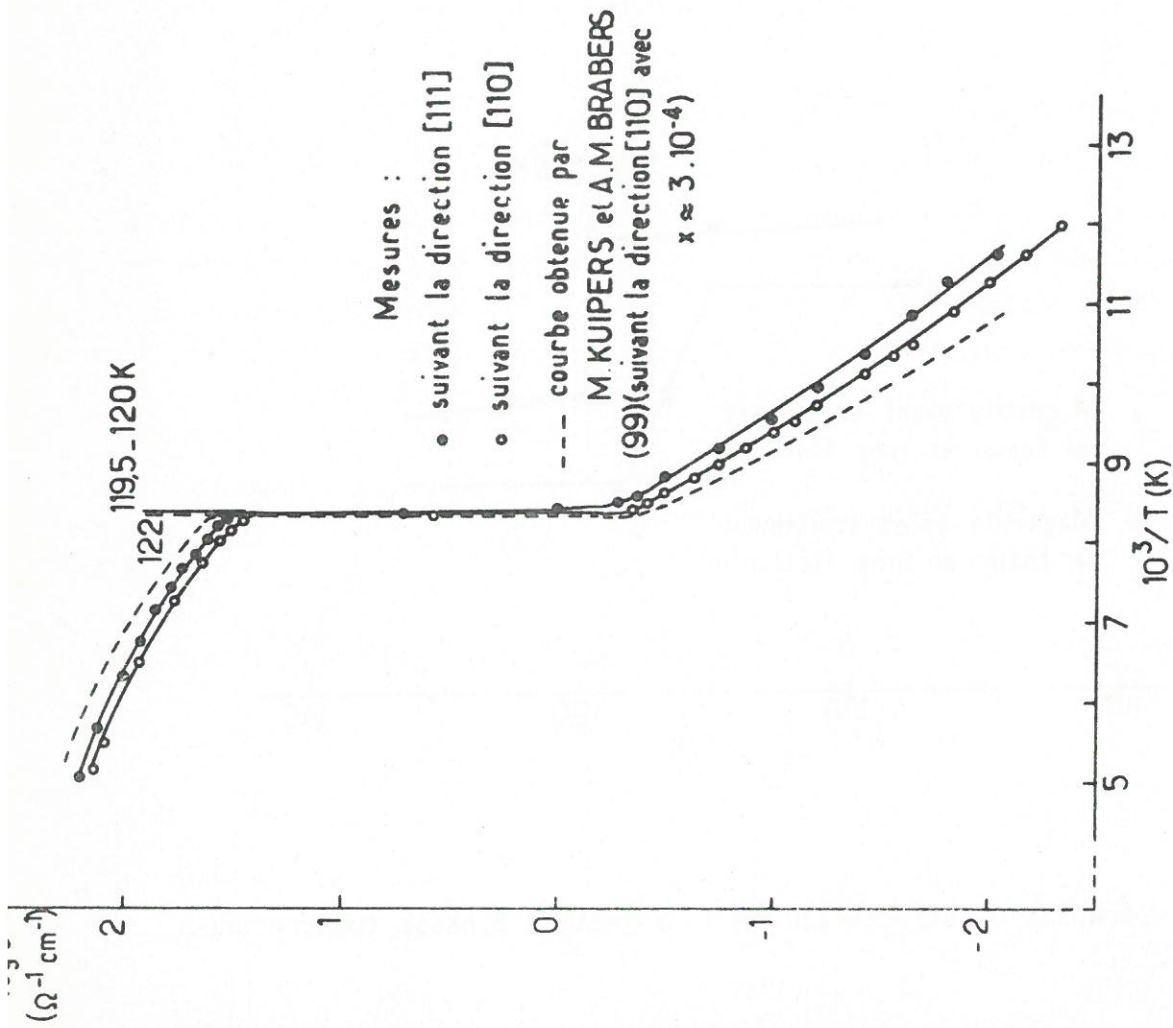


Fig. 52 - Etude de la conductivité électrique d'un cristal de magnétite traité par fusion en zone flottante contrôlée au four à image, en fonction de la température.

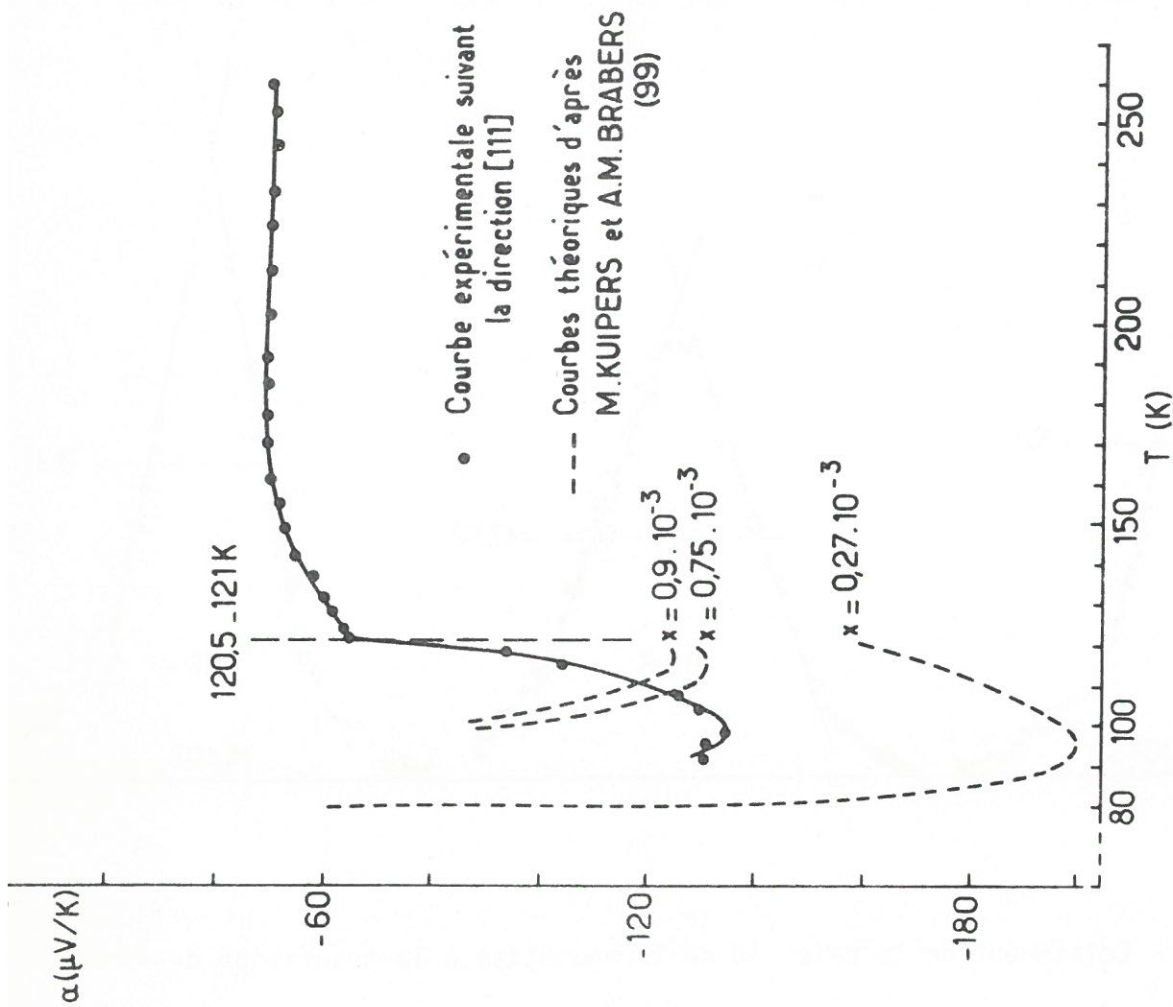


Fig. 53 - Variation en fonction de la température du pouvoir thermo-électrique d'un cristal de magnétite traité par fusion en zone flottante contrôlée.

monocristallins. Elles ont permis la détermination du rapport des conductivités électriques de part et d'autre de la transition, dont l'amplitude donne une bonne estimation de la qualité des monocristaux. Nous avons pu comparer ainsi nos matériaux à ceux préparés et étudiés par les auteurs antérieurs (98 à 100).

Les résultats des mesures sont donnés aux fig. 52 et 53 ainsi qu'au tableau XIV. Les courbes  $\log \sigma = f(1/T)$  et  $\alpha = f(T)$  permettent de situer la transition de Verwey entre 119 et 120 K, en bon accord avec la valeur obtenue par voie radiocristallographique. La discontinuité dans la courbe  $\log \sigma = f(1/T)$ , bien marquée, correspond à un rapport entre les conductivités électriques (avant et après la transition) égal à 180 pour le meilleur cristal (cristal n° 1). Des rapports de l'ordre de 210 et 230 avaient été signalés par A.J.M. KUIPERS et V.A.M. BRABERS (101) et S. CHIKAZUMI (98), avec des températures de transition respectivement égales à 122 et à 124,7 K

### 3.2.3.3 - Conclusions.

L'examen des résultats expérimentaux relatifs aux cristaux de magnétite permet donc de conclure que les cristaux bruts de solidification sont *proches de la stoechiométrie* mais que leur densité de dislocation, relativement élevée, affecte de manière sensible leurs propriétés électriques.

Par ailleurs, on remarquera, que si le contrôle de la fusion en zone flottante permet d'obtenir des cristaux *de diamètre important* grâce à une limitation de la hauteur de la zone fondue, en revanche il est difficile de les obtenir exempts de fissures et de dislocations. L'adaptation de notre méthode de contrôle à la fusion en zone flottante au four à image, pour la croissance de *cristaux isolants* (ou tout au moins mauvais conducteurs) sensibles aux chocs thermiques, est donc limitée par l'existence de gradients thermiques excessifs au niveau du front de solidification.



## CHAPITRE IV

### APPLICATION DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE CONTROLEE A L'ELABORATION DE COMPOSITES "IN SITU"

Les composites de *solidification* sont susceptibles d'apporter - au moins théoriquement - une solution élégante aux problèmes majeurs rencontrés lors de l'utilisation à haute température des composites *synthétiques* à matrice métallique. En effet, les composites "in situ" sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- excellente compatibilité chimique à haute température entre la matrice et la phase renforçante (puisque le matériau s'y trouve en équilibre thermodynamique),
- perfection sur le plan cristallographique et mécanique de la phase renforçante (constituée de monocristaux de type trichite pratiquement exempts de défauts du réseau et ayant de ce fait une résistance mécanique proche de la valeur théorique),
- interfaces entre les deux phases de très grande qualité (avec existence de corrélations précises entre les orientations respectives des deux réseaux cristallins).

En fait, les composites "in situ" sont en concurrence directe avec les *superalliages* dans le domaine des matériaux de structure destinés à travailler à haute température (aubes de turbine d'étage chaud des moteurs d'avion par exemple). Pour ce type d'application, les matériaux doivent comporter un ensemble de caractéristiques tout à fait exceptionnelles quant à la tenue au cyclage thermique, au fluage, à la fatigue et à la résistance à l'oxydation. C'est dans cet esprit que H. BIBRING et coll. ont été amenés, en partant de l'*eutectique pseudobinaire Co-TaC* à élaborer par solidification dirigée, des composites "in situ" très complexes comme les COTAC - 741 (faisant appel aux éléments suivants : Ni, Co, Cr, W, Al, Nb, et C) (102-



104). Des études approfondies effectuées sur ces matériaux ont conduit à des résultats spectaculaires. Ces composites demeurent des matériaux coûteux en dépit des progrès réalisés au niveau de leur élaboration et leur développement industriel ne pourra être envisagé que s'ils permettent un accroissement notable de la température de fonctionnement des turbines.

Dans l'espoir de trouver un composite "in situ" particulièrement bien adapté pour les *applications structurales à haute température*, de très nombreux systèmes associant des phases ductiles ou fragiles ont été envisagés. Malheureusement certains d'entre eux posent de sérieux problèmes d'élaboration (c'est le cas par exemple des eutectiques dans lesquels la matrice est un métal de la colonne IV du tableau périodique).

Par ailleurs, la recherche de nouveaux systèmes est encouragée par les perspectives séduisantes qu'offrent les composites "in situ" dans le domaine des *applications physiques*. En effet, de l'association de deux phases caractérisées par des propriétés physiques très différentes peut naître un matériau composite, ayant à *l'échelle macroscopique* une (ou plusieurs) propriété *originale* qui peut résulter (105) :

- de la *morphologie particulière* du composite (dimensions et anisotropie des constituants élémentaires), comme c'est le cas pour les systèmes InSb-NiSb, NaF-NaCl ou W-UO<sub>2</sub> (106 à 108),
- de la *somme* des propriétés physiques  $A_i$  des constituants, pondérées de leur fraction volumique respective  $V_i$  et qui peut se traduire à l'aide d'une loi des mélanges (de la forme  $A = \sum A_i V_i$ ). Tel est le cas, par exemple, de l'eutectique InSb-Sb composé d'aiguilles conductrices d'antimoine dans une matrice semi-conductrice d'antimoniure d'indium (107),
- du *produit* des propriétés physiques  $A_i$  des constituants grâce à l'existence d'un couplage (caractérisé par un facteur  $K_i$ ) au niveau des interfaces. La propriété résultante peut alors s'exprimer par la relation  $A = \prod K_i A_i$ , une telle situation se rencontre notamment dans les composites BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NaCl-PbCl<sub>2</sub> (105, 109).

Il ressort des travaux effectués sur les composites "in situ" que l'avenir de ces matériaux dépend assez largement des améliorations qui pourront être apportées au niveau de leur élaboration, dans trois directions :

- abaisser le coût du procédé de solidification dirigée à l'aide de moules appropriés;
- améliorer la qualité cristalline des matériaux obtenus,
- permettre la solidification de systèmes à température de fusion élevée ou très agressifs vis à vis des moules.

Contribuer à la réalisation de ce troisième objectif constitue le but du dernier chapitre de notre mémoire.

Parmi les diverses méthodes de cristallogénèse, la fusion en zone flottante, située à mi-chemin entre la fusion de zone en creuset et la fusion de zone interne (I.Z.M.), est une technique de choix pour l'élaboration de composites "in situ" réfractaires et très réactifs à l'état liquide (110). Par ailleurs, la réalisation de composites en zone flottante exempts de bande de croissance et présentant une morphologie de qualité est un banc d'essai très sélectif pour un nouvel appareillage d'élaboration.

Pour les raisons indiquées au chapitre I, l'eutectique binaire  $Fe-Fe_2B$  a été utilisé dans ce qui suit en vue de poursuivre la mise au point de l'appareillage de fusion en zone flottante contrôlée. L'étude réalisée sur le système  $Ti-Ti_5Si_3$  (mieux adapté à la fréquence du générateur HF dont nous disposons) constituait un premier pas dans la recherche de composites de solidification ayant pour matrice un métal de la colonne IV, elle a bénéficié de l'expérience que nous avons acquise lors de la fusion en zone flottante du titane. Enfin on pouvait espérer que la *fusion en zone flottante de hauteur limitée* permettrait l'obtention de fronts de solidification plans lors du traitement en I.Z.M. d'eutectiques du type  $UO_2-M$  ;  $Cr_2O_3-M$ ,  $(Al,Cr)_2O_3-M$  (avec  $M = Cr, Mo, W, Nb, Ta, etc...$ ) dont les propriétés physiques paraissent prometteuses (111).

#### 4.1 - QUE PEUT-ON ATTENDRE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE CONTROLÉE POUR L'ELABORATION DE COMPOSITES "IN SITU" ?

Les principaux avantages de la fusion en zone flottante par rapport aux autres techniques de cristallogénèse ont été décrits au début de ce mémoire. On se limitera donc ici à analyser spécifiquement les avantages que peut apporter l'automatisation de la technique lors de la solidification dirigée de composites "in situ". Les conclusions de cette analyse seront ensuite confrontées à l'expérience.

##### 4.1.1- AVANTAGES INHERENTS AU CONTRÔLE D'UNE ZONE FONDUE DE HAUTEUR RÉDUITE.

Rappelons que la réduction et le contrôle de la hauteur de la zone fondue a principalement pour effet :

- d'améliorer la stabilité géométrique de l'interface liquide-gaz de la zone flottante,



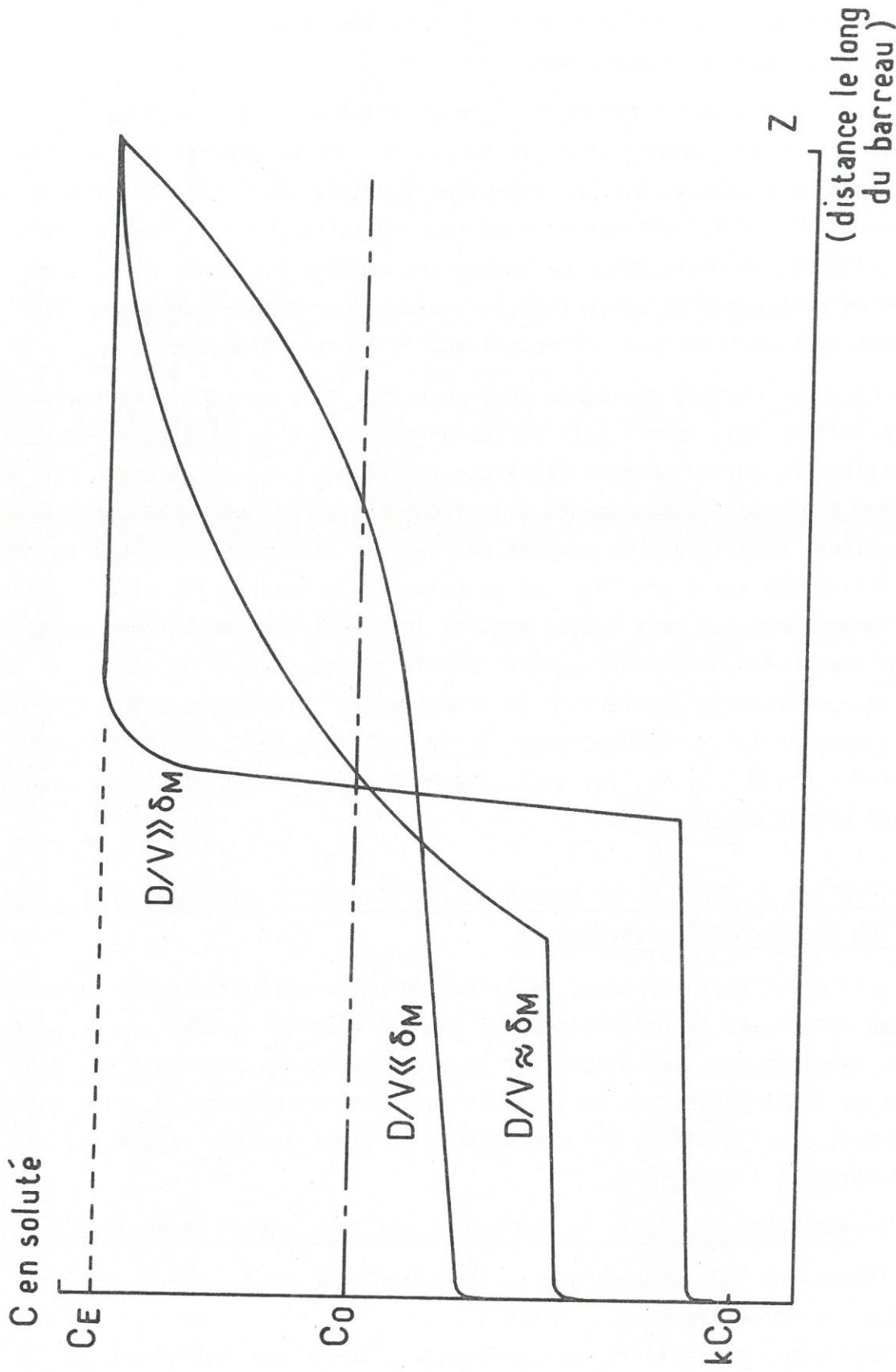


Fig. 54 - Profils de concentration le long d'un barreau de composition initiale  $C_0$  "hors eutectique" traité en creuset suivant les conditions de solidification normales ( $C_E$  : composition eutectique ;  $k$  : coefficient de partage du soluté entre liquide et solide ;  $D$  : coefficient de diffusion ;  $V$  : vitesse de solidification ;  $\delta_M$  : épaisseur de la couche limite de transfert massique).

- de contribuer ainsi à stabiliser les échanges thermiques et en particulier le couplage entre inducteur HF et zone liquide,
- d'augmenter la stabilité thermique de la fusion de zone face à une dérive progressive dans le temps,
- de diminuer, par ailleurs, les écoulements convectifs non stationnaires d'origines diverses (les fluctuations de fréquence élevée se produisant à l'interface de solidification peuvent ainsi être réduites).

A côté de ses avantages généraux, la limitation de la hauteur de la zone liquide permet *d'envisager*, dans le cas spécifique des composites "in situ", l'obtention de matériaux complexes dont la composition demeure homogène le long du barreau sans avoir à utiliser nécessairement des vitesses de solidification élevées. En effet, la solidification dirigée d'un alliage de composition "*hors eutectique*" (off eutectic alloy), dans les conditions habituelles de traitement en creuset nécessite l'ajustement de trois paramètres fondamentaux :

- le gradient de température  $G_L$  dans le liquide à l'interface liquide-solide,
- la vitesse de solidification  $V$ ,
- l'épaisseur de la couche **limite hydrodynamique**  $\delta_H$ .

Les valeurs données à ces paramètres doivent permettre une coprécipitation orientée des phases (les unes par rapport aux autres). L'orientation dépend de la direction de solidification et de la répartition homogène des solutés le long du barreau. Ces conditions imposent la présence d'une couche limite d'épaisseur *importante* et l'emploi de vitesses de solidification *élevées* qui, à leur tour, favorisent la *surfusion structurale*, donc l'instabilité de l'interface de solidification. Pour pallier cet inconvénient, il est indispensable de disposer d'un *gradient de température très important*. Malheureusement, il est si difficile d'obtenir de tels gradients que, pratiquement, seules des vitesses de solidification lentes peuvent être retenues pour éviter la surfusion structurale.

Ces considérations, jointes au fait qu'il n'est pas aisé de limiter au sein de la zone les écoulements convectifs (dont l'un des effets est de réduire l'épaisseur de la couche diffusionnelle  $\delta_M$ ), font qu'il est souvent impossible d'obtenir un composite homogène de ce type (c'est-à-dire de composition "hors eutectique"). Cette conclusion est corroborée par les résultats de l'étude expérimentale de M.F.X. GIGLIOTTI et par les courbes de la fig. 54, qui ont été déterminées numériquement suivant la méthode de calcul rapportée à l'annexe 5 (112).



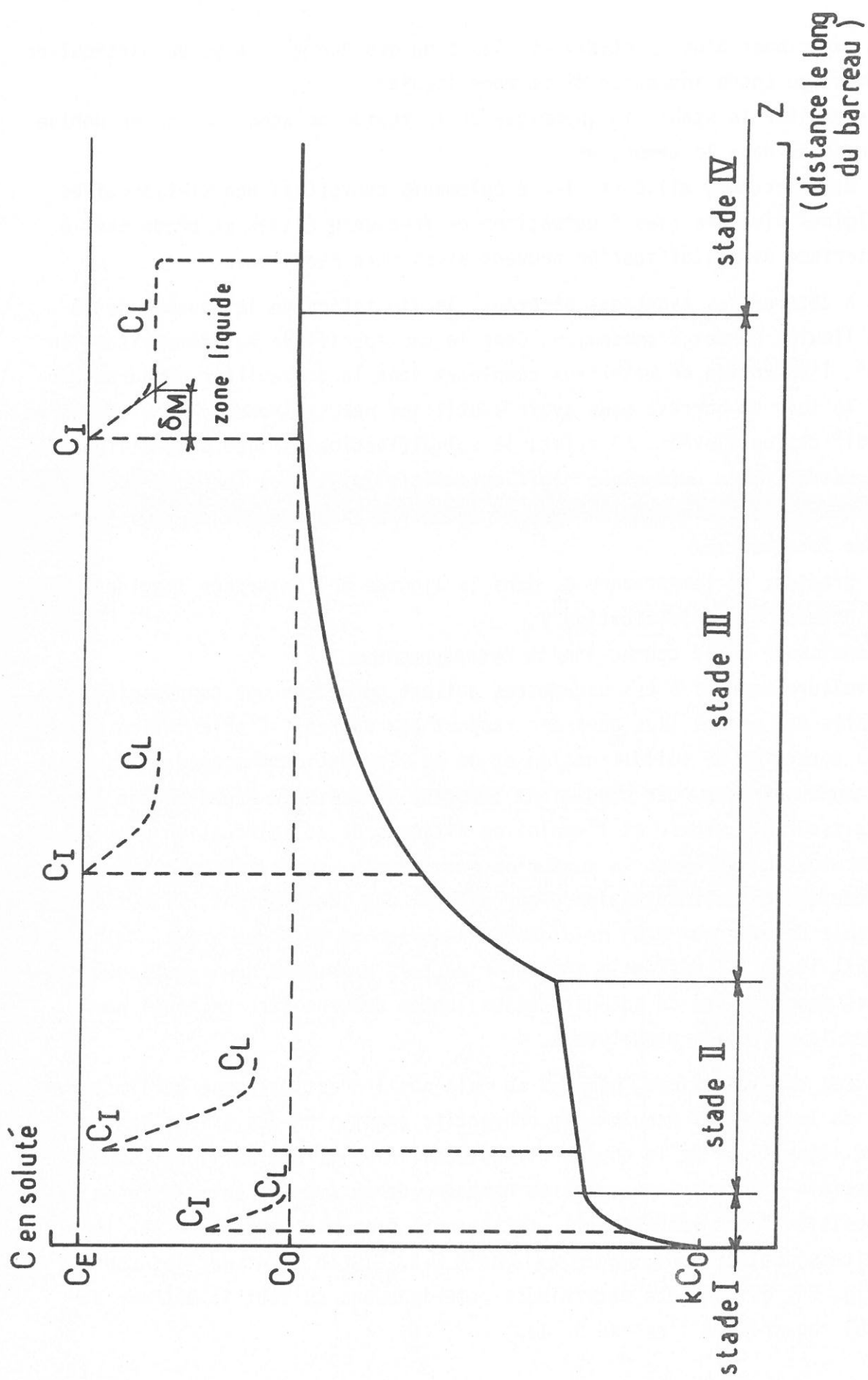


Fig. 55 - Profil de concentration le long d'un barreau de composition "hors eutectique"  $C_0$  traité en fusion de zone ( $C_E$  : composition eutectique ;  $k$  : coefficient de partage entre liquide et solide ;  $\delta_M$  : épaisseur de la couche limite de transfert massique).

En revanche, la solidification dirigée d'un alliage eutectique *selon la technique de la fusion de zone* permet d'obtenir des composites "in situ" homogènes - quelle que soient les conditions de solidification - après *une période transitoire* comportant trois stades, ainsi que l'illustre la fig. 55. Dans les approximations de WILCOX, le stade II serait d'autant plus court que la couche limite de transfert massique  $\delta_M$  est grande et le stade III d'autant plus bref que  $\delta_M$  est, au contraire, plus petite (113). En tenant compte du stade I correspondant à la formation de la couche limite  $\delta_M$ , une étude numérique de la répartition des solutés lors de la solidification - développée à l'annexe 5 - permet de tirer les conclusions suivantes :

- lorsque la couche limite hydrodynamique  $\delta_H$  est suffisamment importante et la vitesse de solidification élevée, la fusion de zone ne présente vis à vis de la ségrégation des solutés aucun avantage par rapport à la solidification en creuset d'un matériau entièrement liquide à l'état initial. Dans de telles conditions la période transitoire est courte,
- lorsque les conditions précédentes ne peuvent être réalisées pour assurer la stabilité de l'interface liquide-solide, la période transitoire (stades I, II et III, de la fig. 55) est d'autant plus courte que :

- . la couche limite hydrodynamique est d'épaisseur  $\delta_H$  faible,
- . la vitesse de solidification  $V$  est lente,
- . et surtout la hauteur  $e$  de la zone fondue est réduite.

Dans ces conditions il est possible d'élaborer, par fusion de zone, des composites "*hors eutectique*" de composition définie et homogène après une courte période transitoire, ce que ne permet pas la solidification en creuset à partir d'un matériau entièrement liquide à l'état initial.

Dans le cas de la fusion de zone, la diminution de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique est donc souhaitable. De ce fait, toute zone de surfusion structurale - s'il advenait qu'elle puisse se former - s'en trouverait réduite, ainsi que l'illustre la fig. 56 et comme nous l'avons mis en évidence au chapitre I. En revanche, cet avantage s'accompagne d'une plus grande sensibilité de l'interface vis à vis des fluctuations thermiques d'origine convective. Il est donc essentiel de contrôler non seulement la hauteur de la zone fondue, mais aussi les écoulements convectifs au sein du liquide.

#### 4.1.2 - AVANTAGES INHERENTS A UNE CONVECTION FORCEE AU SEIN DE LA ZONE LIQUIDE.

Afin d'établir un régime *d'écoulement stationnaire* au sein de la zone flottante (c'est-à-dire de limiter l'épaisseur de la couche limite hydro-

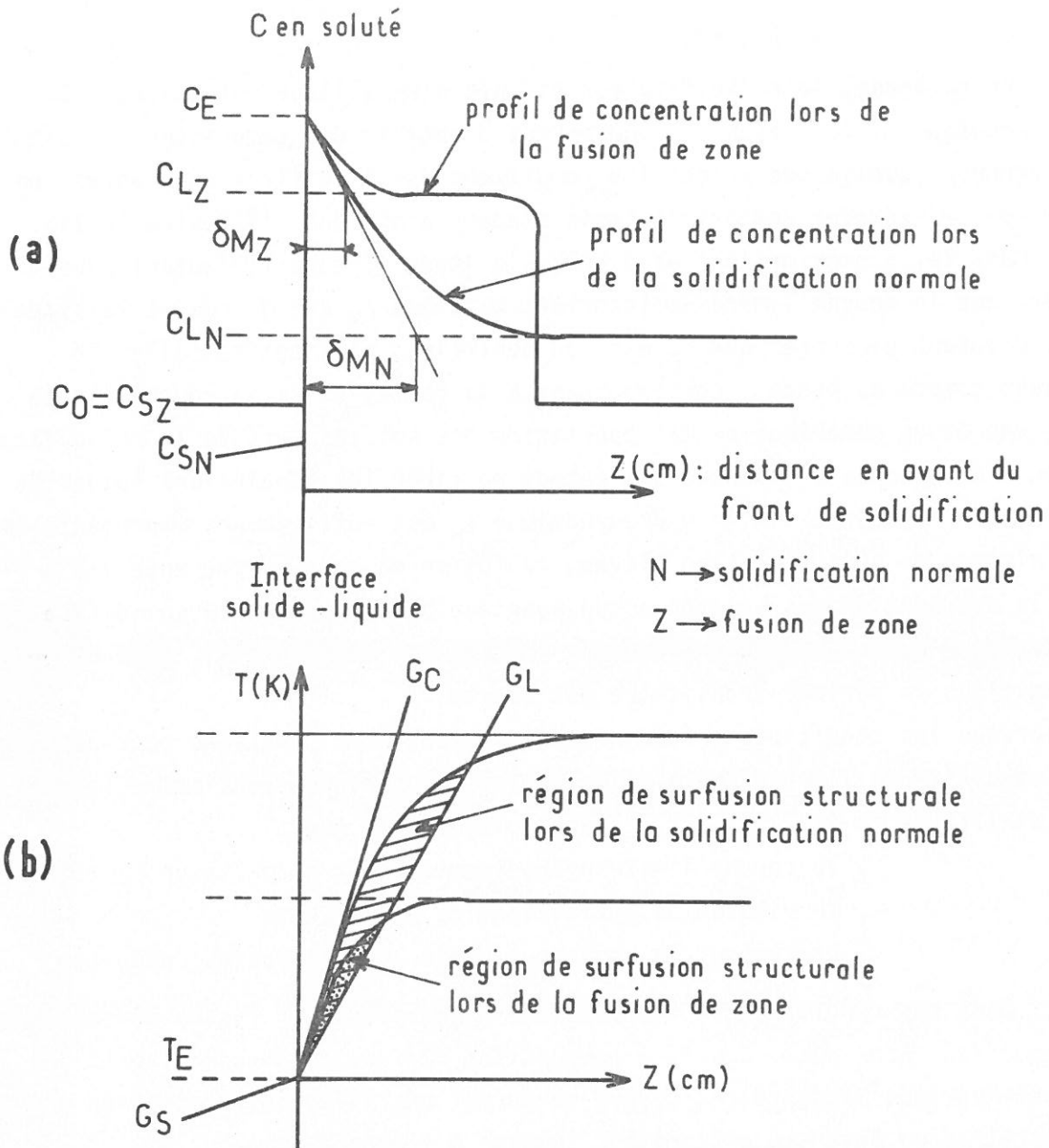


Fig. 56 - Représentation de la surfusion structurale  
 a - Profils de concentration en avant du front de solidification  
 b - courbes représentatives des températures réelles  $T_r$  et de solidification données par le liquidus  $T_f$

$C_0$  : composition initiale.  
 $C_E$  : composition eutectique.  
 $C_L$  et  $C_S$  : composition du liquide et du solide.  
 $\delta_M$  : épaisseur de la couche limite de transfert massique.  
 $T_E$  : température eutectique.  
 $G_L$  et  $G_S$  : gradient de température dans le liquide et dans le solide.

dynamique  $\delta_H$  sans affecter l'interface liquide-solide par des fluctuations thermiques), *une convection forcée* de caractère laminaire est imposée au liquide grâce à la rotation rapide de la partie supérieure du barreau. Il a déjà été signalé pour le traitement du titane (chapitre III) que, dans de telles conditions, la majorité des fluctuations dues à la convection naturelle semblent s'éliminer dès que des vitesses de rotation voisines de  $100 \text{ tours.mn}^{-1}$  sont atteintes. Par analogie, on pouvait donc s'attendre à un effet stabilisateur du même type lors de l'élaboration de composites "in situ" par fusion en zone flottante.

D'autre part, s'il est exact que les écoulements dans la zone liquide diminuent les gradients de température, ils ont un effet inverse au sein de la couche limite hydrodynamique. La présence d'une convection forcée pourrait donc se traduire par une *augmentation du gradient de température* dans le liquide au niveau du front de solidification, ainsi que l'ont constaté expérimentalement J.D. WERHOEVEN et R.H. HOMER. Cette augmentation du gradient de température entraînerait une meilleure stabilité de l'interface solide-liquide (114).

Enfin, suivant la théorie de DELVES sur la stabilité de l'interface liquide-solide vis à vis des perturbations locales de faible amplitude dans la vitesse de croissance, on peut penser que l'écoulement du liquide *parallèlement au front de solidification* - dû à la convection forcée - pourrait avoir un effet positif sur la stabilité de l'interface solide-liquide (115).

#### 4.1.3 - L'EXPERIMENTATION DOIT LEVER UN CERTAIN NOMBRE D'INCERTITUDES.

En contrepartie des avantages qu'on attend du contrôle de la fusion en zone flottante de hauteur limitée, certaines difficultés ou effets secondaires négatifs sont à craindre lors de son application au cas particulier des composites "in situ".

En premier lieu, il est difficile d'obtenir pratiquement une zone liquide de hauteur réduite sans noyau central et avec un front de solidification suffisamment plan, conditions qui sont indispensables pour engendrer des propriétés orthotropes et l'homogénéité radiale de composition d'un composite "in situ" de bonne qualité. Par ailleurs, on a déjà souligné que la capacité thermique réduite d'une zone flottante de faible épaisseur est néfaste à sa stabilité et que cet inconvénient est d'autant plus aigü que le matériau est meilleur conducteur de la chaleur.



En second lieu, les écoulements convectifs créés par la rotation relative des deux parties solides du barreau, demeurent mal connus malgré de nombreux travaux consacrés à ce sujet dans des domaines voisins (116, 117). Au vu des conclusions tirées aux chapitres précédents, on peut certes considérer que les écoulements résultant de l'interaction entre convections forcée et naturelle sont *laminaires stationnaires*, mais il n'est pas impossible que de tels écoulements n'aient pas une influence notable sur la *microstructure* des composites élaborés, contrairement à ce que de nombreux auteurs prévoient en se basant sur le modèle de la couche limite stagnante ("stagnant film model"). J.D. VERHOEVEN et R.H. HOMER, proposant un "système ouvert" où un liquide de composition "hors eutectique" est soigneusement homogénéisé, rejettent toute influence de la convection sur la morphologie du composite formé lors de sa solidification. L. VANDENBULCK et G. VUILLARD aboutissent à une conclusion analogue en ce qui concerne les convections de type laminaire (114, 118).

Dans le cas de la fusion en zone flottante contrôlée pour laquelle un cisaillement important est imposé au liquide, il nous a semblé raisonnable de ne pas rejeter, sans vérification, une possible influence de la convection forcée sur la microstructure des composites "in situ" qu'elle permet d'élaborer.

#### 4.2 - ETUDE EXPERIMENTALE.

Les quelques essais de solidification dirigée effectués au four à image, sur les alliages eutectiques (ou pseudo-eutectiques)  $Ti-Ti_5Si_3$  et  $Co-TaC$  s'étant révélés infructueux (pour les raisons évoquées au chapitre II), l'étude de la fusion en zone flottante contrôlée des composites "in situ" a été réalisée à l'aide du dispositif de chauffage par induction HF décrit précédemment.

##### 4.2.1 - MODE D'OBTENTION D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE ELEVEE AU NIVEAU DU FRONT DE SOLIDIFICATION.

Pour accroître de manière significative le gradient de température au front de solidification, un dispositif de refroidissement (décrit à l'annexe 3) a été appliqué à l'extrémité du barreau inférieur pour les solidifications dirigées de composites "in situ". Le gradient de température disponible en début du traitement est très important, ce qui est très appréciable au moment où commence la croissance du solide biphasé. La répartition des températures (mesurées au pyromètre optique) le long d'un barreau d'eutectique  $Ti-Ti_5Si_3$

ainsi que l'illustre la Fig. 57, a permis, d'estimer qu'à l'interface de solidification le gradient thermique était d'environ  $400 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$  à la surface du solide. Un bilan enthalpique conduit à une valeur voisine de  $600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans le liquide.

#### 4.2.2 - ELABORATION DES BARREAUX SOUMIS A LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE.

Contrairement aux premiers barreaux d'eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B qui avaient été préparés par coulée sous vide, la plupart des barreaux qui ont été soumis à la fusion en zone flottante, en vue d'obtenir des composites "in situ" ont été élaborés à l'aide des techniques de la *métallurgie des poudres*, décrites au chapitre précédent pour la magnétite. Ces dernières permettent d'obtenir des matériaux de composition bien définie sans présenter les inconvénients propres à la coulée sous vide :

- contamination du liquide par le creuset,
- volatilisation des constituants à forte tension de vapeur,
- ségrégation des constituants au cours de la solidification, dans les lingotières,
- démoulage parfois difficile des barreaux.

Les barreaux d'alliages Fe-Fe<sub>2</sub>B ont été préparés à partir de poudres intimement mélangées de fer (provenant de Fe(CO)<sub>5</sub>) et de bore amorphe, introduites à l'air dans des gaines de latex, puis agglomérées par compression hydrostatiques (2000 bars). Les barreaux ainsi obtenus ont été frittés à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'hydrogène. Leur compacité est excellente (porosité résiduelle < 1 %) et leur faible fragilité - comparativement aux barreaux préparés par coulée sous vide - permet de les amener très aisément au diamètre de 10 mm par usinage conventionnel.

La même technique appliquée aux alliages Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (le frittage étant ici réalisé sous vide poussé) donne des résultats beaucoup moins satisfaisants : la compacité est médiocre, les barreaux sont fragiles et d'usinage difficile, la fusion en zone flottante est accompagnée de projections rendant son contrôle extrêmement délicat. Un frittage à température plus élevée ( $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) n'apporte guère d'amélioration. En revanche le remplissage des gaines de latex effectué non plus à l'air mais *sous argon* (avant l'opération de compression hydrostatique) permet d'atteindre une compacité nettement plus élevée après frittage (86 à 89 %), les barreaux ainsi préparés sont moins fragiles et plus aisés à usiner.

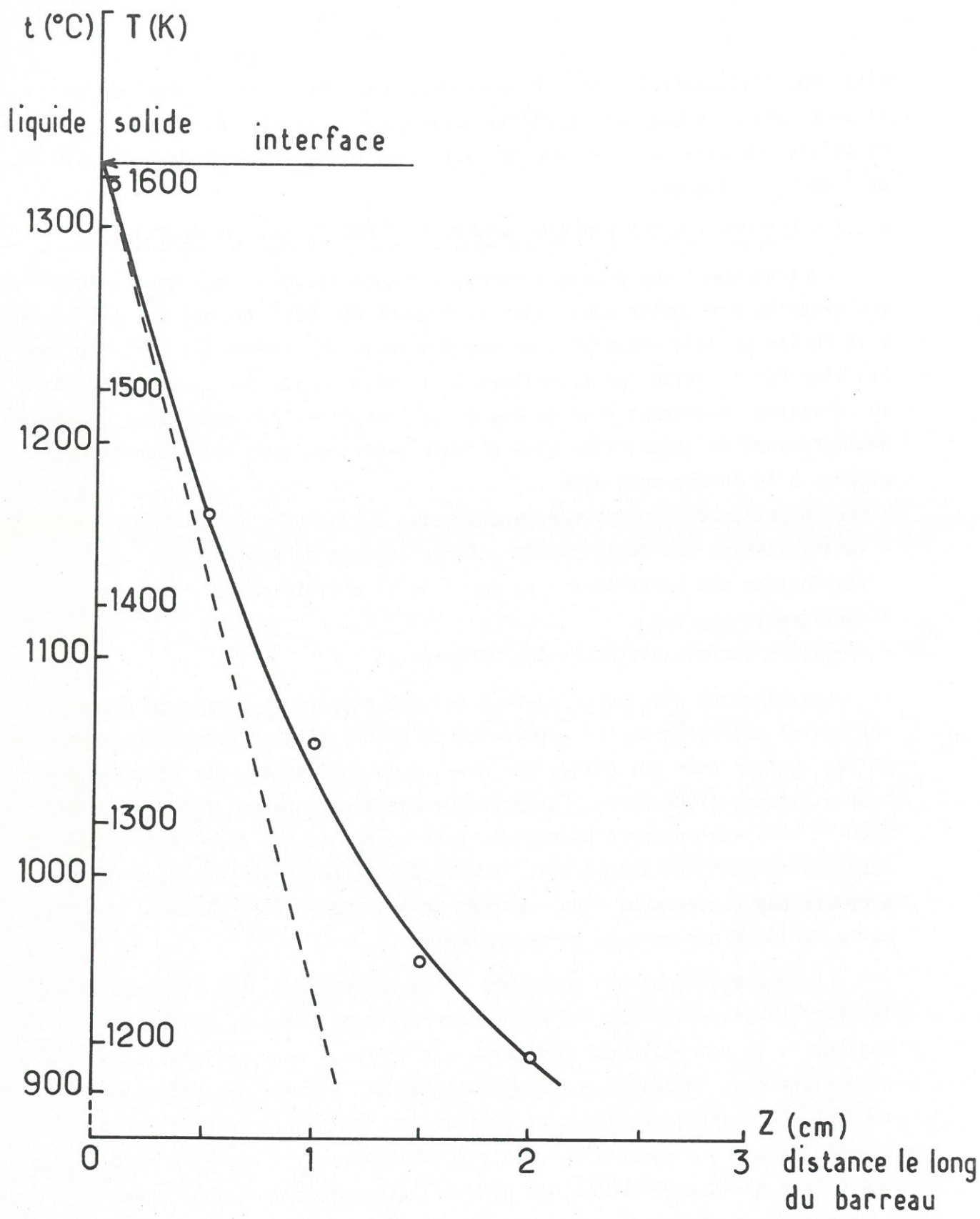


Fig. 57 - Répartition des températures le long d'un barreau d'alliage Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> en cours de traitement de fusion en zone flottante. (vitesse de solidification : 5 cm.h<sup>-1</sup>).



#### 4.2.3 - VALIDITE DU CONTROLE DE LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE.

Nous avons indiqué au chapitre II que l'automatisation de l'appareil de fusion en zone flottante permettait effectivement le contrôle de la stabilité géométrique de la zone, mais que l'automatisme pouvait, en revanche, être à l'origine de certaines fluctuations périodiques dont l'influence était néfaste. Ce type de fluctuations dont font état, par exemple, K. TAKAGI et coll. lors d'opérations de croissance cristalline suivant une technique CZOCHRALSKI automatisée sont en effet à l'origine *de stries ou de bandes de croissance* (119).

Afin de préciser le comportement de la régulation de l'appareil de fusion en zone flottante vis à vis de ce type d'instabilités de faible amplitude, mais de fréquence élevée et afin d'ajuster les constantes de temps du régulateur, plusieurs barreaux d'alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B ont été traités avec des zones fondues de hauteur diverses.

##### 4.2.3.1 - Zones fondues de hauteur importante.

Pour des zones fondues de hauteur importante ( $e = 7$  à  $8$  mm pour des barreaux de  $10$  mm de diamètre), la régulation est instable et laisse se développer des fluctuations thermiques associées au "pompage" de l'automatisme. Les microstructures obtenues dans ces conditions sont essentiellement caractérisées par *des bandes très régulières* tout à fait représentatives des oscillations autour de l'équilibre thermique de la zone liquide. Les distances entre bandes de croissance correspondent bien à la période de pompage de l'électronique, soit  $45$  secondes.

A titre d'illustration, la fig. 58a représente une coupe longitudinale d'un barreau d'alliage Fe-Fe<sub>2</sub>B traité en zone flottante dans de telles conditions. Les vitesses de translation de la zone liquide et de rotation du barreau supérieur étaient respectivement de  $5,13 \text{ cm.h}^{-1}$  et de  $120 \text{ tours.mn}^{-1}$ .

##### 4.2.3.2 - Zones fondues de hauteur réduite.

Pour des zones fondues de hauteur plus faibles ( $e = 3$  à  $5$  mm), l'efficacité de la régulation est accrue. Toutefois, les phénomènes de pompage de l'électronique ne disparaissent que pour des valeurs élevées des constantes de temps du régulateur PID. L'apparente absence de fluctuations est démentie par la microstructure du composite qui révèle la présence de bandes à faible contraste et caractérisées par une fréquence élevée.

Des composites "in situ" Fe-Fe<sub>2</sub>B présentant des microstructures régulières et bien orientées ont néanmoins pu être obtenus, pour des vitesses de rotation du barreau supérieur relativement élevées ( $300$  à  $600 \text{ tours.mn}^{-1}$ ).



Cette amélioration radicale observée pour des matériaux élaborés dans des conditions où la *convection forcée est prédominante* est à rapprocher des résultats obtenus dans le cas du titane (chapitre III).

Tout se passe donc comme si la convection forcée prenait le relais de l'automatisme pour amortir les fluctuations thermiques (probablement d'origine convective) que le régulateur ne paraît pas capable de contrôler.

#### 4.2.3.3 - Conclusion quant à l'intérêt de la régulation pour l'élaboration de composites "in situ".

L'efficacité de la régulation quant au contrôle de la fusion en zone flottante appliqué au cas des composites "in situ" est donc réelle vis à vis des dérives thermiques et des fluctuations de forte amplitude et de faible fréquence. En revanche, celles de faible amplitude mais de fréquence élevée n'ont pu être éliminées sans qu'apparaisse le pompage de l'électronique du régulateur. Néanmoins, l'utilisation de vitesses de rotation élevée contribue, par la convection forcée qu'elles induisent au sein du liquide, à effacer ce type de fluctuations tout en augmentant, par ailleurs, l'intensité du paramètre régulé, c'est-à-dire le couplage visqueux entre les deux parties solides du barreau.

#### 4.2.4 - FORME DU FRONT DE SOLIDIFICATION.

La fig. 58a illustre la forme du front de solidification obtenu avec l'alliage Fe-Fe<sub>2</sub>B. Nous n'avons pu réaliser, pour cet alliage, un front de solidification comportant une meilleure planéité, quelles qu'aient été les vitesses de rotation du barreau supérieur et de translation de la zone fondue. De ce fait, les composites Fe-Fe<sub>2</sub>B élaborés n'étaient pas réellement orthotropes et présentaient, *vers l'extérieur des barreaux*, des grains colonnaires légèrement désorientés par rapport à l'axe des barreaux ainsi que l'illustre la fig. 58b.

Cet inconvénient majeur inhérent à la hauteur réduite de la zone flottante ne pourrait être éliminé que par l'emploi de dispositifs de *chauffe en profondeur* ; le seul qui ne soit pas simultanément une source de contamination pour le liquide est sans doute le recours à *des courants induits de fréquence relativement basse*. De tels courants dont la fréquence est de l'ordre de 10 kHz (au lieu de 500 kHz par exemple) auraient tendance à créer des courants de *convection électromagnétique* d'amplitude importante dans l'ensemble de la zone fondue. En réalité, cet effet serait vraisemblablement limité par la hauteur réduite de la zone. Enfin, il n'est pas



a  5mm



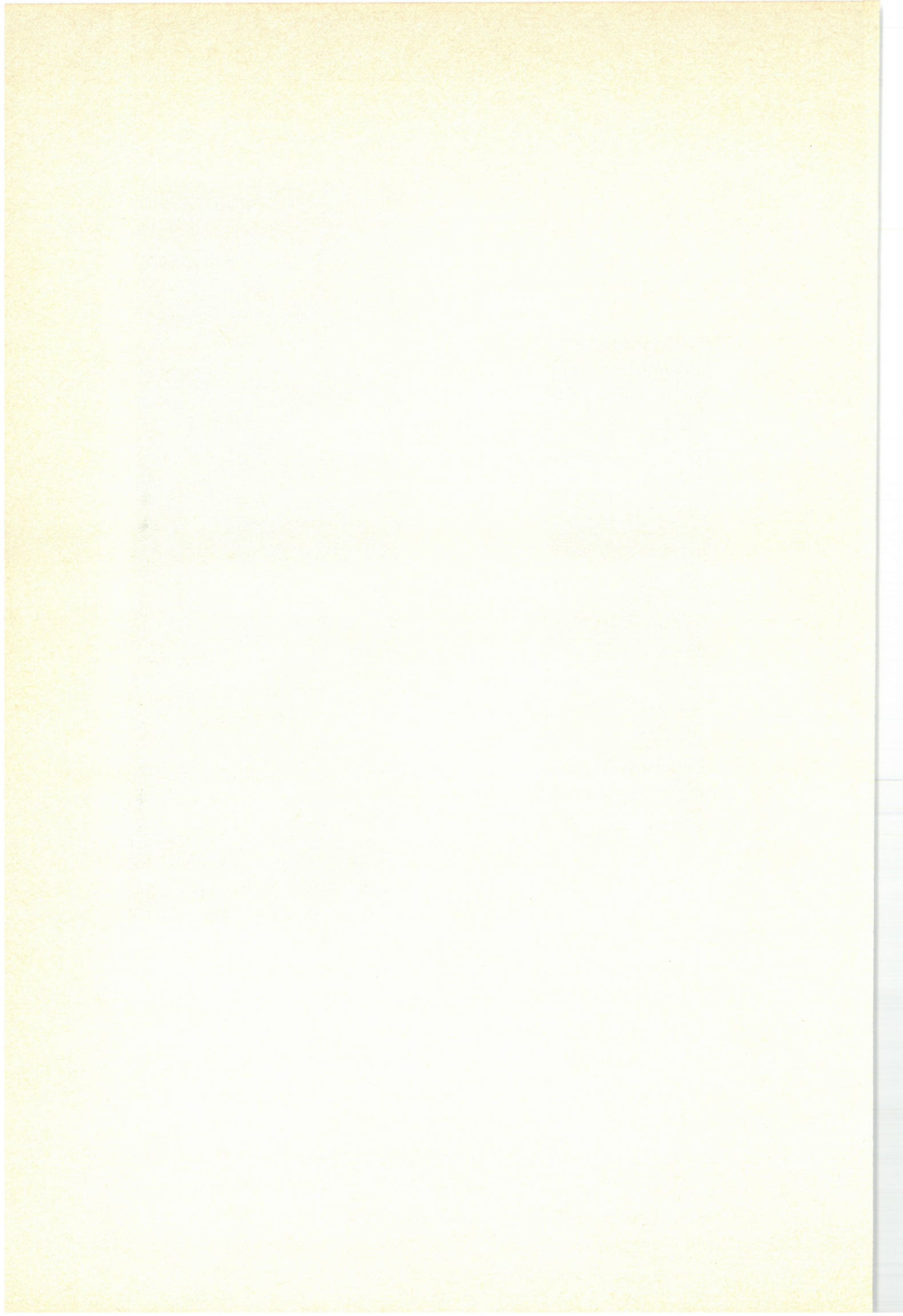
b  5mm

Fig. 58 - Macrographies en coupe longitudinale de barreaux d'alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B traités par fusion en zone flottante contrôlée (polissage mécanique et attaque au nital) :

a - bandes de croissance

b - grains colonnaires exempts de bandes de croissance.





interdit de supposer que la convection forcée due à la rotation rapide du barreau supérieur est prépondérante par rapport à la convection électromagnétique comme elle l'était déjà sur la convection naturelle.

La pénétration des courants induits de fréquence élevée (500 kHz pour le générateur que nous avons utilisé) est *si faible* dans les métaux *très bons conducteurs* qu'il n'a pas été possible de contrôler des zones fondues de hauteur inférieure à 8 mm (pour un diamètre nominal de 10 mm) dans le cas des alliages eutectiques pseudo-binaires Co-TaC. En revanche, dans celui des alliages eutectiques Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, dont la conductivité électrique est dix fois plus faible, des zones fondues de 2 mm de hauteur ont pu être contrôlées, le front de solidification présentant alors une planéité acceptable ( $\Delta\epsilon < 1$  mm).

Lorsque le mode de chauffe utilisé est l'induction HF, il apparaît donc que la *fréquence du générateur* est un élément de contrôle important de la forme du front de solidification, pour un matériau donné, lors d'une opération de fusion en zone flottante.

#### 4.2.5 - SEGREGATIONS LONGITUDINALES.

Les courbes données aux fig. 59 et 60 établies numériquement à l'aide de la méthode de calcul développée à l'annexe 5 et qui donnent les profils de concentration le long du barreau dans le cas des composites Fe-Fe<sub>2</sub>B et Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (fig. 61 et 62) montrent combien les *périodes transitoires sont réduites* lorsque la fusion est effectuée en zone flottante (par rapport aux solidifications en creuset où le système est initialement entièrement à l'état liquide). Nous n'avons pu véritablement confronter à l'expérience ces courbes établies pour des alliages de composition "hors eutectique" (3,2 % en poids de bore dans le premier système, 12 % en poids de silicium dans le second, alors que les compositions eutectiques correspondent respectivement à 3,6 % en poids de bore et 8,5 % de silicium). En effet, la période transitoire théorique est *inférieure* à la période à l'issue de laquelle la croissance du solide biphasé orienté débute réellement, c'est-à-dire la période qui correspond au démarrage de l'opération de fusion de zone et plus particulièrement à la mise en marche de la régulation (cette période de démarrage correspond à environ 5 mm de barreau).

En aucun cas, on n'a pu observer la présence de très faibles fractions volumiques de Fe<sub>2</sub>B, ou au contraire de fortes fractions volumiques de Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> en tête de barreau pas plus évidemment que celle de zones monophasées.



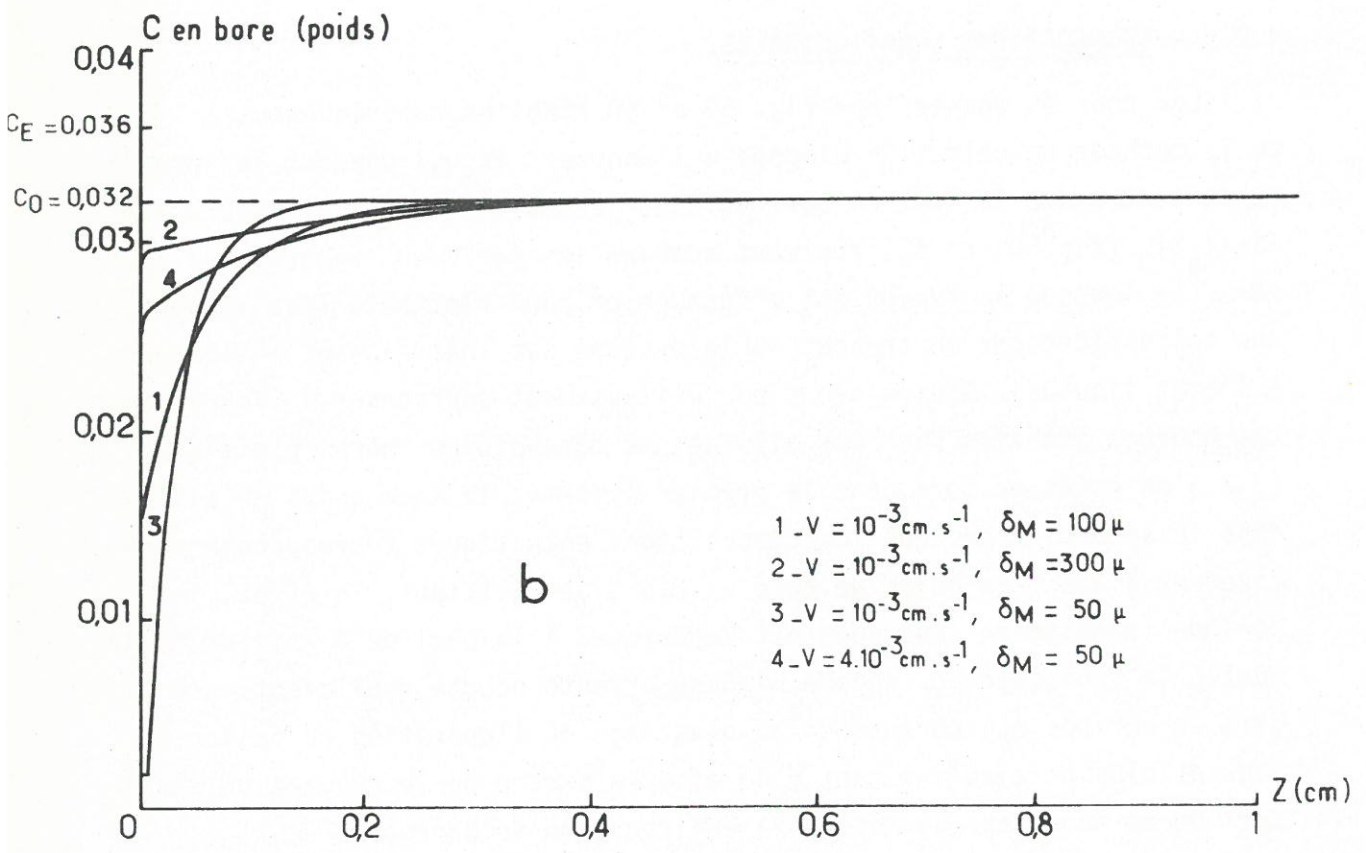
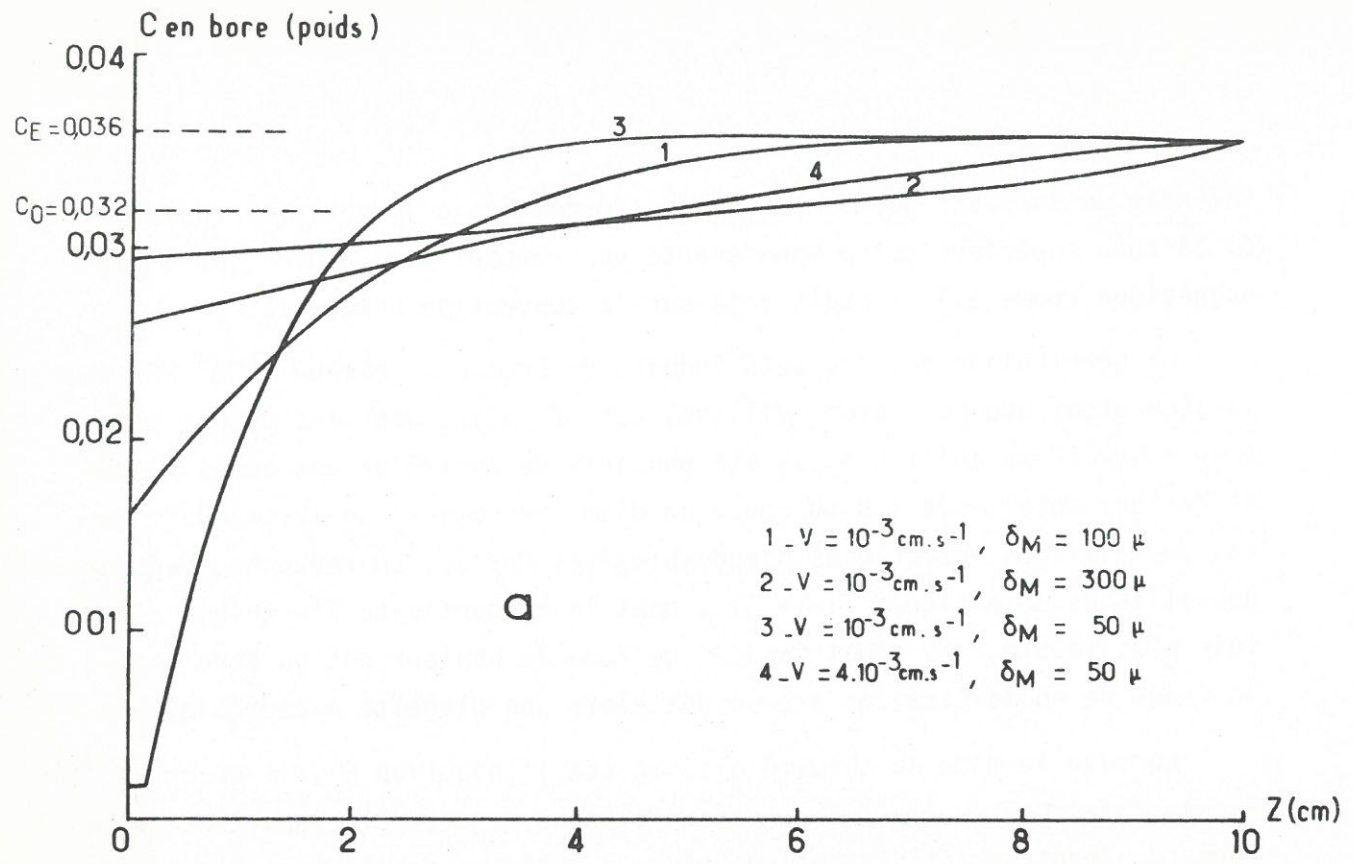


Fig. 59 - Profils de concentration le long de barreaux d'alliage Fe-Fe<sub>2</sub>B de composition "hors eutectique" (3,2 % de bore)  
 $k = 0,05$  ;  $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $C_0 = 0,032$  ;  $C_E = 0,036$   
 a - traités en solidification normale sur 10 cm de longueur.  
 b - traités en fusion de zone sur 1 cm de longueur ;  $e = 0,3 \text{ cm}$ .

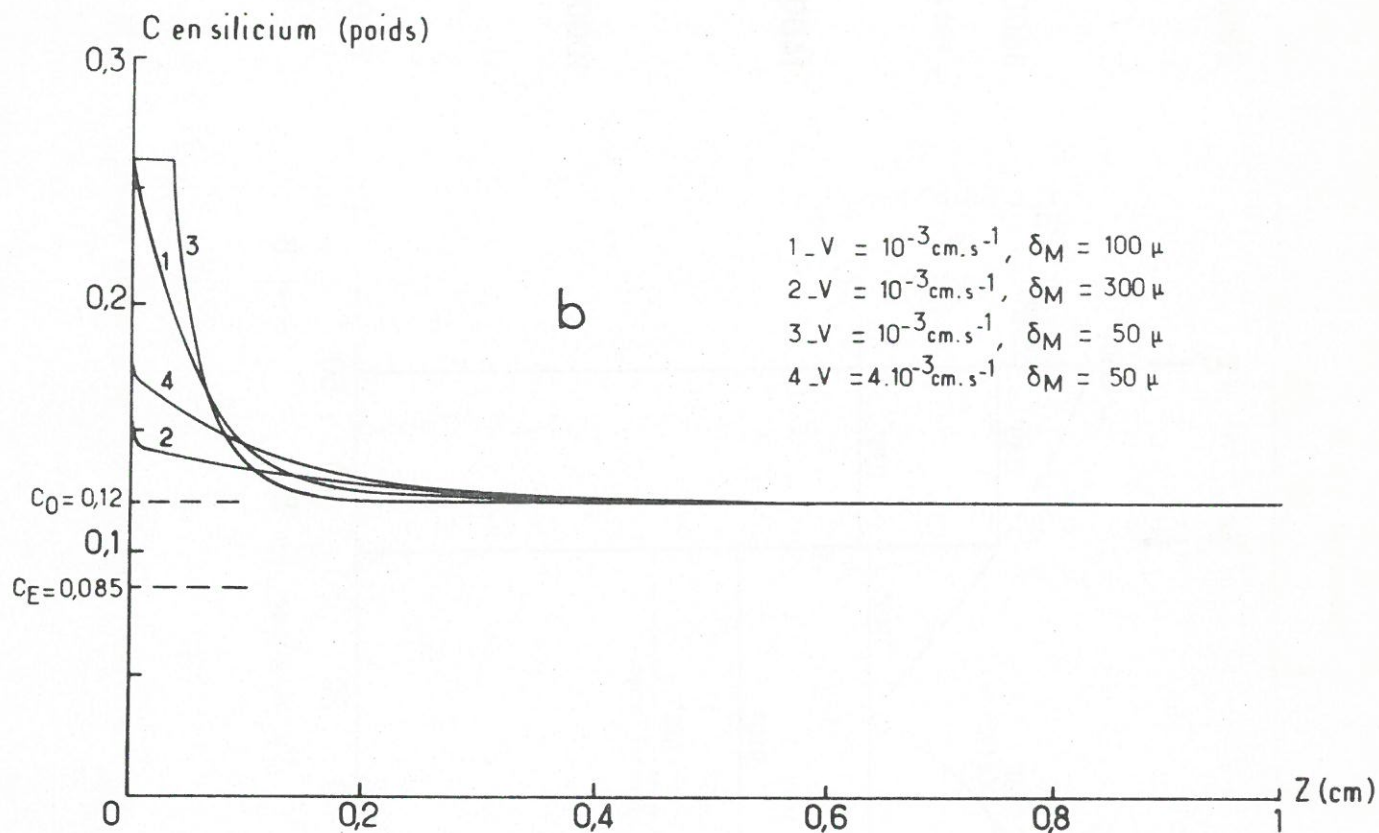
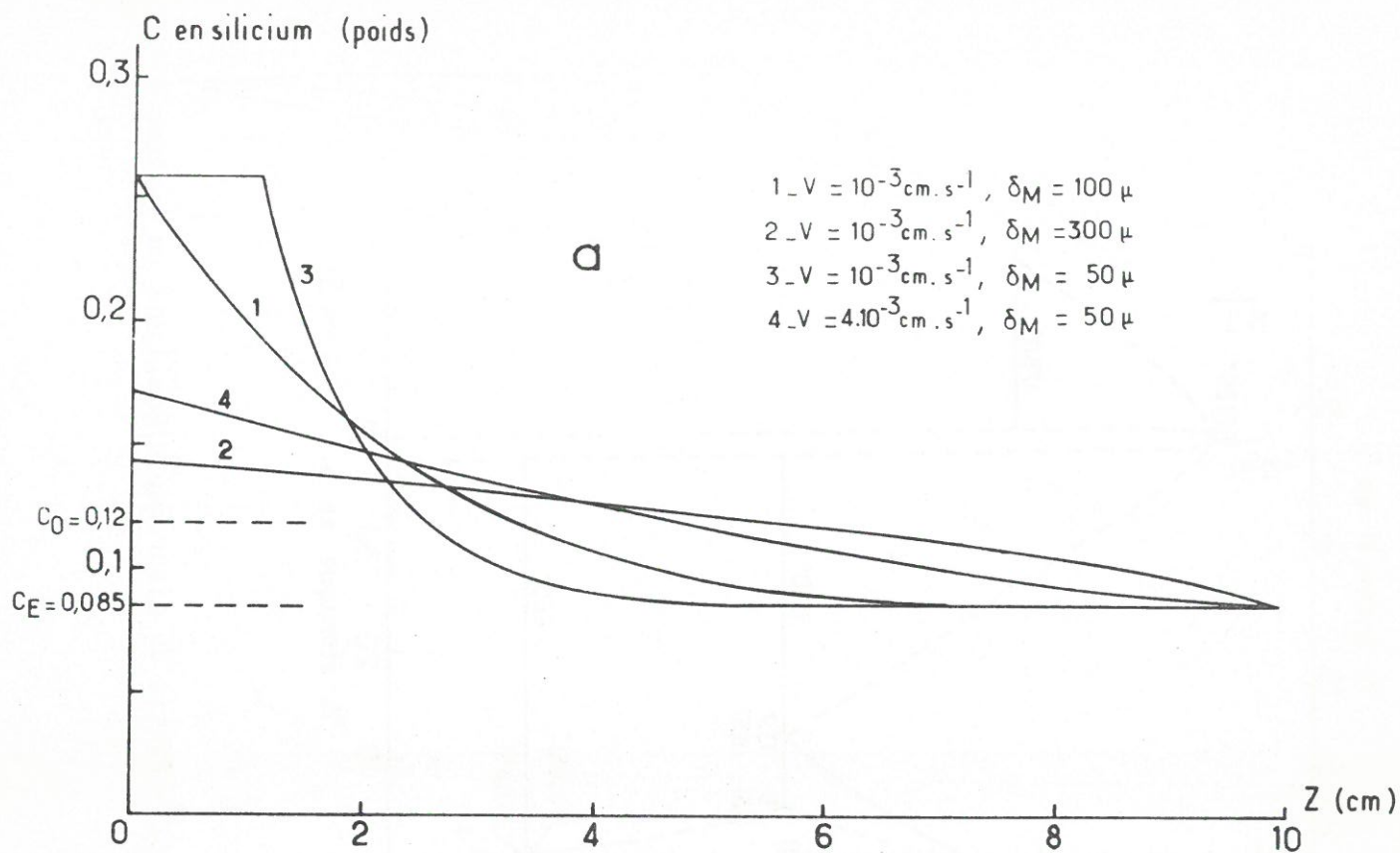


Fig. 60 - Profils de concentration le long de barreaux d'alliage

Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> de composition "hors eutectique" (12 % de Silicium)

$k = 0,00001$  (valeur arbitraire) ;  $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$C_0 = 0,12$  ;  $C_E = 0,085$

a - traités en solidification normale sur 10 cm de longueur.

b - traités en fusion de zone sur 1 cm de longueur ;  $e = 0,3 \text{ cm}$ .

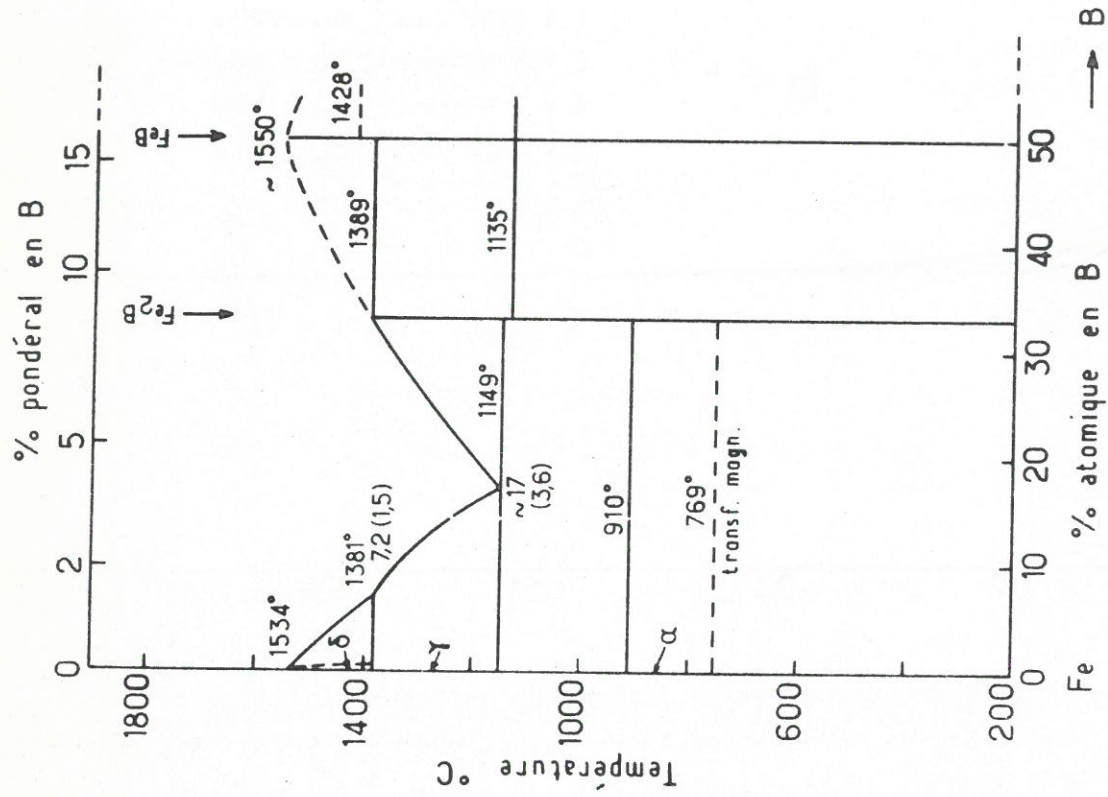


Fig. 61 - Partie du diagramme d'équilibre du système Fe-B.

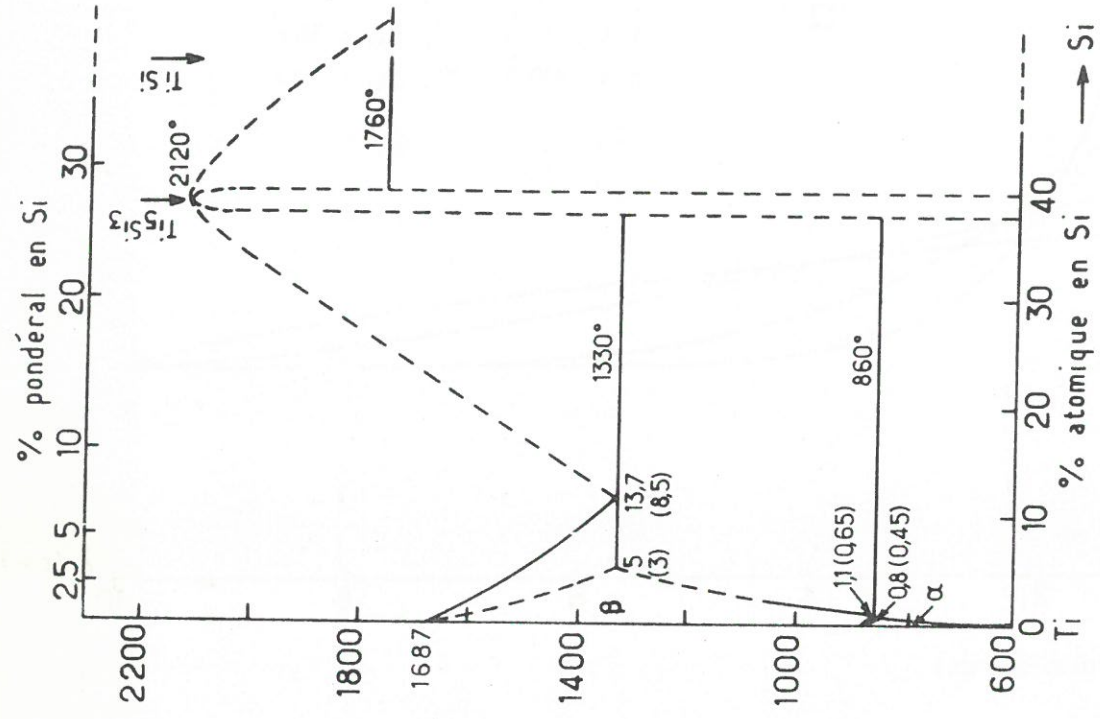


Fig. 62 - Partie du diagramme d'équilibre du système Ti-Si.



Toutefois il est difficile de conclure, comme nous l'avons fait pour la répartition du fer dans le Titane au chapitre III, que les résultats expérimentaux relatifs à la répartition du bore et du silicium le long des barreaux sont conformes aux profils calculés. En effet, aucune analyse systématique du bore ou du silicium n'ayant été faite, on ne peut exclure d'éventuelles ségrégations radiales et même longitudinales par évaporation des solutés à travers la surface libre de la zone liquide bien que celle-ci soit de dimension réduite.

Néanmoins, l'absence d'écarts importants dans les fractions volumiques des phases tout particulièrement en début de barreau tend à confirmer que la fusion en zone flottante de hauteur limitée conduit à des périodes transitoires de courte durée et constitue ainsi une *méthode adaptée* à l'élaboration de composites "in situ" de composition homogène "hors eutectique".

#### 4.2.6 - STABILITE MORPHOLOGIQUE DE L'INTERFACE DE SOLIDIFICATION.

L'analyse des microstructures des alliages eutectiques orientés Fe-Fe<sub>2</sub>B et Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> solidifiés dans des conditions s'éloignant de celles généralement préconisées - pureté relativement médiocre, composition ne correspondant pas rigoureusement à celle de l'eutectique, vitesses de solidification élevées pouvant atteindre 50 cm.h<sup>-1</sup> - laisse à penser que le front de solidification possède une bonne stabilité dans la technique de fusion en zone flottante que nous avons développée.

En effet les signes caractéristiques d'une *croissance typiquement cellulaire* - indiquant une instabilité morphologique de l'interface liquide-solide - n'apparaissent sans ambiguïté que pour des vitesses de solidification très élevées ( $V = 31,7 \text{ cm.h}^{-1}$  et  $51,3 \text{ cm.h}^{-1}$ ) ainsi que l'illustre la Fig. 63. Ce retard dans une *déstabilisation prononcée* du front de solidification, *comparativement* aux résultats rapportés par F.W. CROSSMAN et A.S. YUE, peut être interprété de diverses manières (120).

Bien que ces auteurs aient utilisé des produits de départ beaucoup plus purs, ils ont néanmoins observé une croissance typiquement cellulaire pour des échantillons solidifiés à des *vitesses relativement faibles* (10 cm.h<sup>-1</sup> seulement) et pour des *gradients thermiques élevés* (fusion en zone flottante par bombardement électronique). L'absence d'un type de croissance cellulaire *aussi marquée* pour des échantillons solidifiés cinq fois plus rapidement à l'aide de notre technique pourrait être attribuée à la présence *d'impuretés de différentes natures*, il est en effet difficile d'invoquer la présence d'un gradient de température cinq fois plus élevé. Cette interprétation impliquerait un gradient thermique bien supérieur à 1000 °C.cm<sup>-1</sup> dans le solide au voisinage immédiat du front de solidification. Une telle valeur n'a jamais



été atteinte malgré l'efficacité du dispositif de refroidissement du barreau inférieur (114).

En revanche il n'est pas exclu que l'effet de charge en soluté de la zone fondue, déjà signalé, corrélié avec la diminution d'une éventuelle zone de surfusion structurale soit un facteur de stabilisation en limitant le développement des courbures locales de l'interface. Il faut toutefois remarquer que l'influence de la charge en soluté de la zone liquide n'est effective que si l'épaisseur de la couche limite de transfert massique est suffisamment faible.

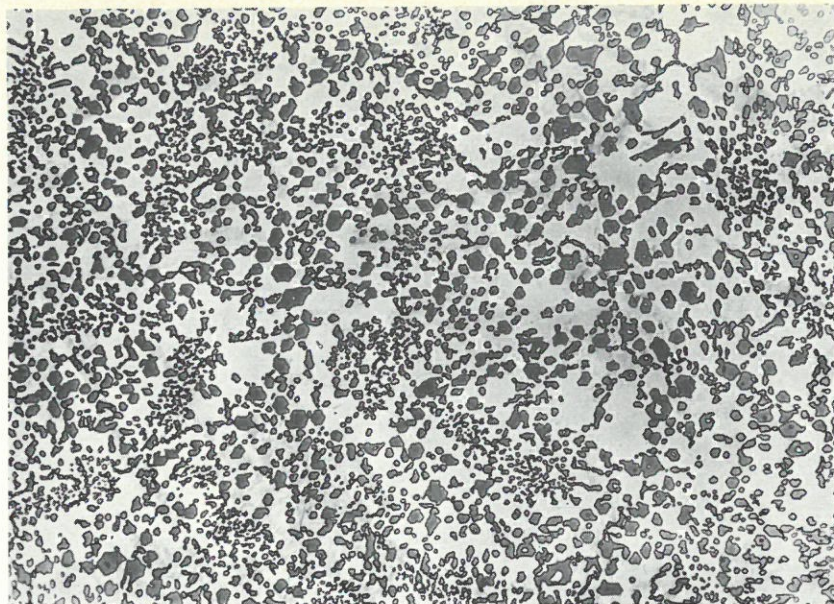
L'interprétation précédente ne peut donc être dissociée des écoulements dans la zone liquide, ces derniers pouvant agir en faveur du gradient thermique, ou de la charge en soluté de la zone fondue. De plus, il convient de rappeler que les écoulements convectifs forcés ont été établis dans la zone liquide suivant un régime *stationnaire laminaire* et qu'ils sont, au voisinage immédiat du front de solidification, parallèles à cette interface. De ce fait, de tels écoulements pourraient avoir sur la stabilité morphologique du front de solidification, non pas un effet aussi néfaste que le prétendaient D.T.J. HURLE, S.R. CORIELL et R.F. SEKERKA, mais plutôt une *influence bénéfique*, laissant seulement à l'interface la possibilité d'osciller légèrement autour de sa position d'équilibre ainsi que l'avait suggéré R.T. DELVES (121, 122, 115).

#### 4.2.7 - INFLUENCE DE LA CONVECTION FORCEE SUR LA MORPHOLOGIE DE CROISSANCE DES COMPOSITES "IN SITU".

##### 4.2.7.1 - Etude micrographique.

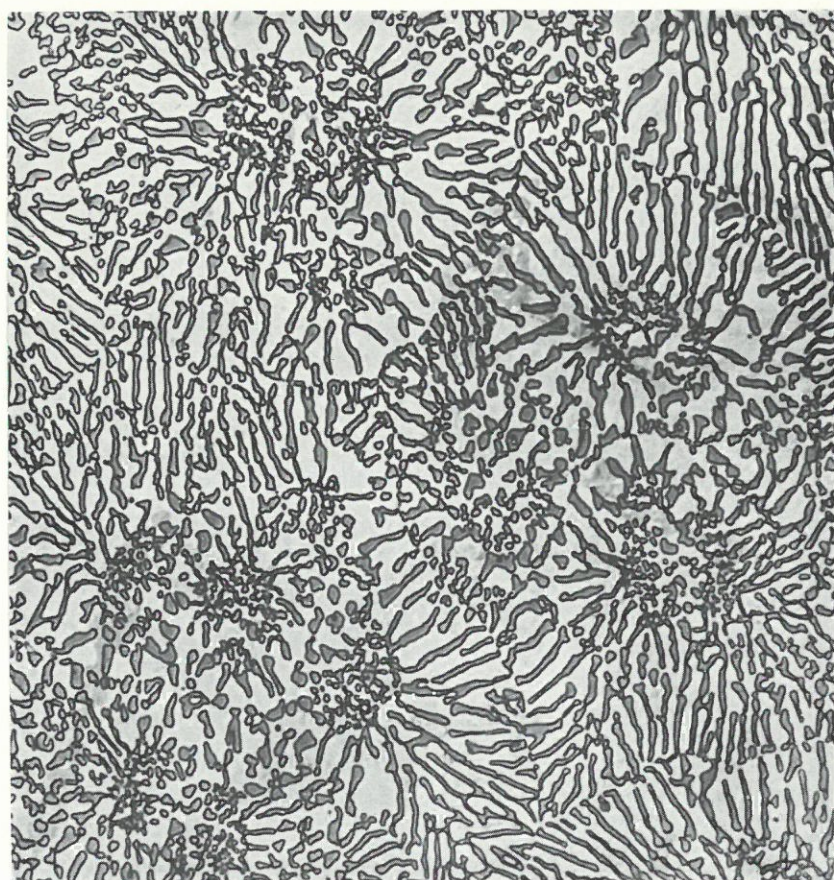
La Fig. 64 représente plusieurs micrographies de coupes transversales et longitudinales obtenues pour des *composites Fe-Fe<sub>2</sub>B* de composition eutectique, solidifiés en zone flottante contrôlée (la phase Fe<sub>2</sub>B y apparait en foncé). De toute évidence, la morphologie de ces composites est de type *fibro-lamellaire*, le caractère lamellaire paraît plus prononcé que pour les microstructures données par A.R.T. DE SILVA et G.A. CHADWICK (123). De nombreuses zones présentent une morphologie beaucoup plus lamellaire que fibreuse, plus irrégulière la phase renforçante Fe<sub>2</sub>B étant alors enchevêtrée dans la matrice de fer grâce à de nombreux pontages (Fig. 64b et d). Sans qu'il soit possible d'en tirer une loi générale, il semble que ce type de microstructure se rencontre plutôt pour les vitesses de rotation du barreau supérieur les plus élevées (600 tours.mn<sup>-1</sup>).





a

30 μ



b

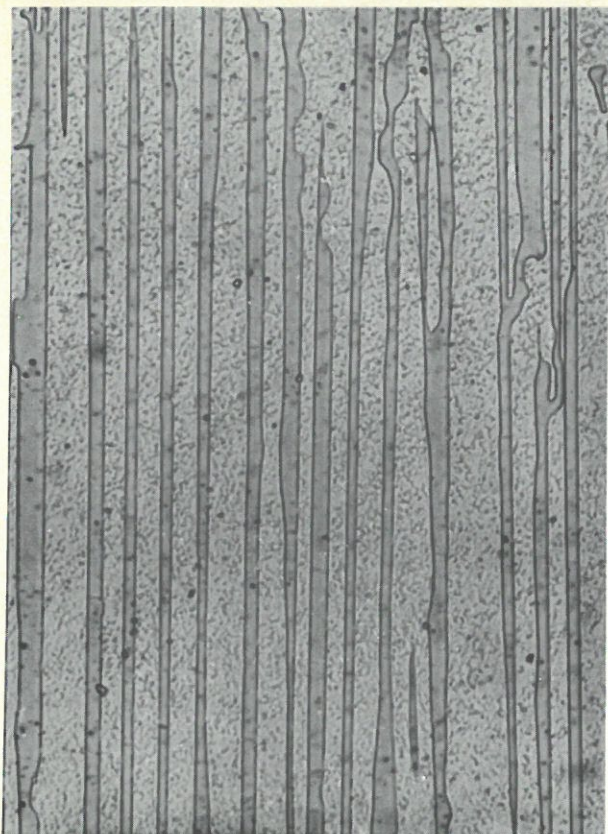
20 μ

Fig. 63 - Micrographies de coupes transversales d'un alliage eutectique  
 $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$  solidifié en zone flottante contrôlée aux vitesses de :  
 a -  $V = 31,7 \text{ cm.h}^{-1}$        $N = 300 \text{ tours.mn}^{-1}$   
 b -  $V = 51,3 \text{ cm.h}^{-1}$        $N = 300 \text{ tours.mn}^{-1}$   
 (polissage électrochimique)





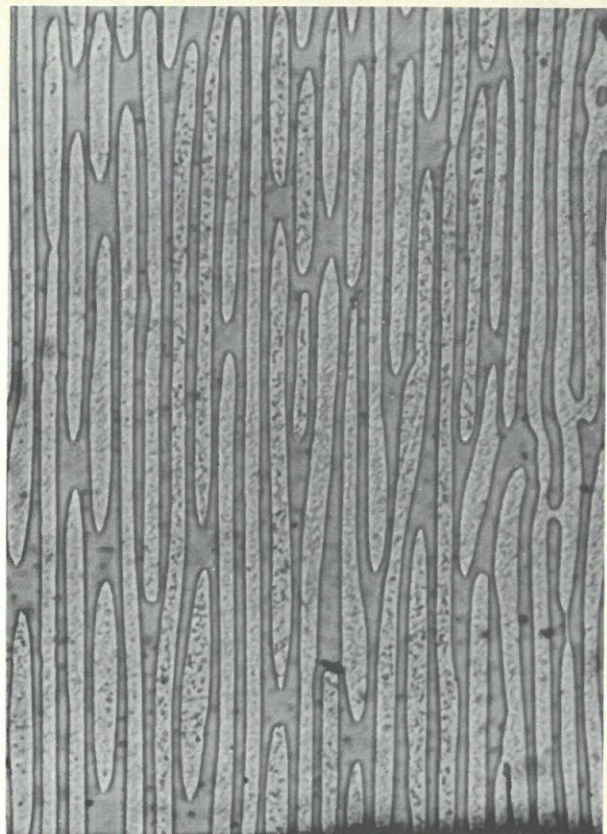




$\sqrt{2,5\text{cm.h}^{-1}}; N=300\text{tr.mn}^{-1}$

**a**

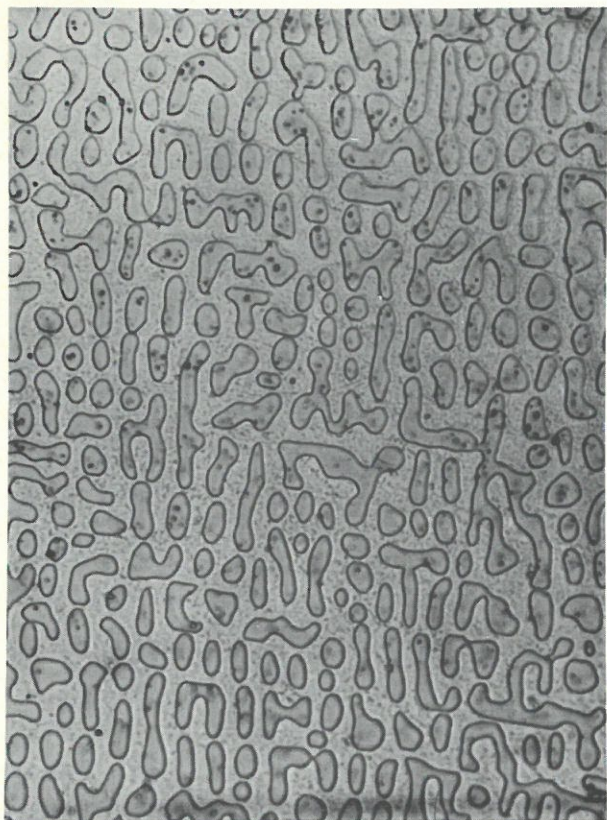
$10\mu$



$\sqrt{2,5\text{cm.h}^{-1}}; N=600\text{tr.mn}^{-1}$

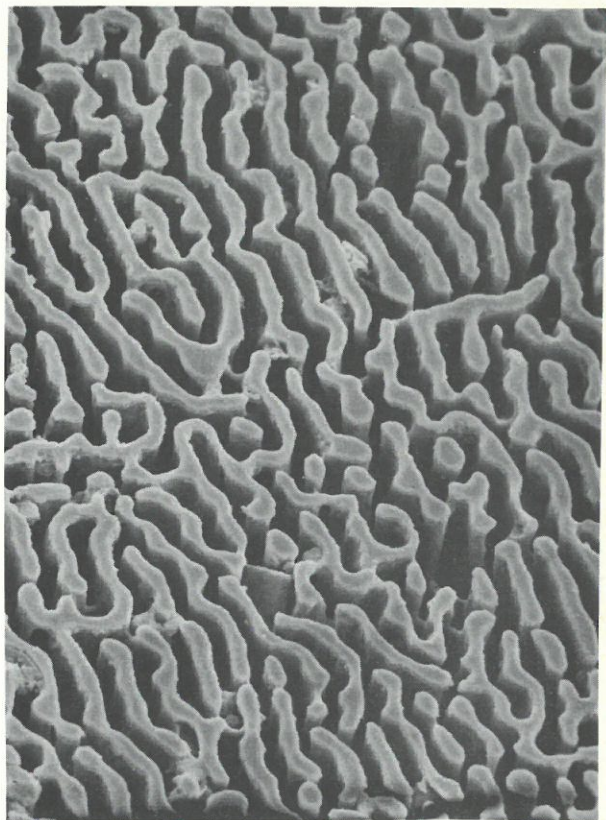
**b**

$10\mu$



**c**

$10\mu$



**d**

$10\mu$

Fig. 64 - Alliage eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B traité par fusion en zone flottante contrôlée :

a - b - micrographies optiques de coupe longitudinales

c - micrographie optique d'une coupe transversale

d - micrographie électronique d'une coupe transversale

(polissage mécanique, attaques au nital).





Des anomalies beaucoup plus marquées ont été observées pour les composites Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Plusieurs études relatives à ces matériaux font état de microstructures *entièrement fibreuses* en accord avec la fraction volumique relativement faible de la phase renforçante ( $V_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} = 0,25$  à la température eutectique d'après le diagramme d'équilibre, contre 0,28 à 0,34 d'après les données expérimentales). Il semblerait donc que les énergies de surface des phases en présence confèrent à l'eutectique Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> une morphologie fibreuse (120, 124). Pourtant les composites Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> élaborés par fusion en zone flottante contrôlée comportent parfois de nombreuses lamelles et même dans certains cas, des zones où ne subsistent que des lamelles de longueurs variables. Ce type de microstructure représenté aux Fig. 65a et b se caractérise par de nombreuses irrégularités et pourrait être rapproché du type cellulaire. Toutefois la comparaison entre les microstructures obtenues à l'aide de notre appareillage pour des vitesses de solidification modérées (Fig. 65a et b) et celles observées pour des vitesses importantes (Fig. 63a et b) ainsi que celles rapportées par CROSSMAN et YUE (Fig. 65c), nous conduit à penser que les microstructures solidifiées pour des vitesses inférieures à 15 cm.h<sup>-1</sup> en présence d'un écoulement parallèle à l'interface de solidification ne sont pas typiquement cellulaires.

En effet s'il est possible de distinguer des zones de densité de fibres variable, caractéristiques d'une tendance à la déstabilisation locale du front de solidification (Fig. 66c), en revanche aucune disposition radiale des lamelles autour de groupes de fibres n'a pu être notée pour des vitesses inférieures à 15 cm.h<sup>-1</sup> (Fig. 66d).

Les microstructures représentées aux Fig. 66a et b nous laissent plutôt penser que l'écoulement parallèle au front de solidification tend à favoriser le développement latéral des fibres, c'est-à-dire l'augmentation des dimensions de chaque phase et éventuellement la formation de lamelles.

Des fluctuations de très faible amplitude de cet écoulement seraient alors à l'origine des pontages entre les cristaux de Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ou inversement de la présence aléatoire de titane  $\alpha$  au milieu des cristaux de Siliciure.



#### 4.2.7.2 - Détermination de la relation entre la périodicité de la microstructure et la vitesse de solidification.

Il est essentiel pour caractériser l'influence éventuelle de la convection forcée sur la morphologie des composites "in situ" par fusion en zone flottante contrôlée, d'ajouter aux observations qui viennent d'être faites la détermination de la loi de variation  $\lambda = f(V)$ . La relation entre la périodicité de la microstructure et la vitesse de solidification est représentative de l'asservissement de la taille des cristaux de l'eutectique à leur vitesse de croissance.

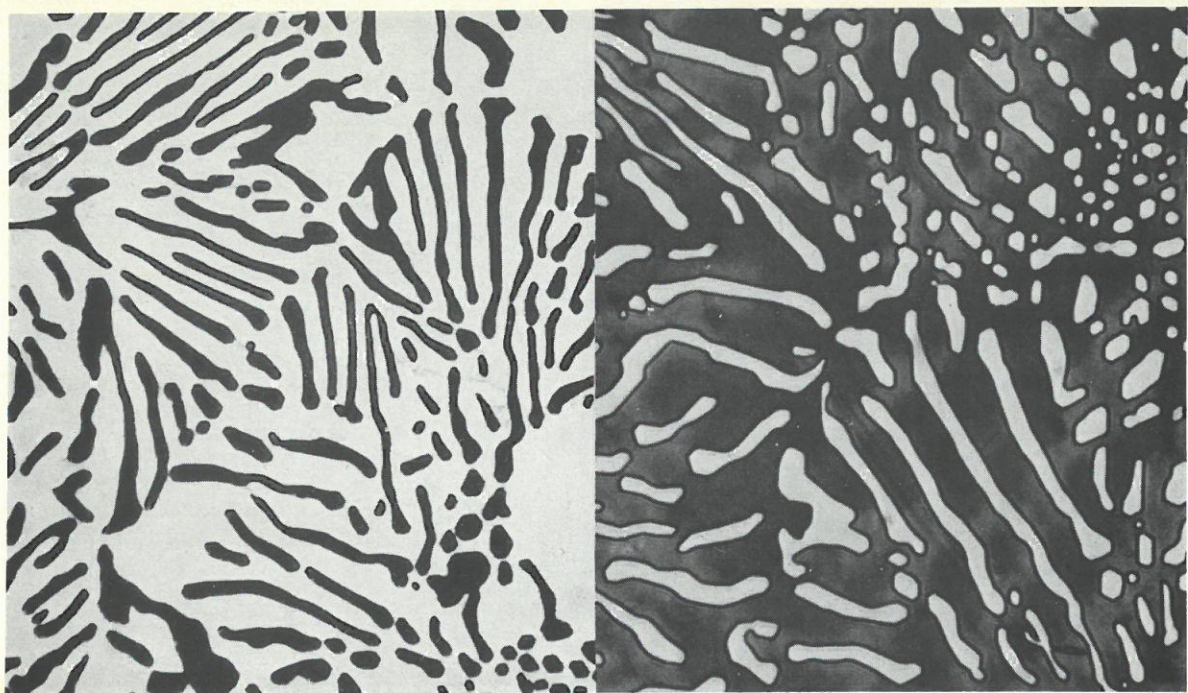
La période  $\lambda$  des microstructures orientées a été mesurée, sur des coupes longitudinales, pour des composites Fe-Fe<sub>2</sub>B et Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> solidifié "in situ" à des vitesses  $V$  allant de 0,5 à 50 cm.h<sup>-1</sup>. Dans chaque cas, les valeurs de  $\lambda$  retenues ont été obtenues à partir d'un *histogramme* représentatif de 30 à 200 mesures suivant la dispersion des résultats, parfois importantes, ainsi que l'illustre la fig. 66.

Les courbes représentant la variation de  $\lambda$  en fonction de  $V$  sont données aux fig. 67 et 68. Elles appellent les remarques suivantes :

- les valeurs de  $\lambda$  caractérisant les composites Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> élaborés en zone flottante contrôlée sont plus élevées que celles obtenues par CROSSMAN et YUE ou par PRUD'HOMME et coll. pour des matériaux préparés à l'aide de techniques n'impliquant pas de convection forcée (120, 125). Il en résulte que la constante  $C$  de la relation  $\lambda^n V = C$  représentative de l'évolution de  $\lambda$  avec  $V$  prend des valeurs plus élevées pour les composites élaborés dans les conditions opératoires propres à la zone flottante contrôlée :
- les écarts des valeurs de  $\lambda$  (donc de  $C$ ) par rapport à celles rapportées par les auteurs antérieurs semblent d'autant plus importants que la vitesse de rotation relative  $N$  des deux parties solides du barreau est grande,
- la fig. 67 montre qu'en revanche, les remarques précédentes ne peuvent être formulées dans le cas du composite Fe-Fe<sub>2</sub>B dans la mesure où les valeurs de  $\lambda$  semblent ne pas dépendre de  $N$ , et ce quel que soit  $V$ ,
- enfin, pour les deux matériaux étudiés, la valeur de l'exposant  $n$  évolue, avec la vitesse de solidification  $V$  entre les valeurs extrêmes 2 et 10.

Ces remarques incitent à penser qu'à partir d'une certaine vitesse de solidification, la microstructure du composite ne peut plus globalement s'affiner, conformément à l'apparition du régime pseudo-cellulaire.



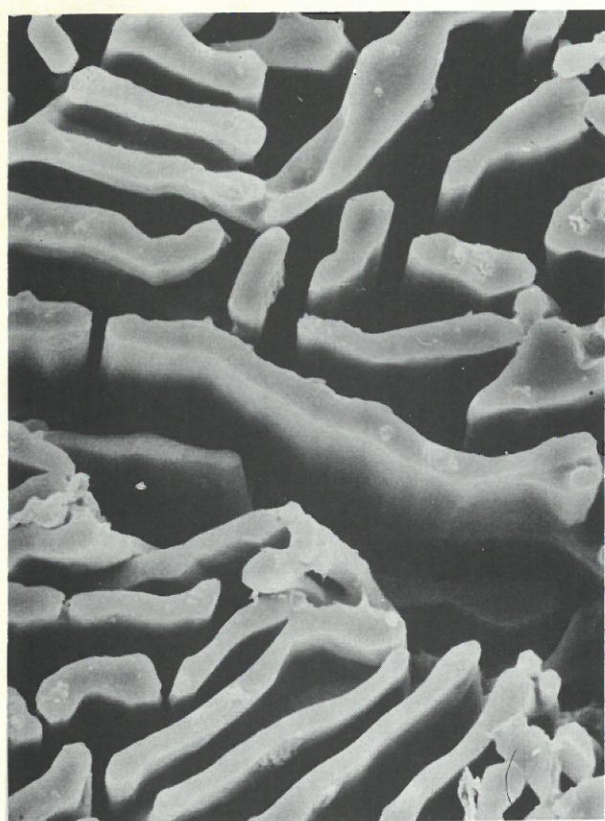


$V=5\text{cm.h}^{-1}$ ;  $N=600\text{tr.mn}^{-1}$

$10\ \mu$

**a**

$10\ \mu$



$V=5\text{cm.h}^{-1}$ ;  $N=300\text{tr.mn}^{-1}$  **b**

$10\ \mu$



$V=10\text{cm.h}^{-1}$ ;  $N=0$  **c**

$50\ \mu$

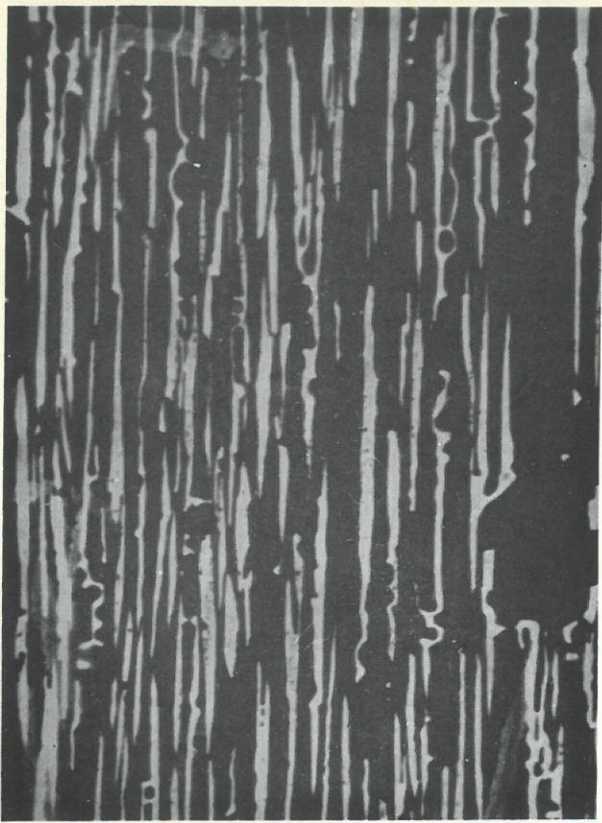
Fig. 65 - Alliage eutectique Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> traité par fusion en zone flottante  
 a - micrographie optique d'une coupe transversale  
 b - micrographie électronique d'une coupe transversale  
 c - micrographie optique d'une coupe transversale d'après la  
 réf. (120)

(polissage électrochimique).





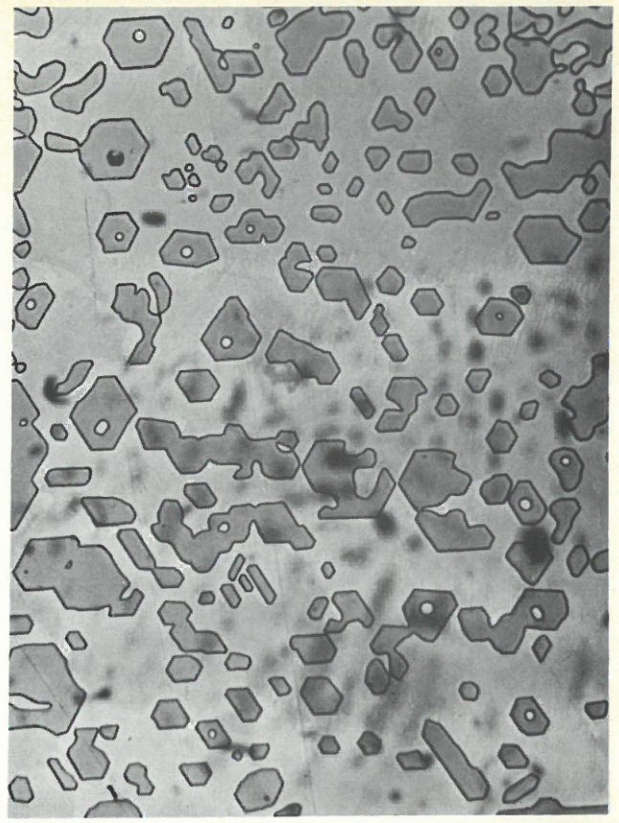




10  $\mu$

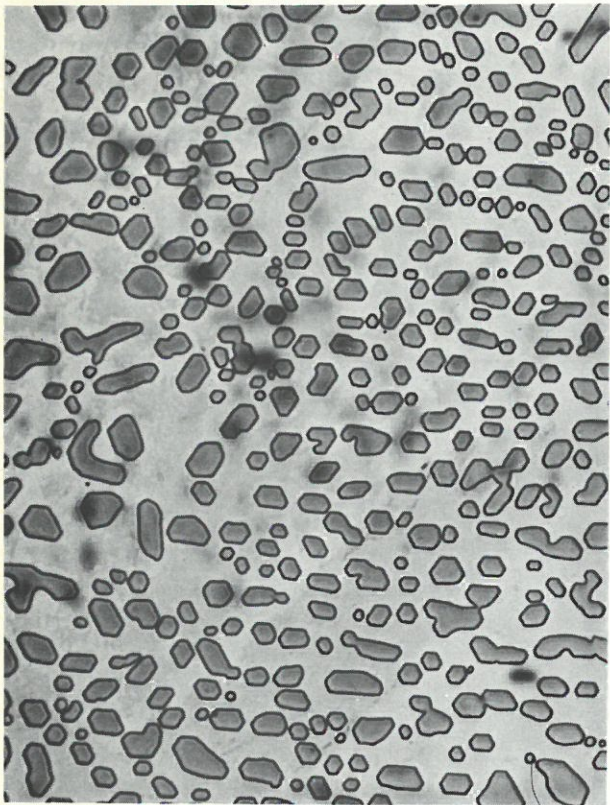
**a**

$V=16\text{cm.h}^{-1}$ ;  $N=300\text{tr.mn}^{-1}$



**b**

10  $\mu$

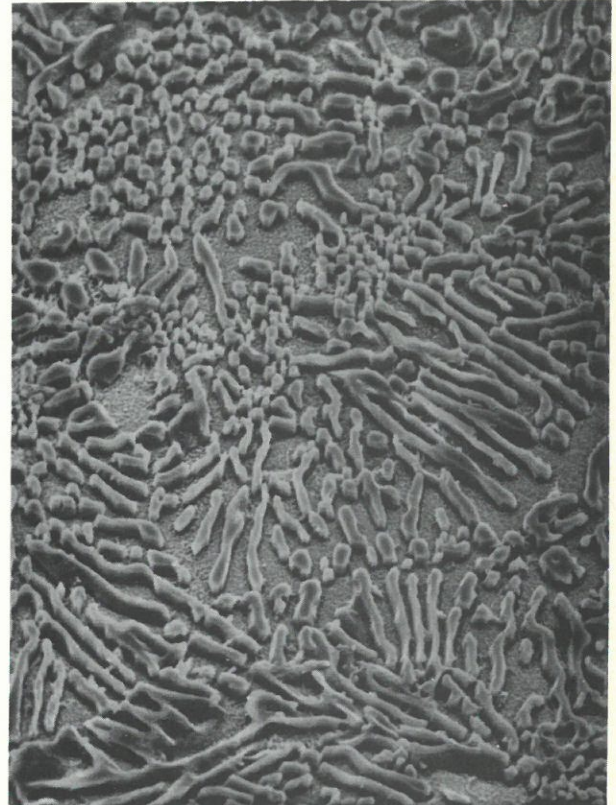


$N=300\text{tr.mn}^{-1}$

**c**

10  $\mu$

$V=5\text{cm.h}^{-1}$



**d**

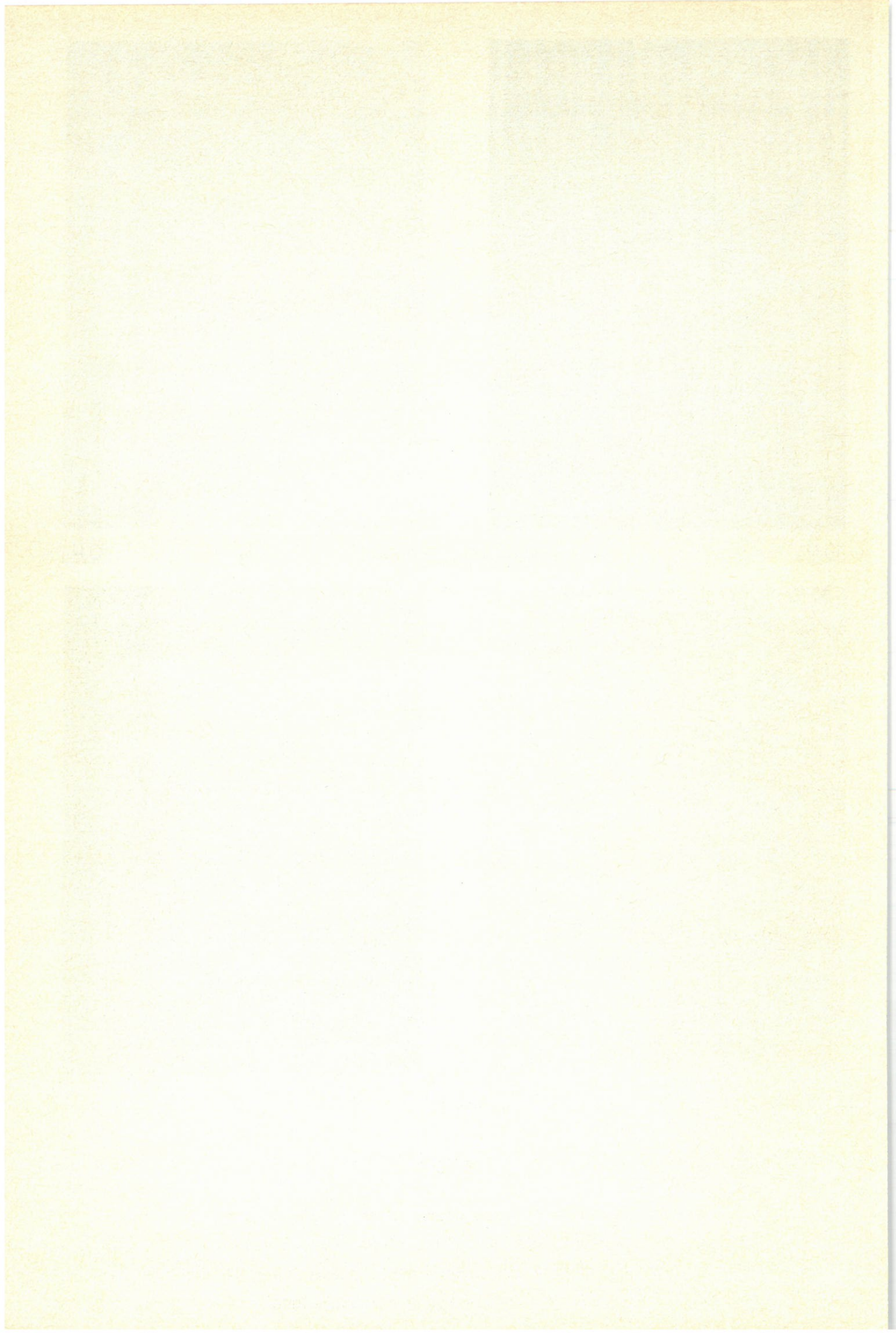
$N=600\text{tr.mn}^{-1}$

30  $\mu$

Fig. 66 - Alliage eutectique Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> traité par fusion en zone flottante contrôlée :

- a - micrographie optique d'une coupe longitudinale
- b - c - micrographie optique d'une coupe transversale
- d - micrographie électronique d'une coupe transversale (polissage électrochimique).







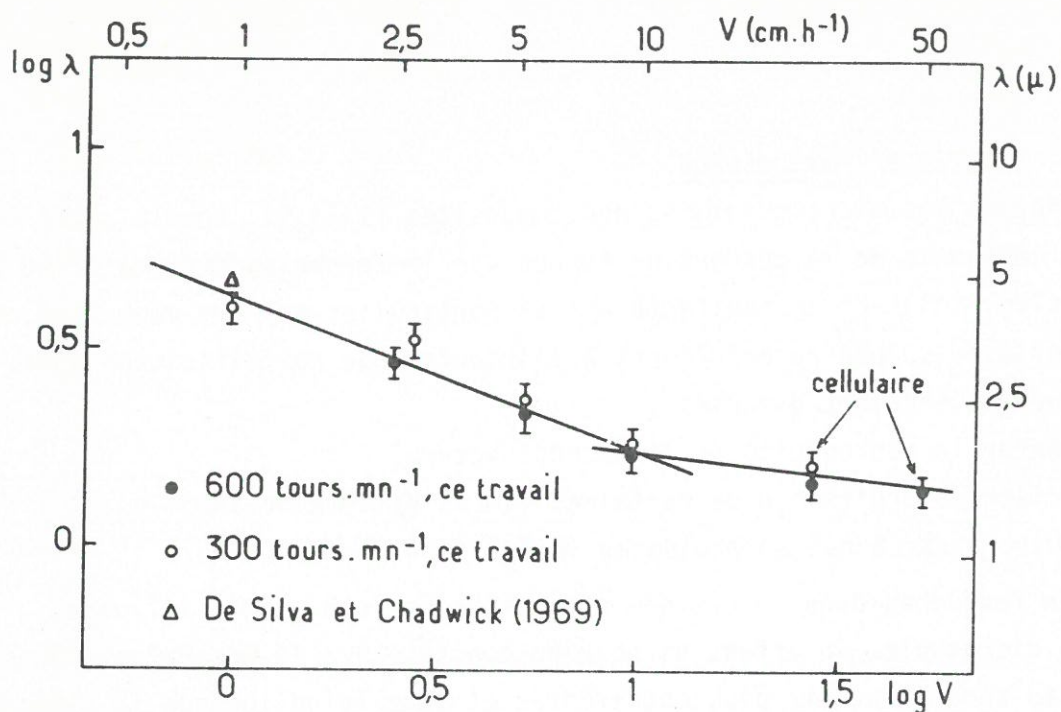


Fig. 67 - Relation entre la période  $\lambda$  de la microstructure et la vitesse de croissance  $V$  pour le composite  $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$  solidifié en zone flottante contrôlée.

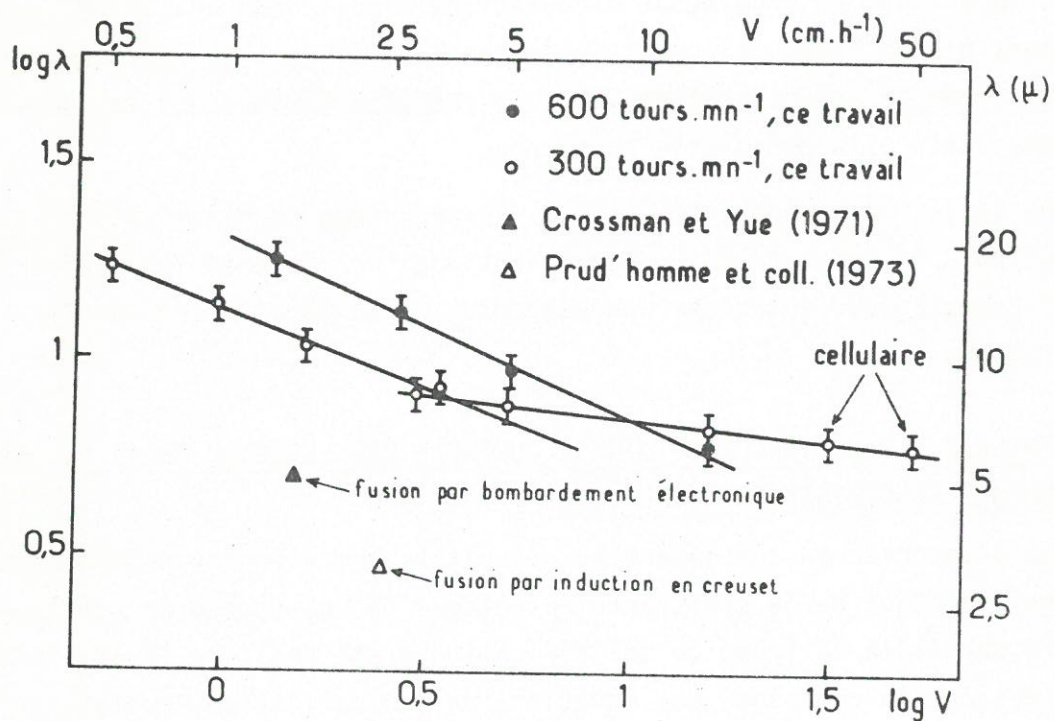


Fig. 68 - Relation entre la période  $\lambda$  de la microstructure et la vitesse de croissance  $V$  pour le composite  $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$  solidifié en zone flottante contrôlée.

#### 4.2.7.3 - Discussion.

L'étude des microstructures des composites Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> tend à confirmer qu'une influence de la convection forcée sur la morphologie du matériau n'est pas exclue. Celle-ci se manifesterait en particulier par une augmentation des transferts de soluté parallèlement à l'interface de solidification dont les conséquences seraient diverses :

- augmenter la périodicité de la microstructure,
- favoriser la croissance de certaines fibres et même de lamelles,
- conduire ainsi à des morphologies irrégulières (126).

En revanche, dans le cas des composites Fe-Fe<sub>2</sub>B, cette influence semble discutable. En effet, si on a pu constaté que la morphologie du matériau tend à devenir plus enchevêtrée et lamellaire lorsque la vitesse de rotation croît de 300 à 600 tours.mn<sup>-1</sup>, comparativement aux observations de DE SILVA et CHADWICK, il demeure que les courbes  $\lambda = f(V)$  n'évoluent pas avec la convection forcée (fig. 67) (123). Cette apparente contradiction pourrait s'expliquer :

- par une hauteur de zone fondue trop importante ( $e = 5$  à  $6$  mm) pour créer, dans le cas des composites Fe-Fe<sub>2</sub>B, un gradient de vitesse de rotation suffisamment élevé au sein du liquide,
- par la formation, en tout début d'opération, d'un anneau de borate (expérimentalement mis en évidence) sur l'interface liquide-gaz, au voisinage immédiat du front de solidification, dont la présence diminuerait les écoulements convectifs à la périphérie du barreau.

Dans le cas des composites Fe-Fe<sub>2</sub>B, les écoulements convectifs parallèles au front de solidification pourraient donc *ne pas avoir pu se développer suffisamment* pour entraîner une augmentation de la période  $\lambda$  de la microstructure.

#### 4.3 - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE D'UN ECOULEMENT PARALLELE AU FRONT DE SOLIDIFICATION SUR LA CROISSANCE EUTECTIQUE.

Afin d'apporter un complément aux résultats qui viennent d'être présentés, une étude théorique de la croissance eutectique en présence d'un écoulement laminaire parallèle au front de solidification a été réalisée. Elle a nécessité la résolution numérique des équations de solidification. Celle-ci n'a été effectuée, compte tenu de la complexité du cas envisagé, qu'en faisant certaines hypothèses simplificatrices.



#### 4.3.1 - RAPPEL SUR LA THEORIE DE LA CROISSANCE DES EUTECTIQUES.

De nombreuses études ont été consacrées à la croissance eutectique. Une théorie, bien qu'imparfaitement satisfaisante, peut être dégagée des travaux de C. ZENER, de W.H. BRANDT, de M. HILLERT, de W.A. TILLER, de K.A. JACKSON et J.D. HUNT ainsi que de H.E. CLINE (127 à 132). Cette théorie définit les conditions de croissance des eutectiques en *minimisant l'énergie* correspondant à la *surfusion de croissance*  $\Delta T_E$  (fig. 69).

Cette surfusion  $\Delta T_E$  est composée de trois termes, ainsi que l'illustre la fig. 69 :

- une surfusion dite "*de diffusion*"  $\Delta T_D$  qui permet de compenser les écarts locaux entre les concentrations  $C(x)$  aux divers points de l'interface liquide-solide et la concentration  $C_E$ ,
- une surfusion dite "*de courbure*"  $\Delta T_C$  qui correspond à la variation de la température d'équilibre liquide-solide due à la courbure de l'interface,
- une surfusion dite "*cinétique*"  $\Delta T_K$  liée à la différence de potentiel chimique qui conduit au processus de solidification. Pour les métaux, ce terme est considéré le plus souvent comme négligeable vis à vis des deux autres. On peut donc écrire :

$$\Delta T_E = T_E - T_L = \Delta T_D + \Delta T_C + \Delta T_K \quad |24|$$

avec :

$$\Delta T_D = m |C_E - C(x)| = m \Delta C \quad |25|$$

et :

$$\Delta T_C = \frac{a}{r(x)} \quad |26|$$

où :

- $T_L$  est la température relative à l'isotherme du front de solidification,
- $m$  la pente du liquidus du diagramme d'équilibre (fig. 70a),
- $r(x)$  le rayon de courbure local de l'interface liquide-solide,
- $a$  une constante caractéristique de l'énergie interfaciale (liquide-solide).

Le calcul de  $\Delta T_D$  et  $\Delta T_C$  conduit, selon JACKSON et HUNT (131), à la relation :

$$\frac{\Delta T_E^L}{m} = V \cdot \lambda \cdot Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad |27|$$

dans laquelle :

- $V$  est la vitesse de croissance du solide,
- $\lambda$  la période de la microstructure de l'eutectique,
- $Q^L$  et  $a^L$  des constantes physico-chimiques où l'indice  $L$  (relatif à une mi-



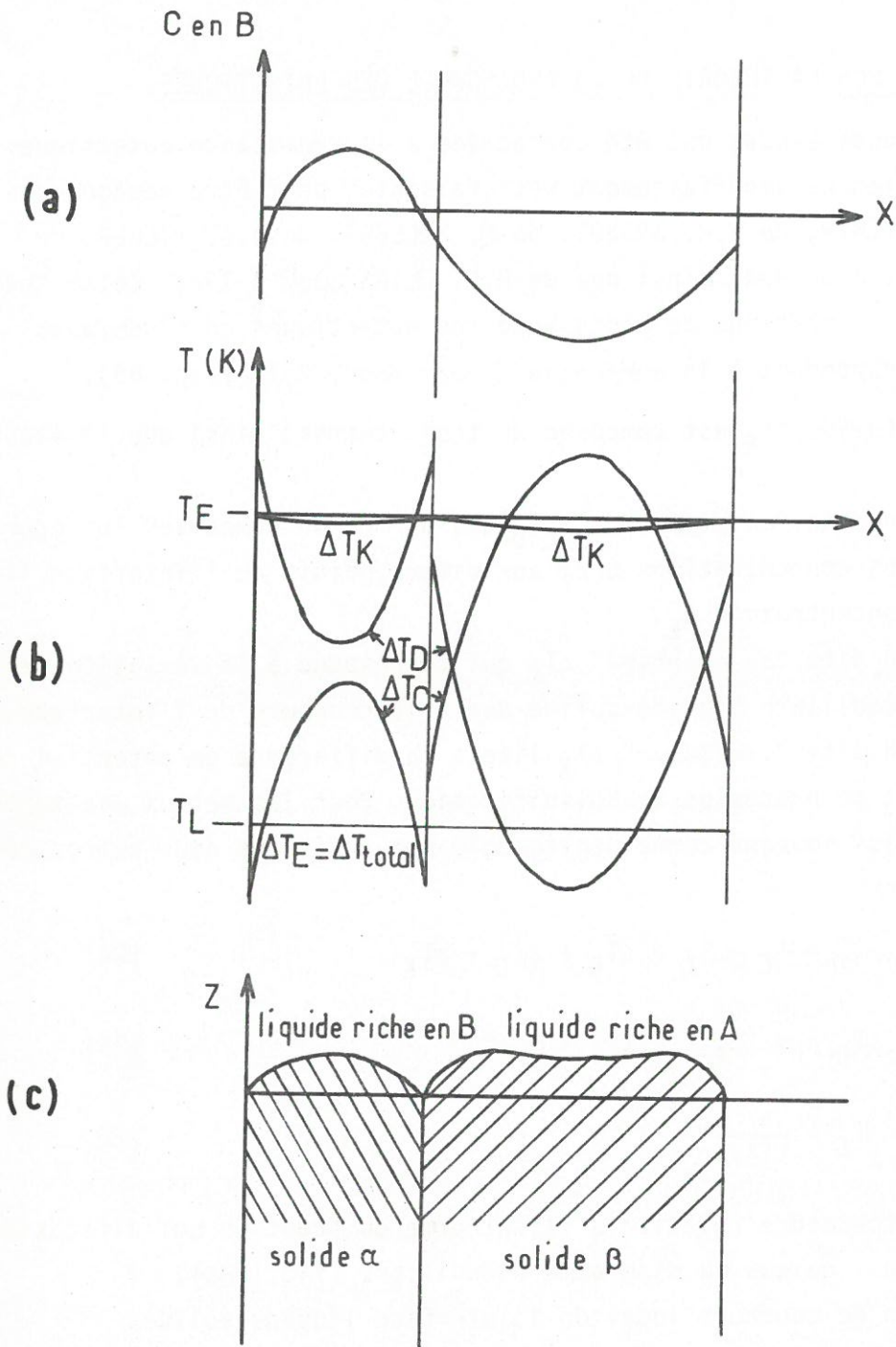


Fig. 69 - a - Représentation schématique des concentrations dans le liquide le long de l'interface liquide-solide.  
 b - Représentation de la contribution à la surfusion de croissance  $\Delta T_E$ , des surfusions de diffusion  $\Delta T_D$ , de courbure  $\Delta T_C$  et cinétique  $\Delta T_K$ .  
 c - Représentation de la forme de l'interface liquide-solide d'après la réf. (131).



crostructure lamellaire) est remplacé par l'indice F lorsque la microstructure devient fibreuse.

L'équation [27] est représentée à la fig. 70b pour une vitesse de croissance donnée, dans le cas d'une microstructure lamellaire et dans celui d'une microstructure fibreuse. Dans les deux cas, la courbe  $\Delta T_E = f(\lambda)$  comporte un *minimum* définissant la condition de croissance optimale pour l'obtention de l'un ou l'autre des deux types de microstructure. La minimisation de  $\Delta T_E$  conduit aux relations :

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad |28|$$

ou :

$$\frac{(\Delta T_E^L)^2}{V} = 4 m^2 a^L Q^L \quad |29|$$

ou encore :

$$\Delta T_E^L \cdot \lambda = 2 m a^L \quad |30|$$

Bien que la relation [28] représente assez bien de nombreux résultats expérimentaux, G. LESOULT et M. TURPIN ont abouti à une relation plus précise du type  $\lambda^2 V = a + b/\lambda$ , en utilisant avec plus de rigueur le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles (133). Cette expression semblerait en accord avec l'infléchissement de la distribution  $\lambda(V)$  observée pour de nombreux résultats expérimentaux rencontrés dans la littérature (aux très basses vitesses les valeurs de  $\lambda$  sont plus faibles que celles dictées par la relation  $\lambda^2 V = \text{cte}$ ).

Par ailleurs la tendance que possède un système eutectique donné à croître suivant la morphologie lamellaire ou fibreuse dépend de la valeur - par rapport à l'unité - du rapport :

$$\left( \frac{\Delta T_E^L}{\Delta T_E^F} \right)^2 = \frac{a^L Q^L}{a^F Q^F} \quad |31|$$

L'adaptation de la morphologie de l'eutectique aux conditions de croissance optimale s'effectue grâce à une modification de la période  $\lambda$  de la microstructure, suivant un mécanisme qui n'est pas explicité par la théorie et qui demeure mal défini. D'autre part, il n'est pas interdit de penser que l'adaptation de la microstructure peut aussi s'effectuer, lorsque  $\Delta T_E^L$  et  $\Delta T_E^F$  ont des valeurs voisines, par passage d'une morphologie fibreuse à une morphologie lamellaire et inversement.



Pour prendre en compte l'influence possible d'écoulements parallèles au front de solidification, nous avons été amenés à modifier la relation [28], tout en conservant l'hypothèse suivant laquelle la croissance s'effectue pour une surfusion  $\Delta T_E$  minimale.

#### 4.3.2 - TRANSFERTS DE MASSE AU VOISINAGE DE L'INTERFACE DE SOLIDIFICATION.

La détermination exacte des transferts de masse au voisinage du front de solidification, en cas d'écoulement parallèle à l'interface liquide-solide, nécessite la résolution du système d'équations simplifié suivant :

$$- V \frac{\partial C}{\partial Z} + u \frac{\partial C}{\partial X} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) \quad |32|$$

$$- V \frac{\partial u}{\partial Z} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} \quad |33|$$

dans lequel :

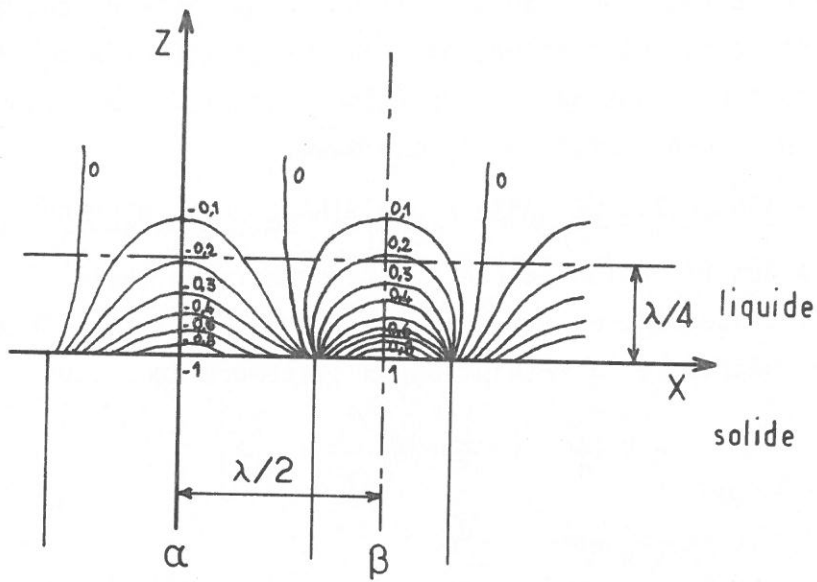
- V est la vitesse de croissance orientée du solide suivant la direction Z, (-V est donc la vitesse d'écoulement du liquide perpendiculairement à l'interface liquide-solide),
- u la vitesse d'écoulement suivant une direction X parallèle au front de solidification,
- D le coefficient de diffusion du soluté considéré dans le liquide,
- $\nu$  la viscosité cinématique du liquide.

Nous utiliserons toutefois une *analyse du premier ordre* pour tenir compte de la convection forcée dans les transferts de soluté, et ne ferons appel à la résolution de l'équation |32| que pour préciser cette analyse (la résolution analytique du système des équations |32| et |33| est en effet difficile).

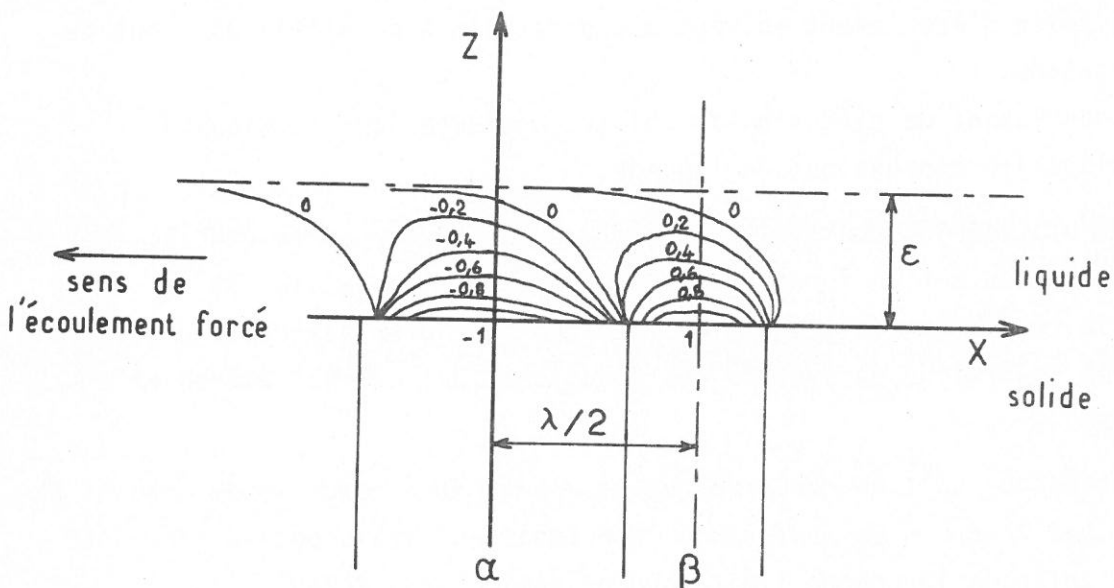
L'étude qui suit ne concerne que la *couche de liquide immédiatement en contact avec le front de croissance*, son épaisseur est supposée très inférieure à celle de la couche limite hydrodynamique (50 à 250  $\mu$ ).

Par ailleurs, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont du être adoptées, dont les principales (généralement admises par les auteurs antérieurs) sont les suivantes :

- la solidification s'effectue suivant un régime permanent,
- l'interface liquide-solide est plane et correspond à une isotherme,
- le liquide est de composition eutectique,
- la surfusion cinétique  $\Delta T_K$  est négligeable,
- les volumes molaires partiels de chaque constituant demeurent les mêmes en



(a)



(b)

Fig. 71 - Isoconcentrations en avant du front de croissance :

- a - en l'absence d'écoulement parallèle à l'interface liquide-solide d'après la réf. (132).
- b - influence d'un écoulement parallèle à l'interface liquide-solide telle qu'elle peut être envisagée.

phases solide et liquide,

- la croissance se fait suivant une morphologie lamellaire.

En plus de ces hypothèses, nous supposerons que la diffusion chimique n'est pas le seul mode de transfert de masse effectif dans la couche de liquide concernée. Cette dernière condition, qui introduit l'existence d'un écoulement par convection forcée parallèlement au front de solidification, à l'intérieur de la couche limite hydrodynamique, est illustrée par la fig. 71b. L'existence d'un tel type d'écoulement *modifierait la carte des iso-concentrations* en soluté en avant du front de solidification, de sorte que l'épaisseur de la couche liquide au-delà de laquelle la composition est homogène serait considérablement réduite par rapport au cas où il n'y aurait pas d'écoulement parallèlement à l'interface solide-liquide (fig. 71a). Dans de telles conditions, la surfusion de diffusion  $\Delta T_D$  pourrait être également amoindrie, ce qui conduirait à une évolution de la loi  $\lambda^2 V = \text{cte}$  (admise pour de nombreux systèmes eutectiques).

Avant de tenter de prendre en compte une éventuelle influence de ce type d'écoulement, il est utile de le caractériser à l'aide d'un nombre de Peclet  $\Pi_e$  défini par :

$$\Pi_e = \frac{U\lambda}{2D} \quad |34|$$

expression dans laquelle :

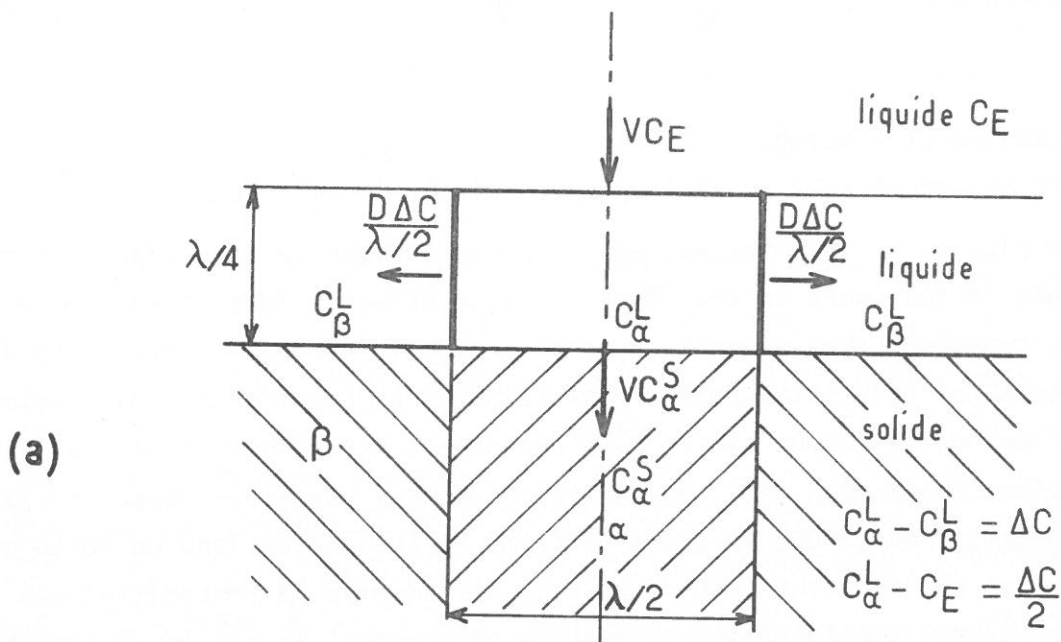
- U est la vitesse moyenne de l'écoulement forcé parallèlement à l'interface liquide-solide dans la couche liquide où la répartition du soluté n'est pas homogène,
- D le coefficient d'interdiffusion des constituants dans le liquide.

Le calcul montre que pour  $U \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $\lambda = 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Pi_e$  prend une valeur proche de l'unité. Ce résultat confirme donc qu'il est effectivement possible qu'un tel type d'écoulement puisse avoir une influence sur la répartition des solutés en avant du front de solidification, donc sur la microstructure de l'eutectique.

#### 4.3.3 - MODELE DE CROISSANCE EUTECTIQUE EN PRESENCE D'UN ECOULEMENT LAMINAIRE PARALLELE A L'INTERFACE DE SOLIDIFICATION.

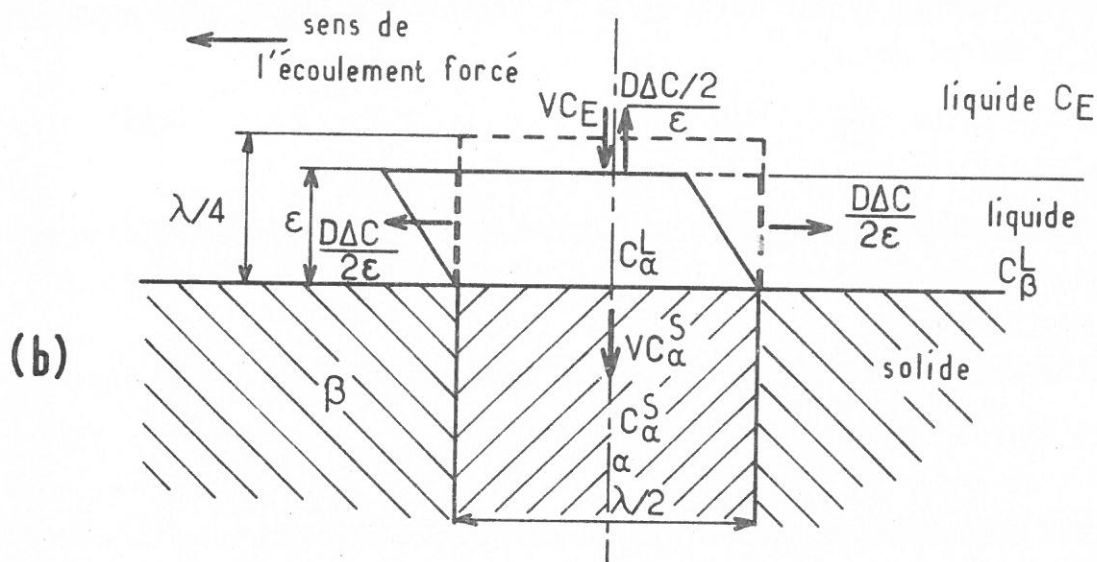
Dans la mesure où un écoulement parallèle au front de solidification risque de ne pas être négligeable, un modèle simple - schématisé à la fig. 72b - est proposé afin de prendre en compte ce type d'écoulement dans les transferts de soluté. Par rapport au cas plus simple où aucun écoulement parallèle à l'interface solide-liquide n'est envisagé (fig. 72a), l'épais-





Flux de soluté rejeté à l'interface liquide solide :  $v \cdot C_\alpha^L - v \cdot C_\alpha^S$

Flux de soluté transféré par diffusion :  $D \frac{\Delta C}{\lambda/2}$



Flux de soluté rejeté à l'interface liquide-solide :  $v \cdot C_\alpha^L - v \cdot C_\alpha^S$

Flux de soluté transféré par diffusion :  $D \frac{\Delta C}{2\epsilon}$

Fig. 72 - Modèles de transferts massiques lors de la solidification eutectique :

- a - absence d'écoulement parallèle à l'interface liquide-solide.
- b - influence d'un écoulement parallèle à l'interface liquide-solide.

seur de la couche liquide concernée se trouve diminuée (fig. 72b), les transferts de masse par diffusion sont ainsi facilités. Ce modèle fait donc intervenir la convection forcée non pas à l'aide d'un terme supplémentaire dans l'équation d'équilibre des flux de matière, mais en modifiant la distance caractéristique de la diffusion. Celle-ci n'est plus prise égale à  $\lambda/2$ , elle est remplacée par le terme  $2\varepsilon$  défini à la Fig. 72b.

Dans ce modèle, l'équilibre entre les flux de soluté rejetés en avant de l'une des deux phases solides et transférés en dehors de la zone liquide adjacente peut s'exprimer par la relation :

$$V (C_{\alpha}^L - C_{\alpha}^S) = D \cdot \frac{\Delta C}{2\varepsilon} \quad |35|$$

les quantités  $C_{\alpha}^L$ ,  $C_{\alpha}^S$  et  $\Delta C$  étant définies à la fig. 70a, alors que  $\varepsilon$  est l'épaisseur de la couche de liquide concernée (fig. 72b). L'expression |35| peut être mise sous la forme :

$$V (C_E - C_{\alpha}) = D \cdot \frac{\Delta C}{2\varepsilon} - V (1 - k) \Delta C \quad |36|$$

où  $k$  est le coefficient de partage entre le liquide et le solide du soluté rejeté à la température eutectique.

La relation |36| permet d'obtenir l'amplitude  $\Delta C$  des oscillations de concentration le long de l'interface de solidification :

$$\Delta C = \frac{2 V (C_E - C_{\alpha}) \varepsilon}{D} \frac{1}{1 - 2 (1 - k) \frac{V\varepsilon}{D}} \quad |37|$$

L'hypothèse principale sur laquelle repose ce modèle est que la diminution de l'épaisseur de la couche de liquide concernée par la diffusion du soluté en avant de chaque phase solide est proportionnelle à la vitesse moyenne d'écoulement  $U$ , à la période de la microstructure  $\lambda$ , et inversement proportionnelle au coefficient d'interdiffusion dans le liquide  $D$ . Cette diminution d'épaisseur est donc proportionnelle au nombre de Peclet  $\Pi_e$  défini par la relation |34|. D'où :

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{4} (1 - k' \Pi_e) \quad |38|$$

$$\text{Dans l'expression de } \Pi_e = \frac{U\lambda}{2D} : U = G_U \cdot \lambda/8 \quad |39|$$

$k'$  étant un coefficient adimensionnel et  $G_U$  le gradient de vitesse (supposé constant) dans la direction orthogonale à l'interface de solidification ( $G_U = \frac{\partial U}{\partial Z}$ ). On peut noter que, pour des vitesses de rotation relative  $N$ ,

d'environ 450 tours.mn<sup>-1</sup> des deux parties des barreaux traités en zone flottante, la valeur de  $G_U$  correspondante est voisine de 500 s<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4 - CORRELATION ENTRE MODELE THEORIQUE ET ETUDE NUMERIQUE.

Avant d'analyser l'influence des hypothèses précédentes sur la morphologie de croissance d'un eutectique orienté, il nous a paru important de nous assurer que le modèle qui vient d'être présenté correspondait de manière satisfaisante à la réalité. Cette vérification a été effectuée en résolvant numériquement l'équation [32]. Cette résolution développée à l'annexe 6, montre que l'influence du nombre de Péclet  $Pe = 2 V\epsilon/D$  est faible pour les conditions de solidification généralement adoptées (le terme  $(\delta\Delta C)_V$  défini à la fig. A6.6 de l'annexe 6 étant petit).

En revanche, l'influence d'un écoulement parallèle au front de solidification s'avère, comme prévu, non négligeable et peut être mise en évidence à l'aide des écarts  $(\delta\Delta C)_U$  de  $\Delta C$  (amplitude des oscillations de concentration le long de l'interface liquide-solide) entre les cas où l'écoulement forcé parallèle à l'interface de solidification existe ou n'existe pas. Ces écarts ont été étudiés numériquement : leur évolution avec les paramètres  $\lambda$ ,  $D$ ,  $V$  et  $G_U$  est illustrée par les fig. 73 à 76. Il est apparu que ces écarts  $(\delta\Delta C)_U$  pouvaient être formulés de manière satisfaisante à l'aide de la relation :

$$(\delta\Delta C)_U \sim \frac{G_U (1 - g G_U^{1,5}) \lambda^3 V}{D^2} \quad [40]$$

Nous en avons conclu que la relation [38] devait être corrigée d'un terme supplémentaire  $-gG_U^{2,5}$  caractéristique de la non-linéarité de la relation liant  $(\delta\Delta C)_U$  et  $G_U$ , illustrée à la fig. 75. Cette figure définit l'écart à la linéarité  $(\delta\Delta C)_G$ . La représentation de  $(\delta\Delta C)_G$  en fonction de  $G_U$  à la fig. 76 a permis de déterminer le terme correctif défini plus haut.

L'adaptation du modèle à la réalité peut alors être exprimée par la relation :

$$\epsilon = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 - \frac{k' G_U (1 - g G_U^{1,5}) \lambda^2}{16 D} \right] \quad [41]$$

Il est dès lors possible d'utiliser le modèle défini par la relation [41] pour évaluer l'influence d'un écoulement parallèle au front de solidification sur la microstructure des eutectiques élaborés par solidification dirigée.



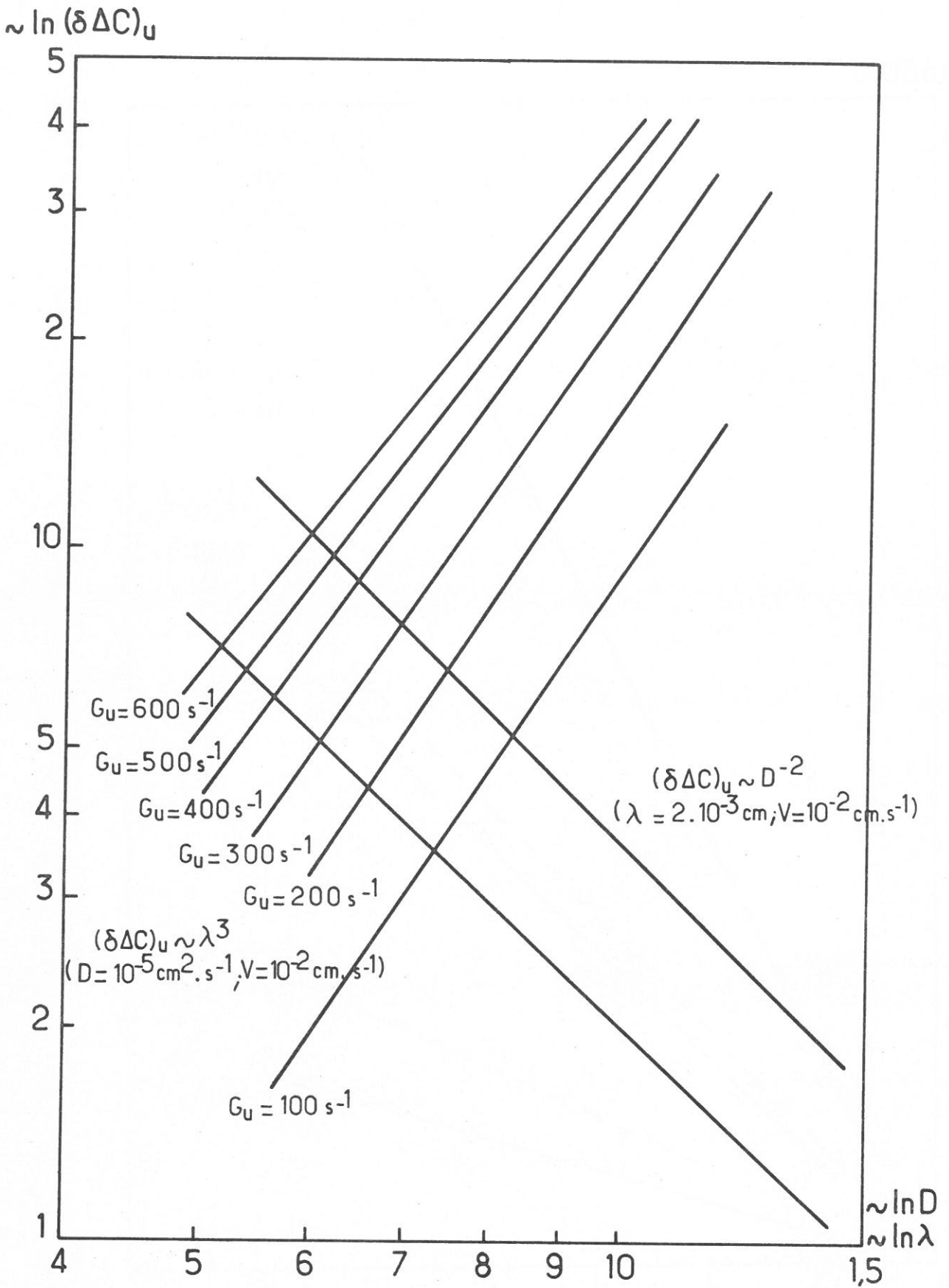


Fig. 73 - Variation de l'écart de concentration  $(\delta \Delta C)_u$  en fonction de la distance interlamellaire  $\lambda$  et du coefficient d'interdiffusion  $D$  pour des écoulements parallèles à l'interface de solidification dont le gradient de vitesse est  $G_u$ .

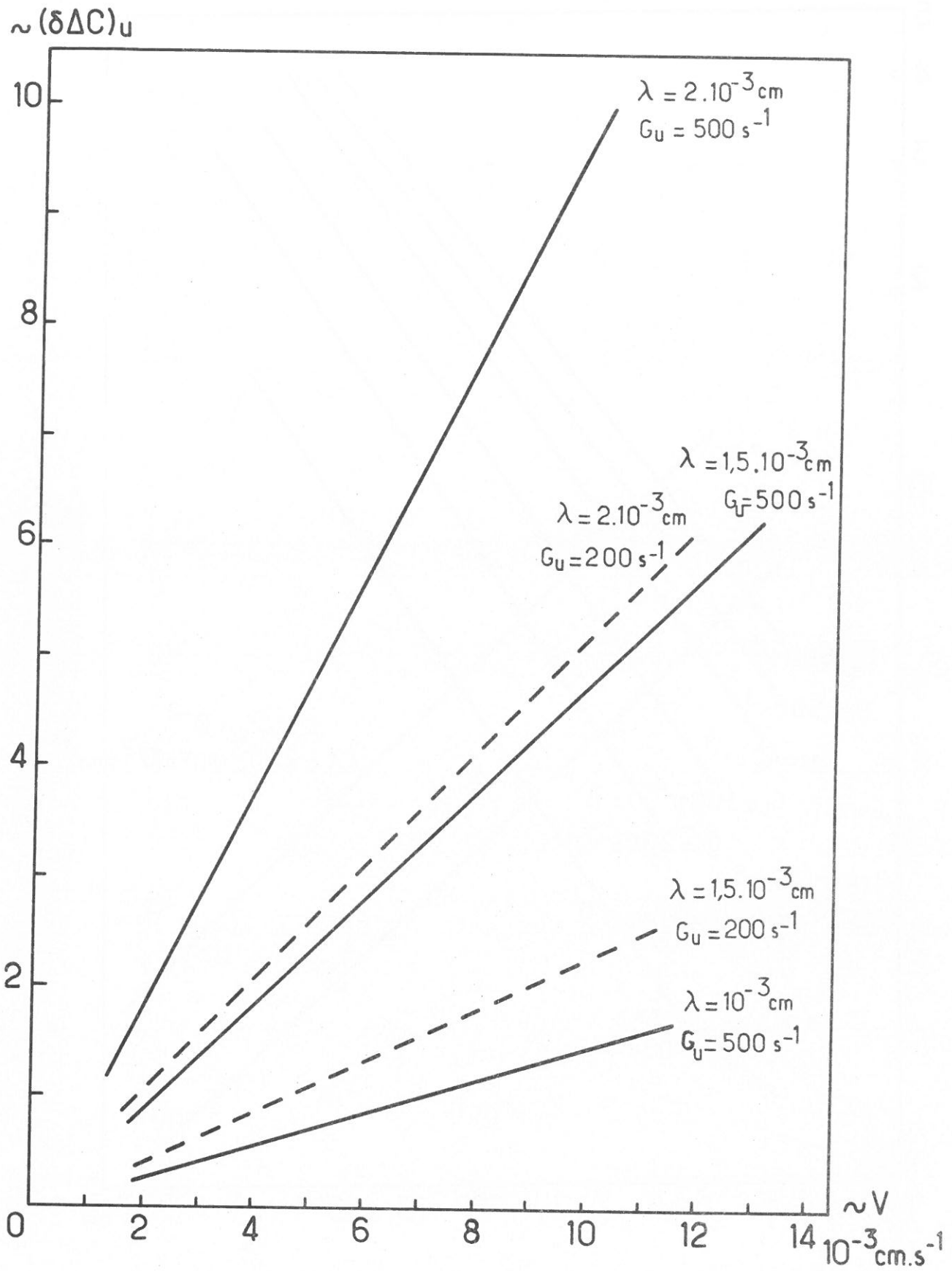


Fig. 74 - Variation de l'écart de concentration  $(\delta\Delta C)_u$  en fonction de la vitesse de croissance  $V$  pour des distances interlamellaires  $\lambda$  et des écoulements parallèles à l'interface de solidification de gradient de vitesse  $G_u$ .

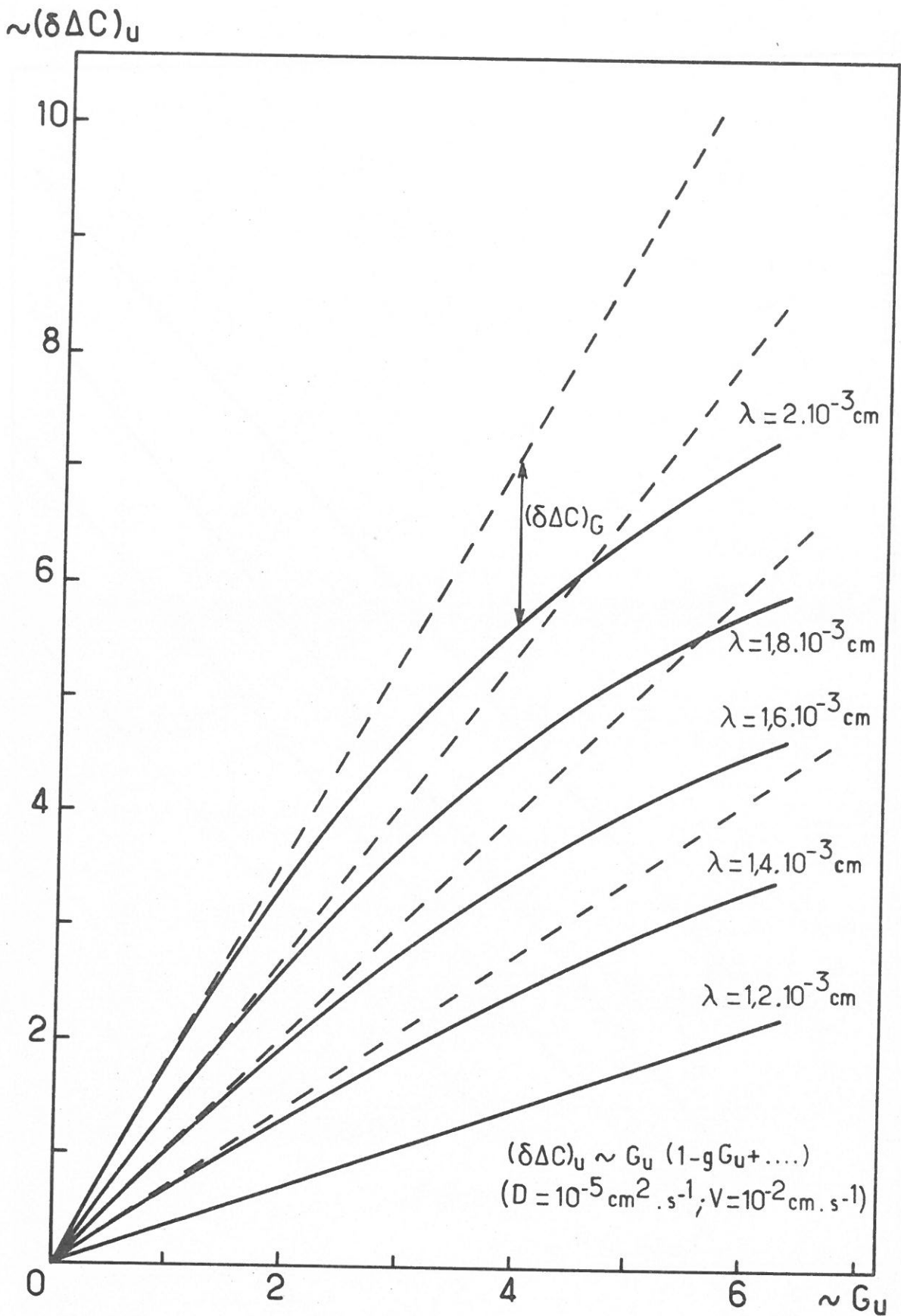


Fig. 75 - Variation de l'écart de concentration  $(\delta \Delta C)_u$  en fonction du gradient  $G_u$  suivant la direction de croissance et de la vitesse d'écoulement parallèle à l'interface de solidification, pour des distances interlamellaires  $\lambda$ .  $(\delta\Delta C)_G$  est l'écart entre les valeurs réelles de  $(\delta \Delta C)_u$  et celles définies par une relation linéaire :  $(\delta \Delta C)_u = K G_u - (\delta \Delta C)_G$ .



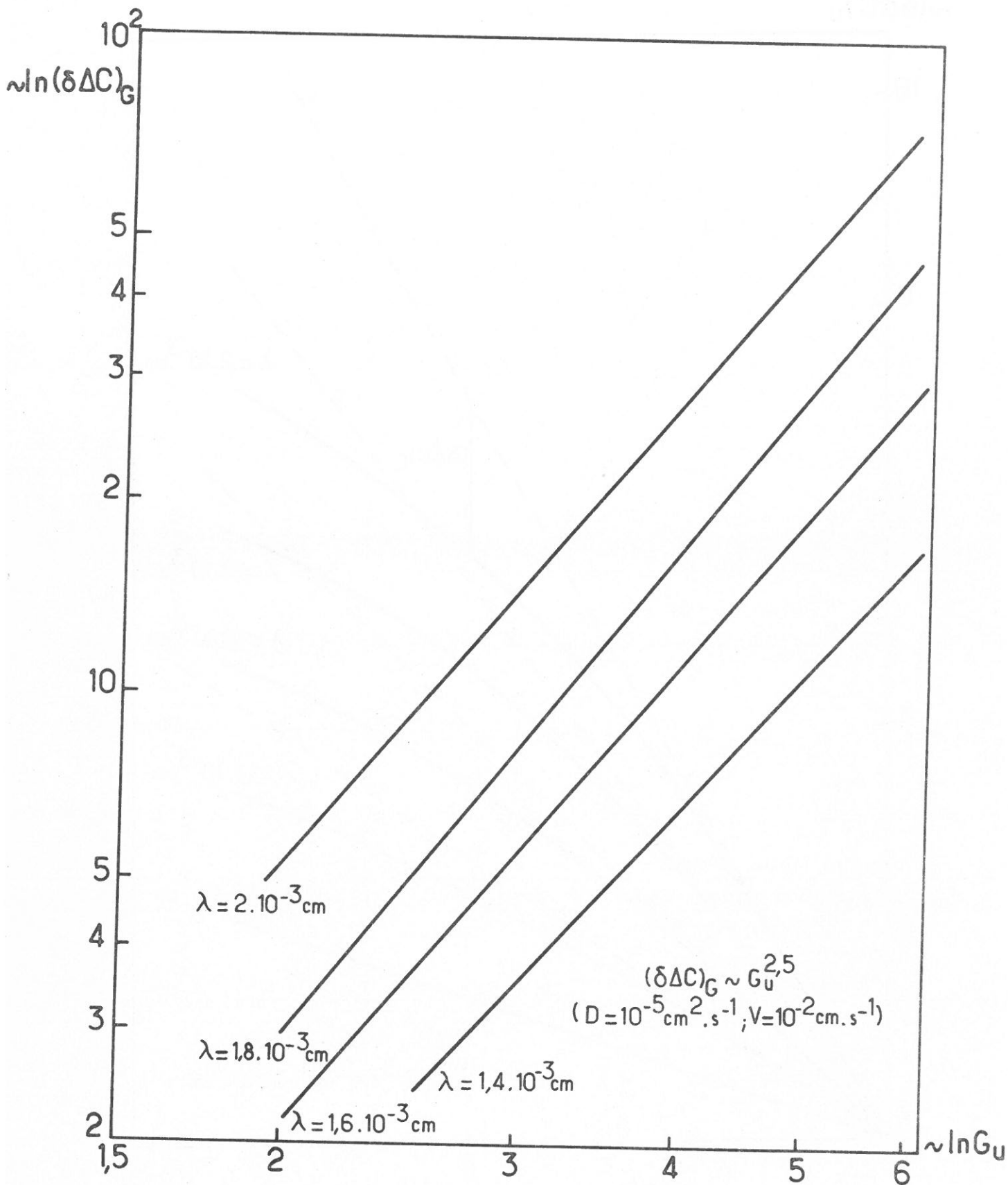


Fig. 76 - Variation de l'écart  $(\delta \Delta C)_G$  défini à la fig. 75 en fonction du gradient de vitesse  $G_u$  pour diverses distances interlamellaires  $\lambda$ .

4.3.5 - RELATION ENTRE LA PERIODICITE DE LA MICROSTRUCTURE EUTECTIQUE ORIENTEE ET LA VITESSE DE CROISSANCE.

La surfusion de croissance  $\Delta T_E$ , qui prend en compte, comme nous venons de le voir, la présence d'un écoulement de vitesse moyenne  $U$  parallèlement à l'interface de solidification - à quelques microns de cette dernière - peut être exprimée à l'aide des relations [24], [25], [37] et [41] par l'expression :

$$\Delta T_E \approx \frac{K}{\lambda} + \frac{m V (C_E - C_\alpha)}{2 D} \cdot \lambda \cdot \left[ 1 - \frac{k' G_U (1 - g G_U^{1,5}) \lambda^2}{16 D} \right] \quad |42|$$

où  $K$  est un terme caractéristique de l'énergie interfaciale entre le liquide et le solide et où le nombre de Péclet  $Pe = \frac{V\lambda}{2D}$  n'apparaît pas puisqu'il est considéré petit par rapport à l'unité.

En reprenant la condition proposée par ZENER suivant laquelle la croissance se ferait de manière à *minimiser l'énergie de surfusion* - condition qui n'a pas été démentie mais plutôt confirmée par les travaux les plus récents - on obtient, en annulant la dérivée de l'équation [42] par rapport à  $\lambda$  (et en considérant toujours  $Pe \ll 1$ ) (127, 134 à 136), l'expression :

$$\lambda^2 V \approx \frac{\frac{2 K D}{m (C_E - C_\alpha)}}{1 - 3 \frac{k' G_U (1 - g G_U^{1,5}) \lambda^2}{16 D}} = \frac{A}{F} \quad |43|$$

On peut noter que les calculs numériques développés à l'annexe 6 permettent de donner aux paramètres  $k'$  et  $g$  les valeurs approchées :  
 $k' \approx 2.10^{-3}$  et  $g \approx 3.10^{-5} s^{1,5}$ .

4.3.6 - CORRELATIONS ENTRE ETUDE THEORIQUE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'expression [34] qui définit le nombre de Péclet  $\pi$  caractérisant l'écoulement forcé parallèlement au front de solidification et la relation [43] permettent de proposer les conclusions suivantes :

(1) - Lorsque  $\pi$  n'est pas négligeable par rapport à l'unité, le terme  $F$ , qui peut s'écrire :  $F = 1 - 3 k' (1 - g G_U^{1,5}) \pi$ , devient effectivement inférieur à 1 et contribue à augmenter la valeur de la constante de la loi  $\lambda^2 V = cte$ . Par conséquent, à un accroissement de la vitesse d'écoulement  $U$  parallèlement au front de solidification (qui accroît  $G_U$ ) correspond une augmentation de la période de la microstructure  $\lambda$  pour une vitesse de croissance  $V$  donnée. Ce raisonnement, effectué ici dans le cas particulier d'une morphologie lamellaire, peut être étendu à celui d'une microstructure

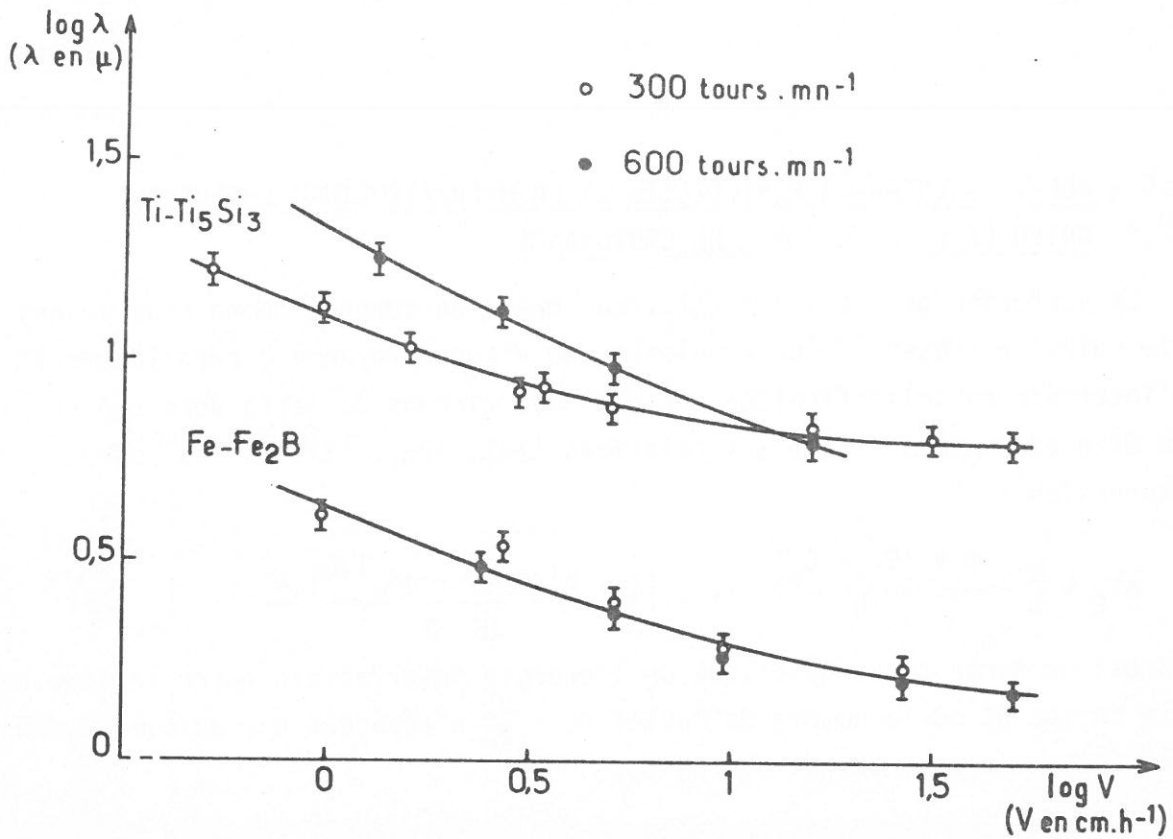


Fig. 77 - Evolution de la période  $\lambda$  de la microstructure des eutectiques orientés  $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$  et  $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$  en fonction de la vitesse de solidification  $V$  (courbes établies d'après les données expérimentales).

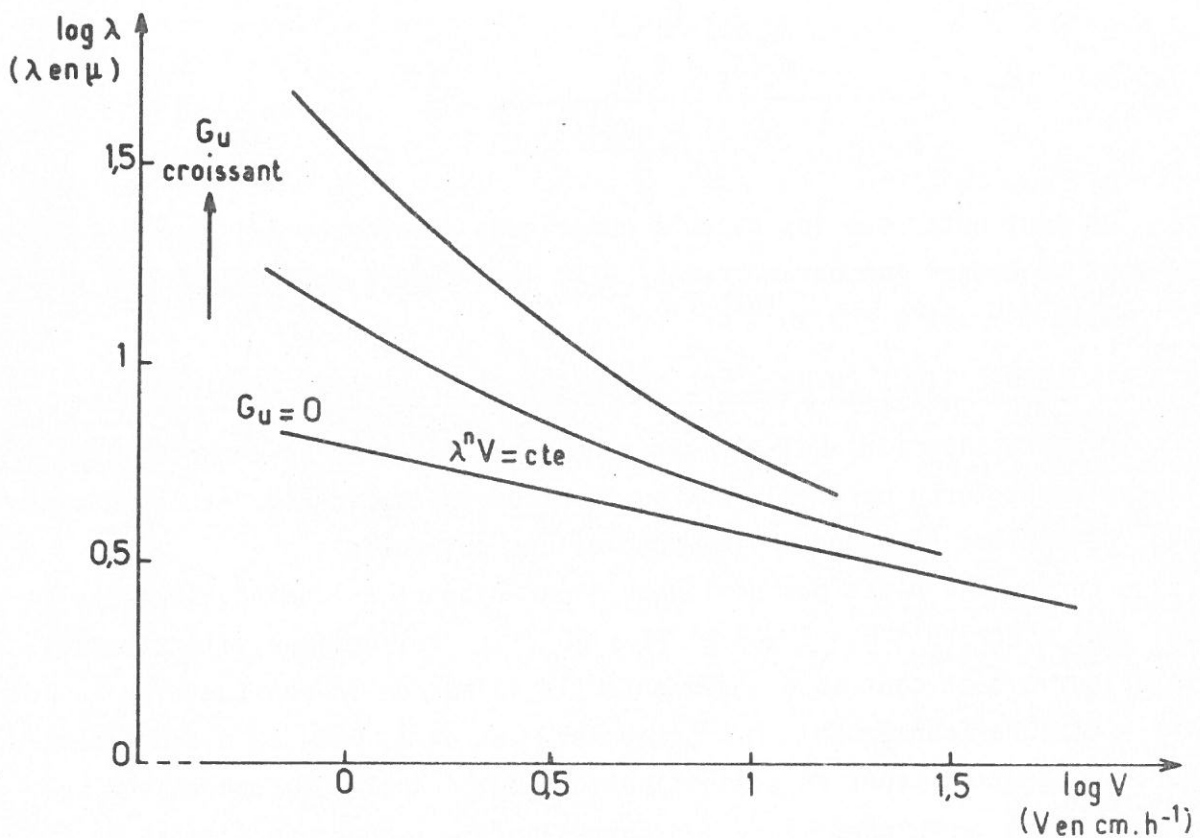


Fig. 78 - Représentation schématique de l'évolution de la loi  $\lambda^n V = \text{cte}$  en fonction de l'amplitude de l'écoulement parallèle à l'interface de solidification (schéma obtenu à partir de notre modèle théorique).



à fibres. Cette influence sur  $\lambda$  de l'écoulement forcé parallèlement à l'interface liquide-solide est conforme aux résultats expérimentaux de l'étude réalisée sur l'eutectique binaire Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (fig. 77).

(2) - Une augmentation excessive de  $U$  entraîne une réduction du terme  $F$  au point que les distances  $\lambda$  entre les lamelles (ou les fibres) deviennent si importantes que les microstructures ne peuvent qu'être totalement dégénérées. La relation [43] cesse d'être valable bien avant que  $gG_u^{1,5}$  atteigne la valeur 1. On peut ainsi penser que la dégénérescence des microstructures eutectiques orientées pourrait apparaître pour des vitesses de solidification plus élevées qu'en l'absence d'écoulement parallèle à l'interface solide-liquide. Les observations micrographiques effectuées sur l'eutectique orienté Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> solidifiées à  $V = 1 \text{ cm.h}^{-1}$  tendraient à confirmer cette possibilité (structure totalement dégénérée pour  $N = 600 \text{ tours.mn}^{-1}$ ).

(3) - La croissance du terme  $F$  avec  $\lambda$  entraîne deux conséquences :

. l'augmentation de la constante de la loi  $\lambda^2 V = \text{cte}$  est plus importante pour les valeurs élevées de  $\lambda$ , ce qui pourrait expliquer les positions relatives des deux courbes de la fig. 77, déterminées pour l'eutectique orienté Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, pour des vitesses de rotation du barreau supérieur respectivement égales à 300 et 600 tours.mn<sup>-1</sup>,

. la loi  $\lambda^2 V = \text{cte}$  et plus généralement toute loi du type  $\lambda^n V = \text{cte}$  évoluerait donc vers des valeurs de  $n$  qui diminueraient avec  $\lambda$  et  $G_u$ , ainsi que l'illustre la fig. 78. Cette remarque inciterait à penser qu'en l'absence d'écoulement parallèle au front de solidification la loi  $\lambda^n V = \text{cte}$  pourrait être caractérisée pour l'eutectique Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> par une valeur de  $n$  proche de 3 (dans la mesure où  $n \approx 2,5$  pour  $N = 300 \text{ tours.mn}^{-1}$  et  $n \approx 2,2$  pour  $N = 600 \text{ tours.mn}^{-1}$ ) (137).

(4) - La dépendance de  $F$  et de  $D$  permet d'envisager que, pour des conditions d'écoulement parallèle au front de solidification analogues, deux eutectiques de nature différente pourraient comporter des microstructures pour lesquelles l'influence de l'écoulement forcé serait détectable pour l'un, mais indécélable pour l'autre. Tel pourrait être le cas des eutectiques Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et Fe-Fe<sub>2</sub>B, si on admet que le coefficient d'interdiffusion du silicium dans le titane liquide est inférieur à celui du bore dans le fer liquide.

#### 4.3.7 - TRANSITION ENTRE MORPHOLOGIE FIBREUSE ET MORPHOLOGIE LAMELLAIRE.

La relation [42], illustrée schématiquement à la fig. 79, montre qu'en présence d'un écoulement forcé parallèle au front de solidification, le minimum de la courbe  $\Delta T_E = f(\lambda)$  pour lequel les conditions optimales de croissance sont satisfaites est beaucoup plus plat qu'en l'absence de ce

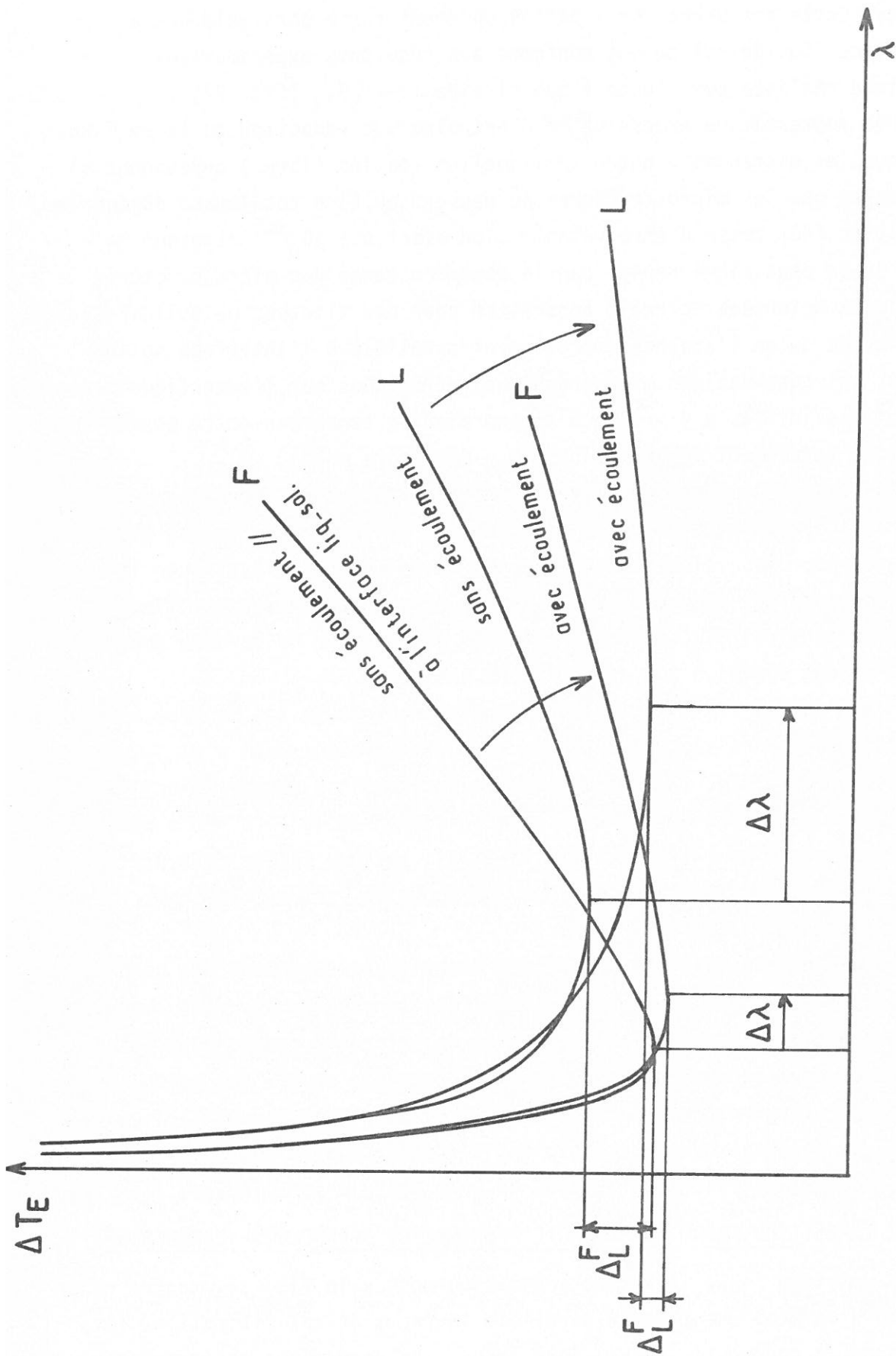


Fig. 79 - Représentation schématique de l'évolution des courbes de surfusion de croissance en fonction de la période  $\lambda$  des microstructures eutectiques orientées lorsqu'un écoulement est créé parallèlement à l'interface liquide-solide.

type d'écoulement. Cette remarque justifierait la dispersion observée dans les valeurs de  $\lambda$  déterminées expérimentalement (fig. 66), ainsi que l'apparition précoce de la dégénérescence des microstructures du côté des vitesses de solidification faibles.

Par ailleurs, la fig. 79 montre que le rapport des surfusions minimales  $\Delta T_E^L / \Delta T_E^F$  est sensiblement le même, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas d'écoulement parallèle à l'interface solide-liquide. La surfusion de croissance  $\Delta T_E^{(L \text{ et } F)}$  étant plus faible en présence de ce type d'écoulement, l'écart  $\Delta_L^F = |\Delta T_E^L - \Delta T_E^F|$  est également moins important.

Il n'est donc pas exclu que l'aplatissement du minimum des courbes  $\Delta T_E = f(\lambda)$  ainsi que la diminution de l'écart  $\Delta_L^F$  entre les minimas associés aux microstructures fibreuse et lamellaire, favorisent les transitions locales d'un type de microstructure à l'autre. Cette remarque pourrait expliquer certaines observations faites sur la morphologie des eutectiques solidifiés en zone flottante contrôlée :

- tendance plus prononcée de l'eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B à croître suivant une *morphologie lamellaire dégénérée* comparativement aux morphologies plutôt fibreuses rapportées par DE SILVA et CHADWICK pour des matériaux élaborés en creuset (fig. 64) (123),
- apparition de *zones lamellaires* dans l'eutectique orienté Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, ce qui n'avait jamais été signalé en dehors des zones marginales des microstructures cellulaires). Compte tenu des remarques précédentes, on conçoit que la moindre déstabilisation locale de l'interface solide-liquide puisse entraîner la formation d'îlots lamellaires au sein de zones fibreuses. Cet effet a pu être constaté pour des vitesses de rotation relativement élevées (fig. 65).

En résumé, l'analyse à laquelle nous venons de procéder à partir d'un modèle simple permet de prévoir qu'en *première approximation* un écoulement parallèle au front de solidification peut avoir - pour une valeur suffisante du nombre de Péclet  $\Pi$  qui le caractérise - une influence sur les conditions de croissance eutectique dans le sens d'une *augmentation de la période  $\lambda$*  de la microstructure orientée. Toutefois, l'absence d'augmentation de la période  $\lambda$  ne permet pas d'affirmer inversement qu'une telle influence n'existe pas, dans la mesure où elle peut également se manifester par une *dégénérescence de la microstructure orientée* ou une *transition* (éventuellement locale) d'une morphologie fibreuse vers une morphologie lamellaire ou inversement.



#### 4.4 - CONCLUSIONS.

La technique de contrôle de la fusion en zone flottante a été appliquée dans ce chapitre à l'élaboration de composites "in situ". Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans cette étude ont montré que d'une part :

- la régulation proposée comporte une stabilité suffisante pour permettre l'élaboration de composites "in situ" exempts de bandes de croissance,
- la hauteur de la zone fondue peut être maintenue à une valeur suffisamment réduite pour que les barreaux de composition "hors eutectique" soient homogènes sur la plus grande partie de leur longueur,
- la réduction de la hauteur de la zone liquide ne peut que minimiser les risques de surfusion structurale et améliorer ainsi la stabilité morphologique de l'interface liquide-solide,

et d'autre part :

- le bon fonctionnement de la régulation nécessite l'utilisation d'une vitesse de rotation relative des deux parties du barreau assez importante ( $N = 150 \text{ tours.mn}^{-1}$ ) de manière à éliminer les fluctuations dues à la convection naturelle,
- les écoulements convectifs forcés laminaires créés au sein du liquide par la rotation relative des deux parties solides du barreau ont une influence sur la microstructure du composite et doivent de ce fait être limités ( $N = 250 \text{ tours.mn}^{-1}$ ) afin d'éviter toute dégradation morphologique.

Enfin, une analyse théorique réalisée à partir d'un modèle simple a permis de confirmer l'existence de cette influence.

## CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail avait été entrepris dans le but d'élargir l'éventail des possibilités d'élaboration *des composites "in situ"*, matériaux dont les perspectives d'applications mécaniques, électroniques et optiques sont des plus prometteuses. Cet objectif a guidé notre choix vers une méthode de cristallogénèse - *la fusion en zone flottante* - qui semblait particulièrement indiquée pour l'élaboration de composites "in situ" particulièrement réfractaires ou corrosifs à l'état liquide. Dans la mesure où actuellement la fusion en zone flottante est surtout utilisée pour des opérations de purification ou de croissance cristalline de solides monophasés, il nous a paru utile de les prendre également en considération dans notre étude.

Approfondir nos connaissances théoriques sur la fusion en zone flottante tout en améliorant les techniques permettant sa mise en oeuvre expérimentale a donc constitué l'objet de ce travail qui s'insérait, par ailleurs, dans les études poursuivies au laboratoire sur les composites à hautes performances mécaniques et/ou thermiques.

La première partie de ce mémoire a été consacrée à la mise au point d'une première unité de fusion en zone flottante qui comportait notamment un système particulièrement fiable de *translation de zone*. Cet équipement et les essais qu'il a permis de réaliser ont constitué un support expérimental indispensable pour l'analyse des conditions de stabilité de la zone flottante.

Favoriser la stabilité géométrique de la zone flottante - *en limitant sa hauteur* - conduit à une diminution des nombres sans dimension qui carac-

térisent les écoulements convectifs dans le liquide et entraîne une réduction des fluctuations thermiques au niveau de l'interface de solidification. Il en résulte en revanche une plus grande sensibilité de la zone fondue aux perturbations thermiques extérieures (en raison de sa faible inertie thermique). L'obtention d'interfaces liquide-solide planes devient également plus mal aisée.

Le premier de ces deux inconvénients peut être minimisé si on fait appel à *un contrôle automatique de la hauteur de la zone liquide* qui permet d'ajuster en permanence la puissance de chauffe à d'éventuelles dérives ou perturbations thermiques de faible fréquence. Par ailleurs, l'introduction d'une *convection forcée laminaire* contribue à effacer les perturbations thermiques de fréquences plus élevées dues à la convection naturelle et qui persistent souvent malgré la réduction de la hauteur de la zone. La planéité de l'interface de solidification est plus difficile à réaliser ; elle peut être améliorée en augmentant le gradient de température au voisinage immédiat du front de solidification ou en intervenant sur les flux thermiques à l'aide de certains dispositifs de chauffe (courants induits de moyenne fréquence, par exemple).

La seconde partie de notre travail portait sur la mise en oeuvre expérimentale des principes généraux visant à améliorer l'équilibre de la zone flottante.

Le contrôle de la hauteur de la zone liquide et la création d'écoulements laminaires en son sein ont été *simultanément* rendus possibles grâce à *une rotation relative* des deux parties solides du barreau. Nous avons montré en effet que *le couple de frottement visqueux* qui s'établit de cette manière caractérise bien la hauteur de la zone liquide. Celle-ci peut être ainsi limitée, en comparant un signal électrique représentatif du couple de frottement visqueux à une consigne de régulation.

Ce principe a été appliqué à deux technologies, faisant appel l'une à un chauffage par induction HF (traitement des matériaux métalliques ou semi-conducteurs), l'autre à un four à image (traitement des matériaux isolants). Les premiers essais effectués sur les barreaux d'eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B (induction HF) et d'alumine (four à image) ont montré la validité de la méthode de contrôle de la fusion en zone flottante que nous avons proposée. Cette méthode s'avère *universelle* quant à ses possibilités d'adaptation à la diversité des modes de chauffe, elle peut être modulée dans sa mise en oeuvre technologique. Enfin, il apparaît tout à fait concevable de l'adapter



au contrôle du diamètre de croissance de monocristaux élaborés par tirage à partir d'un bain liquide (procédé CZOCHRALSKI).

La troisième partie de notre mémoire était consacrée à l'utilisation des équipements que nous avons réalisés dans le domaine de la cristallogénèse de solides monophasés (titane et magnétite).

Nous avons pu établir ainsi que, malgré l'existence d'une transformation allotropique, *des monocristaux de titane*  $\alpha$  d'assez grandes dimensions pouvaient être obtenus par fusion en zone flottante et qu'il existait une forte corrélation entre l'amplitude du gradient thermique dans les barreaux et l'orientation des cristaux de titane  $\alpha$ . Le caractère martensitique de la transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  a été confirmé. Ce dernier devrait néanmoins être nuancé, ainsi que le suggèrent certains phénomènes de transfert d'impuretés (le fer par exemple) - à caractère diffusif - au voisinage du front de solidification.

L'étude de la *répartition des interstitiels* le long des barreaux de titane, traités par fusion en zone flottante, a permis de souligner que le niveau de la pollution subie par le matériau durant l'opération de fusion restait faible. Cette conclusion attestait, par conséquent, l'efficacité du dispositif (vapeur de magnésium) utilisé pour purifier l'argon nécessaire à la mise en oeuvre du procédé de régulation de la hauteur de la zone fondue. Par ailleurs, des analyses à la microsonde de Castaing de la répartition de la principale impureté métallique, le fer le long de barreaux de titane traité dans diverses conditions de convection forcée (créée au sein du liquide par la rotation relative des deux parties solides) ont confirmé le rôle de cette rotation dans l'amortissement des fluctuations thermiques dues à la convection naturelle. Enfin, *le coefficient de partage du fer* entre phase liquide et solide a été déterminé. Les profils de répartition du fer le long des barreaux de titane, obtenus expérimentalement et établis par le calcul, ont été comparés et se sont révélés être en accord satisfaisant.

Parallèlement, *des monocristaux de magnétite de taille importante* ont pu être obtenus directement par fusion en zone flottante contrôlée au four à image. Diverses analyses ont montré que leur composition était très proche de la stoechiométrie et que leur qualité cristallographique était comparable à celle des meilleurs cristaux de magnétite obtenus par les auteurs antérieurs à la suite de recuits de longue durée en atmosphère à potentiel chimique contrôlé. Des mesures électriques ont, par ailleurs, permis d'établir que les cristaux de magnétite ne comportaient pas de forte anisotropie élec-

trique et que l'amplitude de la discontinuité de conductivité accompagnant la transition de Verwey (cubique  $\leftrightarrow$  orthorhombique vers 120 K) était aussi importante pour les cristaux élaborés par fusion en zone flottante contrôlée que celle rapportée par les auteurs antérieurs.

La dernière partie de notre mémoire portait sur l'étude de la solidification dirigée d'alliages eutectiques (composites "in situ" Fe-Fe<sub>2</sub>B et Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). Les résultats expérimentaux obtenus dans ce domaine ont, tout d'abord, montré qu'il était possible d'obtenir des composites dont les microstructures ne présentaient *pas de bandes de croissance*. Cette conclusion illustre le fait que la régulation de la hauteur de la zone liquide (qui minimise l'influence d'éventuelles dérives thermiques) et la présence d'une convection forcée laminaire parallèle au front de solidification (qui élimine les perturbations liées à la convection naturelle) constituent un moyen efficace de contrôle de l'élaboration en zone flottante - considérée jusqu'ici comme extrêmement délicate - des composites de solidification.

Nous avons établi d'autre part que la réduction de la hauteur de la zone fondue tendait à favoriser la stabilité morphologique de l'interface de solidification et permettait la préparation de barreaux de *composites "hors eutectiques"* dont la composition chimique demeure homogène sur la presque totalité de leur longueur.

Enfin, une étude tant expérimentale que théorique a été consacrée à *l'influence sur la microstructure* des composites "in situ" de la convection forcée introduite dans le liquide par le procédé de régulation de la hauteur de la zone.

Elle a montré que dans de telles conditions de solidification, il n'était pas possible d'ignorer l'influence des écoulements qui se produisent *parallèlement* à l'interface de solidification. Il a pu être établi que ces effets étaient d'autant plus sensibles que la vitesse d'écoulement était plus forte, la période de la microstructure eutectique orientée plus grande et les coefficients d'interdiffusion dans le liquide plus faibles. La couche limite de transfert massique, au niveau du front de solidification, *ne peut être considérée comme stagnante* vis à vis de ce type d'écoulement et ne constitue plus une barrière de protection pour la partie du liquide où s'effectue la croissance.

Si pratiquement la rotation relative des deux parties solides du barreau permet le contrôle de la hauteur de la zone et élimine les fluctuations

thermiques dues à la convection naturelle, il demeure que sa vitesse doit être limitée de manière à éviter une possible dégénérescence de la microstructure orientée : apparition d'irrégularités, variations locales de la période  $\lambda$  voire transitions entre morphologies fibreuse et lamellaire.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la conduite d'opérations de fusion en zone flottante (purification ou cristallogénèse de solides mono ou polyphasés) peut être grandement facilitée si on fait appel à un dispositif de contrôle de la zone fondue et à la méthode de régulation que nous avons proposés. Dans de telles conditions, la fusion en zone flottante peut voir ses possibilités accrues en tant que méthode d'élaboration de matériaux très réfractaires ou très corrosifs à l'état liquide, dont l'absence de contenants appropriés limite actuellement le développement.





## ANNEXE 1

RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS GOUVERNANT  
LA FORME ET LE VOLUME D'UNE ZONE FLOTTANTE

A 1- 1 - RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION DE LAPLACE |4|.

En utilisant les variables *sans dimension* définies par :

$$a = \left( \frac{\gamma}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} ; R = \frac{r}{a} ; Z = \frac{z}{a} ; R_0 = \frac{r_0}{a} ; Z_1 = \frac{e}{a} ; Z_0 = 0 ; H = \frac{h}{a}$$

l'équation de Laplace telle qu'elle figure au chapitre I sous la forme |5| devient :

$$\frac{R''}{(1 + R'^2)^{3/2}} - \frac{1}{R(1 + R'^2)^{1/2}} = Z + H - K \quad |A1 - 1|$$

expression dans laquelle  $R'$  et  $R''$  sont les dérivées première et seconde de  $R$  par rapport à  $Z$ ,  $K$  étant un coefficient défini par la relation :

$$K = \frac{Pa}{(\gamma \cdot \rho \cdot g)^{1/2}} \quad |A1 - 2|$$

En posant  $\text{tg } \theta = R'$ ,  $\theta$  étant l'angle entre la tangente au profil de la zone et l'axe des  $Z$ , et  $C = H - K$ , la relation |A1 - 1| devient :

$$(R\theta' - 1) \frac{\cos \theta}{R} = Z + C \quad |A1 - 3|$$

avec les conditions aux limites :

$$R(Z_0) = R(Z_0 + Z_1) = R_0 \quad |A1 - 4|$$

L'intégration numérique de l'équation différentielle |A1 - 3| a été

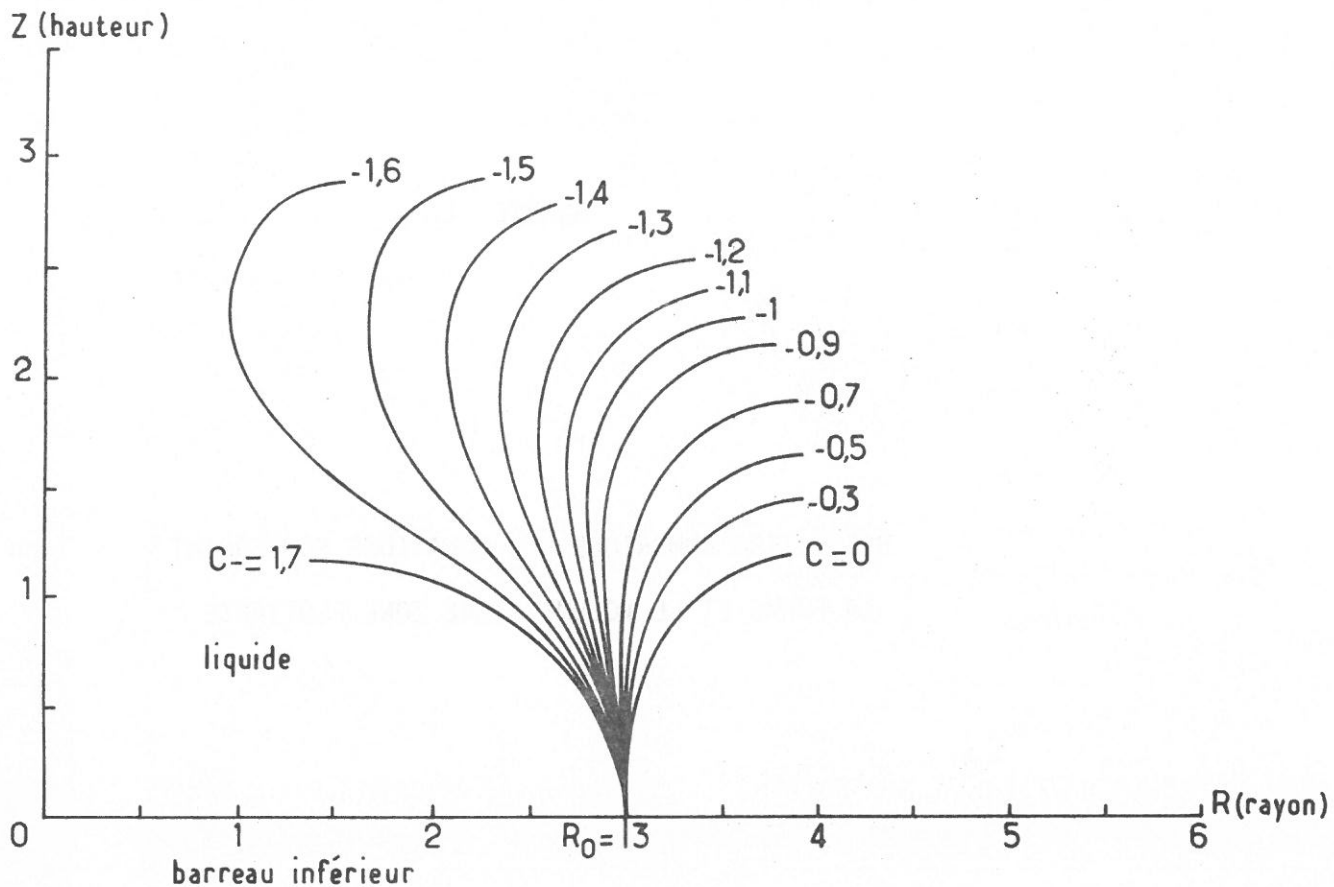


Fig. A 1 - 1. Profils de zone flottante en fonction de diverses valeurs du coefficient C, pour un rayon  $R_0 = 3$  du barreau inférieur, et un angle de raccordement  $\theta_0 = 0$ .

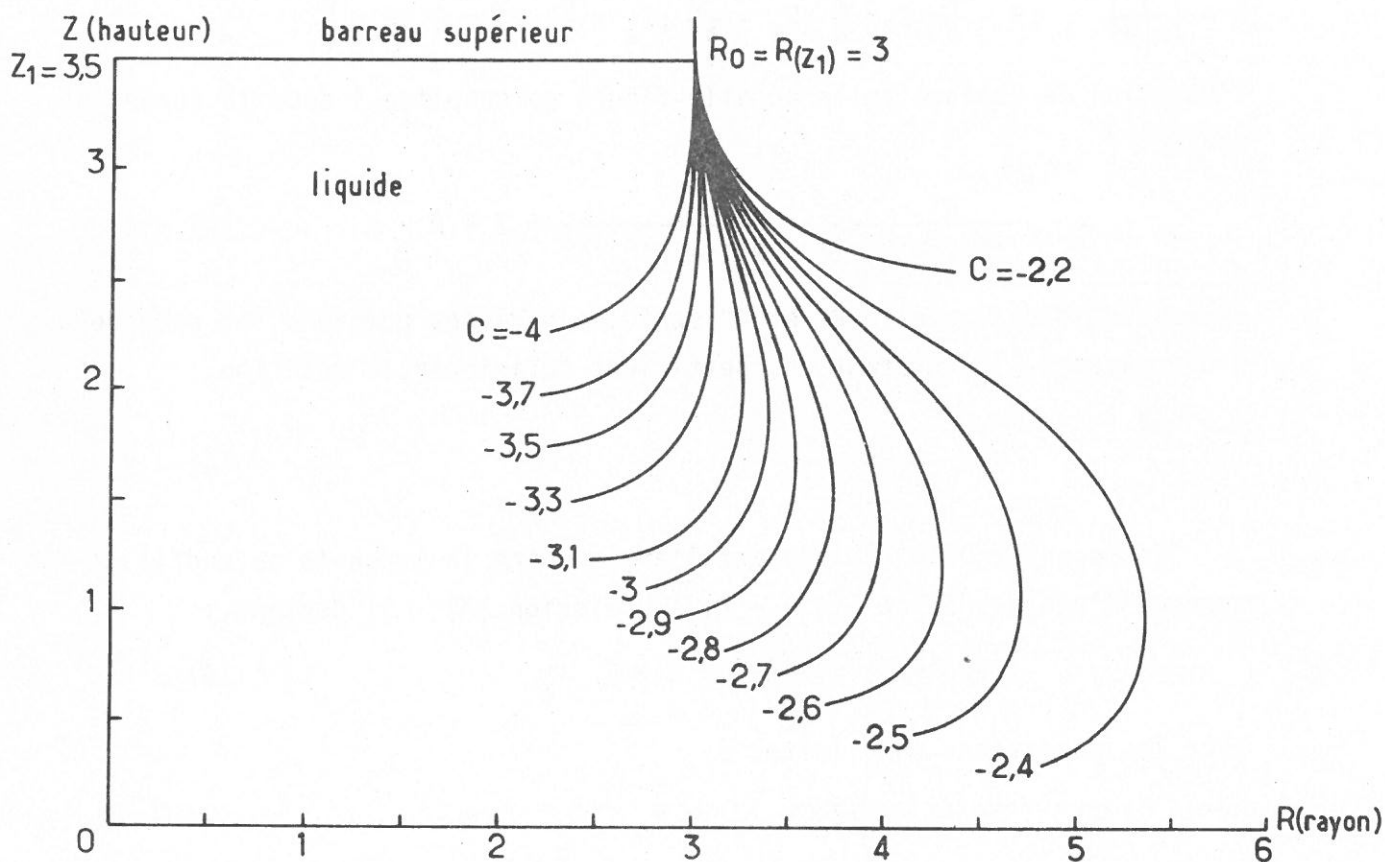


Fig. A 1 - 2. Profils de zone flottante en fonction de diverses valeurs du coefficient C, pour un rayon du barreau supérieur  $R_0 = 3$  et un angle de raccordement  $\theta_0 = 0$ .



réalisée à l'aide d'une méthode à démarrage autonome sur une calculatrice (HP 9825).

Le calcul a été effectué à partir du bas de la zone ( $Z_0$ ) puis à partir du haut ( $Z_0 + Z_1$ ). Deux familles de courbes, correspondant respectivement à chacun de ces deux types de calcul, sont représentées aux fig. A1 - 1 et A1 - 2. Elles donnent, pour diverses valeurs du coefficient C, les formes du profil de la zone liquide dans le cas particulier d'un barreau (inférieur ou supérieur) de rayon adimensionnel  $R_0 = 3$  dont la surface latérale se raccorderait à celle de la zone liquide suivant un angle  $\theta_0 = 0$ . La fig. A1 - 3 donne, de même, l'évolution du profil de la zone liquide avec l'angle de raccordement  $\theta_0$  dans le cas d'un barreau inférieur de rayon adimensionnel  $R = 3$ .

Les profils correspondant à des zones de hauteur donnée en équilibre entre deux barreaux de même diamètre et à un angle de raccordement  $\theta_0$ , sont obtenus après itération des valeurs de C de manière à satisfaire la condition :

$$R(Z_1) - R_0 \rightarrow 0$$

La fig. A1 - 4 représente, à titre d'illustration, quelques profils de zone liquide pour  $R_0 = R(Z_1) = 2$  et  $Z_1 = 2$ . Elle montre que suivant les valeurs des paramètres le profil de la zone est concave ou convexe par rapport au liquide. Un tracé analogue effectué à partir de  $Z = Z_0 + Z_1$  a permis d'estimer que les erreurs d'intégration sont négligeables comme le laissent prévoir les écarts nuls obtenus lors de l'utilisation de pas de calcul  $\Delta Z$  différents entre eux dans des rapports de 1 à 1000.

#### A 1 - 2 - CALCUL DU VOLUME DE LA ZONE LIQUIDE.

Pour déterminer le volume d'une zone liquide de hauteur e correspondant à un profil donné, il suffit, à chaque pas de calcul, d'exprimer la quantité :

$$v = \pi \int_0^e r^2 dz$$

c'est-à-dire le volume adimensionnel :

$$V_i = V_{i-1} + \pi \frac{\Delta Z}{R^3} \left( \frac{R_{i-1} + R_i}{2} \right)^2 \quad |A1 - 5|$$

on obtient ainsi simultanément le profil et le volume de la zone liquide pour diverses hauteurs Z, ainsi que l'illustre la fig. A1 - 5 pour  $R_0 = 3$ . On

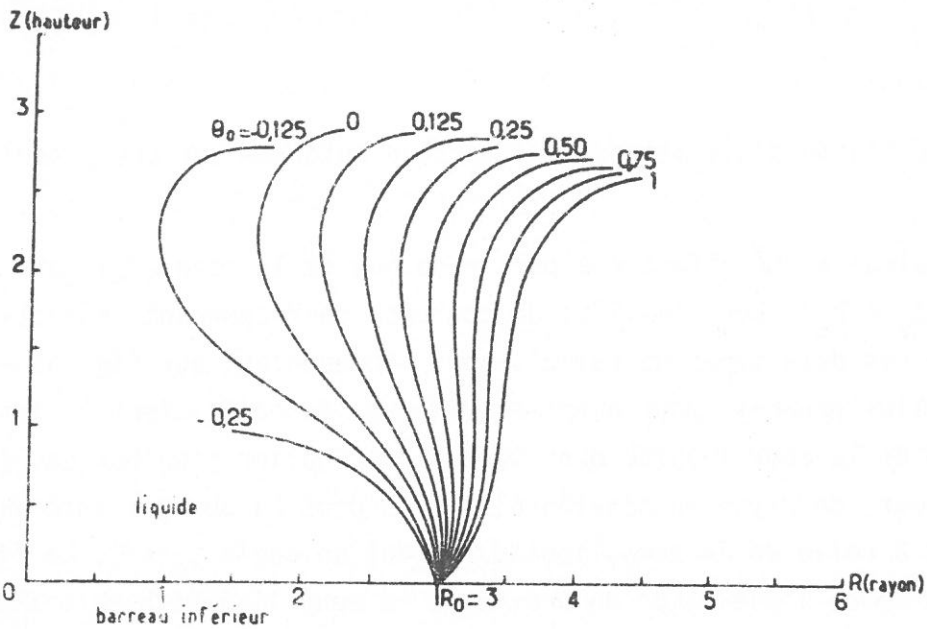


Fig. A 1 - 3. Evolution du profil de la zone liquide en fonction de l'angle de raccordement  $\theta_0$  pour  $R_0 = 3$ .

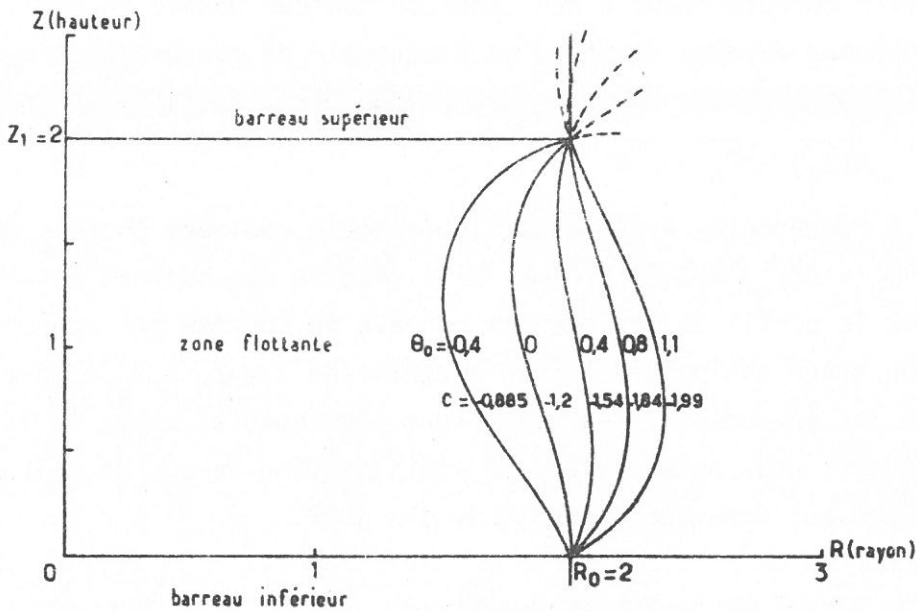


Fig. A 1 - 4. Divers profils de zones liquides de hauteur fixée ( $Z_1 = 2$ ), en équilibre entre deux barreaux solides de même diamètre ( $R_0 = 2$ ).

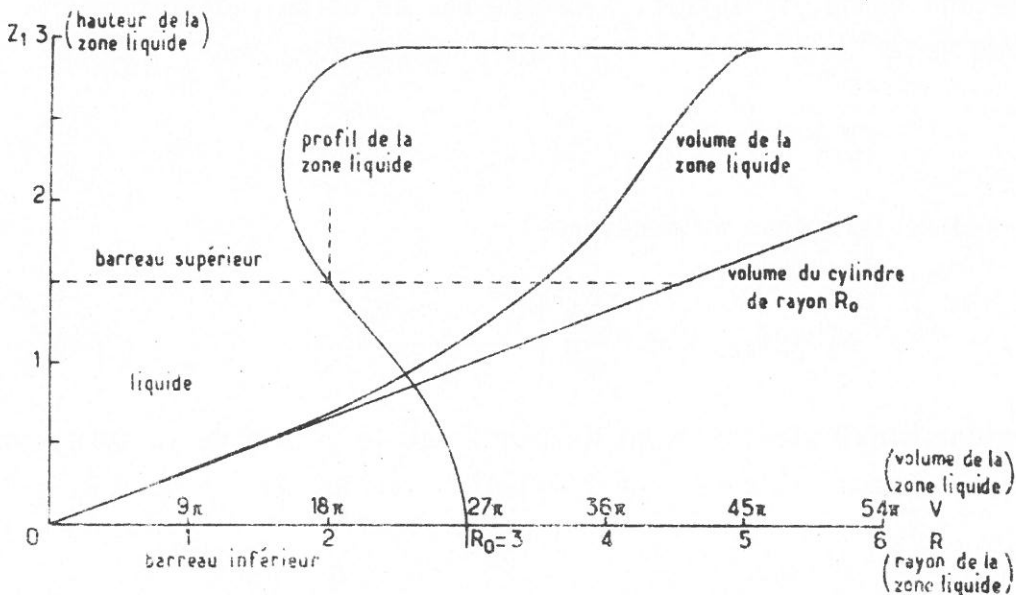


Fig. A 1 - 5. Variation du volume de la zone liquide en fonction de sa hauteur pour un profil donné,  $R_0 = 3$  et  $\theta_0 = 0$ .

notera que le volume de la zone est proche de celui du cylindre de rayon  $R_0$  et de hauteur  $Z$ , tant que la hauteur de la zone demeure faible.

#### A 1 - 3 - DETERMINATION DES COURBES $f(V, Z_1)$ .

A partir du calcul du volume de la zone fondue, il a été possible numériquement d'établir les courbes liant le volume et la hauteur de la zone liquide pour des barreaux supérieur et inférieur de même diamètre, soit pour diverses valeurs de  $R_0$ , soit pour diverses valeurs de  $\theta_0$ . Les familles de courbes correspondantes sont représentées respectivement à la fig. A1 - 6 et à la fig. A1 - 7.

#### A 1 - 4 - DETERMINATION DES COURBES $g(\Delta R_{\text{maxi}}, Z_1)$ .

A l'aide des résultats précédents, il a été possible de tracer les courbes représentant les variations  $\Delta R$  du rayon maximal de la zone fondue en fonction des variations  $\Delta Z$  de sa hauteur.

En effet, à partir des courbes représentées à la fig. A1 - 6, il est possible de déterminer le volume qu'aurait la zone liquide après un accroissement  $\Delta Z$  de sa hauteur. Les calculs représentés aux fig. A1 - 6 et A1 - 7 permettent alors de préciser les valeurs de  $\theta_0$  et  $C$  correspondant à la nouvelle zone fondue formée à la suite de l'accroissement  $\Delta Z$  de hauteur de la zone fondue initiale. La nouvelle valeur de  $R_{\text{maxi}}$  comparée à la précédente permet de calculer  $\Delta R_{\text{maxi}}$ .

La fig. 5 du chapitre I donne, à titre d'illustration quelques courbes  $g(\Delta R_{\text{maxi}}, Z_1)$ . Ces courbes montrent que les variations du rayon maximal de la zone résultant de fluctuations de sa hauteur demeurent faibles pour les zones fondues de *hauteur réduite*.



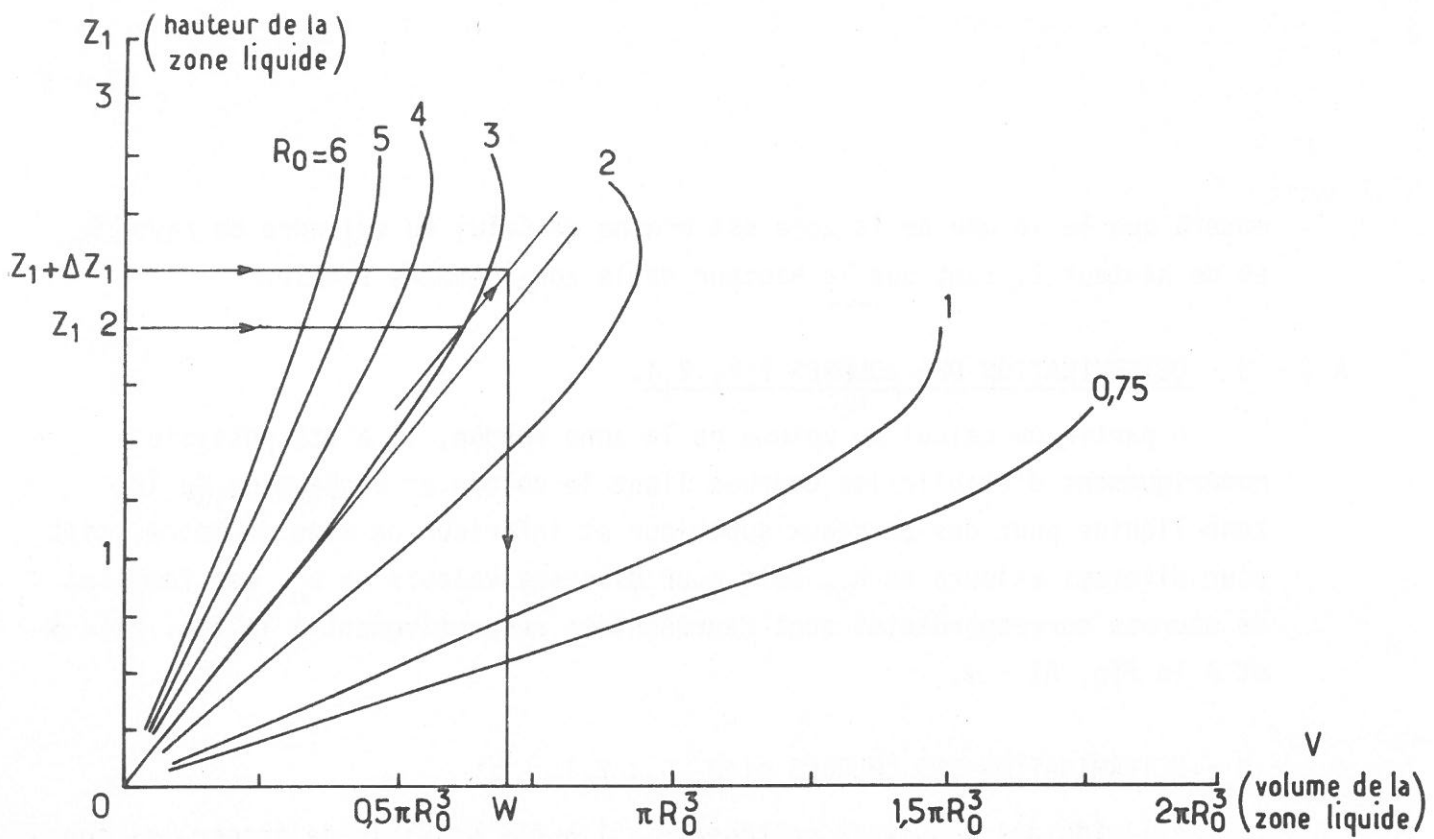


Fig. A 1 - 6. Courbes représentatives des fonctions  $f(V, Z_1)$  en fonction de  $R_0$ , dans le cas où barreaux inférieur et supérieur ont le même diamètre et pour  $\theta_0 = 0$ .

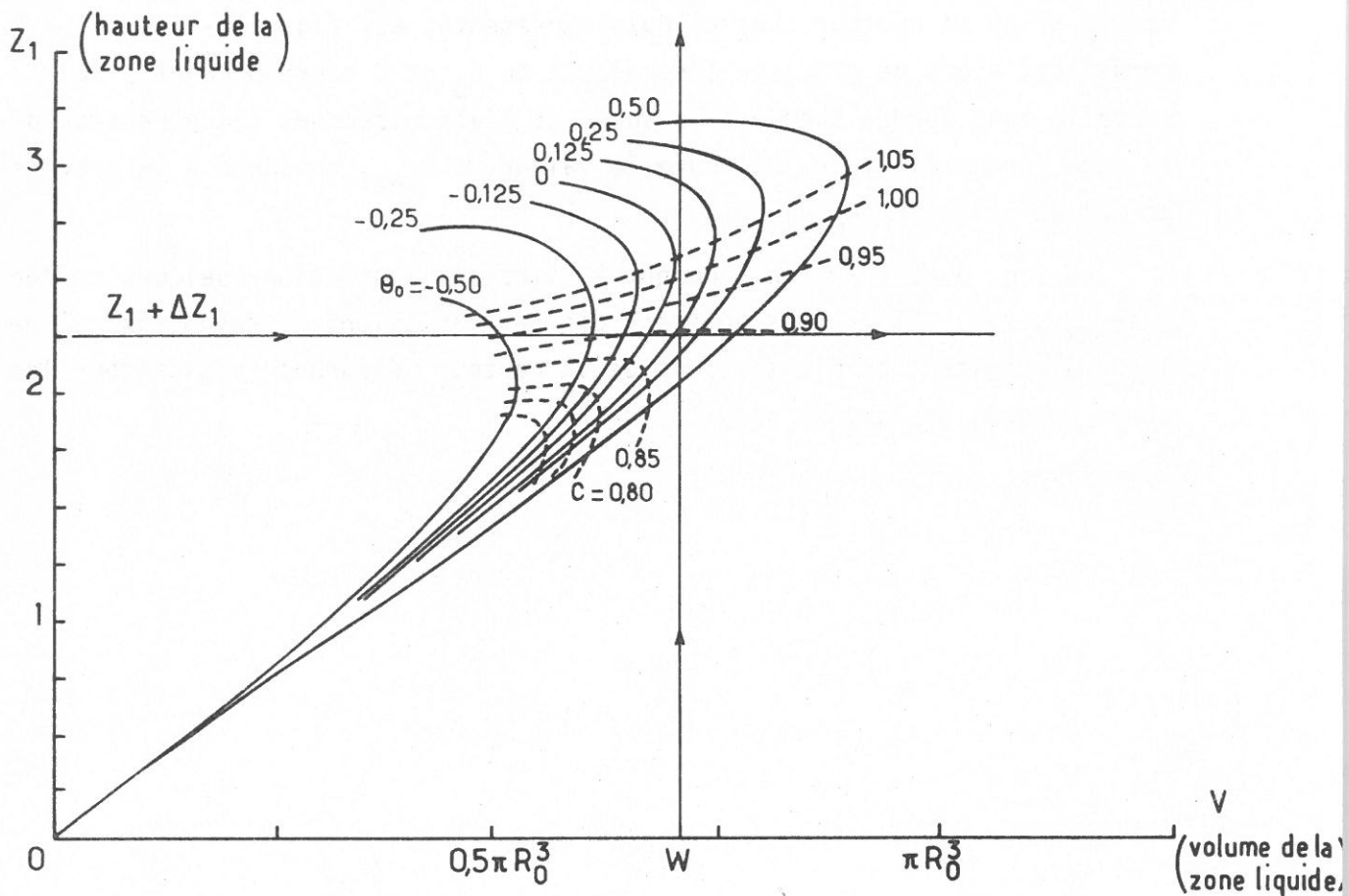


Fig. A 1 - 7. Courbes représentatives des fonctions  $f(V, Z_1)$  en fonction de  $\theta_0$  dans le cas de barreaux supérieur et inférieur de même rayon  $R_0 = 3$ .

## ANNEXE 2

## UNITE DE TRANSLATION DE LA ZONE FONDUE

A 2 - 1 - CONDITIONS REQUISES.

Les principales exigences auxquelles devait répondre l'unité destinée à assurer la translation de la zone flottante étaient les suivantes :

- comporter un large éventail de vitesses de translation,
- pouvoir assurer des vitesses de translation très lentes (inférieures à 1 cm par heure),
- garantir la continuité du mouvement,
- être exempte de vibrations mécaniques.

Afin de pouvoir réaliser indifféremment des opérations de fusion de zone à vitesse rapide et de croissance cristalline à vitesse très lente, nous nous sommes fixés une gamme de vitesse allant de 0,05 à 50 cm/heure, c'est-à-dire correspondant à *un rapport de 1000* entre les vitesses les plus rapides et les plus lentes. De plus, la conception de l'unité devait permettre de choisir et de commander, *de manière simple*, n'importe quelle vitesse de translation à l'intérieur de cette gamme.

A 2 - 2 - SOLUTIONS PROPOSEES POUR OBTENIR UN RAPPORT  $V_{\max}/V_{\min} = 1000$ .

Le générateur de mouvement à vitesse variable est un moteur accouplé à un réducteur mécanique. Afin d'éviter toute discontinuité dans le choix des vitesses et dans le fonctionnement du dispositif, la solution consistant à utiliser une boîte de vitesses ou des réducteurs de rapports différents, a été rejetée. Dans ces conditions, il n'était pas possible d'utiliser, par exemple, un moteur à courant continu *seul*, compte tenu du rapport élevé

(1000) imposé entre les valeurs maximale et minimale de la vitesse de translation. En outre, la commande de vitesse de ce type de moteur à excitation indépendante nécessite l'emploi d'une génératrice tachymétrique pour réguler l'excitation. Cet automatisme en boucle fermé nous a paru lourd et mal adapté bien que cette solution soit très fréquemment utilisée, dans les dispositifs de cristallogénèse notamment (tirage), quelquefois même sans régulation alors que les efforts mis en jeu sont le plus souvent variables. L'utilisation d'un moteur asynchrone associé à un convertisseur de fréquence présentant des inconvénients analogues, nous nous sommes orientés vers les *moteurs pas à pas* dont les caractéristiques paraissaient bien adaptées à une mise en oeuvre simple du mouvement de translation.

Lorsque la fréquence utilisée pour la commande des moteurs pas à pas est assez élevée, la discontinuité de rotation due aux pas devient peu perceptible et est totalement indécélable lorsqu'un réducteur mécanique est accouplé au moteur. Cette continuité de rotation obtenue avec les moteurs pas à pas est évidemment d'autant plus effective que l'angle des pas est faible. C'est le cas, pour les moteurs à huit phases, *d'angle de pas égal à 3° 45'*. Par ailleurs, les vibrations mécaniques résultant de la succession des pas sont de faible amplitude et peuvent être aisément amorties. Pour l'ensemble de ces raisons, une solution basée sur l'emploi d'un moteur pas à pas à aimant permanent (type RTC - PD 16) associé à un réducteur de rapport 500, a finalement été retenue.

## A 2 - 3 - DESCRIPTION SUCCINTE DE L'UNITE DE TRANSLATION REALISEE.

### A 2 - 3.1 - MECANISME DE TRANSLATION.

L'appareillage réalisé est représenté schématiquement à la fig. A2 - 1. Il comprend l'enceinte laboratoire (équipée de deux porte-échantillons susceptibles d'être mis en rotation l'un par rapport à l'autre, d'une enceinte en verre de silice permettant de réaliser des traitements en atmosphère contrôlée) et le dispositif de translation proprement dit. Ce dispositif permet de déplacer l'enceinte laboratoire contenant le barreau à traiter par rapport à l'inducteur haute fréquence qui est maintenu fixe.

La rotation du moteur pas à pas (1) et du réducteur qui lui est associé (2) est convertie en translation par un ensemble vis-écrou (acier/bronze) (4) (5) ayant un pas de 1 mm. La partie mobile de l'appareil, qui supporte l'enceinte laboratoire, est guidée par deux glissières en V de bronze (7) et suspendue à la vis (5). La liaison en translation de cette vis avec le bâti (9) est assurée par une double butée à aiguilles (3).



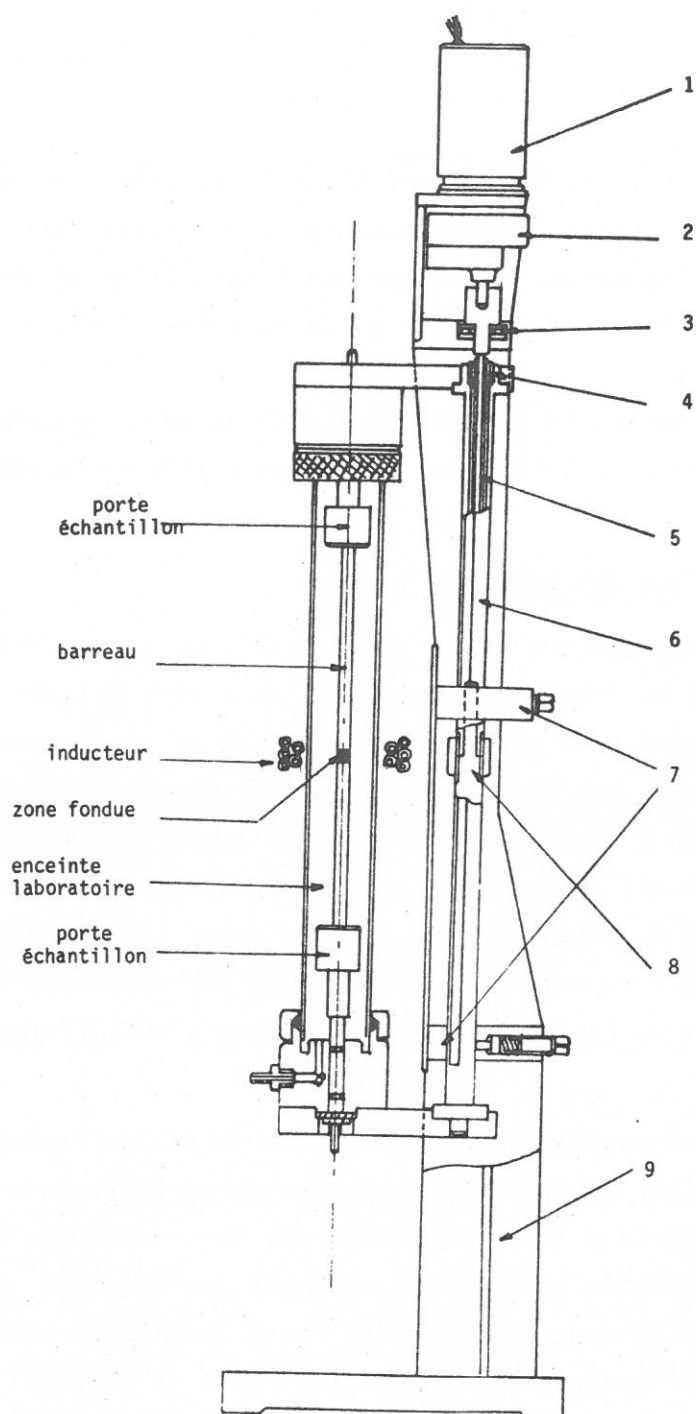


Fig. A 2. 1 - Unité de translation de la zone flottante.

Le coulisseau (6) guidé par les deux glissières en V est réalisé en deux parties ce qui permet le *réglage de la hauteur de la zone fondue* par écartement ou rapprochement des deux parties du barreau traité (8).

#### A 2 - 3.2 - COMMANDE DE LA TRANSLATION.

Le fonctionnement du moteur pas à pas est assuré par un circuit de commutation électronique, un générateur d'impulsions et un automatisme de commande. La conception et la réalisation de ces deux derniers organes ont dû répondre aux exigences suivantes :

- l'utilisation effective du moteur pas à pas jusqu'à la fréquence maximale (7000 impulsions/s) imposait une augmentation progressive de la fréquence de commande à chaque démarrage du moteur pas à pas. Celui-ci peut ainsi être amené dans la zone dite d'entraînement où la rotation s'effectue avec un minimum de vibrations,
- l'affichage des vitesses et surtout la stabilité dans le temps du générateur d'impulsion devait permettre une précision sur les vitesses de rotation inférieure à 5 %.

### A 2 - 3.3 - ELIMINATION DES RESONANCES.

L'utilisation des moteurs pas à pas présente un inconvénient important quand toute la gamme de fréquences possibles doit être balayée. En effet, des *résonances* apparaissent pour certaines fréquences et conduisent au *décrochage*, c'est-à-dire à l'arrêt. Ces résonances sont dues aux oscillations du rotor autour de sa position d'équilibre après chaque impulsion de commande d'un pas. Ces oscillations peuvent être d'amplitude et de fréquence telles qu'à l'impulsion suivante de commande d'un pas, le rotor fait un pas en arrière au lieu de l'effectuer en avant. Les fréquences correspondant à ces résonances dépendent du type de moteur utilisé mais aussi de *l'inertie* de la partie tournante.

Les conditions favorables à l'élimination de telles résonances correspondent à une *faible inertie* de la partie tournante et à un *couple résistant élevé* permettant l'amortissement des oscillations. Afin de pouvoir utiliser le moteur jusqu'à sa vitesse maximale de rotation, il n'était pas possible d'augmenter le couple résistant. De ce fait, nous avons dû réaliser un *amortisseur à friction sélectif*, c'est-à-dire un dispositif de freinage des mouvements du rotor autour de chaque pas de rotation *sans freiner pour autant le mouvement de rotation du moteur*. Cet amortisseur est constitué d'un disque d'inertie élevé, libre sur l'axe, frottant par l'intermédiaire d'un film d'huile sur un disque de faible inertie lié à l'axe de rotation. Ce système simple a donné toute satisfaction en éliminant les résonances dans toute la gamme de fréquence du moteur et en minimisant les vibrations mécaniques résultantes.

L'unité de translation réalisée sur la base des solutions technologiques qui viennent d'être présentées répond entièrement et avec fiabilité aux conditions que nous nous étions fixées.

## ANNEXE 3

APPAREILLAGE DE FUSION EN ZONE FLOTTANTE  
CONTROLEE A CHAUFFAGE PAR INDUCTION HFA 3 - 1 - DETECTION DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX.A 3 - 1.1 - PALIER-BUTEE A GAZ.

Le palier-butée à gaz que nous avons conçu pour être intégré dans la tête supérieure de l'appareil de fusion en zone flottante représenté à la fig. 11, est schématisé à la fig. A3 - 1. Sa réalisation pratique a été confiée à CIT-ALCATEL.

Le palier-butée a été dimensionné de manière à réduire le plus possible le débit de gaz nécessaire à son fonctionnement, tout en conservant une raideur axiale et radiale suffisante pour assurer sa fonction de porte échantillon tournant. Les caractéristiques de raideurs axiale et radiale du palier-butée, pour des pressions d'alimentation de 2 et 3 bars, sont données à la fig. A3 - 2 (pente des courbes donnant les déplacements en fonction de la charge). Dans ces conditions, les débits gazeux nécessaires au bon fonctionnement du palier sont de l'ordre de  $15 \text{ l.h}^{-1}$ , le nombre d'orifices d'arrivée de gaz étant de neuf, leur diamètre de  $80 \mu\text{m}$  et la surface de la butée de  $6 \text{ cm}^2$ .

Par ailleurs, *une chambre d'échappement* a été prévue entre la zone fonctionnelle du palier-butée et l'enceinte où est effectuée la fusion en zone flottante de manière à pouvoir opérer avec un gaz différent de celui utilisé pour l'alimentation du palier-butée. Dans ce cas une légère surpression doit être maintenue dans l'enceinte de fusion, par rapport à la chambre d'échappe-

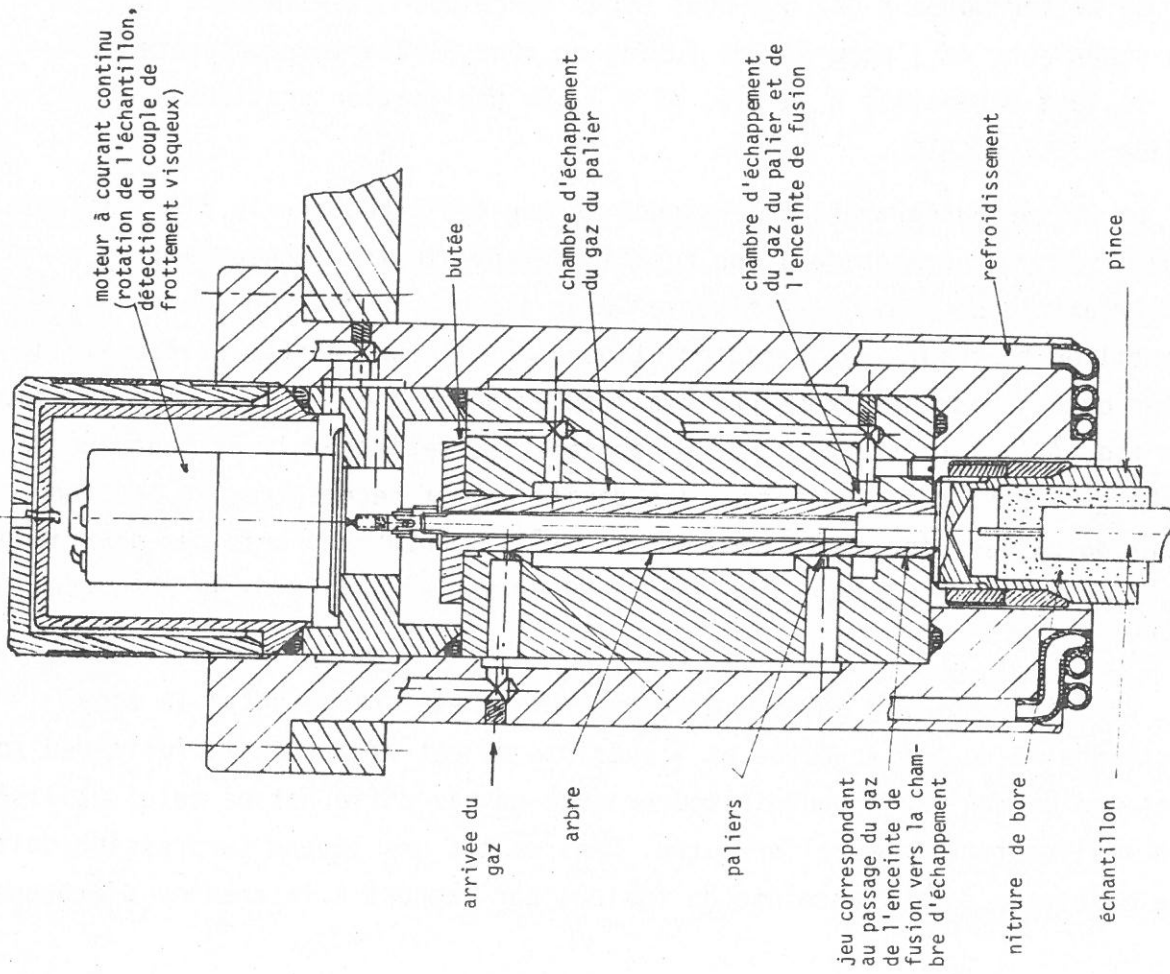


Fig. A 3. 1 - Schéma du palier à gaz intégré dans la broche supérieure porte-échantillon (voir Fig. 11).

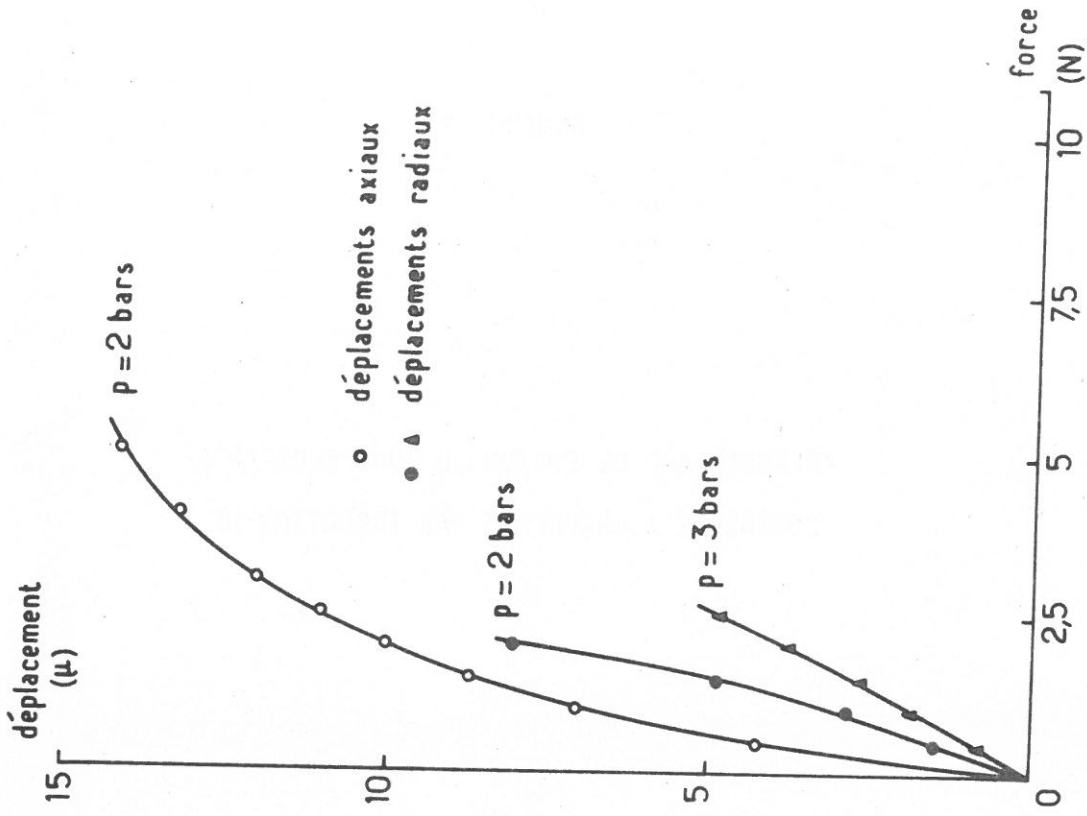


Fig. A 3 - 2. Raideurs axiales et radiales à la sortie de l'arbre du palier-butée à gaz à simple effet.



ment. Le calcul et l'expérience ont montré qu'une surpression de 50 m bar était suffisante pour un jeu de 3  $\mu\text{m}$  sur le diamètre et une longueur de 10 mm.

### A 3 - 1.2 - MOTEUR ASSURANT LA ROTATION DE L'ECHANTILLON ET LA DETECTION DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX.

La mise en rotation de l'échantillon et la détection du couple de frottement visqueux au sein de la zone liquide sont assurées par un moteur électrique à courant continu dont le rotor repose sur des paliers en corindon et est alimenté à l'aide de collecteur en graphite. Les caractéristiques du moteur sont définies par les relations :

$$N = N_0 (1 - K'c) \quad |A3 - 1|$$

$$i = Kc \quad |A3 - 2|$$

dans lesquelles  $N$  est la vitesse de rotation en  $\text{tr.min}^{-1}$ ,  $N_0$  la vitesse nominale,  $i$  l'intensité consommée par le moteur et  $c$  le couple moteur ( $K'$  et  $K$  sont des constantes).

Une étude expérimentale, effectuée pour diverses charges, a permis d'établir que les variations de couple résistant résiduel  $c_0$  propre au moteur n'excèdent jamais  $5.10^{-9}$  N.m lorsque l'axe du moteur est vertical.

### A 3 - 2 - REGULATION DE LA HAUTEUR DE LA ZONE FONDUE.

#### A 3 - 2.1 - FONCTION DE TRANSFERT : COMMANDE DE LA PUISSANCE DE CHAUFFE-HAUTEUR DE LA ZONE FONDUE.

L'équilibre thermique de la zone fondue peut s'exprimer par la relation :

$$\eta P + \pi r^2 h (G_S + G_L) - 2 \pi r e \epsilon \sigma (T_L^4 - T_0^4) - 2 \pi r h' (T_L - T_0) - \rho \pi r^2 L (v_L - v_S) = 0$$

|A3 - 3|

avec :

$\eta$  taux de puissance transmise à la zone fondue ou rendement de couplage,  
 $P$  puissance électrique sur l'inducteur,

$r$ ,  $e$  rayon et hauteur de la zone fondue supposée cylindrique,

$h$  conductivité thermique du liquide dans les couches limites situées au voisinage immédiat des interfaces liquide-solide,

$G_L$  et  $G_S$  gradients thermiques aux fronts de solidification et de liquéfaction,

$\epsilon$ ,  $\rho$ ,  $L$  émissivité, masse volumique et chaleur latente du liquide,

$\sigma$  constante de Stefan-Boltzmann,

$T_0$ ,  $T_L$  température ambiante et température du liquide,

$h'$  coefficient de convection naturelle,

$v_S$  et  $v_L$  vitesses de progression des fronts de solidification et de liquéfaction.

La puissance  $P$  est commandée par une tension  $u$  transmise à un amplificateur magnétique de gain  $G$ . En faisant apparaître la commande de puissance  $u$  et la hauteur de la zone fondue  $e$ , la relation [A3 - 3] s'écrit :

$$\eta G u - \Phi - \lambda e - \chi \frac{de}{dt} = 0 \quad |A3 - 4|$$

dans laquelle  $t$  est le temps,  $\Phi$  est le coefficient d'échange par conduction,  $\lambda$  le coefficient d'échange par convection et rayonnement, et  $\chi$  le coefficient de variation de volume de la zone fondue. Le système de chauffe peut alors être représenté à l'aide des transformées de Laplace par la relation :

$$\eta G U(p) = \lambda E(p) + \chi p E(p) \quad |A3 - 5|$$

d'où on déduit la fonction de transfert :

$$H(p) = \frac{E(p)}{U(p)} = \frac{\eta G}{\lambda} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\chi}{\lambda} p} \quad |A3 - 6|$$

$\chi$ ,  $\lambda$  et  $\Phi$  pouvant être considérés comme constants, toute perturbation susceptible d'affecter l'équilibre thermique de la zone fondue est assimilable à un terme noté  $\psi$ .

### A 3 - 2.2 - TRANSMITTANCE DE CAPTEUR DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX.

L'équilibre dynamique entre couples moteurs et couples résistants s'exprime par la relation :

$$C = C_0 + \frac{K \mu N D^4}{e} + J \frac{dN}{dt} \quad |A3 - 7|$$

$J$  représentant le moment d'inertie de la partie tournante,  $\mu$  la viscosité dynamique au sein de la zone liquide,  $N$  la vitesse de rotation et  $K$ , une constante.

La régulation étant supposée d'une précision suffisante, l'expression [A3 - 7] devient :

$$C(p) = - K \frac{\mu D^4 N_0}{e_0^2} [1 - K' C(p)] E(p) - J p C(p) \quad |A3 - 8|$$

$e_0$  étant la hauteur nominale de la zone fondue.

L'intensité  $i$  consommée par le moteur est convertie en tension  $v$  par l'intermédiaire d'une résistance  $\Omega$  telle que :

$$V(p) = \Omega I(p) \quad |A3 - 9|$$

La transmittance du capteur est alors de la forme :

$$D(p) = \frac{V(p)}{E(p)} = \frac{\Omega K F}{e_0^2} \cdot \frac{1}{1 + Mp} \quad |A3 - 10|$$

F étant le gain du capteur du couple de frottement visqueux et M sa constante de temps.

### A 3 - 2.3 - ORGANE REGULATEUR.

L'organe régulateur est inséré dans la boucle de régulation schématisée à la fig. A3 - 3.

L'étude transitoire de l'écart  $\varepsilon(p)$  entre la tension de consigne et la tension obtenue, à l'aide du capteur de couple de frottement visqueux, à partir de la zone fondue oriente le choix du régulateur vers un organe de type P.I.D. avec  $\varepsilon(p)$  donné par la relation :

$$\varepsilon(p) = \frac{\Omega K F \psi}{e_0^2 \lambda (1 + Mp) + (1 + \chi p / \lambda) - R G \eta \Omega K F} \quad |A3 - 11|$$

R étant la transmittance du régulateur.

Des marges importantes de réglage ont été prévues pour *les constantes de temps* du régulateur de manière à permettre l'utilisation de l'automatisme pour traiter en fusion de zone flottante des matériaux caractérisés par des viscosités très différentes.

Les essais du régulateur ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'effectuer d'étude fréquentielle ni d'étude transitoire plus poussées du système d'automatisation, dans la mesure où l'appareil réalisé s'averait d'un emploi suffisamment souple.

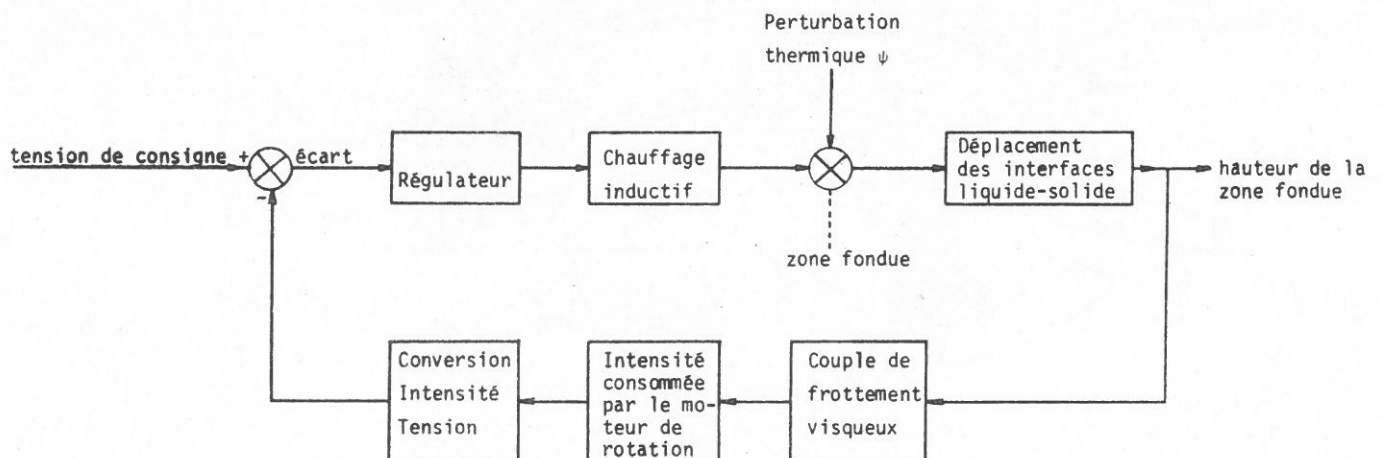


Fig. A 3. 3 - Schéma fonctionnel de la régulation.

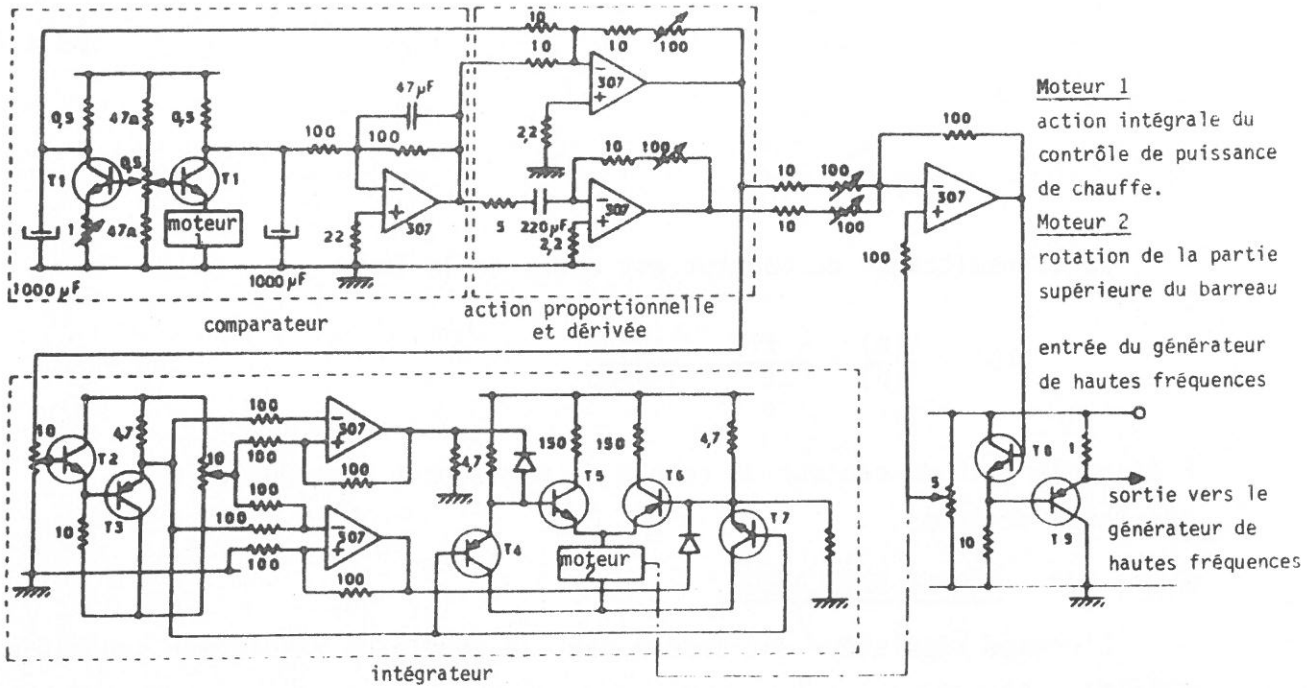


Fig. A 3. 4 - Schéma électronique du régulateur P I D du four à induction HF réalisé pour la fusion en zone flottante contrôlée.

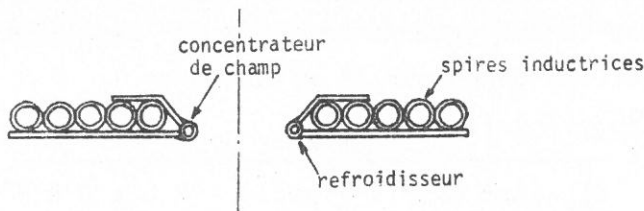


Fig. A 3. 5 - Inducteur HF plat

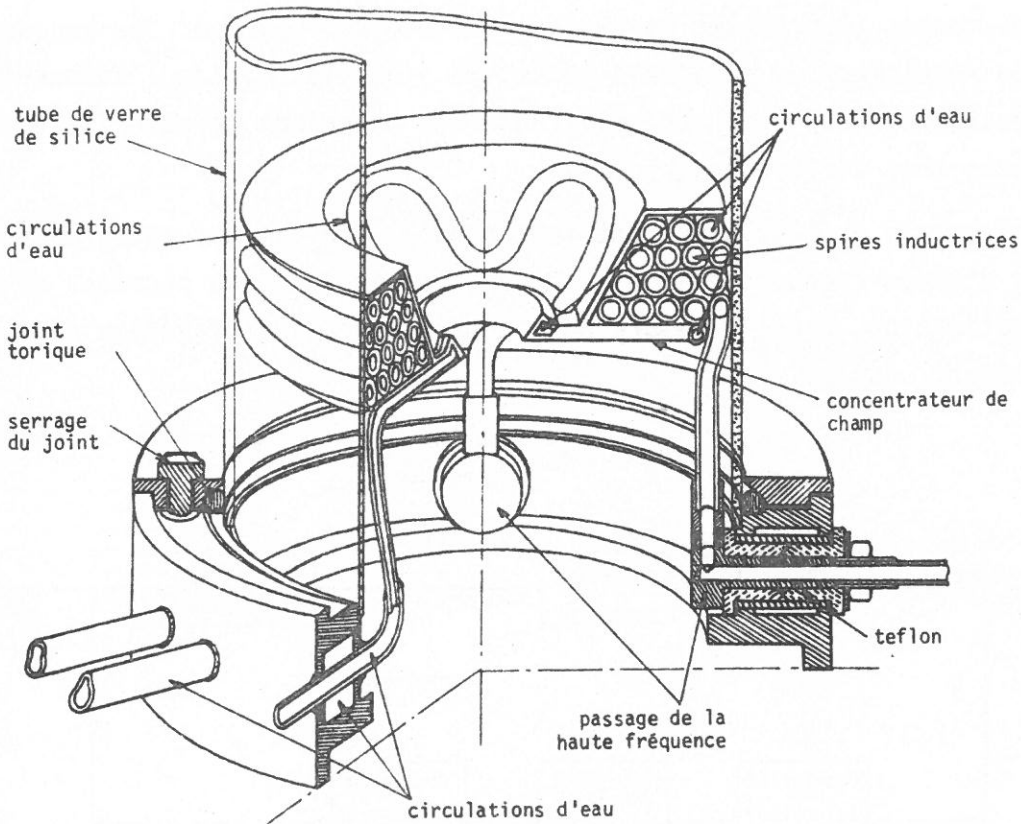


Fig. A 3. 6 - Montage de chauffage par induction HF.  
(pièces principales en laiton, tubes en cuivre).



L'électronique du régulateur P.I.D. que nous avons conçu et réalisé est représenté schématiquement à la fig. A3 - 4. Le moteur de l'intégrateur est couplé à la commande de la puissance du générateur HF par un dispositif à friction.

### A 3 - 3 - REMARQUES TECHNIQUES.

#### A 3 - 3.1 - L'INDUCTEUR HF.

Les inducteurs à géométrie "pan cake" du type de celui qui est représenté à la fig. A3 - 5 permettent d'obtenir des zones fondues de hauteur réduite. Celui que nous avons retenu, qui est représenté schématiquement à la fig. A3 - 6, possède en plus une inductance beaucoup plus importante conforme au besoin de faire pénétrer en profondeur les courants induits dans les barreaux chauffés (planéité du front de solidification).

L'exiguité de l'enceinte laboratoire (dont le diamètre était fixé par les côtes de l'unité de translation de la zone, conçue dans la première partie de nos recherches) et l'importance des températures de fusion des matériaux traités ont nécessité la présence de nombreux circuits de refroidissement ainsi que le montre la fig. A3 - 6.

#### A 3 - 3.2 - LE PORTE-ECHANTILLON INFÉRIEUR.

Pour les opérations de fusion en zone flottante ou un très important gradient thermique, au voisinage du front de solidification, n'était pas nécessaire, le porte échantillon était constitué, ainsi que l'illustre la fig. A3 - 7, d'un palier à bille et d'un moto réducteur à courant continu qui en assurait la rotation lente.

Lorsqu'un fort gradient thermique devait, au contraire, être imposé au voisinage de l'interface liquide-solide (pour la solidification dirigée d'eutectiques orientées, par exemple), la broche inférieure a dû être modifiée, ainsi que l'illustre la fig. A3 - 8, de manière à permettre un refroidissement énergétique de la base du barreau.

Bien qu'ayant donné satisfaction au cours de son utilisation, l'appareillage qui vient d'être décrit est devenu complexe au fur et à mesure de sa mise au point. Il pourrait encore être amélioré en augmentant, par exemple, la fiabilité du système de détection du couple de frottement visqueux soit en utilisant un moteur dont le rotor serait constitué d'un aimant permanent directement monté sur l'arbre du palier à gaz (suppression des couples de frottement mécanique dus aux collecteurs et aux paliers en corindon) soit en faisant appel à un dispositif analogue à celui qui est décrit dans l'annexe 4.

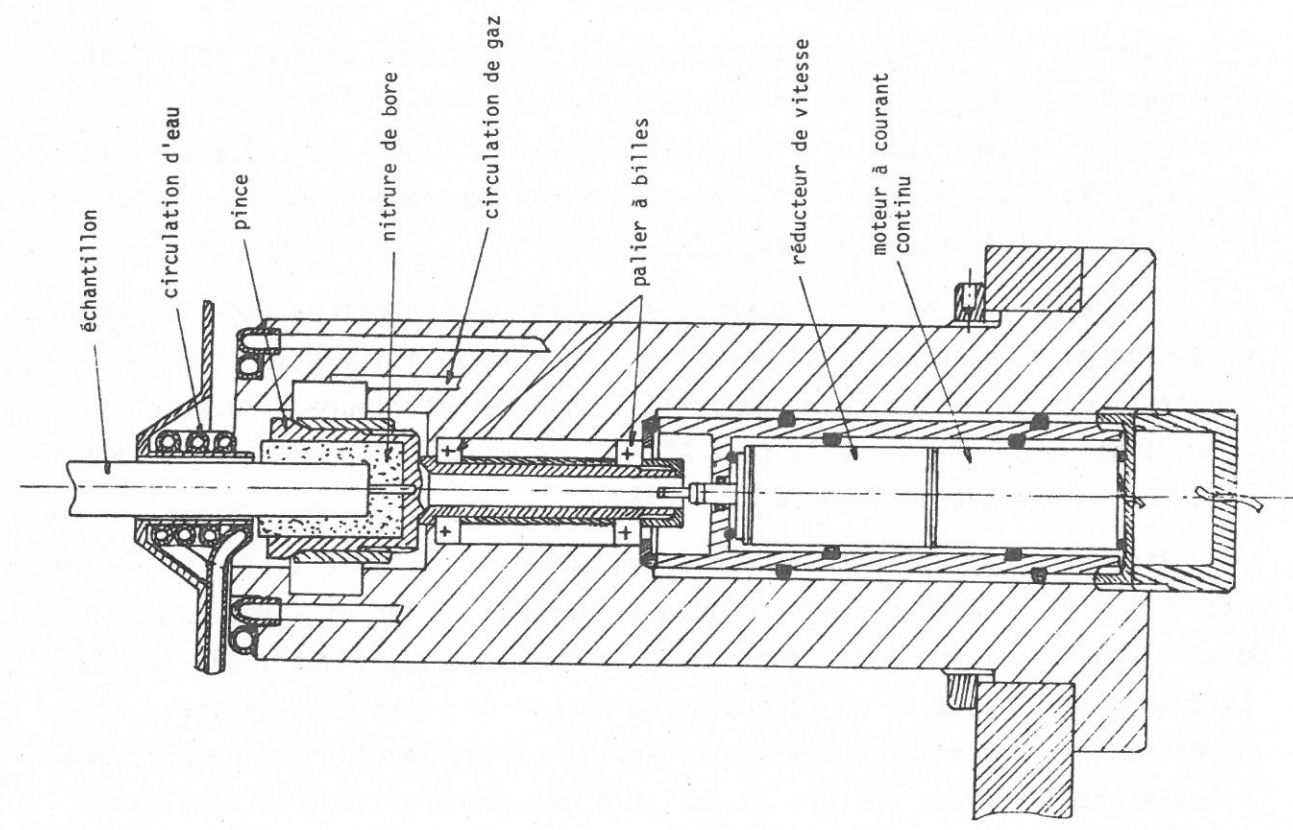


Fig. A 3. 7 - Schéma de la broche inférieure porte-échantillon.

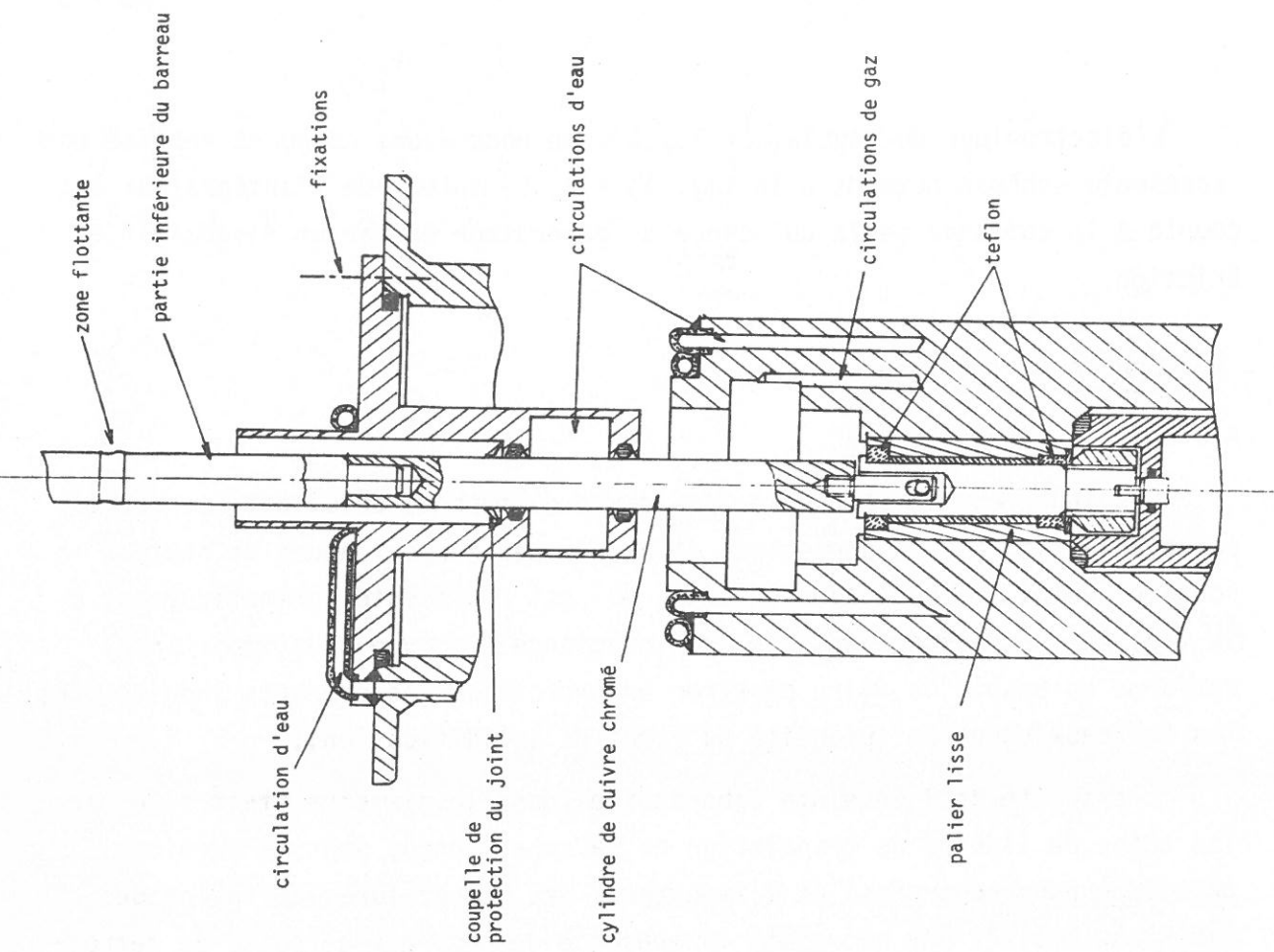


Fig. A 3. 8 - Dispositif d'application d'un gradient thermique élevé.

## ANNEXE 4

APPAREILLAGE MIS EN OEUVRE POUR LE CONTROLE DE  
LA FUSION EN ZONE FLOTTANTE AU FOUR A IMAGEA 4 - 1 - DETECTION DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX.

Dans l'appareillage qui a été réalisé, le mouvement de rotation rapide nécessaire pour engendrer, au sein de la zone liquide, le couple de frottement visqueux, est appliqué à la *broche supérieure* alors que le système de détection du couple, monté sur palier à gaz, est placé au niveau de la broche inférieure. En séparant ainsi les deux fonctions il a été possible d'améliorer de manière très significative la précision et la fiabilité de la méthode de contrôle.

A 4 - 1.1 - PALIER A GAZ A DOUBLE EFFET.

Afin d'améliorer les caractéristiques du palier-butée à gaz, un ensemble de deux paliers *coniques* a été conçu de manière à :

- minimiser le couple de frottement visqueux de la butée,
- annuler les variations du couple de frottement visqueux de la butée lors d'une variation de charge axiale,
- diminuer le débit de gaz nécessaire au fonctionnement de l'ensemble du palier. Ce palier, à double effet, est représenté schématiquement à la fig. A4 - 1. Ses caractéristiques de raideur, pour des pressions d'alimentation en gaz de 2,5 et 5 bars, sont données à la fig. A4 - 2. Dans de telles conditions, des débits gazeux inférieurs à  $10 \text{ l.h}^{-1}$  étaient suffisants pour assurer le bon fonctionnement de la broche inférieure. L'ensemble a été réalisé en aluminium anodisé de manière à diminuer le poids et surtout l'inertie des parties tournantes.

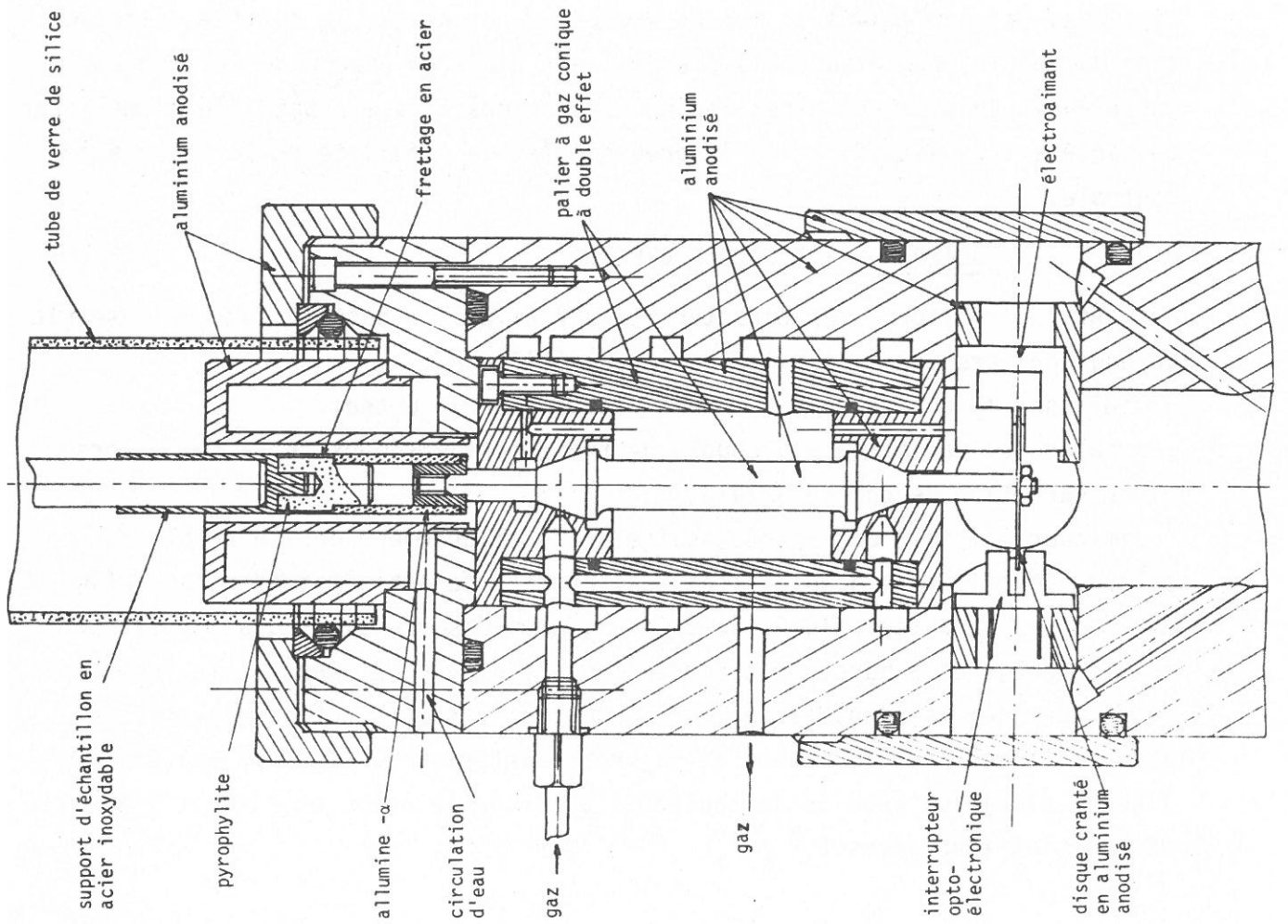


Fig. A 4. 1 - Schéma de la broche inférieure du four à image équipé d'un palier

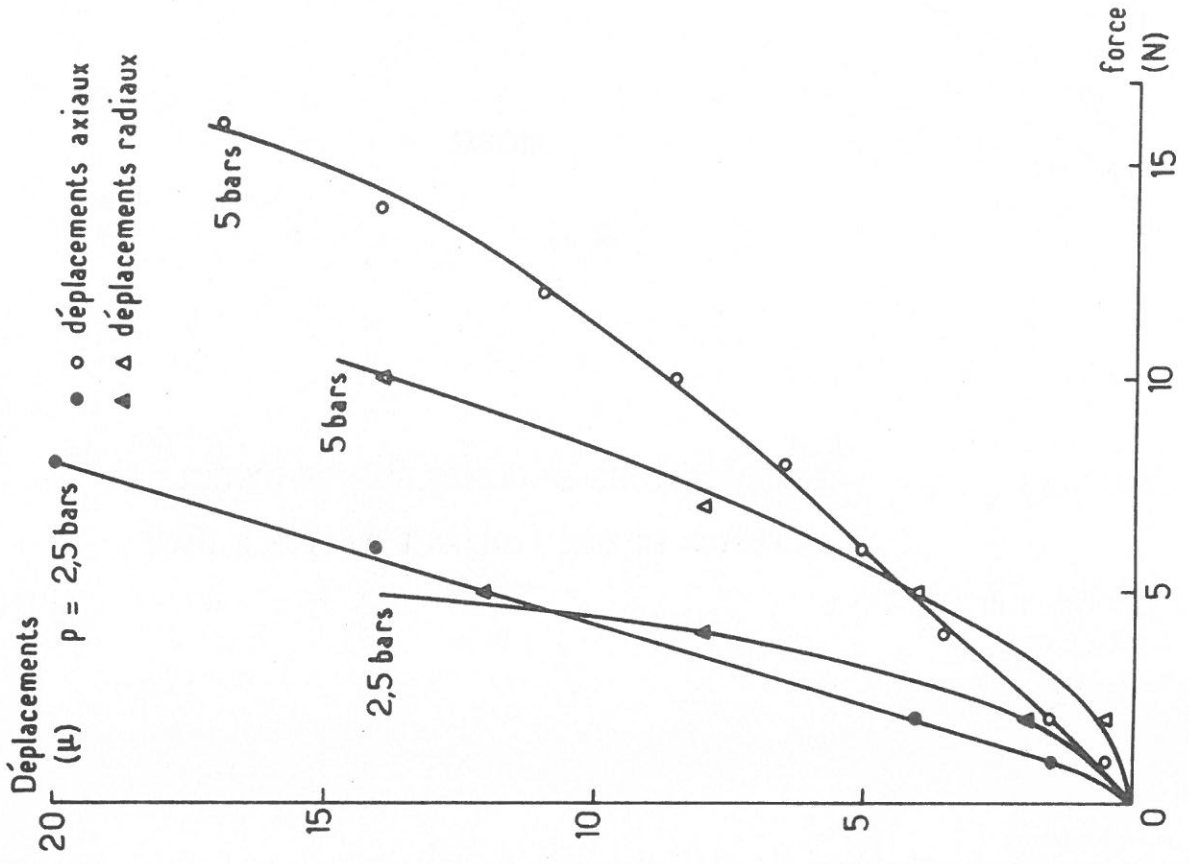


Fig. A 4 - 2. Raideurs axiales et radiales à la sortie de l'arbre du



#### A 4 - 1.2 - CONVERSION DES VARIATIONS DU COUPLE DE FROTTEMENT VISQUEUX EN VARIATIONS DE VITESSE DE ROTATION.

Les variations du couple de frottement visqueux, engendré au sein de la zone fondue sous l'effet de la rotation rapide de la broche supérieure, sont converties en variations de la vitesse de rotation de la broche inférieure. Cette conversion peut être réalisée de deux manières :

##### A 4 - 1.2.1 - Entraînement dû au couple de frottement visqueux engendré au sein de la zone fondue.

Une première solution consiste à mettre en rotation la broche inférieure grâce à celle de la broche supérieure et au couplage visqueux créé par la zone fondue. Dans ces conditions, la rotation de la broche inférieure peut être freinée par :

- le couple de frottement visqueux  $C_p$ , propre au palier à gaz à double effet,
- le couple  $C_f$  dû à un frein à courant de Foucault, ainsi que l'illustre la fig. A4 - 1,
- le couple  $C_t$  lié à un effet toupie dû au palier à gaz (entraînement spontané de l'arbre de la broche).

La vitesse de rotation de la broche inférieure est liée au couple de frottement visqueux dans la zone fondue par une relation de la forme :

$$K_z(N - n) + K_p \cdot n + K_f \cdot n = J \frac{dn}{dt} \quad |A4 - 1|$$

où  $t$  est le temps,  $N$  et  $n$  les vitesses de rotation des broches supérieure et inférieure,  $J$  le moment d'inertie de la broche inférieure,  $K_z$  représentant le frottement visqueux dans la zone fondue,  $K_p$  le frottement visqueux dans le palier à gaz et  $K_f$  le freinage par courant de Foucault.

##### A 4 - 1.2.2 - Entraînement par l'arbre du palier à gaz.

Une seconde solution consiste à utiliser l'effet d'entraînement dû à l'arbre du palier à gaz, comme couple moteur pour la broche inférieure qui est alors freinée par le couple de frottement visqueux dans la zone fondue. La relation qui existe alors entre ce dernier et la vitesse de rotation de la broche inférieure s'écrit :

$$C_m - K_z(N + n) - K_p \cdot n = J \frac{dn}{dt} \quad |A4 - 2|$$

où  $C_m$  est le couple moteur correspondant à l'effet d'entraînement dû à l'arbre du palier à gaz,  $N$  et  $n$  les valeurs absolues des vitesses de rotation en sens contraire des broches supérieure et inférieure.

Les relations précédentes montrent que les variations de la vitesse de rotation de la broche inférieure peuvent être considérées comme représentatives de celle du couple de frottement visqueux au sein de la zone fondue.

#### A 4 - 1.3 - MESURE DE LA VITESSE DE ROTATION DE LA BROCHE INFÉRIEURE.

La vitesse de rotation de la broche inférieure est détectée à l'aide d'un dispositif optoélectronique schématisé à la fig. A4 - 3.

Un disque mince comportant douze fentes radiales est solidaire de la partie tournante. Chaque fois qu'une de ces fentes passe devant la diode électroluminescente  $a_1$ , elle déclenche une horloge à l'aide d'un photo transistor  $b_1$ . Cette horloge est arrêtée lorsqu'une fente passe devant la diode électroluminescente  $a_2$  excitant ainsi un photo transistor  $b_2$ , un générateur d'impulsions de fréquence constante alimente un compteur d'impulsions à décades constituant une horloge. A la fin de chacune de ces périodes, l'horloge délivre un signal digital représentatif de la vitesse de rotation du disque, au cours de la période de comptage. Ce signal digital est utilisé pour contrôler la zone fondue.

Ce dispositif optoélectronique à deux éléments est particulièrement avantageux lorsque les deux photocoupleurs sont placés l'un à côté de l'autre. Dans ces conditions, la précision avec laquelle sont tracés les angles entre les fentes du disque n'a plus d'influence sur la précision du détecteur de vitesse.

#### A 4 - 2 - CONTROLE DE LA ZONE FONDUE.

##### A 4 - 2.1 - LE REGULATEUR P.I.D..

Le signal digital caractéristique de la vitesse de rotation de la broche inférieure est converti en signal analogique et sert d'entrée à un régulateur P.I.D. (fig. A4 - 4).

Le moteur pas à pas constituant l'intégrateur du régulateur est accouplé, par l'intermédiaire d'un réducteur mécanique, à une vis verticale filetée selon un pas à gauche dans sa partie supérieure et un pas à droite dans sa partie inférieure. Cette vis commande l'écartement de deux écrans, guidés chacun par deux douilles à billes le long d'une colonne. Ils contrôlent le flux lumineux et la forme de l'image de la lampe à arc.

A 4 - 2.2 - INVERSEUR.

Suivant le sens de rotation de la broche inférieure par rapport à la broche supérieure, une variation du couple de frottement visqueux a pour conséquence une augmentation ou, au contraire, une diminution de la vitesse de rotation de cette dernière. De ce fait, un inverseur d'écart a été prévu à l'entrée de la régulation afin de pouvoir l'utiliser dans des conditions diverses. Par ailleurs, l'inverseur d'écart permet d'utiliser l'automatisme non seulement pour le contrôle de la hauteur  $e$  de la zone fondue ( $C$  est proportionnel à  $1/e$  pour les zones de hauteur réduite) mais également pour celui du diamètre ( $C$  est proportionnel à  $D^4$ ) dans le cas où il serait envisagé d'utiliser une méthode de croissance cristalline intermédiaire entre la fusion en zone flottante et la méthode de CZOCHRALSKI.

Outre les améliorations techniques qu'il est encore possible d'apporter à l'appareillage afin d'accroître l'homogénéité du chauffage et de diminuer le gradient thermique dans le matériau solidifié, il serait envisageable d'utiliser au niveau de la régulation un intégrateur associé directement à la lampe ce qui permettrait d'ajuster le flux lumineux sans modifier la forme de son image.

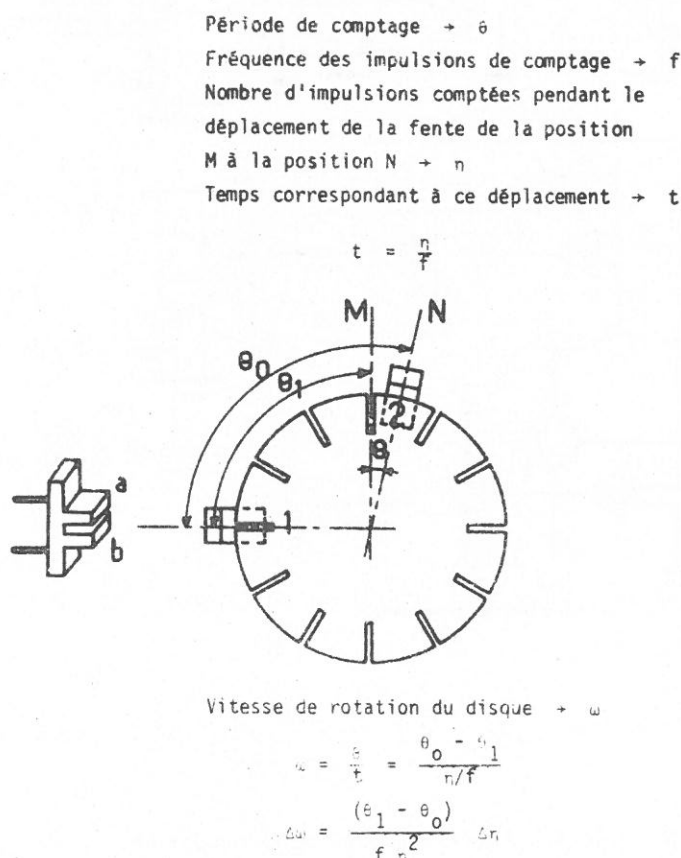


Fig. A 4. 3 - Mesure des vitesses de rotation.

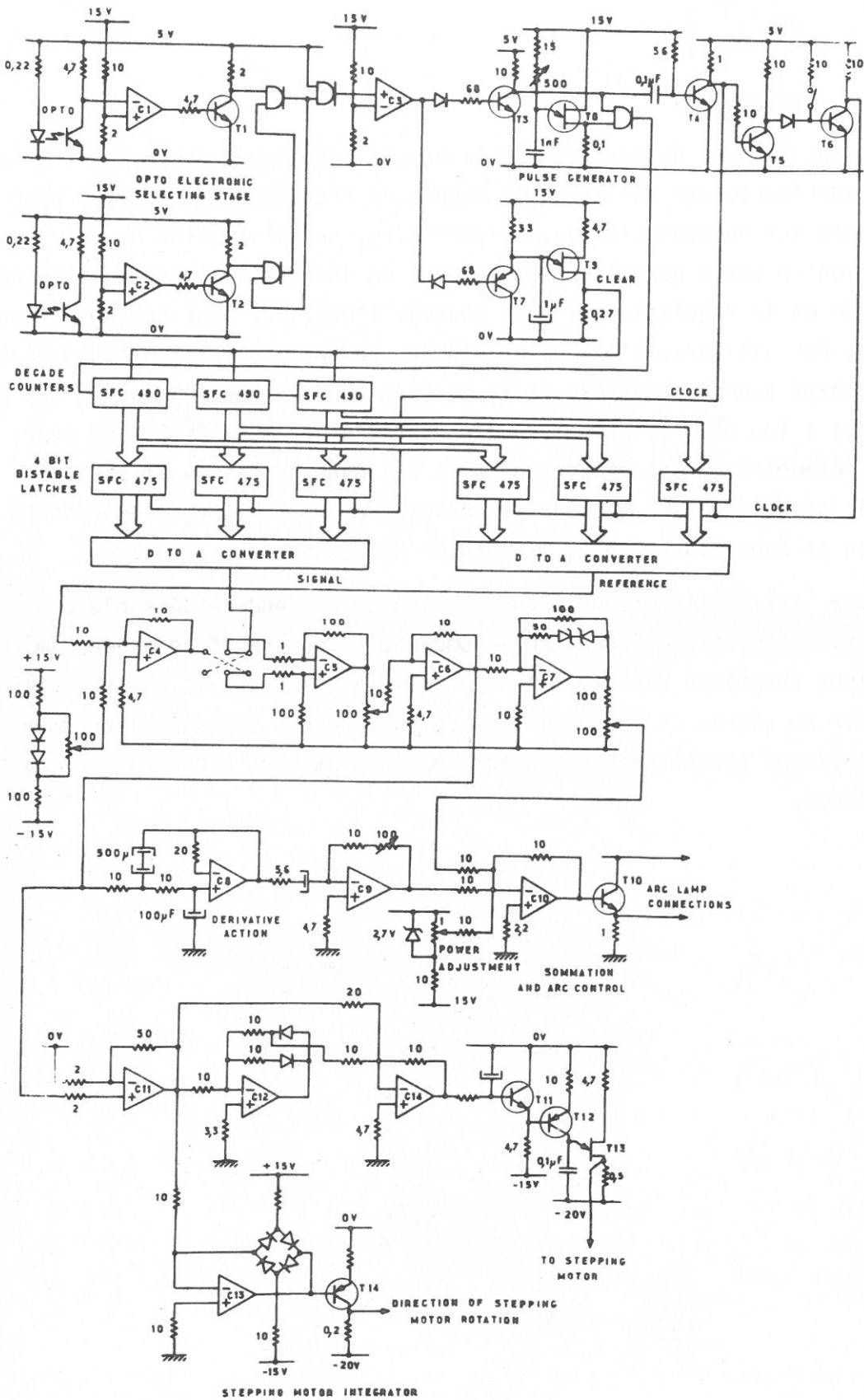


Fig. A 4 - 4 - Schéma électronique de la régulation.



## ANNEXE 5

RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS RELATIVES A LA  
SEGREGATION DE SOLUTE DANS LA DIRECTION DE SOLIDIFICATION LORS  
DE LA FUSION DE ZONE DE MATERIAUX MONO - OU BI - PHASES

La répartition d'un soluté le long d'un barreau traité en fusion de zone est gouvernée principalement par les lois de la diffusion, de la conservation de la masse de soluté et par les équilibres solide-liquide.

Afin de prendre en compte les aspects cinétiques de la solidification ainsi que les phénomènes de convection dans le liquide, diverses périodes de solidification (étape dans le processus de solidification) ont été distinguées. Certaines hypothèses simplificatrices ont permis la résolution numérique des équations correspondant à chaque période.

A 5 - 1 - DIVERSES PERIODES AU COURS DE LA FUSION DE ZONE.

Dans ce qui suit, on considère un soluté dont le coefficient de partage  $k$  est constant et inférieur à l'unité (une variante simple des méthodes de calcul développées ci-dessous permettrait d'ailleurs de traiter le cas où  $k > 1$  ou celui où  $k$  évoluerait avec la composition).

Dans une opération de fusion de zone, il est possible de distinguer un certain nombre de périodes (les compositions sont définies par les concentrations  $C$  en soluté) :

- une *première période* au cours de laquelle tout le soluté rejeté en avant du front de solidification participe à la formation de la *couche limite de transfert massique*, dont l'épaisseur peut augmenter : jusqu'à ce qu'elle

atteigne une valeur limite  $\delta_M$  correspondant aux conditions de transfert massique par *convection forcée* ( $\delta_M = \delta_H \cdot Sc^{-1/3}$ ), ou bien jusqu'à ce que la composition du solide  $C_S$  atteigne celle du liquide  $C_L$ , ou encore jusqu'à ce que la concentration en soluté du liquide à l'interface solide-liquide,  $C_I$ , atteigne la composition d'un eutectique  $C_E$ .

- une *seconde période* correspondant à l'augmentation de la concentration en soluté du liquide : jusqu'à ce que la solidification soit achevée, ou bien que la composition du solide ait atteint celle du barreau d'alimentation  $C_0$ , ou encore que la concentration à l'interface liquide-solide soit égale à celle d'un eutectique ( $C_I = C_E$ ).
- une *troisième période* de précipitation d'un solide biphasé lorsque la concentration du soluté dans le liquide, à l'interface solide-liquide,  $C_I$ , atteint la composition d'un eutectique  $C_E$ . Cette période s'achève quand tout le liquide est solidifié ou lorsque la composition du solide  $C_S$  atteint la composition du liquide  $C_L$  ou celle du matériau  $C_0$  qui alimente le liquide.
- une *quatrième période* correspondant à la partie du barreau solidifiée et dont la composition approche celle du matériau de départ ou une valeur constante (à 5°/100 près, par exemple).

Dans une opération de fusion de zone, les trois premières périodes sont *transitoires* par rapport à la quatrième. De plus, cette dernière peut ne pas être atteinte avant la fin de la solidification du barreau. Les conditions d'obtention de la quatrième période - particulièrement intéressante à considérer puisque la solidification s'y effectue à composition *constante* - seront étudiées par la suite de manière détaillée.

## A 5 - 2 - HYPOTHESES ET EQUATIONS GOUVERNANT LA SOLIDIFICATION.

### A 5 - 2.1 - HYPOTHESES.

On supposera dans ce qui suit, les hypothèses suivantes vérifiées :

- la couche limite de concentration est assimilée au triangle ISL représenté à la fig. A5 - 1.
- le transfert de masse de la couche limite vers l'ensemble du liquide est négligeable tant que l'épaisseur  $\delta$  de cette couche n'a pas atteint la valeur  $\delta_M$  caractéristique des conditions de solidification utilisées (vitesse, convection, etc, ...),
- l'interface liquide-solide est plane,
- le liquide, en dehors de la couche limite, est de composition uniforme  $C_L$ ,
- la diffusion à l'état solide est négligée,
- liquide et solide sont de masses volumiques égales.

A 5 - 2.2 - EQUATIONS DE LA SOLIDIFICATION.

Les équations définissant les compositions dans la phase liquide ( $C_L$  en dehors de la couche limite,  $C_I$  à l'interface liquide-solide) et dans la phase solide ( $C_S$ ) sont pour chacune des périodes transitoires, les suivantes :

A 5 - 2.2.1 - Première période.

- équilibre liquide-solide :

$$\frac{C_S}{C_I} = k \quad |A5 - 1|$$

- conservation du soluté à l'interface liquide-solide :

$$(C_I - C_S) \cdot \frac{V}{D} = P \quad |A5 - 2|$$

V étant la vitesse de solidification,

D le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide,

P la dérivée  $\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_I$  en avant du front de solidification, à l'interface liquide-solide,

- couche limite :

$$C_I - C_L = P \cdot \delta \quad |A5 - 3|$$

- conservation globale du soluté, dans le cas où la zone liquide de hauteur e est continuellement alimentée par un barreau de composition  $C_0$  :

$$(C_0 - C_S) \cdot dz = \frac{\delta^2}{2} \cdot dP + P \cdot \delta \cdot d\delta \quad |A5 - 4|$$

(relation correspondant à la solidification d'une section du barreau de hauteur dz),

- transfert de masse vers l'ensemble du liquide négligeable :

$$C_L = C_{ste} \quad |A5 - 5|$$

A 5 - 2.2.2 - Deuxième période.

Les relations |A5 - 1|, |A5 - 2| et |A5 - 3| restent valables. La condition |A5 - 5| est supprimée et remplacée par :

$$\delta = \delta_M \quad |A5 - 6|$$

Par ailleurs, la relation |A5 - 4| devient :

$$(C_0 - C_S) \cdot dz = \frac{\delta_M^2}{2} \cdot dP + e \cdot dC_L \quad |A5 - 7|$$

A 5 - 2.2.3 - Troisième période.

La relation |A5 - 1| n'est plus représentative de l'équilibre liquide-solide dans le cas de la précipitation d'un solide biphasé. Elle doit être remplacée par la condition suivante :

$$C_I = C_E \quad |A5 - 8|$$

En revanche, les équations |A5 - 2|, |A5 - 3| et |A5 - 6| restent valables.

A 5 - 3 - RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS DE LA SOLIDIFICATION ET APPLICATIONS.

La résolution numérique des équations de la solidification propres à la fusion en zone flottante a été effectuée, à l'aide du programme représenté à la fig. A5- 2, sur une calculatrice de type HP 9825.

La fig. A5 - 3 qui donne l'évolution, avec la côte Z, des concentrations au sein du liquide ( $C_I$  et  $C_L$ ) et du solide ( $C_S$ ), fait apparaître *les quatre périodes* (réfêrencées 1 à 4) évoquées plus haut.

Les fig. A5 - 4 à A5 - 6 donnent l'évolution de la *répartition du soluté* le long de barreaux traités par fusion en zone flottante, en fonction des divers paramètres de solidification : hauteur de la zone liquide, vitesse de translation et épaisseur de la couche limite de concentration.

L'évolution de la *période transitoire globale* (ensemble des trois premières périodes) a pu être étudiée en fonction des paramètres de la solidification. Les fig. A5 - 7 et A5 - 8 représentent l'évolution de la longueur de barreau au-delà de laquelle il est possible d'obtenir, par fusion en zone flottante, des composites de solidification de *composition homogène*, en fonction de la hauteur de la zone liquide et de l'épaisseur de la couche limite.

Cette étude montre que pour une vitesse de solidification V et une épaisseur de couche limite  $\delta_M$  suffisamment importante, la période transitoire est extrêmement réduite : il s'agit là des conditions de solidification les plus favorables pour obtenir rapidement un composite "in situ" de composition homogène. Malheureusement, les vitesses impliquées exigent le plus souvent des gradients de température très élevés, pratiquement irréalisables, pour éviter l'instabilité de l'interface liquide-solide. Faute de pouvoir utiliser des vitesses de solidification suffisamment grandes, il est alors nécessaire pour diminuer la période transitoire, de réduire l'épaisseur de la couche limite et la hauteur de la zone liquide.



Ces conditions mettent en évidence l'avantage que présente la fusion de zone par rapport à la solidification d'un bain liquide non alimenté en continu. Il est illustré à la fig. A5 - 9 dans le cas où on souhaite élaborer un matériau composite "in situ" de composition homogène.

Enfin, la méthode de calcul numérique a pu être appliquée au cas du transfert de soluté le long du barreau (opération de purification), ainsi que l'illustre la fig. A5 - 10. Les résultats des calculs effectués dans le cas d'un titane de type T 40 contenant du fer ont été confrontés aux profils expérimentaux établis par microanalyse (voir chapitre III).

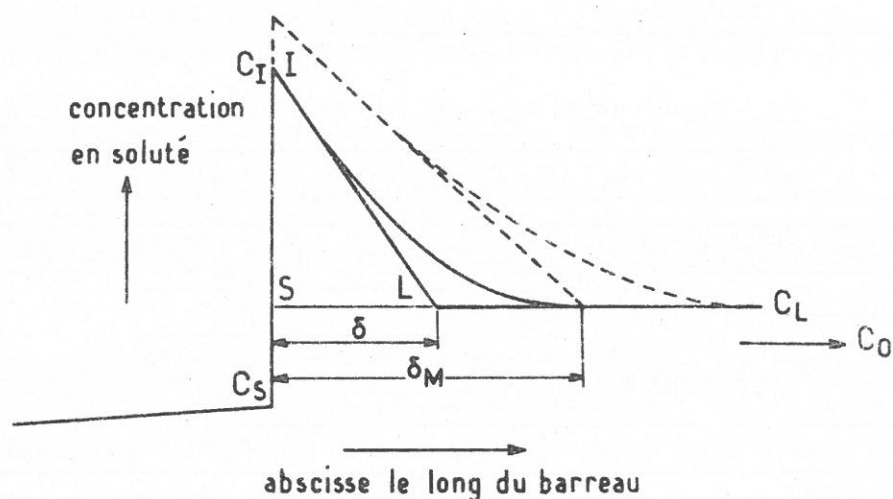


Fig. A 5 - 1. Représentation schématique d'une couche limite de transfert massique.

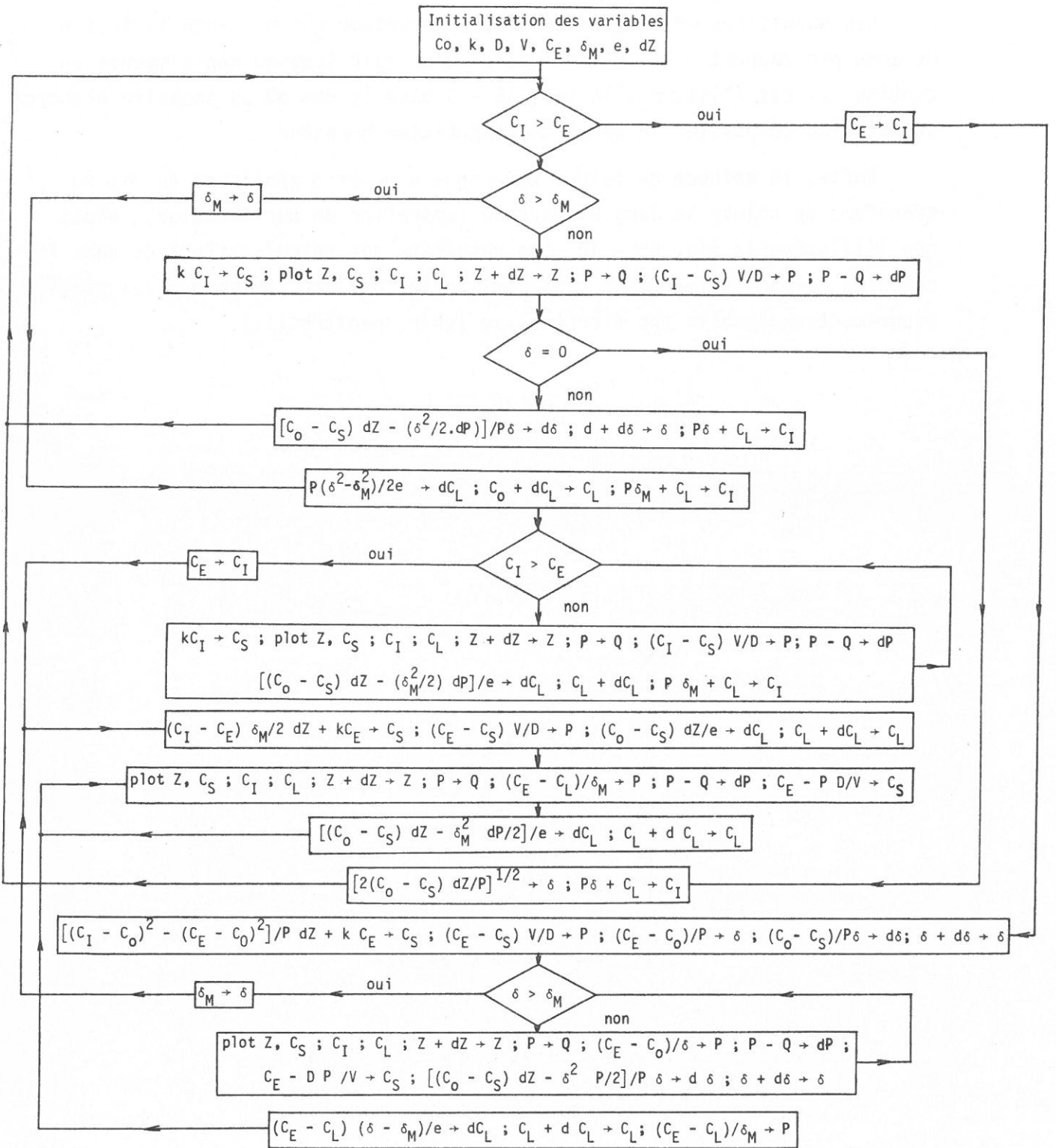


Fig. A 5 - 2 - Organigramme de résolution numérique des équations de solidification.

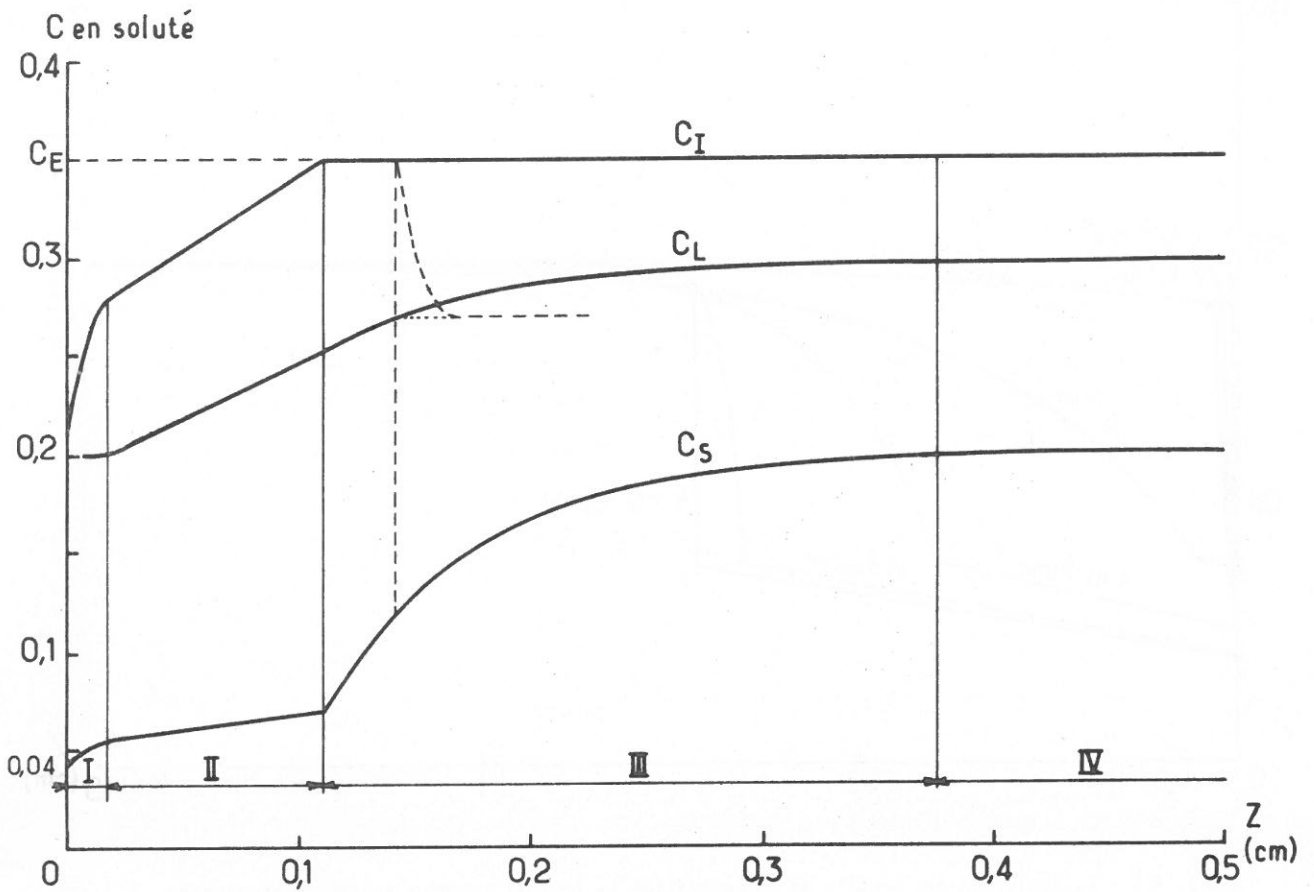


Fig. A 5 - 3. Répartition du soluté le long d'un barreau de fusion de zone  $C_0 = 0,2$  ;  $C_E = 0,35$  ;  
 •  $D = 5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $k = 0,2$  ;  $\delta_M = 350 \text{ }\mu\text{m}$  ;  $e = 0,2 \text{ cm}$  ;  $V = 5.10^{-4} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$ .

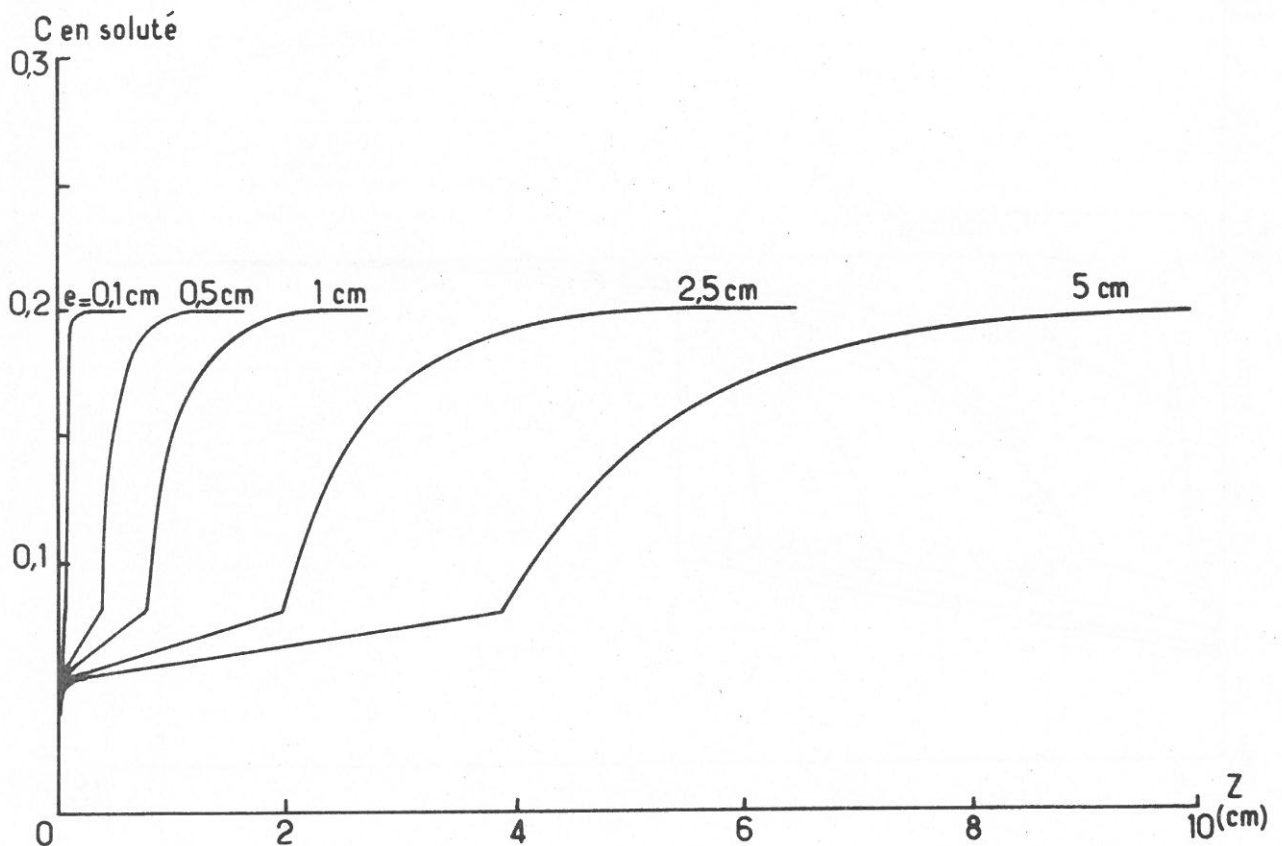


Fig. A 5 - 4. Evolution des profils de concentration le long de barreaux traités en fusion de zone en fonction de la hauteur  $e$  de la zone liquide :  $C_0 = 0,2$  ;  $C_E = 0,4$  ;  
 $D = 5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $\delta_M = 300 \text{ }\mu\text{m}$  ;  $V = 5.10^{-4} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$ .

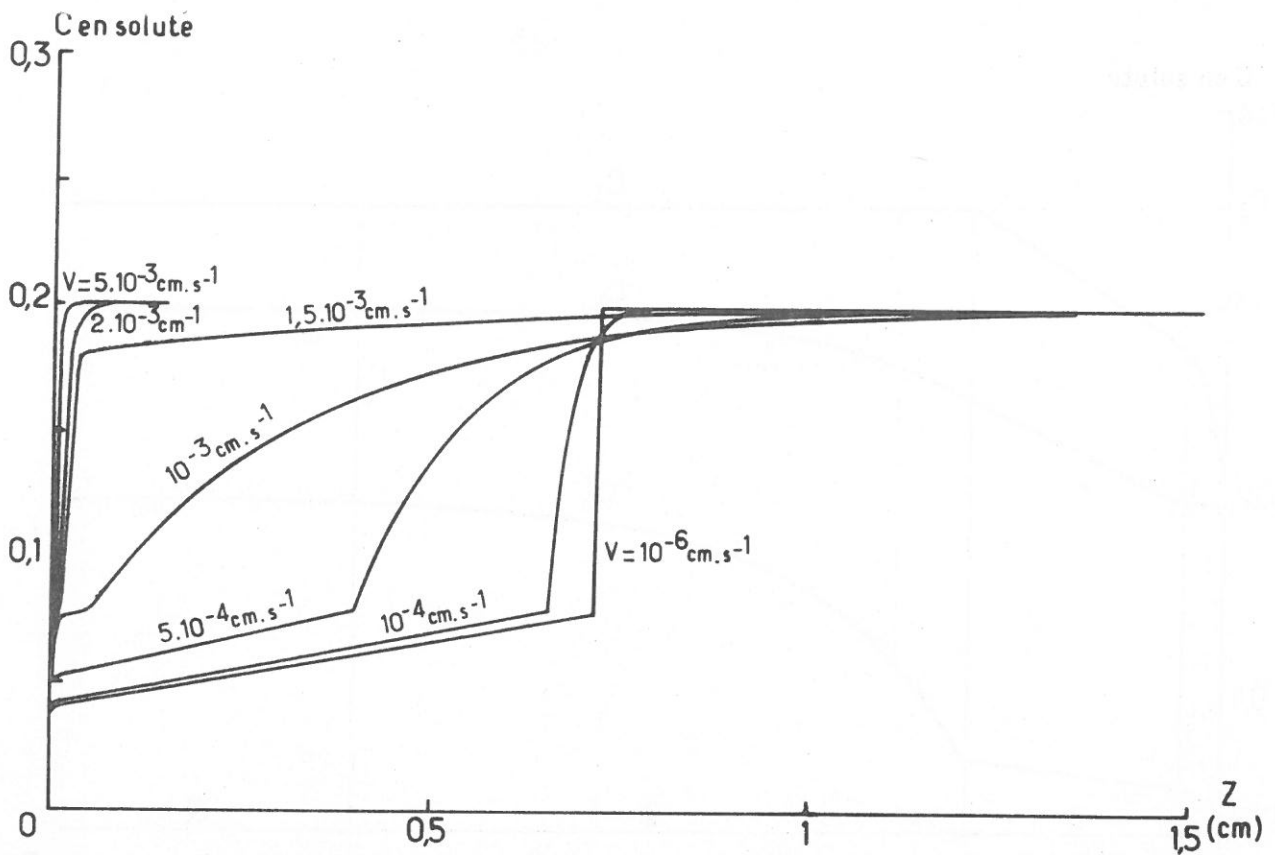


Fig. A 5 - 5. Evolution des profils de concentration le long de barreaux traités en fusion de zone en fonction de la vitesse de solidification  $V$  :  $C_0 = 0,2$  ;  $C_E = 0,4$  ;  $D = 5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $k = 0,2$  ;  $\delta_M = 200 \mu\text{m}$  ;  $e = 0,5 \text{ cm}$ .

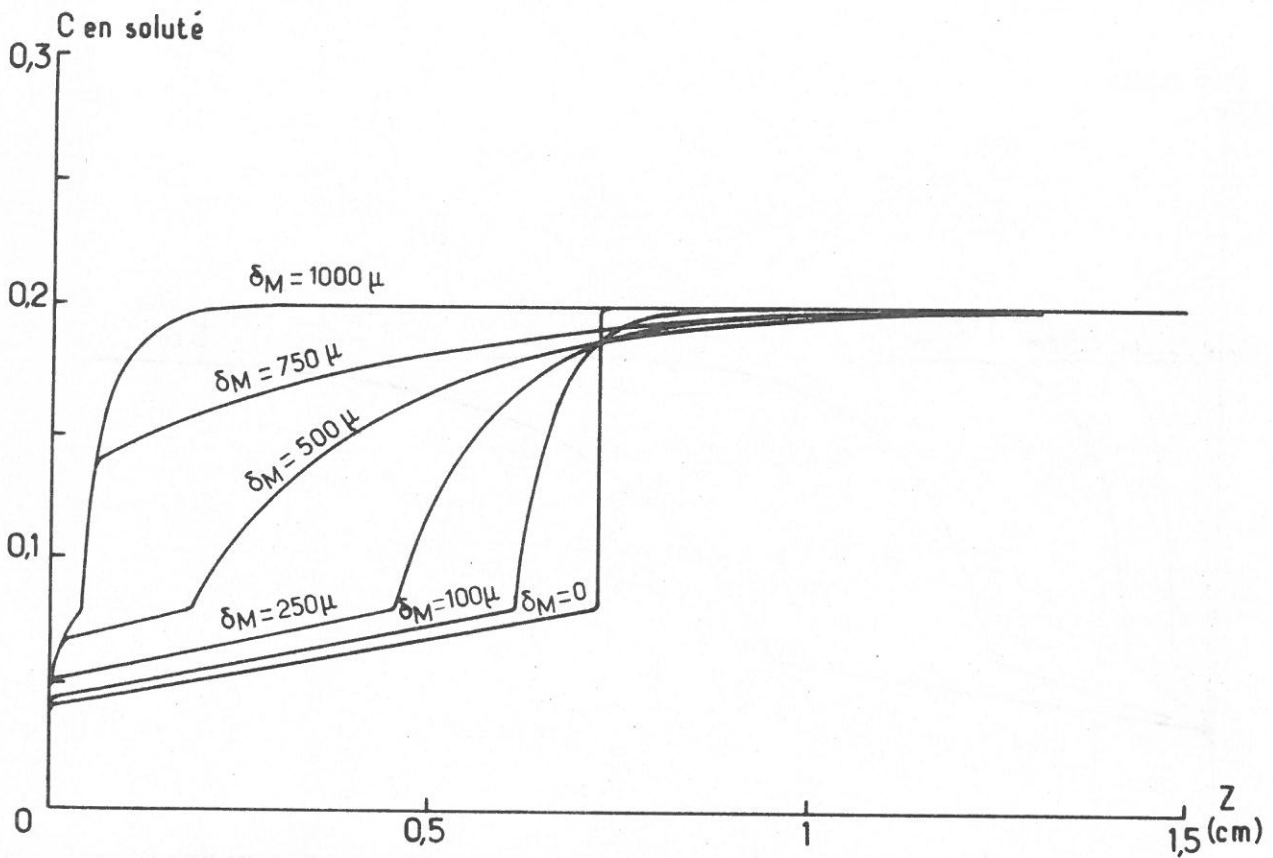


Fig. A 5 - 6. Evolution des profils de concentration le long de barreaux traités en fusion de zone, en fonction de l'épaisseur de la couche limite  $\delta_M$  :  $C_0 = 0,2$  ;  $C_E = 0,4$  ;  $D = 5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $k = 0,2$  ;  $e = 0,5 \text{ cm}$  ;  $V = 5.10^{-4} \text{ cm}$ .



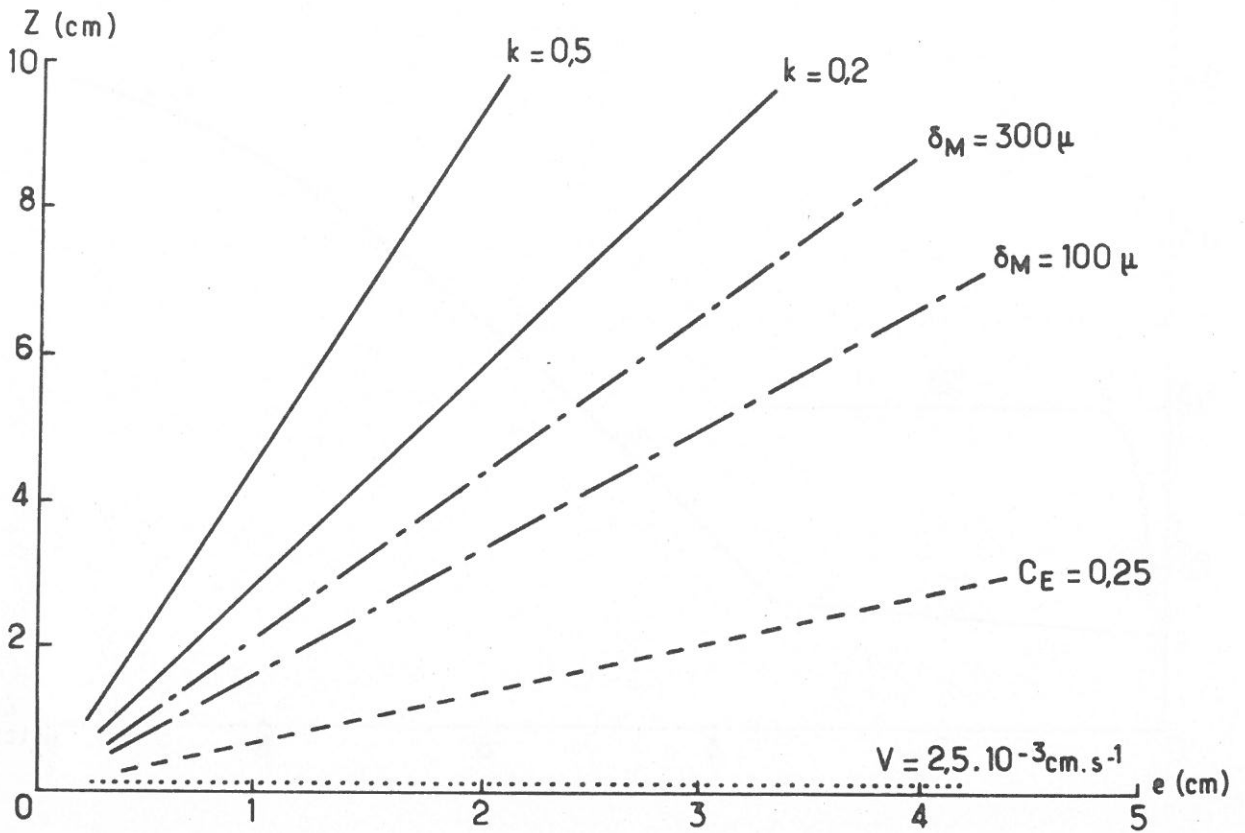


Fig. A 5 - 7. Evolution de la longueur de barreau correspondant à la période transitoire de solidification en fonction de la hauteur de la zone fondue :  $C_0 = 0,2$  ;  $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

———  $C_E = 0,4$  ;  $V = 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  ;  $\delta_M = 300 \mu$ .      - - - -  $C_E = 0,4$  ;  $V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  ;  $k = 0,2$   
 - - - -  $V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  ;  $\delta_M = 100 \mu$  ;  $k = 0,2$       .....  $C_E = 0,4$  ;  $\delta_M = 300 \mu$  ;  $k = 0,2$

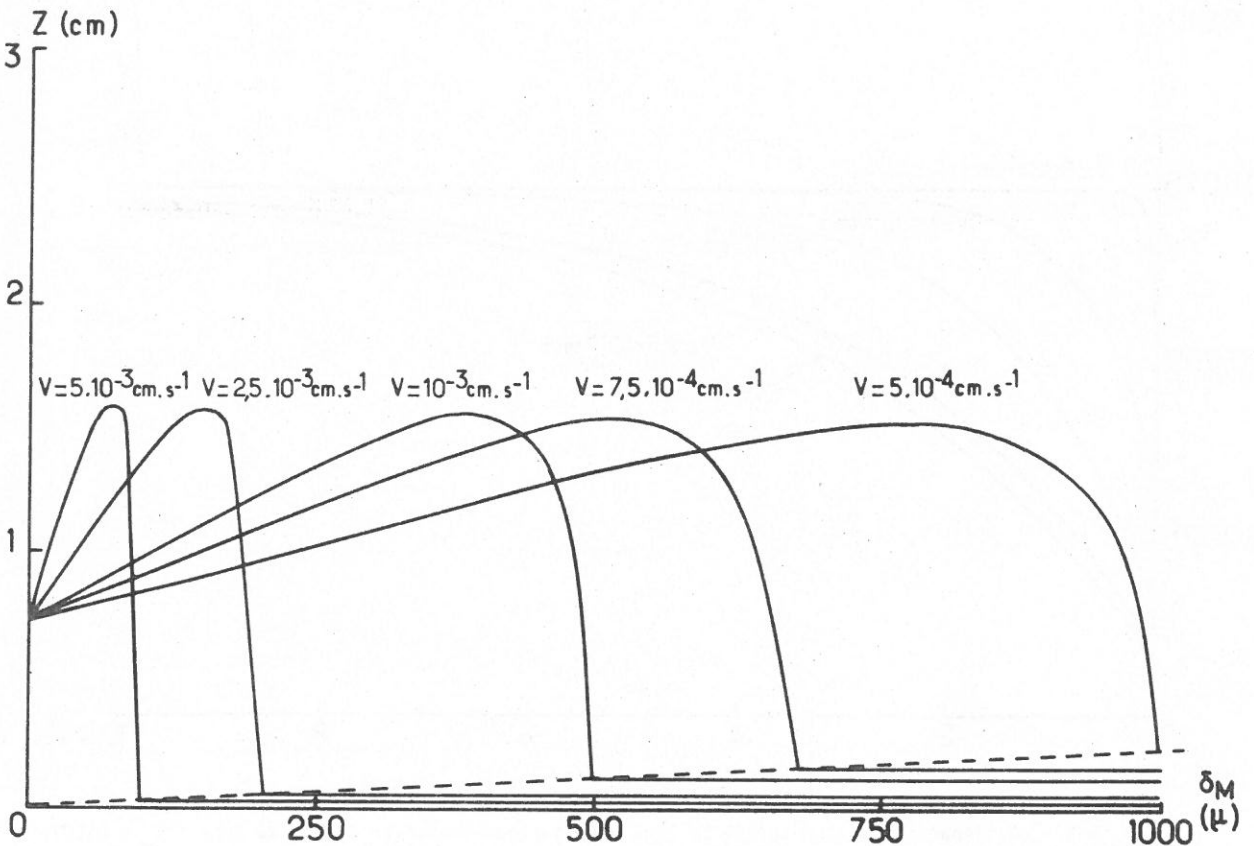


Fig. A 5 - 8. Evolution de la longueur de barreau correspondant à la période transitoire de solidification en fonction de l'épaisseur de la couche limite  $\delta_M$  pour différentes valeurs de la vitesse de solidification :  $C_0 = 0,2$  ;  $C_E = 0,4$  ;  $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $e = 0,5 \text{ cm}$ .

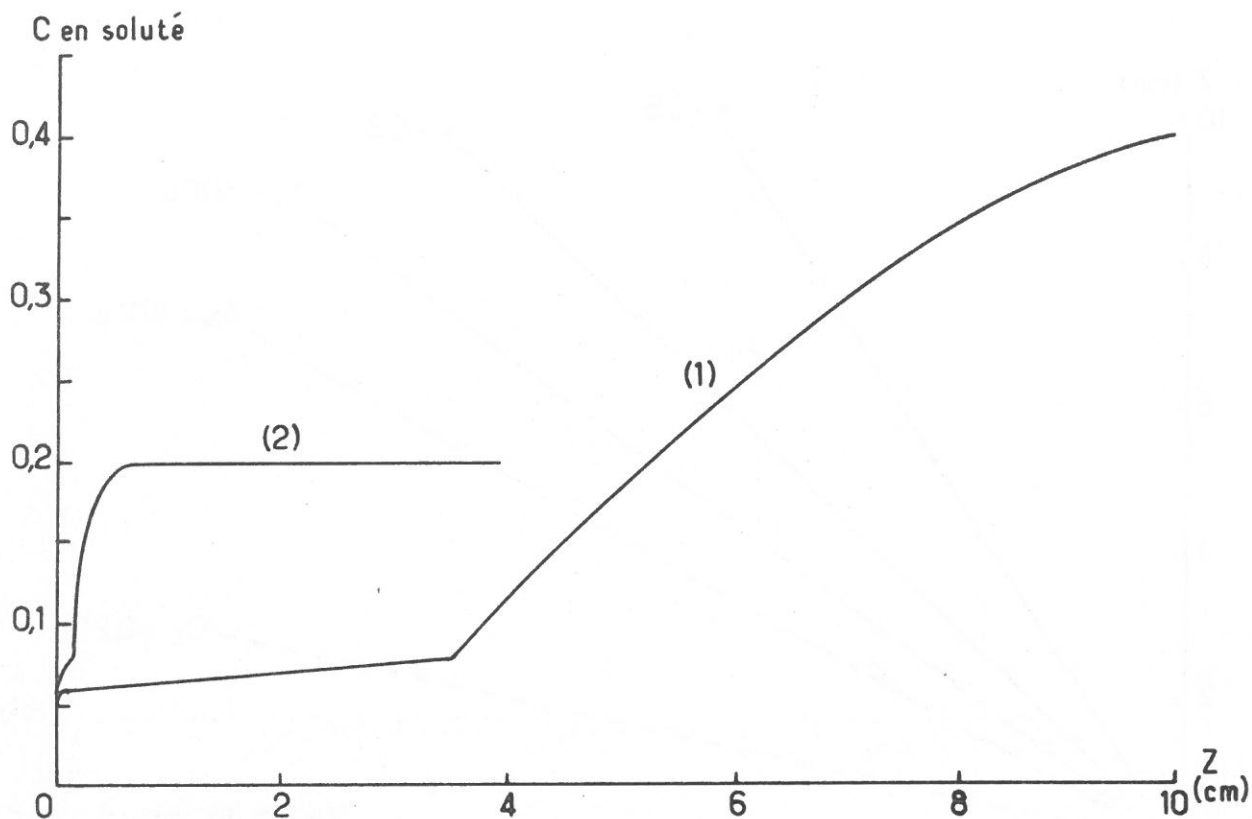


Fig. A 5 - 9. Solidification de 10 cm de matériau biphasé suivant :

(1) La technique de Bridgman

(2) La fusion de zone ;  $e = 0,3$  cm

$C_0 = 0,2$  ;  $C_E = 0,4$  ;  $k = 0,2$  ;  $D = 5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $\delta_M = 200 \text{ }\mu\text{m}$  ;  $V = 10^{-3} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$ .

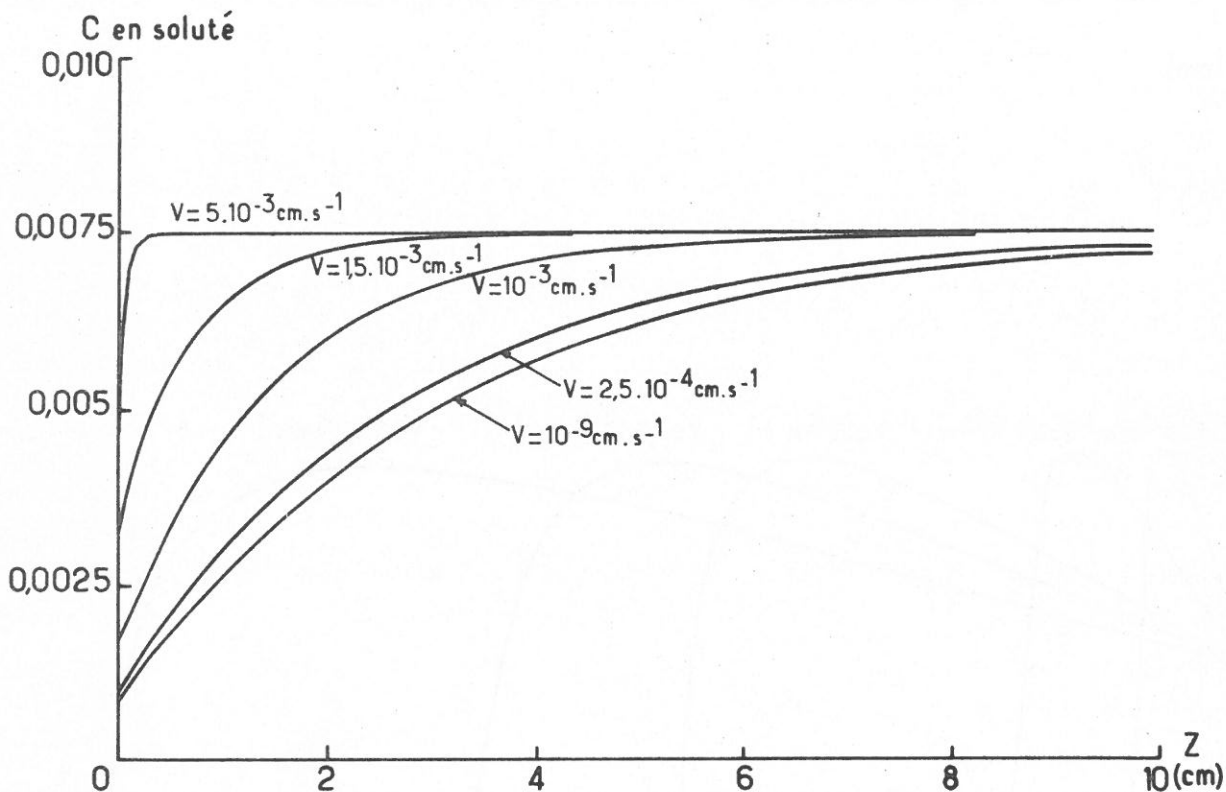


Fig. A 5 - 10. Répartition d'un soluté le long d'un barreau traité en fusion de zone :  $C_0 = 0,0075$  ;

$k = 0,1$  ;  $D = 5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $\delta_M = 300 \text{ }\mu\text{m}$  ;  $e = 0,3$  cm.

## ANNEXE 6

RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS DE DIFFUSION RELATIVES A LA  
CROISSANCE ORIENTEE D'UN EUTECTIQUE EN PRESENCE D'UN ECOULEMENT  
PARALLELE AU FRONT DE SOLIDIFICATION

A 6 - 1 - HYPOTHESES ET CONDITIONS AUX LIMITES.

Afin de déterminer l'évolution de la surfusion de diffusion  $\Delta T_D$  en présence d'un écoulement dans la phase liquide, parallèlement au front de solidification, l'équation [32] du chapitre 4 a été résolue numériquement :

$$-V \frac{\partial C}{\partial Z} + u \frac{\partial C}{\partial X} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) \quad |A6 - 1|$$

dans laquelle  $V$  est la vitesse de solidification suivant la direction  $Z$ ,  $u$  la vitesse de l'écoulement suivant la direction  $X$  parallèle à l'interface liquide-solide, à une distance  $Z$  de cette interface et  $C$  la concentration en soluté au sein du liquide.

Les hypothèses posées au paragraphe 4.3.2 du chapitre 4 sont conservées et complétées par les conditions simplificatrices supplémentaires suivantes :

- la solubilité à l'état solide des deux constituants dans les phases de l'eutectique est nulle, ce qui revient à prendre un coefficient de partage mutuel nul ( $k = 0$ ),
- la composition de l'eutectique A - B, représentée par la concentration en B :  $C_E$ , est telle que  $C_E = 0,5$ ,
- l'écoulement forcé parallèle à l'interface de solidification est supposé avoir une direction orthogonale au plan des lamelles de l'eutectique,
- le gradient  $G_u$ , suivant la direction de croissance  $Z$ , de la vitesse  $u$  est constant.

Les conditions aux limites adoptées pour le calcul sont définies par :  
 - en ce qui concerne le rejet de soluté à l'interface de solidification et la diffusion de ce soluté dans le liquide, dans la direction Z :

$$V(C_{liq} - C_{sol}) \approx D \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} \quad |A6 - 2|$$

- en ce qui concerne la réversibilité de la répartition des concentrations suivant la direction X :

$$C_{(X + \lambda/2, Z)} + C_{(X, Z)} = 1 \quad |A6 - 3|$$

#### A 6 - 2 - METHODE DE RESOLUTION.

Un domaine de largeur  $\lambda/2$  et de longueur  $1,5 \lambda/2$  a été défini, dans le liquide, en avant d'une des deux phases de l'eutectique (fig. A6 - 1). Ce domaine a été découpé en 150 éléments discrets, chaque noeud du quadrillage étant caractérisé par sa position  $(X, Z)$  et la concentration  $C(X, Z)$ . Le pas du quadrillage étant caractérisé par sa position  $(X, Z)$  et la concentration  $C(X, Z)$ . Le pas du quadrillage étant  $\Delta X$ , on a :

$$X = I \cdot \Delta X \quad Z = J \cdot \Delta Z \quad \text{et} \quad C_{(X, Z)} = C_{(I, J)} \quad |A6 - 4|$$

La reformulation mathématique de l'équation |A6 - 1| en vue de son traitement sur ordinateur est définie par les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{I,J} \approx \frac{C_{I+1,J} - C_{I-1,J}}{2 \Delta X} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_{I,J} \approx \frac{C_{I,J+1} - C_{I,J-1}}{2 \Delta Z} \quad |A6 - 5|$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}\right)_{I,J} \approx \frac{C_{I+1,J} + C_{I-1,J} - 2 C_{I,J}}{\Delta X^2} \quad \text{et}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right)_{I,J} \approx \frac{C_{I,J+1} + C_{I,J-1} - 2 C_{I,J}}{\Delta Z^2} \quad |A6 - 6|$$

$$\frac{D}{\Delta X} [C_{I+1,J} + C_{I-1,J} + C_{I,J+1} + C_{I,J-1} - 4 C_{I,J}] +$$

$$\frac{V}{2} [C_{I,J+1} - C_{I,J-1}] + \frac{J G_u \Delta X}{2} [C_{I+1,J} - C_{I-1,J}] = 0 \quad |A6 - 7|$$



La reformulation des conditions aux limites est définie par :

$$C_{0,0} = C_E = 0,5$$

$$V C_{I,0} = - \frac{D}{2 \Delta X} [- 3 C_{I,0} + 4 C_{I,1} - C_{I,2}] \quad |A6 - 8|$$

$$C_{9,J} + C_{-1,J} = 1 \quad \text{et} \quad C_{1,J} + C_{11,J} = 1$$

Afin d'adapter la résolution numérique à un *ordinateur de bureau*, les méthodes matricielles ont été évitées au profit d'une méthode itérative linéaire de surrelaxation ponctuelle successive définie par le facteur de relaxation  $\theta$  :

$$C_{I,J}^{n+1} = \theta \left[ C_{I+1,J}^n \left( \frac{1}{4} + \frac{J G_u \Delta X^2}{8 D} \right) + C_{I,J+1}^n \left( \frac{1}{4} + \frac{V}{8} \frac{\Delta X}{D} \right) + \right. \\ \left. C_{I-1,J}^{n+1} \left( \frac{1}{4} - \frac{J G_u \Delta X^2}{8 D} \right) + C_{I,J-1}^{n+1} \left( \frac{1}{4} - \frac{V \Delta X}{8 D} \right) - (\theta - 1) C_{I,J}^n \right] \quad |A6 - 9|$$

Le calcul a été effectué suivant l'organigramme représenté à la fig. A6 - 2.

### A 6 - 3 - RESULTATS NUMERIQUES.

Les résultats numériques qui se rapportent à la surfusion de diffusion sont ceux pour lesquels  $J = 0$ . La fig. A6 - 3 représente quelques uns de ces résultats de manière à pouvoir établir la relation liant  $\Delta C (\Delta T_D = m \Delta C)$ ,  $\lambda$ ,  $V$ ,  $G_u$  et  $D$ .

Les fig. A6 - 4 et 5 - illustrent l'influence d'un écoulement forcé parallèle à l'interface de solidification, sur la répartition des solutés dans le liquide en avant de l'une des deux phases solides de l'eutectique en cours de croissance.

L'utilisation du programme de résolution numérique de l'équation A6 - 1 pour de nombreuses valeurs de  $\lambda$ ,  $V$ ,  $G_u$  et  $D$  a permis de représenter l'influence de ces divers paramètres sur  $\Delta C$  donc sur la surfusion  $\Delta T_D$  qui lui est directement liée. Cette influence est illustrée aux fig. A6 - 6 à A6 - 9.

L'ensemble de ces résultats numériques ont finalement été utilisés pour représenter les écarts  $(\delta \Delta C)_u$  du terme  $\Delta C$  imputables à l'écoulement forcé parallèle à l'interface de solidification. Les courbes donnant la variation de ces écarts en fonction des paramètres  $\lambda$ ,  $V$ ,  $G_u$  et  $D$  sont représentés aux fig. 76. à 79 du chapitre 4.



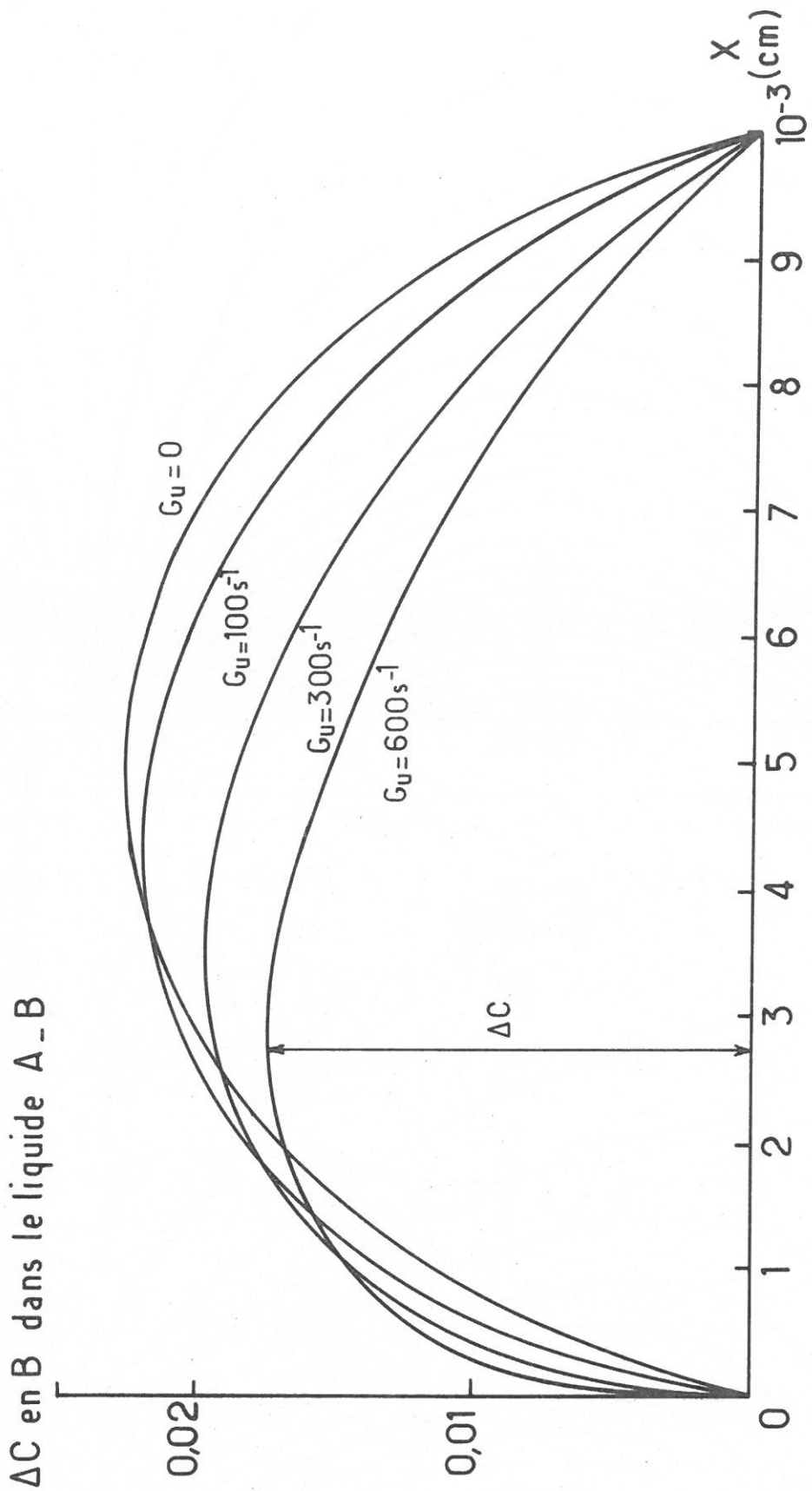


Fig. A 6 - 3. Profil de concentration dans le liquide, en avant de l'une des phases solides d'un eutectique orienté, à l'interface de solidification pour des écoulements parallèles à cette interface, de gradient de vitesse  $G_u$  suivant la direction de croissance ;  $V = 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  ;  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $\lambda = 2.10^{-3} \text{ cm}$ .

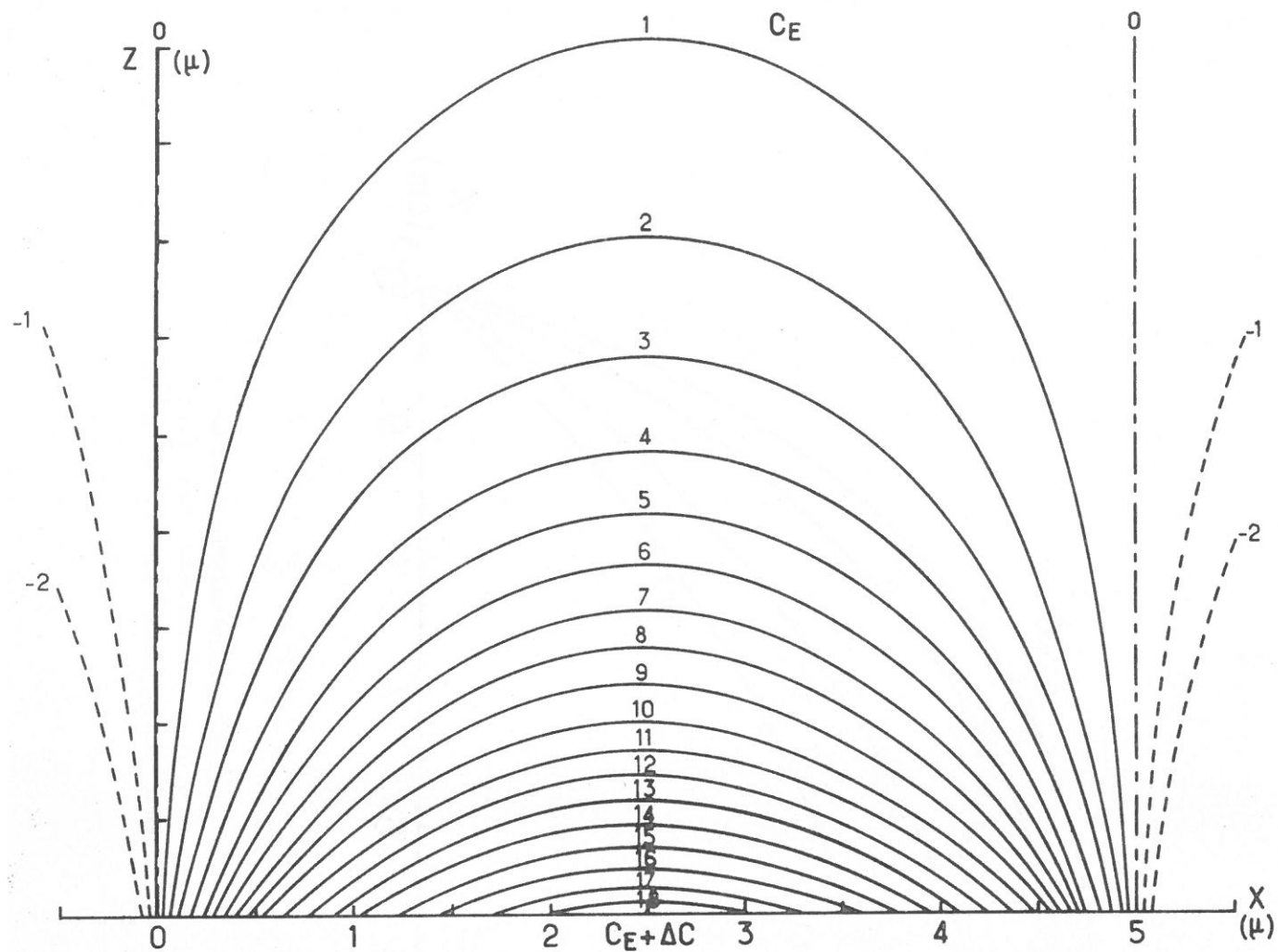


Fig. A 6 - 4. Courbes isoconcentrations dans le liquide en avant d'une des deux phases solides lors de la solidification eutectique ( $\lambda = 10^{-3}$  cm ;  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> ;  $V = 10^{-2}$  cm.s<sup>-1</sup> ;  $G_U = 0$  s<sup>-1</sup>).

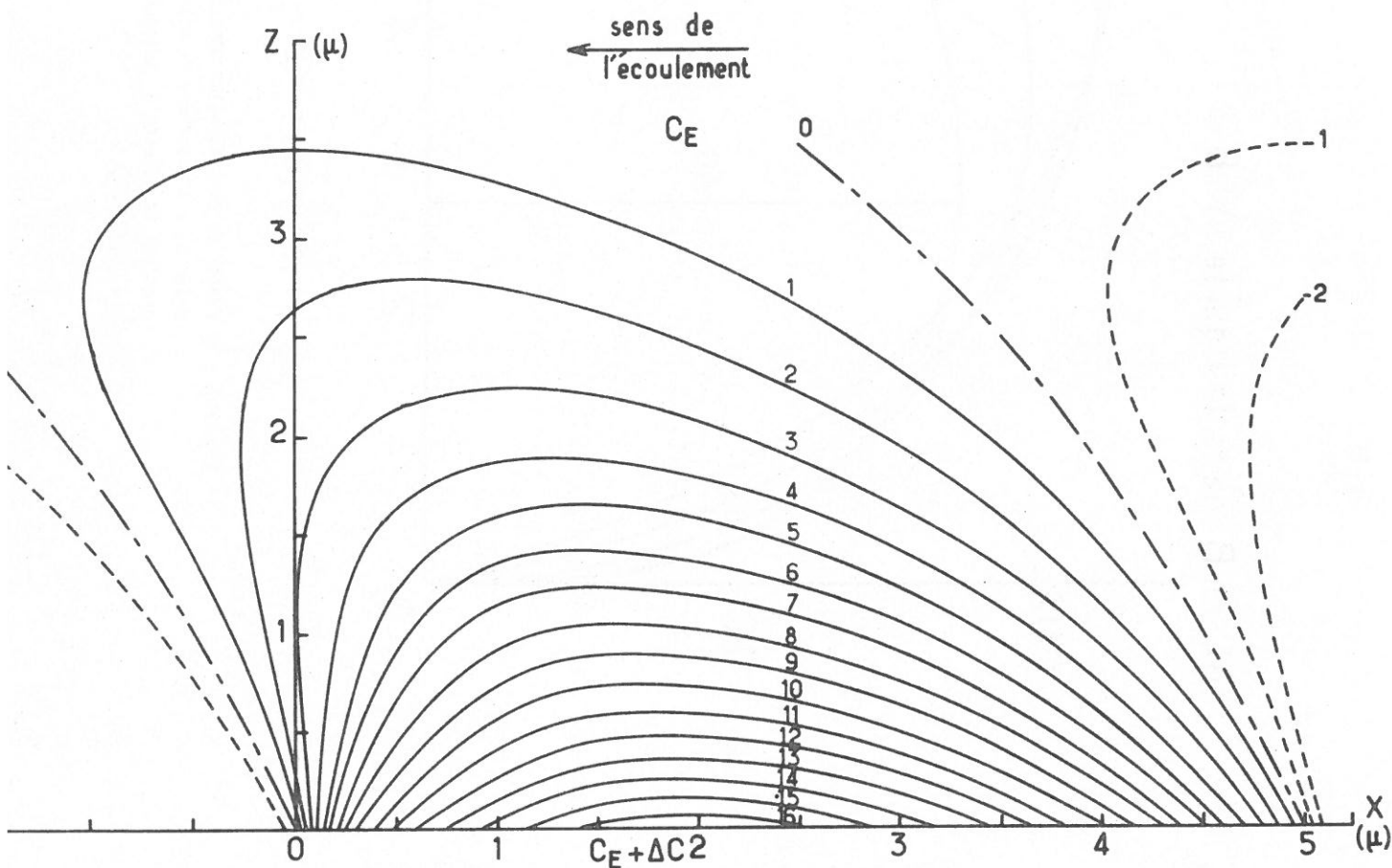


Fig. A 6 - 5. Courbes isoconcentrations dans le liquide en avant d'une des deux phases solides lors de la solidification eutectique ( $\lambda = 10^{-3}$  cm ;  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> ;  $V = 10^{-2}$  cm.s<sup>-1</sup> ;  $G_U = 500$  s<sup>-1</sup>).



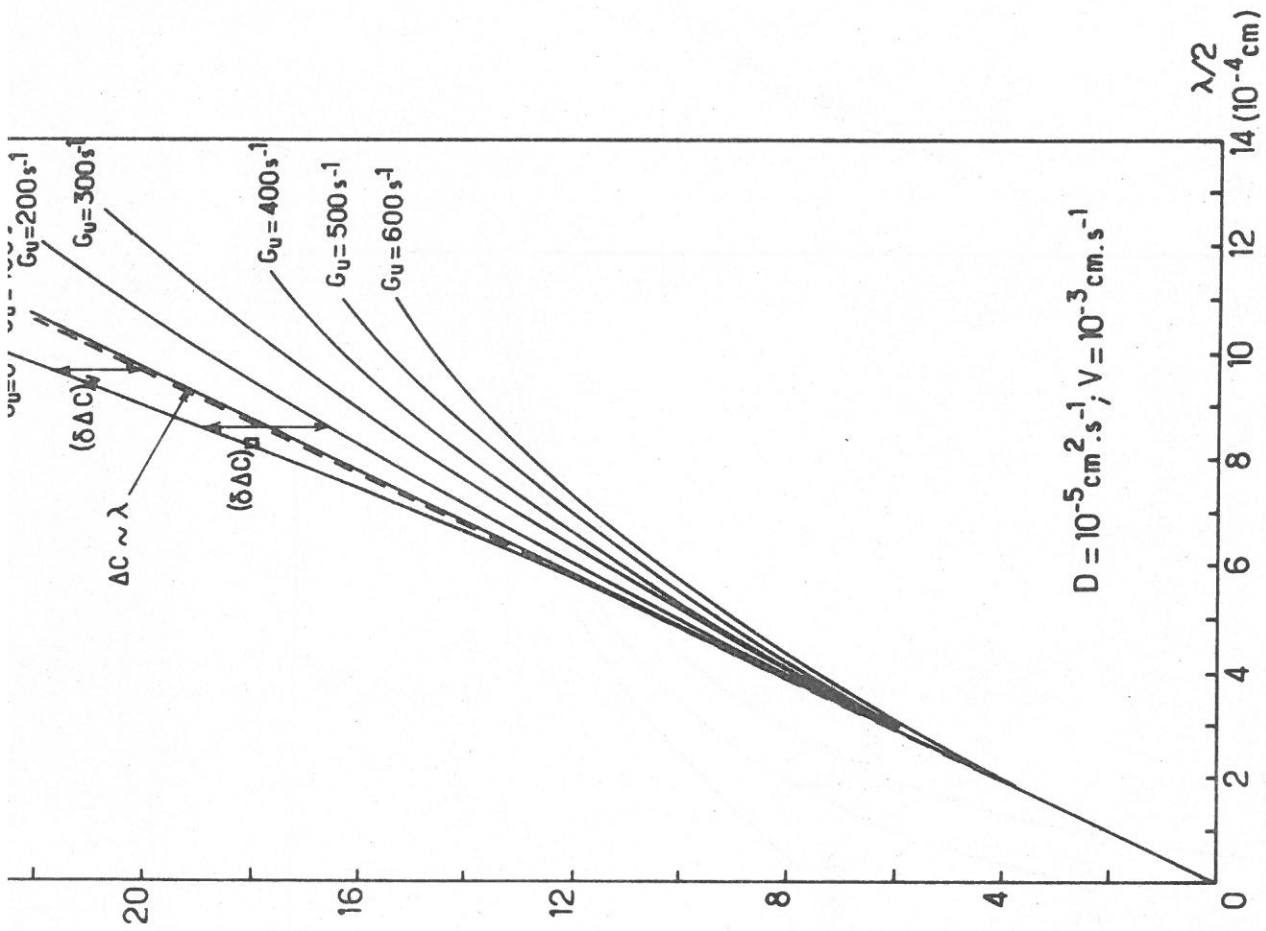


Fig. A 6 - 6. Variation de l'écart de concentration  $\Delta C$  (représentatif de la surfusion de diffusion  $\Delta T_D$ ) en fonction de la distance interlamellaire  $\lambda$  pour des écoulements, parallèles à l'interface de solidification, de gradient de vitesse suivant l'axe de croissance :  $G_U$ .

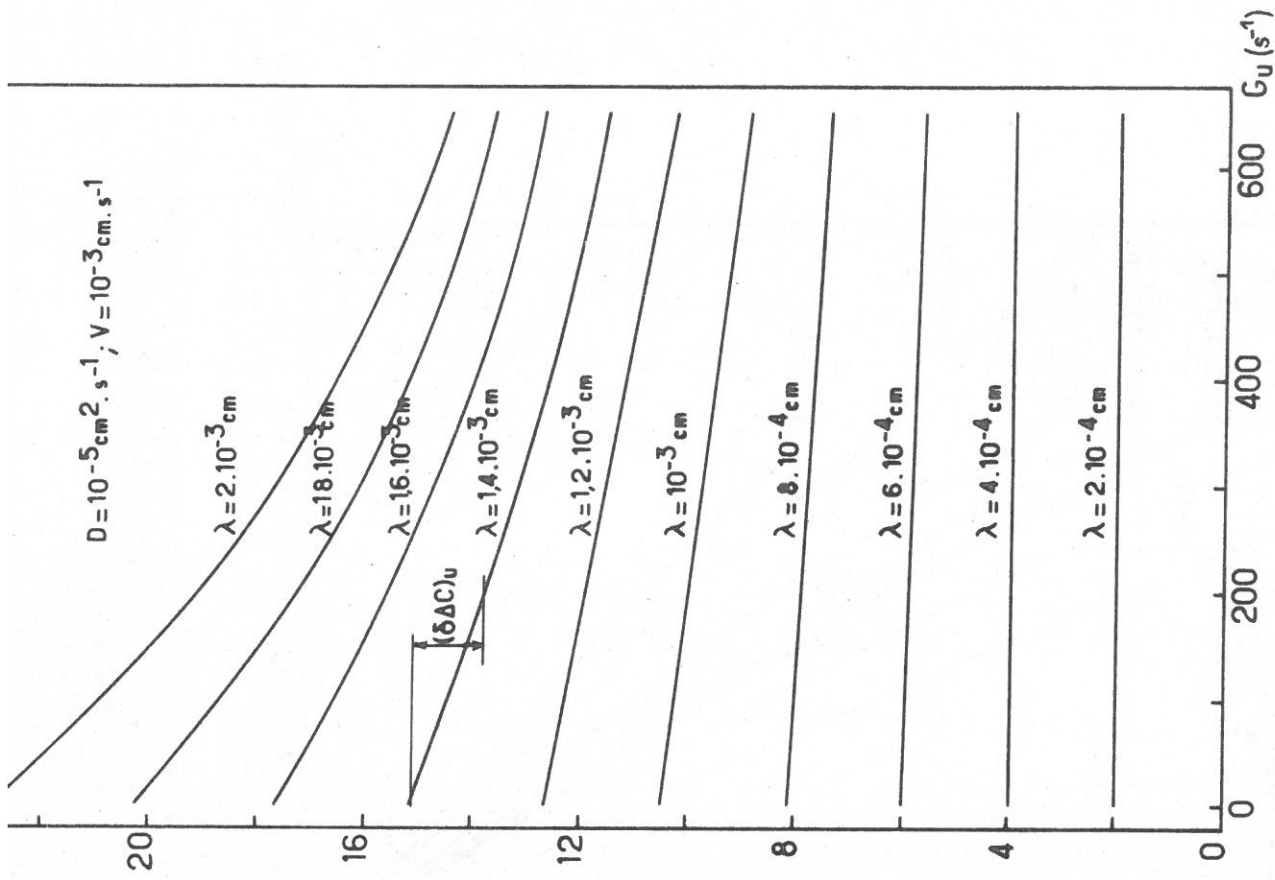


Fig. A 6 - 7. Variation de l'écart de concentration  $\Delta C$  (représentatif de la surfusion de diffusion  $\Delta T_D$ ) en fonction du gradient de vitesse  $G_U$  (suivant la direction de croissance) de l'écoulement parallèle à l'interface de solidification pour diverses valeurs de  $\lambda$ .

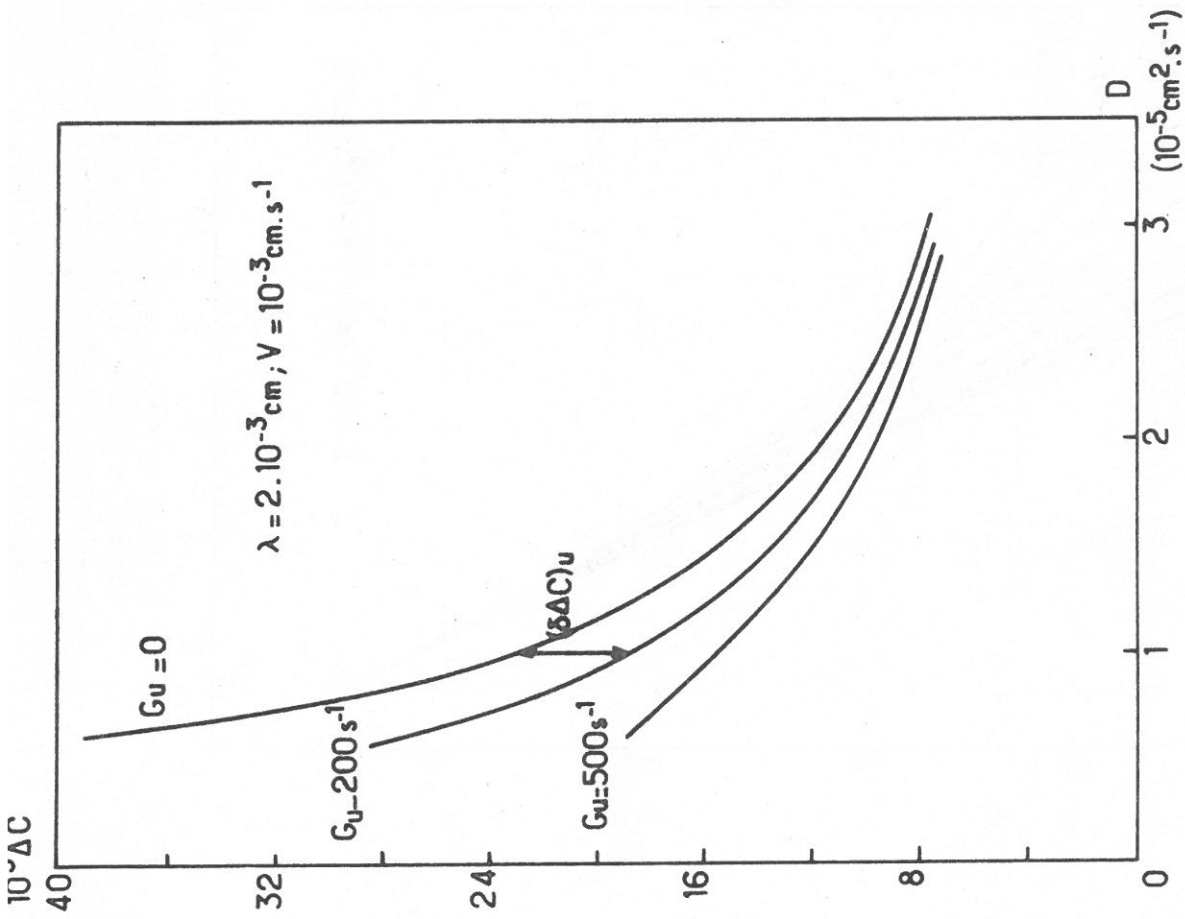


Fig. A 6 - 8. Variation de l'écart de concentration  $\Delta C$  (représentatif de la surfusion de diffusion  $\Delta T_D$ ) en fonction du coefficient de diffusion  $D$  pour des écoulements, parallèles à l'interface de solidification, de gradient de vitesse suivant l'axe de croissance :  $G_u$ .

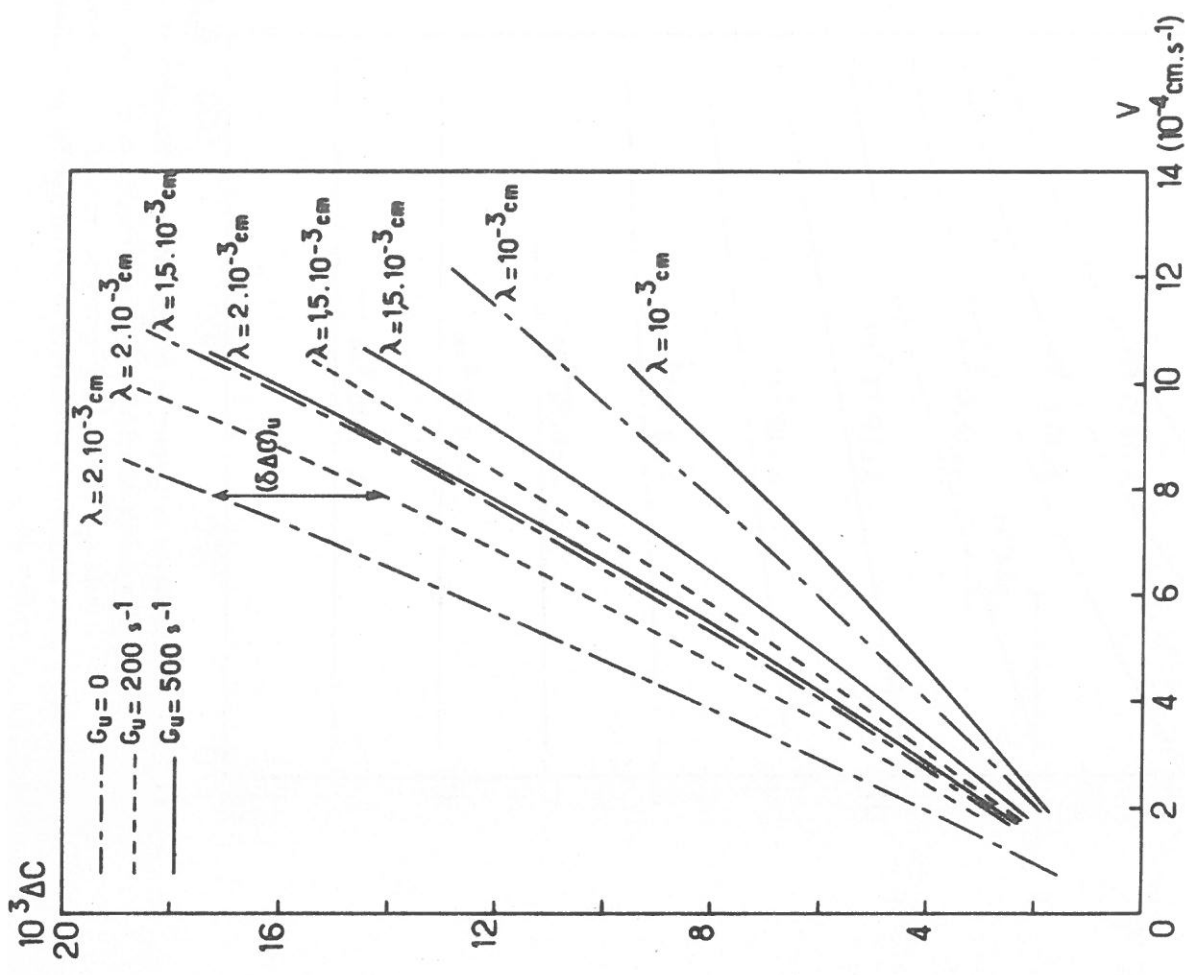


Fig. A 6 - 9. Variation de l'écart de concentration  $\Delta C$  (représentatif de la surfusion de diffusion  $\Delta T_D$ ) en fonction de la vitesse de croissance  $V$  pour diverses distances interlamellaires  $\lambda$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - PFANN W.G., Trans. AIME, 194 (1952) 747
- 2 - PFANN W.G., (1958) Zone Melting (Wiley, New York)
- 3 - KAPITZA P., Proc. Roy. Soc, 119 A (1928) 358
- 4 - ANDRADE E.N. daC and ROSCOE. R., Proc. Phys. Soc, 49 (1937) 152
- 5 - PFANN W.G. et OLSEN K.M., Phys. Rev, 89 (1953), 322
- 6 - KECK PH. et GOLAY M.J.E., Phys. Rev, 89 (1953) 1897
- 7 - Nouvelles Propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté,  
coll. int. du C.N.R.S. Paris Oct 1959
- 8 - Nouvelles Propriétés physiques mécaniques et chimiques du fer de très haute pureté, coll. int. du C.N.R.S. Paris Sept. 1966  
- LANGERON J.P., Thèse, Paris (1965), Masson et C<sup>ie</sup> édit.
- 9 - REVCOLEVSKI A., Rev. int. haute température et réfract. 7 (1970) 73
- 10 - GUERS K., Making single crystals by floating zone melting,  
Deutsches Patentamt Offenlegungsschrift 2, 028,008
- 11 - J. of National Institute for Research in inorganic Material  
(Sakura, Japan) Muki Zaiken Nyusu 40 (1976) 1
- 12 - KITAZAWA K., J. of cryst Growth 39 (1977) 211
- 13 - HEYWANG W., Z. Naturf. 11 a (1956) 238

- 14 - GREEN R.E., J. Appl. Phys 35 (1964) 1297
- 15 - KECK PH., Van HORNE W., Mac DONALD J. Solid et A. Rev. Sci. Inst. 25 (1954) 331, Addn. to Ger. Offen. 1,769,405 (1971)
- 16 - CARRUTHERS J.R. et GRASSO M., J.of cryst. Growth 13/14 (1972) 611
- 17 - KELLER W., Vorrichtung zum tiegelfreien Zonenschmelzen eines Kristallinen Stabes , insbesondere Halbleiterstabes, Deutsches Patentamt Offenlegungsschrift 1,809, 847 (1969)
- 18 - OLIVER B.F. Transaction of the metal. soc. of AIME, 227 (1963) 960
- 19 - CARRUTHERS J.R. et GRASSO M., J.Appl. Phys. 43 (1972) 436
- 20 - LEMKEY F.D., BAYLES B.J., SALKIND M.J., United Aircraft Research Lab. Technical Report NO.AMRA CR-64-05/4 (1965) AD 641004
- 21 - HAGGERTY J.S. ; LEE D.W., WENCKUS J.F., Air Force Materials Lab. Technical Report AFML-TR-68-228 (1968) AD 682999
- 22 - BUEHLERE , Trans. AIME, 212 (1958) 694
- 23 - COLE G.S. et WINEGARD W.C., J. inst. Metals 93 (1964-65) 153
- 24 - BRAUN J.H. et PELLIN R.A., J.Electrochem. Soc 108 (1961) 969
- 25 - KELLER W. J.of cryst. Growth 36 (1976) 215
- 26 - BURTON J.A., PRIM R.C. et SLICHTER W.P., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987
- 27 - BRICE J.C. et WIFFIN P.A.C., Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 581
- 28 - MOLLARD F.R. et FLEMINGS M.C., Trans of the Met. Soc of AIME 239 (1967) 1526
- 29 - TILLER W.A., Liquid Metals and Solidification ASM, Cleveland (1958) 276
- 30 - JACKSON K.A. et HUNT J.D. Trans. Met. Soc of AIME 236 (1966) 1129
- 31 - CLINE H.E., Trans Met Soc of AIME 245 (1969) 2205



- 32 - VORONKOV V.V., Sov. Phys. Solid State 7714 (1965)
- 33 - REICH R. et MONTARIOL F., Brevet Français n° PV 841.136
- 34 - HURLE D.T.J., JAKEMAN E. PIKE E.R., J.of Cryst. Growth 3/4 (1968) 633
- 35 - CARRUTHERS J.R., Crystal Growth from the Melt ; Treatise on Solid State chemistry  
Edited by N. Bruce Hamey (1975)
- 36 - BRICE J.C., J.of cryst. Growth 2 (1968) 395
- 37 - CARRUTHERS J.R., J.of cryst. Growth 32 (1976) 13
- 38 - BURGER E.D., BLAIR L.M. et QUINN J.A., Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1545
- 39 - HURLE D.T.J., JAKEMAN E., J.of cryst. Growth, 5 (1969) 227
- 40 - CHANG C.E., et WILCOX W.R., Int. J.Heat Mass Transfer 19 (1976) 355
- 41 - OLIVER B.F., Transact.of Metal. Soc. of AIME, 230 (1964) 1352
- 42 - FORTIER A., Mécanique des fluides et transfert de chaleur et de masse (1975) Masson et C<sup>ie</sup> édit.
- 43 - JACKSON K.A. UHLMANN D. et HUNT J., J. of Cryst. Growth 1, (1967) 1
- 44 - TILLER W.A., J.of Cryst. Growth 2 (1968) 69
- 45 - MULLINS W.W. et SEKERKA R.F., J.Appl. Phys. 35 (1964) 444
- 46 - HURLE D.T.J., J.of Cryst. Growth 5 (1969) 162
- 47 - CORIELL S.R., HURLE D.T.J., SEKERKA R.F., J.of Cryst. Growth 32 (1976) 1
- 48 - DELVES R.T., J.of Cryst. Growth 3/4 (1968) 562 et 8 (1971) 13
- 49 - COCHRAN W.G., Proc. Cam. Phil Soc 29 (1934) 365
- 50 - BATCHELOR G.K., Quart. J. Mech. Appl. Math.4 (1951) 29
- 51 - DE SILVA A.R.T. et CHADWICK G.A. Met. Sci. J.,3 (1969) 168

- 52 - CHANG G.E. et WILLOX W.R., J.of Cryst. Growth 28 (1975) 8-12
- 53 - CHAUDRON G., Monographie sur les métaux de haute pureté tome 1 chap. 11 p 243
- 54 - MONTARIOL F., Nouvelles Propriétés Physique et Chimique des métaux de très haute pureté coll. int. du C.N.R.S. Paris Oct 1959
- 55 - GERBER H.A., HERZER H., HUBER A., OFENMALHER V., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2529329 (1975)
- 56 - CURRIN C.G., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift, 1619954 (1967)
- 57 - Automatic control for crystal growing apparatus ; British Patent Specification 1209580 (1969)
- 58 - ANDRYCHUK D., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2143553 (1971)
- 59 - DIGGES T.G., HOPKINS R.H., SEIDENSTICKER R.G., J.of Crystal Growth 29 (1975) 326
- 60 - DOHMEN H.G., KOKOMOH SIMS H.A., US. Patent 3291 650 (1966)
- 61 - GROSS U., KERSTEN R., J.of Crystal Growth 15 (1972) 85
- 62 - GARTNER K.J., RITTINGHAUS K.F., SEEGER A., UELHOFF W., J.of Crystal Growth 13/14 (1972) 619
- 63 - STUT H., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2 247 651 (1972)
- 64 - O'KANE D.F., KWAP T.W., GULITZ L., BEDNOWITZ A.L., J.of Crystal Growth 13/14 (1972) 624
- 65 - STUT H., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2 113 720 (1971)
- 66 - Improvements in and relating to methods of Crystal Pulling ; British Patent, Specification 1154240 (1966)

- 67 - VOJDANI S., DABIRI A.E., ASHOORI H., J.of Crystal Growth 24/25 (1974) 374
- 68 - KELLER W., US Patent 2 992 311 (1961)
- 69 - KELLER W., US Patent 3 046 379 (1962)
- 70 - KELLER W., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2220519 (1972)
- 71 - KELLER W., US Patent 3 880 559 (1975)
- 72 - LEVINSON J., US Patent 2908004 (1959)
- 73 - RUMMEL T., US Patent 3259467 (1966)
- 74 - SUZUKI T.A., HOSHI K., TAMATE Y., Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2208758 (1972)
- 75 - BARDSLEY W., GREEN G.W., HOLLIDAY C.H., HURLE D.T.J., J.of Crystal Growth 19 (1972) 277
- 76 - ZINNES A.E., NEVIS B.E., BRANDLE C.D., J.of Crystal Growth 19 (1973) 187
- 77 - REINERT R.C., YATSKO M.A., J.of Crystal Growth 21 (1974) 283
- 78 - BARDSLEY W., COCKAYNE B., GREEN G.W., HURLE D.T.J., JOYCE G.C., ROSLINGTON J.M., TUFFTON P.J., WEBBER H.C., HEALEY M., J.of Crystal Growth 24/24 (1974) 369
- 79 - VALENTINO A.J., BRANDLE C.D., J.of Crystal Growth 26 (1974) 1
- 80 - QUENISSET J.M., NASLAIN R., HAGENMÜLLER P., Brevet Français ANVAR n° 7428-762 (1974)
- 81 - QUENISSET J.M., NASLAIN R., HAGENMÜLLER P., Brevet Français ANVAR n° 75.25.567 (1975) extension US (1977)
- 82 - QUENISSET J.M., NASLAIN R., J.of Crystal Growth 30 (1975) 169
- 83 - QUENISSET J.M., LESTIENNE B., LAUNAY J.C., NASLAIN R., J.of Physics (E) (sous presse)

- 84 - BARTHEL J., EICHLER K., Kristall und Technik 2 (1967) 205
- 85 - BOUCHER C., Application de la fusion par B.E à la purification des métaux des colonnes IV et V. Thèse (Univ. Paris VI) 27 Janv. 71
- 86 - LEVEQUE J.P., Thèse de 3ème cycle (ORSAY) 14 Juin 74
- 87 - JOURDAN C., ROME-TALBOT D., GASTADI J., Phil Mag. 26 (1972) 1053
- 88 - Compte Rendu d'activité (1973 et 1974) RCP n° 244 du C.N.R.S. : Prop. Méca. du titane et alliages.
- 89 - BURGERS W.G., Physica 1 (1934) 561
- 90 - NEWKIRK J.B., GEISLER. A.H., Acta. Met. 1 (1953) 370
- 91 - CASS T.R., QUINN R.W., SPENCER W.R., J.of Cryst. Growth 2 (1968) 413
- 92 - DARKEN L.S., GURRY R.W., J.of the American chemical Society 68 (1946) 798
- 93 - BRABERS V.A.M., J.of Cryst. Growth 8 (1971) 26
- 94 - SMILTENS J., The J.of chemical physics Vol 20 n° 6 (1952) 990
- 95 - HANSEN M., Constitution of binary alloys "2<sup>nd</sup> Mc. Graw Hill, New York (1958)
- 96 - VERWEY E.J.W., HAAYMAN P.W., Physica 8 (1941) 979
- 97 - VERWEY E.J.W., HAAYMAN P.W., ROMEIJN F.C., J.Chem. Phys. 15 (1947) 181
- 98 - CHIKAZUMI S., AIP Conf. Proc. 29 (1975) 382
- 99 - KUIPERS A.J.M., BRABERS V.A.M., Physical Review B 14 (1976) 1401
- 100 - RIGO M.O., KLEINCLAUSS J., POINTON A.J., Solid State Communications, 28 (1978) 1013
- 101 - KUIPERS A.J.M., BARBERS V.A.M., Physical Review B 20 (1979) 594



- 102 - BIBRING H. et SEIBEL G., C.R. acad. Sc. Paris, t 268  
(13 Janv 1969)
- 103 - BIBRING H., SEIBEL G. et RABINOVITCH M., C.R. acad. Sc. Paris,  
t 271 (21 Déc. 1970)
- 104 - BIBRING H., KHAN T., RABINOVITCH M. et STOHR J.F., Communication  
présentée au 3ème symposium international sur les supers alliages.  
Seven Springs, Pa, U.S.A., 12-15 Sept. 1976
- 105 - VAN SUCHTELEN J., Philips Res. Reports 27 (1972) 28
- 106 - WEISS H. et WILHELM M., Zeitschrift fur Physik 176 (1963) 399
- 107 - ALBERS W., Proc. Conf. In Situ Comp. Lakeville 1972, NMAB-308-III,  
(1973), 1
- 108 - CHAPMAN A.T., CLARK G.W. et HENDRIX D.F., J.Amer. Ceram. Soc  
53 (1) (1970) 60
- 109 - VAN DEN BOOMGAARD J., TERREL D.R., BORN R.A.J., GILLER H.F.J.I.,  
J.of materials Science 9 (1974) 1705
- 110 - HELLAWELL A., AGARD conference proceedings n° 156 (1974), Specialist  
Meeting on Directionally solidified In Situ Composites
- 111 - BRIGGS J. et HART P.E., J.of American Ceramic Society - Vol 59  
n° 11-12 (1976) 530
- 112 - GIGLIOTTI M.F.X. et HENRY M.F., Proc. Conf. in situ Composites II  
Lake George, U.S.A., (1975) 253
- 113 - WILCOX W.R., J of Applied Physics, Vol 35 n° 3 (1964) 636
- 114 - VERHOEVEN J.D. et HOMER R.H., Metal. Trans. of AIME, 1 (1970) 3437
- 115 - DELVES R.T., J.of Crystal Growth 8 (1971) 13
- 116 - COCHRAN W.G., Proc. Camb. Phil. Soc. 30 (1934), 365

- 117 - BATCHELOR G.K., Quart. Journ. Mech. and Applied Math. Vol IV  
Pt 1 (1951)
- 118 - VANDENBULKE L et VUILLARD G., J.of Crystal Growth 12, (1972)  
137 et 145
- 119 - TAKAGI K., IKEDA T., FUKAZAWA T. et ISHII. M.  
J.of Cryst. Growth 38 (1977) 206
- 120 - CROSSMAN F.W. et YUE A.S., Metal. Trans. of AIME, 2 (1971) 1545
- 121 - HURLE D.T.J., J.of Cryst. Growth 5 (1969) 162
- 122 - CORIELL S.R., HURLE D.T.J. et SEKERKA R.F.,  
J.of Cryst. Growth 32 (1976) 1
- 123 - DE SILVA A.R.T. et CHADWICK G.A., Metal Science Journal,  
3, (1969) 168
- 124 - PRUD'HOMME M., PIERRAGI B. et DABOSI F., CR.Acad. Sc. Paris  
(1971) t 272
- 125 - PRUD'HOMME M., LAVELLE B., PIERRAGI B. et DABOSI F.,  
J.of Cryst. Growth 18 (1973) 273
- 126 - QUENISSET J.M., GIROL J., NASLAIN R., Proceeding of the conference  
on "in situ" Composites III (1978) 78 - 85
- 127 - ZENER C., Trans. AIME 167 (1946) 550
- 128 - BRANDT W.H., J.Appl. Phys. 16 (1945) 139
- 129 - HILLERT M., J ernkontorets Ann. 144 (1960) 520
- 130 - TILLER W.A., Liquid Metals and Solidification, ASM Cleveland  
(1958) 276
- 131 - JACKSON K.A. et HUNT J.D., Trans. of Metal Soc.of AIME 236  
(1966) 1129
- 132 - CLINE H.E., Général Electric Report n° 67-C-310, (1967)

- 133 - LESOULT G., Mém. Scient. Rev. Met. 66 (1969) 619
- 134 - STRASSLER S., SCHNEIDER W.R., Phys. Cond. Mater. (1974) 153
- 135 - LESOULT G., J. of Cryst. Growth 13/14 (1972) 733
- 136 - HUNT J.D., HURLE D.T.J., JACKSON K.A., JAKEMAN E., Met. Trans. 1 (1970) 318
- 137 - DHALENNE G., REVCOLEVSKI A. et COLLONGUES R., Mat. Res. Bull. 7 (1972) 1385





Vu et approuvé

Talence, Le

Le Président de

l'Université de Bordeaux I.

