



**HAL**  
open science

# Hétérogénéités de fabrication des aluminures de titane : caractérisation et maîtrise de leurs formations en coulée centrifuge

Nicole Reilly

► **To cite this version:**

Nicole Reilly. Hétérogénéités de fabrication des aluminures de titane : caractérisation et maîtrise de leurs formations en coulée centrifuge. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0264 . tel-01535830

**HAL Id: tel-01535830**

**<https://theses.hal.science/tel-01535830>**

Submitted on 9 Jun 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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Institut Jean Lamour  
Département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Présentée par

**Nicole REILLY**

Pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

**Hétérogénéités de fabrication des  
aluminiums de titane :  
caractérisation et maîtrise de leurs  
formations en coulée centrifuge.**

Soutenue publiquement le 1<sup>er</sup> Décembre 2016

Président :

Rapporteurs : J. LAPIN Docteur d'État, Académie Slovaque des Sciences  
V. FAVIER Professeur, ENSAM Paris.

Examineurs : A. HAZOTTE Professeur, Université de Lorraine  
U. HECHT Docteur, ACCESS – Aachen  
J. ZOLLINGER Maître de Conférences, Université de Lorraine, Co  
Directeur de Thèse

Invité : D. DALOZ Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse  
G. MARTIN Docteur, Encadrant Industriel - SAFRAN

# Remerciements

Lors de mes quatre années à Nancy, j'ai eu la chance de croiser ou de travailler avec de nombreuses personnes que j'aimerais remercier pour l'impact qu'ils ont eu sur ma thèse et sur ma vie.

Le travail de cette thèse a été réalisé à l'Institut Jean Lamour, au site de Saurupt à Nancy. Je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Pr. Dominique Daloz et Dr. Julien Zollinger, pour toute leur aide, pour leur bonne humeur et leur calme, notamment en déplacement, et pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de la thèse.

Je souhaite remercier Pr. Alain Hazotte pour avoir accepté d'être président du jury. Je remercie également les rapporteurs, Pr. Véronique Favier et Dr. Juraj Lapin, pour leurs questions et commentaires intéressants sur le travail de thèse. Je tiens également à dire un grand merci aux membres du jury associés au projet GRADECET, Juraj pour son intérêt pour mon travail à la conférence TMS 2014 et lors des réunions GRADECET (et pour l'accueil au château à Smolenice !) et Dr. Ulrike Hecht, dont le soutien scientifique et moral a été précieux lors des collaborations avec Access et qui a énormément travaillé pour assurer le bon déroulement du projet.

Le sujet a été financé par le dispositif CIFRE par *Safran Aircraft Engines*, anciennement Snecma. Je tiens à remercier Mme Céline Marcillaud pour m'avoir recruté et suivi pendant la thèse, Dr. Guillaume Martin pour avoir gentiment pris le relais de l'encadrement industriel et partagé ses savoirs, Dr. Nicolas Leriche d'abord pour son amitié en thèse à l'IJL puis pour son travail de modélisation détaillé chez Safran, Dr. Marie Mineur et enfin, toute l'équipe YQ à Safran Aircraft Engines Gennevilliers pour leur accueil lors de mes visites en entreprise.

Dans mon Institut d'accueil, je voudrais remercier Pr. Sabine Denis, directrice du département SI2M, pour son dévouement au laboratoire et à la science. Dans mon équipe d'attachement, je remercie d'abord Pr. Hervé Combeau, le chef sympa et sérieux, Dr. Miha Založnik, camarade de GRADECET, M. Bernard Rouat, qui m'a beaucoup aidé avec les expériences à l'IJL, Mme Géraldine Georges, notre gestionnaire patiente et efficace, ainsi que l'ensemble de thésards et post-doctorants de l'équipe que j'ai connus, passés (Marie, Laurent, Nicolas, Youssef, Léa, Amina et Djaafar) et présents (Thomas, Antonio, Marvin, Jacob, Suresh, Martín, Katarina et Soufiane). Bon courage à ceux qui attendent toujours leurs soutènements et, surtout, à ceux devant braver le déménagement ! En dehors de l'équipe, merci à Erwan, Jonathan, Julien J., Marie-Cécile, Elodie et Christine qui ont tous aidé avec mes analyses et expériences ainsi qu'à Anne-Marie, Martine, Catherine, Thomas S., Jacques, Fabrice, Francis, Patricio, Bernard D., Dédé, Fred, Robert, Sylviane et Véronique qui m'ont aidé aussi pendant mon séjour au laboratoire. Un petit coucou aux colocs de bureau, Bénédicte, Johanna, Alexey, Akshay et Katarina, aux habitués de l'ancienne ou de l'actuelle salle à manger du labo, dont Valérie, Sophie, Anne-Marie, Isabelle, Benoît, Mathieu M., Alexandre, Sarah et Hélène, aux visiteurs canadiens Kim, Cecilia, André, Colin, Mark et Akhash, et aux anciens des soirées, soit Gaël, Vincent, Jessica, Mathilde, Mathieu S., Simon, Bobby, Garry, Dimitri, Jean-Sébastien et Nathaniel (sans oublier Tuk-tuk !). Merci aux amis rencontrés au labo !

Encore une fois dans le cadre du projet GRADECET, je tiens à exprimer ma reconnaissance aux autres partenaires : à Dublin, Shaun, Robin et Sara ; à Bratislava, Alena ; à Budapest, Tamás et László ; chez ESA, Olivier, Neil et Jack. Merci à l'équipe d'Airbus pour le développement du four et pour les



expériences à Noordwijk. Un clin d'œil spécial à l'équipe d'Access, soit Alexandre, Guillaume, Victor, Michael, Laszlo, Rüdiger, Maria, Elke, Christoph... Bonne continuation aux anciens du projet, Eshwar, Gyula et Daniela. Je suis contente d'avoir pu participer à ce projet et de la belle expérience de collaboration européenne qu'il m'a apportée.

Je suis reconnaissante des opportunités sans précédent qui se sont présentées à moi pendant ma thèse, opportunités de m'enrichir intellectuellement en voyageant et en rencontrant de nouvelles personnes et des anciennes, en conférence au TMS (merci à Franck Tancret de s'être rappelé de moi depuis mon semestre à Nantes et d'avoir assisté à ma présentation) et à Euromat, au cours de solidification Calcom aux Diablerets, aux Doctoriales au Ventron, et à diverses réunions du GDR Solidification des Alliages Métalliques. Merci à ces personnes rencontrées sur la route en thèse !

En dehors de la vie professionnelle, merci aux sportifs et artistes Pierre-Yves, Laura, Anne, Marie, Catherine, Cathy, Sylvie et Juliette, aux amateurs de jeux de société en anglais, aux CouchSurfers, et à mon médecin traitant sympa qui m'a aidé à traverser des périodes difficiles. Merci aux très gentils cousins européens que j'ai pu visiter pour la première fois pendant ma thèse, à Gingsheim, à Paris et à Varsovie. Je suis contente d'avoir eu la chance de revoir Hayley et Stacy en France et de l'amitié des divers gens de l'Ouest que j'ai pu voir à Nantes et ailleurs et des amis « Gros » de la fin de thèse. Enfin je suis très reconnaissante à toute ma grande « belle-famille » et surtout Cathy, Jean, Jérôme, Denis, Margot, Mariette, Gump, Zuko et la petite Chita. Back in the USA, many thanks to my ever-strong and faithful grandma, my parents who always believe in me, my only brother Brian, my godparents, Jim and Mary, their families, and the rest of mine. Un dernier énorme merci à Florent, toujours là pour moi malgré tous les kilomètres parcourus en thèse, toujours cool cool.

# Table des matières

<b>Table des figures</b> .....	<b>ix</b>
<b>Table des tableaux</b> .....	<b>xv</b>
<b>Chapitre 1 : Introduction</b> .....	<b>1</b>
1.1 Contexte .....	1
1.1.1 Les moteurs d'avion .....	1
1.1.2 Le projet européen GRADECET .....	4
1.2 Production des aubes en TiAl .....	5
1.2.1 Usinage .....	5
1.2.2 Traitements thermiques .....	6
1.2.3 Défauts associés à la production .....	6
1.3 Objet de l'étude .....	10
<b>Chapitre 2 : Revue bibliographique</b> .....	<b>12</b>
2.1 Les alliages Ti-Al .....	12
2.1.1 Considérations vis-à-vis la contamination .....	13
2.1.2 Présentation du système Ti-Al .....	14
2.1.3 Historique des alliages et applications .....	17
2.1.4 L'alliage General Electric .....	20
2.1.5 Solidification des alliages TiAl .....	21
2.2 Structures de solidification .....	23
2.2.1 Origine de la transition colonnaire-équiaxe .....	23
2.2.2 Origine des grains équiaxes .....	24
2.2.3 Observations générales .....	27
2.2.4 Modèles .....	27
2.3 La solidification péritectique .....	32
2.3.1 Réaction et transformation péritectique .....	32
2.3.2 Germination et croissance de la phase péritectique .....	33
2.3.3 Effet du péritectique sur la TCE .....	33
2.4 Centrifugation .....	36
2.4.1 Coulée centrifuge .....	36
2.4.2 Notions de transport et d'écoulement de fluides .....	37
2.4.3 Expériences de solidification sous centrifugation .....	38
2.5 Synthèse .....	39

<b>Chapitre 3 : Matériaux et techniques .....</b>	<b>41</b>
3.1 Matériaux et systèmes d'étude.....	41
3.1.1 Coulées en creuset froid.....	41
3.1.2 Solidification dirigée sous centrifugation.....	43
3.1.3 Coulées centrifuges semi-industrielles.....	43
3.2 Moyens d'élaboration .....	44
3.2.1 Fusions et coulées en creuset froid.....	44
3.2.2 Expériences de solidification dirigée.....	46
3.2.3 Coulées centrifuge semi-industrielles .....	49
3.3 Techniques et méthodes de caractérisation.....	52
3.3.1 Préparation des échantillons.....	52
3.3.2 Microscopie optique.....	54
3.3.3 Microscopie électronique.....	55
3.3.4 Tomographie X .....	58
3.3.5 Mesures thermiques .....	58
3.4 Modélisation.....	59
3.4.1 Calculs thermodynamiques .....	59
3.4.2 Modélisation par éléments finis des expériences en creuset froid .....	61
3.4.3 Modélisation des essais de solidification dirigée .....	62
3.4.4 ProCAST Safran : modélisation de la coulée centrifuge semi-industrielle .....	64
<b>Chapitre 4 : Coulées en creuset froid.....</b>	<b>66</b>
4.1 Objectifs.....	66
4.2 Mesures thermiques .....	67
4.3 Macrostructures .....	68
4.4 Microstructures brutes de coulée .....	69
4.5 Vérifications de composition chimique.....	73
4.6 TCE et tailles de grains équiaxes.....	74
4.6.1 Position de la TCE .....	74
4.6.2 Taille de grains.....	75
4.6.3 Fragmentation .....	77
4.7 Modélisation.....	80
4.7.1 Modèle de Hunt.....	80
4.7.2 TCE et procédé.....	81
4.8 Discussion .....	83
4.9 Synthèse .....	88

<b>Chapitre 5 : Solidification dirigée .....</b>	<b>90</b>
5.1 Objectifs.....	90
5.2 Tomographie .....	90
5.3 Détermination du front de fusion .....	91
5.4 Macrostructures .....	94
5.5 Microstructures .....	95
5.6 TCE et tailles de grains équiaxes.....	101
5.7 Microségrégation .....	105
5.8 Modélisation.....	106
5.8.1 Résultats du modèle .....	106
5.8.2 Comparaison de la simulation aux données issues des essais .....	108
5.8.3 Influence de la centrifugation sur l'établissement de la microstructure et la TCE	109
5.9 Synthèse .....	111
<b>Chapitre 6 : Coulées centrifuge semi-industrielles .....</b>	<b>114</b>
6.1 Objectifs.....	114
6.2 Essais réalisés et données expérimentales .....	114
6.3 Thermique .....	115
6.3.1 Thermocouples au contact du liquide .....	116
6.3.2 Thermocouples situés dans le moule .....	117
6.4 Macrostructures .....	118
6.5 Microstructures brutes de coulée .....	121
6.6 Mesures .....	131
6.7 Modélisation.....	134
6.7.1 Profils de vitesse relative jusqu'au remplissage.....	134
6.7.2 Profils de température jusqu'au remplissage .....	135
6.7.3 Thermique après le remplissage .....	136
6.8 Synthèse et Discussion .....	138
<b>Chapitre 7 : Conclusion générale.....</b>	<b>140</b>
<b>Références.....</b>	<b>143</b>
<b>Annexe A : Considérations vis-à-vis la contamination .....</b>	<b>a</b>
A.1 Creusets métalliques .....	a
A.2 Creusets réfractaires .....	a
A.2.1 Borures et nitrures .....	b
A.2.2 Carbures, sulfures et oxyfluorures .....	b

A.2.3	Oxydes .....	b
A.3	Synthèse .....	f
<b>Annexe B :</b>	<b>Études de la configuration et de caractérisation microstructurale .....</b>	<b>g</b>
B.1	Études de la configuration.....	g
B.2	Electron Backscatter Diffraction.....	h
B.2.1	Préparation pour electron backscatter diffraction .....	i
B.2.2	Electron backscatter diffraction .....	j
B.3	Synthèse .....	k
B.3.1	Études de configuration de la sole froide.....	k
B.3.2	EBSD.....	k
<b>Annexe C :</b>	<b>Études du système Ti-Al-Cr en creuset froid .....</b>	<b>m</b>
C.1	Le système Ti-Al-Cr .....	m
C.2	Matériaux d'étude.....	m
C.3	Protocole expérimental.....	n
C.4	Résultats Ti-Al-Cr .....	o
C.4.1	Études de la configuration de la sole froide.....	o
C.4.2	Macrostructures .....	o
C.4.3	Données thermiques .....	p
C.4.4	Comparaisons avec Ti-Al-O.....	q
<b>Annexe D :</b>	<b>Mesures en coulée centrifuge semi-industrielle.....</b>	<b>r</b>
D.1	Largeurs .....	r
D.2	Hauteurs .....	r
D.3	Cône de base .....	s
D.4	Zone équiaxe .....	t
D.5	Zone colonnaire.....	u
D.6	Ailes de mouette .....	w
D.7	Synthèse .....	z
<b>Annexe E :</b>	<b>Coulées gravitaires.....</b>	<b>bb</b>
E.1	Objectifs.....	bb
E.2	Fusions et coulées en lingotins.....	bb
E.3	Macrostructures .....	ee
E.4	Microstructures brutes de coulée .....	ff
E.4.1	Essais préliminaires .....	gg
E.4.2	Essai 3 .....	gg
E.4.3	Essai 4 .....	hh

E.4.4	Essai 5 .....	ii
E.4.5	Essai 6 .....	jj
E.5	Synthèse .....	kk

# Table des figures

Figure 1-1. Schéma d'un turboréacteur CFM56-5C de CFM International.....	2
Figure 1-2. Diagramme d'un moteur LEAP (modifié de [4]) avec l'emplacement des aubes en TiAl. .....	4
Figure 1-3. Structure en « ailes de mouette » caractéristique de certains lingots centrifugés [8]. .....	10
Figure 2-1. Résistance spécifique de TiAl en fonction de la température, comparée à celle des alliages légers et haute-température [28]. .....	12
Figure 2-2. Historique de diagrammes de phase binaires Al-Ti, avec la gamme de compositions d'intérêt entourée en rouge.....	15
Figure 2-3. Diagramme de phases Ti-Al [50] avec la gamme de compositions d'intérêt soulignée et structure cristalline des principales phases présentes à température ambiante.....	16
Figure 2-4. Microstructures typiques de l'alliage GE (d'après [8]). .....	20
Figure 2-5. Coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-Al-2Cr-2Nb (de [74]) avec des images (a) du lingot Ti-47Al-2Cr-2Nb et (b) du lingot Ti-48Al-2Cr-2Nb extraites de [24]. .....	22
Figure 2-6. Schéma de la transition colonnaire-équiaxe sur une coupe transversale d'un lingot. .....	23
Figure 2-7. Schéma de la croissance des grains équiaxes et de l'avancement du front colonnaire. .....	24
Figure 2-8. (a) Chemins menant à la fragmentation : $\Delta T$ ou $\Delta C$ [93] ; (b) Refusion d'un bras peu développé (1) et refusion menant à la fragmentation d'un bras mature (2) [93] ; (c) Critère de fragmentation d'un bras mature.....	26
Figure 2-9. Schéma du modèle de Hunt.....	28
Figure 2-10. Schémas de la croissance équiaxe d'un alliage binaire Al-3 %mas Cu avec une surfusion de nucléation $\Delta T_N = 0,75$ K et un nombre de germes $N = 1000$ cm <sup>-3</sup> en fonction de $G$ (K/cm) et $v$ (cm/s) en faisant varier en a), la surfusion de nucléation, en b), la composition chimique et en c), la densité de germes [106]. .....	30
Figure 2-11 (a) Diagramme de phases péritectique typique, avec les compositions à l'équilibre et en surfusion pendant la transformation péritectique ; (b) Formation d'une microstructure péritectique pendant la solidification sous gradient thermique vertical ; (c) Zoom sur la réaction (en haut) et la transformation (en bas) péritectiques [114]. .....	32
Figure 2-12. Évolution d'une jonction triple: phase péritectique en noir, liquide en gris, phase primaire en blanc [140]. .....	35
Figure 3-1. Coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-XAl-2Cr-2Nb avec les compositions élaborées et la zone de composition GE indiquées [74]. .....	42
Figure 3-2. Quatre zones proches de la surface du lingot PAM Ti-47,5Al-2Cr-2Nb (images MEB). .....	44
Figure 3-3. Schéma du four à induction avec creuset froid. ....	45
Figure 3-4. Observation au microscope optique de trois lingots issus d'essais de coulée de l'alliage Ti-47,5Al-2Cr-2Nb en creuset froid. ....	46
Figure 3-5. (a) Large Diameter Centrifuge, avec (b) une vue des équipements expérimentaux installés dans deux gondoles lors d'un essai et (c) une vue de la centrifugeuse en marche, en cours de décélération. ....	46

Figure 3-6. Photo (a) et dessin technique (b) du module expérimental avec le four TEM03-5M. .....	47
Figure 3-7. (a) Schéma de l'intérieur du four pour les expériences en LDC. (b) Schéma du sens de rotation de la centrifugeuse et de l'angle lors de la centrifugation par rapport au four et à l'axe de rotation.....	47
Figure 3-8. (a) Profil thermique et (b) courbe G(t) pour les essais en four Airbus. ....	48
Figure 3-9. Schéma de la partie de l'échantillon étudiée par tomographie et le plan de découpe par rapport à la gravité et le sens de rotation pour un échantillon centrifugé. ....	49
Figure 3-10. Configuration des coulées centrifuge chez Access. ....	50
Figure 3-11. Dimensions des barreaux à couler chez Access.....	50
Figure 3-12. Placement de thermocouples sur dessin CAO d'Access. ....	51
Figure 3-13. Schéma de découpe longitudinale des barreaux de coulée centrifuge.....	52
Figure 3-14. Échantillons « quarts de barreau » issus des coulées semi-industrielles, découpés et polis, avec des flèches pour indiquer les échantillons destinés à l'analyse chimique. ....	54
Figure 3-15. Schéma de la détermination de la position de la TCE sur le lingot d'alliage 46Al. .	54
Figure 3-16. Premiers grains équiaxes et zone équiaxe bien établie dans l'alliage 46Al.....	55
Figure 3-17. Technique de mesure de taille de grains primaires équiaxes.....	56
Figure 3-18. Schéma du calcul de la surchauffe pour un lingot de Ti-47,5Al-2Cr-2Nb (GE). ....	58
Figure 3-19. Configuration expérimentale en fin d'essai lors de la seconde coulée. ....	59
Figure 3-20. Chemin de solidification selon le modèle de Scheil pour l'alliage GE de base (47,5 %mol aluminium) : (a) calculé avec la base de données TTTiAl et (b) calculé avec la base de données d'Access.....	60
Figure 3-21. (a) Chemin de solidification selon le modèle de Scheil pour chaque composition avec la base de données TTTiAl, indiquant le point péritectique $\beta+L/\alpha$ pour chaque alliage (aucun péritectique $\beta$ pour l'alliage se solidifiant uniquement par $\alpha$ ). (b) Chemin de solidification Scheil pour chaque composition avec la base de données Access, indiquant le point péritectique $\beta+L/\alpha$ pour chaque alliage.....	60
Figure 3-22. Extrait de la coupe isoplèthe Ti-Al-2Cr-2Nb centrée sur la sur la transition péritectique $\beta + L \rightarrow \alpha$ .....	61
Figure 3-23. Profil de température type d'un essai avec la réponse du thermocouple échantillon. .....	62
Figure 3-24. Schéma de la croissance lors des étapes clés du protocole expérimental. ....	63
Figure 3-25. Géométrie des moules et du répartiteur et placement des thermocouples lors de la simulation.....	64
Figure 4-1. Macrostructures des lingots étudiés. ....	68
Figure 4-2. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-43Al-2Cr-2Nb.....	69
Figure 4-3. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-45Al-2Cr-2Nb.....	70
Figure 4-4. Microstructures à trois grossissements différents pour l'alliage Ti-46Al-2Cr-2Nb...	71
Figure 4-5. TCE pour l'alliage 46Al, image en microscopie optique sous lumière polarisée. ....	71
Figure 4-6. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-47,5Al-2Cr-2Nb.....	72
Figure 4-7. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-52Al-2Cr-2Nb.....	73
Figure 4-8. Écart de composition en zones colonnaire et équiaxe. ....	74
Figure 4-9. Position de la TCE en fonction de la fraction molaire d'Al. La longueur de la zone de collage est également présentée. La structure de l'alliage 52Al étant entièrement colonnaire, aucune TCE n'a eu lieu. ....	75



Figure 4-10. Évolution de la taille de grains équiaxes avec la teneur en Al nominale. La croissance des dendrites de l'alliage 52Al étant entièrement colonnaire, aucun point pour un alliage alpha n'apparaît sur ce graphe. ....	76
Figure 4-11. Exemples de grains tracés pour chaque composition. ....	77
Figure 4-12. Évolution de la densité de fragments survivants avec la teneur en Al. ....	78
Figure 4-13. Flux de fragments par bras primaire en fonction de la teneur en Al. ....	80
Figure 4-14. Courbes de $\log v$ ( $\log G$ ) calculées avec la base de données d'Access et l'Équation (19) : (a) l'effet de $\Delta T_c$ pour $N_0$ constant, (b) l'effet de $N_0$ pour la composition GE, (c) avec $N_0$ expérimental pour les compositions $\beta$ primaires. ....	81
Figure 4-15. Comparaison au critère de TCE de Hunt pour $N_0$ expérimentale avec les gradients thermiques et vitesses calculés avec le modèle COMSOL et l'alliage GE 47,5Al. La position de la TCE expérimentale est également indiquée. ....	82
Figure 4-16. Distributions thermiques axiales issues de la modélisation COMSOL, prises toutes les 5 unités de temps entre $t = 0$ (non-affiché) et $t = 14$ s, échelle de température en K. ....	83
Figure 4-17. Perméabilité et fraction solide en fonction de la distance du liquidus. ....	85
Figure 4-18. Évolution de la taille de grains équiaxes $\beta$ primaires en fonction de la fraction de $\beta$ pro-péritectique, avec des repères pour le plateau péritectique, pour les bases de données (a) TTTiAl et (b) Access. ....	86
Figure 4-19. Estimation de fragments survivants en fonction de la fraction de $\beta$ pro-péritectique pour la présente étude sur les alliages base-GE avec la base de données d'Access, ainsi que les résultats de Zollinger [52] sur alliages Ti-Al et Ti-Al-O. ....	86
Figure 4-20. Évolution avec le temps d'une jonction triple au-dessus de la température péritectique à $t=0$ et $t=1$ (temps normalisé). Redessiné de [140] avec les phases du système Ti-Al. ..	87
Figure 4-21. Schéma de l'effet du début de la transformation péritectique sur la fragmentation pour l'alliage 45Al et l'alliage 47,5 Al. La position de la température péritectique et la valeur de la fraction solide sont présentées pour chaque alliage. ....	87
Figure 5-1. Vue de l'échantillon 1g ( <i>ground test</i> ) obtenue en tomographie X. ....	91
Figure 5-2. Images X-CT de la retassure de chaque échantillon sur deux plans perpendiculaires. ....	91
Figure 5-3. Zone d'étude pour l'échantillon coulé à 10,1 g, avec la ligne d'étude superposée et les valeurs EDX à côté. ....	92
Figure 5-4. Analyse par fenêtre de la première partie solidifiée de l'échantillon solidifié à 5,05 g, comparé au scan en haut. ....	93
Figure 5-5. Analyse par fenêtre de la première partie solidifiée de l'échantillon solidifié à 18,3 g, comparé au scan en haut. ....	94
Figure 5-6. Macrostructures des échantillons attaqués au réactif de Kroll. ....	95
Figure 5-7. Zoom sur les microstructures de l'échantillon solidifié à 10,1 g, dont la direction de rotation est vers le haut de l'image. ....	96
Figure 5-8. Exemple de traitements d'image, comparé au scan. ....	96
Figure 5-9. Images MEB en BSE des échantillons des essais LDC, de 1 à 10,1 g. ....	97
Figure 5-10. Images MEB en BSE des échantillons des essais LDC, de 15,15 à 18,3 g. ....	98
Figure 5-11. Détails de la microstructure observée dans les échantillons. ....	101
Figure 5-12. Distance du front de fusion (a) et des premières dendrites (b) du front péritectique et de la TCE pour les échantillons de solidification dirigée sous centrifugation (sauf l'échantillon « 20 g ») et l'échantillon solidifié à 1 g. ....	102

Figure 5-13. Évolution de la taille de grains avec la force centrifuge. Espacement colonnaire primaire moyenne pour les différents essais. ....	103
Figure 5-14. Caractérisations structurales après la TCE : taille de grains et classification des structures. ....	104
Figure 5-15. (a) Effet de la force centrifuge sur le nombre de germes. (b) Cartographie de TCE de Hunt pour les quatre essais. ....	105
Figure 5-16. Zones d'étude avec le grillage de points superposé. ....	105
Figure 5-17. Image de distribution de la température issue de la modélisation. ....	106
Figure 5-18. Évolution de la fraction solide simulée pour des temps sélectionnés. ....	107
Figure 5-19. Profils de température obtenus par la simulation réalisée avec Star-CCM+. ....	108
Figure 5-20. Comparaison des données issues de la simulation aux données issues des thermocouples et des analyses microstructurales pour l'échantillon solidifié sans centrifugation. (a) et (b) $t = 0$ s ; (c) et (d) $t = 487$ s ; (b) et (d) sont centrées autour des températures et de positions où se déroulent la solidification. ....	109
Figure 5-21. Comparaison des données issues de la simulation au début de la solidification ( $t = 0$ s) aux données issues des thermocouples et des positions du front de fusion ( $T_s = 1463^\circ\text{C}$ ). ....	109
Figure 5-22. (a) Temps pour le déclenchement de la TCE en fonction de la force centrifuge et (b) cartographie de TCE issu du modèle de Hunt pour différentes forces centrifuge et chemins de solidification déterminé par le modèle (o). Le temps correspondant est indiqué sur la figure. ....	111
Figure 5-23. Représentation schématique de la compétition entre liquide et centrifugation fonction de la force centrifuge. $V_{\text{Liq}}^x$ correspond à la vitesse axiale du liquide, $V_g^x$ à la vitesse de sédimentation induite par la centrifugation et $V_{\text{germes}}$ la vitesse axiale des germes est la somme de ces deux composantes. ....	113
Figure 6-1. Photos des barreaux avant la préparation, avec les porosités plus apparentes des barreaux courts entourées en jaune. ....	115
Figure 6-2. Configuration des thermocouples et paramètres d'essai : Coulée 1 (BA1) et Coulée 2 (BA2). ....	115
Figure 6-3. Évolution thermique au pied de barreau en début d'essai. ....	116
Figure 6-4. Évolution thermique en pied de barreau sur la durée de la coulée. ....	117
Figure 6-5. Évolution de la thermique pour les thermocouples sur le côté du moule lors de l'essai 1. ....	117
Figure 6-6. Évolution de la thermique en début d'essai sur tout le moule long de l'essai BA2. ....	118
Figure 6-7. Lingots semi-industrielles scannés après préparation métallographique et attaque. ....	119
Figure 6-8. Lingot fourni par Safran ayant une teneur en aluminium plus importante. ....	120
Figure 6-9. Types de structures observés dans la matière GE coulée sous centrifugation. ....	120
Figure 6-10. Schéma des types de structures observées sur les lingots Safran en fonction de la teneur en aluminium. ....	120
Figure 6-11. Quarts de barreau polis et attaqués, coupe $\parallel g_0$ : (a) BA1, barreau long ; (b) BA1, barreau court ; (c) BA2, barreau long ; (d) BA2 barreau court. ....	121
Figure 6-12. Images mosaïques sous microscope optique (lumière polarisée) des lingots GE coulés chez Access (a) BA1, barreau long, (b) BA1, barreau court, (c) BA2, barreau long, (d) BA2, barreau court. ....	122

Figure 6-13. Microstructures (microscopie optique, lumière polarisée) du barreau HA fourni par Safran: fond et haut. ....	123
Figure 6-14. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA1, barreau long. ....	123
Figure 6-15. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA1, barreau court.....	124
Figure 6-16. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA2, barreau long. ....	124
Figure 6-17. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA2, barreau court.....	125
Figure 6-18. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : Barreau HA. ....	125
Figure 6-19. Schéma des positions de prise des micrographies sur un lingot. ....	126
Figure 6-20. Profil sous MEB en mode BSE du pied de barreau BA1 à mi-hauteur. ....	128
Figure 6-21. Structures de transition en mode BSE (a) et SE (b) sur le pied de lingot haut-Alu à mi-hauteur.....	129
Figure 6-22. Images sous MEB en mode BSE du barreau court BA2, plan $\perp g_0$ , et une référence macroscopique. ....	130
Figure 6-23. Deux vues à grossissement 100x de la partie de la zone équiaxe indiquée par la flèche sur la Figure 6-22. ....	131
Figure 6-24. Schéma des mesures microstructuraux.....	131
Figure 6-25. Fraction colonnaire linéaire moyenne pour les cinq lingots étudiés.....	132
Figure 6-26. Épaisseur relative de la zone équiaxe pour les cinq lingots étudiés.....	132
Figure 6-27. Épaisseur relative de la zone équiaxe dans la tête du lingot HA. ....	132
Figure 6-28. Fraction de grains colonnaires droits pour les cinq lingots. ....	133
Figure 6-29. Fraction de grains colonnaires droits en tête du lingot HA. ....	133
Figure 6-30. Profils de vitesse relative lors du remplissage. ....	134
Figure 6-31. Profil de vitesse en fin d'essai, section parallèle à l'axe de rotation .....	135
Figure 6-32. Profils de température lors du remplissage. ....	135
Figure 6-33. Profils de température en fin de remplissage, deux coupes. ....	136
Figure 6-34. Évolution de la température lors des coulées (a) aux thermocouples immergés et (b) dans le moule.....	137
Figure 6-35. Vue en coupe longitudinale du calcul des champs de vitesse en isotherme. ....	138
Figure A-1. Angles de contact entre le Ti-50Al et divers moules oxydes [189].....	c
Figure A-2. Énergies libres de formation des oxydes (gauche, [36]) typiquement utilisés dans la fonderie de TiAl et (droite, [191]) l'emplacement du ZrO <sub>2</sub> parmi les autres oxydes courants.....	d
Figure B-1. Aspect de l'inducteur de la sole froide avant et après sa mise à jour.....	g
Figure B-2. Cartographie des angles de désorientation caractéristiques [115]. ....	i
Figure B-3. Préparation pour EBSD. (a) Schéma de la découpe de faces parallèles. (b) Schéma de la zone d'attaque électrolytique. (c) Schéma de l'assemblage sur le porte-échantillon. ....	i
Figure B-4. Cartographie EBSD d'un échantillon de Ti-43Al-2Cr-2Nb et les figures de pôles associées aux grains A1 et B1.....	j
Figure B-5. Cartographie EBSD d'un échantillon de Ti-43Al-2Cr-2Nb et les figures de pôles associées aux grains A2 et B2.....	k

Figure B-6. Illustration de la zone de collage avant le changement du creuset et de l'inducteur et de l'aspect d'un lingot après ces modifications. ....	k
Figure C-1. Coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-Al-2Cr avec les compositions élaborées indiquées. ....	m
Figure C-2. Suivi thermique (gauche) et surchauffes calculées (droite) pour les essais avec Ti-43Al-2Cr à trois puissances et hauteurs d'inducteur pour deux géométries de creuset. ....	o
Figure C-3. Macrostructures des lingots Ti-Al-2Cr élaborés dans l'ancienne configuration de la sole froide. ....	o
Figure C-4. Représentation graphique de la différence entre surchauffe constante et puissance constante. ....	p
Figure C-5. Profil de température caractéristique d'un essai dans la sole froide. ....	p
Figure C-6. Macrostructures de Ti-48Al-O élaborés pendant la thèse de J. Zollinger [52]. ....	q
Figure C-7. Effet de la fraction de $\beta$ pro-péritectique sur la densité de grains équiaxes. ....	q
Figure D-1. Schéma des mesures aile de mouette et zone colonnaire. ....	w
Figure E-1. Coulée sous gravité : (a) Forme du creuset pour la coulée sous gravité ; (b) Schéma de la coulée avec un problème identifié pendant les coulées préliminaires ; (c) Configuration du système moule de coulée. ....	bb
Figure E-2. Évolution du refroidisseur pour la coulée sous gravité, vu de côté, versions 1-3 superposées : version 1 en acier, version 2 en cuivre de hauteur 1 mm, version 3 en cuivre de plus gros volume. ....	cc
Figure E-3. Schéma d'application de revêtements sur les creusets. ....	dd
Figure E-4. (a) Four utilisé lors des coulées gravitaires. (b) Schéma de l'assemblage en début et en fin d'essai. ....	dd
Figure E-5. Métal piégé dans le creuset lors de l'essai 2. ....	ff
Figure E-6. Macrostructures des lingots élaborées par coulée gravitaire, essais 3 et 4 en haut et 5 et 6 en bas. ....	ff
Figure E-7. Images du métal piégé dans le creuset lors de l'essai 2 sans traitement thermique du revêtement. ....	gg
Figure E-8. Images MEB en mode BSE de la croissance $\alpha$ dans le lingot 3. ....	gg
Figure E-9. Inclusion à base de silicium : Image MEB en mode BSE et zoom, cartographie EDX. ....	hh
Figure E-10. Inclusion à base de silicium cachée : Image MEB en mode BSE et zoom, cartographie EDX. ....	hh
Figure E-11. Vue sous MEB en mode BSE du lingot 4, sans inclusions. ....	hh
Figure E-12. Images MEB en mode BSE de la croissance mixte dans le lingot 4. ....	ii
Figure E-13. (a) Grains équiaxes sous microscope optique dans le lingot 4, (b) TCE latérale. ....	ii
Figure E-14. (a) Grains équiaxes sous microscope optique dans le lingot 5, (b) TCE au fond du lingot. ....	jj
Figure E-15. (a) Grains équiaxes et inclusions sous microscope optique dans le lingot 6, (b) TCE latérale. ....	jj
Figure E-16. Inclusions dans le cœur du lingot 6. ....	jj

# Table des tableaux

Tableau 1-1. Quelques caractéristiques des modèles du moteur LEAP [5].	3
Tableau 2-1. Éléments susceptibles de stabiliser certaines phases.	16
Tableau 2-2. Effets d'éléments d'addition sur le TiAl.	17
Tableau 2-3 : Classement des alliages de base TiAl	19
Tableau 2-4. Définitions liées aux transports [150,152–154].	38
Tableau 3-1. Composition nominale de l'alliage GE fourni pour les essais de solidification sans centrifugation.	41
Tableau 3-2. Compositions élaborées à partir de l'alliage GE et leurs propriétés.	41
Tableau 3-3. Teneurs en aluminium mesurées par EDX.	42
Tableau 3-4. Composition nominale des lingots pour expériences de solidification dirigée sous centrifugation.	43
Tableau 3-5. Compositions au pied des barreaux après les coulées semi-industrielles.	44
Tableau 3-6. Paramètres liés au générateur lors des essais en creuset froid.	45
Tableau 3-7. Paramètres des essais à la LDC : les positions des thermocouples ( $T_{\text{éch}}$ , $T_3$ , $T_2$ , $T_1$ , dans l'échantillon et les 3 sources de chaleur, respectivement), par rapport à la plaque de base de l'assemblage.	48
Tableau 3-8. Paramètres thermodynamiques cumulés calculés avec les bases TTTiAl et Access pour les compositions étudiées.	61
Tableau 3-9. Paramètres thermodynamiques par élément calculés avec la base de données d'Access.	61
Tableau 3-10. Conditions limites issues de Liu et coll. [164]	62
Tableau 3-11. Propriétés thermophysiques issues de Liu et coll. [164]	62
Tableau 3-12. Points pour la détermination de la température péritectique.	63
Tableau 3-13. Valeurs de transformations de phases déterminées par DSC.	64
Tableau 4-1. Données moyennes issues de la pyrométrie sur les alliages base-GE. *Le lingot 45Al est issu d'un essai unique.	67
Tableau 4-2. Compositions, températures de liquidus, surchauffe et vitesse de refroidissement du liquide des lingots sélectionnés pour analyses approfondies.	67
Tableau 4-3. Mesures EDX de composition chimique.	73
Tableau 4-4. Paramètres associés au calcul de la taille de grains primaires par analyse d'images pour les alliages $\beta$ -primaires.	75
Tableau 4-5. Valeurs de flux de fragments et vitesse du liquide pour des études similaires.	79
Tableau 4-6. Coefficients de diffusion dans le liquide des éléments d'alliage [163,167].	79
Tableau 4-7. Paramètres associés à la modélisation.	84
Tableau 5-1. Compositions moyennes (%mol) relevées par analyse EDX.	94
Tableau 5-2. Position des fronts et des thermocouples sur les échantillons, par rapport à la plaque de base du four.	101
Tableau 5-3. Statistique de tailles de grains et espacement primaire colonnaire.	102
Tableau 5-4. Pourcentage surfacique dans le rectangle d'étude ( $8 \times 22 \text{ mm}^2$ à partir de la position de TCE) de trois types de grains.	103
Tableau 5-5. Différences de composition (%mol) entre la zone colonnaire et équiaxe de l'échantillon 5,05 g.	106

Tableau 5-6. Synthèse des principaux résultats obtenus à partir des analyses microstructurales et des simulations.....	112
Tableau 6-1. Paramètres opératoires mesurés lors des essais.....	114
Tableau 6-2. Masses de matière TiAl avant et après la coulée pour les deux essais.....	114
Tableau 6-3. Microstructures en microscopie optique des lingots en zones sélectionnées. ...	127
Tableau 6-4. Microstructures en microscopie optique des fonds de lingot en zones sélectionnées. ....	128
Tableau 6-5. Microstructures sous MEB en mode BSE pour deux pieds de lingot à mi-hauteur. ....	129
Tableau B-1. Désorientations entre colonies d' $\alpha$ issus du même grain $\beta$ [115]. ....	i
Tableau D-1. Nomenclature des lingots.....	r
Tableau D-2. Largeurs mesurées sur les barreaux découpés et préparés.....	r
Tableau D-3. Hauteurs mesurées sur les barreaux découpés et préparés.....	s
Tableau D-4. Angles et centrage du cône de base, côté gauche. ....	s
Tableau D-5. Angles et centrage du cône de base, côté droit. ....	s
Tableau D-6. Hauteur du cône de base et hauteur colonnaire dans le cône. ....	t
Tableau D-7. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 20 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.....	t
Tableau D-8. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 40 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.....	t
Tableau D-9. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 60 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.....	t
Tableau D-10. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 80 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.....	t
Tableau D-11. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe en tête du lingot haut-aluminium fourni par Safran. La distance la plus longue est en caractères gras.....	u
Tableau D-12. Longueur de la zone de peu, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 20 mm du fond du pied du lingot.....	u
Tableau D-13. Longueur de la zone de peu, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 40 mm du fond du pied du lingot.....	v
Tableau D-14. Longueur de la zone de peu, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 60 mm du fond du pied du lingot.....	v
Tableau D-15. Longueur de la zone de peu, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 80 mm du fond du pied du lingot.....	v
Tableau D-16. Longueur de la zone de peu, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 100 mm du fond du pied du lingot haut-aluminium fourni par Safran. ....	v
Tableau D-17. Longueur de la zone de peu, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits en tête du lingot haut-aluminium fourni par Safran.....	w
Tableau D-18. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 1, côté gauche. ....	x
Tableau D-19. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 1, côté droite. ....	x

Tableau D-20. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 1, côté gauche. ....	x
Tableau D-21. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 1, côté droite. ....	x
Tableau D-22. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 2, côté gauche. ....	y
Tableau D-23. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 2, côté droite. ....	y
Tableau D-24. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 2, côté gauche. ....	y
Tableau D-25. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 2, côté droite. ....	y
Tableau D-26. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon pied de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté gauche. ....	z
Tableau D-27. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon pied de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté droite. ....	z
Tableau D-28. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon tête de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté gauche. ....	z
Tableau D-29. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon tête de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté droite. ....	z
Tableau E-1. Paramètres du générateur pour les élaborations de lingots de 40 g.....	cc
Tableau E-2. Masses pour la préparation des lingots. ....	cc
Tableau E-3. Synthèse des paramètres expérimentaux des coulées 27 g. ....	ee

# Chapitre 1 : Introduction

Cette thèse CIFRE répond à une problématique du producteur de moteurs d'avion français *Safran Aircraft Engines*. De nouvelles aubes de turbine en alliage intermétallique TiAl destinées à un moteur innovant en cours de développement avant et durant la thèse présentent des structures hétérogènes associées à leur production par fonderie. La thèse vise à apporter des expériences et éléments d'analyse qui permettent de mieux comprendre l'influence de la teneur en aluminium et de la force de centrifugation lors de l'élaboration sur la mise en place de structures et de ségrégations.

## 1.1 Contexte

### 1.1.1 Les moteurs d'avion

*Safran Aircraft Engines*, appelé ainsi depuis mai 2016 et anciennement Snecma, est le motoriste pour l'aéronautique le plus important en France et figure parmi les leaders mondiaux dans son domaine. Son activité de conception de moteurs d'avion présente de nombreux défis. Les moteurs pour l'aéronautique doivent être efficaces, opérationnels et fiables, et une attention particulière doit être portée aux aspects environnementaux. L'environnement de service des composants du moteur est sévère. Les vibrations sont fortes. La température extérieure peut atteindre  $-80^{\circ}\text{C}$ , et les températures dans les zones chaudes du moteur sont au contraire élevées, supérieures à  $2000^{\circ}\text{C}$  et au-dessus des points de fusion des matériaux métalliques [1]. Enfin, la durée de vie d'un moteur d'avion est de plus de 20 ans, contre les 5 à 10 ans en moyenne d'un moteur d'automobile [1]. La distance parcourue et les heures de service dépassent largement les cahiers de charges des transports terrestres.

#### 1.1.1.1 Fonctionnement

Un moteur d'avion est un ensemble complexe de sous-systèmes. Nous allons repérer le composant qui nous intéresse, l'aube de turbine, et aussi aborder le principe basique de fonctionnement du moteur.

La Figure 1-1 présente schématiquement les principaux composants d'un turboréacteur. L'air qui entre dans un turboréacteur est admis au niveau de la soufflante, comprimé par le compresseur, brûlé dans la chambre de combustion, puis poursuit sa détente dans la turbine et est éjecté via le carter d'échappement [1]. Chaque composant peut comprendre plusieurs étages. La turbine se divise en deux parties, la turbine haute pression et la turbine basse pression [1].



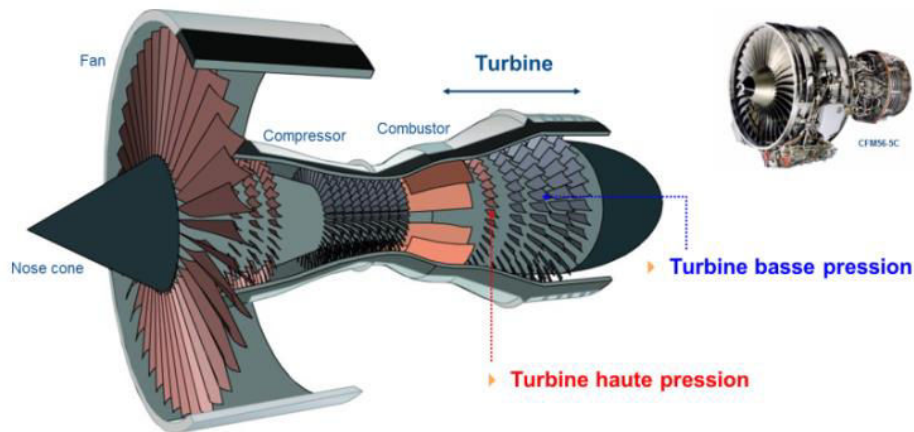


Figure 1-1. Schéma d'un turboréacteur CFM56-5C de CFM International.

La soufflante hélicoïdale accélère l'air qui entre dans le moteur. Elle est reliée à l'arbre de turbine qui la fait tourner. Le compresseur aspire et comprime l'air. L'air est chauffé dans la chambre de combustion à l'aide de kérosène injecté dans la chambre et enflammé. L'air se dilate.

La turbine, composée de pâles ou « aubes » poussées par l'air traversant le moteur, fait tourner la soufflante avec une partie de l'énergie de l'air chauffé et laisse passer le reste de l'air. La température maximale des gaz d'entrée dans la turbine haute pression est d'environ 1600°C, et celle des gaz d'entrée dans la turbine basse pression est entre 1000 et 1100°C [2]. La température à la sortie de la turbine est de 700 à 800°C [2]. L'air se détend dans une tuyère avant son éjection du moteur, ce qui propulse en avant l'avion auquel le moteur est attaché, généralement sous l'aile de l'avion.

### 1.1.1.2 Le moteur LEAP

Le moteur qui motive l'étude, dénommé LEAP (*Leading Edge Aviation Propulsion*), représente pour Safran la continuation de la réussite de la collaboration *CFM International* avec le motoriste américain *General Electric*, et son exploitation est prévue sur 30 ans [3]. Ce moteur sera une amélioration par rapport à la série CFM56 [4].

Les caractéristiques recherchées sont une meilleure utilisation du carburant, une bonne fiabilité et un niveau de risques bas associé aux moteurs CFM, une technologie avancée pour le même coût de maintenance, et quelques considérations environnementales importantes vis-à-vis les réglementations, notamment par rapport aux émissions de gaz et du bruit. Quant à l'économie de carburant, CFM prévoit jusqu'à 1,6 millions de dollars de réduction de coût par an pour un avion en service de 8 à 10 h par jour [3].

La fiabilité du moteur doit être identique à la série CFM56, prêt à décoller 99,98 % du temps, c'est-à-dire moins d'un arrêt pour 500 000 heures de vol (ou encore moins d'un arrêt pour 400 millions de kilomètres) [3]. En général, le type d'avion ciblé fait jusqu'à 8 ou 10 vols de 1,5 à 2 heures par vol par jour, et les temps de repos entre les vols sont limités au temps nécessaire pour atterrir, arriver à la porte, débarquer les passagers et leurs bagages, nettoyer la cabine et effectuer le prochain embarquement.

Les émissions de CO<sub>2</sub> sont réduites de 15 % par rapport à la gamme CFM56, et ceux des NO<sub>x</sub> réduits de 50 % par rapport aux normes environnementales CAEP/6, et 30 % par rapport à la concurrence [3]. Une diminution de bruit est également constatée.

La gamme de poussée du moteur est de 28 000 à 32 900 livres (comparable au CFM56-5B) et il est destiné à propulser des avions à couloir unique, pour vols moyen-courriers [3]. Trois modèles existent pour trois aviateurs majeurs, dont les caractéristiques sont présentées synthétiquement dans le Tableau 1-1. Les premières livraisons sont prévues pour 2016 et 2017. Plus de 8900 commandes ont été enregistrées en avril 2015 [3].

Tableau 1-1. Quelques caractéristiques des modèles du moteur LEAP [5].

Moteur	LEAP-1A	LEAP-1C	LEAP-1B
Avionneur	Airbus (U.E.)	Comac (Chine)	Boeing (USA)
Avion	A320neo	C919	B737MAX
Poussée (livres)	32900	30000	28000
Diamètre de la soufflante	78''	78''	69''
Livraison pour :	2016	2017	2016

Safran est responsable de la conception et de la fabrication des modules basse pression (compresseur et turbine). La soufflante est plus grande et plus lente pour sa classe, et possède 18 aubes (contre 36 pour le CFM56-5B) pour diminuer son poids [5]. Le poids est encore plus optimisé en utilisant un matériau innovant : les aubes et le carter de la soufflante sont en composite à base organique tissé en 3D injecté de résine par RTM (*resin transfer molding*) [3]. Ce matériau est très durable pour limiter les besoins de maintenance. Le grand diamètre de la soufflante aide à mieux distribuer l'impact de corps étrangers, et le matériau est également prometteur. Au niveau de la turbine basse pression, une meilleure conception de l'aérodynamique en 3D est appliquée pour améliorer l'économie de carburant et l'acoustique. L'innovation la plus intéressante du point de vue de cette thèse est l'alliage à base d'aluminium de titane (TiAl) sélectionné pour les aubes des derniers étages de la turbine basse pression. Comme dans le cas de la soufflante, le nombre d'aubes a tendance à diminuer afin de réaliser des économies de poids, et l'un des intérêts des alliages à base de TiAl est leur densité, plus faible de moitié de celle des matériaux utilisés précédemment, des superalliages de base nickel. L'alliage a été introduit pour la première fois dans l'aéronautique dans le moteur GEnx en 2008, au niveau du dernier étage de la turbine basse pression, suite à 30 ans de développement [6], et il s'avère donc fiable. La position de ces aubes est provisoire, et suite à quelques années d'expérience et quelques avancées technologiques, une augmentation du nombre d'étages où ce matériau est présent est souhaitée.

Il est important de noter que pour répondre à un cahier des charges plus exigeant, on peut jouer sur les procédés d'élaboration et de mise en forme ainsi que les traitements pour améliorer les performances du matériau.

L'application en relation avec la thèse est donc l'aube de turbine basse pression du LEAP qui est une innovation majeure sur un programme civil de grande importance pour Safran et CFM. La Figure 1-2 présente schématiquement le moteur, une aube en TiAl et son emplacement dans le moteur.

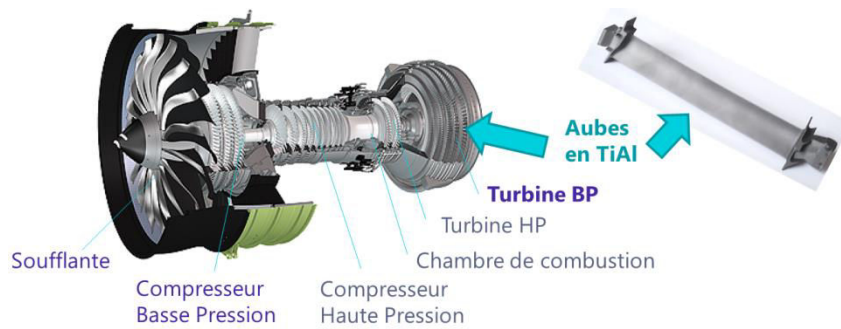


Figure 1-2. Diagramme d'un moteur LEAP (modifié de [4]) avec l'emplacement des aubes en TiAl.

### 1.1.2 Le projet européen GRADECET

Le projet européen ESA-MAP (*European Space Agency – Microgravity Applications Promotion*) GRADECET (*GRAVity-DEpendence of the Columnar-to-Equiaxed Transition in peritectic TiAl alloys*) vise à explorer l'influence de la gravité sur la formation de microstructures et de ségrégations dans des alliages péritectiques de base TiAl et surtout la transition colonnaire-équiaxe. GRADECET trouve ses racines dans les efforts de développement d'alliage en TiAl pour aubes de turbine du projet ESA intégré IMPRESS (*Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification*) de 2004 à 2009 et notamment la campagne d'expériences en fusée parabolique MAXUS-8 avec l'alliage d'étude Ti-46(%mol)Al-8Nb [7]. En 2016, huit partenaires de six pays sont membres de la collaboration, à savoir :

- **Safran Aircraft Engines** (Paris, France) : fourniture de l'alliage TiAl industriel pour essais, la présente thèse et des travaux associés,
- **Institut Jean Lamour** (Nancy, France) : diverses expériences de solidification péritectique et sous centrifugation dans le cadre de la présente thèse, modélisation mésoscopique de la transition colonnaire-équiaxe, la thèse suivante (thèse de M. Cisternas) qui traitera de la modélisation multi-échelles des expériences de la présente thèse.
- **European Space Agency** (Noordwijk, Pays-Bas) : expériences de solidification en centrifugeuse de grand diamètre (Large Diameter Centrifuge) chez ESTEC à Noordwijk, expérience de solidification en fusée parabolique MAXUS-9 à Kiruna en Suède, la suite de la présente thèse.
- **Access e.V.** (Aix-la-Chapelle, Allemagne) : coulées semi-industrielles dans le cadre de la présente thèse et la modélisation du remplissage des moules par coulée centrifuge, expériences en centrifugeuse de grand diamètre, modélisation de la thermique et de la dynamique des fluides lors des expériences en centrifugeuse de grand diamètre, modélisation thermodynamique, modélisation par champ de phases de la solidification des alliages péritectiques de base TiAl.
- **Slovak Academy of Sciences** (Bratislava, Slovaquie) : expériences de solidification dirigée en four Bridgman en mode « power down » avec un alliage TiAl inoculé au carbone et au bore.
- **Trinity College Dublin** (Dublin, Irlande) : modélisation avec « *front-tracking* » des expériences de solidification dirigée réalisées par le Slovak Academy of Sciences (thèse de R. Mooney) et les conditions pour la transition colonnaire-équiaxe, modélisation de la solidification d'un alliage de TiAl péritectique sous hyper-gravité par « *front-tracking* » et ensuite étendue à la méthode de champ de phases (thèse de S. Battaglia).

- **Wigner Research Center for Physics** (Budapest, Hongrie) : modélisation par champ de phases de la croissance des dendrites, du mouvement de grains et de la dynamique des fluides pendant la solidification, avec intégration de la transition colonnaire-équiaxe.
- **Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt** (Cologne, Allemagne) : expériences de diffusion dans des alliages TiAl.

De plus, Airbus Defence and Space, anciennement Astrium, a développé le four TEM03-05M utilisé dans les expériences en collaboration avec l'ESA.

## 1.2 Production des aubes en TiAl

Traditionnellement, les aubes de turbine sont élaborées par fonderie de précision à la cire perdue. Pour le TiAl, on fait plutôt appel à la fonderie centrifuge du fait de sa mauvaise coulabilité [6]. Chez Safran, une solution alternative a été développée pour réduire les coûts de fabrication. Les aubes en TiAl destinées au moteur LEAP sont usinées dans des lingots massifs, ce qui permet d'éviter les coûts additionnels de fonderie à la cire perdue qui nécessite également un usinage conséquent. En effet, une surépaisseur sur toutes les côtes de chaque aube coulée à la cire perdue est nécessaire, ainsi que des masselottes, masses de métal qui ne font pas partie de la pièce finale mais permettent d'alimenter des zones de l'aube en fin de solidification sans engendrer de défauts, compte tenu du problème de retassures. Usiner des lingots massifs permet d'éviter d'avoir à produire des moules d'usage unique en céramique revêtu d'yttrine et de s'affranchir des problèmes associés à d'éventuel non-remplissage complet du moule et d'inclusions riches en yttrine provenant de la réaction entre le moule et le métal fondu [6].

La production des lingots primaires ne sera pas détaillée dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité, mais les lingots sont des produits de fonderie, et en raison de la complexité des phénomènes thermophysiques associés au procédé, la coulée centrifuge en particulier a été ciblée pour des études poussées dans le contexte de cette thèse.

### 1.2.1 Usinage

L'usinage dans la masse depuis des lingots a été retenu pour la mise en forme des aubes LEAP en TiAl. Le lingot est prédécoupé par découpe sous jet d'eau, puis les ébauches sont usinées par fraisage et rectification. Cette stratégie est justifiée par le fait qu'une surépaisseur sur toutes les côtes est nécessaire à la coulée d'aubes individuelles par coulée centrifuge, ce qui nécessite de toute façon un usinage intégral. Économiquement, adopter une approche 100 % usinage est préférable à élaborer une forme proche des côtes finales qui aura pourtant besoin d'usinage sur toutes les côtes. Les conditions d'usinage pour le TiAl sont particulières, et l'alliage est considéré comme difficilement usinable [6], mais la maturation industrielle a permis de développer une gamme viable. La fonderie de précision à la cire perdue reste une technique importante pour la production d'aubes de turbine, mais l'usinage direct se présente comme alternative viable dans le cas des alliages de base TiAl.

L'éventuel désavantage de l'usinage à partir de lingots est relatif à l'avenir de l'alliage, soit la possibilité d'élargir sa gamme de températures de service pour pouvoir remplacer plus d'aubes en superalliages traditionnels par des aubes en TiAl. Hors améliorations de composition, de futurs développements pour élargir la gamme de températures de service comprennent l'utilisation d'aubes creuses, le perçage des trous ou l'application de revêtement de barrière thermique. La coulée d'aubes creuses en alliages base-nickel se fait pour la turbine haute pression par fonderie à la cire perdue avec

des noyaux céramiques et non pas par usinage. Ces aubes creuses profitent d'un refroidissement amélioré par circulation d'air à l'intérieur des aubes, ce qui fait partie des technologies permettant à ces aubes de résister à des températures de service supérieures à leurs points de fusion. Le perçage des trous dans les aubes contribue également à leur refroidissement, mais celui-ci est incompatible avec les propriétés de l'alliage TiAl. La mise en forme par usinage ne permet pas d'augmenter la circulation d'air sans fragiliser les aubes. La composition de l'alliage et les revêtements barrière thermique sont donc les leviers les plus prometteuses pour maximiser l'économie de poids engendrée en étendant l'utilisation du TiAl hors des derniers étages de la turbine basse pression [8].

### 1.2.2 Traitements thermiques

Des traitements thermiques sont appliqués pour homogénéiser et améliorer la microstructure et les propriétés des aubes. Dans l'alliage TiAl industrielle, la structure lamellaire de l'état brut de fonderie est instable et peut être convertie en structure duplex par traitement thermique, ce qui apporte une ductilité améliorée [9]. Obtenir une structure duplex par traitement thermique dans un alliage GE élaboré par fonderie est facilité par les hétérogénéités intrinsèques comme la microségrégation en aluminium qui peut se transformer en phase  $\gamma$ -TiAl [10].

Le programme de traitements appliqués comprend un premier traitement thermique classique, une compression isostatique à chaud (CIC) et un traitement post-CIC. Les détails exacts de ces traitements thermiques ne sont pas l'objet de cette étude.

### 1.2.3 Défauts associés à la production

Plusieurs types de défauts de fonderie et hétérogénéités peuvent être présents dans les lingots à partir desquels les aubes sont usinées. Leur compréhension est essentielle à la production d'aubes saines.

#### 1.2.3.1 Inclusions

Dans une pièce de fonderie par cire perdue, des inclusions non-métalliques peuvent provenir de l'érosion de particules d'un creuset céramique ou de la précipitation d'oxydes ou de nitrures dans le matériau au cours de la solidification suite à des réactions avec l'environnement. Pour l'usage direct dans des lingots, ces derniers sont coulés dans des moules métalliques permanents. Ce problème n'est donc pas rencontré.

#### 1.2.3.2 Porosités/retassures

Les porosités et les retassures sont des bulles de gaz ou des espaces vides présents dans la pièce solidifiée soit en raison d'écoulement de fluides, soit en raison de diffusion de gaz, soit en raison de rétrécissements liés à la dilatation thermique et au manque d'approvisionnement en liquide en fin de solidification. Les zones de fin de solidification se trouvent typiquement au centre de la pièce, en région interdendritique, où le gradient thermique est plus faible [11] et dans la zone où la dernière poche de liquide se solidifie, souvent contenue dans une masselotte qui sera séparée de la pièce utile. Les porosités peuvent germer sur des défauts de la paroi du moule. Des films d'oxydes résultant de la contamination atmosphérique peuvent être repoussés par écoulements turbulents au centre de la pièce et former des fissures et porosités en fin de solidification, et peuvent également servir de sites de nucléation de porosités [12].

Les porosités sont une source de variabilité des propriétés, rendant le matériau plus susceptible à la rupture et moins résistant à la fatigue.

Ces défauts sont bien détectés chez Safran avec des contrôles courants. La technique de contrôle par ressuage permet d'identifier des porosités et retassures en surface ou après section de la pièce, notamment les retassures qui s'étendent en-dessous de la masselotte dans certains lingots. Des observations radiographiques en pièce finie permettent d'imager des défauts internes sans découper la pièce mais les sections peuvent s'avérer relativement épaisses et limiter la détection de défauts fins.

Les porosités se trouvant le long du centre de barreau sont supprimées par traitement CIC. Le risque que toutes les porosités ne se referment pas est non-négligeable. Dans certains cas le CIC sera inefficace car les porosités contiennent du gaz [12]. Par ailleurs, les zones où le CIC a refermé avec succès de grosses porosités peuvent présenter des hétérogénéités structurales non souhaitables telles que des grains  $\gamma$  recristallisés ou des structures de lamelles déformées [8]. En général, comme les porosités et les retassures sont bien détectées et potentiellement effacées lors des traitements thermiques, elles ne sont pas très perturbatrices.

Une manque de remplissage complet d'un moule s'appelle une malvenue. Une géométrie du moule ou du système de distribution mal conçus, des gaz présents dans un moule mal ventilé [12] ou un préchauffage insuffisant du moule peuvent provoquer une malvenue [13]. Ces paramètres sont maîtrisés chez Safran.

### 1.2.3.3 Ségrégations

Des ségrégations chimiques sont observées sur les lingots à différentes échelles : de la macroségrégation (structures visibles à l'œil nu), de la mésoségrégation (à l'échelle de la dendrite), et de la microségrégation (à l'échelle de la microstructure de solidification).

### 1.2.3.4 Macroségrégation

La macroségrégation est une variation de composition à l'échelle macroscopique dans une même pièce. Les variations de composition locales intrinsèques à la solidification dendritique sont distribuées inégalement sur une distance par mouvements relatifs du liquide et du solide. Ce mouvement peut comprendre le mouvement du liquide ou des grains équiaxes, voire la déformation de la zone pâteuse entre le solide et le liquide en train de solidifier [14]. L'écoulement des fluides, la convection thermique ou thermosolutale et la gravité régissent le transfert de matière [11]. La macroségrégation peut être causée par une solidification plus rapide en fond de moule en raison de la convection [15], l'inhomogénéité du liquide de départ ou la solidification sous fort gradient thermique [16], des effets d'extrémité ou un régime de solidification transitoire [17].

La taille des lingots initiaux joue sur l'incidence des zones de macroségrégation. L'étendue de la ségrégation est plus importante dans un plus gros lingot mais la teneur en aluminium, les éléments d'alliage réfractaires et le taux de refroidissement peuvent modifier la disposition de la ségrégation [18]. La technique de fabrication est également importante : la variation de teneur en aluminium en coupe transversale d'un lingot primaire fabriqué par PAM (*plasma arc melting*) est moins importante que celle d'un lingot fabriqué par VAR (*vacuum arc remelting*) [19]. La refusion successive des lingots PAM peut garantir une ségrégation très restreinte. L'assemblage de petits lingots en de plus gros,

technique utilisée par exemple dans des essais de solidification dirigée [20], peut aussi aider à homogénéiser la composition, pourvu que les petits lingots précurseurs soient bien uniformes.

L'écoulement en coulée centrifuge et les phénomènes de transport responsables de la ségrégation peuvent changer les zones de la pièce sensibles à la macroségrégation [21]. La géométrie est importante, et il est difficile de généraliser car l'effet peut varier sensiblement d'une pièce à l'autre. Les effets des fluides rendent notamment la modélisation de la macroségrégation plus difficile.

Une ségrégation radiale est observée sur les lingots VAR SM (*vacuum arc melting skull melting*) chez Safran : les lingots produits par coulée centrifuge contiennent plus d'aluminium en surface qu'au cœur, et les teneurs en aluminium au cœur peuvent atteindre une valeur inférieure à la limite acceptable, cas possible avec une forte convection forcée de la coulée centrifuge. Le cas contraire est attendu pour la fonderie classique, c'est-à-dire sans centrifugation. En fonderie classique sous gravité terrestre, le centre du lingot est enrichi en aluminium en raison du rejet de soluté durant la solidification. Puisque la solidification sans convection forcée se déroule linéairement dans le sens inverse de l'extraction de chaleur à travers la paroi du moule (en tenant compte du rejet de soluté durant la solidification) la teneur en aluminium au cœur de la pièce est supérieure à celle près de la surface. De légères pertes d'aluminium en surface sont également attendues au cours des traitements thermiques.

Progressivement, davantage de ségrégation radiale est observée du pied à la tête de lingot, soit la ségrégation radiale est plus faible au pied du lingot et augmente jusqu'à sa tête, au niveau de laquelle un écart de composition en aluminium d'environ 0,2 % peut être observé.

La teneur en oxygène est, comme attendu, plus faible en cœur de lingot qu'en surface, puisqu'il provient en partie de l'extérieur, mais l'écart est faible. La teneur en éléments d'addition, niobium et chrome, varient faiblement : leurs profils de teneur sont presque uniformes entre la surface et le cœur. Généralement, les éléments d'alliage sont plus solubles dans le liquide que dans le solide et un coefficient de partage,  $k$ , est utilisé pour quantifier le rapport entre la solubilité dans le liquide et dans une phase solide. Compte tenu des ségrégations en aluminium constatées, ceci est intéressant parce que le chrome, avec son coefficient de partage de l'ordre de 0,6, peut faire office de marqueur de ségrégation en aluminium, dont le coefficient de partage est de l'ordre de 0,9 [10]. Le niobium et le titane ont tous les deux des coefficients de partage légèrement supérieurs à 1 et le niobium est donc moins utile pour le suivi de la ségrégation [10].

### 1.2.3.5 Mésoségrégation

Dans les zones riches en aluminium des lingots centrifugés, des colonies de petits grains de  $\gamma$  en forme de V (sur une section longitudinale) ont été observées après traitements thermiques et CIC. Ce type de mésoségrégation semble provenir de la fermeture des porosités durant la CIC et ne nuit pas aux propriétés mécaniques. La cinétique de refroidissement ne permet pas d'expliquer la formation de ségrégations en V comme dans de gros lingots [17,23]. La ségrégation radiale dépend de l'espacement entre dendrites, paramètre régi par la thermique et par la nature de l'alliage, car certains éléments tendent intrinsèquement à ségréger [23]. Un espacement interdendritique large résultant d'une croissance lente est associé à une ségrégation plus importante [11].



### 1.2.3.6 *Microségrégation*

Un transfert de soluté au niveau de l'interface liquide-solide est attendu pendant la solidification en raison des solubilités différentes dans le liquide et le solide. Dans le cas d'une croissance dendritique, comme dans le TiAl sous conditions typiques, l'élément d'addition (l'aluminium) est rejeté du solide dans le liquide et repoussé dans le liquide des espaces interdendritiques par les dendrites en train de solidifier. Des temps plus longs sont nécessaires pour la redistribution des éléments par diffusion et, sans traitements thermiques ultérieures, une ségrégation chimique existe dans n'importe quelle pièce de fonderie.

Ce type de solidification est hors équilibre mais tout à fait commun dans le cas d'un alliage métallique. Les variations continues des paramètres au cours de la solidification rendent la ségrégation variable [11].

Les éléments d'addition ont souvent chacun un comportement spécifique vis-à-vis de la microségrégation. Par exemple, le niobium ségrège, comme le titane, en cœur de dendrite tandis que l'aluminium et le chrome ségrègent dans le liquide interdendritique [10].

### 1.2.3.7 *Structures hétérogènes*

La structure brute de coulée de n'importe quelle pièce de fonderie présente des structures hétérogènes qui apportent des propriétés variables. La convection aide les germes équiaxes à se disperser même si elle augmente la ségrégation. Elle peut également refondre des bras secondaires de dendrite à leur base et les emporter dans la zone équiaxe pour servir de germes pour de nouveaux grains équiaxes. Des porosités peuvent se former plus facilement dans la zone équiaxe, la dernière zone à solidifier, et dans la limite entre les zones colonnaire et équiaxe.

Le coefficient de transfert de chaleur du matériau du moule influe sur la taille de la zone de petits grains équiaxes au cœur. Un matériau moins conducteur produit une zone équiaxe plus étendue, la conductivité thermique de l'alliage empêchant un gradient thermique très important dans la pièce [15].

La taille de la zone équiaxe dépend également de la composition et est plus importante pour les compositions moins riches en aluminium [24]. Par la macroségrégation, la composition au centre du lingot TiAl élaboré en coulée centrifuge est appauvrie en aluminium par rapport à la composition nominale. Lors de la solidification d'un lingot de fonderie classique sous gravité, le contraire se produit. Des phénomènes d'écoulement de fluides et du transport de grains sous centrifugation sont probablement impliqués dans les effets de ségrégation observés.

Une morphologie particulière et mal comprise a été identifiée chez Safran sur certains lingots issus de la coulée centrifuge. Une macrostructure en « ailes de mouette » (présentée en Figure 1-3) a été constatée sur ces lingots, plus prononcée sur les compositions moins chargées en aluminium, macrostructure hétérogène qui perdure même après les traitements thermiques.





Figure 1-3. Structure en « ailes de mouette » caractéristique de certains lingots centrifugés [8].

Les ségrégations dans la pièce mènent à des différences microstructurales non effacées par traitements thermiques. Des grains de  $\gamma$  monolithique se forment au cours des traitements thermiques pour des compositions élevées en aluminium (au-dessus de la composition nominale acceptable), la microstructure près de la surface devient alors composée quasi-intégralement de grains  $\gamma$ . La microstructure varie donc dans le sens radial : plus de  $\gamma$  existe dans la structure duplex près de la surface et moins au cœur des lingots. Il faudrait dans ce cas ajuster la température de traitement thermique à des valeurs plus élevées pour faire croître les grains  $\gamma$ . Les zones fortement enrichies en aluminium peuvent cependant contenir une proportion de  $\gamma$  inacceptable et même devenir intégralement  $\gamma$  après traitements thermiques.

La structure lamellaire est alignée dans le sens de l'extraction de chaleur. L'orientation des lamelles est presque perpendiculaire à la direction de croissance à partir du moule, soit presque parallèle aux parois du moule. Ce type de comportement se produit sans intervention de force centrifuge.

Les hétérogénéités structurales et chimiques dans le lingot sont un problème non négligeable pour la voie d'usinage direct. Les aubes usinées héritent de ces hétérogénéités et présentent donc des propriétés variables. Une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de ces hétérogénéités est ainsi nécessaire pour améliorer le procédé d'élaboration et l'homogénéité des lingots.

### 1.3 Objet de l'étude

L'état brut de coulée des lingots industriels qui servent de matière première pour l'élaboration d'aubes de turbine présente des hétérogénéités de structure et de composition qui entraînent des propriétés hétérogènes. Ces hétérogénéités perdurent après traitements thermiques et il est de ce fait important de comprendre plus précisément leurs origines et formations, objectif de cette thèse. La mise en place des hétérogénéités chimiques est un phénomène complexe dans lequel le mouvement macroscopique du liquide par rapport au solide et/ou l'entraînement du solide sous forme de grains équiaxes avec le liquide est fortement couplé à la structure de solidification.

Le Chapitre 2 : Revue bibliographique est dédié à la revue bibliographie relative au système d'alliages Ti-Al, la transition colonnaire-équiaxe (transition structurale d'importance dans la fonderie), la solidification péritectique associée aux compositions d'intérêt et l'affinement des grains.

Le Chapitre 3 : Matériaux et techniques décrit la matière utilisée, le protocole expérimental et les conditions de préparation d'échantillons, ainsi que les moyens de caractérisation et les techniques de modélisation appliqués.

Pour comprendre les mécanismes responsables des hétérogénéités observées, les premières expériences de la thèse sont dédiées à la solidification péritectique de l'alliage industriel et notamment à l'influence de la teneur en aluminium sur la transition colonnaire-équiaxe. L'étude comporte des expériences en creuset froid en cuivre, qui sont détaillées dans le Chapitre 4 : Coulées en creuset froid. Une modélisation thermique sous COMSOL est développée en parallèle des expériences et les résultats expérimentaux sont également comparés au modèle classique de transition colonnaire-équiaxe, le modèle de Hunt.

Après avoir étudié les effets de la solidification péritectique, l'étude de la convection, de la centrifugation et de la géométrie sur la formation de structures et sur la mise en place de ségrégations a été menée. Le Chapitre 5 : Solidification dirigée traite des essais de solidification dirigée en centrifugeuse de grand diamètre sur une composition d'alliage industrielle, ce qui permet d'isoler l'effet de la force centrifuge sur la formation de structures grâce à la thermique bien maîtrisée du four dédié aux expériences et au contrôle précis de la valeur de la force centrifuge.

Le Chapitre 6 : Coulées centrifuge semi-industrielles présente les essais de centrifugation à l'échelle semi-industrielle réalisés pour mettre en évidence l'influence de la convection sur la formation des structures. Des géométries cylindriques de deux longueurs ont été ciblées pour étudier l'effet de la convection et des écoulements associés au remplissage à deux valeurs de force centrifuge, et deux compositions différentes ont été coulées sous cette configuration. Des analyses structurales sont effectuées sur ces barreaux.

Le Chapitre 7 : Conclusion générale comporte la conclusion et les perspectives pour la suite de la thèse, notamment une expérience de solidification dirigée sous microgravité et une thèse financée par ESA sur la modélisation des expériences réalisées lors de cette thèse.

# Chapitre 2 : Revue bibliographique

Ce chapitre est une revue bibliographique qui traite des particularités et types d'alliages Ti-Al, les structures de solidification et notamment, la transition colonnaire-équiaxe, la solidification péritectique et l'effet de la centrifugation sur la solidification.

## 2.1 Les alliages Ti-Al

L'intérêt principal des alliages de base  $\gamma$ -TiAl est leur faible masse volumique : de 3,7 à 3,9 g/cm<sup>3</sup>, soit environ la moitié de celle des superalliages à base Ni ( $\approx 8$  g/cm<sup>3</sup>) et comparable à celle de leurs concurrents potentiels, les céramiques résistantes à hautes températures à base de silicium [13]. La résistance mécanique spécifique élevée de ces alliages est comparable à celle des superalliages à base nickel, comme le montre la Figure 2-1. De plus, le module spécifique ( $E/\rho$ ) est 1,5 fois celui de tout autre alliage commun [25]. Les aluminures de titane sont également résistants à l'inflammation [26], risque plus important pour le titane pur en raison de sa conductivité thermique basse et de la chaleur de formation élevée de l'oxyde de titane [27]. Malgré une ténacité non remarquable par rapport aux alliages structuraux classiques [28], la résistance à la rupture spécifique après 1000 h est meilleure que celles des alliages de base titane ou nickel [29]. L'ensemble de ces caractéristiques rend ainsi cette famille d'alliages intéressante pour l'aéronautique [28].

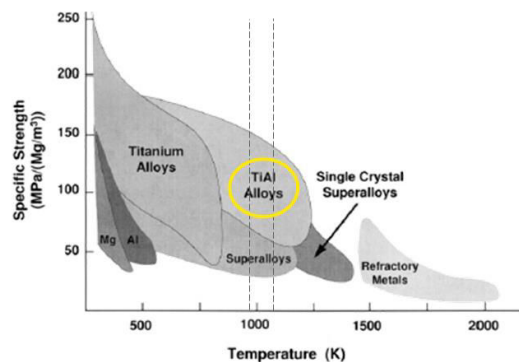


Figure 2-1. Résistance spécifique de TiAl en fonction de la température, comparée à celle des alliages légers et haute-température [28].

Le progrès technologique a permis de réduire le prix de l'alliage qui reste malgré tout important. Ils possèdent plusieurs avantages écologiques : les émissions d'oxydes de carbone et de soufre sont faibles pendant la fabrication des pièces et pendant leur vie en service et ils permettent une diminution du poids en service [30]. Par ailleurs, la turbine basse pression est plus petite, les forces centrifuges sont plus faibles et la consommation de kérosène plus basse. Les alliages TiAl représentent ainsi un moyen de s'approcher de la cible ACARE de réduction d'émissions des moteurs aéronautiques de 20 % avant 2020 [30].

Le principal frein à l'industrialisation des alliages à base de TiAl était leur mise en forme. La température de transition fragile-ductile se situe entre 600°C et 750°C selon la composition et la microstructure [31]. Le perçage conduit à la fissuration du TiAl, et l'usinage doit se faire à une vitesse relativement lente [26]. Des premières études ont permis d'explorer les divers procédés utilisés pour l'élaboration et la mise en forme des alliages TiAl, avec une emphase sur les procédés de fonderie pour la mise en forme. La faible fluidité des alliages de titane leur convie un besoin de surchauffe élevée, et la forme complexe des pièces de fonderie typiques des alliages Ti demande également des

températures de coulée et de préchauffage des moules élevées [32]. La fonderie de précision à la cire perdue est la solution de référence pour la mise en forme des aubes de turbine en TiAl, et la coulée centrifuge aide à remplir rapidement les moules et à réduire les défauts.

Les variations de composition, notamment des variations assez subtiles de la teneur en aluminium, provoquent des effets indésirables. Toutes les propriétés mécaniques sont sensibles à la microstructure résultant de la composition chimique et du procédé et, dans une pièce non-homogène, des variations de propriétés en résultent. Les variations de propriétés peuvent aussi provenir d'autres hétérogénéités associées à la mise en forme par fonderie comme des porosités ou des inclusions d'origine externe dans la pièce.

L'évaporation d'aluminium pendant le maintien à haute température ou pendant l'élaboration de l'alliage en passant par l'état liquide est associée aux problèmes de contrôle de composition chimique. Quand la teneur en aluminium baisse, des modifications possibles du chemin de solidification, de la répartition des phases, de la microségrégation et des propriétés peuvent se produire [33] et la résistance à l'oxydation diminue [34]. Travailler sous vide permet de lutter contre la contamination mais accélère par ailleurs l'évaporation d'aluminium [35].

### 2.1.1 Considérations vis-à-vis la contamination

Les éléments de l'environnement autour de la charge liquide qui auront le plus d'influence sur sa pureté sont l'atmosphère et le creuset. L'atmosphère peut être contrôlée, notamment pour exclure l'azote et l'oxygène.

Peu de matériaux sont adaptés pour un creuset en contact avec un alliage de base TiAl. La contamination en éléments légers tels que l'oxygène ou l'azote peut conduire à l'introduction d'inclusions ou à des modifications microstructurales, et elle est difficile à supprimer.

Le titane pur est tellement réactif qu'aucun matériau réfractaire résistant complètement au titane en fusion n'a été trouvé, mais l'ajout d'Al diminue la réactivité du mélange [36]. Le titane pur peut réduire (dissoudre) la plupart des réfractaires et quelques inclusions réfractaires sont souvent trouvées dans le cas du TiAl en fonderie [37]. Les matériaux de brasage des céramiques incluent souvent du titane en raison de sa forte réactivité [38] et de sa mouillabilité [39]. Même dilué par l'aluminium et les autres éléments d'addition, trouver des réfractaires compatibles avec les alliages à base de TiAl pose toujours un défi.

De nombreux matériaux à base de nitrures, de carbures ou d'oxydes, ainsi que des réfractaires plus exotiques ont été testés, et sont présentés en Annexe A : Considérations vis-à-vis la contamination. Seul l'oxyde d'yttrium (yttrine) possède des performances acceptables en contact avec des aluminures de titane en fusion, du fait de sa faible mouillabilité et de sa stabilité. Son coût et son impact environnemental sont ses seuls points faibles parmi les oxydes. L'yttrine peut être appliquée sous forme de revêtement, mais une réaction avec le substrat est à éviter pour limiter la contamination, et la densification par frittage doit être étudiée pour optimiser les performances du revêtement. Toutefois, une contamination résiduelle, le plus souvent sous forme d'inclusions, est inévitable même avec cet oxyde qui est le plus adapté, et les creusets métalliques sont à préférer. Pour des expériences de solidification dirigée où un moule métallique produirait une croissance radiale indésirable, un tube en yttrine, ou revêtu en yttrine, est donc conseillé.

## 2.1.2 Présentation du système Ti-Al

### 2.1.2.1 Diagramme d'équilibre

Les premiers essais mécaniques et essais d'oxydation sur le TiAl ont été menés au début des années 1950, et ces alliages n'ont pas vu beaucoup de développement pendant vingt ans environ [40]. Avant les recherches poussées dans les alliages  $\gamma$ -TiAl, le diagramme de phases [41] ne ressemblait pas beaucoup à la version moderne, et les applications du les plus courantes étaient l'utilisation de composés à base de titane comme inoculants dans des alliages d'aluminium et l'élaboration d'alliages à base d'aluminium à très faible teneur en titane. Des investigations des alliages d' $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al, notamment à l'United Technologies Research Center, ont été entreprises pendant les années 1970 et 1980 [42]. La recherche dans les alliages  $\gamma$ -TiAl a commencé à la même époque résultant en des modifications apportées au diagramme. De nombreux facteurs rendent toutefois la tâche compliquée, tels que le fait que les phases haute-température ne peuvent pas exister à température ambiante même en cas de trempe, la difficulté de délimiter les domaines de stabilité exacts expérimentalement et de faibles variations d'énergie libre entre les phases [43].

La Figure 2-2 rassemble une sélection de diagrammes d'équilibre sous forme Al-Ti, pris dans la base de données ASM Alloy Phase Diagram Database, pour permettre de suivre son évolution visuellement. La référence vers la fin des années 1980, une période durant laquelle le premier alliage  $\gamma$ -TiAl est développé, est le diagramme de Murray [44], qui rassemble des résultats théoriques et expérimentaux depuis les premières recherches datant de 1950. En 1988, McCullough *et al.* [45] ont fait des vérifications expérimentales à hautes températures et proposé une version qui établit la température de la transition  $L \rightarrow \beta$  et qui étend, dans la région d'intérêt pour les alliages  $\gamma$ -TiAl, la gamme de stabilité de la phase  $\alpha$  vers de plus hautes températures. La cascade de péritectiques  $\beta + L \rightarrow \alpha$  et  $\alpha + L \rightarrow \gamma$  est pour la première fois présentée. Le diagramme complet intéressant suivant est celui de Kattner *et al.* [46], qui incorpore de nombreuses données expérimentales. Kainuma *et al.* [47] et Ohnuma *et al.* [48] proposent des améliorations spécifiques, comme une région de stabilité de la phase  $\beta_0$ , la forme de la phase  $\beta$  qui peut être observée résiduellement à température ambiante et, dans le cas d'Ohnuma *et al.*, des informations sur les deux transformations péritectoïdes  $\beta + \alpha \rightarrow \alpha_2$  et  $\beta + \alpha_2 \rightarrow \alpha$ . L'amélioration suivante, regroupant plus de 370 références et une grande quantité de données thermodynamiques, est publiée par Schuster et Palm en 2006 [49] et fixe la température de transition péritectique  $\beta + L \rightarrow \alpha$ . La version du diagramme de phases dont la base de données est la plus aboutie aujourd'hui est celle de Witusiewicz et coll., datant de 2008 [50]. Plus récemment, Wang *et al.* [51] ont publié une version du diagramme à base de calculs CALPHAD avec cependant des différences de températures qui ne ressemblent pas aux versions mieux validées par des données expérimentales, comme une température péritectique plus faible de 19°C.

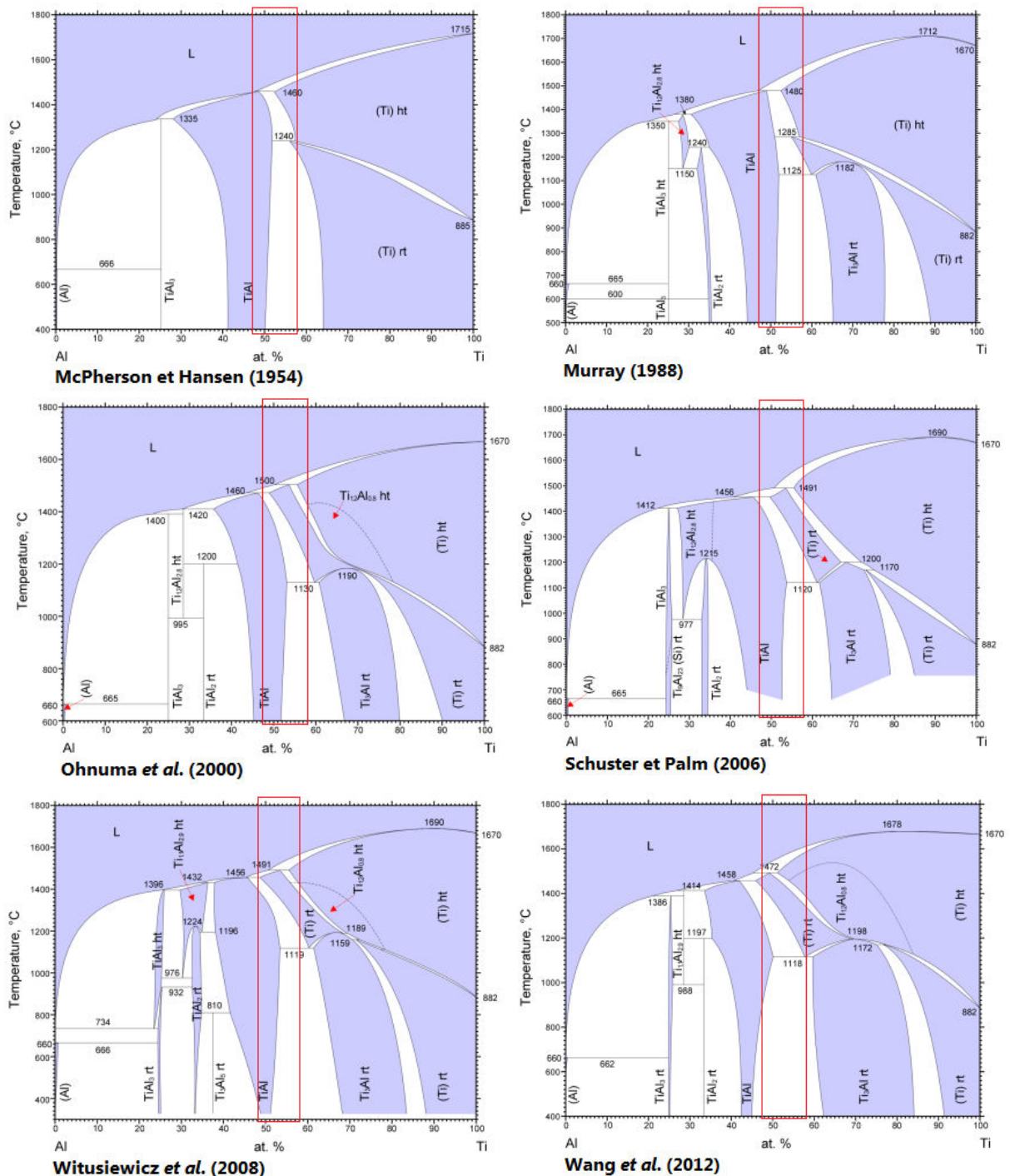


Figure 2-2. Historique de diagrammes de phase binaires Al-Ti, avec la gamme de compositions d'intérêt entourée en rouge.

### 2.1.2.2 Cristallographie

Les phases importantes (voir la Figure 2-3) dans la gamme de compositions d'intérêt industriel sont les phases  $\alpha$ -Ti dont la structure est hexagonale compacte de désignation A3,  $\beta$ -Ti, dotée d'une structure cubique centrée de désignation A2 [52],  $\gamma$ -TiAl, présentant une structure faces centrées de désignation Strukturbericht L1<sub>0</sub> [43], et la version ordonnée de la phase  $\alpha$  stable à basse température et nommée  $\alpha_2$ , qui a une structure cristalline de type hexagonal et de désignation Strukturbericht DO<sub>19</sub> [43]. La phase  $\beta$  cubique centrée métastable retenue dans certains cas à température ambiante s'appelle B2 [47,48].



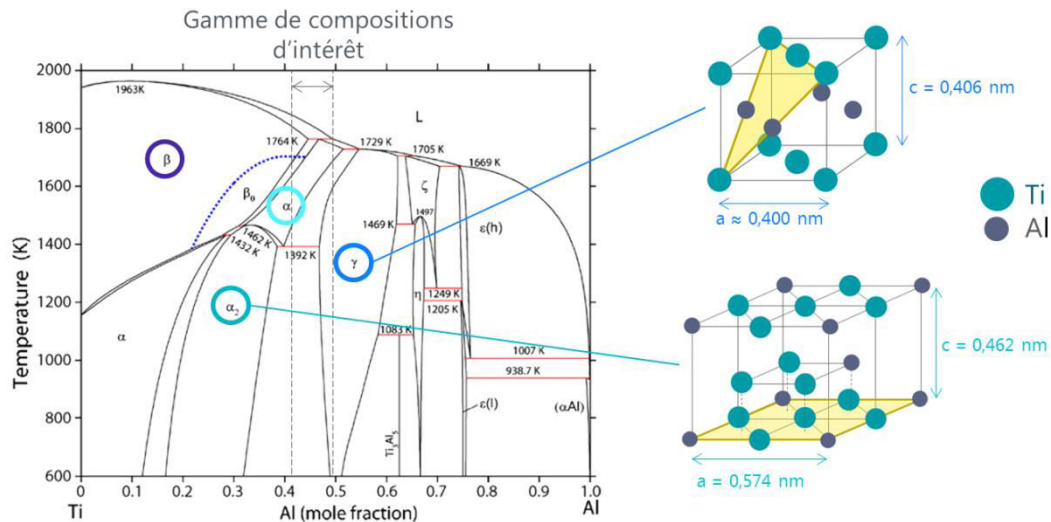


Figure 2-3. Diagramme de phases Ti-Al [50] avec la gamme de compositions d'intérêt soulignée et structure cristalline des principales phases présentes à température ambiante.

Des relations d'orientation cristallographique gèrent la transformation de phases  $\beta \rightarrow \alpha$  durant la solidification péritectique (les relations de Burgers :  $\{0001\}_\alpha // \{1-10\}_\beta$  et  $\langle 11-20 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$ ) et la précipitation de lamelles de  $\gamma$  dans  $\alpha$  (les relations de Blackburn :  $(0001)_{\alpha_2} // \{111\}_\gamma$  et  $\langle 11-20 \rangle_{\alpha_2} // \langle 1-10 \rangle_\gamma$ ) pendant le refroidissement [43]. De part ces relations cristallographiques, on voit qu'une solidification primaire par  $\alpha$  conduit à beaucoup plus d'anisotropie, puisque dans le cas de la solidification  $\beta$ , la multiplication des orientations est beaucoup plus importante.

### 2.1.2.3 Nuances

À partir de ces compositions, le développement de nuances se fait par ajout d'éléments d'alliage, modifiant principalement la stabilité des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , ainsi que leurs propriétés chimiques et mécaniques. On parle d'éléments  $\beta$ -gènes,  $\alpha$ -gènes et  $\gamma$ -gènes (Tableau 2-1). Les effets des éléments d'alliage peuvent être traduits en termes d'« équivalent Al » qui prend en compte la nature  $\beta$ -gène ou  $\alpha$ -gène de l'élément et l'intensité de cette qualité [53].

Tableau 2-1. Éléments susceptibles de stabiliser certaines phases.

$\alpha$ -gène	O	C	N	Si				
$\beta$ -gène	Re	W	Ta	Nb	Cr	Mo	Nb	Ta
$\gamma$ -gène	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Re	W	Al

Parmi Ti, Al, Nb et Cr, le chrome ségrège le plus, surtout quand une faible quantité d' $\alpha_2$  dans la structure finale ne peut pas accommoder la totalité du chrome dans la pièce [10]. Ce chrome résiduel peut stabiliser de petites zones de phase B2 pendant un traitement thermique [10]. La phase B2 n'est pas une phase d'équilibre et pourrait être indésirable. Dans un essai de solidification dirigée avec l'alliage Ti-46Al-8Nb, la phase B2 a été identifiée en cœur de dendrite en raison de la ségrégation du niobium vers le cœur de dendrite et l'absence de chrome [54].

Le Tableau 2-2 résume les effets d'éléments d'addition sur les alliages TiAl.

Tableau 2-2. Effets d'éléments d'addition sur le TiAl.

Élément	Effets connus sur les propriétés du matériau
Ag	Augmente la ductilité à $T_{amb}$ .
Al	Influe sur la ductilité via la microstructure, meilleure ductilité pour 46-50 %mol Al, où la ténacité diminue quand la teneur en Al augmente.
B	>0,5 %mol : affine les grains, améliore résistance mécanique, usinabilité et coulabilité.
C	Améliore la résistance au fluage et la résistance mécanique mais diminue la ductilité.
Cr	1-3 %mol : augmente la ductilité de la structure duplexe. >2 %mol : améliore l'usinabilité et confère un comportement superplastique. >8 %mol : augmente fortement la résistance à l'oxydation.
Fe	Améliore la fluidité en coulée et la tendance à fissuration à chaud.
Mn	Améliore la ductilité de la structure duplexe pour 1-3 %mol.
Mo	Améliore la ductilité et la résistance d'un alliage à grains fins, améliore la résistance à l'oxydation et au fluage. Améliore la forgeabilité en introduisant la phase $\beta$ à chaud.
N	<1 %mol : améliore la résistance mécanique, au fluage et à la fatigue, réduit la ténacité.
Ni	Améliore la fluidité en coulée.
Nb	Améliore significativement la résistance à l'oxydation, améliore la forgeabilité en introduisant la phase $\beta$ à chaud.
O	Réduit la ductilité, augmente la résistance mécanique, augmente la dureté.
P	Réduit la cinétique d'oxydation.
Re	Réduire la texture microstructurale et l'anisotropie des propriétés.
Si	0,5-1 %mol : améliore la résistance mécanique et la résistance au fluage et à l'oxydation, augmente la fluidité, réduit la tendance à la fissuration à chaud.
Ta	Améliore la résistance à l'oxydation et au fluage. Augmente la tendance à la fissuration à chaud.
V	1-3 %mol : augmente la ductilité de la structure duplexe, réduit la résistance à l'oxydation, améliore la forgeabilité en introduisant la phase $\beta$ à chaud.
W	Améliore la résistance à l'oxydation et au fluage
Y	Augmente la ductilité mais diminue la ténacité et la résistance au fluage et à la fatigue.

### 2.1.3 Historique des alliages et applications

Les alliages de style GE ont la désignation de deuxième génération, donnant au premier alliage étudié par General Electric, non stable à températures élevées, et éventuellement les alliages binaires d'étude, l'appellation de première génération.

D'autres alliages dits de deuxième génération issus des concurrents de General Electric sont parfois prévus pour d'autres procédés de mise en forme, tels que le forgeage ou le laminage.

Le forgeage est optimal pour produire des formes allongées, et le travail à chaud renforce un matériau métallique. Les alliages forgés sont généralement limités en volume de production et en précision de dimensionnement [55]. Certaines formes complexes ne peuvent pas être réalisées. En raison de leur composition et de leurs propriétés, les alliages forgés sont limités en température de service à 800°C [56]. Typiquement ils ont une haute proportion de la phase  $\beta$ , ce qui est responsable d'un mauvais comportement en fluage [57]. Des alliages forgés à base de TiAl existent, comme celui de GKSS (Ti-45Al-10Nb) [58], mais la différence de composition par rapport à l'alliage de cette étude, l'alliage GE, est importante. Les alliages forgés contiennent typiquement moins d'Al que l'alliage GE afin de favoriser la présence de la phase  $\beta$  pour une superplasticité à chaud.



La tôle en  $\gamma$ -TiAl a été considérée pour des applications de peau d'avion, de boucliers thermiques, de tuyaux d'échappement, entre autres [59]. Sa production par laminage produit une structure en bandes résultant des hétérogénéités associées au forgeage, et la forme rectangulaire finale est découpée du produit laminé, avec pertes de matière [59]. Plansee a développé des tôles à partir de son alliage  $\gamma$ -MET, mais celles-ci ont été rejetées pour une application aérospatiale à la NASA [58]. Ce procédé reste donc toujours sans application industrielle.

Des procédés où les précurseurs sont en forme de poudres sont intéressants du point de vue de l'homogénéité de l'alliage, pour éviter une structure colonnaire grossière, des macroségrégations, des retassures, et de la texture. Cette technique est plus adaptée à des géométries simples et coûte cher par rapport à la fonderie [55]. Ce coût élevé, principal facteur limitant son utilisation à plus grande échelle, est lié à la difficulté de production d'une poudre convenable de cet alliage fragile et difficilement usinable. Diverses méthodes de consolidation de poudres sont possibles et le mode de fabrication additive génère beaucoup d'intérêt pour ces méthodes. Quelle que soit la voie choisie pour réaliser une pièce par métallurgie des poudres, le coût associé relègue cependant ce procédé à la seconde place, derrière la fonderie, dans la fabrication d'aubes de turbine et plus intéressant pour la réparation ou le rechargement des aubes.

La première application commerciale d'un alliage  $\gamma$ -TiAl était le turbocompresseur de la Mitsubishi Lancer Evolution VI RS produit entre 1999 et 2001 [60].

Vers l'an 2000, le développement de la troisième génération d'alliages a démarré. Ces alliages sont caractérisés par une teneur en niobium élevée et une teneur en éléments d'addition égale ou supérieure à 5 %mol [61]. Le projet européen IMPRESS a concentré ses efforts sur ces alliages [7].

La première application aéronautique a été confirmée en 2007, quand l'alliage GE a reçu la certification FAR33 pour le moteur GENx, destiné aux avions Boeing 787 [62].

Le développement d'alliages de la 4<sup>ème</sup> génération a commencé vers 2009. Cette catégorie comprend les alliages à plus de 5 %mol de tantale qui ont moins besoin de traitements thermiques que les alliages  $\gamma$ -TiAl classiques pour obtenir une microstructure acceptable [63].

La composition des alliages à base de TiAl apportent des propriétés différentes qui correspondent mieux à différentes applications. D'autres alliages tels que le TNB présentent en avantage par rapport à l'alliage GE d'avoir une meilleure résistance à haute température et au fluage, aux dépens de la ductilité et de la ténacité. L'alliage  $\gamma$ -MET est plus résistant à la fatigue tandis que le type XD échange cette résistance à la fatigue contre des ductilité et rigidité plus importante [6]. Pour certaines gammes d'alliages, les effets des éléments d'alliage peuvent être devinés en termes de « équivalent en Al » [53].

Tableau 2-3 : Classement des alliages de base TiAl

<b>1<sup>ère</sup> génération</b> (premières études)	Ti-(47-48)Al-1V-(0-0.3)C (GE, 1970s) ( <i>se dégrade à T &gt; 600°C</i> )  Alliages binaires Ti-48Al-2Cr
<b>2<sup>ème</sup> génération</b> < 5 %mol d'additions (ductilité, oxydation)	Ti-(47-48)Al-2Cr-2Nb (GE, 1980s) Ti-(47-48)Al-2Mn-2Nb (Howmet) Ti-(45-47)Al-2Mn-2Nb-(0,8-1)B(XD, Martin Marietta) Ti-47Al-2W-0,5Si (ABB) Ti-47Al-2Nb-1Mn-0,5W-0,5Mo-0,2Si (AlliedSignal/Howmet) Ti-(45-46,5)Al-X(Nb, B, C)-Y(Cr, Ta) ( $\gamma$ -MET, Plansee) Ti-46,6Al-1Cr-0,2Si (MPI)  Ti-(45-48)Al-(0-4)Nb-(1-2)(Cr, Mn, V) Ti-47Al-3,5(Nb, Cr, Mn)-0,8(B, Si) Ti-(45-48)Al-(0-2)(Cr, Mn, V)-(0-5)(Nb, Ta, W)-(0-2)(Si, Be, Fe, N) Ti-46Al-4Nb-1W ( <i>alliage forgé</i> )
<b>3<sup>ème</sup> génération</b> $\geq 5$ %mol Nb +(C, B, Si) possible (850°C, oxydation, fluage)	Ti-(45-47)Al-10Nb (alliage TNB, GKSS) Ti-(45-46)Al-(5-10)Nb Ti-47Al-5Nb-0,2C-0,2B  Ti-43Al-4Nb-1Mo-B ( <i>forgeage, homogénéité microstructurale</i> )
<b>4<sup>ème</sup> génération</b> > 5 %mol Ta (plus dense)	Ti-46Al-8Ta Ti-44,8Al-6,6Ta + B
<b>Autres alliages</b>	K5 : Ti-(45,5-46)Al-(0-2)Cr-3Nb-0,2W-(0,1-0,3B)-(0-0,4)C-(0-0,2)Si (2 <sup>ème</sup> ?) (USAF) G4 : Ti-47Al-1Re-1W-0,2Si (2 <sup>ème</sup> ?) (ONERA) Ti-42Al-5Mn : (2/3 <sup>ème</sup> ?) ( <i>forgeage</i> )

Des éléments lourds comme le niobium et le tungstène figurent parmi les additions les plus courantes parce qu'ils peuvent décaler le liquidus de l'alliage TiAl vers des températures plus élevées, augmentant la résistance mécanique, au fluage et à l'oxydation, entre autres [64]. Les alliages riches en niobium comme ceux de la 3<sup>ème</sup> génération augmentent la température de service par 60-100°C et améliorent la résistance mécanique à température ambiante de 300-500 MPa [65]. L'alliage Ti-46Al-8Nb est moins réactif que Ti-47Al-2Cr-2Nb du fait/grâce à l'ajout de niobium [66]. Ces additions contribuent aussi à un risque accru de ségrégation en raison de leurs hauts points de fusion, particulièrement nuisible du fait de la tendance à la ségrégation des alliages de base. Le tantale de la 4<sup>ème</sup> génération d'alliages diffuse lentement et peut également intensifier la ségrégation [9].

Les alliages dits de 4<sup>ème</sup> génération et les alliages de 3<sup>ème</sup> génération possèdent une densité plus élevée que celle de leurs prédécesseurs. La densité de Ti-46Al-8Ta est d'environ 4,9 g/cm<sup>3</sup> et celui de Ti-46Al-8Nb 4,2 g/cm<sup>3</sup> [30] tandis que les alliages gamma typiques (surtout de 2<sup>ème</sup> génération) ont une densité d'entre 3,7 et 3,9 g/cm<sup>3</sup> [40].

L'ONERA a développé un alliage avec ajout de tungstène et de rhénium appelé le G4. Cet alliage souffre d'une ségrégation plus importante que les alliages plus répandus, surtout en raison d'un manque d'homogénéisation du tungstène [24].

Plusieurs auteurs ont investigué l'effet de l'addition de bore, connu pour l'affinement des grains. Cet élément encourage la nucléation de borures dans le liquide avant la nucléation de particules d' $\alpha$  inoculant, ce qui aide à éviter la transformation péritectique [67]. Des enjeux de solidification intéressants sont en jeu lors de ce mécanisme [68,69]. Des compositions susceptibles à la transformation péritectique, telles que des compositions de style GE, sont à éviter dans le cas de l'ajout

de bore. Un alliage avec addition de bore et de carbone est également étudié dans le cadre du projet GRADECET (mais n'a pas été sélectionné pour la campagne MAXUS-9). Les alliages retenus sont : le GE Ti-47.5Al-2Cr-2Nb et l'ancien alliage IMPRESS Ti-46Al-8Nb.

#### 2.1.4 L'alliage General Electric

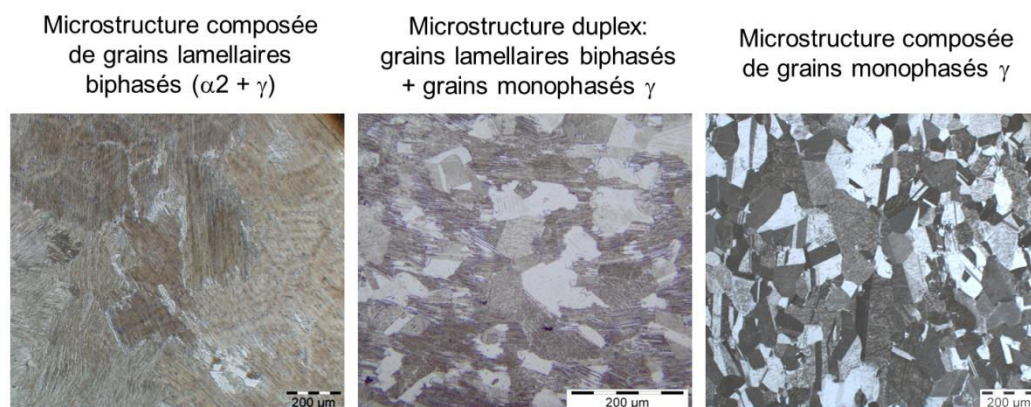
Un programme de recherche entrepris par l'US Air Force en collaboration avec Pratt & Whitney entre 1975 et 1983 a mené à la création de la première génération d'alliages  $\gamma$ -TiAl, Ti-48Al-1V-(0-0,3C), composition choisie pour sa résistance au fluage et sa ductilité mais peu adaptée à une exploitation à hautes températures [40].

La suite des études entre 1986 et 1991 a été plus fructueuse, avec le développement de l'alliage nommé « GE », breveté par General Electric en collaboration avec l'US Air Force [70]. Cet alliage, typiquement d'une composition Ti-(47-48)Al-2Cr-2Nb, est l'exemple-type de la deuxième génération d'alliages  $\gamma$ -TiAl et semble très prometteur parce qu'il permet un bon compromis entre résistance et ductilité [40]. Entre 1993 et 1994, des tests réussis sur moteur d'avion avec 98 aubes de turbine basse pression en alliage GE, ainsi que d'autres essais réalisés chez P&W, MTU, Rolls-Royce et IHI, ont mis en évidence sa performance [40]. Ces années de développement et de maîtrise ont justifié le choix de l'alliage GE pour les premières applications aéronautiques.

Cet alliage est connu pour son équilibre de propriétés, possédant notamment une ductilité acceptable à température élevée, une bonne résistance à l'oxydation, et un bon comportement en fluage [71]. De plus, sa ténacité est relativement élevée [6]. Sa gamme de température de service est de 560 à 750°C [72].

La gamme de composition brevetée pour les composants structuraux à hautes températures est Ti-(46-50)Al-2Cr-2Nb [70]. La teneur en aluminium peut varier, mais pas sans effet sur la microstructure et les propriétés.

Les deux microstructures les plus typiques sont la structure toute lamellaire et la structure duplex, composée d'un mélange de lamelles de  $\alpha$  et  $\gamma$  et de grains  $\gamma$  monolithiques. Une structure « tout  $\gamma$  » indésirable peut être générée si la teneur en aluminium est trop élevée ou si les conditions de traitements thermiques ne sont pas optimales. La Figure 2-4 présente ces structures, observées sur l'alliage GE chez Safran.



$\Delta^+ \text{Al} / \Delta^- \text{O}$  (influence négligeable du Nb et du Cr)

Figure 2-4. Microstructures typiques de l'alliage GE (d'après [8]).

Les avantages de la structure duplexe sont notamment sa petite taille de grains qui lui apporte plus de ductilité et usinabilité [43]. Elle est atteinte après traitement thermique dans le domaine ( $\alpha+\gamma$ ) suivi d'un refroidissement assez rapide. Le diagramme de phases binaire Ti-Al représenté sur la Figure 2-3 en pourcentage atomique donne une idée de la température à appliquer. Les avantages de la structure lamellaire sont sa résistance mécanique et sa résistance au fluage, aussi liées à la taille de grain ici plus importante [10]. Cette structure suit une homogénéisation à haute température. La structure brute de coulée d'une pièce produite par fonderie est typiquement toute lamellaire et se transforme en structure duplexe par traitement thermique. Des vitesses de refroidissement lentes ( $< 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à partir du même domaine ( $\alpha+\gamma$ ) ou des températures de traitement thermique trop basses par rapport au palier eutectoïde peuvent produire plus de  $\gamma$  dans la structure duplexe [10].

### 2.1.5 Solidification des alliages TiAl

Dans le cas de la mise en forme par fonderie, la composition a plusieurs conséquences sur la structure de solidification. La phase primaire de solidification dans la gamme de compositions d'intérêt est typiquement la phase  $\beta$ , mais sous certaines conditions, comme dans le cas d'une forte contamination en oxygène, la phase primaire peut passer en  $\alpha$  [52]. Ceci confère une texture cristallographique à l'alliage qui ne serait pas présente dans le cas d'une solidification par  $\beta$  [73]. Une augmentation de la teneur en Al produit le même effet.

La phase primaire de solidification de l'alliage GE est la phase  $\beta$  [21,72,74,75] contrairement à ce que laisse supposer une simple observation de la symétrie des dendrites (les angles entre bras dendritiques pouvant être droits, comme une structure cubique ou aigus, indicatifs d'une structure hexagonale) qui ferait conclure à la solidification par la phase  $\alpha$  ([76,77]). En effet, la phase  $\beta$  se transforme en  $\alpha$  au cours de la solidification [72] et les dendrites observées ne sont peut-être pas la phase primaire. La préparation d'échantillons et la méthode d'observation doivent être adaptées pour bien observer les dendrites primaires sur un échantillon de TiAl solidifié. Par ailleurs, la contamination en O peut déstabiliser la phase  $\beta$  au profit d' $\alpha$  [21], tout comme une contamination par éléments interstitiels ou une cinétique accélérée. Ainsi, la phase primaire doit être déterminée d'une manière plus rigoureuse que par observation optique. Une texture limitée de l'alliage permet par exemple d'identifier clairement la phase  $\beta$  comme phase primaire [73].

Les principaux défauts liés à la solidification, soit les inclusions, les porosités, les ségrégations et les hétérogénéités structurales ont déjà été décrits dans le Chapitre I. Safran vise à minimiser voire éliminer ces défauts lors de la production, dont l'intérêt de la présente étude.

La phase primaire  $\beta$  permet beaucoup plus de rétrodiffusion en raison de sa structure cristalline plus ouverte [21]. Cette diffusion rend la compréhension de la ségrégation plus difficile. La microségrégation est plus facile à modéliser dans la phase  $\alpha$ , décrite par un modèle classique de Scheil, que dans la phase  $\beta$  où même un modèle classique qui admet de la diffusion dans le solide ne convient pas [52]. La solidification par  $\alpha$  produit de plus fortes amplitudes de ségrégation [75] mais peut contenir le plus d'impuretés en solution, ce qui peut empêcher la formation d'une troisième phase solide, le B2.

En raison du diagramme de phases complexe, le chemin de solidification, ou la suite de phases présentes dans le matériau en se transformant lors du refroidissement, peut être différent pour des compositions assez proches. Un faible écart de composition peut ainsi produire une différence

structurale significative. Par exemple, l'alliage GE avec 47 %mol d'aluminium coulé par gravité sous forme de barre (de diamètre 25 mm) a une zone équiaxe plus prononcée que celle pour l'alliage avec 48 %mol d'aluminium [24]. La Figure 2-5 présente une coupe isoplèthe des diagrammes de phases Ti-(X)Al-2Cr-2Nb et une illustration des structures.

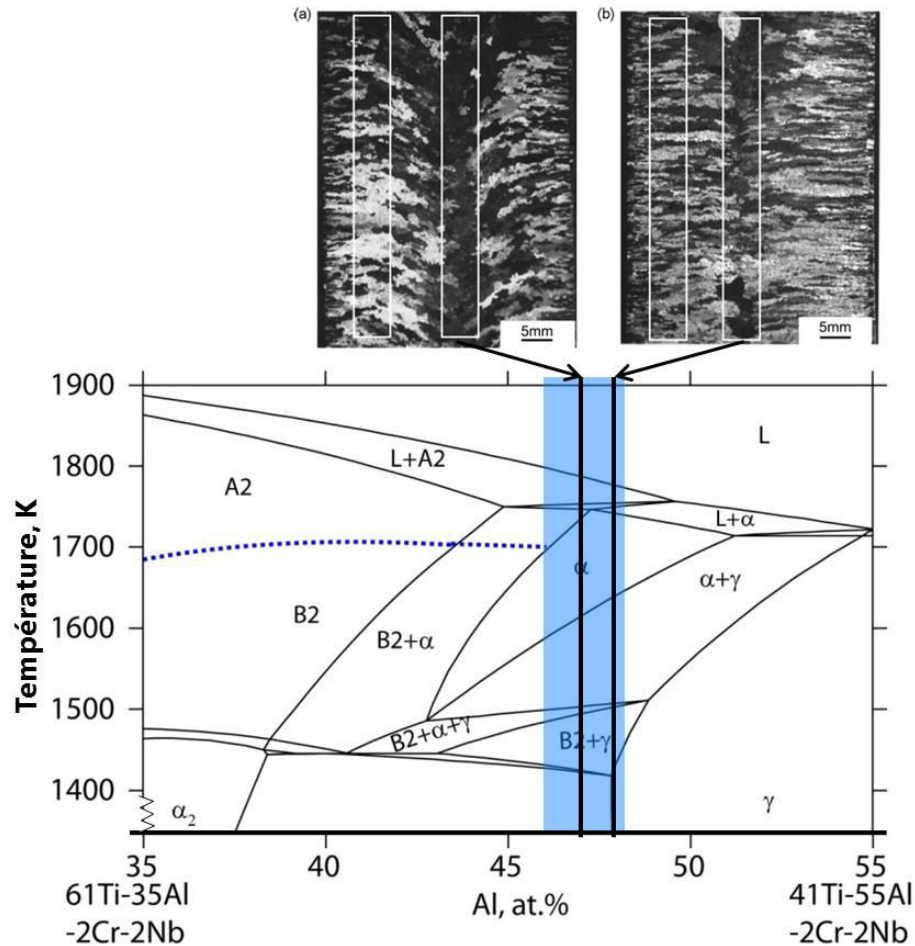


Figure 2-5. Coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-Al-2Cr-2Nb (de [74]) avec des images (a) du lingot Ti-47Al-2Cr-2Nb et (b) du lingot Ti-48Al-2Cr-2Nb extraites de [24].

Dans le cas de l'alliage Ti-47-Al-2Cr-2Nb, dont la teneur en aluminium est inférieure à celle du point péritectique où les phases L,  $\beta$ ,  $\alpha$  sont toutes en équilibre (hypopéritectique), le chemin de solidification est  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow L + \beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$  et, dans le cas de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb hyperpéritectique,  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow L + \beta + \alpha \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha$ . Le même phénomène de structures plus grossières et courbées pour des compositions hypopéritectiques, et plus fines et droites pour des compositions hyperpéritectiques a été mis en évidence chez Safran [8,78]. La solidification péritectique semblerait jouer un rôle dans les différences structurales observées, mais le mécanisme n'est pas connu.

Il faut également noter sur la Figure 2-5 que les dimensions de la zone de grains équiaxes au centre du lingot sont réduites dans le cas du lingot de composition hyperpéritectique. La transition colonnaire-équiaxe, importante en fonderie, sera détaillée dans la partie suivante. L'effet de la composition et donc de la solidification péritectique du TiAl sur la transition-colonnaire équiaxe sera exploré dans cette thèse.

## 2.2 Structures de solidification

La fonderie est associée à des structures de solidification particulières. La Figure 2-6 représente la structure caractéristique de solidification d'un alliage métallique coulée dans un moule sans contrôle particulier de la thermique de refroidissement. Sous ces conditions, la structure de grains observée se décompose en trois : une zone de peau sur quelques millimètres, suivie d'une zone de grains orientés colonnaires, suivie d'une transition vers une zone de grains équiaxes. Concernant les propriétés, une texture entièrement équiaxe est avantageuse, à l'exception de quelques applications dans lesquelles une structure toute colonnaire peut avoir de l'utilité pourvu que l'orientation soit favorable. Une structure de grains équiaxes fins est davantage privilégiée, promettant, entre autres, moins de criques, un meilleur remplissage des moules, une meilleure distribution de retassures et de porosités, une meilleure homogénéité, une durée de vie en fatigue augmentée et une limite d'élasticité plus élevée [79].

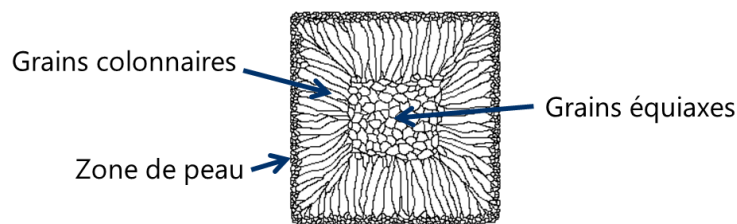


Figure 2-6. Schéma de la transition colonnaire-équiaxe sur une coupe transversale d'un lingot.

Les zones colonnaire et équiaxe peuvent coexister, ou l'une des deux peut être absente. La zone équiaxe peut être absente dans le cas de métaux purs, et l'utilisation d'inoculants avec certains alliages peut supprimer la zone colonnaire [17].

### 2.2.1 Origine de la transition colonnaire-équiaxe

Suite au remplissage, la surchauffe du liquide coulé est évacuée par les parois du moule et un gradient thermique s'établit suivant la direction perpendiculaire à la paroi de la lingotière : la solidification est alors dirigée par l'extraction du flux de chaleur conduisant à la formation de la texture colonnaire. Au cours du temps, la surchauffe du liquide en avant du front de solidification est évacuée et il peut se développer devant des dendrites colonnaires une zone de liquide en surfusion permettant à d'éventuels germes de solide présents de se développer avec une structure équiaxe.

La Figure 2-7 représente à l'échelle de la dendrite les conditions thermiques locales en cours de solidification. La température de l'interface solide/liquide inférieure à la température du liquidus à la composition initiale  $T_{0liq}$  est notée  $T_{front}$ . Devant le front colonnaire existe donc une zone en surfusion. Dans cette zone, à partir d'une température de nucléation  $T_{nucl}$  inférieure à la température du liquidus peuvent exister des grains équiaxes croissant dans cette partie du liquide.



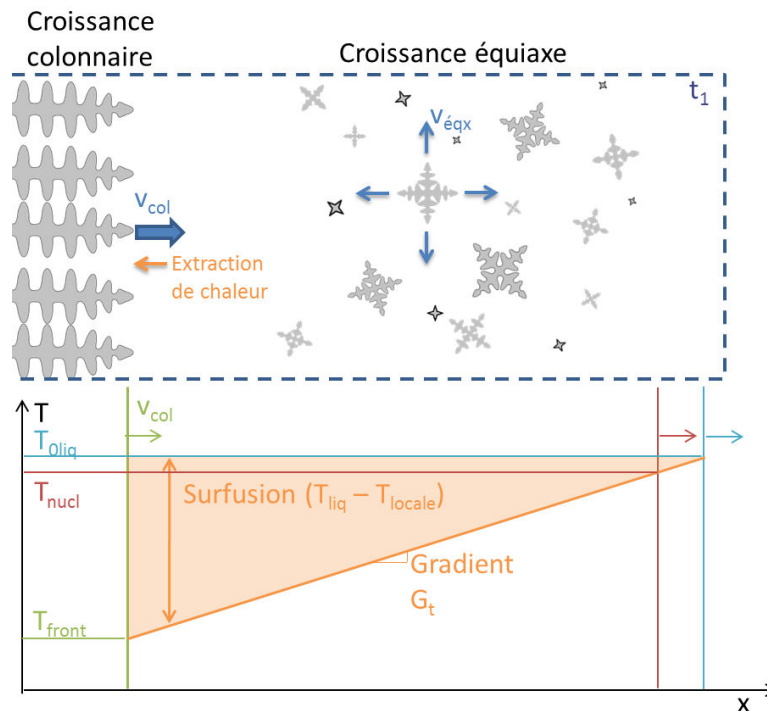


Figure 2-7. Schéma de la croissance des grains équiaxes et de l'avancement du front colonnaire.

Les conditions de refroidissement jouent sur la transition colonnaire-équiaxe. Les grains équiaxes croissent à une température légèrement plus élevée que les grains colonnaires et à un gradient thermique dans le solide quasiment nul [11]. Les grains colonnaires croissent quant à eux dans des conditions de gradient élevé dans le liquide et de vitesse de solidification faible [80].

Les grains équiaxes formés devant le front de solidification peuvent croître jusqu'à ce qu'ils rentrent en contact. À un stade plus avancé de la solidification, le front colonnaire est bloqué et ne peut plus avancer pour dépasser les grains équiaxes. L'étendue de la zone équiaxe au cœur d'un lingot peut varier avec la composition chimique. Cet effet dans le cas de l'alliage TiAl n'est pas encore compris et fait partie du travail de cette thèse.

## 2.2.2 Origine des grains équiaxes

Pour former des grains équiaxes, le liquide devant le front colonnaire doit être en surfusion, c'est-à-dire que le matériau reste liquide à une température inférieure au liquidus. La surfusion est, comme indiqué sur la Figure 2-7, la différence entre la température du liquidus et la température locale inférieure à la température du liquidus. La Figure 2-7 schématise la surfusion du liquide ainsi que la zone dans laquelle la germination des grains est possible. Les germes nécessaires à la croissance équiaxe peuvent provenir de la nucléation homogène ou hétérogène (nucléation sur les parois ou sur des particules comme des inoculants) ou de la fragmentation des dendrites, lorsque l'écoulement du liquide fait partiellement fondre des bras secondaires de dendrites et les redistribue dans le liquide dans lequel ils servent alors de germes de grains équiaxes. Les conditions doivent être favorables aussi bien pour la germination ou la fragmentation que pour le transport et la survie des germes [81]. Les mécanismes suivants ont été proposés dans la littérature :

- 1) Surfusion chimique : du soluté rejeté près des pointes des dendrites réduit la température de liquidus locale et augmente la surfusion constitutionnelle juste devant les pointes. Si la surfusion atteint une valeur critique, la germination a lieu [81,82].

- 2) « *Big bang* » : des germes se forment près des parois en début de solidification pendant le remplissage (surfusion thermique). La turbulence associée à la coulée entraîne les germes ailleurs et, s'ils subsistent sans refondre, ils peuvent croître voire supprimer la structure colonnaire si la teneur en soluté fait suffisamment baisser la surfusion [83].
- 3) Refusion des bras dendritiques : quand la vitesse de croissance fluctue, des branches de dendrites refondent à leur base et sont entraînées par convection ou flottent devant le front colonnaire [84].
- 4) Transport de dendrites : sans isolation du haut du lingot, une couche de grains s'y forme depuis laquelle des fragments plus denses que le liquide peuvent sédimenter [85].
- 5) Formation aux parois du moule : la germination se produit en début de solidification sur les parois. Les liens attachant ces germes à la paroi peuvent ensuite refondre localement par convection [86].

### 2.2.2.1 Fragmentation

Au fil des années, de nombreuses hypothèses ont été formulées pour l'origine des grains équiaxes au centre d'une pièce de fonderie en absence d'inoculants. Dans les années 20, Rosenhain a suggéré que des germes équiaxes peuvent provenir de cristaux transportés vers le bas par gravité de la surface supérieure du lingot avant la fin de solidification ou de cristaux formés lors du versement de métal liquide en contact avec l'air [87]. En 1964, Melia et Moffitt ont proposé que le détachement de bras secondaires de dendrites puisse servir de source de grains pour la nucléation secondaire sans nucléation hétérogène [88]. Très peu de temps après, Jackson et coll. ont mené une enquête plus poussée sur la fragmentation engendrée par le détachement de bras secondaires et ont proposé un mécanisme de refusion locale de bras secondaires à leurs bases, provoquée par des fluctuations de taux de croissance [84]. Pour rappel, d'autres hypothèses concernant la source des grains équiaxes comprennent la surfusion constitutionnelle critique juste devant le front de croissance colonnaire, le transport des premiers germes se formant sur les parois du moule ou près de la surface supérieure d'un lingot sans masselotte isolée et la théorie de nucléation « big bang » de Chalmers, dans laquelle une nucléation instantanée aux parois du moule lors du versement du liquide génère plusieurs cristaux équiaxes fins [83], explication particulièrement courante dans le cas de faibles surchauffes. Aujourd'hui la fragmentation dendritique est reconnue comme la source primaire de grains équiaxes dans des alliages de fonderie non-inoculés.

La zone équiaxe se forme par fragmentation à travers un procédé à multiples étapes décrit succinctement par Hellawell et coll. [89,90] : des bras secondaires de dendrites colonnaires se développent et se détachent, sont transportés loin de la zone pâteuse par écoulement de fluides et bloquent enfin le front colonnaire avançant pour provoquer une TCE.

Le détachement de bras secondaires n'est pas un procédé mécanique [90], comme l'ont suggéré certains auteurs dans un premier temps [91]. C'est la refusion locale à la base étroite de bras secondaires qui en est responsable, résultant d'une augmentation de température uniforme [92] ou d'une diminution de vitesse de croissance, ce qui augmente la concentration de soluté interdendritique [84]. La vitesse de la pointe diminue, conduisant à une réduction de la surfusion constitutionnelle, augmentant la teneur en soluté près des pointes et repoussant au final le soluté plus profondément dans la région interdendritique, jusqu'à la jonction où les bras secondaires rejoignent le tronc primaire de la dendrite. Ces « cous » sont plus étroits et plus riches en soluté que le reste du



bras secondaire développé plus tard, ce qui favorise leur fusion à une température plus faible et plus rapidement que le reste du bras, et leur étroitesse semble, notamment, faciliter le détachement [92]. Campanella et coll. ont développé un critère de fragmentation, illustré en Figure 2-8, basé sur la distance depuis la pointe de la dendrite, faisant une distinction entre les bras dendritiques qui vont refondre entièrement et les bras plus développés qui peuvent partiellement refondre et fragmenter [93]. Les augmentations locales de teneur en soluté provoquées par le départ d'un fragment peuvent également soutenir la fragmentation en chaîne [94]. De même, la courbure de l'interface solide-liquide contribue à la fragmentation : les bras secondaires ont une courbure plus importante à la jonction avec le tronc primaire, ce qui réduit la température de fusion locale par le produit de la constante de Gibbs-Thomson et de la courbure. Enfin, la convection significative, naturelle ou forcée, est une source de fragments [84,95] comme elle apporte du liquide chaud et appauvri en soluté du cœur du lingot vers la région interdendritique, établissant des gradients de température et de composition opposés qui servent de force motrice pour la refusion locale [84,96].

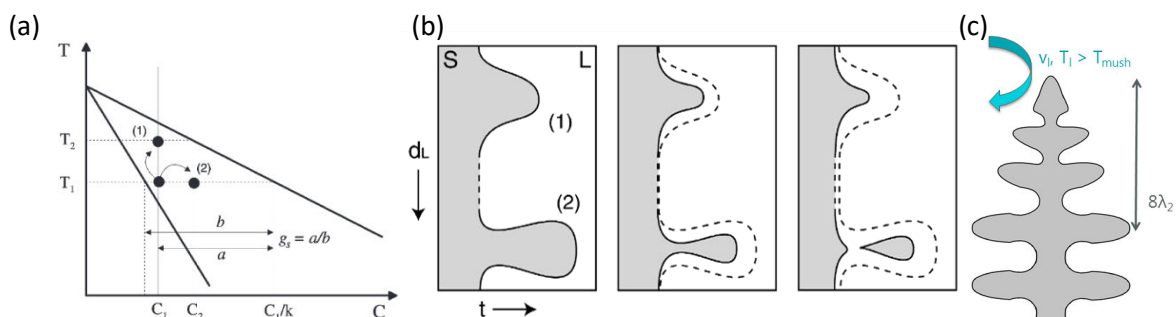


Figure 2-8. (a) Chemins menant à la fragmentation :  $\Delta T$  ou  $\Delta C$  [93] ; (b) Refusion d'un bras peu développé (1) et refusion menant à la fragmentation d'un bras mature (2) [93] ; (c) Critère de fragmentation d'un bras mature.

La plupart de la compréhension de la fragmentation provient d'expériences sur des alliages organiques analogues. Des expériences *in-situ* récentes sur des alliages métalliques ont permis l'étude de la fragmentation en Al-Cu, In-Ga ou Sn-Bi [94,97–101]. Un écart important de taux de fragmentation  $\Phi$  est observé entre différents alliages et ce, même à vitesse de liquide constant, avec des valeurs allant de  $4 \cdot 10^4$  à  $2,5 \cdot 10^7$  fragments/(m<sup>2</sup>s) [89,95,96,102].

### 2.2.2.2 Nucléation hétérogène

La température de croissance de grains équiaxes est supérieure à celle des grains colonnaires et les grains équiaxes ont une surfusion plus importante [22,103]. Ces différences de conditions de croissance peuvent justifier l'existence d'une zone mixte de grains équiaxes et colonnaires dans les zones de surfusion différentes [103] et une transition plus nette peut être observée avec des inoculants [104]. Sur le plan thermique, une recalescence importante peut indiquer une zone équiaxe résultant d'un phénomène de nucléation hétérogène plutôt que de fragmentation [22].

Différents paramètres influent sur la germination : la vitesse de refroidissement, le temps de solidification, le gradient thermique dans le liquide, la surfusion (chimique ou thermique) ainsi que le nombre et l'efficacité de germes potentiels [79]. Le système d'alliage, la teneur en soluté, la section de la pièce coulée ainsi que le procédé et ses conditions (surchauffe, température de moule, dynamique des fluide) doivent donc être pris en compte pour expliquer l'origine des grains équiaxes. Ces observations ont été validées sur des lingots à l'échelle du laboratoire et plusieurs mécanismes peuvent coexister et varier selon les conditions de coulée [79].

### 2.2.3 Observations générales

Les études scientifiques de la TCE sont généralement soit de la solidification en moules de géométrie simple, soit une solidification grâce au refroidissement des sources de chaleur, soit de la solidification dirigée de type Bridgman (solidification caractérisée par un gradient thermique et une vitesse d'extraction de l'échantillon) ou non-stationnaire (« *power-down* », caractérisée par un gradient thermique variable). Ces études partagent les mêmes buts et posent les mêmes types de questions :

- 1) Quel sont les zones et phénomènes d'origine des grains ?
- 2) Quels sont les effets des paramètres expérimentaux sur la TCE ?
- 3) Pourquoi les grains colonnaires s'arrêtent-ils ?
- 4) Comment améliorer les modèles prédictifs pour la TCE ?

Les paramètres influant sur la TCE qui sont sollicités dans ces études sont :

- 1) Liés à l'alliage ( $m$ ,  $k$ ,  $D$ ,  $C_0$ ) :

Le paramètre de composition initiale  $C_0$  est imposé par l'alliage, la pente du liquidus et coefficient de partage  $m$  et  $k$  viennent du diagramme de phases et le coefficient de diffusion dans le liquide  $D_L$  peut être mesuré pour l'alliage étudié.

- 2) La surchauffe :

Dans les pièces coulées, la surchauffe est la différence entre la température de coulée et la température du liquidus garantissant que le métal en fusion reste liquide pendant la coulée. Pour de petits lingots, une surchauffe plus importante augmente la longueur colonnaire (refusion des germes équiaxes) [79].

- 3) La dynamique des fluides :

Deux approches sont prises en compte pour étudier l'influence de la dynamique des fluides : soit l'étude du remplissage (convection et turbulence) sur la TCE, soit l'application d'une convection forcée pour favoriser la formation de grains équiaxes. Le mouvement des fluides favorise la TCE, augmentant la fragmentation, le transport de fragments et la vitesse de diminution de la surchauffe [79].

- 4) La thermique (matériau de moule, taille de pièce, conditions de coulée) :

Les paramètres associés à la thermique influent sur le gradient thermique  $G$  et la vitesse de solidification  $v$  qui sont fortement liés à la TCE.

En général, la comparaison entre les résultats pour les différents types d'expériences est difficile. Quelques généralisations sont cependant possibles. La TCE est notamment favorisée par une vitesse de croissance élevée, un faible gradient thermique, une forte teneur en soluté et une germination facilitée [79].

### 2.2.4 Modèles

Les modèles de la TCE comprennent les éléments suivants [105] :

- 1) Un modèle de flux de chaleur,
- 2) Un suivi du front colonnaire par un modèle de cinétique des pointes des dendrites colonnaires,
- 3) Une nucléation des grains équiaxes qui dépend de la surfusion,
- 4) Un modèle de cinétique des pointes des dendrites équiaxes,
- 5) Un critère de blocage colonnaire qui dépend de la fraction volumique des grains équiaxes.

Hunt attribue l'arrêt des grains colonnaires à un blocage mécanique par des grains équiaxes rentrés en contact [106]. Gandin propose une instabilité du front colonnaire, source de grains équiaxes qui bloquent l'avancement du front colonnaire [107]. Martorano et coll. mettent en évidence les effets du rejet de soluté pendant la solidification [108]. Tous ces modèles, ainsi que d'autres critères pour déterminer la position de la TCE, seront discutés dans les paragraphes suivants.

### 2.2.4.1 Modèle de Hunt

Le modèle de Hunt consiste en une approche de nucléation hétérogène pour traiter l'origine des grains équiaxes, une croissance des dendrites et un blocage mécanique des grains. Des cartographies de la TCE en fonction des paramètres sont ensuite générées. Les premières hypothèses du modèle sont des flux en régime stationnaire, un système binaire pour les paramètres thermodynamiques et un profil de température linéaire caractérisé par un gradient thermique  $G$  constant.

La Figure 2-9 schématise le modèle. Le front colonnaire isotherme avance à la vitesse  $v_{col}$ . Juste devant le front colonnaire, un gradient thermique  $G_t$  constant et linéaire est imposé. Lorsque la température dans le liquide atteint la température de nucléation  $T_{nucl}$ , des grains sphériques fixes germent instantanément. Ces grains équiaxes croissent ensuite dans la zone en surfusion ( $\Delta T$ ). La croissance des grains colonnaires et équiaxes se poursuit jusqu'au blocage physique du front colonnaire par les grains équiaxes, dès que ces derniers occupent tout l'espace devant le front.

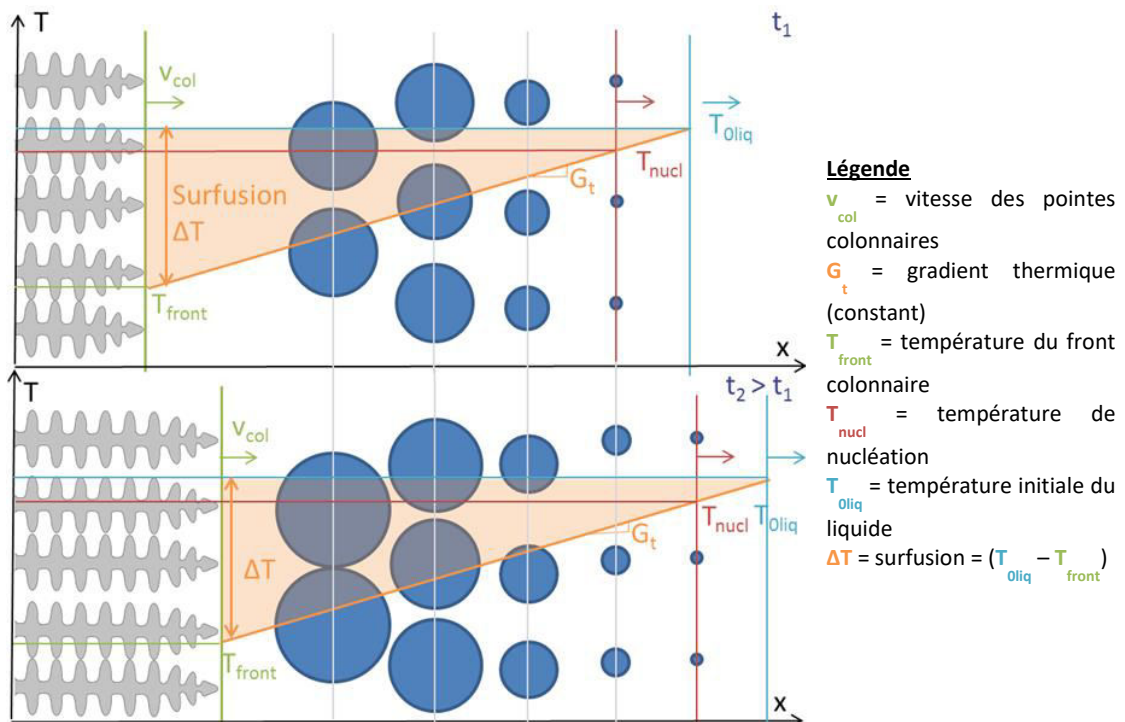


Figure 2-9. Schéma du modèle de Hunt.

#### 2.2.4.1.1 Nucléation hétérogène

La nucléation dite hétérogène est la germination dans laquelle le substrat qui sert de germe n'a pas la même composition que le solide qui se développe autour. Un facteur essentiel est  $N_0$ , la densité initiale de germes qui se forment instantanément dans le liquide. Ce facteur  $N_0$  est difficilement accessible après une expérience car tous les germes initialement présents ne survivent

pas et la fragmentation complique encore la mesure du nombre de sites de germination et le moment auquel la germination a lieu. La germination est possible à une température inférieure ou égale à la surfusion de nucléation  $\Delta T_N$  reliée à la température du liquidus, la composition initiale et la température de nucléation par l'équation (1) [106].

$$\Delta T_N = T_{liquidus}(C_0) - T_N \quad (1)$$

Le taux de nucléation par unité de volume,  $I$ , est donné par l'équation (2) [106].

$$I = (N_0 - N)10^{20} \exp \left[ \frac{(\Delta T_N)^2 \ln(N_0 \times 10^{20})}{(\Delta T)^2} \right] \quad (2)$$

Cette équation signifie que le taux de nucléation est proportionnel à la surfusion  $\Delta T$  par un facteur  $N_0 \exp\left(\frac{1}{\Delta T^2}\right)$ . Les facteurs constants de  $10^{20}$  ont un rapport avec la diffusion dans le liquide, la taille des germes et le rayon atomique. La surfusion de nucléation est également constante dans le temps.

#### 2.2.4.1.2 Croissance

La croissance se poursuit dans la zone en surfusion. Cette surfusion constitutionnelle  $\Delta T_c$  est définie par l'équation (3), mettant en jeu le gradient thermique  $G$ , le coefficient de diffusion dans le liquide  $D_L$ , la vitesse aux pointes  $V$ , la pente du liquidus  $m$ , le coefficient de partage constant  $k_0$  entre le solide et le liquide, la composition chimique initiale  $C_0$  et le coefficient de Gibbs-Thomson  $\Gamma$  [106].

$$\Delta T_c = \frac{GD_L}{V} + 2 \left\{ -\frac{2m(1-k_0)C_0V\Gamma}{D_L} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

Le premier terme dans l'équation n'étant significatif que sous forts gradients et faibles vitesses, il est donc généralement négligeable par rapport au second terme. La surfusion peut alors s'exprimer sous la forme simplifiée (l'équation (4)) [106] dans laquelle la constante  $A$  est donnée par l'équation (5).

$$\Delta T_c = \left\{ -\frac{C_0V\Gamma}{A} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

$$A = \frac{D_L}{2m\Gamma(1-k_0)} \quad (5)$$

#### 2.2.4.1.3 Blocage mécanique

Pour que la croissance soit considérée comme colonnaire, la longueur des dendrites colonnaires doit dépasser le diamètre d'un grain équiaxe. Hunt [106] a développé un critère qui indique si la croissance doit être considérée comme équiaxe (quand la fraction volumique de cristaux équiaxes  $\emptyset$  est supérieure à 0,49) ou colonnaire (pour une fraction volumique de cristaux équiaxes  $\emptyset$  inférieure à 0,0049, soit 1 % de la fraction volumique du cas équiaxe). Pour éviter l'empiètement des grains les uns sur les autres, la fraction volumique étendue  $\emptyset_e$  corrigée a été introduite en équation (6).

$$\emptyset = 1 - \exp(-\emptyset_e) \quad (6)$$

Les deux cas de croissance sont donc [106] :

- 1) Croissance équiaxe :  $\phi_e > 0,66$ ,
- 2) Croissance colonnaire :  $\phi_e < 0,0066$ .

Les grains sont approximés par des sphères du même rayon pour un temps donné  $t$ . Tous les grains ont donc la même histoire thermique. La croissance des sphères est une fonction de la vitesse des pointes équiaxes, en passant du temps à l'espace à travers la surfusion locale en équation (7) [106].

$$r = \int_0^t v_e dt = \int_{\Delta T_N}^{\Delta T} \frac{A(\Delta T)^2}{VGC_0} d(\Delta T) = \frac{A[(\Delta T)^3 - (\Delta T_N)^3]}{3VGC_0} \quad (7)$$

Combiner ceci avec le fait que  $\phi_e = \frac{4\pi r^3 N_0}{3} > 0,66$  permet de définir les conditions de croissance équiaxe (en équation (8)) et colonnaire (en équation (9)) [106].

$$G_{\text{équiaxe}} < 0,617N_0^{1/3} \left[ 1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c \quad (8)$$

$$G_{\text{colonnaire}} < 0,617(100 \cdot N_0)^{1/3} \left[ 1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c \quad (9)$$

#### 2.2.4.1.4 Capacités prédictives

La possibilité de définir un gradient critique pour la croissance équiaxe et un gradient critique pour la croissance colonnaire permet de tracer des cartographies de la TCE en fonction des paramètres variant indépendamment, comme  $C_0$ ,  $\Delta T_N$  et, même,  $N_0$ , paramètre difficilement accessible expérimentalement. La Figure 2-10 présente des prédictions ainsi possibles avec ce modèle. L'étendue de la zone équiaxe augmente quand la surfusion de nucléation diminue, la concentration de soluté ou la densité de germes augmente.

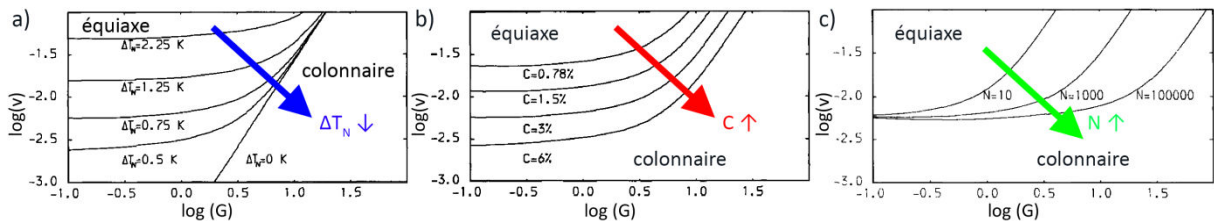


Figure 2-10. Schémas de la croissance équiaxe d'un alliage binaire Al-3 %mas Cu avec une surfusion de nucléation  $\Delta T_N = 0,75$  K et un nombre de germes  $N = 1000 \text{ cm}^{-3}$  en fonction de  $G$  (K/cm) et  $v$  (cm/s) en faisant varier en a), la surfusion de nucléation, en b), la composition chimique et en c), la densité de germes [106].

#### 2.2.4.1.5 Hypothèses limitantes du modèle

Ce modèle possède toutefois des hypothèses limitantes, à savoir :

- Un régime stationnaire,
- Un système binaire (pour  $C_0$ ; indépendant de l'alliage),
- Un profil de température linéaire caractérisé par un gradient thermique  $G$  quasi constant,
- Un suivi de front colonnaire droit et isotherme,
- Une vitesse d'avancée du front colonnaire constante et égale à la vitesse de l'isotherme,
- Une nucléation instantanée sur tous les sites à  $T_N$ ,
- Des grains équiaxes sphériques (petits par rapport au gradient),
- Aucun déplacement des grains équiaxes,

- Des surfusions calculées avec la composition initiale  $C_0$ , c'est-à-dire sans interactions solutales,
- Une pente du liquidus constante,
- Un critère de blocage (fraction volumique des grains équiaxes  $> 0,49$ ),
- Une vitesse de refroidissement constante.

#### 2.2.4.2 Autres modèles

##### 2.2.4.2.1 Gandin (2000)

Gandin a mis en évidence que, pour la croissance colonnaire, la vitesse du front colonnaire augmente pendant la diminution de la surchauffe, puis diminue en l'absence de gradient thermique dans le liquide devant le front [107]. L'endroit où la vitesse est maximale est la position de la TCE [107]. Gandin propose aussi une source de grains équiaxes. Dans le cas d'un gradient quasi-nul, tout le liquide devant le front colonnaire est en surfusion et la croissance équiaxe est donc possible à peu près partout, mais la température du front inférieure, voire égale, à celle de nucléation empêche la nucléation. La présence de grains équiaxes serait donc en désaccord avec l'impossibilité de la nucléation. Gandin propose que, dans un gradient très faible dans lequel la vitesse de croissance augmente puis diminue rapidement, une instabilité du front colonnaire puisse mener à une fragmentation catastrophique, source de grains équiaxes qui peuvent croître devant le front [107]. Le gradient peut même devenir négatif après que la vitesse maximale du front soit atteinte. Une déstabilisation du front colonnaire serait aussi possible pour  $G > 0$  avec des écoulements de fluides, accompagnée de la refusion locale des bras de dendrites et de l'ajustement de l'espacement interdendritique.

##### 2.2.4.2.2 Martorano et al. (2002)

Le rejet de soluté est caractéristique de la solidification dendritique. Pour des densités de grains faibles, le rejet de soluté est modéré et le modèle de Hunt suffit. Martorano et coll. rajoutent le cas dans lequel la densité de grains équiaxes est élevée et prennent en compte dans la cinétique de croissance de grains équiaxes la composition locale et variable du liquide  $C_L$ , compte tenu du rejet de soluté (contrairement au modèle de Hunt pour lequel la composition du liquide est fixe et égale à la composition initiale  $C_0$ ) [108]. Dans ce cas, le liquide s'enrichit alors rapidement en soluté, la surfusion locale baisse et la croissance s'arrête rapidement comme le cas des bras secondaires des dendrites colonnaires. Il s'ensuit que le blocage a lieu pour une fraction de grains équiaxes  $\phi_e$  inférieure à la valeur seuil de blocage physique pour la TCE selon le modèle de Hunt. Le front colonnaire s'étend donc sur une plus grande distance.

##### 2.2.4.2.3 Dérivés avec indices sur la position de la TCE

Des modèles empiriques permettant la prédiction de la position de la TCE ont aussi été développés. Siqueira et coll. [109,110] proposent un critère de TCE basé sur une vitesse de refroidissement critique, au niveau de l'isotherme du liquidus dans les cas de leurs expériences de solidification dirigée en mode « *power-down* » avec des paramètres thermiques variés. Browne [111] suggère un index équiaxe maximal qui définit la TCE par rapport aux conditions thermiques, valeur qui augmente quand l'étendue de la zone en surfusion augmente, quand la teneur en soluté augmente ou quand le coefficient de transfert thermique du moule diminue.

#### 2.2.4.2.4 Modèles spécifiques aux alliages TiAl

Le développement de modèles de la TCE spécifiquement pour les alliages TiAl se fait dans le cadre du projet européen GRADECET. Un modèle de type *front-tracking* avec nucléation sur les parois, ou sur des particules de bore dans le cas de l'alliage GRADECET qui contient du bore, a été développé par Mooney et McFadden [112,113], sur la base des travaux expérimentaux de Lapin [63]. Les conditions d'essai et les hypothèses du modèle sont toutefois éloignées des conditions industrielles :

- Absence de convection,
- Un flux de chaleur radial à une dimension,
- Un diamètre de 8 à 10 mm,
- Une vitesse de tirage de 0,278 mm/s,
- Un gradient de 2°C/mm,
- Un refroidissement lent de 15-30 K/min (50 K/min provoquant trop de gradients radiaux).

### 2.3 La solidification péritectique

Dans le cas des alliages TiAl, les transitions péritectiques et notamment la cascade de péritectiques  $\beta + L \rightarrow \alpha$  et  $\alpha + L \rightarrow \gamma$  identifiée en Partie 2.1.2.1 rendent la compréhension des structures de solidification plus compliquée. La transition péritectique, qui sera définie dans cette section, a la particularité de recouvrir et faire ainsi disparaître la phase primaire. Des techniques post-mortem sont utilisées pour l'analyse des échantillons, et des transformations de phases successives peuvent rendre la structure de solidification primaire plus difficile à observer. Cette partie vise à détailler les connaissances sur la solidification péritectique et l'effet de la transition péritectique sur les structures.

#### 2.3.1 Réaction et transformation péritectique

Le diagramme de phases Ti-Al présente une solidification péritectique  $\beta + L \rightarrow \alpha$ , schématisée sur la Figure 2-11(a). La solidification péritectique comprend deux mécanismes : la réaction péritectique suivie de la transformation péritectique, expliquées visuellement en Figure 2-11(b) et (c). Le terme « transition péritectique » désigne simultanément ces deux étapes.

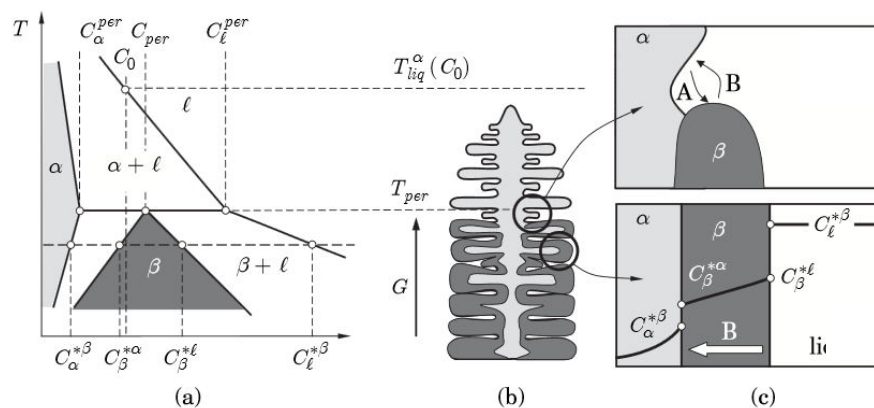


Figure 2-11 (a) Diagramme de phases péritectique typique, avec les compositions à l'équilibre et en surfusion pendant la transformation péritectique ; (b) Formation d'une microstructure péritectique pendant la solidification sous gradient thermique vertical ; (c) Zoom sur la réaction (en haut) et la transformation (en bas) péritectiques [114].



### 2.3.2 Germination et croissance de la phase péritectique

La phase péritectique  $\alpha$  germe généralement sur la phase primaire  $\beta$ , mais la nucléation dans le liquide est également possible, bien que beaucoup moins probable [114]. La phase  $\alpha$  doit avoir déjà germé pour initier la réaction péritectique, dans laquelle les trois phases,  $\alpha$ ,  $\beta$  et L, sont en contact. La phase péritectique  $\alpha$  croît suivant l'interface  $\beta/L$  pour absorber l'excès d'Al dans le liquide et dans la direction perpendiculaire dans le liquide par diffusion, aux dépens de  $\beta$ . Le soluté rejeté arrive à travers le liquide à l'interface avec la phase  $\beta$  qu'il aide à dissoudre. La réaction péritectique se poursuit jusqu'à ce que l'intégralité de l'interface  $\beta/L$  soit recouverte de phase  $\alpha$ , afin d'isoler physiquement la phase  $\beta$  du liquide [80].

Dès que la phase  $\beta$  est isolée du liquide, la transformation péritectique se déclenche, avec croissance par diffusion d' $\alpha$  aux dépens de  $\beta$ , consommant couche par couche la phase primaire. La phase  $\alpha$  peut toujours croître dans le liquide, sans concurrence, jusqu'à ce que la fin du domaine ( $\beta+\alpha$ ) soit atteinte [114]. La structure de solidification résultante est donc intrinsèquement chimiquement hétérogène.

En revanche, hors cas d'incompatibilité de paramètres de maille des phases, la cinétique de la solidification péritectique n'est pas étroitement liée avec les relations d'orientation, même si celles-ci restent toujours valables. La croissance de la phase  $\alpha$  n'est pas forcément dendritique tandis que la cinétique de diffusion gère la disparition progressive de  $\beta$ . La phase péritectique  $\alpha$  germe habituellement sur la phase primaire  $\beta$ , mais la nucléation dans le liquide ou sur les parois est également possible, quoique beaucoup moins probable.

Dans un cas de figure dans lequel la phase péritectique ne germe pas sur la phase primaire, une reconstruction de la structure primaire à partir des relations d'orientation, telle que décrite dans la thèse de Sankaran [73], n'est pas possible. En EBSD, la phase  $\gamma$  peut être la seule indexée pour des compositions péritectiques et la relation de Blackburn peut permettre de remonter à la structure de grains  $\alpha$  [115]. En revanche, la structure primaire en  $\beta$  ne peut pas être identifiée post-mortem avec cette technique si la croissance a eu lieu hors relations de Burgers.

### 2.3.3 Effet du péritectique sur la TCE

Comme dans le cas d'autres études de solidification, peu d'études ont été rapportées dans la littérature concernant la TCE dans des systèmes péritectiques. Une zone équiaxe plus étendue corrélée avec la transition péritectique a été observée uniquement dans le cas d'une surchauffe élevée (90°C) dans des alliages Fe-C, sans corrélation similaire quand la surchauffe était de 50°C [116]. De fortes surchauffes sont censées encourager la refusion de bras dendritiques, ce qui pourrait signifier qu'une zone équiaxe plus étendue résulte de la présence de germes supplémentaires [117]. D'autre part, une surchauffe importante pourrait limiter la survie des fragments en accélérant la refusion des fragments entiers [22]. Ma et coll. ont observé une transition de croissance «alignée à non-alignée» dans un alliage Zn-Cu péritectique solidifié directionnellement [118]. Ils ont ainsi déterminé que, dans un alliage péritectique, comme la quantité de phase pro-péritectique diminue quand la solidification avance, la fraction de blocage pour le modèle de TCE de Hunt a besoin d'ajustement en conséquence [118]. Les auteurs notent également que l'observation de Hunt [106] (à savoir que la taille de grains augmente, puis diminue en passant le péritectique pour le système péritectique Fe-C) n'est pas valable pour le



système péritectique Zn-Cu, dont le diagramme de phase présente une transition péritectique différente de celle du système Fe-C [118].

Malgré le nombre considérable d'alliages péritectiques, comprenant des alliages d'importance technologique tels que les aciers, le bronze et les aluminures de titane, le rôle du péritectique sur la fragmentation a été peu étudié. Les résultats sur la formation de la zone équiaxe ne sont qu'indirects et qualitatifs dans les aciers [116,119] et aciers inoxydables [120]. Les systèmes eutectiques, par contre, ont été étudiés extensivement. D'abord, la transition péritectique est un procédé à deux étapes comprenant (i) la réaction péritectique et (ii) la transformation péritectique [121]. En plus du problème de la croissance forcément séquentielle (non-simultanée) des deux phases solides, les conditions d'équilibre sont rarement atteintes lors de la solidification péritectique, et la solidification en régime stationnaire ne peut pas se produire avec un front de croissance plane [122]. Même si elle paraît simple, en raison du régime non-stationnaire, cette transition de phase peut conduire à une large variété de microstructures de solidification, comme la croissance couplée en bandes [123], la structure en îlots bandés [124,125] ou des structures encore plus élaborées dépendantes de la convection [126].

La nucléation hétérogène est caractérisée par une température de croissance des grains équiaxes supérieure à celle des grains colonnaires, soit une surfusion moins importante [22,103]. Ces différences de conditions de croissance peuvent également justifier l'existence d'une zone mixte de grains équiaxes et colonnaires [103], mais une transition plus nette peut être observée avec des inoculants [104]. Sur le plan thermique, une recalescence importante peut indiquer une zone équiaxe résultante de nucléation hétérogène plutôt que de fragmentation [22].

Différents paramètres influent sur la germination : la vitesse de refroidissement, le temps de solidification, le gradient thermique dans le liquide, la surfusion chimique et thermique et le nombre et efficacité de germes potentiels [79]. Le système d'alliage, la teneur en soluté, la section de la pièce coulée, le procédé, et les conditions de procédé (surchauffe, T moule, dynamique des fluide) doivent donc être prises en compte pour expliquer l'origine des grains équiaxes. Ces observations ont été validées sur des lingots à l'échelle du laboratoire, et plusieurs mécanismes peuvent coexister et varier selon les conditions de coulée [79].

Le présent travail est la première étude de l'effet de la transition péritectique sur la TCE dans des alliages TiAl avec celle de Zhong et coll., qui suggère que des vitesses de croissance limitées (inférieures à 500  $\mu\text{m/s}$ ) peuvent éviter la TCE lors de la solidification dirigée de Ti-48Al-2Cr-2Nb, et que le changement de phase primaire (au point péritectique) est responsable de l'absence des grains équiaxes à partir de cette vitesse pour une composition proche du point péritectique [127]. D'autres publications contiennent des micrographies du front de transition péritectique dans le Ti-46Al-8Nb [54,128], le Ti-46Al-5Nb ou le Ti-45Al-6Nb-0,3B [129], solidifiés directionnellement. Des pointes de dendrites tout- $\beta$  non-transformées qui semblent souvent être écartées du reste de la dendrite figurent sur des micrographies issues d'expériences Bridgman à vitesses d'extraction intermédiaires ou élevées (entre 3 et 30  $\mu\text{m/s}$ ). Des barreaux de diamètre 25 mm produits par coulée gravité classique dans une étude antérieure présentent des différences structurales marquées entre Ti-47Al-2Cr-2Nb et Ti-48Al-2Cr-2Nb, une augmentation relativement faible de teneur en aluminium qui réduit la quantité de phase pro-péritectique : la zone équiaxe devient plus étroite et les grains colonnaires plus fins et droits [24]. La transition péritectique semble jouer un rôle dans la TCE, mais le mécanisme n'est pas encore évident.

Des techniques expérimentales *in-situ* permettent d'approfondir l'étude de « simples » transitions de phase péritectiques. Par exemple, la microscopie confocale à balayage laser à hautes températures permet de caractériser l'évolution de la surfusion de nucléation de la phase péritectique, l'évolution de la jonction triple ou le mécanisme de croissance de la phase péritectique, contrôlée par transfert thermique [130] ou par diffusion solutale [131–137]. La morphologie de la jonction triple péritectique qui avance a été schématisée de manière générale par Shibata et coll. [138] pour différents coefficients de diffusion de soluté, à différentes vitesses de réaction péritectiques ainsi qu'en fonction de l'évolution thermique par Griesser *et al.* [135]. La croissance par étapes progressives dans cette étude a été réalisée par petites diminutions de température permettant la refusion locale de phase primaire juste devant la phase péritectique stationnaire, après lesquelles, lors d'un maintien en température isotherme, la phase péritectique pouvait remplir l'espace de liquide créée, situation qui pose problème pour le modèle dans lequel la dissipation de la chaleur latente est la force motrice de la refusion de la phase primaire. Dans le cas d'un alliage Fe-C dont la diffusion de soluté est plus rapide par rapport à un alliage Fe-Ni, la transformation de la phase primaire solide est plus importante et, pour l'alliage Fe-Ni, la phase péritectique se propage essentiellement à travers le liquide [135]. Nassar *et al.* argumentent que la morphologie de la phase péritectique à la jonction triple est déterminée par la tension interfaciale importante entre phases solides, produisant par conséquent moins de phase péritectique que prévu par le modèle [133]. La surestimation de la fraction prédite de phase péritectique est surestimée pourrait s'expliquer par la non-prise en compte dans le modèle à diffusion dominante d'un phénomène de convection de Marangoni (de tension de surface) induit par la configuration expérimentale des études en microscope confocal [135,139]. Une autre explication pourrait être la suppression de la réaction péritectique, et donc de la transition péritectique, par la transformation massive [137].

Concernant les études par modélisation, des calculs de champ de phases ont permis l'introduction de nouveaux éléments concernant le mouvement et la morphologie de la jonction triple ou la cinétique de solidification isotherme [134,140,141]. Boussinot *et al.* montrent également qu'à une température au-dessus du point péritectique, la phase péritectique à une jonction triple se sépare de la phase primaire devant elle par infiltration du liquide à la jonction triple [140]. Cette situation reproduit la fragmentation et démontre ainsi la robustesse de leur modèle de migration de film liquide en régime stationnaire [140]. La Figure 2-12 représente l'avancement de la phase péritectique et la fragmentation visuellement.

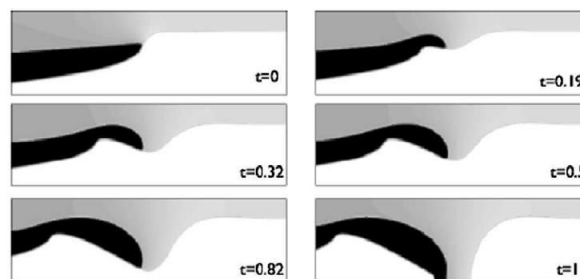


Figure 2-12. Évolution d'une jonction triple: phase péritectique en noir, liquide en gris, phase primaire en blanc [140].

Des éléments soutenant l'impact de la phase péritectique sur la fragmentation n'ont été apportés que par Yasuda *et al.* dans une étude synchrotron de diffraction aux rayons X dans des aciers [142]. Les auteurs indiquent que la fragmentation induite par la transition péritectique est possible grâce à la tension de surface  $\delta/\gamma$  élevée, par exemple  $\sigma_{\delta/\gamma} > 2(\sigma_{L/\gamma}, \sigma_{L/\delta})$ . Dans des alliages  $\gamma$ -TiAl, la

transition de phases péritectique semble affecter la taille de grains d'échantillons de fonderie à la sole froide [52], mais dans ce cas l'énergie interfaciale entre la phase pro-péritectique  $\beta$ -Ti et la phase péritectique  $\alpha$ -Ti est prédite comme étant relativement basse grâce aux relations d'orientation de Burgers entre les deux phases [143].

## 2.4 Centrifugation

Pour produire les aubes de turbine en TiAl, Snecma utilise des procédés de coulée centrifuge, ce qui permet de remplir rapidement les moules et éviter les problèmes de remplissage. Cette section présente la coulée centrifuge, et notamment l'influence de la centrifugation sur la solidification.

### 2.4.1 Coulée centrifuge

Dans le cas des alliages réactifs, la surchauffe des procédés de fusion est généralement faible pour limiter la contamination, ce qui réduit en contrepartie la coulabilité. La manque de coulabilité peut être compensée par la centrifugation grâce à ses temps de remplissage courts et son meilleur taux de remplissage [144]. La technique présente ainsi des avantages d'homogénéité microstructurale et de porosité réduite par rapport à la coulée gravité classique [145]. De plus, dans le cas de la coulée des aubes proches des côtes finales, la pression induite permet de remplir des sections minces de moins d'1 mm malgré la contrepression de l'énergie de surface [144]. Par contre, le risque de turbulences et donc d'entraînement d'oxydes de surface ou de piégeage de bulles de gaz est significatif [13]. La modélisation du remplissage des moules et de l'écoulement des fluides est donc un outil essentiel pour ce type de procédé permettant d'assurer la qualité des pièces [144]. Les limitations du suivi quantitatif des procédés, par exemple la technologie de mesures thermiques, ainsi que celles dans les données thermophysiques disponibles, par exemple les coefficients de diffusion de chaque élément dans chaque phase pour un système complexe tel que Ti-Al-Cr-Nb, compliquent la modélisation, mais la puissance de calcul disponible actuellement permet de prédire la performance de nouvelles configurations de coulée en termes de porosités et ségrégations.

La production d'aubes de turbine par coulée centrifuge avec la technique de fonderie à la cire perdue est un procédé long et complexe, décrit en détails par Aguilar *et al.* [146]. Cette technique apporte une possibilité de production en quantités importantes et de précision, permettant la fabrication de formes complexes ayant une bonne qualité de surface. Des enjeux de production de moules céramiques proches des côtes finales des pièces à partir de barbotines, de revêtement en yttrine, d'agencement de grappes de moules, de préchauffage de moules, etc. se rajoutent aux problèmes de protection contre la contamination et d'évaporation d'aluminium et du réglage des paramètres de centrifugation tels que la surchauffe, la vitesse de rotation et la pression de coulée [146]. La coulée centrifuge en moule permanent métallique a été développée pour la fabrication de valves en TiAl pour l'automobile permettant de limiter la contamination et de contrôler la chimie afin de réduire le coût des matières premières [146]. Snecma a utilisé un procédé analogue pour la production de lingots dans lequel des aubes de turbine sont ensuite usinées.

D'un point de vue scientifique, en plus des phénomènes couplés de solidification qui seront discutés dans la prochaine partie, les écoulements convectifs de fluides autour d'un solide en train de se développer sous centrifugation et capable de fragmenter et être donc transporté dans le liquide sont assez complexes [147]. Déterminer la surface solide-liquide est une tâche particulièrement difficile lors d'écoulements turbulents [144]. La gravité terrestre,  $g_0$ , peut toujours jouer un rôle dans

la coulée centrifuge selon la configuration et la vitesse de centrifugation, et par ailleurs les forces liées à la centrifugation dépendent de la géométrie : la force centrifuge,  $g_c$ , agit perpendiculairement à l'axe de rotation et la force de Coriolis contre le sens de rotation. Pour deux systèmes en rotation à une vitesse similaire, la force de Coriolis est la même qu'importe le rayon [148]. La discussion d'expériences de solidification sous centrifugation implique des concepts de transport et d'écoulement de fluides qui sont présentés dans le prochain paragraphe.

#### 2.4.2 Notions de transport et d'écoulement de fluides

La convection dans les expériences de solidification est soit thermosolutale, surtout pour des configurations de grandes dimensions, soit liée aux gradients d'énergie de surface près d'une interface solide-liquide courbée, soit forcée par une force externe. Lors de la solidification, la convection provoque des instabilités au niveau de l'interface solide-liquide [149] qui rendent la modélisation compliquée. Les transitions entre des écoulements laminaires, périodiques, ou turbulents perturbent également l'interface solide-liquide. La composition chimique peut également modifier l'écoulement [94]. Même les systèmes conçus pour l'étude de la croissance cristalline ne permettent que difficilement de contrôler les transports thermique et massique. Par exemple, la technique de solidification dirigée de type Bridgman impliquant des formes de lingots cylindriques de petit diamètre et visant à limiter la convection ne peut pas totalement supprimer les effets d'énergie de surface ou les gradients radiaux qui créent des cellules convectives radiales conduisant à des ségrégations radiales [150]. Le transport de ces systèmes et leur comportement sont usuellement caractérisés par plusieurs grandeurs (sans unités) donnant une estimation des forces motrices responsables du transport de chaleur, d'espèces ou de fluides. La forme sans dimensions dépend d'une échelle caractéristique de longueur, vitesse, concentration, temps, etc. qui représente le mécanisme de transport dominant. Les grandeurs d'intérêt dans ces travaux sont décrites dans le Tableau 2-4.

Les nombres Prandtl ( $Pr$ ) et de Schmidt ( $Sc$ ) dépendent uniquement de diffusivités, propriétés thermophysiques du matériau. Les valeurs de  $Pr$  sont plus grands pour les oxydes fondus (entre 1 et 10) que pour les semiconducteurs fondus (entre 0,01 et 0,1) [150]. Les valeurs de  $Sc$  dans le liquide en fusion sont typiquement grandes, entre 10 et 100, en raison des faibles coefficients de diffusion dans le liquide [150].

Les nombres de Péclet ( $Pe_t$ ,  $Pe_s$ ) et de Reynolds ( $Re$ ) permettent de distinguer entre les mécanismes de transport dominants et dépendent du choix d'échelle caractéristique. Des couches limites se forment quand ces valeurs sont élevées [150].

Le groupe suivant de grandeurs détermine l'effet atténuant de la viscosité sur certaines forces motrices : la flottabilité (force ascensionnelle résultant de l'immersion) pour les nombres de Grashof ( $Gr$ ) et de Rayleigh ( $Ra$ ), pour des échelles différentes de vitesse et de pression, et le cisaillement en surface produit par le gradient d'énergie de surface en présence de viscosité pour le nombre de Marangoni ( $Ma$ ) [150].  $Ra$  permet de différencier entre des régimes d'écoulement différents [151]. Le nombre de Taylor ( $Ta$ ) est utilisé pour comparer la force centrifuge à l'effet atténuant de la viscosité [152].

Le dernier groupe est plus particulièrement lié à la centrifugation. Le nombre de Rossby ( $Ro$ ) donne une estimation de l'équilibre des vitesses pour déterminer la vitesse perçue par le système. Une valeur de  $Ro$  inférieure à 1 indique des effets de Coriolis importants, valable quand l'échelle de temps

du système est plus grande que la période de rotation [152]. Le numéro de Froude (Fr) concerne le rapport entre l'accélération centrifuge et l'accélération terrestre [153].

Tableau 2-4. Définitions liées aux transports [150,152–154].

Grandeurs	Signification	Expression
Nombre de Prandtl	$\frac{\text{Diffusivité visqueuse}}{\text{Diffusivité thermique}}$	$Pr = \frac{\nu}{\alpha}$
Nombre de Schmidt	$\frac{\text{Diffusivité visqueuse}}{\text{Diffusivité massique}}$	$Sc = \frac{\nu}{D}$
Nombre de Péclet thermique	$\frac{\text{Transport thermique convective}}{\text{Transport thermique diffusif}}$	$Pe_t = \frac{VL}{\alpha}$
Nombre de Péclet solutal	$\frac{\text{Transport massique convective}}{\text{Transport massique diffusif}}$	$Pe_s = \frac{VL}{D}$
Nombre de Reynolds	$\frac{\text{Transport de quantité de mouvement convective}}{\text{Transport de quantité de mouvement diffusif}}$	$Re = \frac{VL}{\nu}$
Nombre de Grashof	$\frac{\text{Force de flottabilité}}{\text{Force visqueuse}}$	$Gr_t = \frac{g_0 \beta L^3}{\nu^2} \Delta T$
Nombre de Rayleigh	$\frac{\text{Force de flottabilité}}{\text{Force visqueuse}}$	$Ra_t = Gr_t \cdot Pr$
Nombre de Marangoni	$\frac{\text{Force due au gradient d'énergie de surface}}{\text{Force visqueuse}}$	$Ma_t = \frac{\sigma \left(\frac{d\sigma}{dT}\right) L}{\rho \nu^2} \Delta T$
Nombre de Taylor	$\frac{\text{Force centrifuge}}{\text{Force visqueuse}}$	$Ta = \frac{4\omega^2 L^4}{\nu^2}$
Nombre de Rossby	$\frac{\text{Vitesse du système}}{\text{Vitesse due à la force de Coriolis}}$	$Ro = \frac{(Sc/Pr)\sqrt{RaPr}}{2\omega L}$
Nombre de Froude	$\frac{\text{Accélération centrifuge}}{\text{Accélération due à la gravité}}$	$Fr = \frac{\omega^2 L}{g_0}$

### 2.4.3 Expériences de solidification sous centrifugation

Des expériences de solidification sous centrifugation effectuées sur de petits cylindres de semiconducteurs ont révélé un comportement curieux. Pour la croissance de PbTe dopé d'argent, avec  $g_c$  entre 1 et 5 fois  $g_0$ , Rodot *et al.* ont mis en évidence que la ségrégation était très limitée à 5 g par rapport aux autres vitesses de rotation et que seules ces conditions permettaient l'obtention d'un lingot monocristallin [149]. La porosité en surface (en plus de la retassure) présente à 1 g était également réduite pour l'essai à 4 g et presque éliminée à 5 g, suggérant des modes convectifs différents [149]. Par ailleurs, la ségrégation augmente pour des valeurs de g supérieures à 5 g dans la même centrifugeuse [155]. Sur une centrifugeuse différente ayant un diamètre plus petit (11 m contre 36 m), le comportement « sans convection » a été observé pour 2 g au lieu de 5 g [155]. Il existe un « *magic g* », valeur de force centrifuge à laquelle la ségrégation est moindre qu'à des vitesses plus faibles ou plus élevées. La diminution de ségrégation en travaillant sous microgravité est connue, car ces conditions permettent de limiter les écoulements pour un transport d'espèces purement diffusif [152], mais le mécanisme permettant l'amélioration liée à la centrifugation n'est pas identifié.

La modélisation numérique de ce phénomène sur le gallium liquide dans une centrifugeuse de diamètre 36 m montre que cette valeur de g à ségrégation minimisée correspond à une transition entre un régime de convection naturelle et un régime où la force de Coriolis est dominante, avec de la convection limitée au g de la transition [152]. Dans une configuration de solidification contre la gravité ( $G // -g$ ), la force centrifuge stabilise l'écoulement en l'atténuant [152]. Un  $Pe$  critique  $< 1$  donne la limite supérieure de croissance stable, pour laquelle la force Coriolis recommence à déstabiliser les

écoulements, traduisant de l'écoulement longitudinal en écoulement radial [152]. Dans une configuration de solidification dans le même sens que la gravité ( $G // g$ ), la force de Coriolis stabilise l'écoulement en l'atténuant. Les fluctuations thermiques et le régime instable se produisent ainsi à une vitesse de centrifugation plus faible que dans le cas de  $G // -g$ . [152]. L'écoulement de fluides passe d'un régime non-stationnaire à un régime stationnaire à un  $Ra$  critique, où les cellules de convection changent de sens de rotation [152,156]. À la transition de convection minimisée, les forces du système sont en équilibre, équilibre qui peut être facilité par une configuration qui permet au creuset fixé en haut de changer d'angle quand la force centrifuge augmente [183, 184]. Dans le cas d'une configuration fixée sur un pivot et capable d'ajuster son angle avec la centrifugation, la force dominante est la flottabilité (force ascensionnelle résultant de l'immersion), et comme la force de Coriolis, elle dépend de la vitesse de rotation,  $\omega$ , et donc du diamètre de la centrifugeuse, avec une dépendance en  $\omega^2$  dans le premier cas et en  $\omega V_{réf}$  dans le second [154].

Quant aux effets matériaux, de nombreux paramètres, tels que l'espacement des dendrites secondaires, l'espacement eutectique, le diamètre de troncs primaires, le rayon de pointes et la forme des cellules eutectiques ne semblent pas dépendre de la centrifugation [188, 189]. L'espacement entre les bras primaires diminue par contre quand la vitesse de centrifugation augmente [158]. La fragmentation n'en est pas responsable car la structure est toute colonnaire. La suppression de diffusion par la convection et la flottabilité du liquide enrichi en soluté rejeté au niveau de l'interface pendant la solidification en sont donc les causes les plus probables [158]. Le champ de gravité augmenté repousse le soluté plus loin devant les dendrites, étendant la zone pâteuse et contraignant la croissance de bras secondaires [158]. Des bras tertiaires peuvent croître comme de nouveaux bras primaires pour ajuster l'espacement interdendritique à la vitesse de croissance correspondante.

## 2.5 Synthèse

Les recherches bibliographiques ont d'abord donné des informations sur les alliages Ti-Al, les considérations vis-à-vis la contamination en raison de la réactivité de ces alliages, l'alliage léger à base du composé  $\gamma$ -TiAl « GE », connu pour son mélange de propriétés attractives et son application dans l'aéronautique comme matériau d'aubes de turbine basse-pression et les autres alliages de la famille  $\gamma$ -TiAl ainsi que leurs applications.

Le concept de la transition colonnaire-équiaxe, ou TCE, arrêt de la croissance des dendrites colonnaires par des grains équiaxes au cœur du lingot laissant les deux types de structure après la fin de solidification, a été détaillé. Les origines des grains équiaxes restent floues, et la littérature présente différentes hypothèses, notamment la fragmentation. La modélisation de ce phénomène a été présentée. Le modèle analytique de Hunt avec ses gradients critiques pour la croissance équiaxe ou colonnaire et ses cartographies en  $\log v$  ( $\log G$ ) ainsi que l'extension au modèle comprenant un flux de chaleur unidimensionnel a été expliqué en détail, et les grandes lignes des autres modèles existants ont été exposées.

Le paragraphe 2.3 a traité de la solidification péritectique, caractérisée par la réaction péritectique où la phase péritectique  $\alpha$  apparaît sur la phase primaire  $\beta$  et la recouvre, suivi par la croissance de la phase  $\alpha$  aux dépens de  $\beta$  par la transformation péritectique. La question de son effet sur la TCE a été ouverte. L'effet de la solidification péritectique sur la TCE n'apparaît pas dans la littérature. Le rôle de la fragmentation dans la TCE dans les alliages TiAl reste également à éclaircir.

Enfin, la coulée centrifuge industrielle a été discutée, suivi de quelques notions de transport et d'écoulements de fluides utiles, puis des résultats d'expériences de solidification dirigée en centrifugeuse.

En fin de bibliographie, les sujets ouverts à explorer sont l'effet de la solidification péritectique sur la fragmentation et la transition colonnaire-équiaxe. Le rôle joué par la fragmentation dans la TCE est également inconnu. L'effet de la centrifugation sur la fragmentation et la solidification en général n'est pas clair. La mise en place de structures telles que la TCE, ainsi que la mise en place de ségrégation, sont des points intéressants à investiguer plus profondément.

# Chapitre 3 : Matériaux et techniques

Ce chapitre introduit les matériaux et systèmes d'étude pour les trois types d'expériences de la thèse : les coulées en creuset froid, les expériences de solidification dirigée dans une même configuration avec et sans centrifugation, et les coulées centrifuge à l'échelle semi-industrielle. Les configurations expérimentales sont décrites et les protocoles présentés. La caractérisation des échantillons est ensuite traitée, allant de la préparation des échantillons aux techniques de caractérisation telles que la microscopie, la tomographie et les mesures thermiques. La dernière partie du chapitre concerne la modélisation, avec dans un premier temps les calculs des paramètres thermodynamiques pour le système d'alliages, suivis des simulations spécifiques à chaque type d'essai.

## 3.1 Matériaux et systèmes d'étude

### 3.1.1 Coulées en creuset froid

Safran a fourni la matière ayant la composition GE pour les essais, pour que ceux-ci répondent directement à la problématique industrielle. Pour les essais sans centrifugation, il s'agit d'un barreau cylindrique de 4,5 kg, de diamètre 75 mm et de longueur proche de 190 mm, produit par PAM (*plasma arc melting*). Sa composition nominale est donnée dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Composition nominale de l'alliage GE fourni pour les essais de solidification sans centrifugation.

	Ti	Al	Cr	Nb	O
%mas	59,37	33,04	2,58	4,86	0,08
%mol	48,19	47,58	1,93	2,03	0,19

Les études antérieures avec le système Ti-Al-Cr ont aidé à sélectionner les compositions pour l'étude avec l'alliage GE, répertoriées dans le Tableau 3-2. La Figure 3-1 représente une coupe isoplèthe du diagramme de phases pour le système Ti-Al-2Cr-2Nb. Les couleurs des lignes verticales sur cette coupe correspondent aux compositions dans le Tableau 3-2. La zone colorée en transparence indique la gamme de compositions « GE », autour du péritectique.

Tableau 3-2. Compositions élaborées à partir de l'alliage GE et leurs propriétés.

Teneur en Al nominale, %mol (%mas)	Domaine	Ajouts à GE	T <sub>liquidus</sub> (°C)	ΔT <sub>solidif</sub> (°C)
43Al (29,17)	B	+Ti	1556	58
45Al (30,93)	β/Hypopéritectique	+Ti	1537	60
46 Al (31,70)	Hypopéritectique	+Ti	1527	57
47,5Al (GE) (33,04)	Hypopéritectique	aucun	1511	46
52Al (37,03)	A	+Al	1471	38



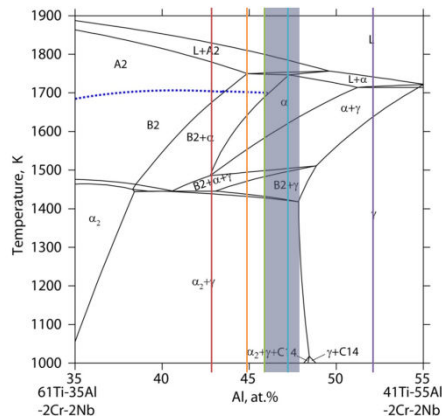


Figure 3-1. Coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-XAl-2Cr-2Nb avec les compositions élaborées et la zone de composition GE indiquées [74].

La composition a été mesurée par *energy-dispersive X-ray spectroscopy* (EDX) en zone colonnaire et en zone équiaxe, et les teneurs en aluminium sont présentées dans le Tableau 3-3. Une erreur d'environ 1 %mol aluminium est présente sur la mesure.

Tableau 3-3. Teneurs en aluminium mesurées par EDX.

Teneur en Al nominale, %mol	Teneur en Al mesurée, équiaxe, %mol	Teneur en Al mesurée, colonnaire, %mol
43	44,2	44,5
45	46,3	46,5
46	47,0	47,3
47,5	48,7	48,1
52	52,6	52,5

Un tronçonnage sous eau est réalisé pour enlever la peau d'oxydes des barreaux et obtenir les masses inférieures à 20 g nécessaires pour les élaborations. L'ajustement de l'alliage mère aux compositions désirées est réalisé par ajouts de titane ou aluminium. Le titane utilisé est découpé à la microtronçonneuse de précision à partir d'un barreau de titane de pureté 99,96 % de diamètre 12,7 mm. Les tranches de titane de hauteur 2 mm ainsi obtenues sont ensuite découpées en plus petits bouts pour faciliter leur intégration dans le métal en fusion. Des granules fines de titane de pureté 99,9 % permettent d'ajuster le poids final. L'aluminium était sous forme de granules aplaties de diamètre nominal 9,5 mm et de pureté 99,99 %. Toutes les surfaces (dans la limite du possible dans le cas des granules d'aluminium) des matières premières sont polies juste avant les élaborations pour enlever l'oxyde de surface. Ces éléments et l'alliage GE ont été pesés avec une précision de 0,001 g dans les proportions nécessaires pour faire un total de 20 g.

Des lingots de 20 g sont alors élaborés à la sole froide pour éviter la contamination. Avant chaque essai, la sole froide est purgée par des cycles successifs de vide et d'argon de pureté 99,999 %, pour un vide final inférieur à  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar. Un flux stable d'argon est ensuite établi. Le générateur est démarré à sa puissance minimale qui est ensuite augmentée au fur et à mesure pendant la fusion. Un pyromètre bichromatique enregistre la température à partir d'environ 900°C. Le métal liquide est en semi-lévitation pendant que l'inducteur est en marche et les lingots sont refroidis au contact du creuset froid lorsque l'inducteur est arrêté, le tout sous flux d'argon.

Pour préparer les lingots de compositions différentes, la première fusion comprend les 20 g de matières premières, soit de l'alliage GE tout seul, soit de l'alliage GE et du titane, soit du GE et de l'aluminium. Les éléments d'addition sont placés au plus proche de l'inducteur, sous l'alliage GE, pour faciliter leur fusion. Quelques cycles de chauffe et de refroidissement sont nécessaires pour atteindre

un lingot homogène avec additions. Dans ces cas, quand le lingot se colle au creuset, la puissance est remise à zéro et le décollage est effectué par un coup mécanique sec. Ensuite, après démontage et nettoyage du tube et rétablissement de l'atmosphère suivant le protocole habituel, le lingot est refondu à l'envers. Le suivi visuel de l'aspect fondu ou non fondu du lingot et de l'aspect de surface après le refroidissement, ainsi que le suivi thermique par pyromètre, permettent de confirmer l'homogénéité du lingot.

### 3.1.2 Solidification dirigée sous centrifugation

Safran a fourni un deuxième barreau cylindrique de 4,5 kg, de diamètre 75 mm et de longueur proche de 190 mm, produit par PAM pour les expériences de solidification dirigée sous centrifugation. Sa composition nominale, légèrement différente de celle des essais sans centrifugation, est donnée dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Composition nominale des lingots pour expériences de solidification dirigée sous centrifugation.

	Ti	Al	Cr	Nb	O
%mas	59,62	32,96	2,49	4,76	0,09
%mol	48,39	47,46	1,86	1,99	0,21

Les échantillons sont d'un diamètre de 7,7 à 7,9 mm et d'une longueur de 164 à 165 mm. Une rainure de diamètre entre 1,2 et 1,4 mm et d'une longueur de 75 à 76 mm est usinée sur un côté pour accueillir un thermocouple. Comme le TiAl est difficilement usinable et comme le perçage de la rainure présente un défi particulier, cet usinage a été réalisé par électroérosion par une entreprise spécialisée (EDM, *electrical discharge machining*) qui a également réalisé l'usinage des échantillons Ti-46Al-8Nb, Dohlen & Krott Werkzeugbau pour Access. Dix échantillons ont été préparés pour permettre d'assurer les campagnes d'essais de coulée centrifuge, de validation sous gravité terrestre (« *ground test* ») et pour les futures expériences en microgravité dans le même four. L'axe longitudinal de chacun des dix échantillons produits était parallèle à l'axe longitudinal du barreau original.

### 3.1.3 Coulées centrifuges semi-industrielles

Safran a fourni de la matière de différentes sources pour les coulées centrifuges semi-industrielles. Deux compositions ont été utilisées pour étudier l'effet du péritectique : une composition GE haut-Al légèrement hyperpéritectique (33 %mas aluminium ;  $\approx$  47,5 %mol) et une composition bas-Al hypopéritectique (32,1 %mas aluminium ;  $\approx$  46,5 %mol), toutes les deux fournies par Safran. La matière pour la première coulée, barreaux censés être plus riches en aluminium, a été fournie sous forme de quatre cylindres PAM de diamètre 127 mm dont deux du pied de barreau. La matière pour la seconde coulée, barreaux censés être moins chargés en aluminium, a été fournie sous forme de diverses éprouvettes issues d'un procédé de coulée centrifuge industriel. Le Tableau 3-5 présente les compositions actuelles mesurées par dissolution chimique (gravimétrie) d'au moins 10 g de matière prélevée au pied de chaque barreau après coulée centrifuge. L'analyse montre qu'en réalité les compositions sont assez proches entre les deux essais.

Tableau 3-5. Compositions au pied des barreaux après les coulées semi-industrielles.

Coulée	unités	Ti	Al	Nb	Cr	O
1	%mol	48,56	46,96	2,09	1,93	0,22
	%mol	48	46,99	2,11	1,94	0,22
2	%mol	48,87	46,90	2,01	1,89	0,25
	%mol	48,85	46,92	1,99	1,87	0,26
1	%mas	59,66	32,52	4,98	2,58	0,09
	%mas	59,56	32,54	5,04	2,59	0,09
2	%mas	60,13	32,53	4,79	2,52	0,10
	%mas	60,08	32,53	4,76	2,50	0,11

La peau des lingots PAM de diamètre 75 mm pour les coulées sans centrifugation a été étudiée sous microscope électronique à balayage (MEB) en mode *back-scattered* electrons (BSE). La Figure 3-2 présente ces microstructures. Des modifications microstructurales sont mises en évidence sur une distance d'entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  de la surface, sans contamination par des carbures.

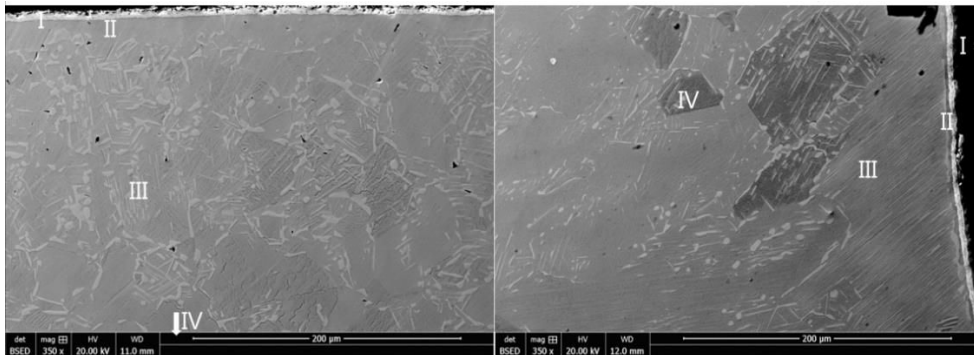


Figure 3-2. Quatre zones proches de la surface du lingot PAM Ti-47,5Al-2Cr-2Nb (images MEB).

Les quatre zones de la Figure 3-2 sont :

- |      |  |                       |
|------|--|-----------------------|
| I.   | Croûte fortement appauvrie en aluminium :                | < 3 $\mu\text{m}$     |
| II.  | Zone sans plaquettes ni lamelles :                       | < 10 $\mu\text{m}$    |
| III. | Possibilité de lamelles fines, moins de grains foncés :  | 100-300 $\mu\text{m}$ |
| IV.  | Plaquettes allongées, quelques lamelles, grains foncés : | bulk                  |

Les « plaquettes » observées en Zone III sont les formes claires allongées sur la Figure 3-2. Comme nous n'observons qu'une coupe 2D, elles pourraient également être sous forme de bâtonnets.

Pour les coulées semi-industrielles comme pour les analyses chimiques, la peau, si présente, a donc été enlevée à la meule, et les résidus et anciens marquages au feutre enlevés à l'éthanol. La surface de la matière pour les coulées à l'échelle laboratoire sans centrifugation a été enlevée par tronçonnage.

## 3.2 Moyens d'élaboration

### 3.2.1 Fusions et coulées en creuset froid

#### 3.2.1.1 Configuration expérimentale

La sole froide est un creuset froid en cuivre de petite capacité, chauffé par induction. La configuration de l'installation permet de porter le métal fondu en état de semi-lévitiation lorsque l'inducteur est sous tension. Le creuset et l'inducteur sont tous les deux refroidis à l'eau. Un tube en Pyrex entourant le creuset est rendu étanche par des bagues de serrage. Deux joints en silicone de

chaque côté relie au système un groupe de pompage primaire vers le haut et une entrée de gaz, dans ce cas de l'argon, vers le bas. Pour régler le flux des gaz, un débitmètre à bille et un manomètre sont utilisés près de la sortie des gaz. Un détecteur de pression piézoélectrique situé près de l'entrée des gaz et relié à un écran digital donne des informations sur la pression dans l'enceinte. Un générateur fournit la puissance à l'inducteur, et un contrôle manuel de la puissance est possible. Les données thermiques du pyromètre bichromatique positionné à l'extrémité haute du tube en Pyrex et calibré avec l'aide d'un four corps noir sont enregistrées sur ordinateur et affichées simultanément sur un écran digital. La Figure 3-3 présente la configuration de la sole froide. L'Annexe B : Études de la configuration et de caractérisation microstructurale présente les études qui ont mené à cette configuration.

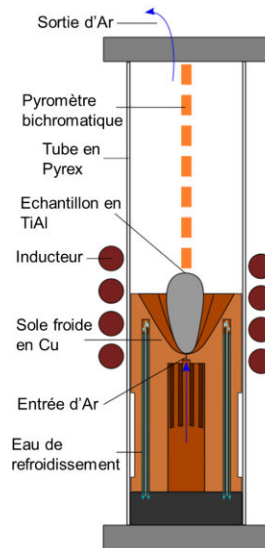


Figure 3-3. Schéma du four à induction avec creuset froid.

### 3.2.1.2 Protocole expérimental

Chaque essai a lieu après nettoyage du creuset, du tube et de la colonne reliant le tube au pyromètre. Un vide inférieur à  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar est atteint après 2 purges à l'argon. Un flux stable d'argon est ensuite établi. La consigne du générateur est portée à une puissance de 3 kW puis augmentée en deux fois jusqu'à 4 kW, lorsque l'évolution de la température au pyromètre ralentit. Le Tableau 3-6 présente les paramètres de l'essai lié au générateur, avec la masse des lingots affichée puisque la lévitation dépend de celle-ci. La vitesse maximale du liquide, calculée à partir de l'équilibre énergétique entre le champ électromagnétique, le champ gravitationnel et la dissipation visqueuse, atteint  $1,98 \cdot 10^{-1}$  m/s [159]. Si la fusion ne se produit pas, la puissance peut être augmentée par pas de 0,5 kW. Après la fusion, la puissance peut être augmentée pour garantir une surchauffe de 20°C. Le métal est maintenu en fusion quelques secondes avant de réduire la puissance à 0 kW en quelques secondes. Le lingot rentre en contact avec le creuset et se solidifie au contact. Le refroidissement continue dans le creuset à des vitesses de l'ordre de 10°C/s sous argon jusqu'à la température ambiante. L'Annexe C : Études du système Ti-Al-Cr en creuset froid présente les études qui ont mené à l'établissement du protocole.

Tableau 3-6. Paramètres liés au générateur lors des essais en creuset froid.

Masse (g)	P (kW)	I (A)	f (kHz)	B (mT)
20	6	32	220	5

Pour chaque composition, trois lingots (43Al, 46Al, GE, 52Al) sont élaborés sous les mêmes conditions pour permettre de vérifier la reproductibilité des essais. Un lingot de composition 45Al a également été produit. Les lingots sont ensuite sectionnés à la microtrancheuse sur un plan traversant l'axe central du lingot. La Figure 3-4 montre que l'élaboration propre et sans collage dans la sole froide est reproductible en termes de structures pour un même alliage, l'alliage de base GE sans addition.



Figure 3-4. Observation au microscope optique de trois lingots issus d'essais de coulée de l'alliage Ti-47,5Al-2Cr-2Nb en creuset froid.

### 3.2.2 Expériences de solidification dirigée

Safran, l'IJL, Access, Airbus et l'ESA (*European Space Agency*) ont tous participé à la réalisation des expériences de coulée en centrifuge de grand diamètre, au travers du projet ESA-MAP GRADECET dans lequel s'inscrit cette étude.

L'hypercentrifugeuse « *Large Diameter Centrifuge* » (LDC) se trouve au centre technique ESTEC d'ESA, à Noordwijk, aux Pays-Bas. Elle contient quatre à six gondoles attachées à quatre bras. Son diamètre total pendant la centrifugation est de 8 m. Cette installation permet de réaliser des expériences en gravité variable, de gravité terrestre (1 g) jusqu'à 20 g. Le four pour les expériences de solidification sera installé à l'intérieur d'une gondole. La Figure 3-5 illustre la configuration. Des équipements de contrôle sont visibles dans la gondole 5 juste derrière le module four en gondole 1.



Figure 3-5. (a) Large Diameter Centrifuge, avec (b) une vue des équipements expérimentaux installés dans deux gondoles lors d'un essai et (c) une vue de la centrifugeuse en marche, en cours de décélération.

*Airbus Defence & Space* (anciennement *Astrium*) a développé le four dans le cadre du projet GRADECET, le TEM03-5M. La Figure 3-6 montre le module hors gondole dont le système de ventilation et de refroidissement, l'alimentation en gaz (essais sous argon, trempe à l'hélium) et le bloc four.



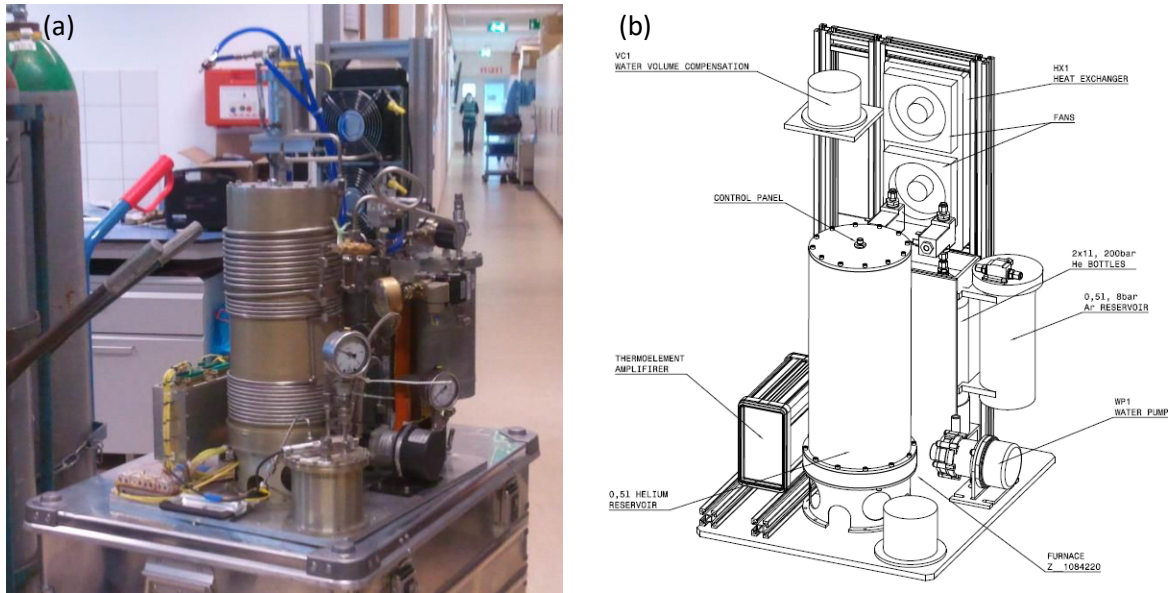


Figure 3-6. Photo (a) et dessin technique (b) du module expérimental avec le four TEM03-5M.

Il s'agit d'une conception « *power-down* » de solidification sans écoulement avec trois sources de chaleur (deux à  $T_{chaude}$ , une à  $T_{froide}$ ). Un ressort gère la dilatation thermique de la chambre pour éviter des retassures et limiter les écoulements de fluides à ceux dû à la centrifugation et à la convection thermique. La partie froide (premier solide) d'un échantillon cylindrique se situe à l'extérieur pendant les rotations en raison d'un système ne permettant pas une étanchéité totale. Sur le schéma en Figure 3-7, H3 est la source « froide » et se trouve le plus loin du centre de rotation. Pendant l'essai, le vecteur  $g$  est donc parallèle et opposé à la direction de solidification. Un thermocouple est introduit dans l'échantillon, troué côté solide non-fondu, et d'autres thermocouples suivent la température des sources de chaleur. Les gondoles de l'installation pivotent autour de leur point de fixation pendant que l'hypercentrifugeuse atteint la vitesse ciblée, passant du vertical vers l'horizontal. L'angle stable ( $\alpha$  sur la Figure 3-7) des gondoles est atteint avant de chauffer et fondre la matière pour éviter des écoulements de fluides transitoires. Access a modélisé ce comportement et son effet sur leurs expériences avec l'alliage Ti-46Al-8Nb du projet IMPRESS. Une différence à noter entre les deux campagnes est le fait que l'axe longitudinal de l'échantillon est centré dans la gondole dans les essais présentés dans cette thèse, tandis que ce n'était pas encore le cas pour la première campagne avec l'alliage TNB.

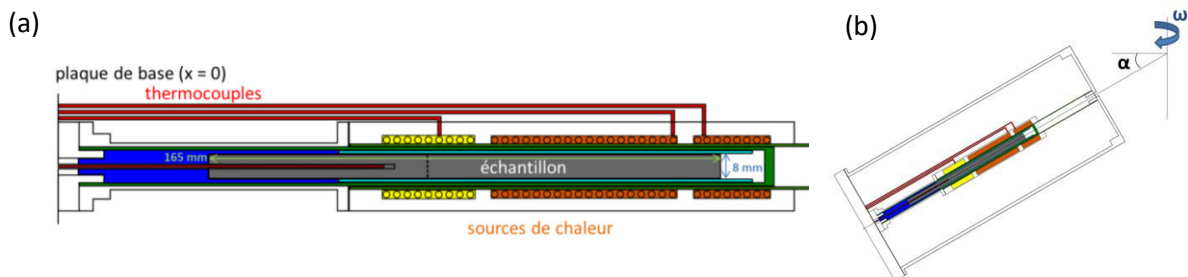


Figure 3-7. (a) Schéma de l'intérieur du four pour les expériences en LDC. (b) Schéma du sens de rotation de la centrifugeuse et de l'angle lors de la centrifugation par rapport au four et à l'axe de rotation.

Pour assurer une bonne thermique, commencer une nouvelle expérience implique le remplacement du four entier avec un échantillon pré-chargé plutôt que le remplacement de l'échantillon dans un même four. L'échantillon doit être enlevé par tronçonnage. Cinq fours différents ont été chargés dans le même module expérimental, chacun placé à son tour dans la même gondole.

Ce four offre un contrôle thermique et des mesures thermiques précis. Il permet d'isoler l'influence de  $g$  sur la formation de structures. Plusieurs valeurs de  $g$  sont possibles par rapport au dispositif de coulée centrifuge semi-industrielle, et la valeur de  $g$  reste stable durant l'essai. Un capteur de gravité dans la gondole permet de préciser celle-ci au niveau de l'échantillon pour chaque essai. Les mêmes fours et donc le même format d'échantillons seront utilisés pour des essais de solidification de TiAl sous microgravité en vol parabolique pour le programme MAXUS.

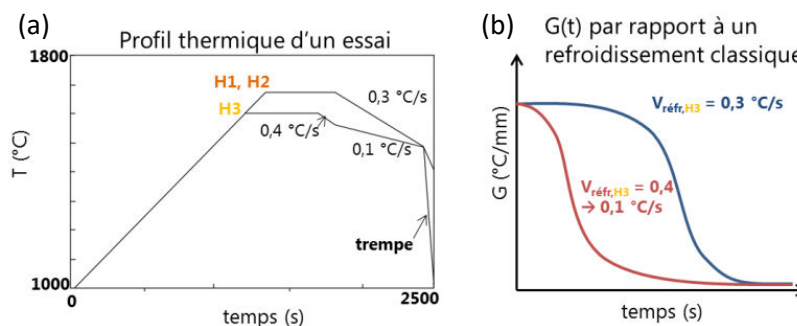
Cinq essais ont été réalisés, à 5, 10, 15 et 20 g. Deux essais ont été réalisés à 20 g, avec un cas où les sources de chaleur ont été démarrées plus tôt, pour effectuer une fusion à 1 g avant de démarrer la centrifugeuse, mais les autres expériences ont été uniques, avec la fusion réalisée dès que la rotation de la LDC était stable.

Un sixième essai de solidification dirigée sous gravité terrestre, le « ground test », a également été effectué pour comparaison. Dans ce cas, le four est orienté verticalement comme sur la photo en Figure 3-6, avec le côté froid de l'échantillon vers le bas. Le Tableau 3-7 présente les paramètres liés à la configuration.

**Tableau 3-7. Paramètres des essais à la LDC : les positions des thermocouples ( $T_{éch}$ , T3, T2, T1, dans l'échantillon et les 3 sources de chaleur, respectivement), par rapport à la plaque de base de l'assemblage.**

g visé	g mesuré	N° essai	N° source	N° four	Pos. $T_{éch}$ (mm)	Pos. T3 (mm)	Pos. T2 (mm)	Pos. T1 (mm)
5	5,05	22	30	1	105	123	198	208
10	10,1	25	27	7	105	123	198	208
15	15,15	24	28	9	105	123	198	208
20	18,3	23	29	10	95	123	198	208
20/ fus. 1g	18,3	26	25	2	105	123	198	208
1 (ground)	1	27	26	6	105	123	198	208

Le même profil thermique contrôlé est appliqué lors de chaque essai. Le profil thermique d'un essai et l'évolution du gradient thermique dans le four Airbus sont schématisés en Figure 3-8. Le profil thermique est dérivé du profil utilisé pour l'alliage Ti-46Al-8Nb déjà testé à la LDC dans le cadre de GRADECET, ajusté à la température du liquidus plus faible pour l'alliage GE. Le changement de vitesse de refroidissement de la source de chaleur « froide », H3, augmente le volume de matière solidifiant sous faible gradient thermique et permet d'obtenir une TCE sur les échantillons.



**Figure 3-8. (a) Profil thermique et (b) courbe  $G(t)$  pour les essais en four Airbus.**

Le protocole défini est le suivant :

1. Monter la configuration expérimentale dans la gondole.
2. Commencer l'enregistrement des données.

3. Chauffer par pas de 200°C jusqu'à 1000°C, avec des étapes de vide et de purge à chaque pas.
4. Chauffer jusqu'à ce que les températures suivantes soient atteintes :
  - H1 = 1623°C
  - H2 = 1623°C
  - H3 = 1543°C (surchauffe de 32°C)
5. Attendre 5 minutes de stabilisation.
6. Début du protocole automatique de refroidissement. Noter le temps.
7. H3 se refroidit à une vitesse de 0,3°C/s pendant 120 s, avec une température de fin de 1507°C.
8. Après ces 120s, les vitesses de refroidissement sont :
  - H1 = 0,4 K/s
  - H2 = 0,4 K/s
  - H3 = 0,1 K/s
9. La trempe à l'hélium commence quand la température maximale de n'importe quelle source de chaleur atteint 1475°C, juste en dessous du solidus de 1476°C.
10. La trempe s'arrête quand la température maximale de n'importe quelle source de chaleur atteint 1200°C.
11. Arrêter l'enregistrement de données.
12. Après un refroidissement total, démonter le bloc expérimental et remplacer le module four.

Les 5 cm les plus éloignés de la partie froide sur les échantillons (Figure 3-9), dans la zone de retassures, ont été analysés par tomographie aux rayons X (décrit en Section 3.3.4 de ce chapitre) avant de procéder à la découpe. Pour la découpe, un marquage indique la partie de l'échantillon située « en haut » par rapport à la gravité terrestre pendant l'essai. Les échantillons ont été sectionnés sur un plan longitudinal parallèle à ce point et contenant l'axe longitudinal de l'échantillon (Figure 3-9), par jet d'eau d'une épaisseur d'1 mm. L'essai sans centrifugation impliquant un échantillon perpendiculaire à la gravité, son échantillon a été sectionné sur un plan arbitraire. Pour tous les échantillons, la moitié « supérieure », en haut sur la Figure 3-9, sur laquelle le marquage a été fait, a été sélectionnée pour polissage et analyses.



Figure 3-9. Schéma de la partie de l'échantillon étudiée par tomographie et le plan de découpe par rapport à la gravité et le sens de rotation pour un échantillon centrifugé.

### 3.2.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

Les expériences de coulée centrifuge ont été réalisées au TechCenter d'Access, à Aix-la-Chapelle, en Allemagne.

Ces expériences permettent d'explorer les effets de la coulée centrifuge à une échelle semi-industrielle. Chaque coulée nécessite environ 10 kg de matière. Ce métal est fondu dans un creuset froid à induction pour limiter la contamination en oxygène et versé dans un distributeur de géométrie fixe. Deux moules métalliques peuvent être remplis avec ce modèle de distributeur, et le remplissage est assisté par centrifugation. L'entrée de moule standard du système en place doit être respectée. Les



coulées sont effectuées dans une chambre sous vide, sans préchauffage ni revêtement des moules métalliques monoblocs. La dilatation thermique permet de démouler les barreaux. Le tout est monté sur un plateau tournant, et la coulée des barreaux s'effectue horizontalement comme les lingots Safran. La Figure 3-10 illustre ces détails.

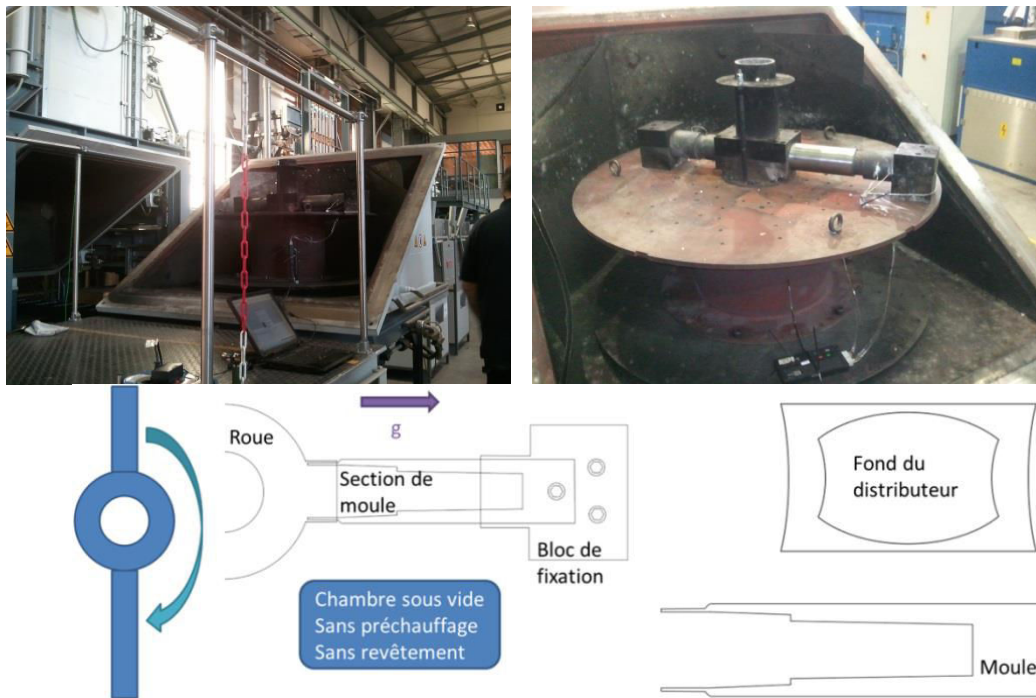


Figure 3-10. Configuration des coulées centrifuge chez Access.

Chez Access, les moules métalliques initialement disponibles sont en forme de barreau évasé. Habituellement, deux barreaux identiques sont coulés horizontalement pendant une coulée. Leur forme évasée facilite le remplissage et évite la porosité. Un format de diamètre entre 50 et 57 mm pour une longueur de 180 mm a été sélectionné. Un autre moule rallongé (Figure 3-11) par rapport au moule standard a été fabriqué pour cette étude. Les moules sont équipés de thermocouples pour mesurer, lors de la coulée, la température du moule ou du métal liquide. Les forces centrifuges seront plus importantes au fond de ce barreau long qu'au fond du barreau plus court, supérieures à 30 g et 24 g, respectivement, forces qui restent moins importantes que lors d'un procédé d'échelle industrielle. Les diamètres des barreaux sont inférieurs à ceux coulés industriellement, ce qui donnera de nouveaux résultats. Les formes des barreaux sont présentées sur la Figure 3-11.

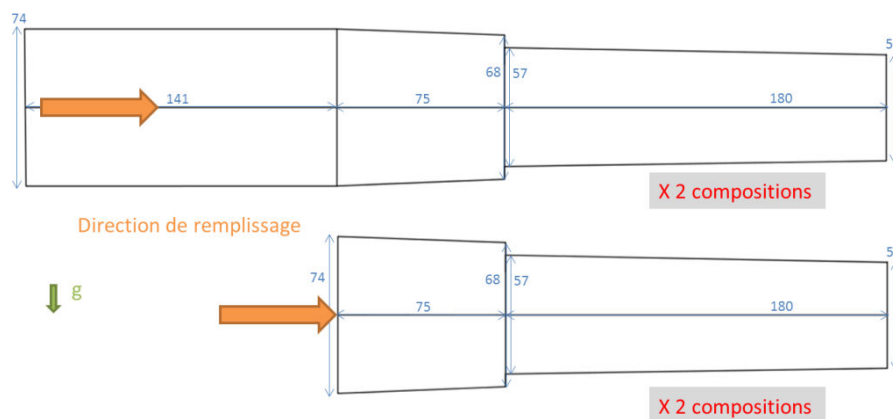


Figure 3-11. Dimensions des barreaux à couler chez Access.

Une instrumentation des moules comprenant trois thermocouples a également été utilisée. La Figure 3-12 illustre leur placement dans le moule long. TC1 au fond du moule est le seul à pénétrer dans le métal fondu, à une profondeur de 1 mm. Même si un thermocouple en contact avec le métal liquide permet de mieux mesurer sa température, il peut perturber la dynamique des fluides. TC1 se situe sur l'axe de symétrie du barreau et au fond du moule pour perturber le moins possible la coulée. TC2 et TC3 se trouvent sur un côté, 1 ou 2 mm sous la surface, pour mesurer la température à deux distances du fond et donc à deux épaisseurs de barreau, à des distances de 48 mm et 96 mm, respectivement, du pied de barreau. Leur profondeur exacte sera relevée pour la modélisation.

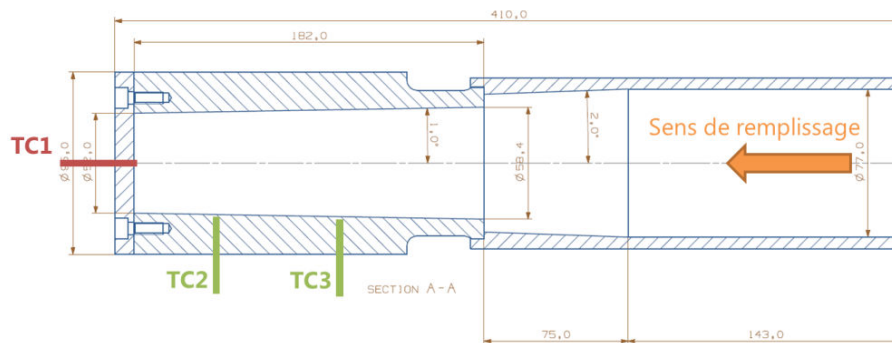


Figure 3-12. Placement de thermocouples sur dessin CAO d'Access.

La quantité de TiAl à fondre est environ 10 kg. La matière de chaque composition a été découpée, meulée et nettoyée à l'éthanol pour enlever les résidus. Après nettoyage et meulage, il restait 9,6 kg de matière bas-Al, et 10,3 kg de matière haut-Al ont été utilisés pour les essais, une masse totale de matière supérieure à 10 kg permettant d'assurer un bon déroulement de ceux-ci.

Le protocole pour un essai est le suivant : Les deux moules, long et court, et leurs thermocouples sont montés sur la table tournante. Le TiAl est fondu par ISM dans un creuset froid en cuivre et sous vide. La chambre contenant le montage sur table tournante est fermée sans préchauffage après avoir confirmé la fusion de l'alliage et rempli d'argon. La louche de métal liquide est descendue dans la chambre, et après une pause d'une minute de stabilisation, la rotation de la table tournante peut commencer. La table atteint la vitesse de 250 tours/mn et le métal est coulé avec une surchauffe comprise entre 130 et 150°C. La rotation est arrêtée après 5 mn. Ensuite, la chambre est ouverte pour vérifier l'état de la configuration, et l'ensemble est laissé se refroidir à l'air, avec un démoulage après plus de 3 h de refroidissement. Deux essais ont été réalisés pour chacune des deux compositions d'alliage.

Les lingots ont été découpés sous jet d'eau (épaisseur du jet : 1 mm) chez Access pour pouvoir étudier la section longitudinale sur des plans ciblés. L'orientation des barreaux a été repérée en fin de coulée. La section principale est perpendiculaire à la gravité terrestre pour donner le plan horizontal identifié par Access comme étant intéressant suite à des modélisations de l'écoulement de fluides sous centrifugation. Sur une des moitiés, une section parallèle à la gravité terrestre a été réalisée pour confirmer la symétrie éventuelle des microstructures. La Figure 3-13 présente ces découpes. D'autres découpes pourront être réalisées dans des zones intéressantes sur ces échantillons suite à l'étude structurale initiale.

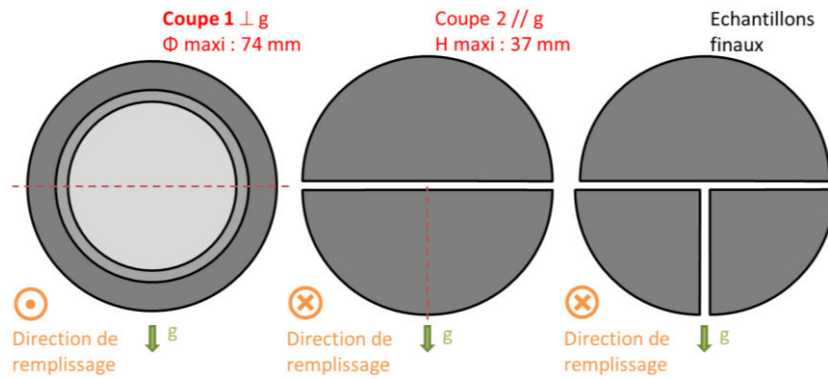


Figure 3-13. Schéma de découpe longitudinale des barreaux de coulée centrifuge.

### 3.3 Techniques et méthodes de caractérisation

Cette partie détaille les matériaux utilisés et les techniques expérimentales et de caractérisation : préparation d'échantillons, techniques d'analyse, mesure de taille de grains, calculs thermodynamiques et modélisation sous COMSOL.

#### 3.3.1 Préparation des échantillons

##### 3.3.1.1 Microscopie optique

Les échantillons pour analyses macrostructurales ont été polis par techniques métallographiques courantes au moins jusqu'au papier 1200. Différentes attaques ont été utilisées.

##### 3.3.1.1.1 Coulées en creuset froid

Ces lingots sectionnés ont été enrobés avant leur polissage. Le polissage est terminé par trois étapes de polissage sur draps avec des suspensions d'alumine de diamètre 3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$  et une finition avec de la suspension Struers OP-S, une suspension à la silice colloïdale de pH 10 contenant des particules de diamètre 0,04  $\mu\text{m}$ .

Initialement, des attaques à la soude chaude ont été utilisées pour souligner la structure primaire, particulièrement efficace dans les alliages à faible teneur en aluminium. La préparation de l'attaque à la soude chaude consiste à chauffer une solution de 30 g de NaOH dans 160 mL d'eau distillée jusqu'à 80°C, à laquelle 30 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sont ajoutés après avoir enlevé la source de chaleur [10]. Les échantillons sont immergés dans cette solution pendant 15 s environ, puis rincés à l'eau et à l'éthanol.

Une attaque au réactif de Kroll modifié a été appliquée après repolissage miroir. Ce réactif est composé de 67 % d'eau distillée ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 23 % d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 7 % d'acide fluorhydrique (HF) et 3 % d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) [10]. Quelques secondes seulement d'attaque sont nécessaires pour exposer les structures. Un rinçage à l'eau puis à l'éthanol est suivi d'un séchage rapide à l'air chaud.

##### 3.3.1.1.2 Solidification dirigée

Les échantillons sectionnés ont été polis manuellement et sans enrobage sur des plateaux de polissage de grand diamètre (300 mm) et sans anneau métallique pour tenir les papiers. Après les étapes au papier abrasif, trois étapes de polissage sur draps sont appliquées avec des suspensions d'alumine de diamètre 6  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ , puis une solution de finition « titan politur » de silice colloïdale qui contient 5 % d'eau oxygénée.

Une attaque de type Kroll (150 mL d'eau distillée H<sub>2</sub>O, 9 mL d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et 4,5 mL d'acide fluorhydrique HF) a été appliquée pendant quelques secondes pour révéler la microstructure.

#### 3.3.1.1.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

Les échantillons sectionnés ont été marqués à une distance de 10 cm et de 20 cm du pied de barreau et tronçonnés sur ces plans transversaux afin de faciliter le polissage de ces échantillons massifs.

Les échantillons sectionnés et découpés ont été polis manuellement et sans enrobage sur des plateaux de polissage de grand diamètre (300 mm) et sans anneau métallique pour tenir les papiers. Aucune étape de polissage sur drap n'a été appliquée.

Une attaque utilisée chez Safran a été appliquée en trempant les échantillons dans un bac de solution, suivi des rinçages et séchages habituels. La solution contient 150 mL d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 60 %, 150 mL d'acide fluorhydrique HF à 40 % et 700 mL d'eau déionisée H<sub>2</sub>O.

### 3.3.1.2 Microscopie électronique

Les surfaces des échantillons pour analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode *back-scattered electrons* (BSE) doivent être parfaitement polies afin de ne manifester que du contraste chimique sous le faisceau d'électrons.

#### 3.3.1.2.1 Coulées en creuset froid

La surface plane est polie manuellement jusqu'au papier 4000, suivi d'un polissage sur draps dédiés avec des suspensions à l'alumine de 3 µm puis de 1 µm, suivi de la solution Struers OP-S (suspension à la silice colloïdale, particules de diamètre 0,04 µm).

Pour l'analyse de taille de grains, une légère attaque au réactif de Kroll modifié a été utilisée pour faire ressortir les grains de β primaire. Ce réactif est composé de 67 % d'eau distillée H<sub>2</sub>O, 23 % d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 7 % d'acide fluorhydrique HF et 3 % d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> [10]. Quelques secondes seulement d'attaque sont nécessaires pour révéler les structures.

#### 3.3.1.2.2 Solidification dirigée

La préparation est identique à celle pour les analyses sous microscopie optique, sauf l'attaque chimique. Les surfaces observées sous MEB sont polies miroir et non attaquées.

#### 3.3.1.2.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

La taille des échantillons étant *importante*, aucune préparation supplémentaire n'a été réalisée après la préparation pour les analyses sous microscopie optique.

### 3.3.1.3 Mesures de composition chimique

#### 3.3.1.3.1 Coulées en creuset froid

Les mesures de composition chimique sur les lingots à la sole froide étant réalisées sous MEB, la procédure de préparation pour analyses MEB a été utilisée, sans attaque métallographique.

#### 3.3.1.3.2 Solidification dirigée

Les mesures de composition chimique sur les échantillons issus des essais à la LDC étant réalisées sous MEB, la procédure de préparation pour analyses MEB a été utilisée.

### 3.3.1.3.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

Sur les « quarts de barreau » sectionnés par jet d'eau sur les plans perpendiculaires et parallèles à la gravité terrestre pendant l'essai, un petit morceau de pied du barreau, d'une hauteur de 1 mm, a été découpé, facilement distinguable sur la Figure 3-14. Les surfaces présentant une peau d'oxydes ont été meulées et les autres surfaces repolies au papier 180. Chaque échantillon a été pesé afin de vérifier qu'au moins 10 g de matière était présent.



Figure 3-14. Échantillons « quarts de barreau » issus des coulées semi-industrielles, découpés et polis, avec des flèches pour indiquer les échantillons destinés à l'analyse chimique.

## 3.3.2 Microscopie optique

### 3.3.2.1 Coulées en creuset froid

La microscopie optique est réalisée en mode lumière normale ou DIC (*differential interference contrast*) sur des échantillons attaqués à la soude chaude. Un mode d'imagerie composite est utilisé à un faible grossissement (2,5x) pour générer les images des macrostructures. Les images des microstructures sont prises à un plus fort grossissement (10x).

La position de la TCE a été déterminée sur des images issues de microscopie optique. La position est définie comme la longueur colonnaire sur la longueur totale, moyennée sur deux zones d'observation sur l'échantillon. Un exemple est donné en Figure 3-15 présente des grains colonnaires plus proches de la surface du lingot et des grains équiaxes au centre. Ces zones d'observation évitent de devoir prendre en compte la zone de collage au fond de l'échantillon. La longueur totale entre le centre du lingot et la zone de mesure, presque perpendiculaire à la surface extérieure du lingot, est mesurée sur de telles images composites panoramiques de la macrostructure à faible grossissement.

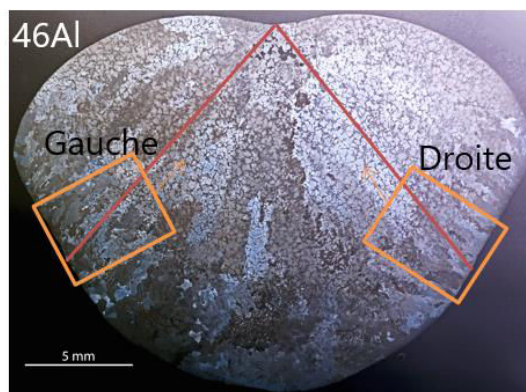


Figure 3-15. Schéma de la détermination de la position de la TCE sur le lingot d'alliage 46Al.



La distance colonnaire a été mesurée sur des images microscopiques à plus fort grossissement, 10x au lieu de 2,5x pour la longueur totale, dans chaque zone d'intérêt et en rotation pour aligner la plus longue distance avec la distance mesurée. Les grains colonnaires répondant moins bien à l'attaque métallurgique que les grains équiaxes, la transition est donc déterminée en mesurant la distance de la paroi jusqu'aux des grains équiaxes, ainsi que la distance jusqu'à la zone équiaxe bien établie pour indiquer la fin de la zone colonnaire. Chacune de ces mesures est réalisée trois fois par zone, comme présenté sur la Figure 3-16. Si nécessaire, des images sont assemblées pour atteindre le début des grains équiaxes. Deux images sont prises par zone et par échantillon. L'ensemble des mesures de « premiers grains équiaxes » et « derniers grains colonnaires » sont moyennés pour donner la moyenne de chaque pour l'échantillon.

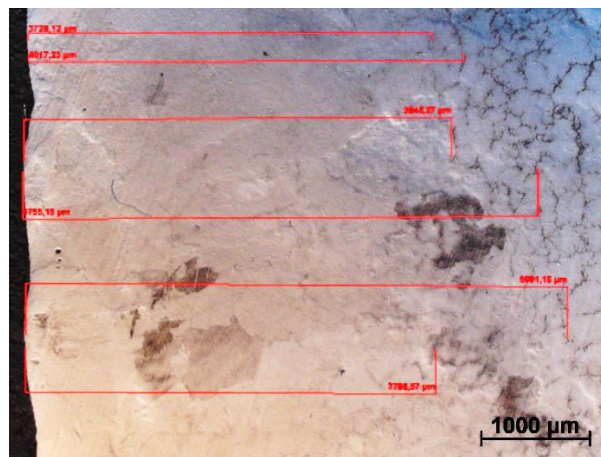


Figure 3-16. Premiers grains équiaxes et zone équiaxe bien établie dans l'alliage 46Al.

### 3.3.2.2 Solidification dirigée

Un scanner a été utilisé pour réaliser les images des macrostructures des lingots à la LDC, à haute densité de pixels (1200/in<sup>2</sup>) et en mode nuances de gris.

### 3.3.2.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

Un scanner a été utilisé pour réaliser les images des macrostructures des lingots de chez Access, à haute densité de pixels (au moins 1200/in<sup>2</sup>) et en mode couleurs.

En pied de barreau, des images composites panoramiques à un grossissement de 2,5x ont été prises sous microscope optique.

## 3.3.3 Microscopie électronique

### 3.3.3.1 Coulées en creuset froid

Les images en microscopie électronique à balayage à canon à effet de champ (MEB-FEG) ont été acquises à l'aide d'un microscope Quanta 600 de marque FEI, à 20 kV avec une distance de travail de 11 mm, près de la retassure des échantillons pour les placer dans la zone équiaxe des échantillons présentant une TCE. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) et des grossissements de 250x et 1500x ont été utilisés pour comparer les structures à travers le contraste chimique des échantillons polis et non-attaqués de toutes compositions base-GE. Pour les mesures de taille de grains, les échantillons sont légèrement attaqués au réactif de Kroll modifié et le contraste augmenté au

maximum possible dans le logiciel de contrôle du microscope pour permettre de résoudre les joints de grains primaires.

### 3.3.3.1.1 Détermination de la taille de grains

Les grains primaires  $\beta$  sont connus pour être difficiles à observer dans les alliages TiAl. Les transformations à l'état solide et la transformation péritectique compliquent l'analyse structurale. La phase  $\gamma$  qui se forme à l'état solide est la plus visible pour les compositions péritectiques et présente une relation d'orientation de Blackburn avec la phase  $\alpha$ . De même, la phase  $\alpha$  péritectique croît sur la phase  $\beta$  primaire en suivant une relation d'orientation de Burgers. Différentes techniques de préparation d'échantillon n'ont pas mené à une indexation optimale à l'EBS (electron backscatter diffraction), et une meilleure solution a été identifiée. Dans la présente étude, la taille de grains a été déterminée par une méthode par analyse d'images qui permet de délimiter relativement facilement les anciens grains primaires  $\beta$ .

### 3.3.3.1.2 Analyse d'images

La Figure 3-17 illustre la technique choisie. Des images à faible grossissement (100x) sont prises en mode BSE dans la zone équiaxe des lingots polis miroir et légèrement attaqués à une solution de Kroll modifiée, commençant près de la retassure. Le contraste est augmenté au maximum pour pouvoir distinguer les liserés noirs de ségrégation d'aluminium qui délimitent les grains primaires. Plusieurs images sont acquises par échantillon. Les contours sombres des joints de grains sont tracés à la main, et l'image résultante est traitée à l'aide du logiciel ImageJ pour obtenir la taille de grains moyenne. Le réseau de joints de grains est réduit à un squelette puis dilaté une fois, et la taille de grains est calculée en excluant ceux qui touchent les bords de l'image.

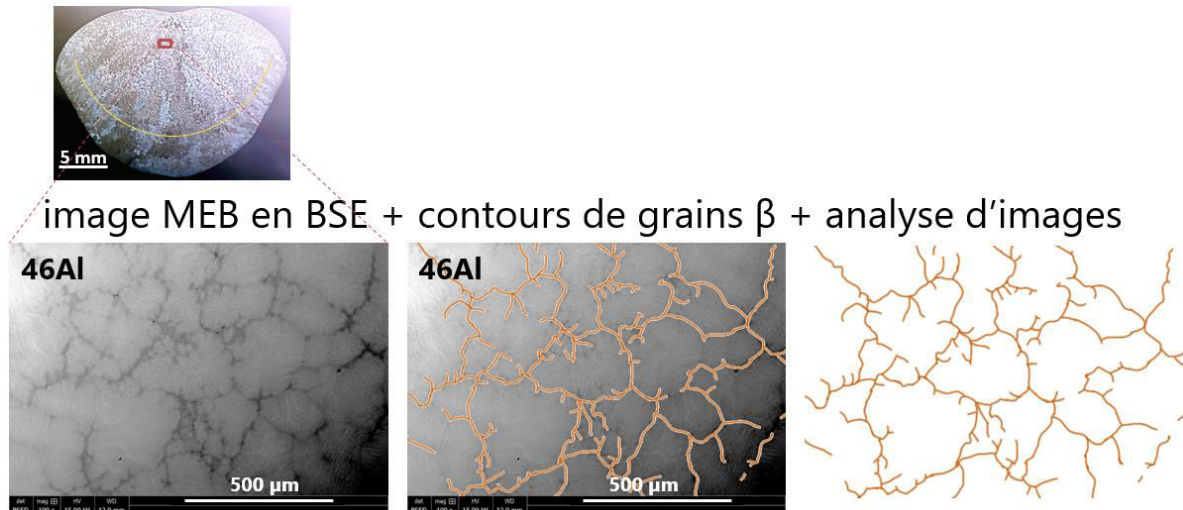


Figure 3-17. Technique de mesure de taille de grains primaires équiaxes.

### 3.3.3.1.3 Mesures de composition chimique

Des échantillons polis et non-attaqués ont été analysés par EDX (electron diffraction by X-rays) dans un MEB Gemini Leo 1550 équipé d'un détecteur EDX refroidi sans azote liquide de marque Oxford INCA X-Act, avec un standard d'alliage de composition Ti-48Al-2Cr-2Nb. La valeur moyenne d'un écran en zone colonnaire et en zone équiaxe à une tension de 15 kV et à une distance de travail de 12 mm (le plus proche possible) et à un grossissement de 100x a été pris au moins quatre fois par échantillon pour avoir des valeurs moyennes de composition en titane, en aluminium en chrome et en niobium pour chaque échantillon en zone colonnaire et en zone équiaxe. La tension de 15 kV a été choisie avec

la formule de 2,7 fois l'énergie de la raie la plus énergétique, soit celle du chrome (5,415 kV). Les raies K- $\alpha$  ont été utilisées pour le titane, l'aluminium et le chrome et la raie L- $\alpha$  pour le niobium parce que l'énergie de sa raie K- $\alpha$  (18,69 kV) est trop élevée pour être pratique.

### 3.3.3.2 Solidification dirigée

#### 3.3.3.2.1 Images panoramiques

Des images panoramiques ont été prises dans un MEB Gemini Leo 1550 en mode BSE (*back-scattered electrons*), de la fin du trou thermocouple au plus loin possible dans la zone de retassures. La distance de travail était maximale pour permettre le plus faible grossissement possible, d'environ 48 mm et de 36x, respectivement. Une tension de 25 kV a été appliquée. Les images ont été assemblées en panorama composite manuellement, en utilisant le contraste gamma pour faire le lien entre images.

#### 3.3.3.2.2 Images pour analyses microscopiques

Trois zones ont été ciblées pour des images à plus fort grossissement et pour des analyses plus poussées : la zone de grains allotropiques affectés thermiquement juste avant le front de fusion, la zone de transition péritectique et la zone de la TCE. Dans les deux premières zones, toujours dans le MEB Gemini Leo 1550, des images en mode BSE à un grossissement de 100x à une distance de travail d'entre 14 et 18 mm et avec une tension de 15 ou 25 kV ont été prises. Dans la zone équiaxe, la distance de travail était réduite à entre 12 et 15 mm. La tension de 15 kV permettait d'avoir de meilleures images composites en raison d'une nuance de gris de fond plus homogène sur la surface de l'image.

#### 3.3.3.2.3 Mesures de composition chimique

Des essais préliminaires de dosage chimique sur le lingot coulé à 10 g dans la zone de front de fusion à un grossissement de 80 x ont traité par analyse EDX ponctuelle sur une ligne de 20 points de longueur 200  $\mu\text{m}$ . Ensuite, la même zone a été caractérisée par analyse EDX de surface : une fenêtre rectangulaire de dimensions 3,5 mm (largeur) x 25  $\mu\text{m}$  (hauteur) a été déplacée 8 fois successivement de 25  $\mu\text{m}$  dans la zone resolidifiée à partir du front de fusion (hypothétique) de l'échantillon, avec une analyse de composition sur la surface à chacun des 8 arrêts. Ces mesures ont été effectuées dans le MEB Gemini LEO 1550 équipé d'un détecteur EDX refroidi sans azote liquide de marque Oxford INCA X-Act.

Sur deux échantillons, l'échantillon à 5 g et l'échantillon à 20 g, l'évolution de la composition chimique a été examinée plus précisément par balayage d'une fenêtre rectangulaire de longueur 3,4 mm et de hauteur 350  $\mu\text{m}$  centrée sur l'échantillon à un grossissement de 100x sur une distance de plus de 20 mm, depuis la zone affectée thermiquement avant le front de fusion jusqu'à la zone équiaxe. La composition dans cette fenêtre a été mesurée par EDX à 15 kV et distance de travail minimale (12  $\mu\text{m}$ ) avec un standard Ti-48Al-2Cr-2Nb. La mesure a été faite sur 60 fenêtres par échantillon au cours du balayage.

Sur l'échantillon 5 g, une analyse par EDX à 5 kV et à distance de travail minimale (12  $\mu\text{m}$ ) de maillage de points avec un standard Ti-48Al-2Cr-2Nb a été effectuée dans la zone colonnaire et dans la zone équiaxe afin de caractériser la microségrégation, cette fois dans un MEB Gemini Ultra 55, également équipé de détecteur Oxford INCA X-Act. Dans la zone colonnaire, l'espacement des points était de 150  $\mu\text{m}$ , pour un grossissement de 100x, pour un total de 495 points. La zone équiaxe ayant une structure plus raffinée, un espacement de 100  $\mu\text{m}$  a été choisi pour un grossissement de 150x, donnant un nombre total de 475 points proche de celui dans la zone colonnaire.



### 3.3.3.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

Un échantillon de coupe perpendiculaire à la gravité terrestre (quart de barreau) poli et non attaqué a été analysé au MEB (Gemini LEO 1550) afin d’imager les grains équiaxes. Des images composites ont été assemblées manuellement à partir d’images prises avec une tension de 25 kV à un grossissement de 60x (distance de travail 25,9 mm) ou 100x (distance de travail 18,9 mm).

### 3.3.4 Tomographie X

La partie supérieure des échantillons issus des essais de solidification dirigée à la LDC (les 5 cm les plus hauts, dans la zone des retassures) a été examinée par tomographie X dans une machine METRIS ZT H 320 LC avant la découpe. Chaque échantillon a fait un tour complet dans la machine pour imager la retassure.

### 3.3.5 Mesures thermiques

#### 3.3.5.1 Coulées en creuset froid

La Figure 3-18 représente l’évolution caractéristique de la température au cours du temps lors d’une expérience de sole froide. Au cours de l’étape de refroidissement, une première chute rapide de la température est observée, suivie d’une légère recalescence. La température de recalescence a été utilisée comme température du liquidus pour déterminer la surchauffe, comme indiqué sur la Figure 3-18. La vitesse de refroidissement en début de solidification a été estimée selon la pente entre les points indiquant le début du refroidissement et le début du plateau de recalescence sur la Figure 3-18.

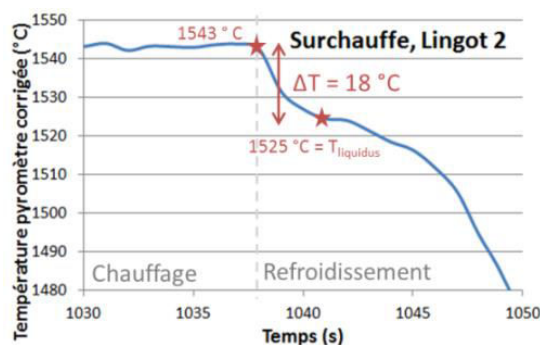


Figure 3-18. Schéma du calcul de la surchauffe pour un lingot de Ti-47,5Al-2Cr-2Nb (GE).

#### 3.3.5.2 Solidification dirigée

Quatre thermocouples ont été utilisés pour chaque essai. La Figure 3-7 présente leurs positions, respectivement dans le trou usiné dans l’échantillon, la source de chaleur « froide » H3, et les sources de chaleur « chaudes » H2 et H1. Le programme thermique schématisé sur la Figure 3-8 est optimisé pour obtenir une TCE. Il a été appliqué pour tous les essais avec un contrôle précis. Ce programme a été utile pour identifier des temps où la température peut être connue à un point particulier sur l’échantillon.

#### 3.3.5.3 Coulées centrifuge semi-industrielles

Trois thermocouples ont été placés par moule, deux dans la paroi du moule à des distances de 48 mm et de 96 mm du pied de barreau, et un au fond qui pénètre dans le moule, présentés sur la Figure 3-12. Dans tous les cas sauf un, le thermocouple positionné au fond du moule en contact avec

le métal fondu a cassé assez tôt. Un système sans fil a récupéré les données de température en fonction du temps. La Figure 3-19 illustre la position du transmetteur de données branché aux fils des thermocouples. La fréquence d'échantillonnage pour la première coulée était d'1 Hz pour permettre de suivre plus longtemps le refroidissement, et celle pour la seconde coulée était de 5 Hz pour permettre d'avoir plus de précision au niveau de la solidification.



Figure 3-19. Configuration expérimentale en fin d'essai lors de la seconde coulée.

## 3.4 Modélisation

### 3.4.1 Calculs thermodynamiques

Le logiciel Thermo-Calc a été utilisé en conjonction avec la base de données TTTiAl de Saunders [160] pour calculer les valeurs thermodynamiques pour chaque composition, notamment la pente du liquidus (Tableau 3-8), le coefficient de partage (Tableau 3-8), le chemin de solidification à l'équilibre et le chemin de solidification selon les hypothèses de Scheil-Gulliver (diffusion infinie dans le liquide, nulle dans le solide, et interface solide-liquide à l'équilibre thermodynamique). Cette base de données n'est pas récente, ne peut complètement reproduire les températures de transformation et les domaines de stabilité de phases, et comporte donc de probables erreurs en termes de chemin de solidification, mais elle est actuellement la seule disponible librement qui comprend tous les éléments (Ti, Al, Cr, Nb) de l'alliage GE. De nouveaux calculs ont été réalisés à l'aide de la base de données Ti-Al-Cr-Nb quaternaire mise à jour par Witusiewicz [50] à partir des descriptions ternaires Al-Nb-Ti [161] et Al-Cr-Ti [162].

Le chemin de solidification selon le modèle de Scheil-Gulliver pour l'alliage GE fourni calculé par Thermo-Calc est présenté en Figure 3-20. Le résultat est différent selon la base de données utilisée. Pour étudier la solidification, seule la gamme de températures supérieures à 1400°C est considérée. Les Figure 3-21(a) et (b) regroupent les chemins de solidification pour toutes les compositions étudiées et rajoutent le point péritectique  $\beta+L/\alpha$  pour les compositions concernées. Les alliages dont la teneur en aluminium est comprise entre 43 et 47,5 %mol solidifient d'abord par  $\beta$ , et la température péritectique varie très peu entre les différents alliages. Ensuite, la solidification continue par  $\alpha$ , et la différence entre les alliages est la quantité de phase  $\beta$  formée avant le début de la réaction et de la transformation péritectique. L'alliage se solidifiant par  $\beta$  (43Al) présente un point péritectique même si une solidification péritectique n'est pas attendue selon le diagramme de phases pour une solidification à l'équilibre. L'alliage contenant 52 %mol d'aluminium se solidifie avec la phase primaire

$\alpha$ . Les températures du liquidus selon Access sont plus faibles et la transition péritectique arrive plus tard par rapport à la base de données TTTiAl.

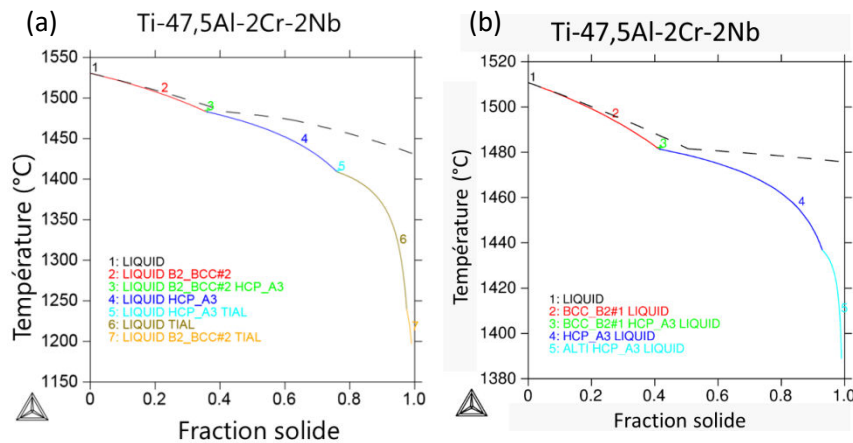


Figure 3-20. Chemin de solidification selon le modèle de Scheil pour l'alliage GE de base (47,5 %mol aluminium) : (a) calculé avec la base de données TTTiAl et (b) calculé avec la base de données d'Access.

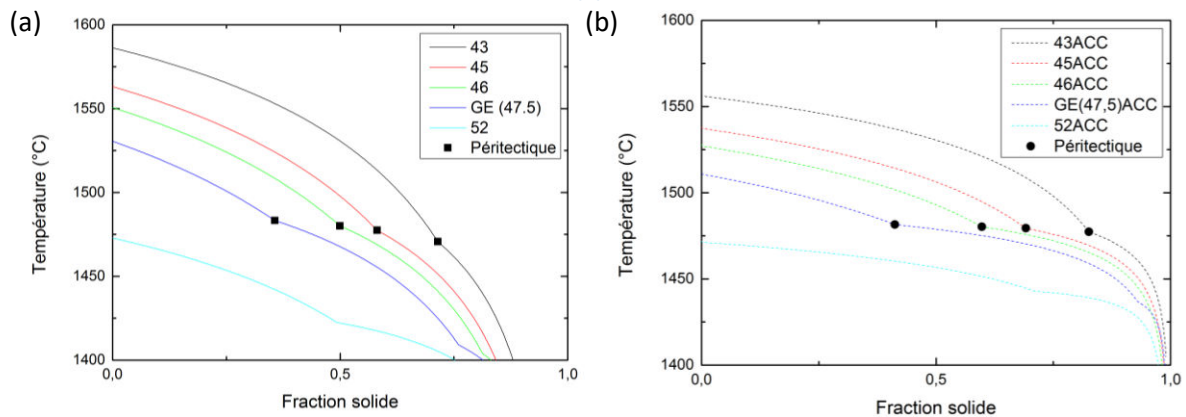


Figure 3-21. (a) Chemin de solidification selon le modèle de Scheil pour chaque composition avec la base de données TTTiAl, indiquant le point péritectique  $\beta+L/\alpha$  pour chaque alliage (aucun péritectique  $\beta$  pour l'alliage se solidifiant uniquement par  $\alpha$ ). (b) Chemin de solidification Scheil pour chaque composition avec la base de données Access, indiquant le point péritectique  $\beta+L/\alpha$  pour chaque alliage.

Les limites du péritectique  $\beta + L \rightarrow \alpha$  ont été calculées avec la base de données d'Access :

- Début de palier : 45,3 %mol aluminium
- Point péritectique : 47,95 %mol aluminium, avec des variations de l'ordre de  $10^{-2}$
- Fin de palier : 49,8 %mol aluminium

L'alliage GE 47,5Al est donc légèrement hypopéritectique, et la fin du palier se produit plus tôt que la prédiction de Saunders. La Figure 3-22 présente la coupe isoplèthe qui souligne la position du triangle représentant la zone  $\beta + L + \alpha$ .

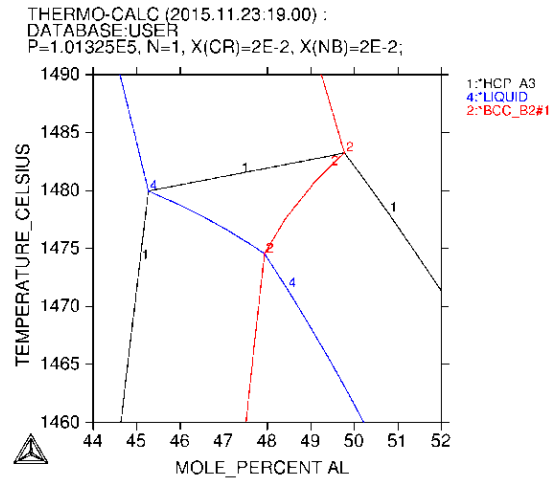


Figure 3-22. Extrait de la coupe isoplèthe Ti-Al-2Cr-2Nb centrée sur la sur la transition péritectique  $\beta + L \rightarrow \alpha$ .

Les températures du liquidus  $T_{liquidus}$ , l'intervalle de solidification  $\Delta T_{solidif}$ , la pente du liquidus  $m_{liq}$ , les coefficients de partage  $k$  et la fraction de  $\beta$  pro-péritectique  $f_{\beta}$  ont été déterminés à partir de la coupe isoplèthe Ti-Al-2Nb-2Cr générée avec la nouvelle base de données. Le Tableau 3-9 présente les résultats des calculs thermodynamiques par élément individuel avec celle-ci, sauf  $T_{liquidus}$  et  $\Delta T_{solidif}$  qui sont déjà apparus dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-8. Paramètres thermodynamiques cumulés calculés avec les bases TTTiAl et Access pour les compositions étudiées.

Composition (Al)	43	45	46	47,5	52
$k_0$ (TTTiAl)	0,89	0,89	0,88	0,88	0,90
$m_{liq}$ (TTTiAl)	-1117,82	-1220,17	-1278,53	-1368,78	-759,08
$k_0$ (Access)	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96
$m_{liq}$ (Access)	-1101,19	-1313,08	-1436,08	-1647,12	-791,84

Tableau 3-9. Paramètres thermodynamiques par élément calculés avec la base de données d'Access.

XAl %mol	k			$m_{liq}$			Q			$f_{\beta}$ pro-péri.
	Al	Cr	Nb	Al	Cr	Nb	Al	Cr	Nb	
43	0,922	0,871	1,200	-990,9	-12951	8376,6	33,4	33,45	33,47	0,83
45	0,918	0,884	1,207	-1088	-17359	9678,9	40,01	40,11	40,14	0,69
46	0,917	0,890	1,212	-1142	-19974	10336	43,77	43,84	43,85	0,60
47,5	0,914	0,898	1,221	-1232	-24572	11420	50,19	50,36	50,41	0,41
52	0,956	0,707	1,257	-872,3	-3370	3879,3	19,83	19,77	19,93	0

### 3.4.2 Modélisation par éléments finis des expériences en creuset froid

Un modèle thermique à éléments discrets axisymétrique 2D a été développé sous COMSOL Multiphysics pour estimer le gradient thermique et la vitesse de solidification au cours des expériences. Le transfert thermique a été résolu avec des équations de changement de phases et des équations de Navier-Stokes laminaires. Les données thermophysiques nécessaires ont été extraites de Cagran et coll. [163], soit des valeurs de  $c_p$  pour Ti-44Al-8Nb-1B, ainsi que de Liu et coll. sur des alliages Ti-47,3Al et Ti-48Al [164] pour l'estimation de la résistance de contact TiAl/cuivre, dans le Tableau 3-10 et le Tableau 3-11. La base de données TTTiAl a été utilisée pour les données thermodynamiques, mais le modèle a ensuite été mis à jour avec les données de la base de données d'Access. Le coefficient d'échange thermique par convection entre la surface libre et le flux d'argon a été estimé à 50 W/(m<sup>2</sup>K). Ce modèle donne une approximation satisfaisante de la géométrie du lingot, une fin de solidification

dans la zone où la retassure apparaît sur les lingots étudiés et un temps de solidification total réaliste par rapport aux mesures pyrométriques.

Tableau 3-10. Conditions limites issues de Liu et coll. [164]

Condition limite ou quantité	Équation
Transfert de chaleur TiAl/Cu	$Q_{cm} = h_r (T_{moule} - T_{m\acute{e}tal})$
Coefficient de transfert TiAl/Cu	$h_r = h_{cond} + (1 - f_1)h_{radiation}$
Coefficient de transfert (conduction)	$h_{cond} = h_{i_{min}} + f_1(h_{i_{max}} - h_{i_{min}})$
Coefficient de transfert (radiation)	$h_{radiation} = \sigma \epsilon_{cm} (T_{moule}^2 + T_{m\acute{e}tal}^2) (T_{moule} + T_{m\acute{e}tal})$
$h_{i_{max}}$ (W/m <sup>2</sup> K)	1000
$h_{i_{min}}$ (W/m <sup>2</sup> K)	800
$\epsilon_{cm}$	0,72

Tableau 3-11. Propriétés thermophysiques issues de Liu et coll. [164]

	$\lambda_0$ (W/mK)	$c_p$ (J/kgK)	$\rho_l$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_s$ (kg/m <sup>3</sup> )	L (J/m <sup>3</sup> )
TiAl	23	887,3	3632	3800	1580 · 10 <sup>6</sup>
Cuivre	372	419		5960	

### 3.4.3 Modélisation des essais de solidification dirigée

Dans les données thermiques sont accessibles le temps écoulé t, la température programmée à chaque thermocouple de source de chaleur TP1, TP2 et TP3, la température mesurée à chaque source de chaleur T1, T2 et T3 et au thermocouple échantillon T<sub>éch</sub>, et la puissance à chacune des trois sources de chaleur P1, P2 et P3. Ayant les profils de T(t), on s'intéresse à connaître T(x) sur l'échantillon trempé. La Figure 3-23 montre un profil de température typique, pour l'échantillon coulé sans centrifugation. Le programme thermique automatique a été imposé et la réponse du thermocouple échantillon est à noter. Pendant le maintien isotherme, la température au niveau de ce thermocouple continue à légèrement augmenter, et ensuite il suit le profil thermique de la source de chaleur la plus proche, avec un petit délai. Cette courbe avait toujours la même allure que celle sur la Figure 3-23, et les profils thermiques des sources de chaleur ne pouvaient pas varier en raison du programme de contrôle thermique.

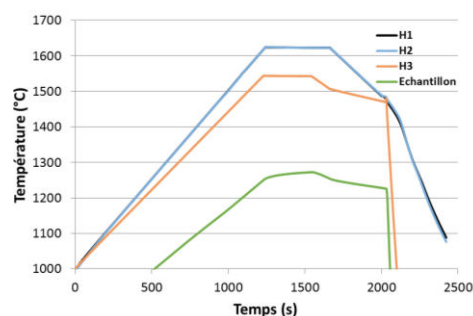


Figure 3-23. Profil de température type d'un essai avec la réponse du thermocouple échantillon.

La première étape de l'analyse est de recalculer le temps t = 0 au moment où le refroidissement de la source de chaleur H3 toute seule démarre. T3 est environ 1543°C et commence à baisser, et TP3 est juste au-dessous de 1542°C étant donné le petit délai entre la programmation et la mesure de la température visée. Suivant cette convention, le moment où le refroidissement démarre aux deux autres sources de chaleur et se ralentit à H3 se passe à t = 120 s comme prévu.

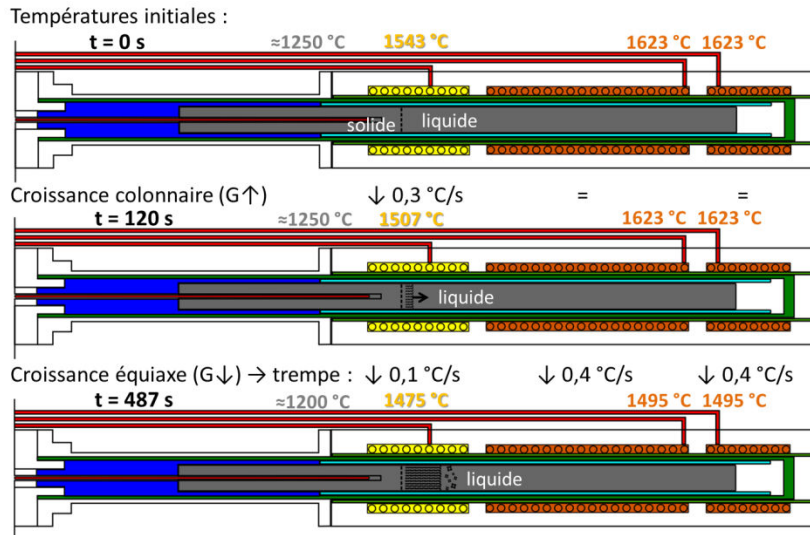


Figure 3-24. Schéma de la croissance lors des étapes clés du protocole expérimental.

Les températures  $T_{\text{éch}}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  sont relevées à  $t = 0$ , 94 ( $T_3 = T_{\text{péri}}$ ), 100, 120 (changement de refroidissement), 200, 300, 400 et 487 (trempe). Aux temps spéciaux  $t = 0$  et  $t = 120$ , d'autres températures sont connues : la position du front de fusion à la température du solidus  $1463^\circ\text{C}$  à  $t = 0$  est relevée et la position où  $T = T^*$  ( $1514,5^\circ\text{C}$ ) à  $t = 120$  est calculée avec l'aide du gradient thermique. Pour l'échantillon 1g uniquement, au moment de la trempe ( $t = 487$ ) la position moyenne de la TCE est assignée la température  $T^*$  et la température moyenne du périectique est estimée à  $1482^\circ\text{C}$  en extrapolant des températures depuis la position des 2 thermocouples proches ( $T_{\text{éch}}$  et  $T_3$ ) et de la position de la TCE mesuré sur l'échantillon 1g (Tableau 3-12). Ces températures ne sont pas connues pour les autres échantillons puisque les grains colonnaires ont été arrêtés par une vraie TCE et non pas par la croissance radiale comme dans le cas de l'échantillon 1g.

Tableau 3-12. Points pour la détermination de la température périectique.

Position	X (mm)	T ( $^\circ\text{C}$ )
$T_{\text{échantillon}}$	105	1221
$T_3$	123	1475
Position TCE	138	1514,5

La courbe de tendance polynomiale de deuxième degré  $y = -0,3478x^2 + 93,412x - 4752,7$  a été utilisée avec la position moyenne du front périectique, 124 mm, pour obtenir la valeur de température périectique de  $1482,6^\circ\text{C}$ .

Des analyses DSC (*differential scanning calorimetry*) sur un petit cube préparé à base de matière GE non utilisé lors des essais de solidification dirigée sous centrifugation à une vitesse de  $20^\circ\text{C}/\text{mn}$  comparable aux  $24^\circ\text{C}/\text{mn}$  expérimentaux ont révélé des températures de transitions de phases en Tableau 3-13. Le gradient thermique initial est d'environ  $200^\circ\text{C}/\text{mm}$  et la vitesse de  $1,5 \mu\text{m}/\text{s}$  implique une petite surfusion. La température du liquidus n'est pas donnée au refroidissement en raison de l'effet de la surfusion de germination qui devrait être négligée sans inoculants, et l'intervalle de solidification peut être estimé en négligeant la surfusion de pointes comme étant de  $110^\circ\text{C}$ .

Tableau 3-13. Valeurs de transformations de phases déterminées par DSC.

Pendant la chauffe		Au refroidissement	
$T_{\text{liquidus}} (^{\circ}\text{C})$	1516	$T_{\text{liquidus}} (^{\circ}\text{C})$	
$T_{\text{solidus}} (^{\circ}\text{C})$	1463	$T_{\text{solidus}} (^{\circ}\text{C})$	1400
$T_{\text{péritectique}} (^{\circ}\text{C})$	1506	$T_{\text{péritectique}} (^{\circ}\text{C})$	1460

Le logiciel STAR-CCM+ a été utilisé pour suivre l'évolution de la fraction solide et la distribution de températures dans le four avec le temps, ce qui permet de calculer des profils de température en fonction de la distance.

### 3.4.4 ProCAST Safran : modélisation de la coulée centrifuge semi-industrielle

Safran a modélisé la configuration expérimentale sous ProCAST afin d'estimer une carte thermique et de vitesses du liquide en fin de remplissage. Les détails exacts concernant la géométrie du distributeur, de la louche, des moules, etc. n'étaient pas disponible pour des raisons de confidentialité, mais Safran (N. Leriche) a pu faire une estimation avec la même méthodologie qu'il utilise pour les coulées Safran, avec quelques notions sur la configuration de deux barreaux, les dimensions de ces barreaux, et les paramètres d'essai.

#### 3.4.4.1 Géométrie

Les dimensions des barreaux expérimentaux ont été respectées pour la simulation, ainsi que l'épaisseur approximative du moule long. La Figure 3-25 présente la configuration géométrique appliquée. La géométrie des moules a été simplifiée pour s'emparer de la section moins épaisse dans le barreau. Les dimensions du répartiteur et du moule qui l'entoure ont été estimées à partir de photos de la configuration, pour un diamètre interne de 11 cm environ. Les moules dépassent à l'intérieur du répartiteur, ce qui n'est pas le cas chez la configuration expérimentale, mais cette considération n'a que peu d'effets sur les résultats.

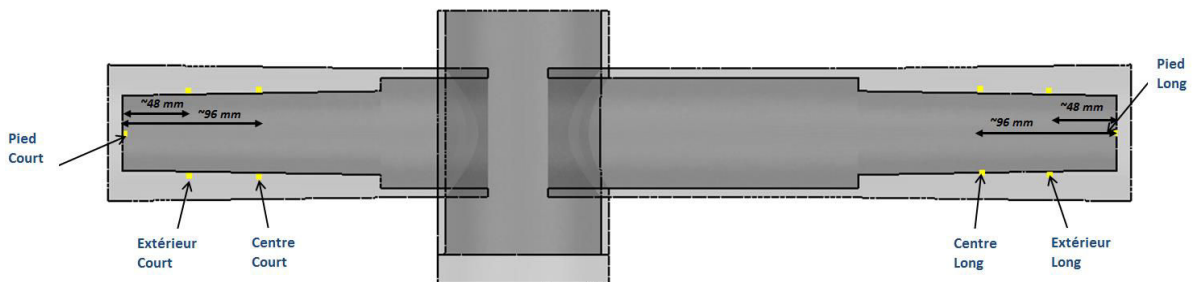


Figure 3-25. Géométrie des moules et du répartiteur et placement des thermocouples lors de la simulation.

#### 3.4.4.2 Hypothèses et paramètres du modèle

Les limitations du logiciel ProCAST comprennent :

- 1) La ségrégation chimique n'est pas prise en compte,
- 2) le couplage entre la mécanique des fluides et la thermique n'est pas possible, et
- 3) la déformation de la zone pâteuse n'est pas prise en compte.

Les implications de ces limitations sont :

- 1) La conservation de soluté n'est pas appliquée et la convection solutale n'est pas prise en compte.
- 2) Les équations de mécanique des fluides sont appliquées jusqu'à la stabilisation de la surface libre, et ensuite uniquement la partie thermique du calcul tourne, ce qui fait très rapidement diminuer la vitesse en fin de remplissage. Un second calcul où la thermique a été désactivé a été lancé pour voir ce qui fait la mécanique des fluides seule.
- 3) Le mélange solide-liquide est considéré comme immobile à partir d'une fraction solide de 0,3.

Quant aux propriétés thermophysiques, une moyenne entre les valeurs chez Safran « bas-Alu »  $\approx 46,5$  %mol aluminium et « haut-Alu »  $\approx 47,5$  %mol aluminium a été sélectionnée pour représenter ces alliages dont la teneur en aluminium est environ 46,9 %mol. Le chemin de solidification est imposé, indépendant du refroidissement, et a été déterminée par ATD. Le matériau du moule a été pris comme acier doux peu allié avec peu de carbone.

12 kg d'alliage a été coulée lors des simulations afin de remplir toute la masselotte des deux barreaux et le répartiteur. Lors des coulées expérimentales d'environ 10 kg chez Access, le barreau court s'est rempli complètement, mais la masselotte du barreau long ne l'était pas, et la longueur relative de la masselotte en Figure 3-25 est supérieure à celle sur les barreaux longs coulés.

La loi de verse de ces coulées n'étant pas disponible, des courbes de verse de coulées de TiAl en grappes d'aubes chez Access ont été utilisées. Le temps de verse était presque constant et indépendant de la masse coulée. Le débit de masse et le diamètre d'entrée ont été considérés comme constants et calculés à partir de la loi de verse. La durée efficace de verse était d'environ 2 s.

Les conditions limites et initiales imposées comprennent :

- a) La température initiale du moule est de 40°C.
- b) La température de coulée est 1640°C, la plus basse des deux températures notées lors des essais.
- c) Comme expérimentalement, la vitesse de rotation est de 250 tours/min.
- d) Les coefficients de transfert thermique et d'échange avec l'extérieur ont été pris du procédé de coulée chez Safran.
- e) Des conditions de vitesse nulle ou non-glissement ont été appliquées sur la partie supérieure de la configuration pour confiner le liquide à la zone maillée.
- f) Un profil de glissement interne à Safran a été imposé sur la surface de contact moule/métal liquide.



# Chapitre 4 : Coulées en creuset froid

Les essais de coulées en creuset froid sont présentés dans ce chapitre et notamment les résultats thermiques, macrostructuraux, microstructuraux et chimiques. La transition colonnaire-équiaxe et la taille de grains équiaxes sont ensuite présentées en plus de détails avant de procéder à la modélisation de la transition colonnaire-équiaxe et du procédé.

## 4.1 Objectifs

Le but de ces expériences est d'étudier l'effet de la teneur en Al sur l'établissement de structures de solidification dans un alliage de base TiAl avec une attention particulière sur la TCE et la transition péritectique. Pour la TCE, les paramètres les plus importants sont :

- la densité de germes,
- la composition,
- la surfusion,
- le gradient thermique,
- la vitesse de croissance.

La densité de germes est difficilement accessible sans ajout d'inoculant ou de brassage contrôlé. Bien qu'un brassage soit présent grâce à l'inducteur, il n'est pas contrôlé. Les paramètres thermiques sont difficilement modifiables dans la sole froide, et il conviendrait de pouvoir les considérer comme constants. Si tous les autres paramètres sont tenus constants, l'effet de la composition sur la TCE peut être isolé. Le rôle de la transformation péritectique dans la TCE peut être déterminé seulement si les autres facteurs peuvent être exclus. Pour ceci, il faut maîtriser le système expérimental. Parmi les paramètres expérimentaux déjà étudiés concernés, sont constants :

- la masse du lingot,
- le flux de gaz,
- le nettoyage du système,
- la sole,
- l'inducteur et sa hauteur,
- les conditions de refroidissement,
- la mesure de température,
- les paramètres du générateur électrique.

Les caractéristiques à observer sur les échantillons sont :

- la position de la TCE,
- la taille et densité de grains équiaxes (pour remonter à la densité de germes),
- l'espacement primaire colonnaire (pour remonter à la vitesse de croissance),
- la composition chimique.

Le gradient et la vitesse de solidification ont été estimés par un calcul de transfert thermique pour comparer les résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle de Hunt.

## 4.2 Mesures thermiques

Les surchauffes mesurées sont très proches pour les différentes compositions, indiquant que la thermique du procédé est similaire. Le Tableau 4-1 présente du liquidus calculée pour chaque composition élaborée à partir de la base de données développée par V.T. Vitusievicz (ACCESS e.V., Allemagne), ainsi que les températures du liquidus moyennes (sur trois lingots chacune, sauf pour 45Al) mesurées expérimentalement par pyromètre bichromatique après correction linéaire déterminée par calibration du pyromètre avec un four corps gris, décrite par l'Équation (10) (3):

$$T_{corr} = T_{brut} + (0,065934 \cdot T - 53,88) \quad (10)$$

Sont également indiquées dans le tableau les valeurs de surchauffe et de vitesse de refroidissement déterminées à partir des courbes pyrométriques.

**Tableau 4-1. Données moyennes issues de la pyrométrie sur les alliages base-GE. \*Le lingot 45Al est issu d'un essai unique.**

Composition	T <sub>liquidus calculée</sub> (°C)	T <sub>liquidus exp. corrigée, moyenne</sub> (°C)	Intervalle de solidification ΔT <sub>0</sub> (°C)	Surchauffe moyenne (°C)	V <sub>refr liquide moyenne</sub> (°C/s)
43Al	1556	1569	58	17	8,2
45Al*	1537	1552	60	23	17,3
46Al	1527	1548	57	18	7,6
47,5Al (GE)	1511	1525	46	17	6,3
52Al	1471	1499	38	18	5,2

Un bon accord avec la température du liquidus calculée existe même si la température du liquidus corrigée est supérieure à la valeur attendue. Les valeurs de surchauffe sont pourtant raisonnablement proches de 20°C et ont un écart de 6°C seulement entre elles, confirmant la reproductibilité des essais.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la différence entre valeurs mesurées et calculées :

- Manque de précision de la base de données thermodynamiques,
- Imprécision sur la composition chimique réelle (erreur de pesée, évaporation de l'aluminium pendant le procédé),
- Incertitude sur la mesure pyrométrique : présence éventuelle d'une fine couche d'oxydes en surface du métal fondu et le changement d'aspect de la surface avec la transition de phases du liquide au solide.

Certains lingots ont été sélectionnés pour des analyses approfondies de mesures microstructurales et de composition chimique. Le Tableau 4-2 donne les caractéristiques de ces échantillons, pour comparaison avec les valeurs moyennes.

**Tableau 4-2. Compositions, températures de liquidus, surchauffe et vitesse de refroidissement du liquide des lingots sélectionnés pour analyses approfondies.**

Composition	T <sub>liquidus exp. corrigée</sub> (°C)	Surchauffe	V <sub>refr liquide</sub> (°C/s)
43Al	1562	18	13,5
45Al	1552	23	17,3
46Al	1547	18	6,1
47,5Al (GE)	1525	18	4,5
47,5Al (GE)	1524	19	8
52Al	1501	16	5,3

### 4.3 Macrostructures

Les macrostructures des lingots attaqués avec une solution de Kroll modifiée ont été observées sous microscope optique. Les photographies panoramiques présentées sur la Figure 4-1 ont été prises à faible grossissement et sous lumière polarisée pour accentuer le contraste entre phases.

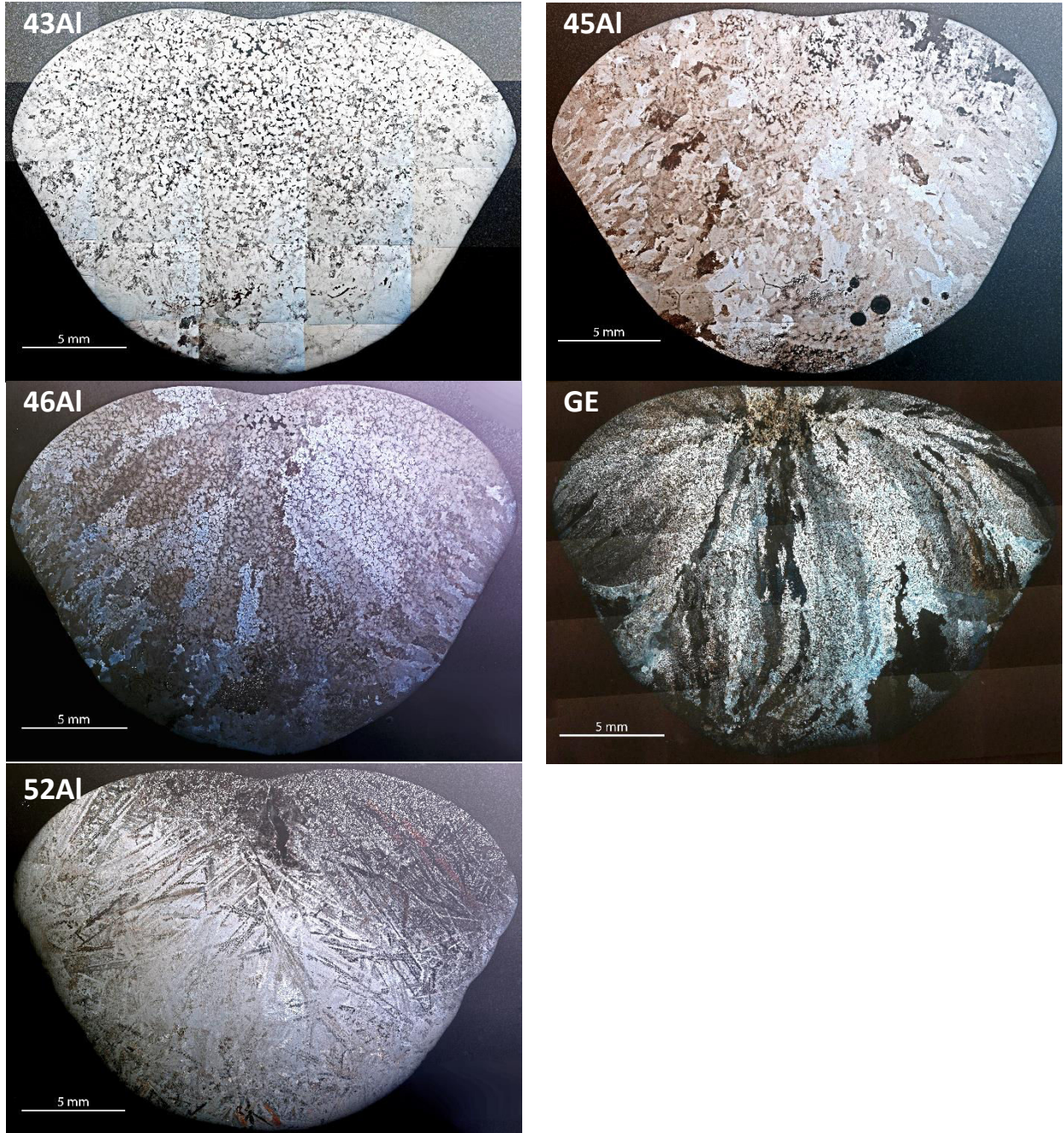


Figure 4-1. Macrostructures des lingots étudiés.

Les macrographies rendent compte de l'évolution macrostructurale selon la teneur en aluminium. L'alliage 43Al, solidifiant totalement en phase  $\beta$ , montre une macrostructure composée en peau de grains colonnaires puis un large domaine équiaxe. En augmentant la teneur en aluminium, les alliages 45Al, 46Al et GE débutent leur solidification en phase  $\beta$  et sont ensuite sujets à la transition péritectique. On observe sur les macrographies correspondantes une zone colonnaire plus marquée (correspondant à la structure de grains secondaires de phase  $\alpha$ ) mais également un affinement de la



taille de grains  $\beta$  primaires de la zone équiaxe. La structure de grains secondaire rend la phase primaire difficilement observable à l'échelle macroscopique. Sur les lingots 46Al et GE, par exemple, les grains colonnaires contrastés au centre des lingots contiennent de petits grains équiaxes aux liserés plus foncés de la phase primaire  $\beta$ . Les grains primaires  $\beta$  sont entourés de la phase péritectique  $\alpha$ . Enfin l'alliage contenant 52 % d'aluminium marque une structure uniquement colonnaire composée de dendrites de phase  $\alpha$ .

Les observations microstructurales présentées dans le paragraphe suivant précisent ces premières constatations, témoignant de la transformation péritectique. A plus fort grossissement on observe la structure lamellaire associée à la précipitation de la phase  $\gamma$  au refroidissement.

#### 4.4 Microstructures brutes de coulée

Des images des microstructures à trois échelles sont présentées de la même façon pour toutes les compositions. Une série de quatre images est présentée : en haut à gauche, la composition surlignée sur la coupe isoplèthe du diagramme de phases ; en haut à droite, sous le chemin de solidification, une micrographie optique sous lumière polarisée à un grossissement de 100x de l'échantillon attaqué à la solution de Kroll modifiée, près de la retassure ; en bas à gauche, la microstructure sous MEB en BSE à 250x de l'échantillon non attaqué près de la retassure ; et en bas à droite, la microstructure sous MEB en BSE à 1500x de l'échantillon non attaqué près de la retassure.

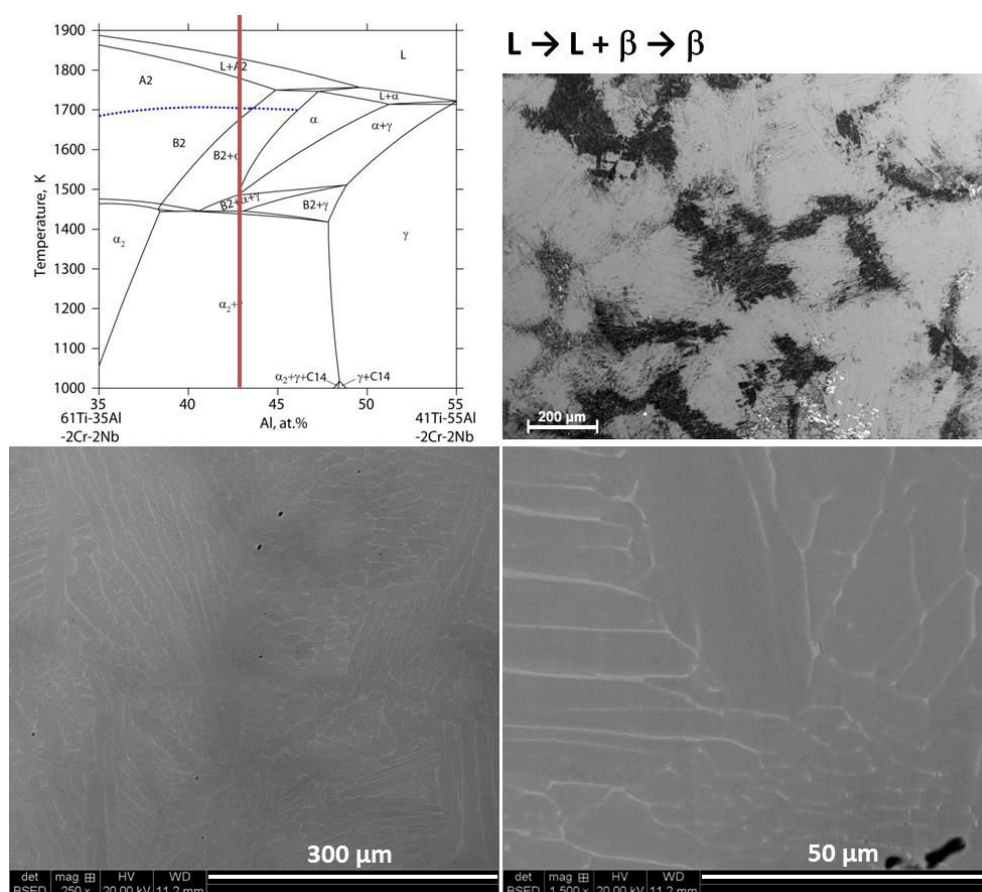


Figure 4-2. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-43Al-2Cr-2Nb.

Les microstructures observées pour les alliages 43Al (Figure 4-2) et 45Al (Figure 4-3) sont similaires. Pour les deux compositions, de fines lattes résultant de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  et de dimensions comparables sont visibles même à faibles grossissements. Des analyses EDX et EBSD

(présentées en Annexe B : Études de la configuration et de caractérisation microstructurale) montrent que ces lattes sont composées d' $\alpha$  et que dans le cas de l'alliage 43Al, quelques petites zones de B2 résiduelles existent entre les domaines de lattes.

On observe localement des traces de la transformation péritectique dans l'échantillon 45Al. Lorsque la teneur en aluminium atteint 46 %, la structure péritectique devient évidente (Figure 4-4). On distingue ainsi les grains primaires  $\beta$  décorés du liséré sombre plus riche en aluminium résultant de la transition péritectique  $L + \beta \rightarrow \alpha$ . À l'intérieur des grains primaires  $\beta$ , la structure en lattes associée à la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  déjà observée dans les échantillons 43 et 45Al est bien visible. Les lisérés ségrégés sombres des images MEB prises en mode BSE résultant du cumul de soluté, dans ce cas de l'aluminium, dans les zones interdendritiques pendant la solidification permettent de mesurer une taille de grains pro-péritectiques moyenne par analyse d'images. La TCE sur la phase primaire  $\beta$  est plus facilement identifiable comme le montre la Figure 4-5.

De la phase B2 résiduelle (lisérés blancs) est toujours observée dans les alliages péritectiques au cœur des grains primaires. Pour les alliages péritectiques, la fraction de phase péritectique  $\alpha$  augmente avec la teneur en aluminium, et la taille de grains équiaxes diminue.

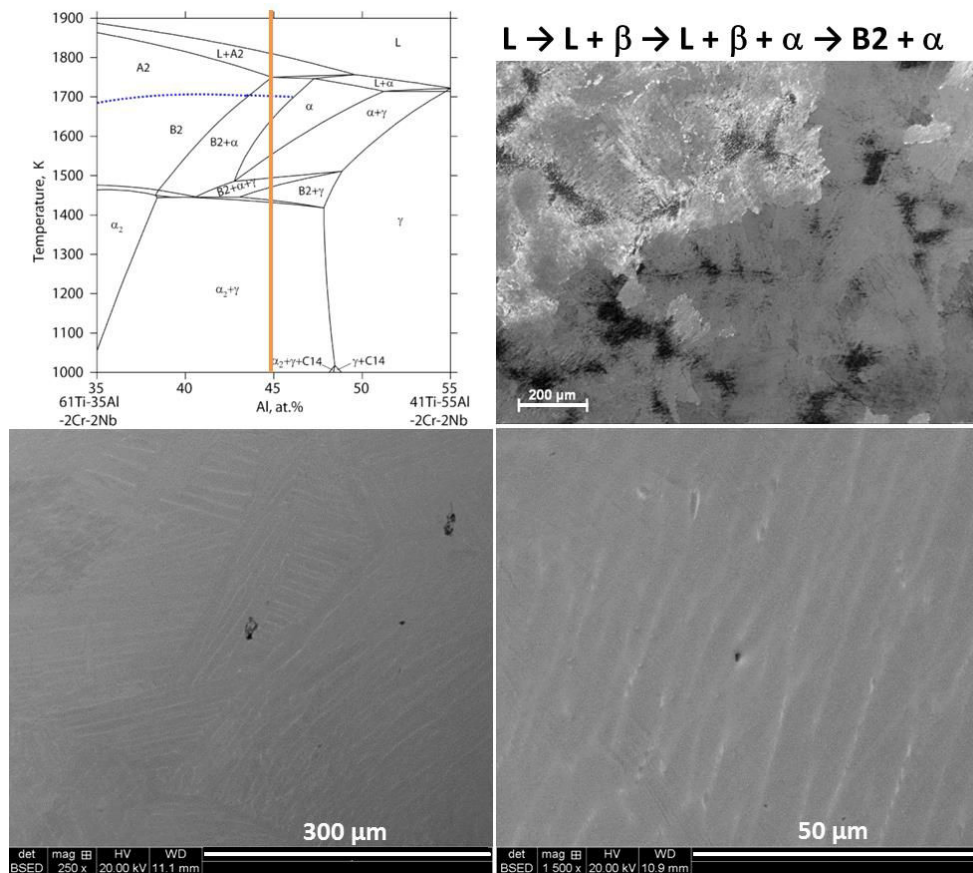


Figure 4-3. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-45Al-2Cr-2Nb.

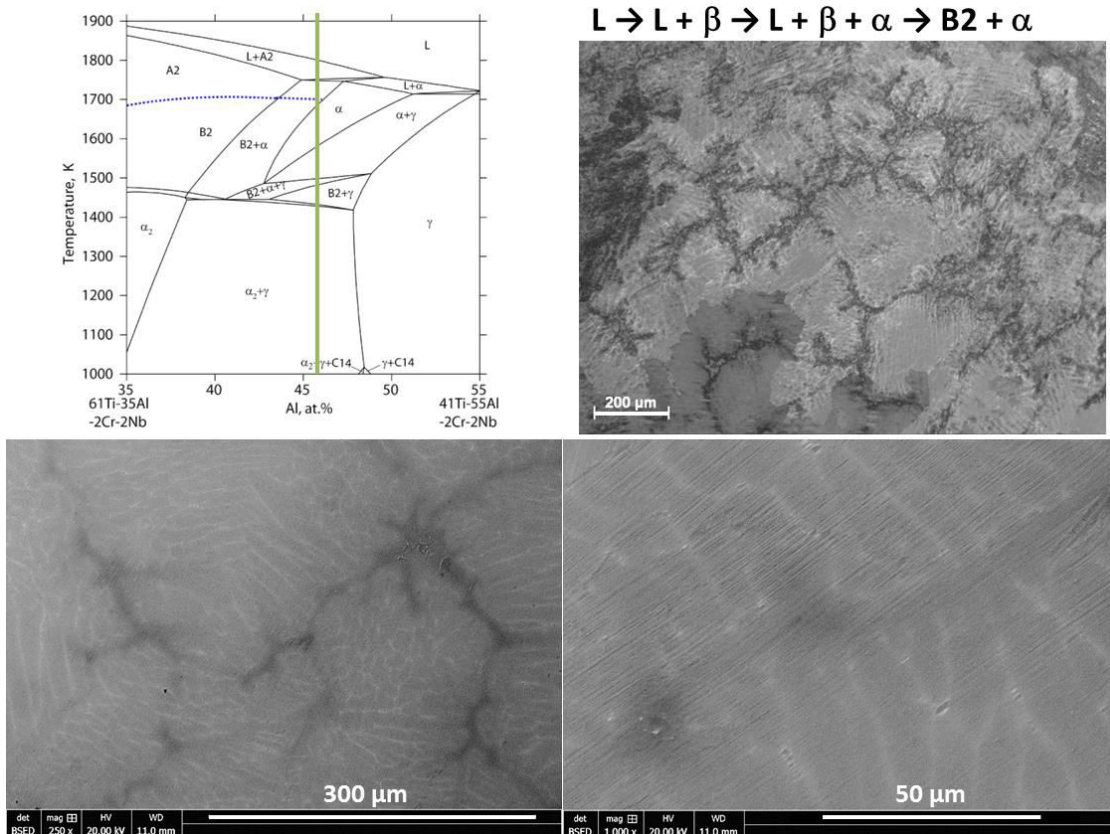


Figure 4-4. Microstructures à trois grossissements différents pour l'alliage Ti-46Al-2Cr-2Nb.

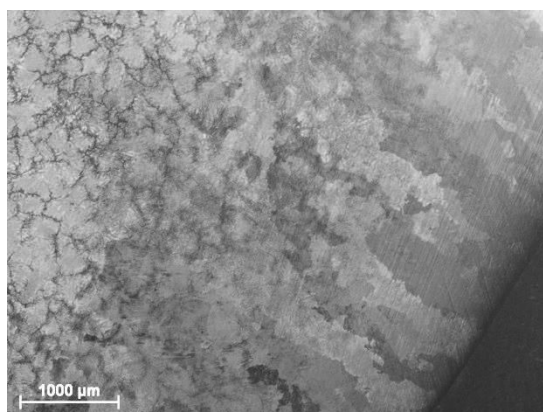


Figure 4-5. TCE pour l'alliage 46Al, image en microscopie optique sous lumière polarisée.

Pour l'alliage GE, 47,5Al, la macrostructure est caractéristique de la solidification péritectique. La macrostructure permet d'apprécier la structure de phase secondaire  $\alpha$  à l'œil nu, et la TCE sur la structure issue de grains primaires est observable par microscopie optique. Des formes dendritiques indicatives de la phase  $\beta$  primaire sont apparentes à plus faibles grossissements en microscopie optique et MEB (Figure 4-6). À plus forts grossissements (1500x sur la Figure 4-6), de fines lamelles de  $\gamma$  sont observées.

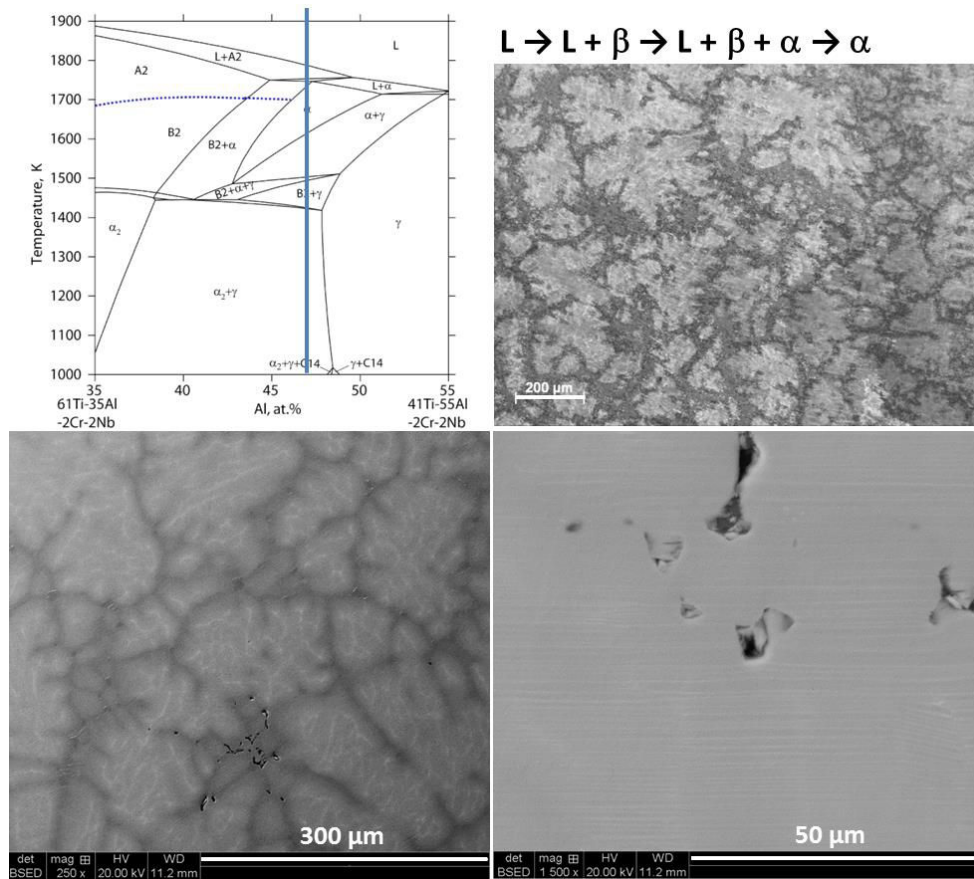


Figure 4-6. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-47,5Al-2Cr-2Nb.

Pour l'alliage se solidifiant par la phase  $\alpha$ , 52Al, des dendrites colonnaires de phase  $\alpha$  sont apparentes à toutes les échelles considérées (Figure 4-7). Comme dans le cas de l'alliage GE, les zones interdendritiques foncées sont enrichies en aluminium, issues de la transformation péritectique  $L + \alpha \rightarrow \gamma$ , et sont aussi constituées de grains  $\gamma$  monolithiques comme le témoigne à plus fort grossissement l'interruption de la structure lamellaire dans ces zones. De fines lamelles de  $\gamma$  peuvent être observées à un grossissement de plus de 1000x.



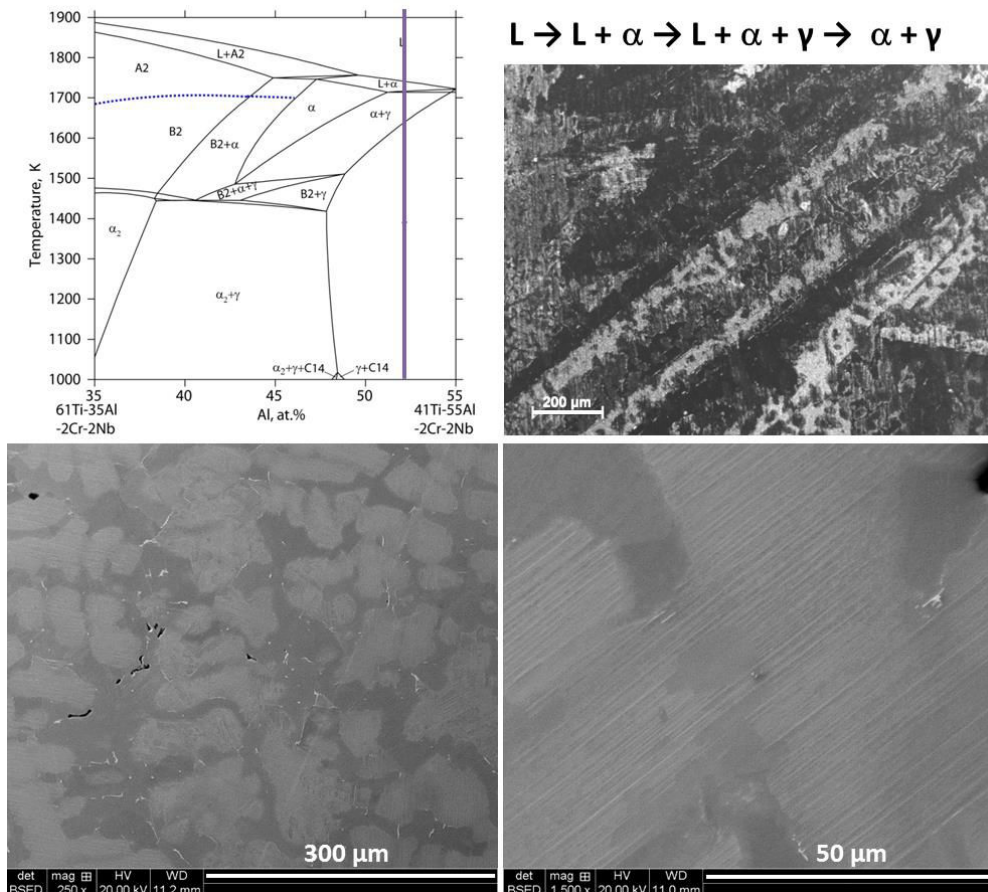


Figure 4-7. Microstructures à trois grossissements différents pour Ti-52Al-2Cr-2Nb.

## 4.5 Vérifications de composition chimique

Des mesures EDX ont été réalisées afin de confirmer la composition chimique des lingots. Le Tableau 4-3 recueille les teneurs moyennes de chaque élément majeur dans la zone colonnaire et dans la zone équiaxe de chaque lingot. Il est à noter que la précision est normalement à plus d'un pourcent près. La teneur en aluminium plus élevée sur les deux zones colonnaire et équiaxe est en texte rouge.

Tableau 4-3. Mesures EDX de composition chimique.

Composition	Zone	%mol Ti moyenne	+/-	%mol Al moyenne	+/-	%mol Cr moyenne	+/-	%mol Nb moyenne	+/-
43Al	colonnaire	51,9	0,3	44,5	0,3	1,8	0,1	1,9	0,0
	équiaxe	52,2	0,2	44,2	0,1	1,8	0,1	1,9	0,0
45Al	colonnaire	49,7	0,4	46,5	0,4	1,8	0,0	1,9	0,1
	équiaxe	49,9	0,1	46,3	0,1	1,8	0,1	2,0	0,0
46Al	colonnaire	48,8	0,1	47,3	0,0	1,9	0,1	2,0	0,1
	équiaxe	49,1	0,1	47,0	0,1	1,8	0,1	2,1	0,1
47,5Al (GE) 2	colonnaire	47,5	0,1	48,5	0,1	1,9	0,0	2,1	0,1
	équiaxe	46,9	0,2	49,2	0,2	1,9	0,1	2,0	0,1
47,5Al (GE) 3	colonnaire	47,9	0,4	48,1	0,2	1,9	0,1	2,1	0,0
	équiaxe	47,4	0,4	48,7	0,2	1,9	0,2	2,0	0,1
52Al	colonnaire	43,9	0,4	52,5	0,4	1,7	0,1	1,9	0,1
	équiaxe	43,8	0,2	52,6	0,2	1,8	0,1	1,9	0,1



La teneur en aluminium semble être surestimée d'environ 1 %mol. Une teneur en aluminium supérieure à celle des précurseurs est improbable car une perte d'aluminium lors de la chauffe est attendue.

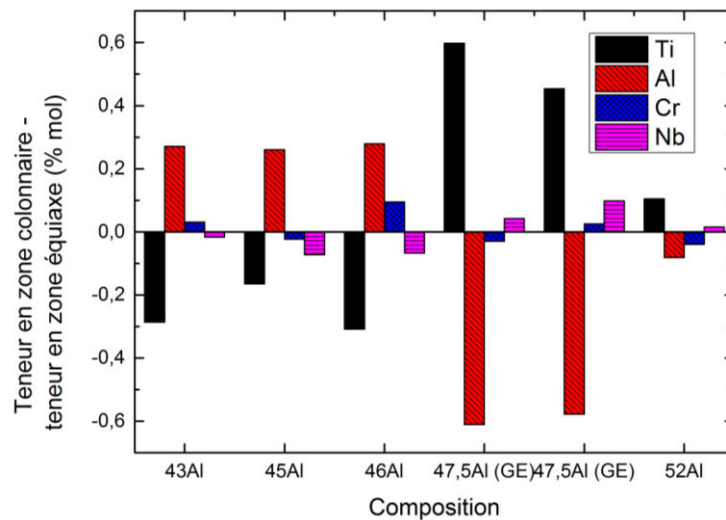


Figure 4-8. Écart de composition en zones colonnaire et équiaxe.

La teneur en aluminium dans la zone colonnaire est plus importante que celle dans la zone équiaxe pour les compositions à  $\leq 46$  %mol d'aluminium mais moins importante que celle dans la zone équiaxe pour les compositions à  $\geq 47,5$  %mol d'aluminium. L'écart le plus important est observé pour l'alliage à 47,5Al/GE. La tendance inverse est observée pour le titane. L'écart de teneur en aluminium pour les lingots 47,5Al pourrait indiquer une fragmentation des bras secondaires, laissant le tronc primaire plus riche en titane dans la zone colonnaire, ou sinon une nucléation hétérogène devant le front colonnaire puisqu'une teneur en éléments chimiques similaires serait attendu dans les deux zones si la zone colonnaire était la source des grains équiaxes [22].

## 4.6 TCE et tailles de grains équiaxes

### 4.6.1 Position de la TCE

La position de la TCE a été mesurée sur les lingots. La Figure 4-9 présente la fraction colonnaire (longueur colonnaire sur la longueur totale du lingot, jusqu'aux premiers grains équiaxes (zone mixte) et jusqu'à la zone toute équiaxe) en fonction de la teneur en Al pour des lingots solidifiant par  $\beta$  et  $\alpha$ , avec des repères pour le plateau péritectique et la transition  $\beta$  primaire  $\rightarrow$   $\alpha$  primaire.

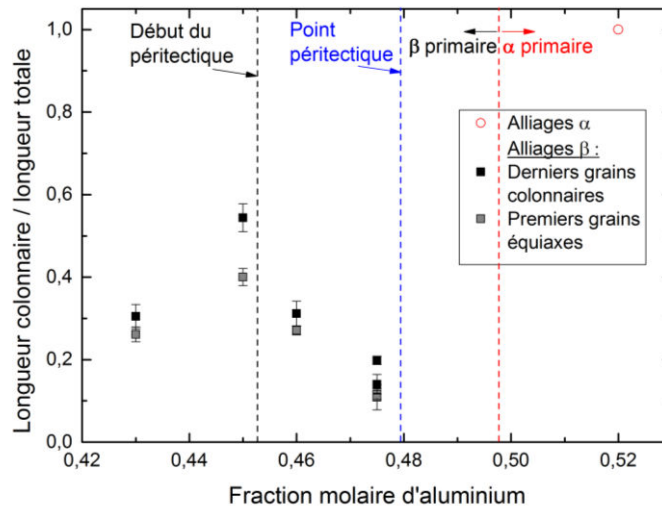


Figure 4-9. Position de la TCE en fonction de la fraction molaire d'Al. La longueur de la zone de collage est également présentée. La structure de l'alliage 52Al étant entièrement colonnaire, aucune TCE n'a eu lieu.

Pour l'alliage se solidifiant en phase primaire  $\alpha$ , aucune transition colonnaire-équiaxe n'est observée : la structure est entièrement colonnaire. Concernant les alliages solidifiant en phase primaire  $\beta$ , la tendance globale de l'effet de la teneur en aluminium sur la position de la TCE n'est pas claire.

#### 4.6.2 Taille de grains

La taille de grains équiaxes a été mesurable sur les alliages commençant leur solidification par la phase  $\beta$ . La procédure de mesure a été décrite dans la section 3.3.3.1.1 du Chapitre 3 : Matériaux et techniques. La taille de grains 3D ( $d_{gr}$ ) est déterminée à partir à partir des mesures réalisées sur micrographie introduit dans l'Équation (11), provenant d'une analyse stéréologique de l'empilement de sphères de diamètre connu [165]:

$$d_{gr} = \frac{4}{\pi} d_{gr2D} \quad (11)$$

Le Tableau 4-4 présente les tailles de grains ainsi déterminées, ainsi que le nombre de grains pris en compte et la surface analysée, dans la zone équiaxe près de la retassure des échantillons.

Tableau 4-4. Paramètres associés au calcul de la taille de grains primaires par analyse d'images pour les alliages  $\beta$ -primaires.

Composition	Taille de grains 2D ( $\mu\text{m}$ )	Écart type ( $\mu\text{m}$ )	Taille de grains 3D ( $\mu\text{m}$ )	Écart type ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de grains analysés	Surface analysée ( $\text{mm}^2$ )
43Al	427	40	544	50	85	15,28
45Al	395	34	502	43	76	11,64
46Al	290	38	370	48	83	6,63
47,5Al (GE)	231	34	294	43	90	4,54

La taille de grains mesurée est rapportée sur la Figure 4-10 en fonction de la teneur en aluminium avec des repères pour le plateau péritectique et la transition  $\beta$  primaire  $\rightarrow$   $\alpha$  primaire.

On observe que la taille de grains diminue quand la teneur en Al augmente. Les alliages 43Al et 45Al ont une taille de grains similaire proche de 500  $\mu\text{m}$ , mais les tailles de grains pour les alliages 46Al et GE sont plus faibles, jusqu'à 294  $\mu\text{m}$  pour GE, presque la moitié de la taille de grains de l'alliage

43Al. L'alliage 52Al ne présente pas de grains équiaxes. Les mesures de composition chimique en Tableau 4-3 présentent des taux d'aluminium plus importants en zone équiaxe à partir de 47,5 % d'aluminium et sinon plus importants en zone colonnaire, suggérant un mécanisme de formation des « gros grains » jusqu'à 45 % d'aluminium potentiellement différent, avec une transition autour de 46 % d'aluminium.

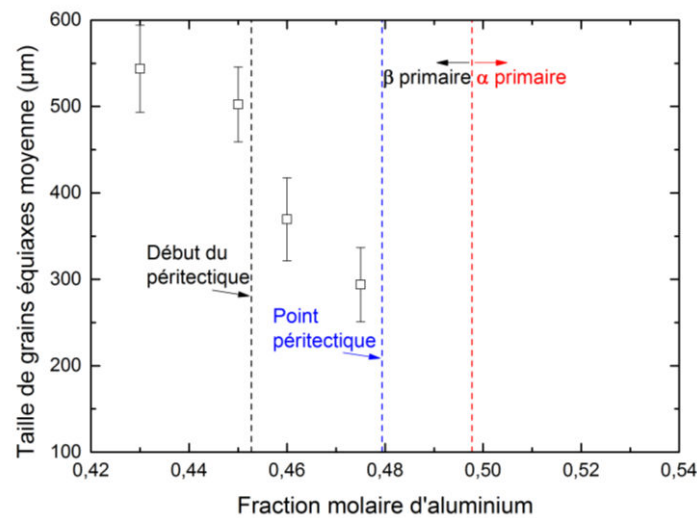


Figure 4-10. Évolution de la taille de grains équiaxes avec la teneur en Al nominale. La croissance des dendrites de l'alliage 52Al étant entièrement colonnaire, aucun point pour un alliage alpha n'apparaît sur ce graphe.

Les images prises pour réaliser ces calculs (Figure 4-11) ont permis également d'analyser la structure de grains équiaxes. Plus les compositions périectiques sont riches en aluminium, plus la taille de grains équiaxes est fine (cf. le changement d'échelle pour ces images). Les grains sont également plus dendritiques pour les alliages périectiques plus riches en Al, comme le montre la Figure 4-11. Pour l'alliage GE, des doublons ressemblant à des dendrites « seaweed » sont visibles, suggérant une croissance moins anisotrope que celle des dendrites classiques.

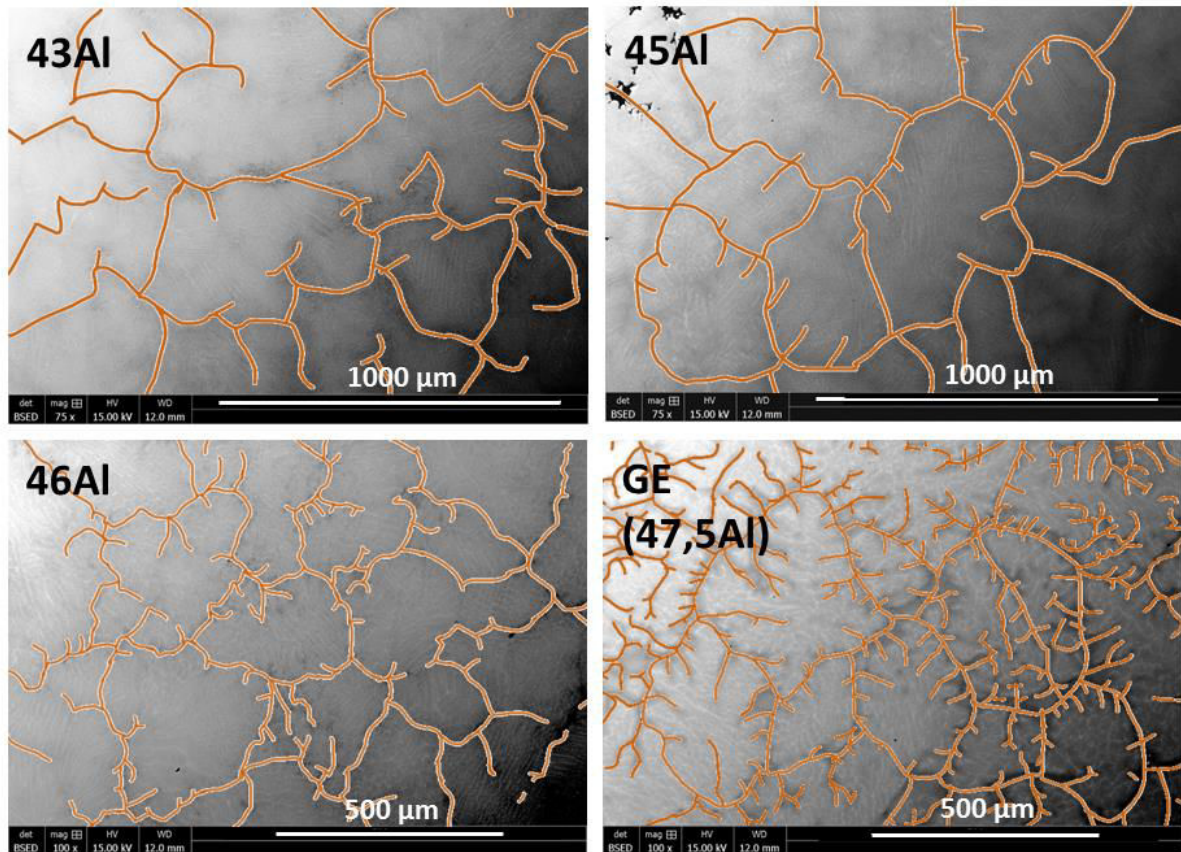


Figure 4-11. Exemples de grains tracés pour chaque composition.

### 4.6.3 Fragmentation

Les fragments survivants sont les germes qui ne sont pas refondus lors de la solidification et qui ont pu former des grains équiaxes. À partir des tailles de grains, avec l'hypothèse qu'un volume d' $1 \text{ m}^3$  est rempli de grains de taille  $d_{gr}$  (Tableau 4-4), le nombre de fragments survivants par  $\text{m}^3$ ,  $N_0$ , est estimé à partir de l'Équation (12) :

$$d_{gr} = \frac{1}{\sqrt[3]{N_0}} \quad (12)$$

Les valeurs de  $N_0$  ainsi calculées sont rapportées en fonction de la teneur en Al sur la Figure 4-12. On observe ici que la densité de fragments pour l'alliage GE 47,5Al est plus de quatre fois plus importante que celle de l'alliage 45Al en début du palier péritectique.

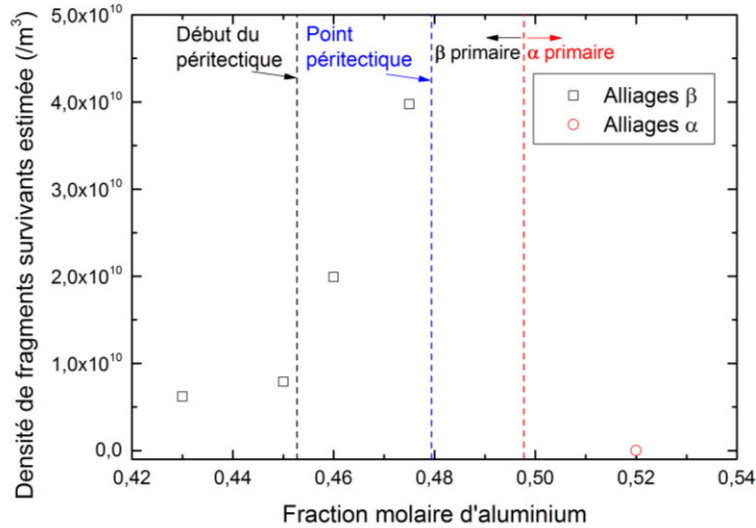


Figure 4-12. Évolution de la densité de fragments survivants avec la teneur en Al.

#### 4.6.3.1 Flux de fragments

Le flux de fragments,  $\Phi$  (frag/m<sup>2</sup>s), qui représente le nombre de fragments émis à l'interface solide-liquide au front colonnaire par seconde, a été calculé avec l'Équation (13) :

$$\Phi = \frac{N_0 \cdot V_{\acute{e}q}}{A_{TCE} \cdot \Delta t_{col}^{cr}} \quad (13)$$

où  $V_{\acute{e}q}$  est le volume de la zone équiaxe,  $A_{TCE}$ , la surface de l'interface colonnaire-équiaxe et  $\Delta t_{col}^{cr}$ , le temps disponible pour la croissance colonnaire. La longueur de zone colonnaire mesurée sur l'échantillon est divisée par la vitesse de l'isotherme identifiée lors de la modélisation.  $V_{\acute{e}q}$  est calculé à partir de la masse du lingot, de la densité de la nuance de TiAl et de la fraction colonnaire selon l'Équation (14). La surface de l'interface colonnaire-équiaxe est déterminée avec l'Équation (15), en prenant l'hypothèse que la surface interfaciale est une calotte sphérique. Les dimensions sont déterminées par analyses d'images macrostructurales.

$$V_{\acute{e}q} = \frac{m_{lingot}}{\rho} (1 - f_{col}) \quad (14)$$

$$A_{TCE} = \pi \left( \frac{w^2}{4} + h^2 \right) \quad (15)$$

Le flux de fragments  $\Phi$  est souvent utilisé dans la littérature pour caractériser la fragmentation, et va nous permettre de comparer les valeurs obtenues par notre méthode à celles issues d'autres études. Les ordres de grandeur varient entre 10<sup>4</sup> et 10<sup>8</sup> fragments/m<sup>2</sup>s pour différents types d'étude. Le Tableau 4-5 montre que les valeurs de flux de fragments issues de ce travail sont du même ordre de grandeur que des études sous conditions similaires, en termes de surchauffe et de vitesse du liquide du procédé. Moukassi a étudié des échantillons prélevés en cours de solidification dans une expérience de solidification sous brassage mécanique d'alliages Pb-Sn [95], et Paradies et coll. ont réalisé des observations *in-situ* sur des alliages transparents SCN-acétone [96]. Il est intéressant d'observer qu'indépendamment du procédé et de l'alliage, une surchauffe et une vitesse du liquide similaire produise une densité de flux de fragments tout à fait similaire.

Tableau 4-5. Valeurs de flux de fragments et vitesse du liquide pour des études similaires.

Alliage	Surchauffe (°C)	Vitesse du liquide (m/s)	Densité de flux de fragments (frag/m <sup>2</sup> s)	Références
Pb – (2-4)Sb	17 – 20	0,1 à 1	2,5·10 <sup>7</sup>	[95]
SCN-Acétone	8 – 18	1·10 <sup>-2</sup> à 12·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>7</sup>	[96]
Ti-Al	17 – 23	4·10 <sup>-2</sup> à 10·10 <sup>-2</sup>	1,95·10 <sup>7</sup> à 1,41·10 <sup>8</sup>	Ce travail

La vitesse maximale du liquide lors des essais en creuset froid a été estimée à partir de l'Équation (16) [159] :

$$U_0 = \left[ \frac{2}{\rho} \left( \rho g R_0 + \frac{B_0^2 (1 - \exp(-2R_0/\sigma))}{8\pi} + \frac{\rho \eta^2}{2\delta^2} \right) \right]^{1/2} \quad (16)$$

où  $g$  est la force gravitationnelle,  $\rho$  est la masse volumique de l'alliage,  $\eta$  est la viscosité dynamique du liquide,  $\delta$  est la profondeur en peau d'interactions électromagnétiques avec l'inducteur,  $R_0$  est le rayon du lingot,  $\sigma$  est la conductivité électrique et  $B_0$  est le champ magnétique moyen dans l'inducteur.

#### 4.6.3.2 Flux de fragments par bras primaire

Le flux de fragments par bras primaire est plus facile à imaginer que le flux de fragments par m<sup>2</sup>; il correspond au nombre de fragments émis par chaque dendrite colonnaire. Ce dernier a été utilisé pour estimer le flux de fragments générés par bras primaire,  $\Phi_{\lambda_1}$ , selon l'Équation (17) :

$$\Phi_{\lambda_1} = \Phi \cdot \lambda_1^2 \quad (17)$$

où  $\lambda_1$  est l'espacement des bras primaires, donné par l'Équation (18) [166].

$$\lambda_1 = 4,3 \frac{\left( \Gamma \left( \frac{D_{L,Al} m_{L,Al} x_{0,Al} (1 - k_{Al})}{k_{Al}} + \frac{D_{L,Cr} m_{L,Cr} x_{0,Cr} (1 - k_{Cr})}{k_{Cr}} + \frac{D_{L,Nb} m_{L,Nb} x_{0,Nb} (1 - k_{Nb})}{k_{Nb}} \right) \right)^{1/4}}{G_{pointe}^{1/2} v_{pointe}^{1/4}} \quad (18)$$

où  $\Gamma$  est le coefficient de Gibbs-Thomson, estimé à 10<sup>-7</sup> pour les métaux, les valeurs des variables thermodynamiques sont celle répertoriées dans la partie 3.4.1 du Chapitre 3 : Matériaux et techniques, les coefficients de diffusion dans le liquide sont répertoriés dans le Tableau 4-6 [163,167], et  $x_{0,i}$  est la fraction atomique nominale de soluté ( $i = Al, Cr$  ou  $Nb$ ). Les valeurs de gradient et vitesse sont issues de la modélisation numérique.

Tableau 4-6. Coefficients de diffusion dans le liquide des éléments d'alliage [163,167].

Al	Cr	Nb
5,00E-09	2,00E-09	1,00E-09

La Figure 4-13 présente le flux de fragments par bras primaire en fonction de la teneur en Al. Chaque bras primaire de l'alliage 47,5Al génère quatre fois plus de fragments que dans le cas de l'alliage en début de péritectique 45Al. La différence est encore plus marquée par rapport à l'alliage 43Al, pour lequel 10 dendrites primaires rejettent un seul fragment dans le liquide par seconde, tandis que dans l'alliage GE, le taux de fragmentation approche 1 fragment par dendrite. La fragmentation améliorée semble contribuer à l'affinement de grains qui accompagne la solidification péritectique.



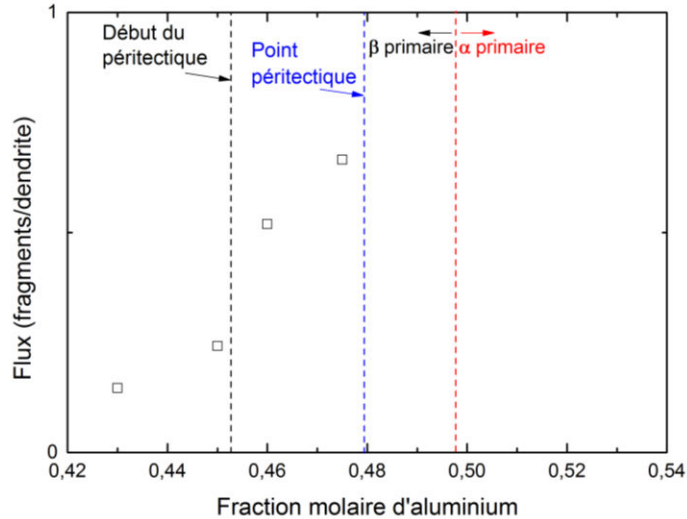


Figure 4-13. Flux de fragments par bras primaire en fonction de la teneur en Al.

## 4.7 Modélisation

### 4.7.1 Modèle de Hunt

La quantité limitée de données disponibles dans la littérature concernant les densités de fragments et le flux de fragments présentés dans le paragraphe précédent fait que d'autres vérifications sont nécessaires pour valider nos valeurs de fragments et de flux de fragments.

Une autre possibilité consiste à confronter nos résultats aux prédictions d'un modèle de TCE. La prochaine étape consiste à comparer les estimations fournies par le modèle de Hunt aux points  $(G, v)$  au cours de l'expérience. L'hypothèse de surfusion de nucléation peut être négligée pour ce calcul car la source majeure de grains est la fragmentation des dendrites. Nous faisons également l'hypothèse que la surfusion de pointes des dendrites est uniquement d'origine chimique (rejet de soluté). Le critère de Hunt se simplifie alors à (Équation (19)) :

$$G_{\text{équiaxe}} < 0,617N_0^{1/3} \left( -2\Gamma \sum_i \left( \frac{m_i x_i^0 (1 - k_i)}{D_i^i} \right) v \right)^{1/2} \quad (19)$$

La Figure 4-14 présente différents calculs réalisés à partir de l'Equation (19) et montre pour quelles conditions de gradients thermiques et de vitesses de solidification se produit la TCE. La Figure 4-14(a) montre l'influence de la teneur en aluminium (via la surfusion de pointe) à nombre de germes constant. Contrairement aux affirmations de Zhong et coll. [127], cette figure montre que la surfusion de pointe n'a que très peu d'influence sur la TCE dans la gamme de composition considérée. La Figure 4-14(b) présente les résultats obtenus pour l'alliage GE pour différentes valeurs de  $N_0$  (à surfusion de pointe constante). On voit que le nombre de germes a une influence beaucoup plus importante sur le déclenchement de la TCE sur ces alliages que le changement de surfusion associé au changement de la teneur en aluminium. La Figure 4-14(c), enfin, présente le résultat du calcul obtenu à partir des surfusions calculées pour nos alliages et des valeurs de  $N_0$  obtenues expérimentalement dans ce travail. Ces résultats reproduisent qualitativement les expériences, c'est à dire que les alliages contenant 43 et 45 % d'aluminium voient leur TCE se produire quasiment pour les mêmes conditions alors que la TCE démarre plus tôt pour les alliages contenant plus d'aluminium (voir la Figure 4-9).



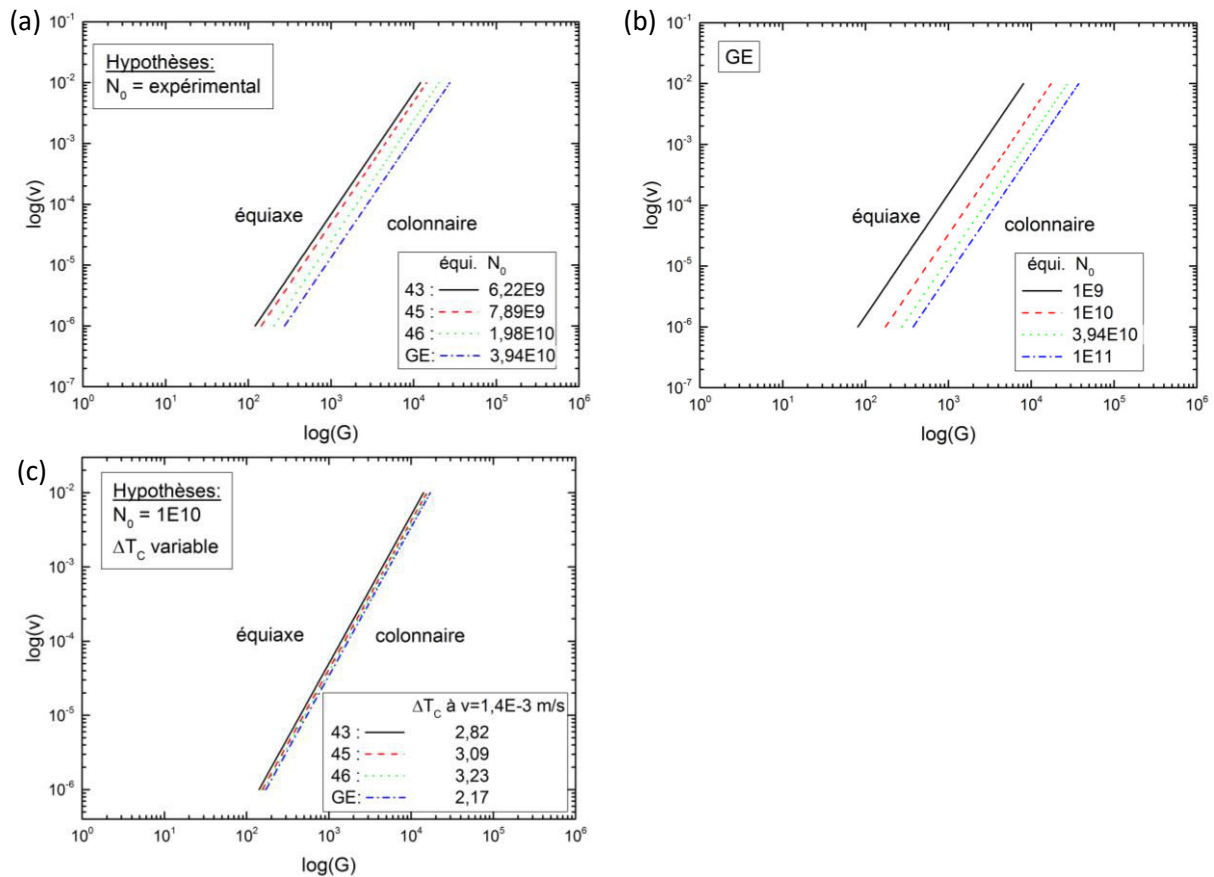


Figure 4-14. Courbes de  $\log v$  ( $\log G$ ) calculées avec la base de données d'Access et l'Équation (19) : (a) l'effet de  $\Delta T_c$  pour  $N_0$  constant, (b) l'effet de  $N_0$  pour la composition GE, (c) avec  $N_0$  expérimental pour les compositions  $\beta$  primaires.

#### 4.7.2 TCE et procédé

Le chemin de solidification peut être superposé sur la cartographie, comme sur la Figure 4-15 pour l'alliage GE. Le temps de solidification total était de 14 s, mais seules les cinq premières secondes apparaissent sur la Figure 4-15 pour permettre la visualisation de la position de la TCE par rapport à la prédiction du modèle de Hunt pour l'alliage GE 47,5Al. Le gradient thermique et la vitesse sont relativement élevés ( $20000^\circ\text{C/m}$  et  $1,4 \cdot 10^{-3}$  m/s, respectivement, d'après les calculs COMSOL), mais la prédiction de la TCE est raisonnable. Le modèle thermique est en accord satisfaisant avec les données pyrométriques et la position expérimentale de la retassure, comme le montre la Figure 4-16 présentant l'évolution de la distribution thermique en coupe axiale avec le temps, ce qui permet donc de le valider. La seule variable dans l'expression de Hunt est la densité de fragments, et le bon accord entre la prédiction de Hunt et les résultats expérimentaux suggère que l'estimation de  $N_0$  est quantitative et réaliste.

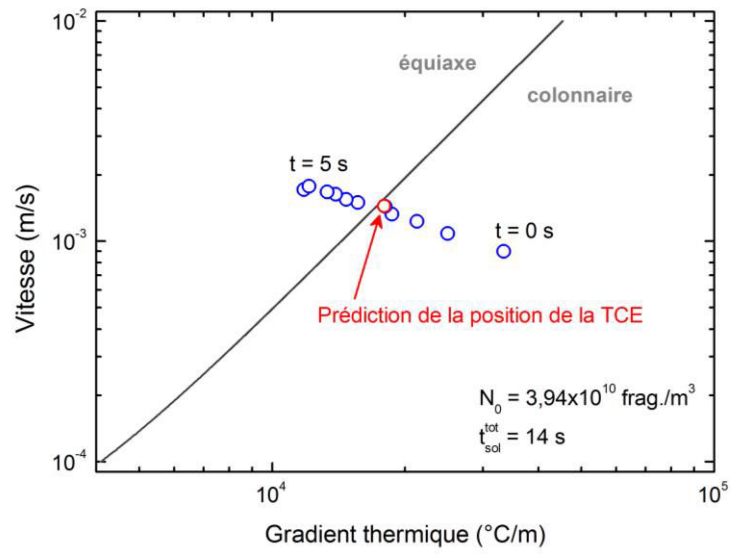
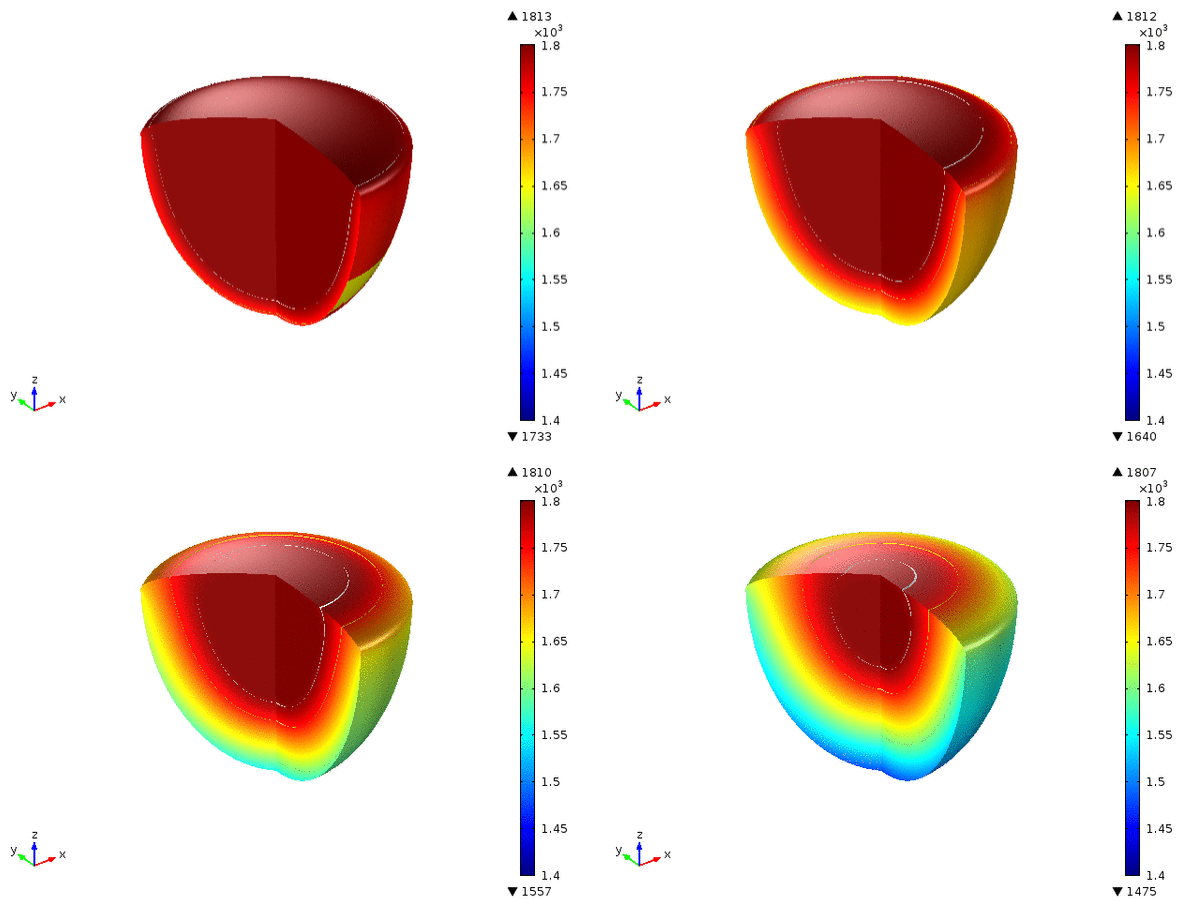


Figure 4-15. Comparaison au critère de TCE de Hunt pour  $N_0$  expérimentale avec les gradients thermiques et vitesses calculés avec le modèle COMSOL et l'alliage GE 47,5Al. La position de la TCE expérimentale est également indiquée.



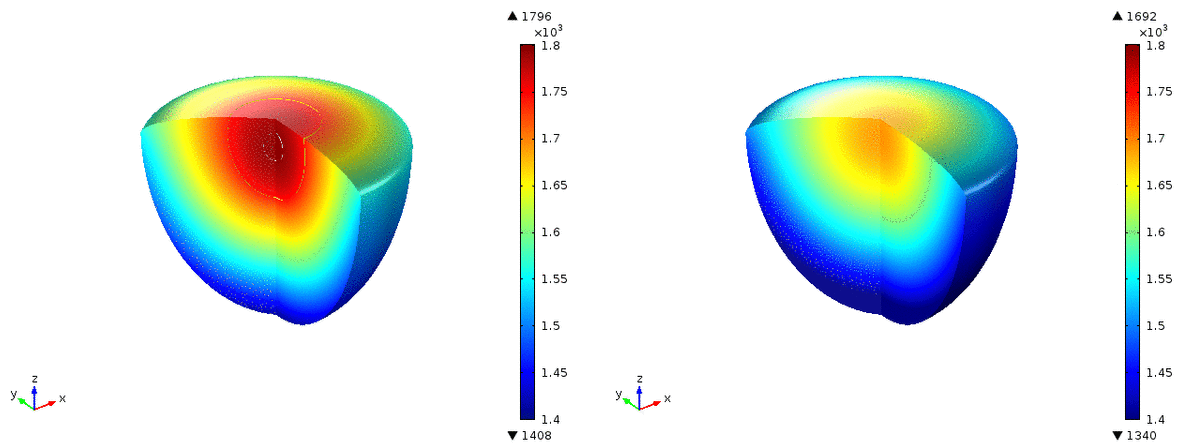


Figure 4-16. Distributions thermiques axiales issues de la modélisation COMSOL, prises toutes les 5 unités de temps entre  $t = 0$  (non-affiché) et  $t = 14$  s, échelle de température en K.

## 4.8 Discussion

Une réduction de la taille de grains équiaxe est observée expérimentalement quand la teneur en aluminium augmente, et cette taille de grains correspond à un nombre de fragments survivants réaliste par rapport au modèle de Hunt. Afin qu'une zone équiaxe puisse exister, un nombre suffisant de germes doivent être présents dans un liquide en surfusion qui leur permet de croître devant les grains colonnaires.

Lors de nos expériences, même si augmenter la teneur en aluminium fait baisser la température du liquidus, les lingots ont été élaborés à une surchauffe constante de  $18^{\circ}\text{C}$ . Il est ainsi raisonnable de penser qu'en raison de la convection forcée imposée par le champ magnétique, la température dans le liquide est rapidement homogénéisée et que grâce au coefficient de transfert de chaleur élevée entre l'alliage fondu et le creuset froid en cuivre, l'évolution globale (ou macroscopique) lors de la solidification est similaire qu'importe l'alliage. L'évolution de la taille de grains équiaxe semble être plus liée à des effets métallurgiques que thermiques.

Sans inoculants, la fragmentation des dendrites colonnaires peut être une origine de germes de grains équiaxes. Ce mécanisme est composé de trois étapes : i) la refusion locale d'un bras secondaire dendritique, ii) le détachement d'un fragment, iii) le transport du fragment au-delà de la zone pâteuse à une zone en surfusion où il peut survivre.

La refusion locale peut être attribuée à la recalescence induite par la solidification eutectique [94], des effets de cumul de soluté ou l'advection de liquide chaud favorisé par la convection. Dans notre configuration, aucune solidification eutectique ne se produit, et le soluté rejeté est enrichi en aluminium, ce qui n'engendre pas de cumul de soluté. En tenant compte du brassage électromagnétique, on peut supposer que la pénétration du transport de fluides dans la zone pâteuse, ayant un rapport proche avec sa perméabilité [168], est la raison principale pour la fragmentation dendritique. Afin de comparer cet effet dans des alliages à base TiAl, la perméabilité a été calculée à partir de la relation de Carman-Kozeny [169,170], selon l'Équation (20) [168] :

$$K = \frac{\lambda_2^2(1 - f_s)^2}{180f_s^2} \quad (20)$$

D'autres paramètres issus de la modélisation calculés au cours des analyses figurent dans le

Tableau 4-7. En raison de la transformation à l'état solide suivante la solidification qui efface la microstructure de solidification, mesurer l'espacement des dendrites secondaires utile pour étudier la perméabilité en zone pâteuse était impossible, et nous avons choisi de calculer un  $\lambda_2$  constant, selon l'Équation (21) [114] :

$$\lambda_2 = 5.5 \cdot \left( \frac{\Gamma \cdot t_{sol,col}}{\left( \frac{Q_{Al}}{D_{L,Al}} \right) + \left( \frac{Q_{Cr}}{D_{L,Cr}} \right) + \left( \frac{Q_{Nb}}{D_{L,Nb}} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

où  $\Gamma$  est le coefficient de Gibbs-Thomson, les coefficients de diffusion dans le liquide sont donnés en Tableau 4-6, le temps de solidification colonnaire est calculé à l'aide de l'Équation (22), et le facteur de restriction de croissance  $Q$  permettant de regrouper des variables thermodynamiques est calculé avec l'Équation (23) [171] :

$$t_{sol,col} = \frac{\Delta T_{solidif}}{Gv} \quad (22)$$

$$Q = \sum_i -m_{L,i} C_{0,i} (k_{0,i} - 1) \quad (23)$$

Pour vérifier l'hypothèse établie dans la simplification du modèle (Équation (19)), deux surfusions, la surfusion constitutionnelle  $\Delta T_c$  et la surfusion de courbure  $\Delta T_K$  ont également été calculées, selon les Équations (24) et (25). L'effet de courbure est faible, et la surfusion constitutionnelle, dominante, est donc comprise dans le modèle.

$$\Delta T_c = \sqrt{\Gamma v_{pointe} \left( \frac{Q_{Al}}{D_{L,Al}} + \frac{Q_{Cr}}{D_{L,Cr}} + \frac{Q_{Nb}}{D_{L,Nb}} \right)} \quad (24)$$

$$\Delta T_K = \frac{\Gamma}{\lambda_2} \quad (25)$$

Tableau 4-7. Paramètres associés à la modélisation.

Compo	$\Delta T_c$	$t_{sol,col}$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\Delta T_K$	$V_{\text{éq}}$	A(CET)	$N_0$	$v_{\text{frag}}$	$v_{\text{frag}}/\lambda_1$
43Al	2,82	2,44	7,01E-05	8,94E-06	0,011	3,68E-06	4,80E-04	6,22E+09	1,95E+07	0,10
45Al	3,09	2,54	7,33E-05	8,52E-06	0,012	4,16E-06	5,81E-04	7,89E+09	2,23E+07	0,12
46Al	3,23	2,40	7,49E-05	8,12E-06	0,012	3,63E-06	5,87E-04	1,98E+10	5,10E+07	0,29
47,5Al	3,46	1,92	7,75E-05	7,20E-06	0,014	4,28E-06	6,20E-04	3,94E+10	1,41E+08	0,85
52Al	2,17	1,61	6,21E-05	9,25E-06	0,011	/	/	0	/	/

La Figure 4-17 présente l'évolution de la perméabilité le long de la profondeur de la zone pâteuse pour les deux alliages extrêmes de l'étude se solidifiant par  $\beta$ , 43Al et 47,5 Al, et les variations correspondantes de la fraction solide. Pour les premiers millimètres de la zone pâteuse, des valeurs de perméabilité faible sont calculées, à cause du gradient thermique faible,  $\lambda_2$  est faible, de  $8,94 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$  pour 43Al à  $7,20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$  pour GE, et à cause de la faible différence en teneur en soluté aucune différence majeure n'est apparente entre les deux alliages. L'on peut supposer que le mécanisme de fragmentation assistée par l'écoulement du liquide est le même pour les deux alliages, ce qui n'explique pas la différence de flux de fragments déterminé. Une hypothèse pouvant expliquer cette différence est la réaction péritectique, ce qui a lieu 3 mm de la pointe des dendrites pour l'alliage 47,5Al, où la perméabilité est deux ordres de grandeur plus élevée que celle de 43Al.

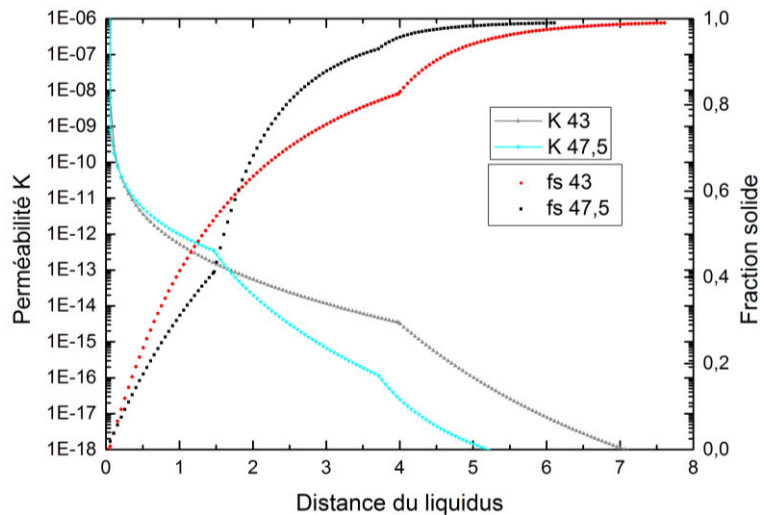


Figure 4-17. Perméabilité et fraction solide en fonction de la distance du liquidus.

Pour visualiser l'influence de la transformation péritectique, la Figure 4-20 présente l'évolution de la taille de grains primaires en fonction de la fraction de  $\beta$  pro-péritectique,  $f_\beta$ , soit la dernière teneur en aluminium en zone péritectique relevée d'un calcul de Scheil, avec des repères pour le plateau péritectique. La fraction de  $\beta$  pro-péritectique diminue quand la teneur en aluminium augmente, et on constate un affinement de grains correspondant. Comme les différentes bases de données thermodynamiques offrent des prédictions différentes en termes de fraction de  $\beta$  pro-péritectique, les résultats pour les deux sont rapportés.

La Figure 4-19 comprend les valeurs de  $N_0$  en fonction de  $f_\beta$  calculée avec la base de données d'Access, avec les résultats de Zollinger obtenus sur des alliages binaires Ti-Al et ternaires Ti-Al-O à une surchauffe de 100°C, élaborés dans le même four à induction en creuset froid et analysés suivant le même protocole [52]. Chez les alliages Ti-XAl-2Cr-2Nb de la présente étude, la densité de fragments survivants augmente d'un ordre de grandeur, tandis que  $f_\beta$  diminue de  $6 \cdot 10^9$  à  $4 \cdot 10^{10}$  fragments/m<sup>3</sup>. Les alliages binaires et ternaires ont été coulés avec une surchauffe plus importante, 100°C au lieu de 18°C, donc l'augmentation de densité de fragments est moins prononcée mais toutefois présente. De plus, l'augmentation de  $N_0$  semble se produire à des valeurs de  $f_\beta$  plus faibles, inférieures à 0,3, alors que le même résultat est obtenu à  $f_\beta < 0,8$  dans les alliages quaternaires de notre étude. Les différences observées peuvent avoir deux origines. Tout d'abord, comme les alliages Ti-Al et Ti-Al-O ont été coulés à une surchauffe plus importante, les fragments dendritiques embarqués dans le liquide fortement surchauffé se dissolvent plus vite et ne puissent plus contribuer à la formation de la structure équiaxe. De plus, les effets solutaux peuvent être importants. L'aluminium, l'oxygène et le niobium ont des coefficients de partage proches de 1, respectivement 0,9, 1,1 et 1,2, mais le chrome ségrège beaucoup plus car  $k_{Cr} = 0,45$  [21,75] et peut contribuer à la refusion solutale aux bases des bras dendritiques et alors favoriser la fragmentation. Au moins en termes de surchauffe, ces résultats sont en accord avec les observations de Tiwary et Beech sur les aciers [116].

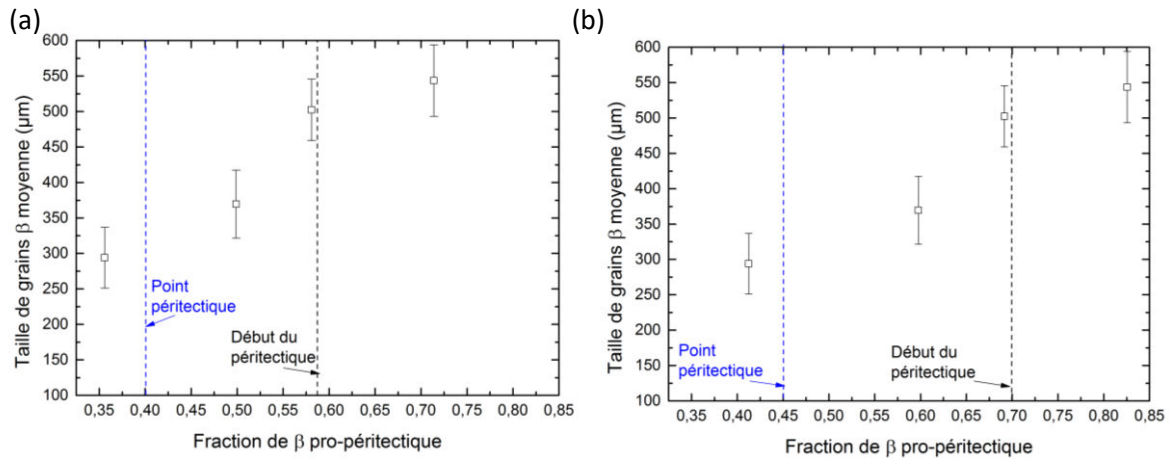


Figure 4-18. Évolution de la taille de grains équiaxes  $\beta$  primaires en fonction de la fraction de  $\beta$  pro-péritectique, avec des repères pour le plateau péritectique, pour les bases de données (a) TTTiAl et (b) Access.

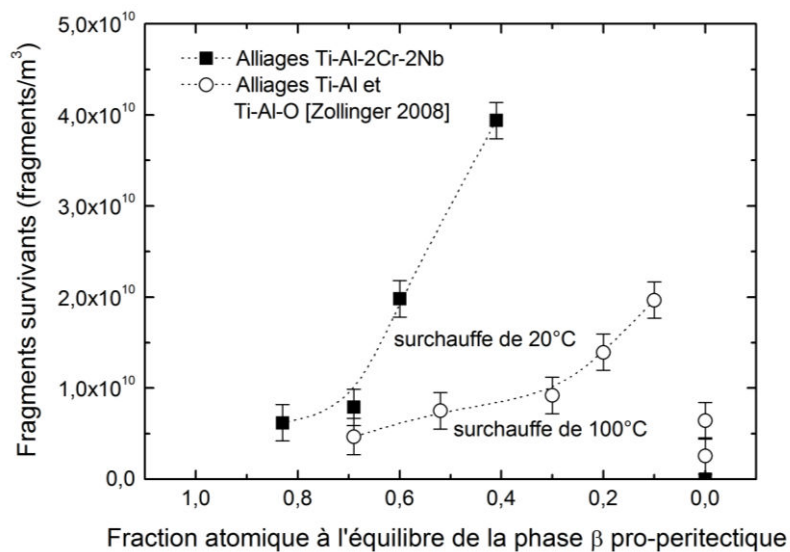


Figure 4-19. Estimation de fragments survivants en fonction de la fraction de  $\beta$  pro-péritectique pour la présente étude sur les alliages base-GE avec la base de données d'Access, ainsi que les résultats de Zollinger [52] sur alliages Ti-Al et Ti-Al-O.

La fragmentation peut provenir d'une augmentation locale de la teneur en soluté ou de la température. Dans le cas de la température pour les alliages GE péritectiques, selon la coupe isoplèthe du diagramme de phases [74], une augmentation de température peut engendrer un passage au-dessus de la température péritectique. La Figure 4-20 schématise une jonction triple dans ce cas de figure, à partir d'une simulation en champ de phases de l'évolution de la morphologie d'une microstructure péritectique lors d'un maintien isotherme au-dessus de la température péritectique [140]. La phase  $\alpha$  péritectique croît sur la phase  $\beta$  au cours de la transformation péritectique, mais quand la température augmente, la fusion se localise davantage au point triple, et la phase  $\alpha$  est isolée du reste de  $\beta$  par du liquide, phénomène qui s'appelle la migration de film liquide. Cet îlot de  $\beta$  peut alors être transporté dans le liquide. Des études expérimentales récentes sur la migration de l'interface primaire/péritectique dans des alliages Sn-Ni solidifiés directionnellement a également clairement établi que la migration d'un film liquide peut séparer les phases primaires et péritectiques lors d'un recuit isotherme [172].





Figure 4-20. Évolution avec le temps d'une jonction triple au-dessus de la température péritectique à  $t=0$  et  $t=1$  (temps normalisé). Redessiné de [140] avec les phases du système Ti-Al.

Pour les alliages pour lesquels la transformation péritectique se met en place pour de fortes valeurs de fraction solide, Figure 4-21(a), c'est-à-dire en fond de zone pâteuse, le fragment produit peut se retrouver piégé entre les bras secondaires des dendrites et ne contribuera pas à la densité de fragments en zone équiaxe. La réaction péritectique se déclenche à des fractions solides de 0,83 et 0,69, respectivement, dans les alliages 43Al et 45Al. À une  $f_s$  si importante, la fraction de blocage  $f_{bloc}$ , définie comme fraction solide critique à laquelle un grain équiaxe ou fragment ne peut plus se déplacer, est probablement atteint. Dans une zone colonnaire, Bobadilla a défini  $f_{bloc}$  comme le maximum du ratio entre l'interface spécifique solide/liquide et la densité de bras primaires [120], et a trouvé des valeurs entre 0,65 et 0,7 dans des aciers inoxydables. Le mécanisme décrit ci-dessus pourrait également être efficace dans les alliages 43Al et 45Al, sans transport réussi des fragments au-delà de la zone colonnaire. En effet, à une fraction solide élevée, l'influence de l'écoulement du liquide est probablement négligeable en raison de la perméabilité très faible, donc seule la fragmentation classique peut se produire dans ces deux alliages.

Pour les alliages 46Al et 47,5Al, la transformation péritectique se met en place pour de faibles fractions solides, Figure 4-21(b), et donc une perméabilité plus élevée. Le fragment n'est pas bloqué dans la zone pâteuse et peut être plus facilement transporté au centre du lingot par les écoulements du liquide. De plus, la réaction péritectique est accompagnée d'une dissolution locale de la phase primaire dans le liquide, résultant localement dans une fraction liquide plus importante et donc une perméabilité plus élevée, ce qui est également susceptible d'améliorer la pénétration du liquide dans la zone pâteuse et le transport des fragments.

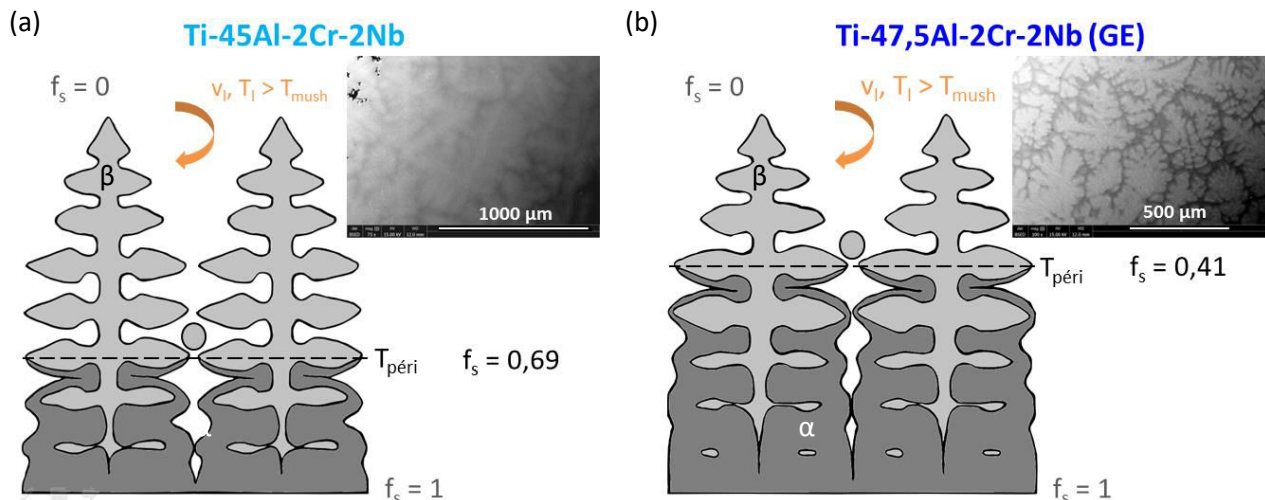


Figure 4-21. Schéma de l'effet du début de la transformation péritectique sur la fragmentation pour l'alliage 45Al et l'alliage 47,5 Al. La position de la température péritectique et la valeur de la fraction solide sont présentées pour chaque alliage.

Quant au lien entre les observations microstructurales et les mesures de composition chimique, il semble y avoir deux mécanismes différents pour les alliages à « gros grains » peu chargés en aluminium et l'alliage GE.



- Alliages à gros grains (43Al, 45Al) et 46Al :  $X_{Al_{\text{éq}}} < X_{Al_{\text{col}}}$   
Le rétrécissement en fin de solidification fait aspirer du liquide chaud dans la zone colonnaire et l'enrichit en aluminium. Cette ségrégation négative caractérise un temps de solidification colonnaire plus important.
- Alliage GE :  $X_{Al_{\text{éq}}} > X_{Al_{\text{col}}}$   
Le soluté rejeté est conservé dans la zone équiaxe, dernière zone à solidifier. La présence de plus de petits grains mène à plus de ségrégation localisée. Le liquide enrichi se trouve à l'intérieur de l'enveloppe du grain équiaxe et non pas à l'extérieur où il pourrait être transporté plus loin.

Une transformation péritectique qui débute pour de faibles fractions solides mène à une fragmentation plus efficace et à un affinement de grains équiaxes. Un comportement de fragmentation différent s'avère donc responsable de l'affinement de grains constaté pour les compositions se solidifiant par  $\beta$  plus riches en aluminium.

## 4.9 Synthèse

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'influence de la teneur en aluminium et donc de la solidification péritectique sur la transition colonnaire-équiaxe, ainsi que les effets de la convection, de la centrifugation et de la géométrie sur la formation de structures et sur la mise en place de ségrégations.

Des essais dans un four à induction en creuset froid ont été réalisés à surchauffe constante. Ces élaborations ont produit des lingots reproductibles avec une TCE dans le cas des alliages se solidifiant par  $\beta$ , échantillons sur lesquels la position de la TCE a été mesurée. Pour chaque échantillon, le profil thermique pendant l'élaboration a été enregistré, permettant d'accéder à la surchauffe, à la température du liquidus et à la vitesse de refroidissement. La composition chimique visée a été vérifiée par EDX, le creuset froid permettant d'éviter la contamination.

Les macrostructures et microstructures ont été photographiées. La macrostructure dominée par  $\beta$  est différente de la macrostructure péritectique, et la macrostructure de l'alliage se solidifiant uniquement par  $\alpha$  est toute colonnaire. Sur les alliages péritectiques, une TCE sur la structure primaire en  $\beta$  dont les dendrites sont visibles sous microscope optique a été identifiée, même si la structure colonnaire en  $\alpha$  est visible à l'œil nu. La structure lamellaire  $\alpha + \gamma$  est observée à des grossissements intermédiaires pour les alliages dont la teneur en aluminium est supérieure à 45 %mol, et une structure en lattes pour les deux alliages plus appauvris en aluminium. La taille de grains primaires équiaxes a été mesurée avec une technique de traçage manuel sur images fortement contrastées MEB-BSE pour tous ces alliages et utilisée pour calculer la densité de fragments survivants, le flux de fragments par  $m^3$  et le flux de fragments par bras primaire. La taille de grains diminue quand la teneur en aluminium augmente et la teneur en  $\beta$  pro-péritectique diminue. L'effet de la restriction de croissance a été considéré mais rejeté comme mécanisme responsable de l'affinement de grains. Des prédictions de TCE du modèle de Hunt ont été faites à partir des estimations de densité de fragments et de flux de fragments.

Un modèle 2D axisymétrique thermique sous COMSOL a permis d'accéder aux valeurs de  $G$  et de  $v$  expérimentales et donc de valider les résultats expérimentaux en les comparant aux prédictions

de TCE du modèle de Hunt. Enfin, un mécanisme pouvant expliquer le rôle de la transformation péritectique dans la fragmentation et l'affinement de grains associé a pu être proposé.

La fragmentation assistée par la transition péritectique est considérée comme le moteur de l'affinement de grains observé. Un comportement différent en termes de perméabilité a lieu au niveau de la composition péritectique. Pour les compositions étudiées, la fragmentation se produit pour une fraction solide moins importante dans des compositions hypopéritectiques plus proches du point péritectique, ce qui facilite le départ du fragment à travers la structure dendritique plus ouverte proche de la pointe, où l'écoulement des fluides peut les transporter plus efficacement jusqu'au liquide en surfusion. Ces fragments servent de germes qui deviennent les grains équiaxes plus petits et plus nombreux qui bloquent la croissance colonnaire plus tôt que dans le cas des alliages moins riches en aluminium.

Une ségrégation négative est constatée pour les alliages à plus gros grains, résultant de l'aspiration du liquide enrichi en soluté dans la zone colonnaire en fin de solidification. Lorsque le nombre de germes est suffisamment élevé, comme dans le cas de l'alliage 47,5Al, le liquide enrichi se trouve à l'intérieur de l'enveloppe du grain et reste localisé, et la zone équiaxe se trouve ainsi enrichie en soluté.

# Chapitre 5 : Solidification dirigée

Les essais de solidification dirigée avec et sans centrifugation sont présentés dans ce chapitre. Les résultats tomographiques, macrostructuraux, microstructuraux et chimiques sont présentés. La transition colonnaire-équiaxe et la taille de grains équiaxes sont explorées en plus de détails avant de procéder à la modélisation de la transition colonnaire-équiaxe et du procédé.

## 5.1 Objectifs

Le but de ces expériences est d'étudier l'effet de centrifugation sur la TCE dans un alliage de base TiAl de composition « GE », soit Ti-47,5Al-2Cr-2Nb. Le thermique bien contrôlé permet d'isoler l'effet de la centrifugation sur la solidification dirigée en mode « power down », sans phénomènes de remplissage et sans déplacement axial lors de la solidification. Pour rappel, les conditions étudiées sont 4 conditions de centrifugation : 5 g, 10 g, 15 g et 20 g, dont les valeurs ont été mesurées à 5,05 g, 10,1 g, 15,15 g et 18,3 g. Un cinquième essai à 18,3 g a été effectué en réalisant la fusion avant de démarrer la centrifugation. Un essai sans centrifugation appelé le « *ground test* » a également été réalisé et correspond à un essai de solidification dirigée classique.

Les paramètres expérimentaux tenus constants sont :

- la masse et la géométrie des échantillons,
- le flux de gaz,
- la configuration du four, même si le module four est changé pour chaque essai,
- les conditions de refroidissement,
- la mesure de température,
- le programme thermique.

Les caractéristiques à observer sur les échantillons sont :

- la position du front de fusion, du front péritectique et de la TCE,
- la taille et densité de grains équiaxes (pour remonter à la densité de germes),
- la microségrégation.

Le gradient et la vitesse de solidification ont été estimés par un calcul de transfert thermique pour comparer les résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle de Hunt.

## 5.2 Tomographie

Avant la découpe, les 5 cm supérieurs des échantillons ont été observés par tomographie aux rayons X. La reconstruction digitale de l'aspect en surface de l'échantillon élaboré sous gravité (*ground test*) est présentée sur la Figure 5-1. La Figure 5-2 présente deux plans perpendiculaires longitudinaux qui montrent la porosité interne et la retassure. Ceci permet également d'identifier les échantillons.

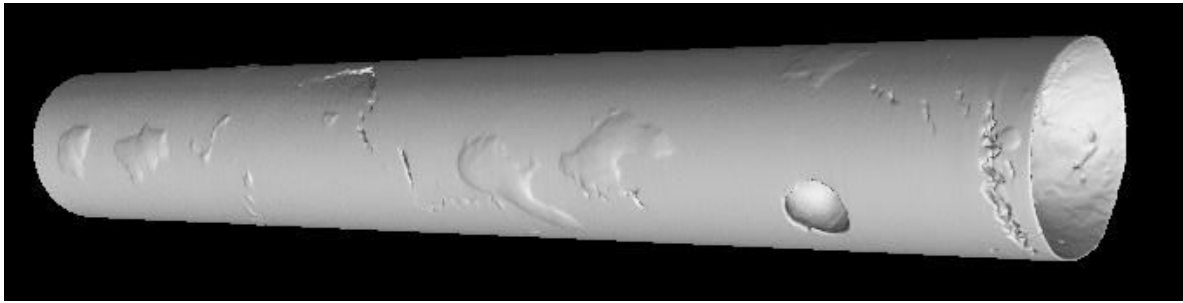


Figure 5-1. Vue de l'échantillon 1g (*ground test*) obtenue en tomographie X.

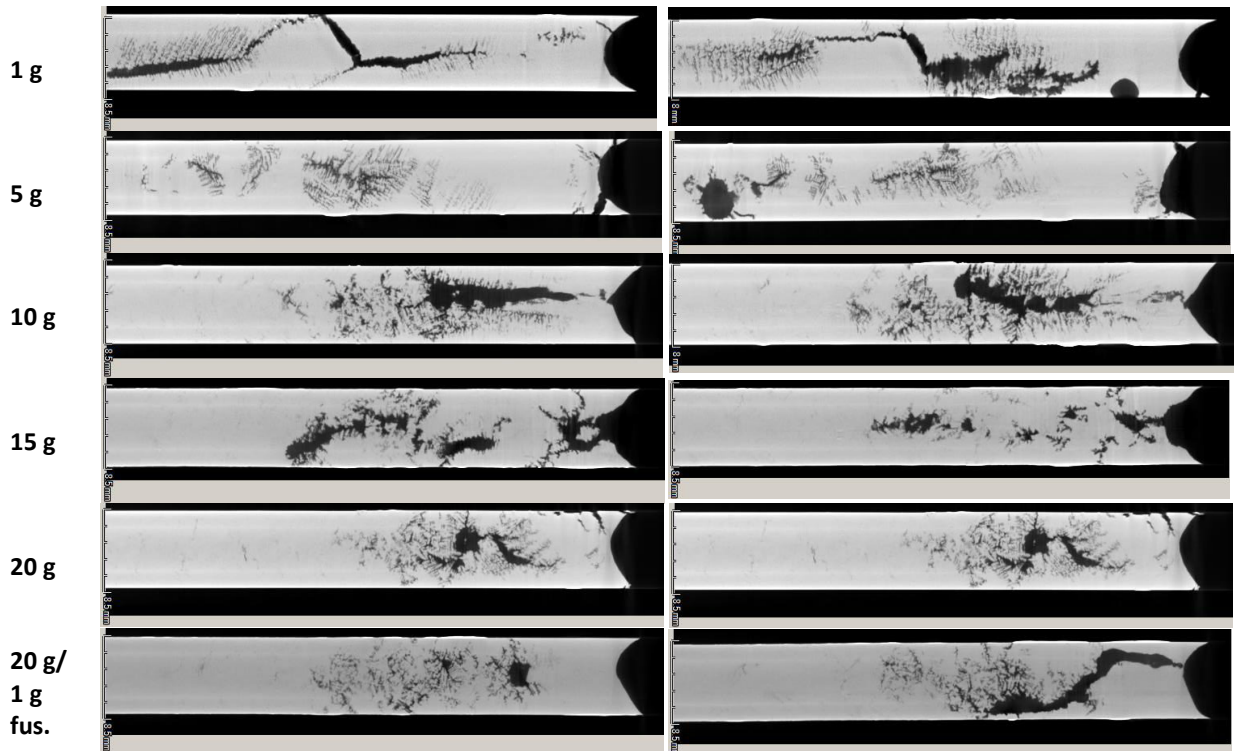


Figure 5-2. Images X-CT de la retassure de chaque échantillon sur deux plans perpendiculaires.

L'échantillon issu de l'essai sans centrifugation semble présenter une retassure plus allongée que celle des autres échantillons et qui s'étend au-delà de la zone étudiée en tomographie. Pour les échantillons centrifugés, ces images montrent que la retassure est contenue dans la zone supérieure de l'échantillon. Cela montre clairement un effet sur le mouvement des grains et du liquide et ses conséquences sur la fin de solidification et la formation de la retassure. Au-delà de 10,1 g on ne note plus d'effet de la force centrifuge sur la position des retassures.

### 5.3 Détermination du front de fusion

Des mesures de compositions réalisées par EDX sur la première partie solidifiée de l'échantillon ont été menées pour identifier le front de fusion, c'est-à-dire l'interface solide/liquide initiale avant le début de la solidification. Les premières tentatives ont été conduites sur l'échantillon 10,1 g, sur une ligne de points espacés de 100  $\mu\text{m}$  centré sur l'échantillon, présentée en Figure 5-3, et 8 fenêtres qui recouvrent la même image. On distingue les premières dendrites, zone où les teneurs en aluminium et en chrome semblent être plus élevées.

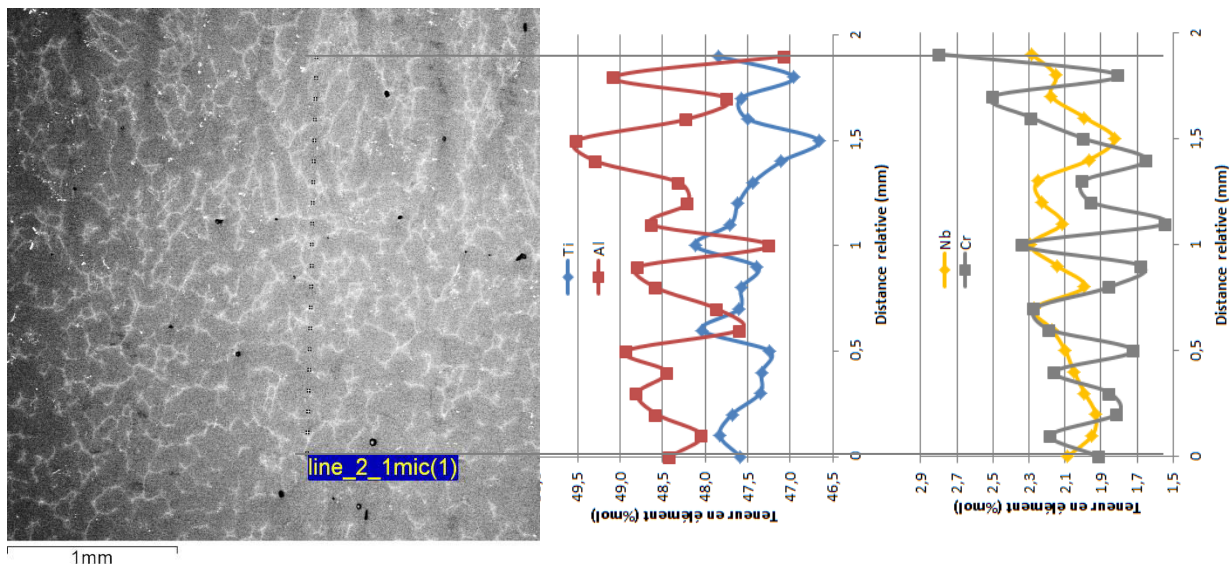


Figure 5-3. Zone d'étude pour l'échantillon coulé à 10,1 g, avec la ligne d'étude superposée et les valeurs EDX à côté.

La suite de l'étude est allée plus loin avec des fenêtres d'étude plutôt que des points, couvrant une distance de plus de 20 mm sur deux échantillons et allant de la zone de première solidification à la zone équiaxe. La Figure 5-4 montre les mesures sur l'échantillon solidifié à 5,05 g et la Figure 5-5 ceux sur l'échantillon solidifié à 18,3 g, les échantillons qui semblaient être les plus prometteurs au vu de l'apparence sous attaque de Kroll. Justement l'apparence de croissance radiale sous attaque de Kroll est minimisée pour ces deux échantillons.

La zone d'apparition des premières dendrites présente un point d'inflexion pour les teneurs en titane et en aluminium, et celle-ci était initialement supposée comme être le front de première fusion. Une observation plus approfondie et la comparaison avec les macrostructures sous attaque de Kroll nous fait conclure que le front de première fusion se trouve plus vers la zone froide de l'échantillon, comme identifié sur les images. Les analyses par EDX ne sont pas allées assez loin dans ce sens. On peut supposer, selon la Figure 5-5 qui pénètre un peu dans la zone non solidifiée mais affectée thermiquement, présentant des grains grossis, que les teneurs en aluminium et en chrome sont relativement élevées, et que la teneur en aluminium est supérieure à celle dans la partie resolidifiée de l'échantillon, ce qui est en accord avec la perte d'aluminium lors du maintien à l'état liquide. Les tendances pour le chrome et le niobium sont mitigées par rapport à celles de l'aluminium et du titane, et en général le chrome se comporte comme l'aluminium et le niobium comme le titane, éléments qui se ségrègent dans le même sens.

Le Tableau 5-1 présente les valeurs moyennes de teneurs en éléments relevées par EDX pour les trois analyses balayant de petites fenêtres centrées à partir de la zone de première solidification ainsi que l'analyse de points sur une ligne centrée sur cette partie de l'échantillon solidifié à 10,1 g. La teneur en aluminium moyenne est la plus faible pour l'échantillon solidifié à 10,1 g, puisque l'analyse est limitée à une zone plus restreinte, allant de la zone de première solidification aux toutes premières dendrites colonnaires. La teneur en aluminium moyenne est plus forte pour l'échantillon solidifié à 5,05 g que celui solidifié à 18,3 g puisque plus de la zone équiaxe est compris dans la distance d'environ 22 mm étudiée.

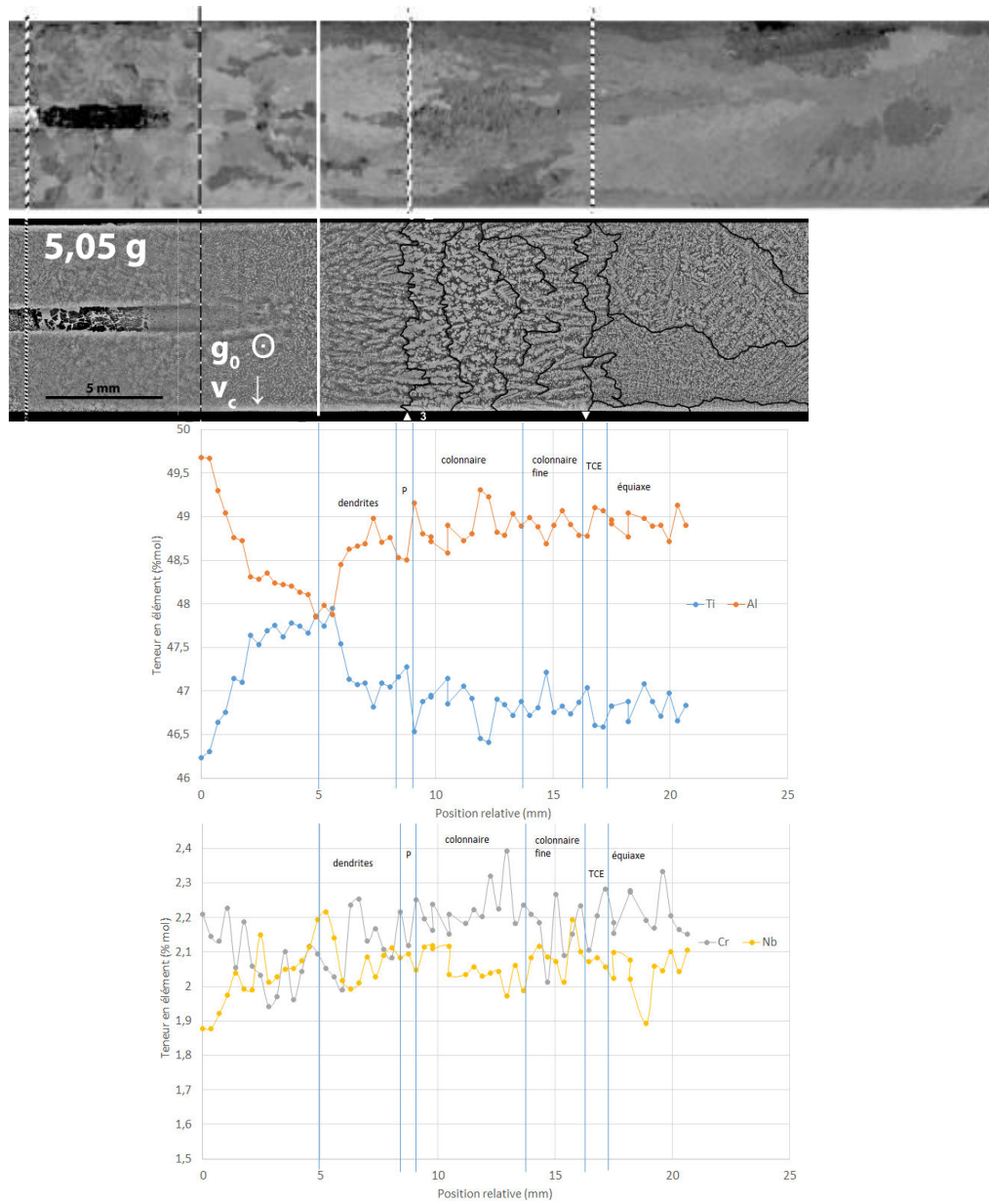


Figure 5-4. Analyse par fenêtre de la première partie solidifiée de l'échantillon solidifié à 5,05 g, comparé au scan en haut.



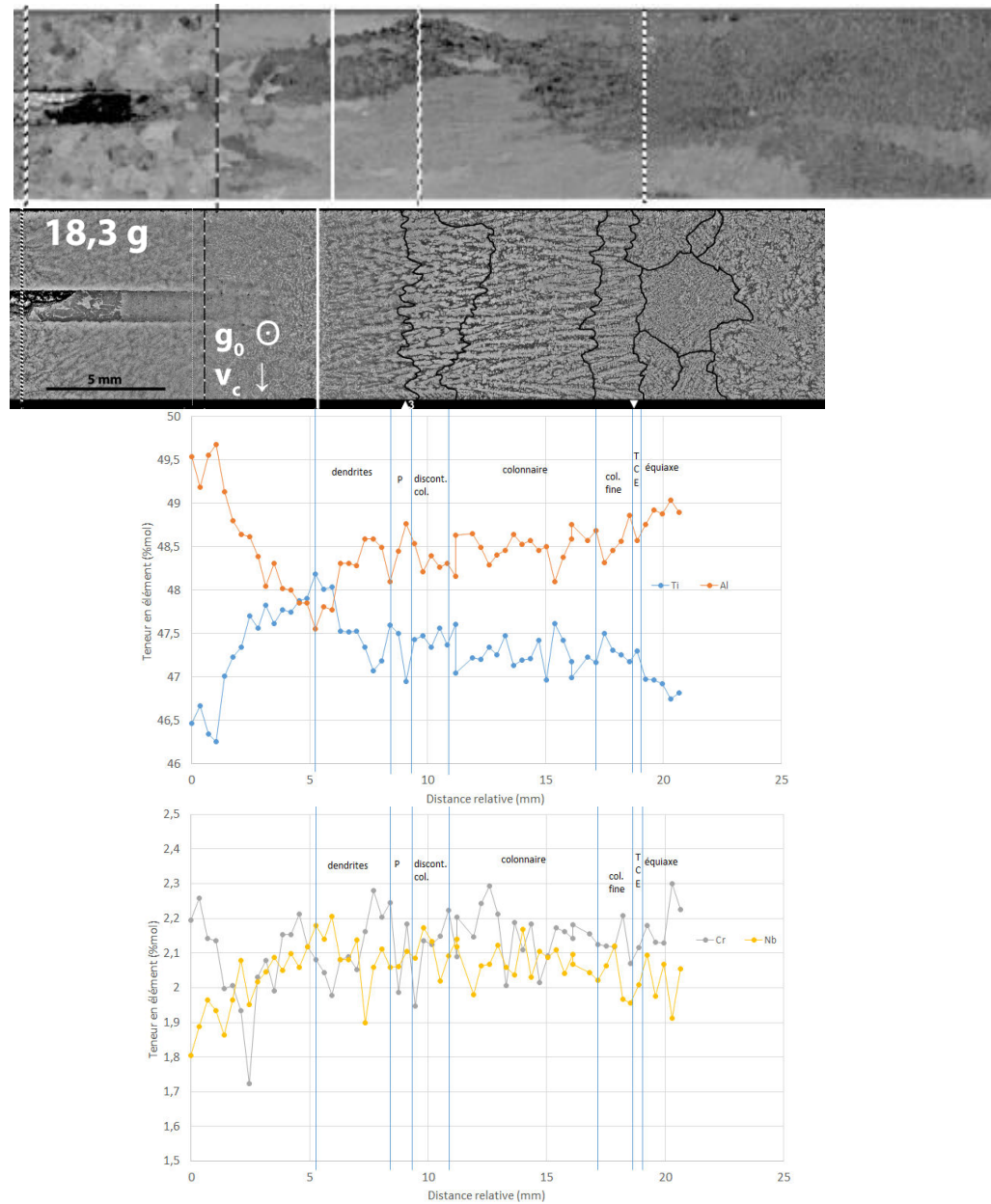


Figure 5-5. Analyse par fenêtre de la première partie solidifiée de l'échantillon solidifié à 18,3 g, comparé au scan en haut.

Tableau 5-1. Compositions moyennes (%mol) relevées par analyse EDX.

	Ti	Al	Cr	Nb	$\sigma$ Ti	$\sigma$ Al	$\sigma$ Cr	$\sigma$ Nb
5,05 g	47,0	48,8	2,2	2,1	0,4	0,4	0,1	0,1
18,3 g	47,3	48,5	2,1	2,1	0,4	0,4	0,1	0,1
10,1 g	47,5	48,2	2,2	2,1	0,3	0,3	0,1	0,1
10,1 g (points)	47,5	48,4	2,0	2,1	0,4	0,6	0,3	0,1

## 5.4 Macrostructures

Après la découpe dans le plan longitudinal séparant les moitiés « haut » et « bas » par rapport au gravité terrestre lors de l'essai, les échantillons polis et attaqués au réactif de Kroll ont été scannés et observés. La Figure 5-6 présente les structures visibles, ainsi que les repères gravitaires, la position du thermocouple échantillon, la position de début de zone affectée thermiquement (ZAT), la position



du front de fusion qui sert de repère ( $x = 0$ ) pour le début de la solidification ( $t = 0$ ), la position de début de croissance colonnaire (C), la position de la transition péritectique (P) et la position de la TCE. Les repères des transitions ont été placés à l'aide des images MEB qui seront discutées dans les paragraphes suivants.

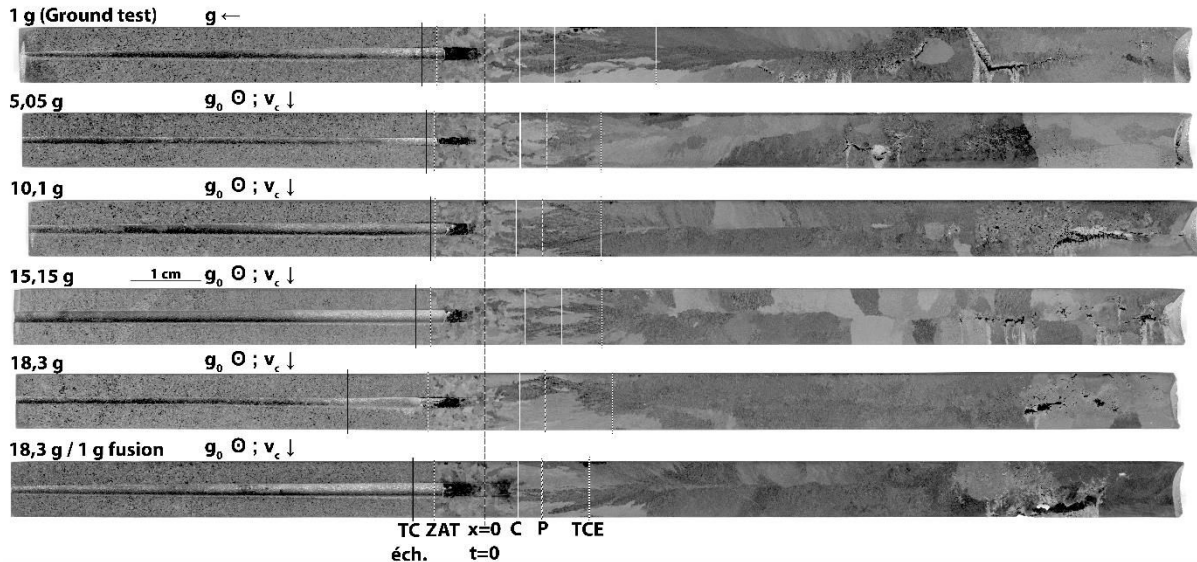


Figure 5-6. Macrostructures des échantillons attaqués au réactif de Kroll.

Au vu de ces images, la croissance radiale à partir des parois semble être prédominante après la fin de croissance colonnaire sur tous les échantillons sauf peut-être l'échantillon solidifié à 5,05 g ou celui solidifié à 18,3 g. Le repère du front de fusion est à une distance similaire du bout froid du barreau en tous les cas, et le thermocouple échantillon se trouve juste avant la zone affectée thermiquement présentant de gros grains. Sur ces images on ne distingue pas facilement la transition péritectique, mais les gros grains de la zone affectée thermiquement et la fin de la croissance colonnaire sont plus clairs. L'attaque de Kroll semble surligner des structures secondaires et ne met pas en évidence les dendrites primaires.

## 5.5 Microstructures

Les surfaces polies et non-attaquées ont été observées au MEB à faible grossissement afin d'observer la structure primaire. Les images ont été assemblées en vue panoramique. La Figure 5-7 donne un exemple des structures caractérisées, passant du solide au premier liquide solidifié aux premières dendrites colonnaires à la transition péritectique à la croissance colonnaire après le péritectique à la zone équiaxe, comprenant des grains dont l'aspect est dendritique, radial ou globulaire. Des lisérés blancs de phase  $\beta$  résiduelle sont présentes dans le premier liquide solidifié et jusqu'à la transition péritectique, et en zone dendritique les bords primaires sont d'une couleur plus foncée indicative sous contraste BSE d'une teneur en aluminium plus élevée. Après la transition péritectique, les bords sont encore plus foncés et le  $\beta$  résiduel disparaît. Les grains colonnaires sont moins droits, ressemblant à des plumes, et moins orientés proche du côté de l'échantillon contre la direction de rotation. La croissance radiale indésirable se trouve dans ce cas après la TCE, d'une importance limitée, uniquement sur le côté de l'échantillon aligné à la direction de rotation, et les grains équiaxes plus grossiers et ressemblant à des fragments qui ont pu croître dans le liquide sont poussés vers le côté de l'échantillon contre la direction de rotation par la force de Coriolis.

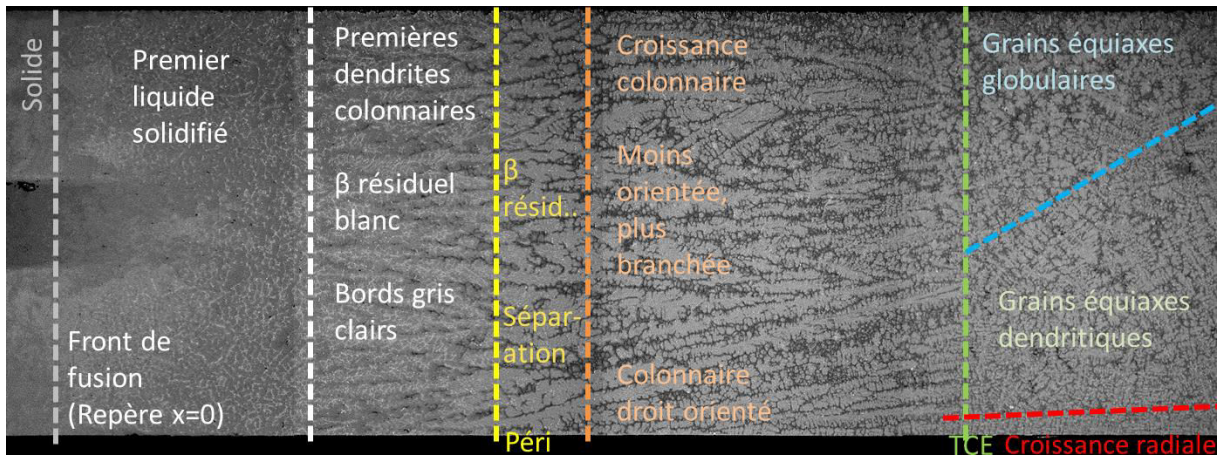


Figure 5-7. Zoom sur les microstructures de l'échantillon solidifié à 10,1 g, dont la direction de rotation est vers le haut de l'image.

Les images présentées sur la Figure 5-8 montrent l'évolution du marquage de l'image de la structure primaire non attaquée sous MEB en mode BSE et la comparant au scan (attaqué au réactif de Kroll révélant des structures secondaires) pour le même échantillon solidifié à 10,1 g. Les marquages pour tous les échantillons sont indiqués sur la Figure 5-9. Le repère de début de solidification apparaît en pointillés, et les valeurs de g mesurées, les repères de forces g, et des liserés indiquant certaines transitions microstructurales sont annotés. En petit, la position moyenne du front péritectique ( $\blacktriangle$ ), la position du thermocouple T3 dans la source de chaleur « froide » H3 (3) et la position moyenne de la TCE ( $\blacktriangledown$ ) sont indiquées juste en dessous de chaque échantillon. Les thermocouples « échantillon », T2 et T1 sont hors champ sur la partie des échantillons qui a pu être observée sous MEB.

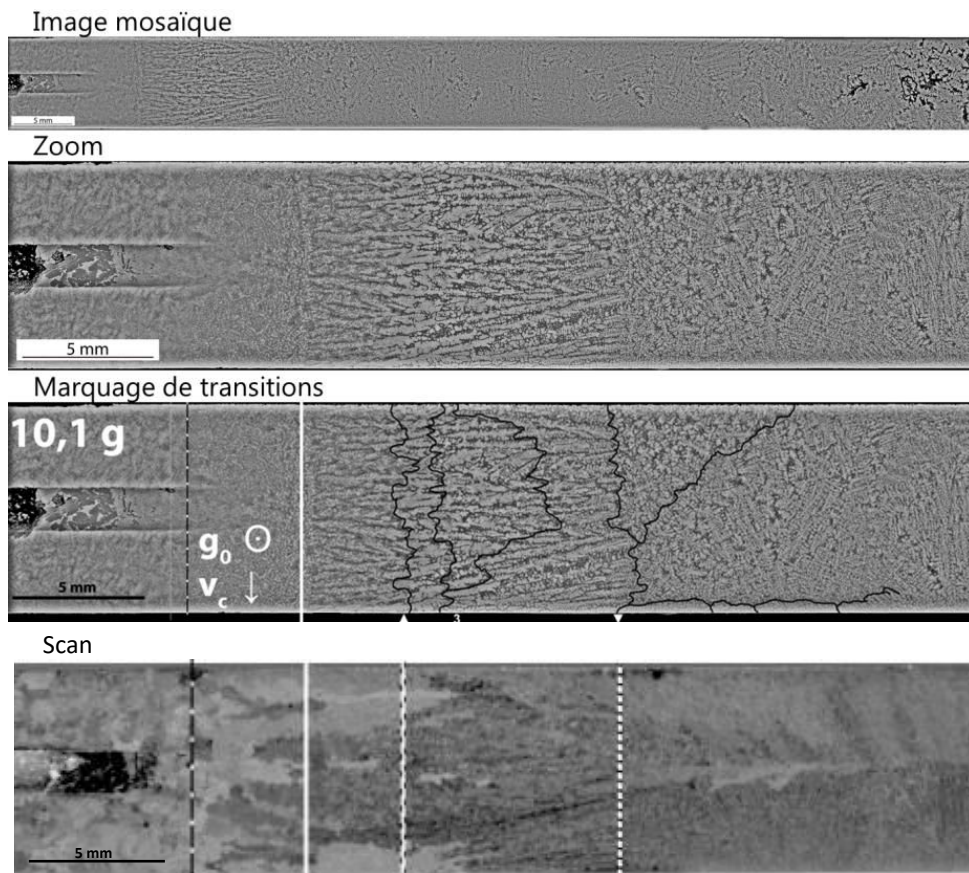


Figure 5-8. Exemple de traitements d'image, comparé au scan.



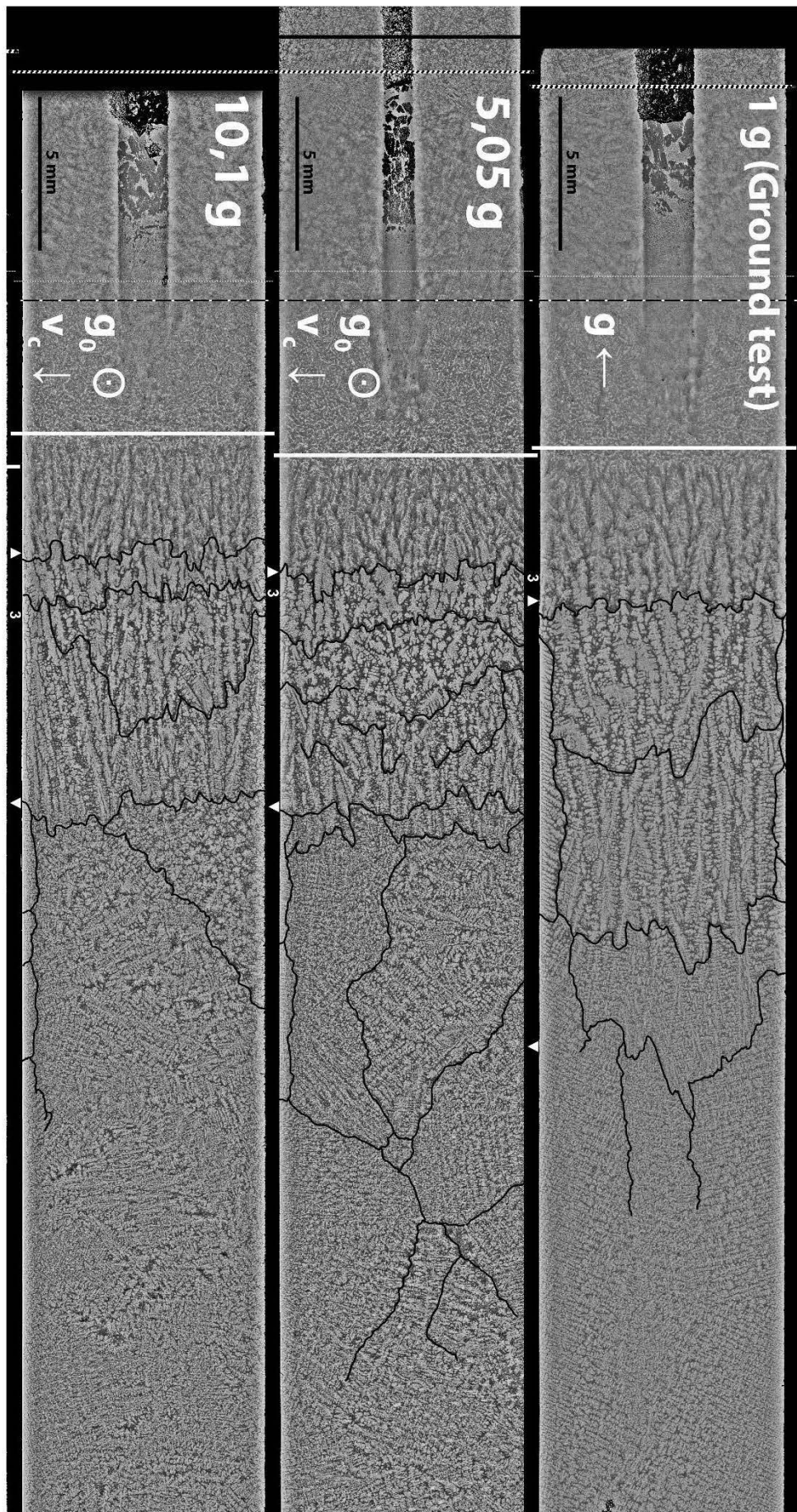


Figure 5-9. Images MEB en BSE des échantillons des essais LDC, de 1 à 10,1 g.



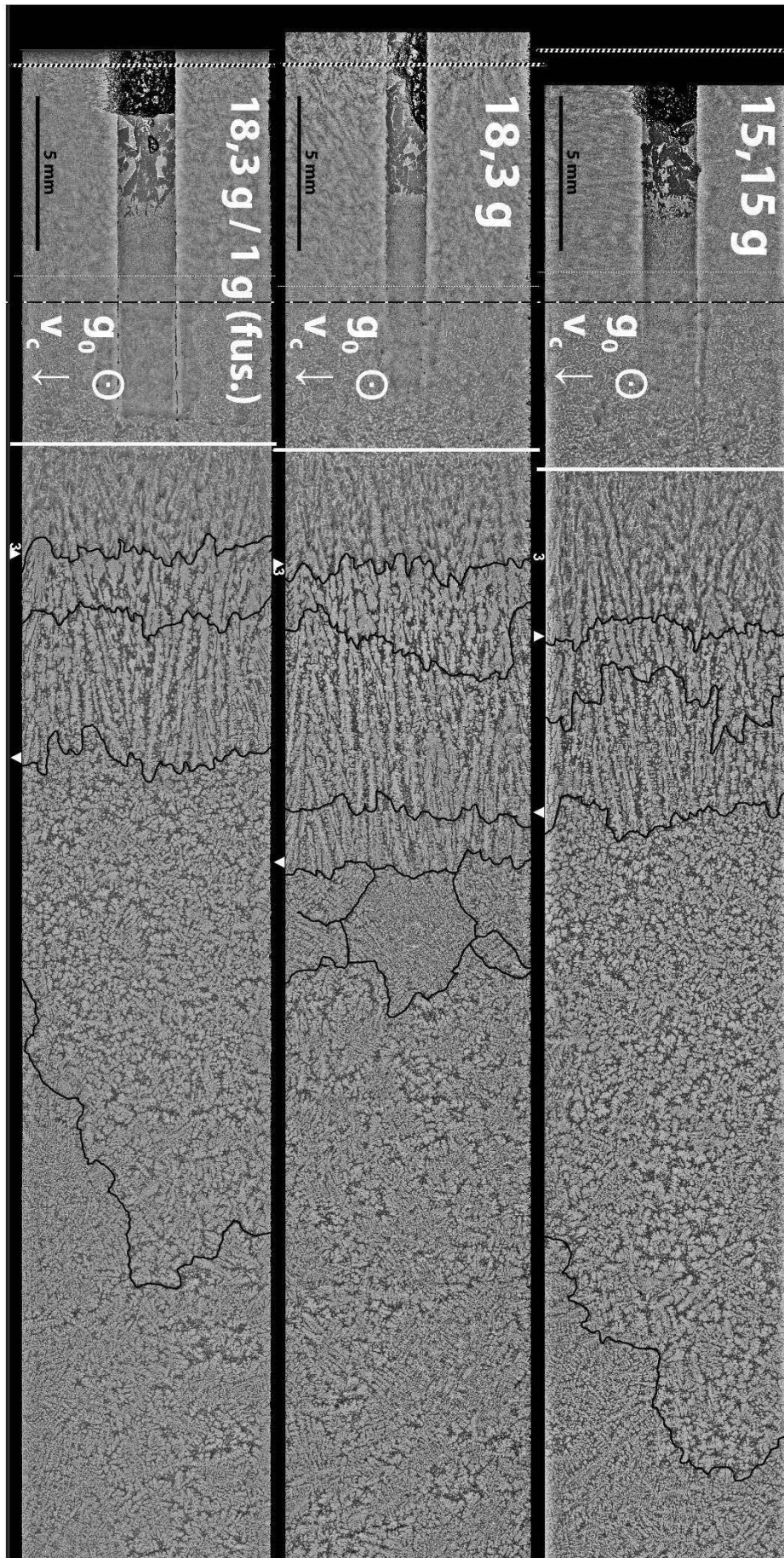


Figure 5-10. Images MEB en BSE des échantillons des essais LDC, de 15,15 à 18,3 g.

Le front péritectique est assez proche de la position du thermocouple T3, ce qui est intéressant d'un point de vue de modélisation, comme la température du péritectique est restreinte à une gamme connue. Dans le cas des deux essais à 18,3 g, le front péritectique et la position de T3 se coïncident presque. Dans le cas des essais à 1 g et à 5,05 g, la distance entre ces positions est de moins d'1 mm, avec T3 devant le péritectique dans le cas 1 g et l'inverse dans le cas 5,05 g. Le front péritectique et T3 sont plus espacés pour les essais à 10,1 g et à 15,15 g, avec T3 devant le péritectique dans le cas 15,15 g et l'inverse dans le cas 10,1 g.

Après le front péritectique, un front présent dans la zone colonnaire indiquant la présence partielle de phase péritectique a été tracé. De toute façon, la croissance colonnaire d'un côté et d'un autre de ce front n'est pas continue.

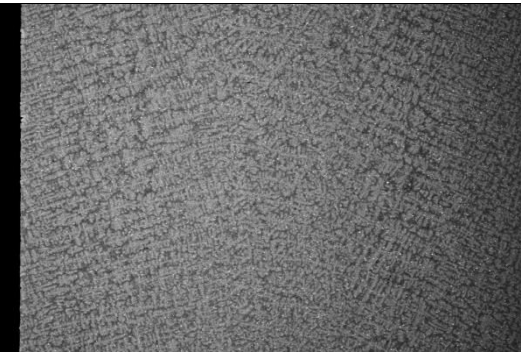
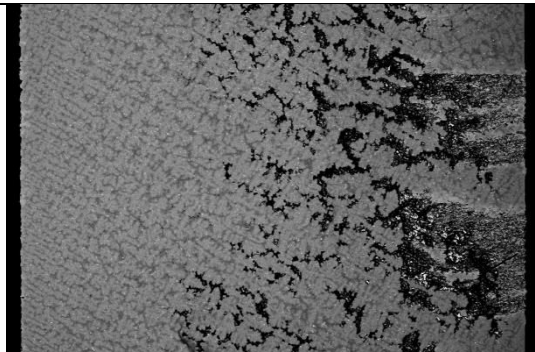


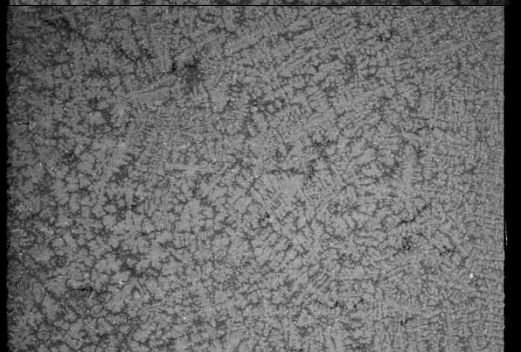
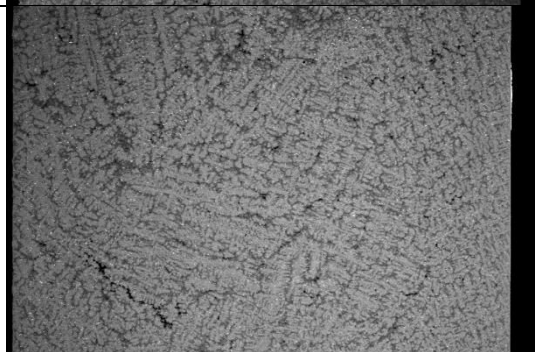

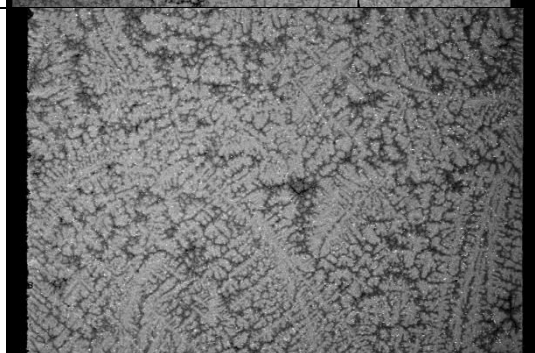
Dans le cas de l'échantillon solidifié à 5,05 g, la croissance « colonnaire » semble être équiaxe après le péritectique ou en tout cas faiblement orientée. Un front uni serait difficile à tracer pour décrire les transitions dans cette zone. Dans le cas de l'échantillon solidifié à 10,1 g, une zone centrale de grains colonnaires plus épais et plus grossiers est présente au même endroit, avant la croissance équiaxe plus fine et droite.

La croissance radiale ne paraît pas la même que ce qu'on voit avec l'attaque de Kroll. Surtout sur le côté bas de cette vue de l'échantillon (la direction de la force centrifuge  $g_c$ ), sur les échantillons à 10,1 g ou moins, un peu de croissance radiale est observé. Pour l'échantillon « *ground test* » à 1 g, cette croissance radiale développe plus tôt, en même temps que la croissance colonnaire, et arrête la croissance des grains colonnaires, plutôt que le développement d'une zone équiaxe. On y voit une zone où de fines dendrites colonnaires survivent, puis deux fronts de croissance radiale qui se dirigent vers le centre de l'échantillon. Les échantillons 5,05 g et 10,1 g présentent une zone de croissance radiale fine sur un côté uniquement, qui commence après la TCE. Malgré l'absence de zone de croissance radiale sur le côté de l'échantillon 18,3 g, une croissance étrange et presque radiale se produit au lieu d'une vraie TCE. Cette croissance atypique est difficile à expliquer parce que les conditions thermiques étaient les mêmes à travers tous les essais. Quant à la croissance colonnaire fine après les grains colonnaires bien définis sur l'échantillon 1 g, celle-ci est présente sur l'échantillon 18,3 g et en partie sur l'échantillon 5,05 g. Ces échantillons sont ceux qui, sur la Figure 5-6, semblent avoir le moins de croissance radiale. Les dendrites visibles sous BSE au MEB sont supposées représenter la structure primaire, et les structures révélées à l'attaque de Kroll sont probablement la structure en  $\alpha + \gamma$ . Les structures et la TCE sur la phase  $\beta$  ne coïncident pas forcément avec les structures et la TCE sur la phase  $\alpha$ .

Un dernier phénomène intéressant est observé sur les échantillons 10,1 g, 15,15 g et « 18,3 g/1 g ». La structure des grains devant la TCE n'est pas pareil en haut et en bas sur l'image. Des grains globulaires avec un aspect de fragments dendritiques sont repoussés dans le sens contraire de la force centrifuge, probablement par les forces de Coriolis. Après cette zone de fragments, la structure de la partie haute des échantillons est similaire, une structure d'amas dendritiques pouvant former les « grains radiaux » de la Figure 5-6, mais observée aussi sur l'échantillon 18,3 g après la zone de croissance atypique. La Figure 5-11 présente une vue en détail des structures près de la position de la TCE et de la partie supérieure des échantillons près de la retassure. L'échantillon 1 g présente une croissance radiale jusqu'à la zone de retassure, structure non vue dans les autres échantillons.



L'échantillon solidifié à 5,05 g présente une structure de grains équiaxes dendritiques plus grossiers dans la zone où les fragments serait repoussés sur les échantillons solidifiés à force centrifuge plus élevée. Des amas de dendrites fines sont présents autour de cette zone, pour enfin faire la transition à la structure en amas de dendrites de haut d'échantillon plus fine comme dans le cas de 10,1 g. Une structure identique se trouve au centre de la zone de croissance atypique sur l'échantillon 18,3 g.

Échantillon	Vers la position de la TCE	Près de la retassure
1 g	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 17 Apr 2016 Mag. 30x WD = 43.5 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 17 Apr 2016 Mag. 30x WD = 43.5 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>
5,05 g	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 6 Apr 2016 Mag. 30x WD = 47.9 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 6 Apr 2016 Mag. 30x WD = 47.9 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>
10,1 g	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 5 Apr 2016 Mag. 30x WD = 43.5 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 5 Apr 2016 Mag. 30x WD = 43.5 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>
15,15 g	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 5 Apr 2016 Mag. 30x WD = 47.6 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>	 <p>access 1 mm EHT = 25.00 kV Detector = Tetra Date: 5 Apr 2016 Mag. 30x WD = 47.6 mm User Name = MATHES OutputFile = 1921_mch.d3816</p>

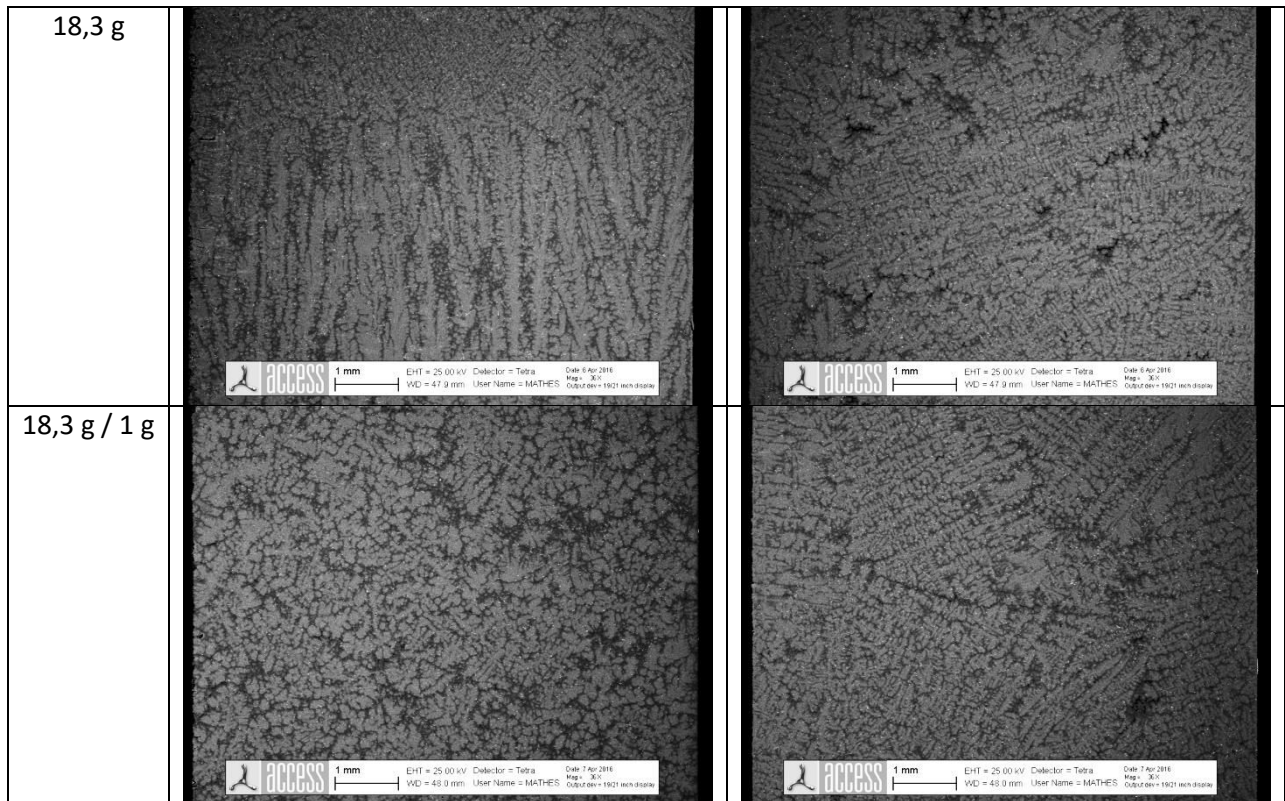


Figure 5-11. Détails de la microstructure observée dans les échantillons.

## 5.6 TCE et tailles de grains équiaxes

La position des fronts de fusion et péritectique et la TCE a été notée sur la Figure 5-9, et elle est répertoriée en termes de distance par rapport à la plaque de base du four dans le Tableau 5-2. Le Tableau 5-2 comprend aussi la distance jusqu'aux thermocouples et jusqu'au fond du trou percé pour le thermocouple « échantillon ». Pour l'échantillon solidifié sous 18,3 g, le trou du thermocouple était un peu court et le thermocouple échantillon a été reculé de 10 mm par rapport aux autres. Les écarts entre la position de T3 et du front péritectique sont quantifiés.

Tableau 5-2. Position des fronts et des thermocouples sur les échantillons, par rapport à la plaque de base du four.

g visé	g mesuré	Pos. T <sub>éch</sub> (mm)	Pos. trou TC (mm)	Pos. front fus.	Pos. T3 (mm)	Pos. front péri.	Pos. TCE (mm)	Pos. T2 (mm)	Pos. T1 (mm)
1	1	105	108	114,1	123	123,8	138	198	208
5	5,05	105	107	113,5	123	122,2	130	198	208
10	10,1	105	107	112,8	123	120,8	129	198	208
15	15,15	105	109	114,8	123	125,6	131	198	208
20	18,3	95	105	114,4	123	122,9	132	198	208
20/ 1 g	18,3	105	109	115,2	123	123,2	130	198	208

Le repère au niveau du four est utile pour la modélisation, mais le repère du front de fusion est plus utile pour comparer les longueurs sur les échantillons. La Figure 5-12 illustre l'évolution de la position du front péritectique et de la TCE avec la force de centrifugation. Il est important à redire que la TCE pour l'échantillon à 1 g n'est pas une vraie TCE et plutôt un arrêt de croissance colonnaire par croissance radiale. À 18,3 g, seul le point « 18,3 g/1 g » a été inclus afin de pouvoir tracer une courbe de tendance et puisque la TCE pour l'échantillon 18,3 g était atypique. La position du front péritectique semble dépendre de la position des premières dendrites (Figure 5-12(a)) mais semble être



indépendante de la gravité (Figure 5-12(a)), et la position moyenne est de 123,1 mm, avec une variation de +/- 2,5 mm seulement. La position de la TCE est indépendante de la position des premières dendrites. La variation entre les valeurs de position de la TCE est encore plus faible pour les échantillons centrifugés, plus faibles que celle de la croissance bloquée par grains radiaux sans centrifugation. Le point pour 5,05 g est le plus loin de la tendance, mais la TCE pour cet échantillon était assez similaire à celle de l'échantillon 18,3 g. La centrifugation semble encourager une TCE dans l'alliage GE, fait qui est confirmé par l'absence de vraie TCE dans l'essai sans centrifugation.

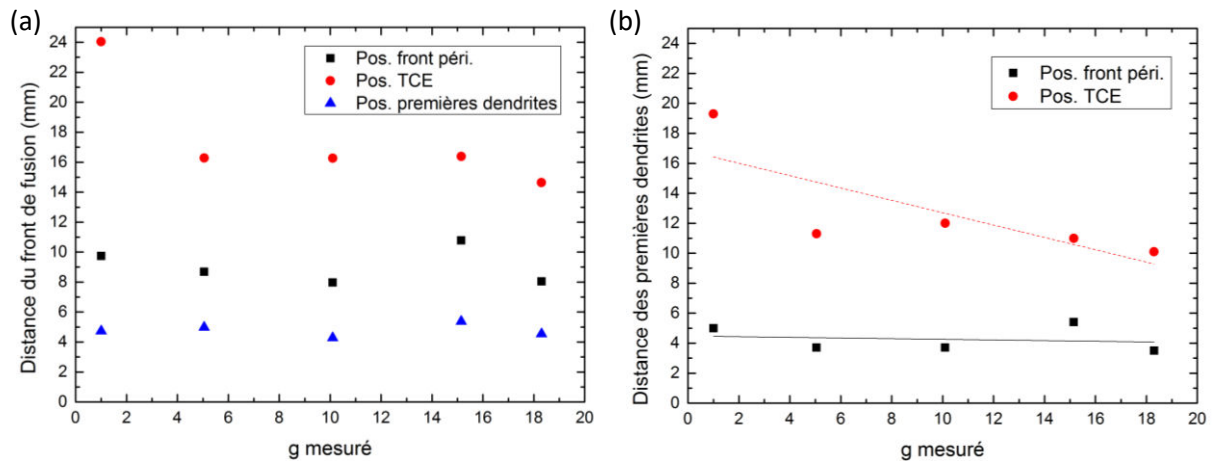


Figure 5-12. Distance du front de fusion (a) et des premières dendrites (b) du front péritectique et de la TCE pour les échantillons de solidification dirigée sous centrifugation (sauf l'échantillon « 20 g ») et l'échantillon solidifié à 1 g.

Les tailles de grains (Tableau 5-3, Figure 5-13) ont été calculées quantitativement à partir d'un traçage manuel (Figure 5-14) sur des images MEB composites au niveau des premiers grains équiaxes juste après la TCE. L'échantillon 18,3 g n'a pas été analysé en raison des structures dendritiques fines situées en fin de croissance colonnaire. Comme l'espacement entre bras secondaires est plus fin par rapport aux autres essais, la thermique doit être différente, mais l'enregistrement de la thermique ne montre aucune anomalie. La taille de grains 3D moyenne et le nombre de germes dérivés de la taille de grains ont été calculés avec les équations (11) et (12) dans le Chapitre 4 : Coulés en creuset froid.

Tableau 5-3. Statistique de tailles de grains et espacement primaire colonnaire.

G	Nombre de grains équiaxes	Taille de grains moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Écart type ( $\mu\text{m}$ )	$d_{gr3d}$ ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de germes	Nombre moyenne de grains colonnaires	$\lambda_1$ col. ( $\mu\text{m}$ )
1	0	-	-	-	-	18	423
5,05	83	831	1610	1058	8,44E+08	24	316
10,1	299	157	164	200	1,25E+11	24	313
15,15	428	139	91	177	1,80E+11	26	292
18,3	-	-	-	-	-	25	305
18,3 (1g)	635	127	83	162	2,37E+11	25	300

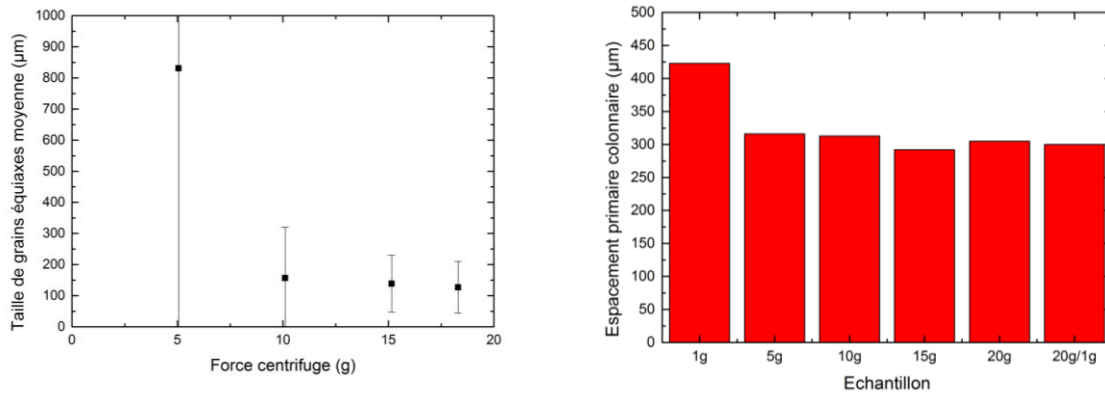


Figure 5-13. Évolution de la taille de grains avec la force centrifuge. Espacement colonnaire primaire moyenne pour les différents essais.

La taille de grains primaires équiaxes diminue quand la force centrifuge augmente. Les grains les plus gros ont été observés sur l'échantillon 5,05 g, et les autres échantillons présentent des grains plus fins et de taille plus similaire, environ 150 µm. L'échantillon non-centrifugé ne présente pas de zone équiaxe.

L'espacement dendritique primaire mesuré dans la zone colonnaire (Tableau 5-3, Figure 5-13) varie peu et vaut environ 300 µm pour tous les échantillons centrifugés. L'espacement primaire colonnaire pour l'échantillon non-centrifugé est plus important et vaut 425 µm, ce qui confirme les résultats obtenus par le calcul avec la méthode de champ de phase par Viardin et coll. [173]. La centrifugation semble réduire l'espacement primaire colonnaire.

Pour caractériser la différence entre structures globulaires et dendritiques, un rectangle a été tracé défini par la largeur de l'échantillon et une longueur de 22 mm à partir de la position de la TCE. Le contour de la zone de grains équiaxes globulaires (ou grains équiaxes dendritiques dans le cas de l'échantillon solidifié à 5,05 g) a été tracé dedans (Figure 5-14), ce qui permet de calculer par traitement d'images les pourcentages surfaciques occupés par les différents types de grains en Tableau 5-4 et en Figure 5-14.

Les grains « dendritiques fins » sont plus affinés que les grains équiaxes dendritiques et ne sont présents que sur l'échantillon 5,05 g. La présence prédominante de grains globulaires chez les échantillons 15,15 g et 18,3 g/ 1 g peut expliquer leur taille de grains proche et relativement peu variable.

Tableau 5-4. Pourcentage surfacique dans le rectangle d'étude (8 x 22 mm<sup>2</sup> à partir de la position de TCE) de trois types de grains.

Échantillon	Équiaxes globulaires	Équiaxes dendritiques	Dendritiques fins
5,05 g	0 %	27 %	73 %
10,1 g	10 %	90 %	0 %
15,15 g	83 %	17 %	0 %
18,3 g/ 1 g	62 %	38 %	0 %

Les grains globulaires paraissent plus petits que les grains dendritiques. L'échantillon 10,1 g était le seul avec des grains dendritiques et des grains globulaires dans la zone où la taille de grains a été mesurée et qui permet donc de quantifier cette différence dans la même zone d'étude. La taille de grains moyenne pour les 131 grains équiaxes globulaires est 98 µm, et la taille de grains moyenne pour

les 167 grains équiaxes dendritiques est deux fois plus importante, 203  $\mu\text{m}$ . Les grains globulaires peuvent donc avoir des origines comme fragments dendritiques. La croissance de plus de germes présents est plus limitée.




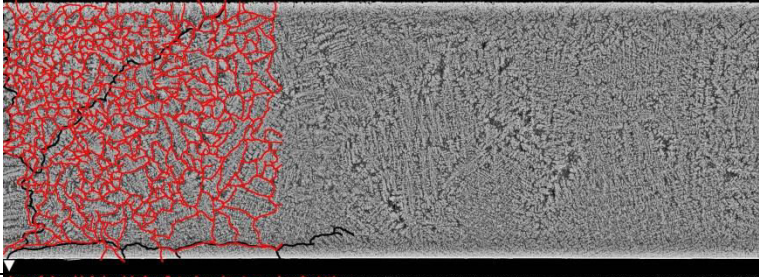

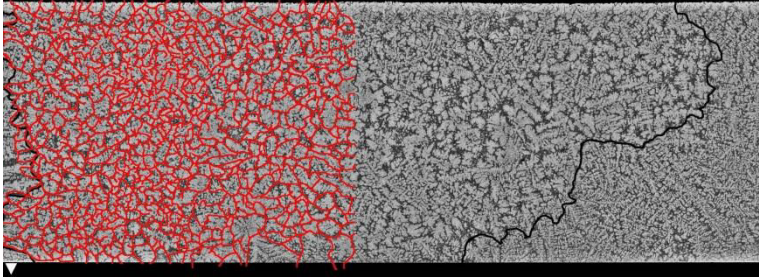

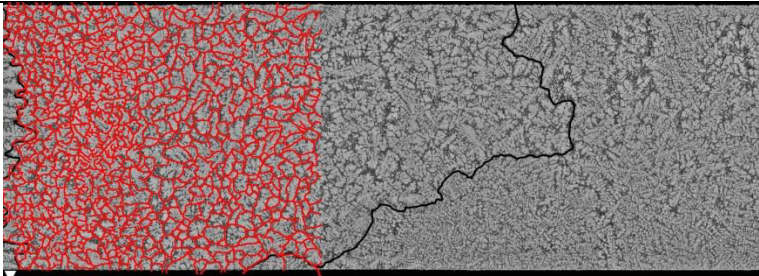
Éch.	Zone d'étude	Traçage des grains équiaxes
5 g		
10 g		
15 g		
20 g / 1 g		

Figure 5-14. Caractérisations structurales après la TCE : taille de grains et classification des structures.

Quelques grains globulaires isolés ont pu être observés sur l'échantillon 5,05 g, mais ceux-ci étaient difficilement observables sur la Figure 5-14.

Les valeurs de nombre de germes  $N_0$  déduites de l'analyse de taille de grains sont présentées en fonction de la force centrifuge  $g$  sur la Figure 5-15(a). Le modèle de Hunt a été appliqué pour tracer en Figure 5-15(b) le gradient thermique critique pour la croissance équiaxe en termes de la vitesse de croissance pour les 4 valeurs de  $g$  avec une taille de grains équiaxes disponible. Celui-ci dépend surtout de la valeur de  $N_0$ , dont la plus grande différence se situe entre 5 g et 10 g. Le nombre de germes augmente avec une allure similaire à celle de la vitesse du liquide en fonction de la force centrifuge.

Les grains globulaires semblent être formés avant la trempe, qui conduit à des structures dendritiques plus fines. Plus il existe de grains globulaires, plus la TCE a pu démarrer tôt. La TCE démarre plus tôt pour les forces centrifuges plus importantes. Cela dénote une compétition entre les



mouvements du liquide et de l'entraînement des particules par les forces induites par la centrifugation : nous pouvons nous attendre à ce que plus la centrifugation augmente, plus la vitesse du liquide va augmenter mais dans le même temps moins les fragments vont être emportés par le liquide et vont avoir tendance à rester au niveau du front colonnaire.

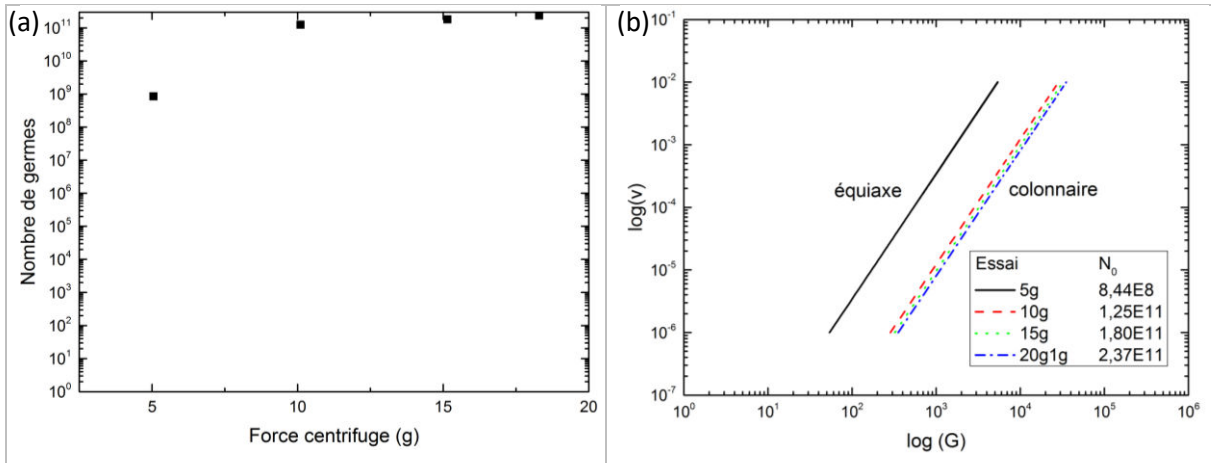


Figure 5-15. (a) Effet de la force centrifuge sur le nombre de germes. (b) Cartographie de TCE de Hunt pour les quatre essais.

## 5.7 Microségrégation

Nous nous sommes intéressés à connaître la différence de composition entre la zone colonnaire et équiaxe de façon plus statistique. Des analyses avec des grilles d'analyse EDX ont été effectuées sur l'échantillon 5,05 g. Pour rappel, dans la zone colonnaire, l'espacement entre points de mesure étaient 150  $\mu\text{m}$ , pour un total de 495 points sur une zone à grossissement 100x. Dans la zone équiaxe dont la structure est plus fine, cette distance était réduite à 100  $\mu\text{m}$ , pour atteindre un total similaire de 475 points dans une zone à un grossissement de 150x. La Figure 5-16 présente les zones étudiées. Il est intéressant à noter que la zone « colonnaire » est la partie de celle-ci qui apparaît fragmentée.

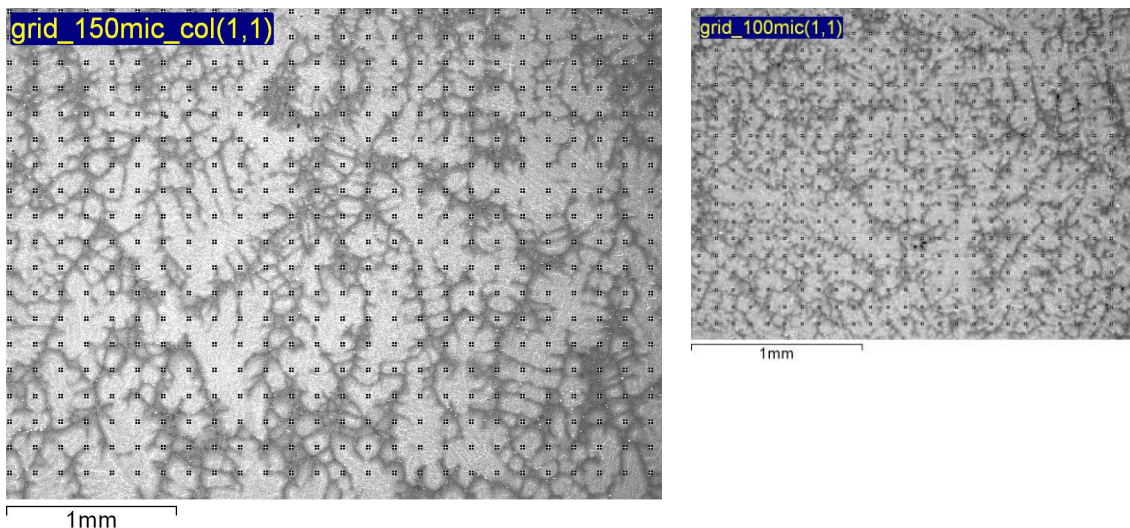


Figure 5-16. Zones d'étude avec le grillage de points superposé.

Les différences de composition entre ces deux zones sont mises en évidence dans le Tableau 5-5. La teneur en aluminium est plus importante dans la zone équiaxe, ce qui correspond avec une zone surfondue et qui a achevé sa solidification plus tard que la zone colonnaire.

Tableau 5-5. Différences de composition (%mol) entre la zone colonnaire et équiaxe de l'échantillon 5,05 g.

	Ti	Al	Cr	Nb	$\sigma$ Ti	$\sigma$ Al	$\sigma$ Cr	$\sigma$ Nb
Colonnaire	49,4	<b>46,7</b>	1,9	2,1	1,9	1,9	0,6	0,4
Équiaxe	48,6	<b>47,5</b>	1,8	2,1	1,3	1,3	0,3	0,0

Toutes les valeurs sont différentes de celles répertoriées en Tableau 5-1. Ces analyses ont été faites sur un MEB différent, et même si le standard d'alliage GE était le même, les valeurs exactes de la teneur en aluminium par exemple sont plus faibles que ceux observées dans l'autre MEB. En fait, l'autre MEB semble systématiquement surestimer la teneur en aluminium et en chrome, et le MEB utilisé pour les grilles d'analyse semble donner des valeurs plus proches de la valeur attendue.

## 5.8 Modélisation

Une modélisation thermique des essais a été réalisée dans le laboratoire Access avec le logiciel STAR-CCM+. Seuls les phénomènes thermiques ont été modélisés, et il est donc important de noter que les phénomènes suivants n'ont pas été pris en compte :

- Les mouvements du liquide
- La force centrifuge
- La présence de grains équiaxes

Ces différents phénomènes et leurs interactions entre eux et avec le champ de températures ne sont pas considérés ici ; en première approche les résultats des simulations seront utilisés pour l'étude de la solidification colonnaire des échantillons.

### 5.8.1 Résultats du modèle

La modélisation a été réalisée sur l'ensemble du four, et un exemple de résultat est présenté sur la Figure 5-17 qui montre la distribution de températures sur la section longitudinale du four à  $t = 5$  s à partir du début de refroidissement. Parmi ces données, seules celles se situant au niveau de l'échantillon ont été traitées et analysées dans ce chapitre.

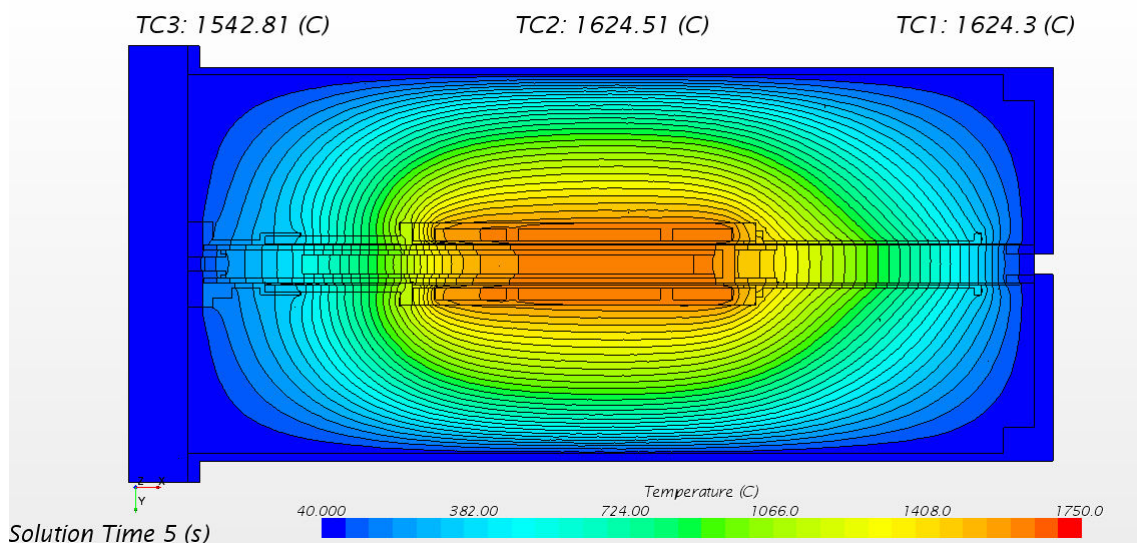


Figure 5-17. Image de distribution de la température issue de la modélisation.

En particulier, la simulation donne l'évolution de la fraction solide (qui dépend uniquement de la température dans le modèle) avec le temps, présentée sur la Figure 5-18 sur une vue longitudinale. Sur cette figure, une fraction de solide apparaît en rouge lorsqu'elle vaut 1 et en bleu foncé lorsqu'elle vaut 0 (100 % liquide). Les nuances de couleur intermédiaires correspondent à des fractions de solide comprises entre 0 et 1. Cette figure montre d'abord que pour des temps inférieurs à 450s, les isothermes sont totalement perpendiculaires à la direction de croissance, ce qui permet de considérer un gradient thermique 1D. Au-delà de 450 s on observe une courbure des isothermes, favorable à l'apparition d'une croissance radiale. La trempe ayant lieu à  $t = 487$  s, la perte du caractère « 1D » de la solidification ne devrait pas impacter la TCE de manière significative.

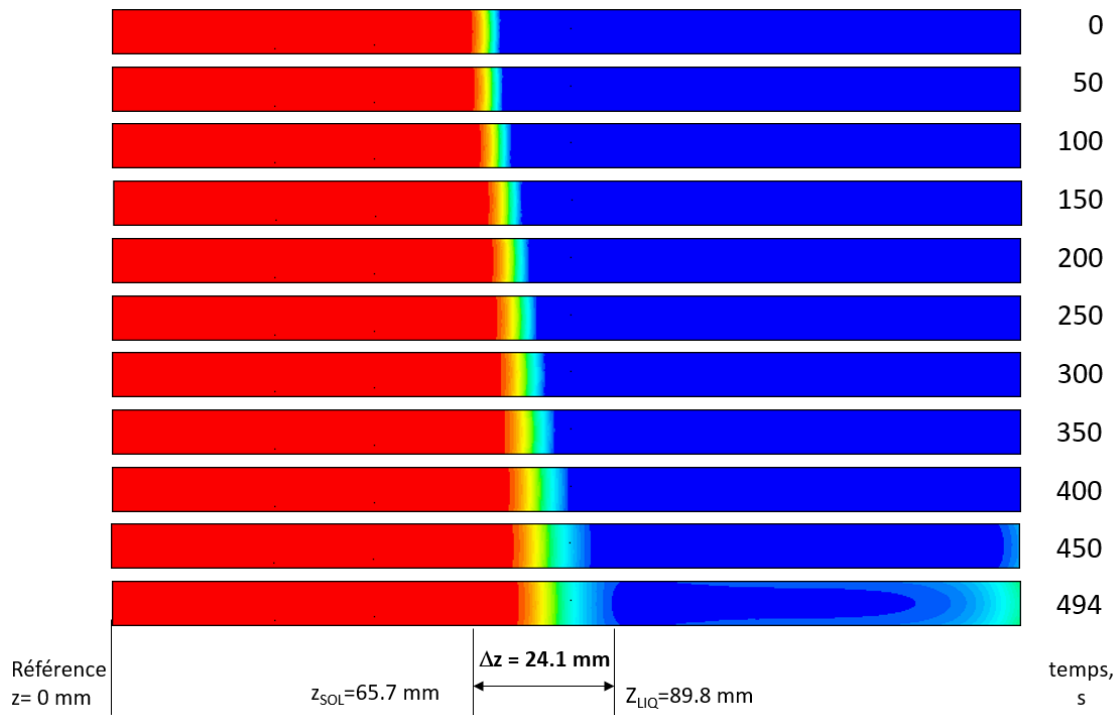


Figure 5-18. Évolution de la fraction solide simulée pour des temps sélectionnés.

Pour comparer les résultats des simulations avec les données des thermocouples et les données issues des paramètres microstructuraux, des profils de température du cœur de l'échantillon en fonction de la hauteur par rapport à la plaque de base ont été exportés à différents temps après le début de la séquence de refroidissement. Un exemple de profils obtenus pour des temps allant de 0 à 500 s est présenté sur la Figure 5-19.



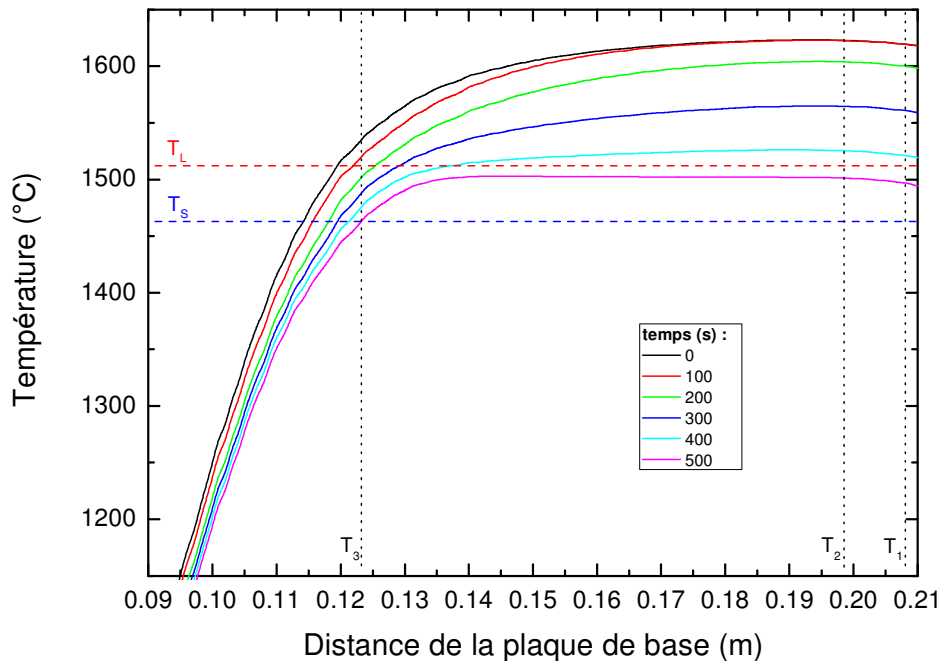


Figure 5-19. Profils de température obtenus par la simulation réalisée avec Star-CCM+.

### 5.8.2 Comparaison de la simulation aux données issues des essais

L'essai réalisé sans centrifugation (« *ground test* ») ne présente pas de TCE ; toute la solidification est colonnaire jusqu'à la trempe à  $t = 487$  s. Cet échantillon est donc intéressant à comparer à la simulation étant donné que la trempe a gelé la microstructure à cet instant ; nous pouvons avoir accès au couple position - température des pointes de dendrite (nous ferons l'hypothèse dans ce paragraphe que  $T_p \sim T_L$ ) et au couple position - température de la réaction péritectique et du début de la transformation péritectique.

Pour l'essai réalisé sans centrifugation les comparaisons à  $t = 0$  et  $t = 487$  s sont présentées sur la Figure 5-20. A  $t = 0$  s, l'accord entre la simulation et les points expérimentaux est très bon, à l'exception du thermocouple placé dans l'échantillon à  $x = 0,105$  m où le modèle prédit une température supérieure à celle mesurée. Cela peut s'expliquer par le fait que (i) le thermocouple modifie légèrement le transfert thermique dans l'échantillon (le thermocouple n'a pas été intégré dans les simulations), (ii) les transformations de phases à plus basse température et les changements de propriétés associées n'ont pas été pris en compte dans le modèle. Les résultats à  $t = 487$  s sont un peu moins en accord avec les mesures. À l'extrémité inférieure, le constat est le même que pour  $t = 0$  s et les causes sans doute identiques. À l'extrémité supérieure, une cause de divergence pourrait être le coefficient d'échange considéré cette extrémité de l'échantillon. Néanmoins, dans les zones d'intérêt c'est-à-dire celles où se déroule la solidification, les données expérimentales et numériques concordent de manière tout à fait satisfaisante, ce qui permet de valider la modélisation thermique réalisée.

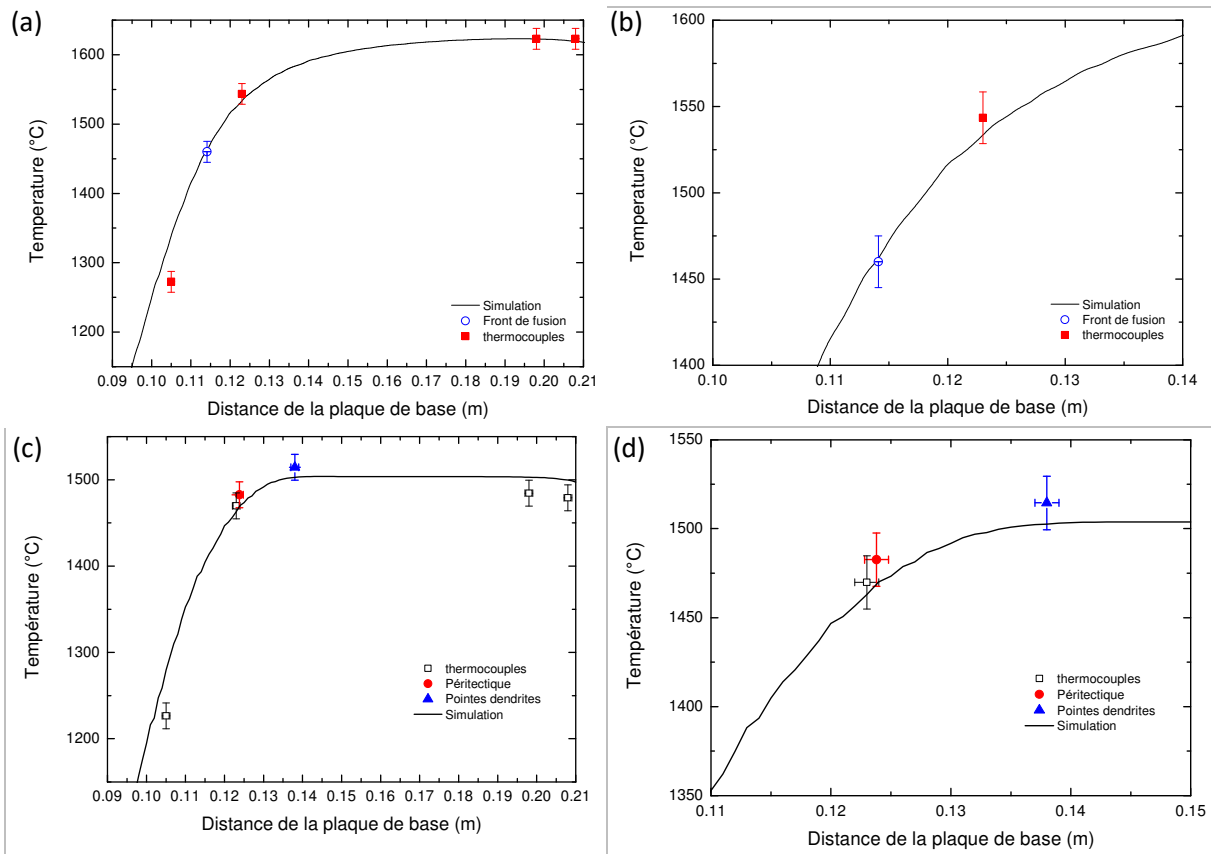


Figure 5-20. Comparaison des données issues de la simulation aux données issues des thermocouples et des analyses microstructurales pour l'échantillon solidifié sans centrifugation. (a) et (b)  $t = 0$  s ; (c) et (d)  $t = 487$  s ; (b) et (d) sont centrées autour des températures et de positions où se déroulent la solidification.

### 5.8.3 Influence de la centrifugation sur l'établissement de la microstructure et la TCE

Nous avons relevé la position du front de fusion des différents échantillons ; en supposant que les variations de composition sont minimales entre les échantillons, nous avons considéré que la température du front était égale à la température de solidus déterminée par DSC, c'est-à-dire  $1463^{\circ}\text{C}$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 5-21 pour tous les essais et comparés à la simulation à  $t = 0$  s.

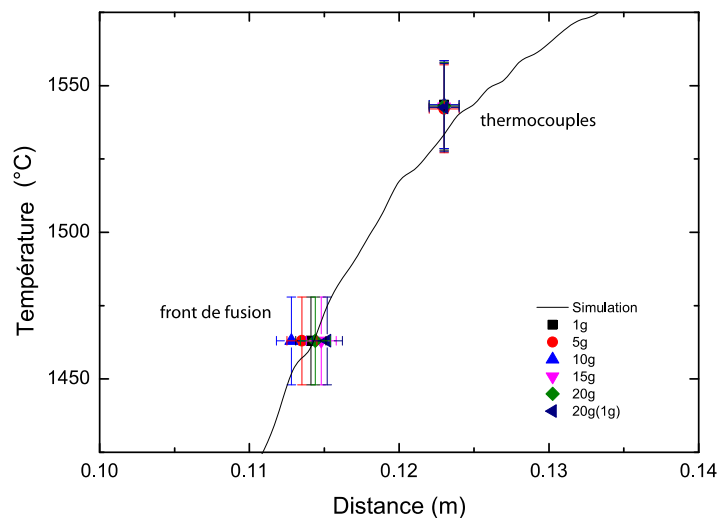


Figure 5-21. Comparaison des données issues de la simulation au début de la solidification ( $t = 0$  s) aux données issues des thermocouples et des positions du front de fusion ( $T_s = 1463^{\circ}\text{C}$ ).

Bien que de petites variations de position soient observables, tous ces points issus de l'analyse du front de fusion sont très proches et correspondent assez bien avec la courbe simulée. Il est possible que ces petites variations soient dues aux différents fours utilisés (un four différent par expérience), qui bien qu'identiques peuvent présenter de minimes différences. Néanmoins, il semble que la force centrifuge ne modifie pas la position initiale du front de fusion et donc n'impacte pas les phénomènes thermiques au début de l'expérience.

En faisant l'hypothèse comme dans le précédent paragraphe et en première approche que  $T_p \sim T_L$ , il est possible de remonter de la position des pointes de dendrite au temps au bout duquel s'est déroulé la TCE à l'aide de la simulation numérique. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-22(a) pour les différents niveaux de centrifugation étudiés. L'échantillon solidifié sans centrifugation ne présente pas de TCE mais le temps au moment de la trempe a été indiqué sur la figure. À l'exception de ce dernier, le temps où se déclenche la TCE est bien plus faible pour les échantillons centrifugés et a lieu dans un intervalle de temps compris entre 280 et 316 s ; l'intensité de la centrifugation ne semble pas avoir d'influence sur ce temps.

La modélisation a également permis de déterminer en fonction du temps l'évolution du gradient thermique dans le liquide à  $T_p \sim T_L$  et de calculer la vitesse des isothermes  $T_p \sim T_L$  et ce afin de placer le chemin de solidification entre  $t = 0$  et  $t = 487$  s sur une carte  $v = f(G)$  déterminée à partir du modèle de Hunt et du nombre de fragments déterminés à partir de la taille de grain. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-22(b) pour différents temps compris entre 0 et 400 s. En ce qui concerne l'échantillon solidifié sous 5,05 g, le modèle prédit un début de TCE à quasiment 400 s, ce qui est assez éloigné du résultat présenté sur la Figure 5-22(a) puisque les temps prédits sont compris entre 290 et 325 s. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe suivant.

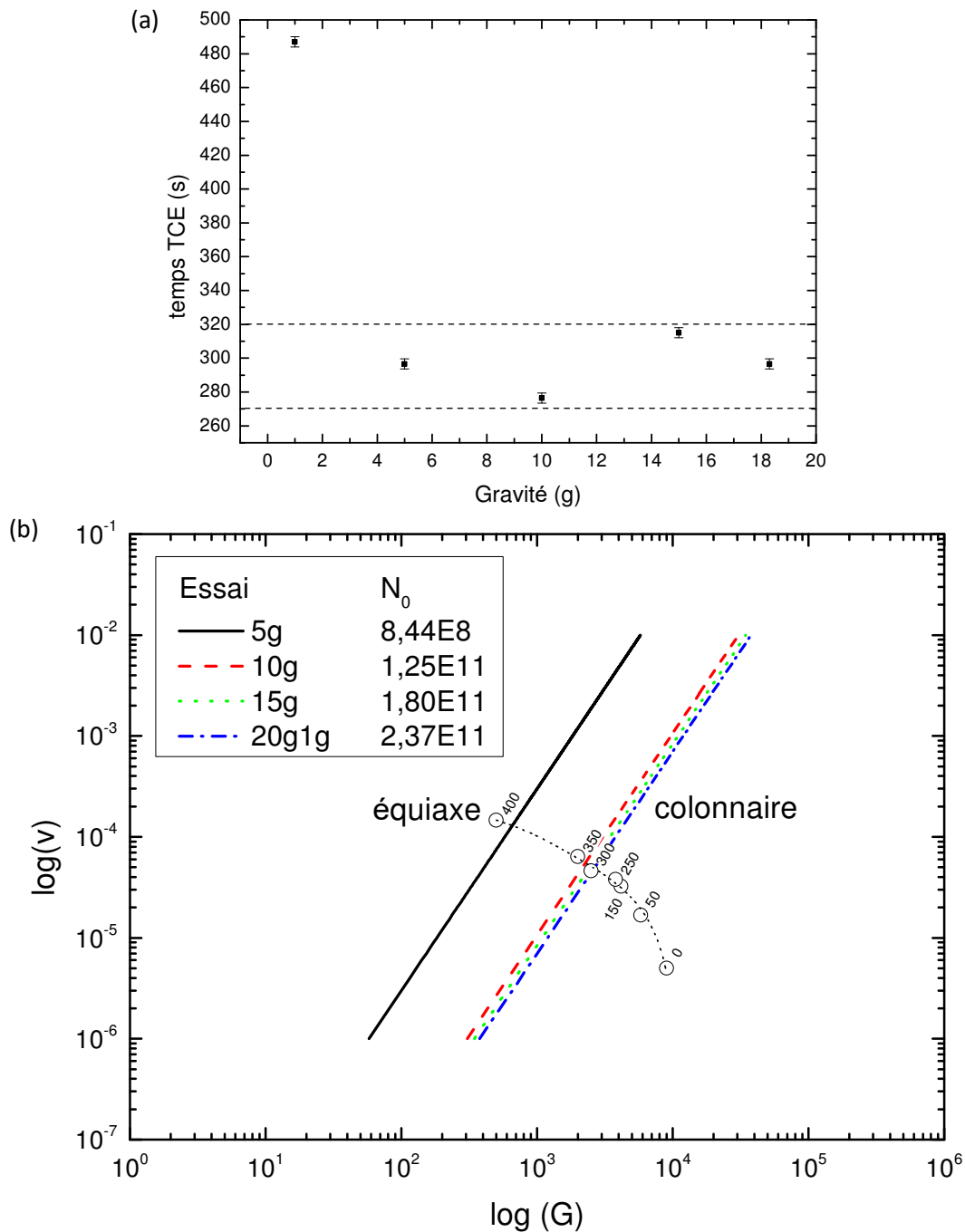


Figure 5-22. (a) Temps pour le déclenchement de la TCE en fonction de la force centrifuge et (b) cartographie de TCE issu du modèle de Hunt pour différentes forces centrifuge et chemins de solidification déterminé par le modèle (○). Le temps correspondant est indiqué sur la figure.

## 5.9 Synthèse

Des expériences de solidification dirigée avec ou sans centrifugation ont été menées dans le four TEM053-5M permettant un contrôle des paramètres expérimentaux et permettant d'isoler l'effet de la vitesse de centrifugation sur les structures de solidification de l'alliage GE Ti-48Al-2Cr-2Nb.

La microstructure des différents échantillons a été finement caractérisée et les résultats obtenus de ces analyses ont été comparés aux résultats issus de la simulation thermique du procédé. Les principaux résultats issus de ces travaux sont présentés dans le Tableau 5-6, où la longueur de la

zone équiaxe représente la longueur de l'échantillon au-delà du front colonnaire où des grains équiaxes non-issus de la trempe ont été observés,  $N_0$  est le nombre de germes déduits de l'analyse de la taille de grain, et Temps TCE est le temps au bout duquel s'est déroulé la TCE. La couleur bleue dénote le minimum déterminé pour chaque paramètre et la couleur rouge le maximum. Il apparaît de ce tableau qu'aucune tendance claire ne puisse être dégagée. Néanmoins plus la force centrifuge est forte, plus les grains sont nombreux et s'étendent sur une zone importante, même si la TCE démarre sensiblement en même temps pour tous les essais.

**Tableau 5-6. Synthèse des principaux résultats obtenus à partir des analyses microstructurales et des simulations.**

G	1	5,05	10,1	15,15	18,3 (1g)
L <sub>équiaxe</sub> (mm)	/	5	7	22	17
$N_0$	/	$8,44 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^{11}$	$1,88 \cdot 10^{11}$	$2,37 \cdot 10^{11}$
Temps TCE (s)	/	298	279	316	298

Le mécanisme de TCE ayant lieu ici est différent de celui présenté dans le chapitre Coulées en creuset froid. En effet, l'allongement de la zone pâteuse tel qu'observable sur la Figure 5-18 conduit la réaction péritectique loin des pointes de dendrites. Le mécanisme de fragmentation est donc un mécanisme classique de refusion des bras dendritiques secondaires. Ce mécanisme implique une décélération du front colonnaire [84,89] et la nécessité de mouvements de convection [96,174]. La décélération du front colonnaire est assurée dans l'expérience (voir la Figure 5-22(b)) par le cycle thermique imposée. L'augmentation de centrifugation provoque l'apparition de mouvement de convection important dans le liquide [175] s'ajoutant à la composante thermosolutale habituellement faible dans des échantillons de ce diamètre. Dans la configuration expérimentale, la centrifugation va aussi transporter les germes vers la zone colonnaire. Ces deux derniers effets vont donc localement être en compétition : (i) la centrifugation va avoir tendance à emporter les germes et fragments vers les zones froides (bas du four), (ii) les boucles de convection du liquide vont transporter du liquide vers les zones plus chaudes (haut du four). Une représentation schématique de cette compétition et ses conséquences sur la vitesse de déplacement des germes et fragments suivant l'axe x défini précédemment est présenté sur la Figure 5-23. Les résultats obtenus dans cette étude pourraient être dus au fait qu'à faible vitesse de centrifugation, la vitesse de convection domine le transport de germes et peut emporter les éventuels germes loin de la zone surfondue et empêcher ainsi l'apparition d'une TCE. Aux fortes valeurs de g, c'est la gravité qui gouverne le transport de germes et ces derniers sont amenés en avant du front colonnaire où le liquide est surfondu et où ils peuvent croître. Les résultats contradictoires obtenus pour la centrifugation à 5,05 g peuvent correspondre à une valeur pour lesquels ces deux phénomènes s'annihilent, ce qui expliquerait aussi la structure et les morphologies de grains très complexes observés en avant du front colonnaire sur cet échantillon.

Il semble donc primordial d'améliorer les simulations réalisées, avec un modèle de solidification plus réaliste. La prise en compte précise des surfusions de pointe, des forces associées à la centrifugation, des mouvements du liquide et des grains qui lui sont associés et de manière couplée permettra sans doute d'obtenir une vision plus précise de ces interactions et d'améliorer la compréhension des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.

Le chapitre précédent a montré l'influence de la teneur en aluminium sur la TCE, dans une expérience où la convection forcée a été maintenue constante. Dans ce chapitre, nous avons montré l'influence de la centrifugation à composition constante, et mis en évidence la compétition entre convection et sédimentation sur l'établissement des structures. Le chapitre suivant abordera

l'influence de la concentration et des forces centrifuges sur l'établissement des microstructures via un procédé de coulée semi-industriel.

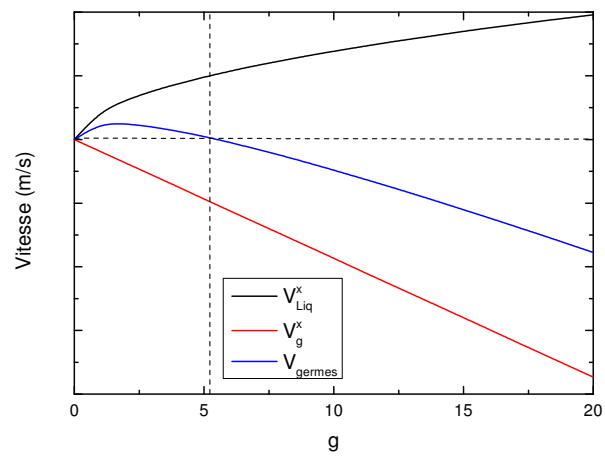


Figure 5-23. Représentation schématique de la compétition entre liquide et centrifugation fonction de la force centrifuge.  $V_{Liq}^x$  correspond à la vitesse axiale du liquide,  $V_g^x$  à la vitesse de sédimentation induite par la centrifugation et  $V_{germes}$  la vitesse axiale des germes est la somme de ces deux composantes.



# Chapitre 6 : Coulées centrifuge semi-industrielles

## 6.1 Objectifs

Dans le Chapitre 4 : Coulées en creuset froid, nous avons fait varier la composition chimique en configuration « identique » dictée par la thermique au premier ordre. Dans le Chapitre 5 : Solidification dirigée, nous avons eu l'occasion de tester l'influence de la force centrifuge sur une composition constante. Nous avons souhaité regarder dans ce chapitre, pour deux compositions différentes, l'influence de la force centrifuge et de la convection, en coulée semi-industrielle sur l'établissement des structures. Ces essais visent à comprendre l'effet de la centrifugation à une échelle semi-industrielle (10 kg) pour des barreaux coulés sous centrifugation à plat, soit en conditions similaires à celles d'un procédé réalisable à plus grande échelle. La force centrifuge a été variée à travers la longueur du barreau coulé. Dans ce chapitre nous décrivons les essais réalisés, les études métallographiques et simulation numérique pour tenter de proposer un mécanisme de formation des structures observées.

## 6.2 Essais réalisés et données expérimentales

Deux coulées de deux barreaux (de longueur 40 et 60 cm) ont été réalisées. 10,3 kg ont été utilisés pour la première coulée et 9,5 kg pour la deuxième. Les paramètres opératoires sont reportés dans le Tableau 6-1. La surchauffe ne peut pas être contrôlée précisément lors de ces essais mais est proche : l'écart entre les deux essais est de 20°C.

Tableau 6-1. Paramètres opératoires mesurés lors des essais.

Coulée	T <sub>coulée</sub> (°C)	P <sub>coulée</sub> (mbar)	Fréquence (kHz)	Gaz	Vitesse (tours/min)	Temps de centrifugation (s)
1	1640	7,5E <sup>-2</sup>	6100	Argon	250	300
2	1660	6,9E <sup>-2</sup>	6100	Argon	250	300

La Figure 6-1 représente la section longitudinale dans le plan perpendiculaire à la gravité des quatre barreaux ainsi coulés. Dans les deux cas, les barreaux courts présentent une porosité plus importante en partie centrale (zone entourée dans la Figure 6-1). La matière TiAl a été pesée avant les essais et après les essais. La matière perdue à divers endroits du système (le skull, le creuset, le distributeur) a également été pesée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-2.

Tableau 6-2. Masses de matière TiAl avant et après la coulée pour les deux essais.

Coulée	Masse initiale (kg)	Masse finale, skull (kg)	Masse finale, creuset (kg)	Masse finale, distributeur (kg)	Masse totale coulée (kg)	Masse totale, pertes (kg)
1	10,3	0,56	1,5	1,1	7,14	3,16
2	9,5	0,61	0,95	1,6	6,34	3,16

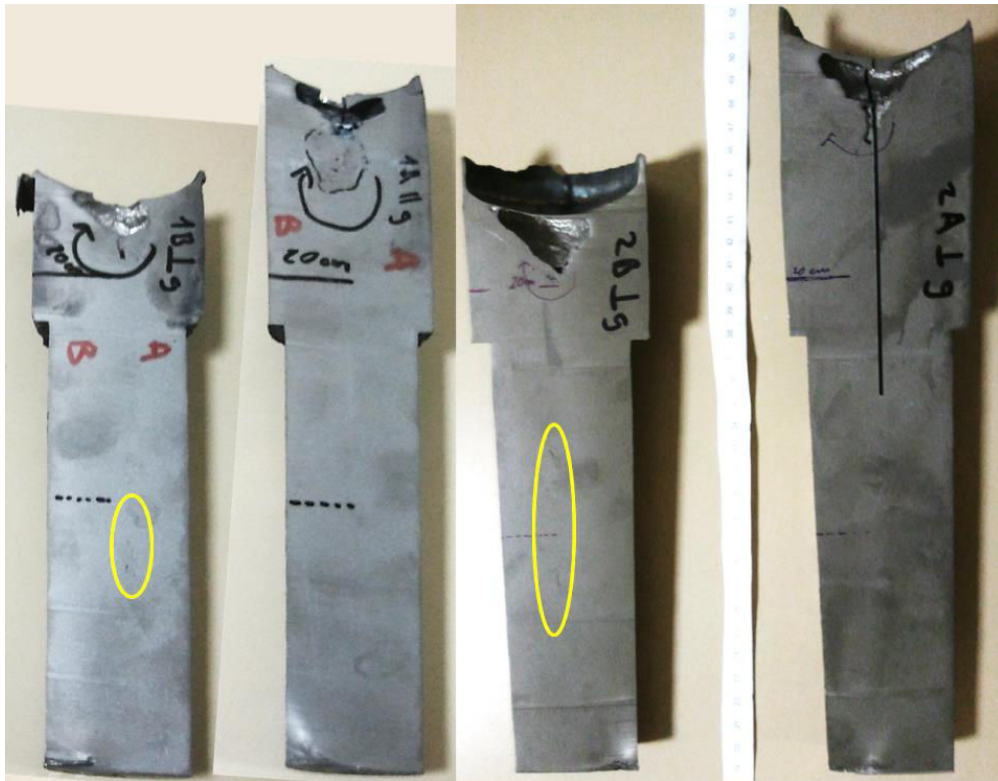


Figure 6-1. Photos des barreaux avant la préparation, avec les porosités plus apparentes des barreaux courts entourées en jaune.

### 6.3 Thermique

La Figure 6-2 rappelle le positionnement des thermocouples dans les deux moules pour chaque essai, ainsi que la fréquence d'échantillonnage et la masse totale coulée. Les thermocouples placés en pied de barreau sont en contact du métal liquide, alors que les thermocouples placés sur le côté sont insérés dans le moule à une distance d'1 mm de la surface interne du moule. Les deux essais ont la désignation BA pour bas-aluminium, car les résultats de composition chimique sur les barreaux issus de ces coulées présentent (dans le Tableau 3-5 du Chapitre 3 : Matériaux et techniques) pour tous les barreaux une teneur en aluminium d'environ 46,9 %mol.

Compte tenu des conditions sévères (haute température et centrifugation) de nombreuses ruptures de thermocouples ont eu lieu pendant les essais. Cependant, l'ensemble des mesures montre une reproductibilité et des informations intéressantes que nous allons détailler.

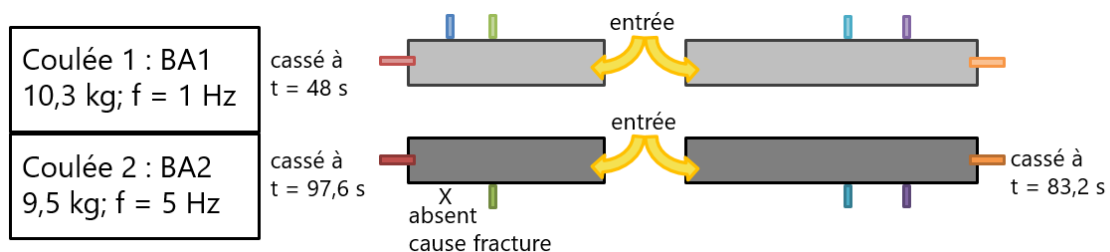


Figure 6-2. Configuration des thermocouples et paramètres d'essai : Coulée 1 (BA1) et Coulée 2 (BA2).

### 6.3.1 Thermocouples au contact du liquide

Les profils de température en pied de moule en début d'essai sont présentés sur la Figure 6-3. On constate que le premier liquide arrive au fond du moule pratiquement simultanément (à 200 ms près au moins, compte tenu de la fréquence d'échantillonnage) pour le barreau long et le barreau court d'un essai malgré la différence de longueur, témoignant de la vitesse importante à laquelle arrive le liquide.

Les 4 thermocouples enregistrent une montée en température très rapide (en 400 ms). Les températures maximales atteintes sont de 1541 et 1524°C pour les deux thermocouples de pied de la coulée BA2, soit environ 100°C inférieur à la température de coulée. Pour la coulée BA1, la fréquence d'échantillonnage plus faible ne permet pas de capter avec autant de détails les premiers instants, (échantillonnage à 1 Hz au lieu de 5 Hz) et les températures maximales mesurées sont seulement de 1366 et 1125°C.

On observe alors trois phases de refroidissement :

- i) pendant environ trois secondes une phase de refroidissement très rapide (de l'ordre de 100°C/s) jusqu'à la température de « 1280°C » +/- 10°C,
- ii) une phase de refroidissement plus lente d'environ 50 secondes durant laquelle la température peut même remonter (cas du barreau long – essai 2)
- iii) Enfin une phase de refroidissement plus rapide, jusqu'à 100 s.

À l'issue de ces trois phases, 3 des 4 thermocouples ont cassés. La Figure 6-4 présente l'évolution de la thermique jusqu'en fin d'essai. Le quatrième « BA1 – long » qui indiquait des valeurs inférieures aux trois autres continue de fonctionner et indique une vitesse de refroidissement plus importante (10°C/s) se stabilisant à 300°C. Ce thermocouple n'était sans doute pas au contact direct du liquide mais juste « effleurant ». On observe à 340 s une remontée de la température pour ce thermocouple correspondant à l'arrêt de la centrifugation.

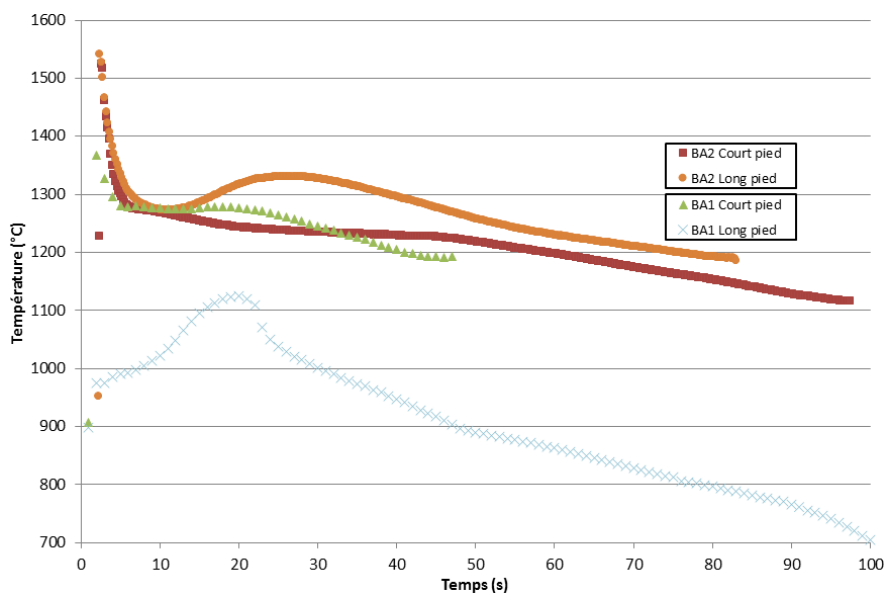


Figure 6-3. Évolution thermique au pied de barreau en début d'essai.

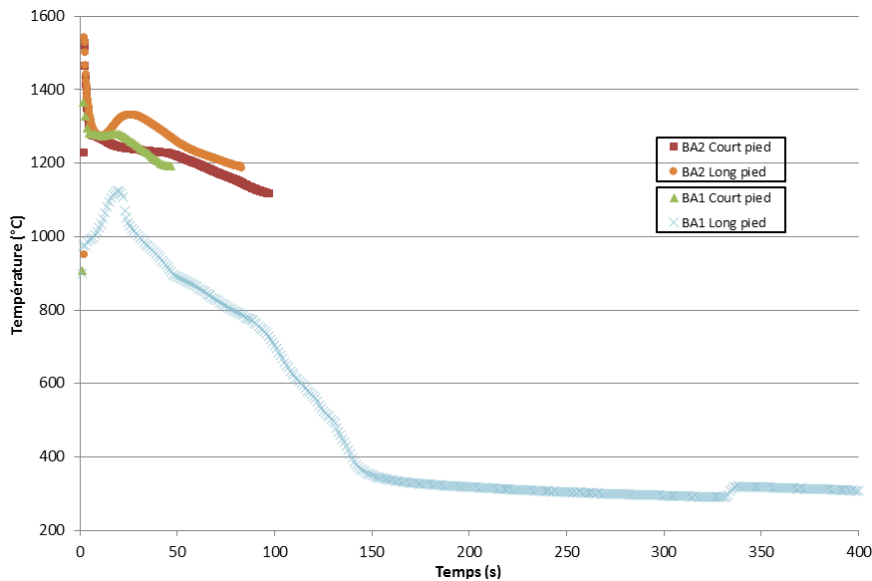


Figure 6-4. Évolution thermique en pied de barreau sur la durée de la coulée.

### 6.3.2 Thermocouples situés dans le moule

Concernant les thermocouples situés dans le moule (Figure 6-5), après trois secondes de latence, la température augmente en suivant un régime proportionnel à la racine carrée du temps. On observe que les thermocouples placés le plus à l'extérieur s'échauffent moins vite que ceux placés au centre du barreau, en raison à la fois d'un refroidissement plus important par convection au cours de la centrifugation, ainsi que par leur position. On observe aussi que aussi bien pour le thermocouple au centre qu'à l'extérieur, les moules des barreaux courts s'échauffent moins que ceux des barreaux longs. On peut également mesurer « indirectement » l'influence de la rotation du moule sur le refroidissement à la brusque remontée de température observée à l'arrêt de la rotation du moule à  $t = 330$  s.

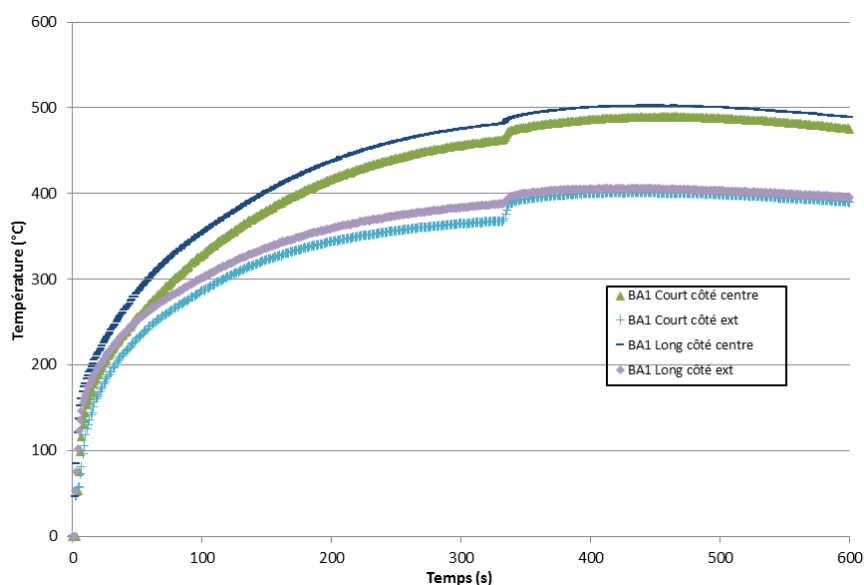


Figure 6-5. Évolution de la thermique pour les thermocouples sur le côté du moule lors de l'essai 1.

Nous avons également reporté sur la Figure 6-6 en double échelle les évolutions de température des trois thermocouples d'un même barreau (BA2, barreau long) pour les premiers instants ( $t < 60$  s). On remarque que l'on peut associer, avec un décalage de trois secondes, le refroidissement très rapide du métal liquide et l'augmentation rapide de la température du moule. Le deuxième régime de refroidissement de l'alliage coïncide avec la saturation du moule. Concernant le troisième régime de refroidissement, celui-ci n'est pas immédiatement relié à une évolution du refroidissement du moule.

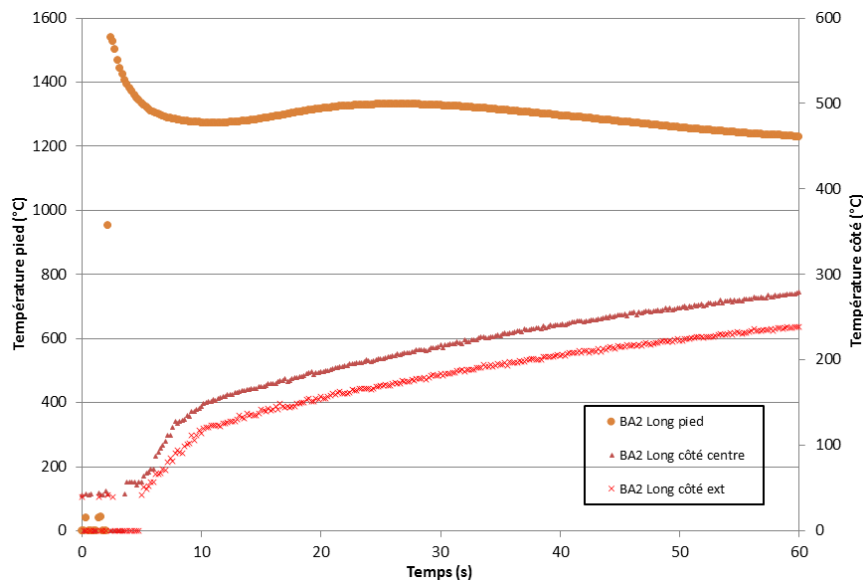


Figure 6-6. Évolution de la thermique en début d'essai sur tout le moule long de l'essai BA2.

En parallèle de ces mesures thermiques et de leurs interprétations des prémisses de modélisation numérique de remplissage du moule ont été effectuées par Safran pour aider à caractériser et interpréter la formation des structures de solidification de ces alliages. Dans la suite du chapitre nous présenterons ainsi l'analyse des structures, puis les premiers résultats de la modélisation pour proposer ensuite un mécanisme de formation des structures.

## 6.4 Macrostructures

La Figure 6-7 présente des scans des macrostructures des lingots issus des essais chez Access, après attaque de type Kroll. Toutes comprennent des structures en « ailes de mouette » assez similaires. Les barreaux courts semblent contenir plus de porosités (voir la Figure 6-1), mais cet effet n'est pas apparent sur les photos après l'attaque chimique.

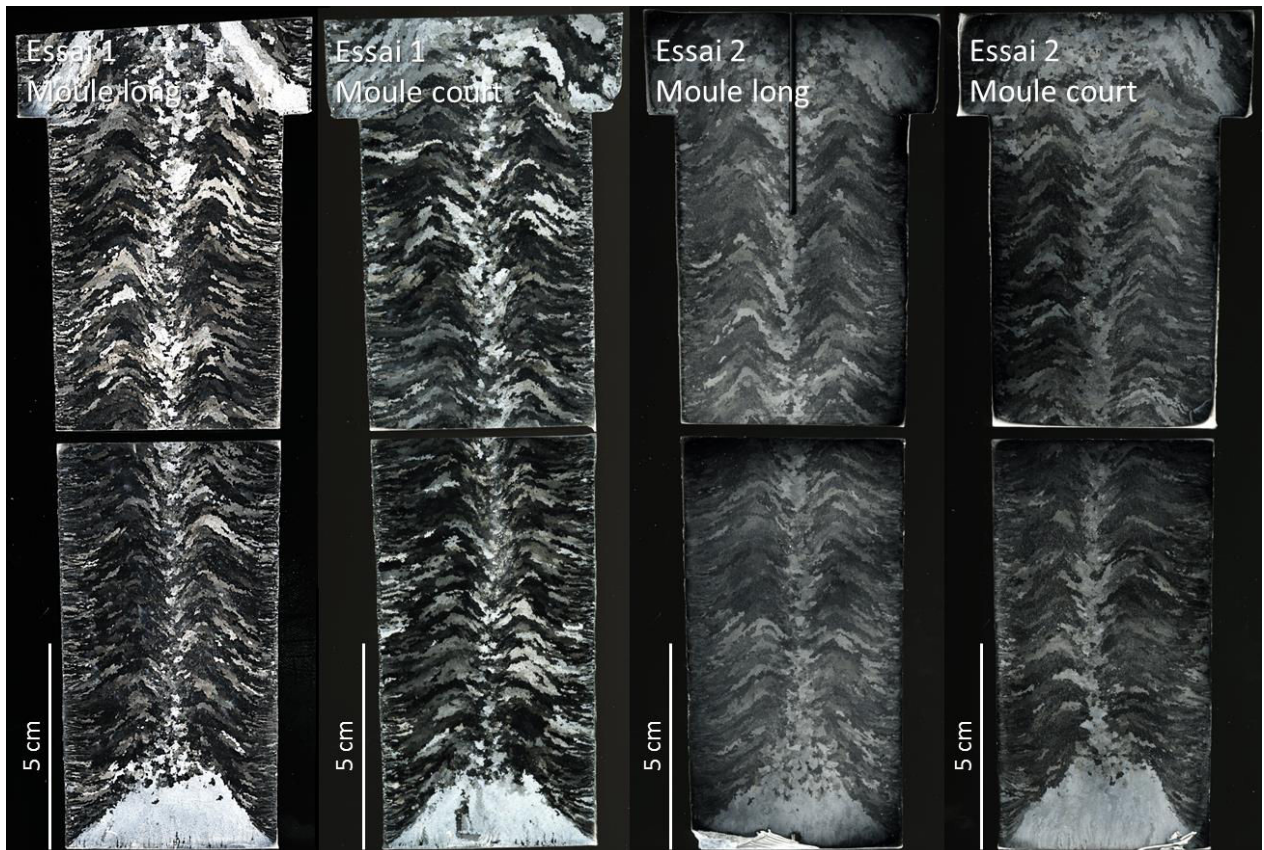


Figure 6-7. Lingots semi-industrielles scannés après préparation métallographique et attaque.

Au vu des similarités entre les deux essais et la teneur en aluminium presque identique pour tous ces lingots, nous avons obtenu de Safran un lingot brut centrifuge à plat et plus riche en aluminium afin de pouvoir étudier les structures caractéristiques fines et droites par rapport aux ailes de mouette. La Figure 6-8 présente la macrostructure de ce lingot. Les grains colonnaires sont effectivement fins et droits, mais vers le haut du lingot, ils courbent un peu près de la zone équiaxe beaucoup plus réduite en taille que chez les autres lingots.

Nous avons effectué une étude macrostructurale de lingots coulés par centrifugation chez Safran dont nous présentons ici la cartographie des macrostructures schématisées sur la Figure 6-9. La structure typique d'un barreau contenant moins d'aluminium comporte une zone de grains fins de peau, puis une structure d'ailes de mouette composée de grains colonnaires qui croissent vers la tête puis le pied du barreau, formant un « V » inversé, suivi d'une zone équiaxe en cœur de lingot. En pied de lingot, une structure triangulaire (conique en 3D) de grains colonnaires croît sur une distance plus courte, appelée par la suite « cône de fond ». Pour un barreau plus riche en aluminium, la structure d'ailes de mouette est remplacée par des grains colonnaires plus fins, et la zone équiaxe est plus étroite. Selon la teneur en aluminium on peut retracer l'évolution suivante des microstructures : Figure 6-10.



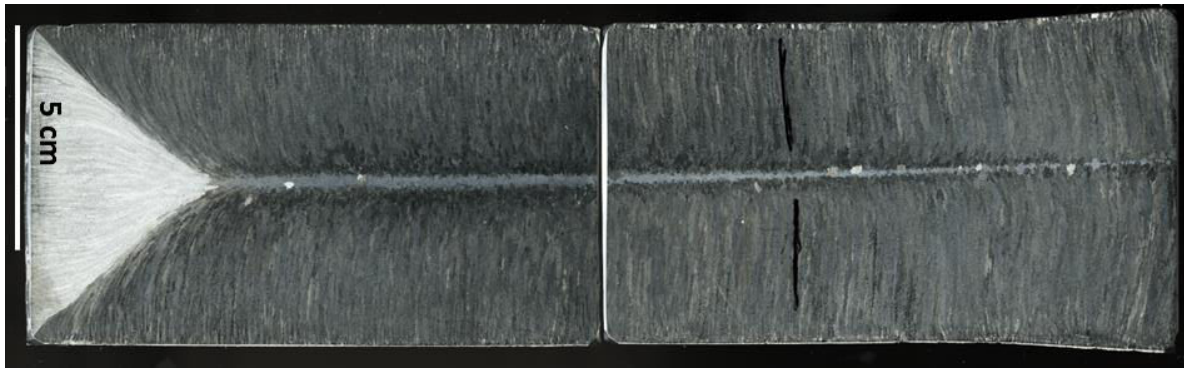


Figure 6-8. Lingot fourni par Safran ayant une teneur en aluminium plus importante.

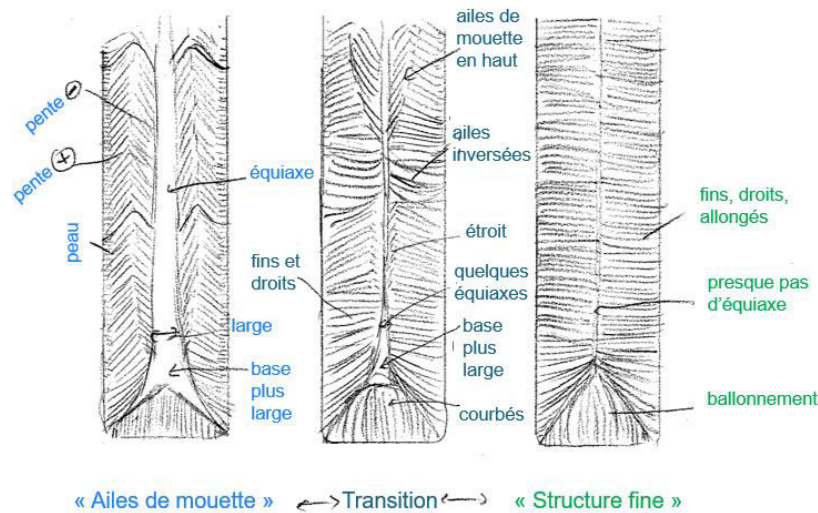


Figure 6-9. Types de structures observés dans la matière GE coulée sous centrifugation.

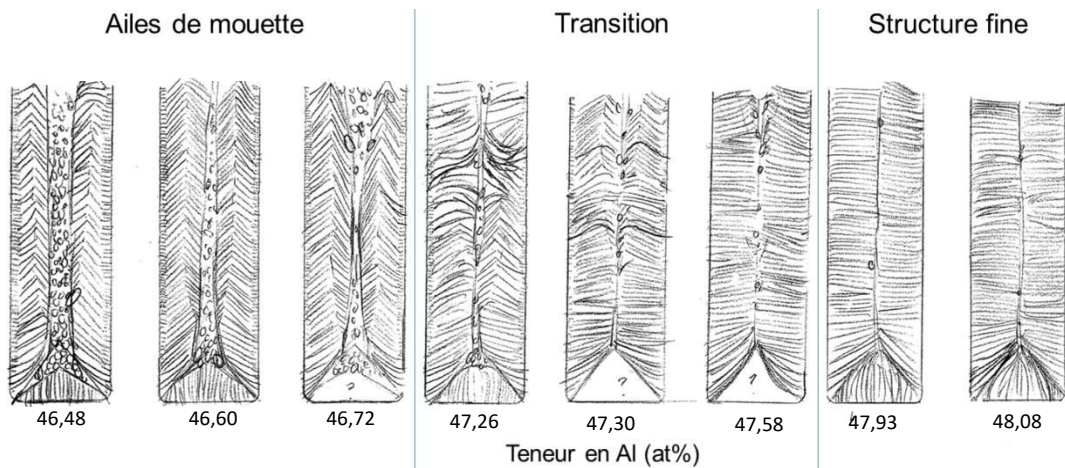


Figure 6-10. Schéma des types de structures observées sur les lingots Safran en fonction de la teneur en aluminium.

Selon la cartographie de la Figure 6-10, le type de structure du lingot fourni par Safran est caractéristique des alliages dont la teneur en aluminium n'est pas maximale dans la gamme acceptable : près de 48 %mol. Nous ne disposons pas d'autres informations sur son élaboration ou sur sa composition.

Ce barreau est plus droit et plus large que ceux coulés chez Access (diamètre au fond de 70 mm contre 51 mm), mais normalement cette différence n'est pas de premier ordre pour le développement des structures. Des essais chez Safran avec des variations de géométrie ont été

conduits, et les résultats peuvent être comparés par le biais du module de Chvorinov. Même si une forme évasée de lingot telle que celle utilisée chez Access aide à éliminer les porosités, le barreau de Safran ne contient pas de porosités ou de retassures.

Les barreaux coulés chez Access sont dans la limite supérieure de teneur en aluminium des structures en ailes de mouette. Le barreau fourni par Safran est dans la limite supérieure de structures de transition, plus proche de la structure fine. Nos observations sont en accord avec celles chez Safran. Il est à noter que la teneur en oxygène est un peu mieux maîtrisée lors des procédés chez Safran [78], mais que ceci ne change pas la validité de nos résultats.

Les “quarts de barreau” ont également été scannés pour évaluer l’importance de la gravité terrestre lors des essais chez Access. La Figure 6-11(a–d) montre le plan parallèle à la gravité terrestre, et la Figure 6-11(e–h) montre le plan perpendiculaire à la gravité terrestre, l’autre côté du tronçonnage des vues de la Figure 6-7, dans lequel une partie au fond qui a été découpé pour réaliser les vérifications de composition chimique. Les structures se révèlent très similaires dans ces deux plans perpendiculaires. Les structures finales ne semblent pas beaucoup dévier de l’axisymétrie lors de ces essais : la gravité terrestre ne présente donc que peu d’influence sur l’établissement de structures. D’un point de vue pratique, l’axisymétrie permettra de modéliser uniquement en 2D l’établissement des structures.



Figure 6-11. Quarts de barreau polis et attaqués, coupe  $\parallel g_0$  : (a) BA1, barreau long ; (b) BA1, barreau court ; (c) BA2, barreau long ; (d) BA2 barreau court.

Coupe  $\perp g_0$  : (e) BA 1, barreau long ; (f) BA1, barreau court ; (g) BA2, barreau long ; (h) BA2, barreau court.

## 6.5 Microstructures brutes de coulée

Sous microscope optique, la structure en pied de lingot (le cône de fond) est plus contrastée que sur les scans, et une meilleure résolution peut être obtenue. Des images composites ont pu être



généralisées pour mieux visionner la structure en pied de lingot. Pour les lingots coulés chez Access, elles sont présentées sur la Figure 6-12.

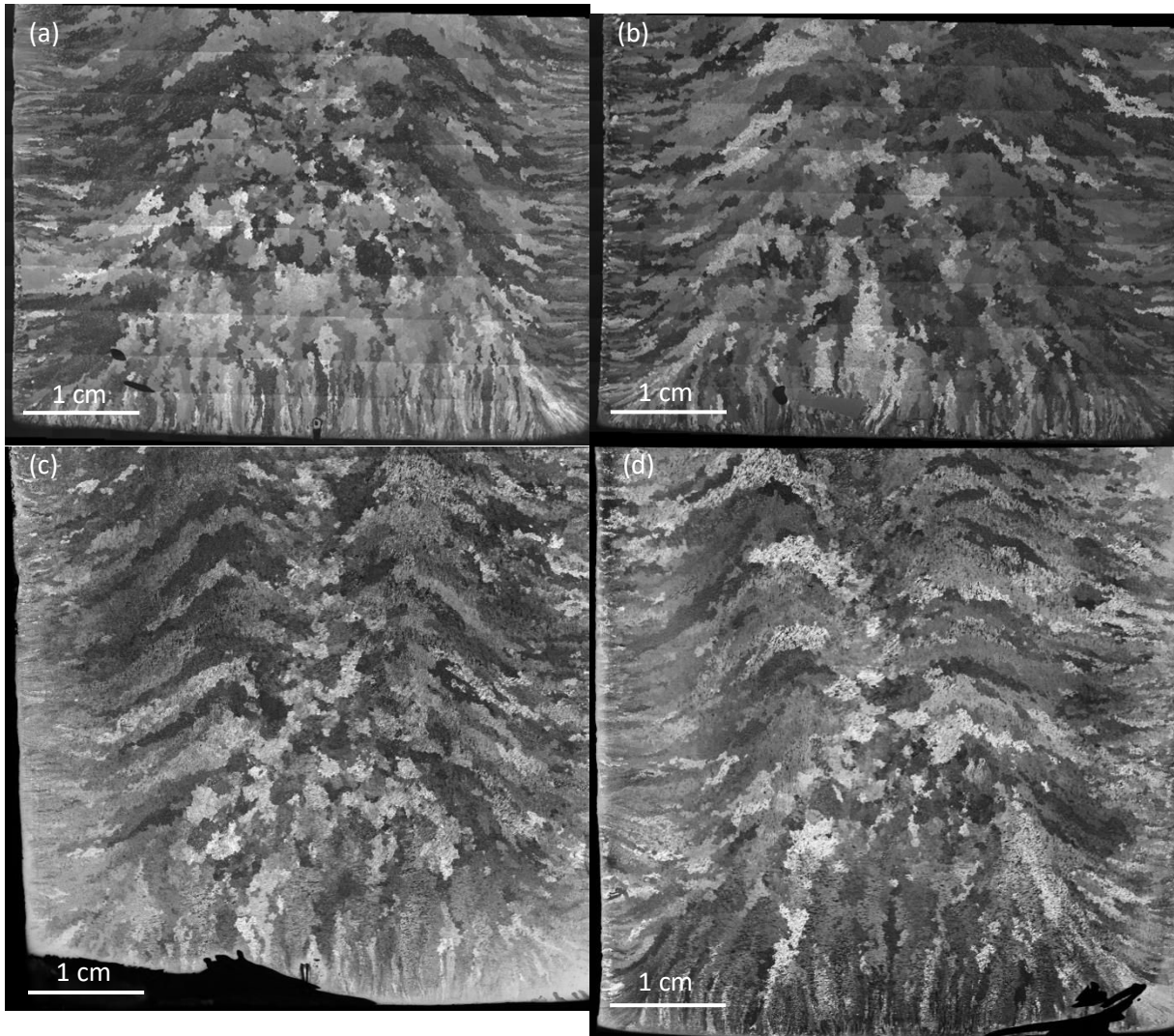


Figure 6-12. Images mosaïques sous microscope optique (lumière polarisée) des lingots GE coulés chez Access (a) BA1, barreau long, (b) BA1, barreau court, (c) BA2, barreau long, (d) BA2, barreau court.

Ces microstructures ne présentent pas de différences très marquées entre barreaux. Le barreau fourni par Safran (Figure 6-13) a un aspect structural plus fin et plus droit et une zone équiaxe de taille réduite.



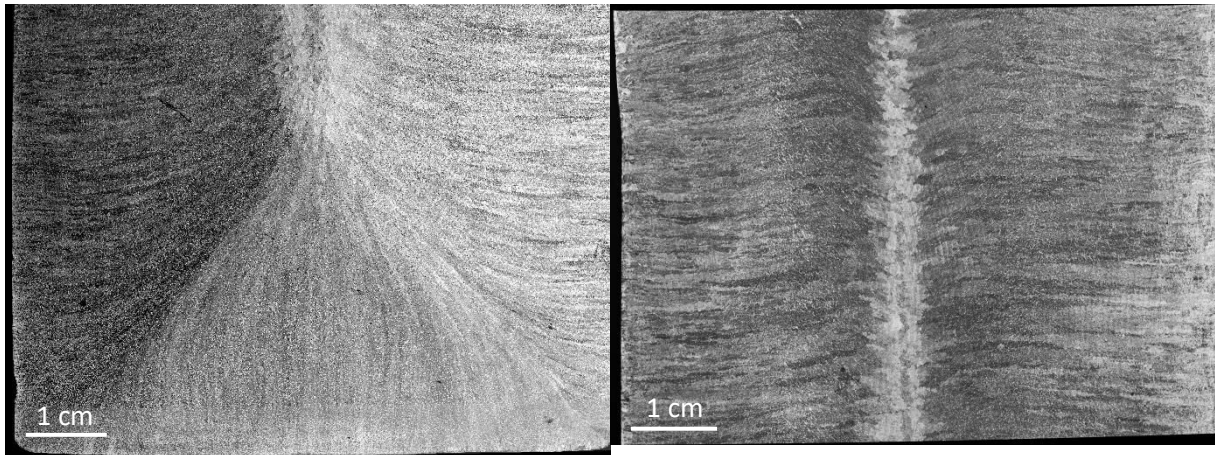


Figure 6-13. Microstructures (microscopie optique, lumière polarisée) du barreau HA fourni par Safran: fond et haut.

Des panoramas linéaires pour relever le détail de l'évolution microstructurale de la peau vers le cœur du lingot ont été pris pour l'ensemble des échantillons à des hauteurs différentes (distance du pied du barreau, intervalles de 20 mm) à l'aide d'un microscope optique.

Les barreaux courts et longs de la Coulée 1 (Figure 6-14, Figure 6-15) présentent une microstructure très semblable avec un contraste marqué des grains composant les ailes de mouette. Des liserés clairs semblent démarquer la structure de grains équiaxes primaires. Des grains colonnaires sont présents en pied de barreau, et des porosités apparaissent au niveau de la zone équiaxe, notamment à 60 mm du pied en Figure 6-14 et 80 mm du pied en Figure 6-15.

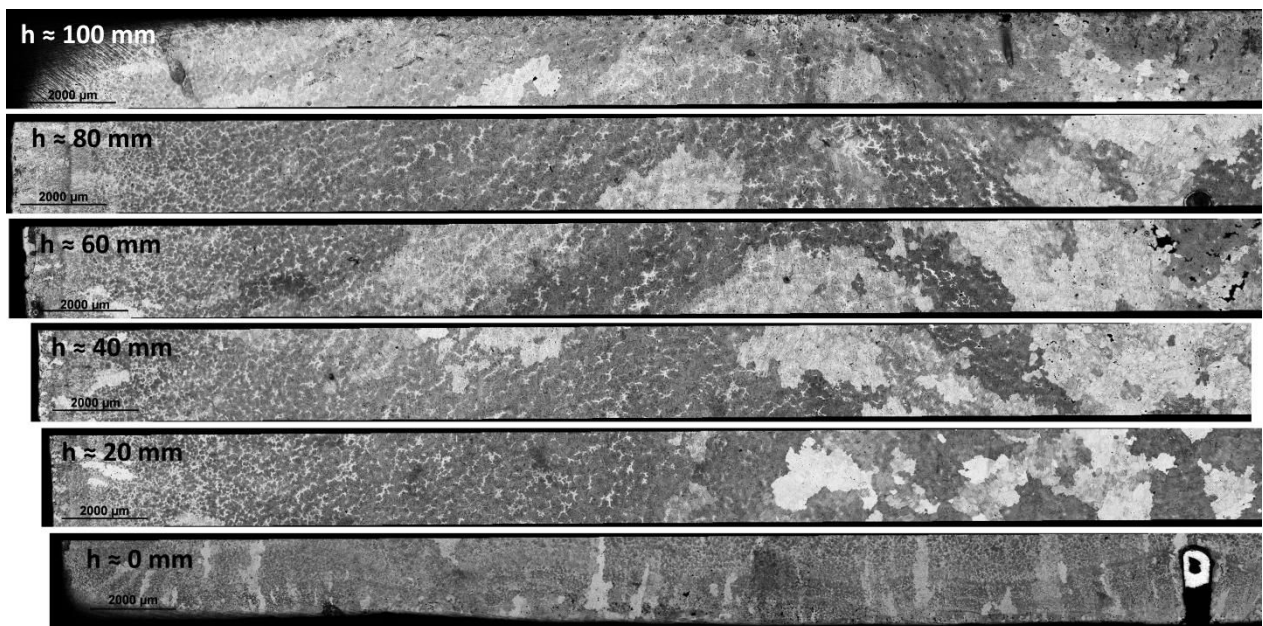


Figure 6-14. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA1, barreau long.



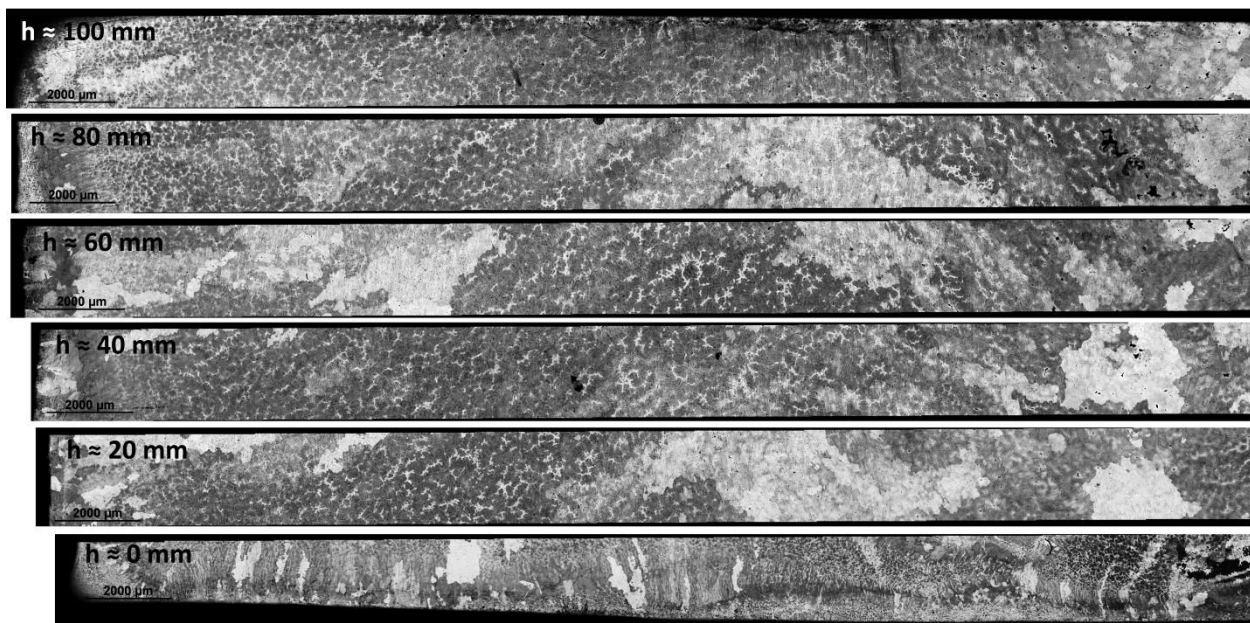


Figure 6-15. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA1, barreau court.

Les barreaux de la Coulée 2 (Figure 6-16, Figure 6-17) se ressemblent également, mais sont légèrement surattaqués. La partie supérieure ( $h \approx 100$  mm du pied) de ces morceaux de lingot n'a pas bien réagi à l'attaque. Sans lumière polarisée, le contraste des grains en ailes de mouette est moins marqué. À la place des liserés blancs, on aperçoit des liserés foncés, et les porosités sont toujours foncées et se trouvent dans la zone équiaxe presque au même niveau (entre 60 et 80 mm). La structure lamellaire est plus apparente sur ces lingots. Sur le barreau long, de la matière arrachée en pied de lingot (Figure 6-16, 0 mm) masque les grains colonnaires fins de peau.

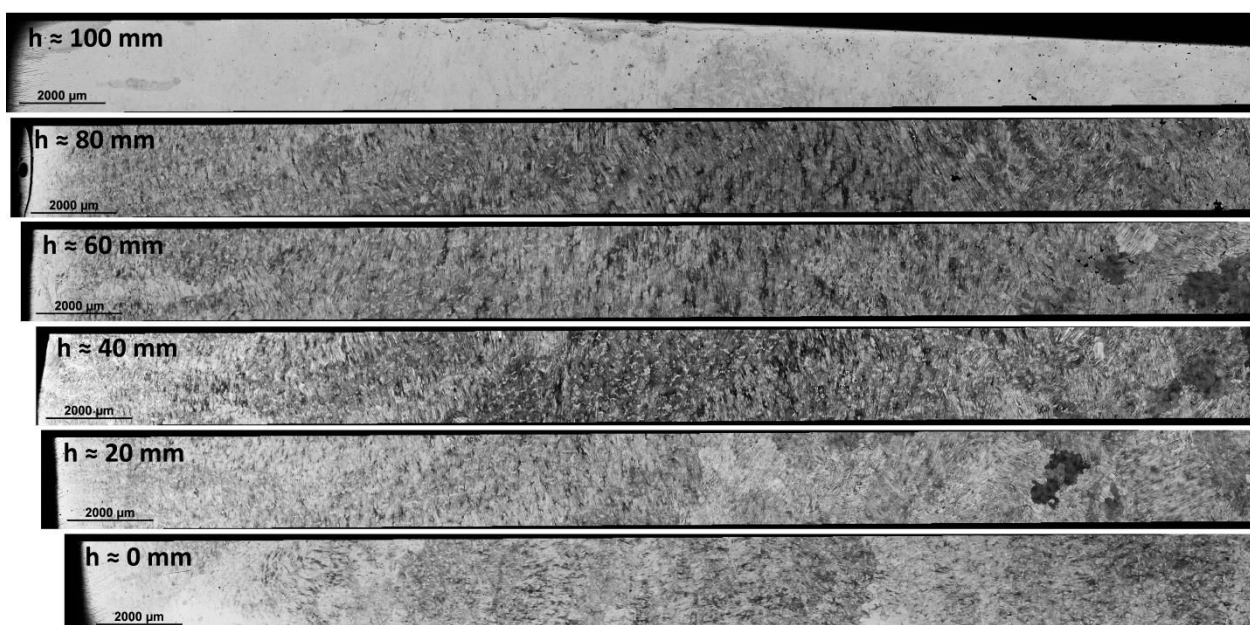


Figure 6-16. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA2, barreau long.





Figure 6-17. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : BA2, barreau court.

Le barreau “haut-alu” (HA) fourni par Safran présente une structure colonnaire plus fine et rectiligne (Figure 6-18). Des liserés blancs sont visibles, comme ceux sur la Figure 6-14 et sur la Figure 6-15. Le barreau est de dimensions plus importantes que celles des barreaux précédents, et le cône de fond s’étend donc plus haut, toujours visible à 40 mm du pied au lieu de 20 mm seulement. La zone équiaxe est très clairement distinguée des grains colonnaires au-dessus du cône de pied. La présence de porosités semble être moins marquée, mais la différence d’échelle est à prendre en compte.



Figure 6-18. Évolution microstructurale (microscopie optique) sur la moitié du barreau : Barreau HA.

Des images ont été prises en trois zones (au bord, en zone d’ailes de mouette et en zone équiaxe) pour surligner l’évolution microstructurale sur tous les échantillons en passant de la surface du lingot à son cœur. Des images proches du pied de barreau ont également été prises dans le cône de fond et dans sa périphérie.



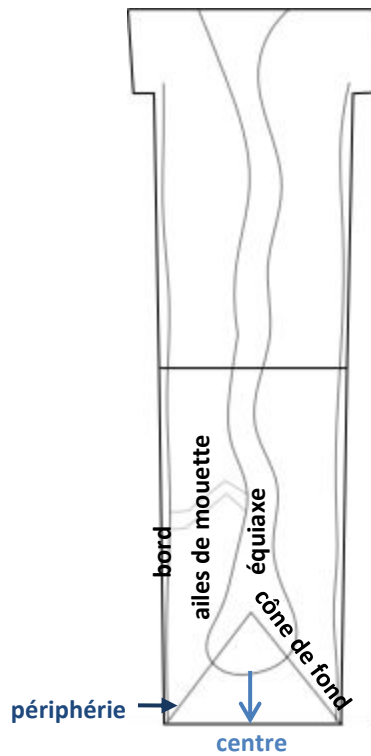
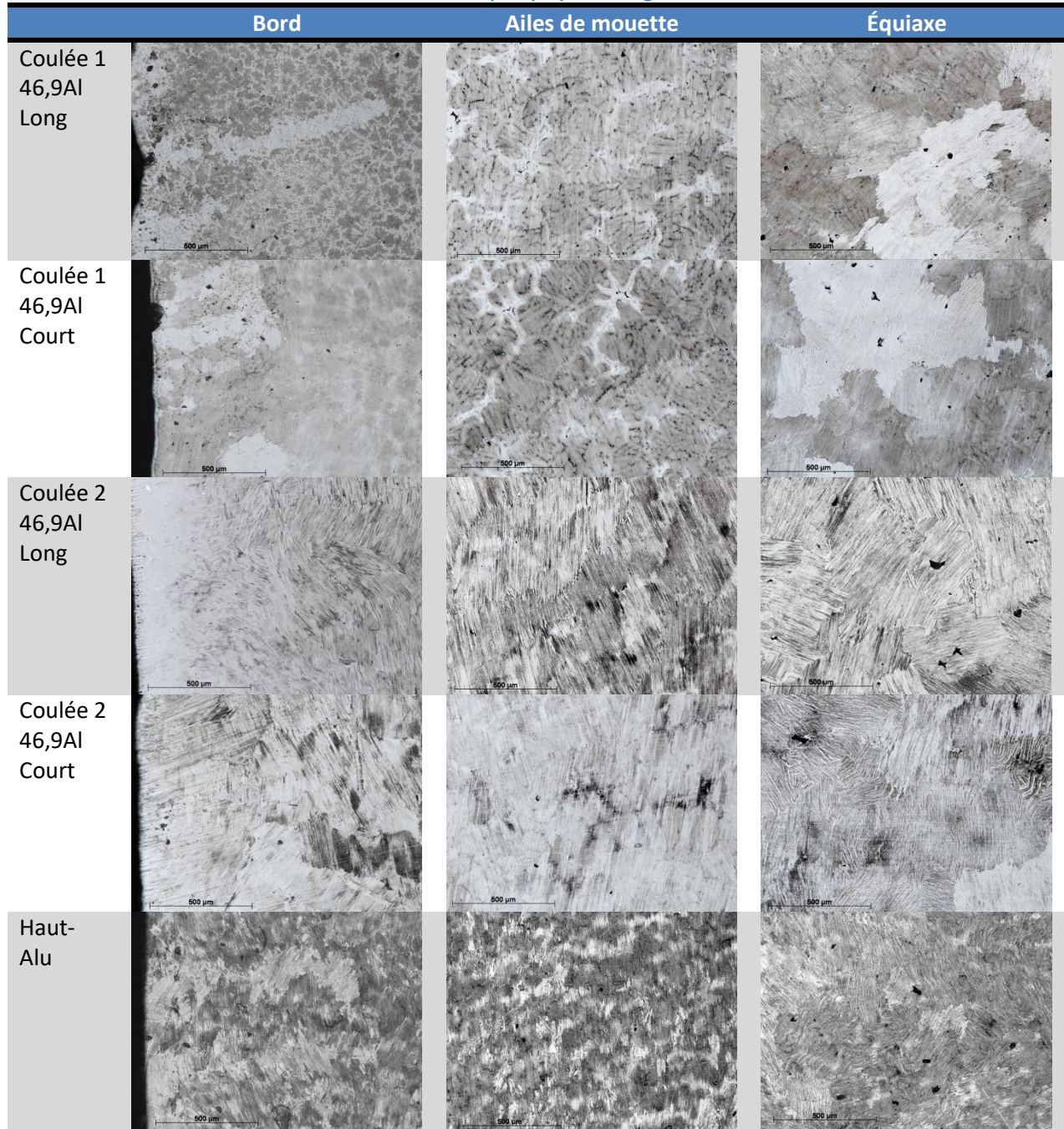


Figure 6-19. Schéma des positions de prise des micrographies sur un lingot.

Le Tableau 6-3 représente ces images à la même échelle. La microstructure en termes de liserés blancs peut être plus fine près du bord du lingot. Les ailes de mouette sont d'orientations légèrement différentes et de dimensions similaires pour les lingots coulés chez Access. Les tailles de grains équiaxes de ces lingots semblent être proches. La microstructure du lingot HA est généralement plus fine. La structure lamellaire en zone équiaxe de tous les lingots, parfois déformées proche des porosités, et partout sur les lingots de la Coulée 2 et HA. Dans la zone d'ailes de mouette des lingots de la Coulée 1, une structure en lattes apparaît dans les liserés blancs.

Tableau 6-3. Microstructures en microscopie optique des lingots en zones sélectionnées.



Le Tableau 6-4 compare ces microstructures à la même échelle pour tous les lingots. Les liserés blancs de la Coulée 1 deviennent les liserés noirs de la Coulée 2.



Tableau 6-4. Microstructures en microscopie optique des fonds de lingot en zones sélectionnées.

	Cône de fond, périphérie	Cône de fond, centre
Coulée 1 46,9Al Long		
Coulée 1 46,9Al Court		
Coulée 2 46,9Al Long		
Coulée 2 46,9Al Court		
Haut-Alu		

Le pied de barreau long de la Coulée 1 et le pied de barreau haut-alu ont été observés sous MEB en mode BSE pour mieux révéler la structure primaire. La Figure 6-20 présente un profil du pied de barreau de la Coulée 1, de la peau jusqu'au cœur, à mi-hauteur et montre effectivement plus clairement les fins grains primaires, plus fins proche de la peau, le contour des ailes de mouette et la zone équiaxe.

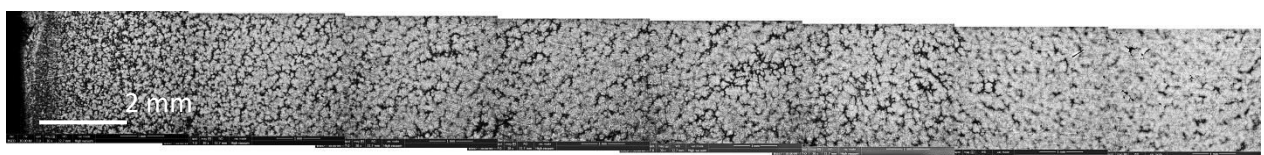
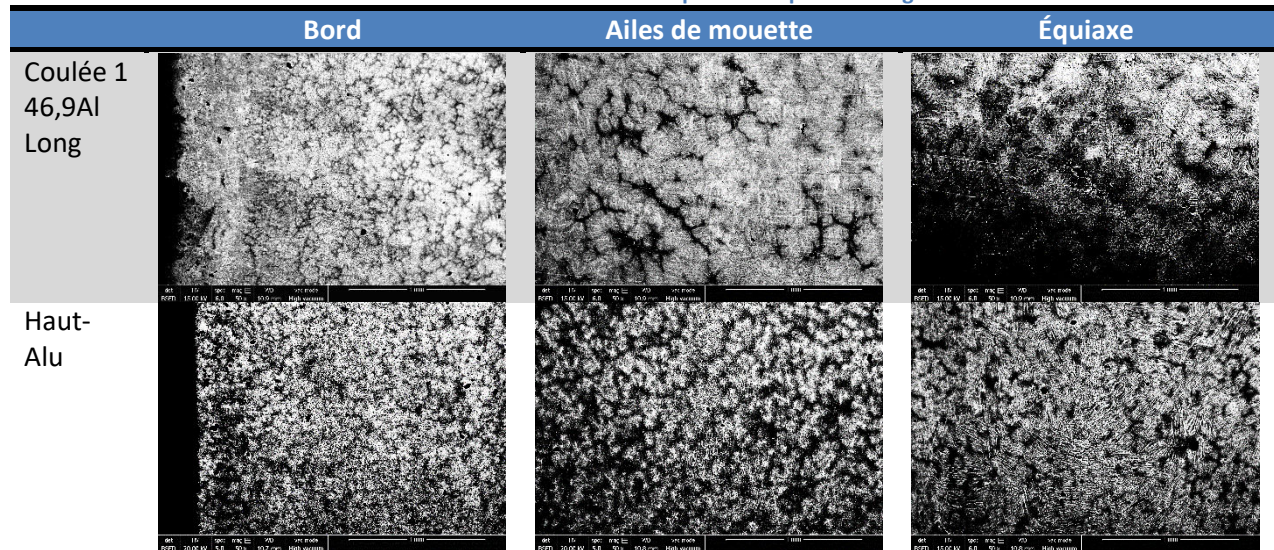


Figure 6-20. Profil sous MEB en mode BSE du pied de barreau BA1 à mi-hauteur.



Pour les deux lingots observés sous MEB, des images microstructurales rappelant les images prises sous microscope optique ont été prises et sont présentées dans le Tableau 6-5. La zone « ailes de mouette » est située à 2 cm du bord de l'échantillon. Sur l'ensemble des images, les définitions de grains primaires sont plus claires que chez les images optiques, surtout proche du bord. Les liserés blancs sur les images optiques de la coulée BA1 sont bien le tracé des grains primaires. La déformation des lamelles en zone équiaxe est toujours marquée, comme dans le cas des observations optiques.

Tableau 6-5. Microstructures sous MEB en mode BSE pour deux pieds de lingot à mi-hauteur.



Sur ces images, le contraste est de nature chimique. Les liserés blancs à l'intérieur des grains primaires représentent la phase B2 résiduelle et sont donc plus évidents sur le lingot moins riche en aluminium. Les structures de solidification sont plus évidentes, plus grossières et plus globulaires chez le lingot moins riche en aluminium. Les lamelles  $\gamma$  sont plus fines sans doute parce que la transition lamellaire commence à une température plus basse.

Les structures de transition en bord de zone équiaxe du pied de lingot HA à mi-hauteur sont surlignées sur la Figure 6-21. Des observations préliminaires sous EDX n'ont pas révélé de différences de composition chimique à travers la zone de transition.

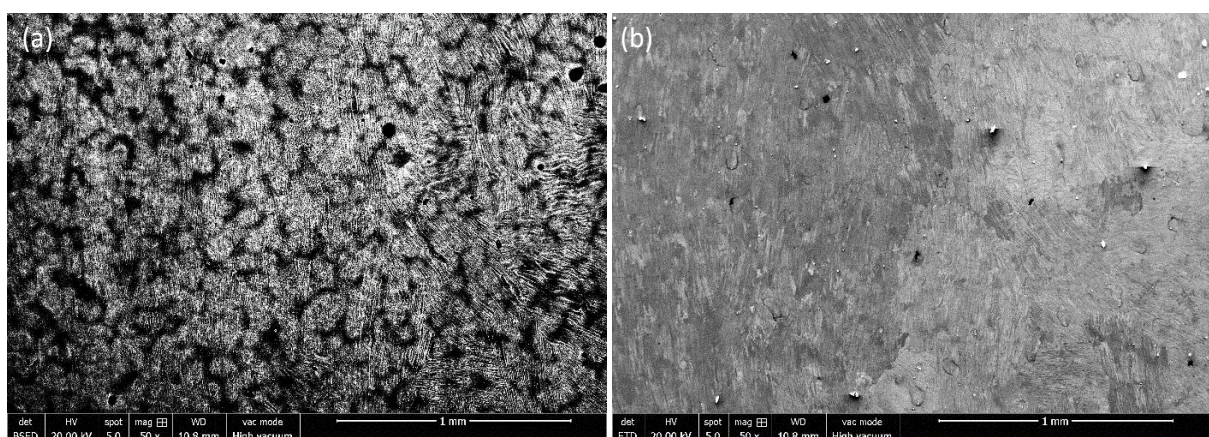


Figure 6-21. Structures de transition en mode BSE (a) et SE (b) sur le pied de lingot haut-Alu à mi-hauteur.

Un échantillon « quart de barreau » a été observé sous MEB en mode BSE pour voir les grains primaires et avoir une idée de la taille des grains équiaxes. L'image composite à un grossissement de



100x encadre celui de 60x sur la Figure 6-22, et une photo de référence est comprise pour repérer les zones étudiées sur le barreau.

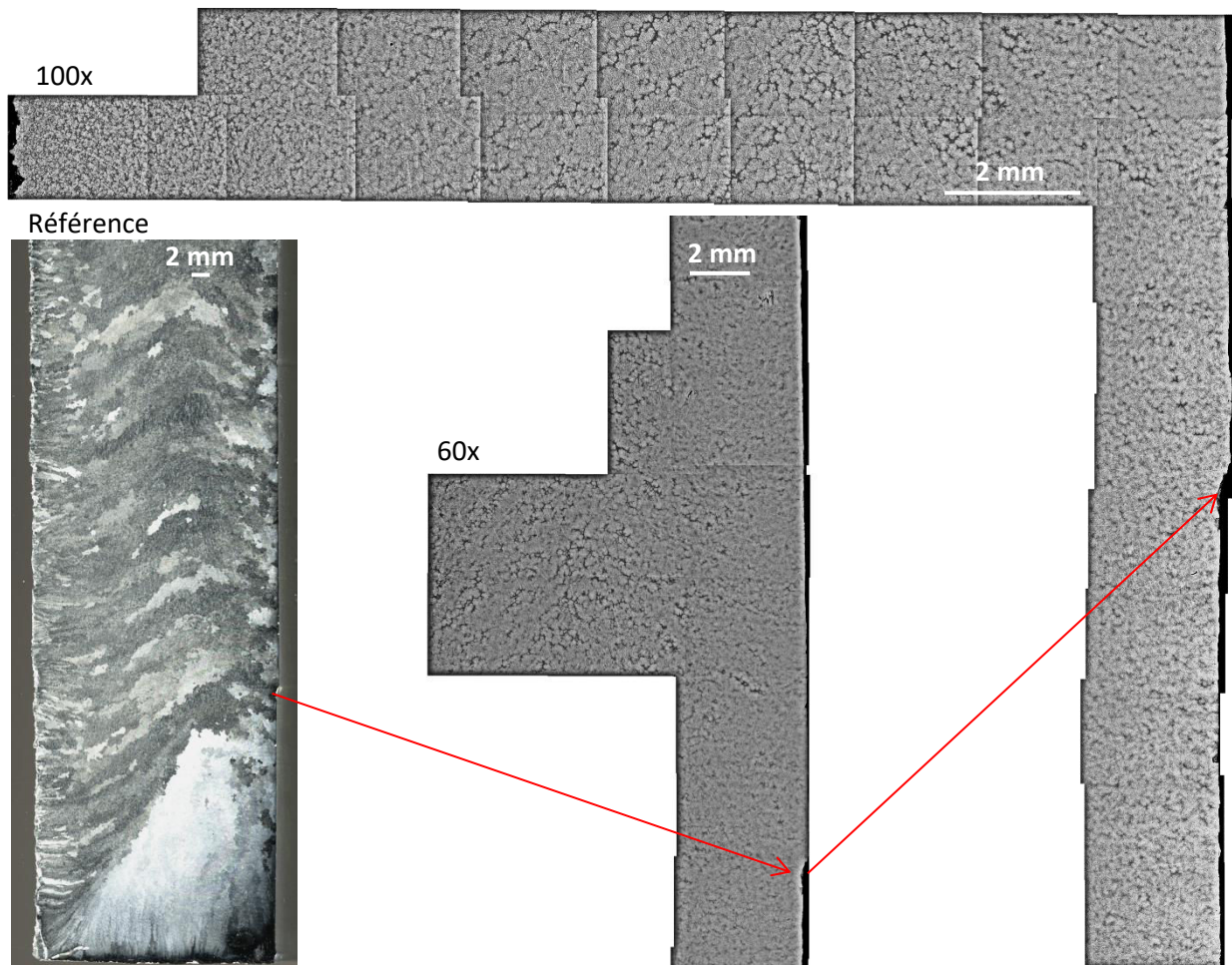


Figure 6-22. Images sous MEB en mode BSE du barreau court BA2, plan  $\perp$   $g_0$ , et une référence macroscopique.

On peut deviner des sous-grains primaires dans le contour des grains visibles avec l'attaque de Kroll. Le repère de référence montre que les ailes de mouettes ont été observées au-dessus du cône de fond. La structure en ailes de mouette semble être mieux définie que la structure équiaxe, qui n'est pas très claire, même sur les images vues en taille plus grosse comme sur la Figure 6-23, en partie parce que le lingot a été sectionné au milieu de la zone équiaxe, enlevant une partie de la zone équiaxe et rapprochant le reste du bord, plus difficile à préparer lors du polissage. La taille des échantillons rend le polissage plus pénible et moins précis que sur un lingot de la taille habituelle des échantillons passés au MEB, l'échantillon est attaqué, et seulement des papiers de polissage (aucune suspension) ont été utilisés, donc la qualité des images est inférieure à celle d'un échantillon préparé spécifiquement pour MEB (découpé avec un outil de précision, poli jusqu'à une finition supérieure, non attaqué).



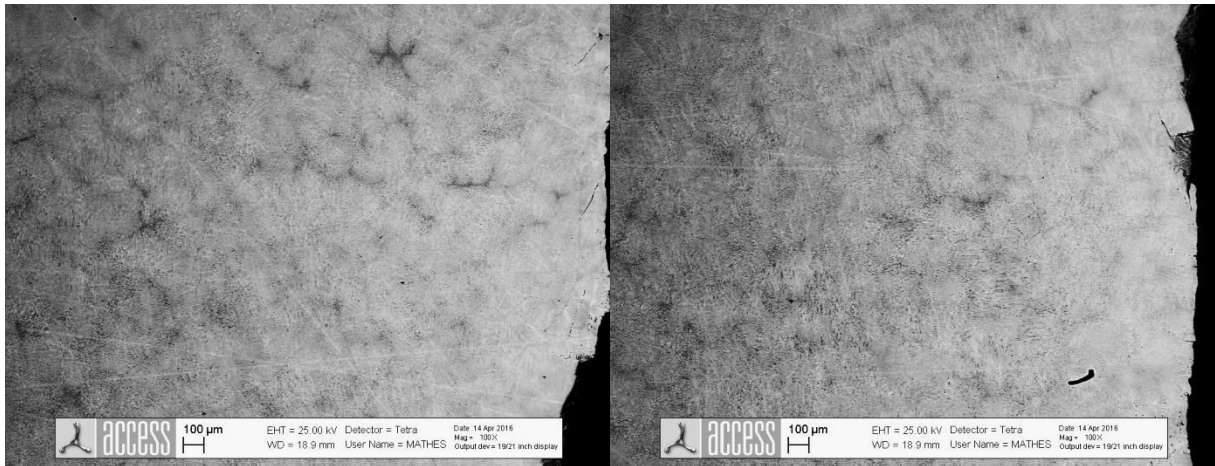


Figure 6-23. Deux vues à grossissement 100x de la partie de la zone équiaxe indiquée par la flèche sur la Figure 6-22.

## 6.6 Mesures

Divers mesures ont été pris sur les images scannées, comprenant la hauteur des deux moitiés, ainsi que les mesures schématisées et listées sur la Figure 6-24. Les valeurs exactes apparaissent dans l'Annexe D : Mesures en coulée centrifuge semi-industrielle, et notamment le schéma pour les ailes de mouette est agrandi en Figure D-1.

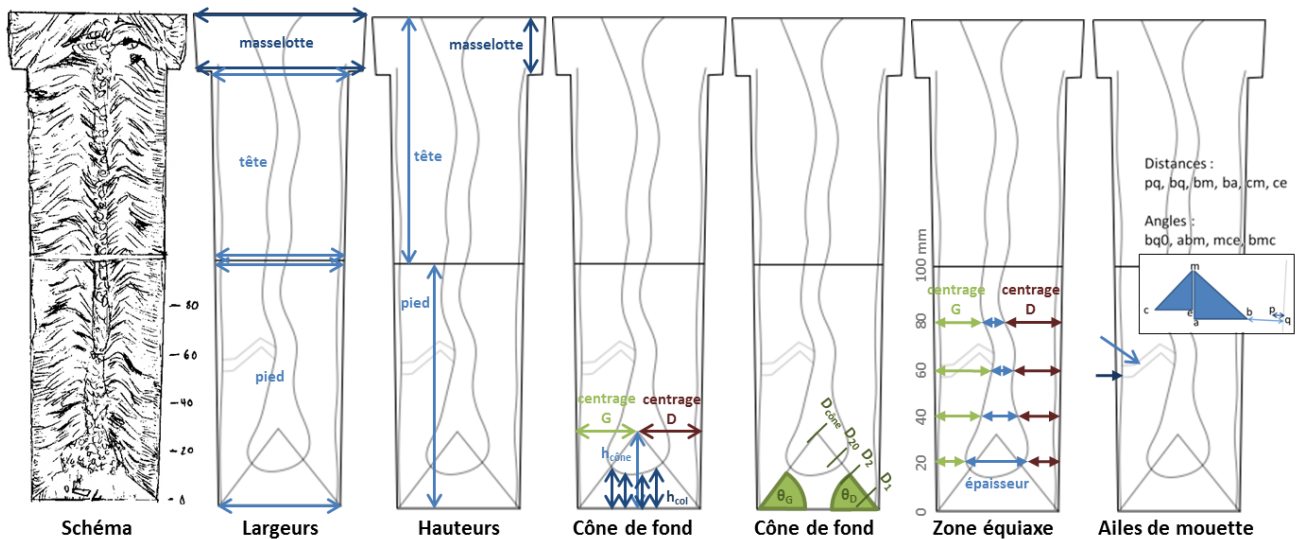


Figure 6-24. Schéma des mesures microstructurales.

Les mesures des largeurs et des hauteurs du lingot permettent de quantifier les différences de géométrie plus large, plus haut et plus droit du barreau du barreau haut-aluminium fourni par Safran et les faibles écarts (inférieurs au mm) entre barreaux 46,9Al coulées dans un moule ayant la même géométrie dans la partie sous la masselotte dans tous les cas (coulées BA1 et BA2).

Le cône de fond est de dimensions et d'angles similaires dans tous les cas. Les lingots coulés chez Access ont plus tendance à donner un angle de moins de 45° et le lingot haut-aluminium de géométrie différente un angle de plus de 45°. La mesure la plus parlante est la fraction colonnaire moyenne dans le cône (sur une distance linéaire), schématisée sur la Figure 6-25. Le lingot HA présente un cône de fond presque tout colonnaire, et l'essai 2 chez Access semble avoir produit un peu moins de croissance colonnaire au fond par rapport à l'essai 1.

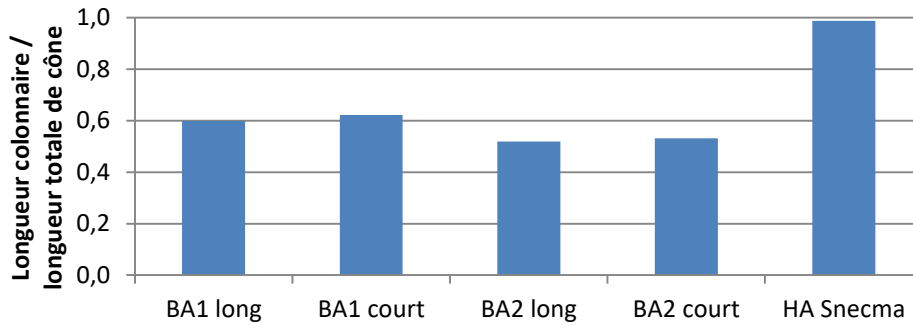


Figure 6-25. Fraction colonnaire linéaire moyenne pour les cinq lingots étudiés.

L'épaisseur et le centrage de la zone équiaxe ont été mesurés à hauteur dans la partie inférieure (pied) des lingots. Le lingot HA contient un faible effet d'ailes de mouette uniquement en tête de lingot, donc cette tête de lingot a également été étudiée dans ce cas uniquement. Dans le cas des coulées chez Access, les ailes de mouette sont présentes dans le pied et dans la tête des lingots et se ressemblent partout.

La zone équiaxe est beaucoup moins épaisse dans le lingot HA, comme le montre clairement la Figure 6-26. Dans le cas du lingot HA, la zone équiaxe atteint son épaisseur maximale vers le centre du lingot, et on voit toutefois à l'échelle plus adaptée en tête de ce lingot que des fluctuations sont toutefois présentes.

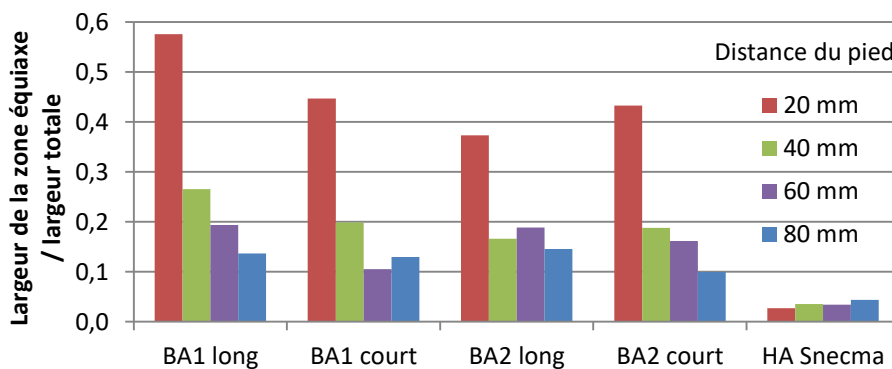


Figure 6-26. Épaisseur relative de la zone équiaxe pour les cinq lingots étudiés.

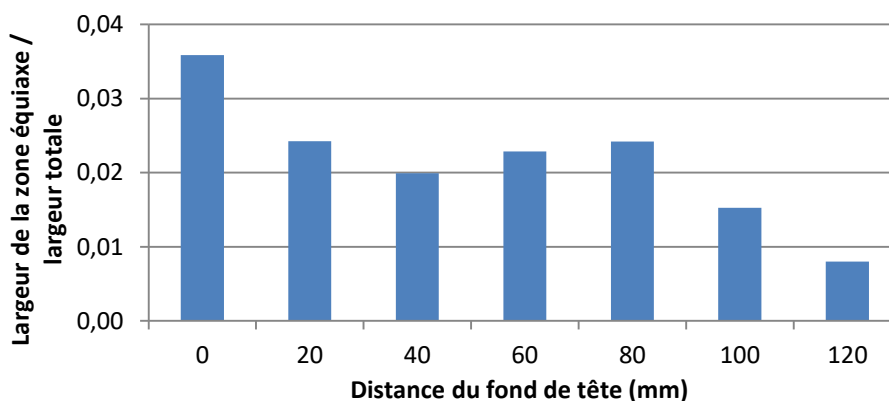


Figure 6-27. Épaisseur relative de la zone équiaxe dans la tête du lingot HA.

La largeur colonnaire a été mesurée sur les côtés droite et gauche du lingot. La Figure 6-28 présente la fraction colonnaire de chaque côté à des hauteurs différentes pour tous les lingots. La tendance de largeur colonnaire n'est pas évidente en pied de lingot, sauf pour le lingot HA où l'on voit l'effet de la zone équiaxe penchée vers le côté gauche. La zone équiaxe est plus large près du cône de fond dans le cas des lingots BA, mais la zone colonnaire n'est pas de dimensions très différentes de ceux dans le reste du lingot. La Figure 6-29 présente cette fraction en tête de lingot HA, et on voit la transition entre la croissance colonnaire droite importante et les ailes de mouette qui prennent le dessus à partir de 40 mm du fond de la tête de lingot.

L'épaisseur de peau a été mesurée à part mais comprise dans la distance colonnaire.

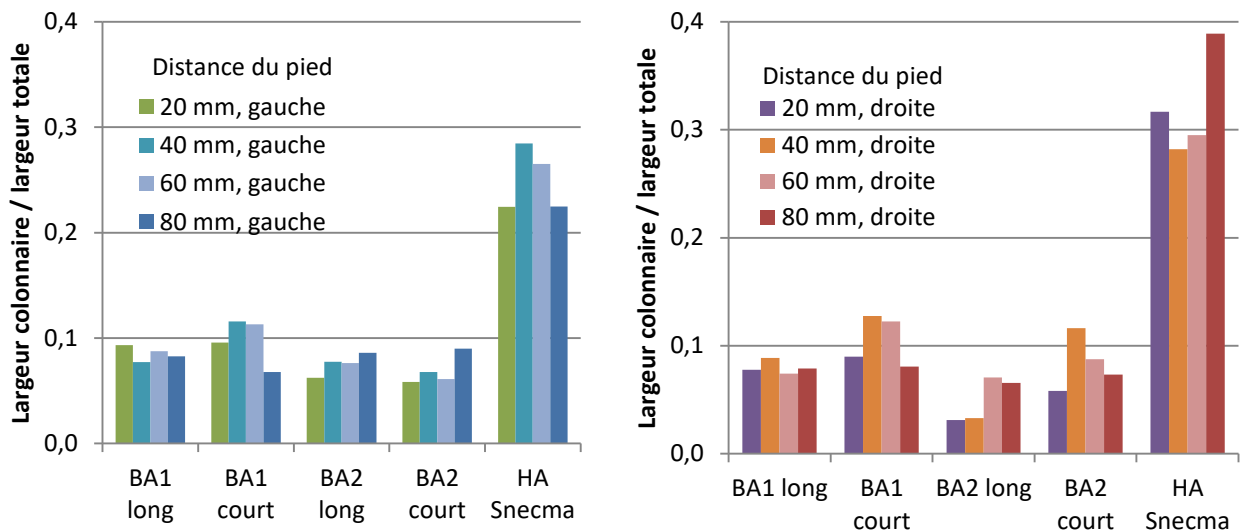


Figure 6-28. Fraction de grains colonnaires droits pour les cinq lingots.

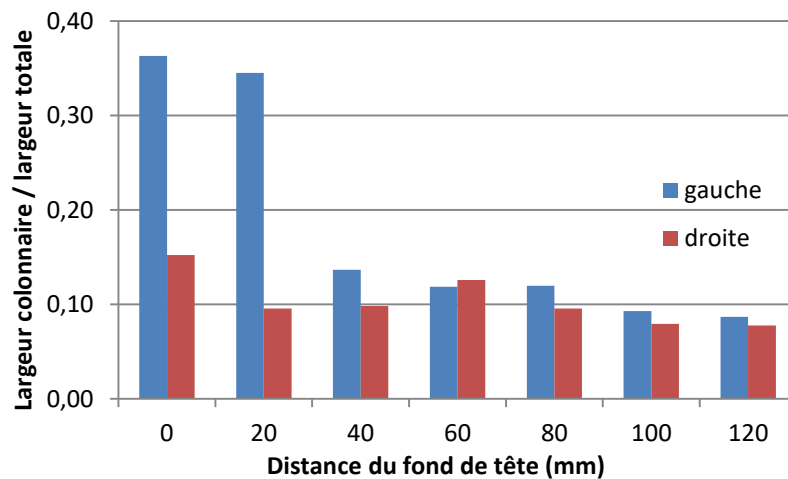


Figure 6-29. Fraction de grains colonnaires droits en tête du lingot HA.

Les structures en ailes de mouette ont été extensivement caractérisées. Toutefois, les résultats ne sont pas clairs. Les longueurs et les angles sont en même temps similaires et variables.

Les ailes de mouette occupent l'espace non occupé par les grains colonnaires et les grains équiaxes et leur largeur varie en fonction de celles de ces zones-ci.

Souvent, mais pas systématiquement, les ailes de mouette à une hauteur de 20 mm du pied, les mesures les plus proches du cône de fond, ne présentent qu'une montée, car à leur sommet elles rejoignent la large zone équiaxe, ressemblant à des grains colonnaires penchés vers le haut. Les grains en pied du lingot HA présentent ce même comportement mais à de plus faibles angles. La forme recourbée une deuxième fois en aile de mouette est observée près de la masselotte. L'angle formé par le changement de pente des ailes de mouette est plus grand pour les ailes de mouettes présentes (près de la masselotte) du lingot HA par rapport à ceux des lingots BA.

## 6.7 Modélisation

La simulation a établi des profils de vitesse et de température pendant le remplissage et en fin de remplissage. La mécanique des fluides s'est arrêtée en fin de remplissage, mais la thermique a pu être suivie au-delà de la fin de remplissage, pour comparaison avec les courbes thermiques expérimentales. Le remplissage s'achève à  $t = 2,7 \text{ s}$  : la position de la surface libre du liquide commence à se stabiliser dans la partie supérieure de la configuration.

### 6.7.1 Profils de vitesse relative jusqu'au remplissage

La vitesse dans le repère du moule a été suivie lors du remplissage (Figure 6-30). Elle est plus importante en pied du moule long qui subit des forces centrifuges plus importantes. Le barreau court se remplit plus vite que le barreau long, qui semble se remplir en deux temps, la masselotte en dernier. Le liquide au cours du remplissage est plaqué contre la paroi du moule. Il progresse ainsi jusqu'au fond du moule, ou une partie du liquide stagne et la plus grande partie « remonte » le moule sur la surface opposée dans un mouvement hélicoïdal. Une partie de ce liquide s'effondre alors sur lui-même ou rejoint le métal liquide arrivant du remplissage. Une partie du liquide sort de l'entrée lors des simulations, ce qui suggère que la loi de verse appliquée n'est pas optimisée par rapport à la géométrie de ces simulations.

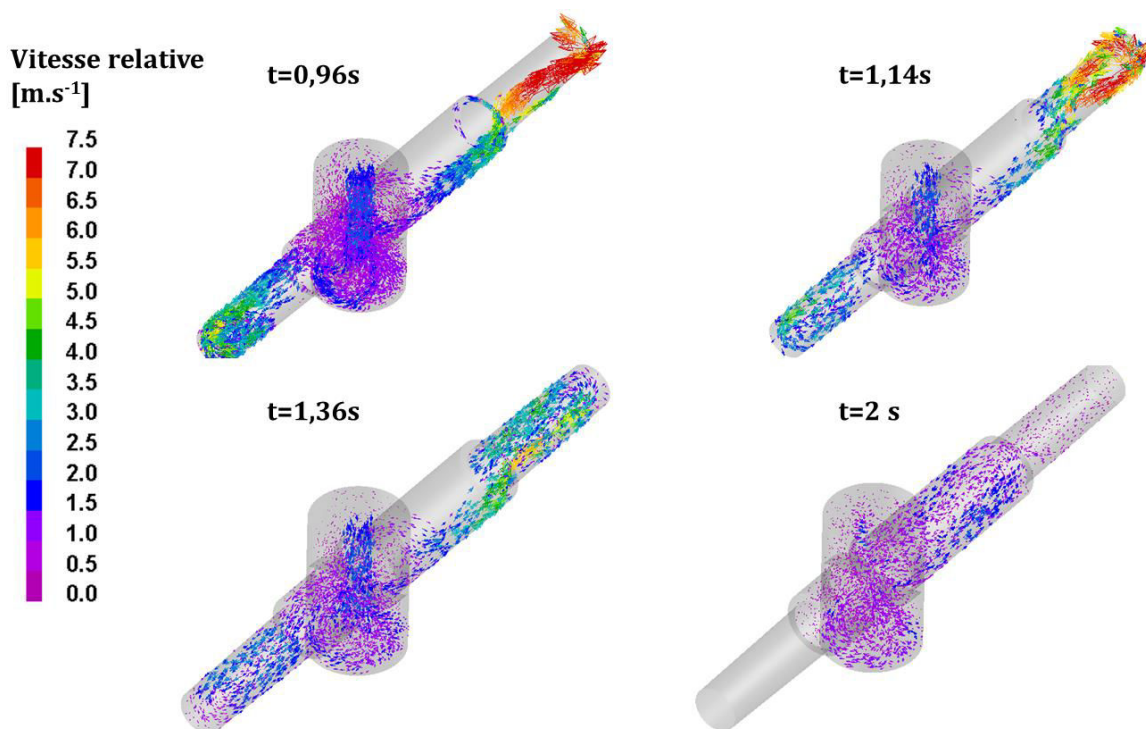


Figure 6-30. Profils de vitesse relative lors du remplissage.

La Figure 6-31 montre que la vitesse en fin de remplissage est beaucoup plus faible qu'en cours de remplissage mais non-nulle, surtout vers la tête du barreau et dans les masselottes.

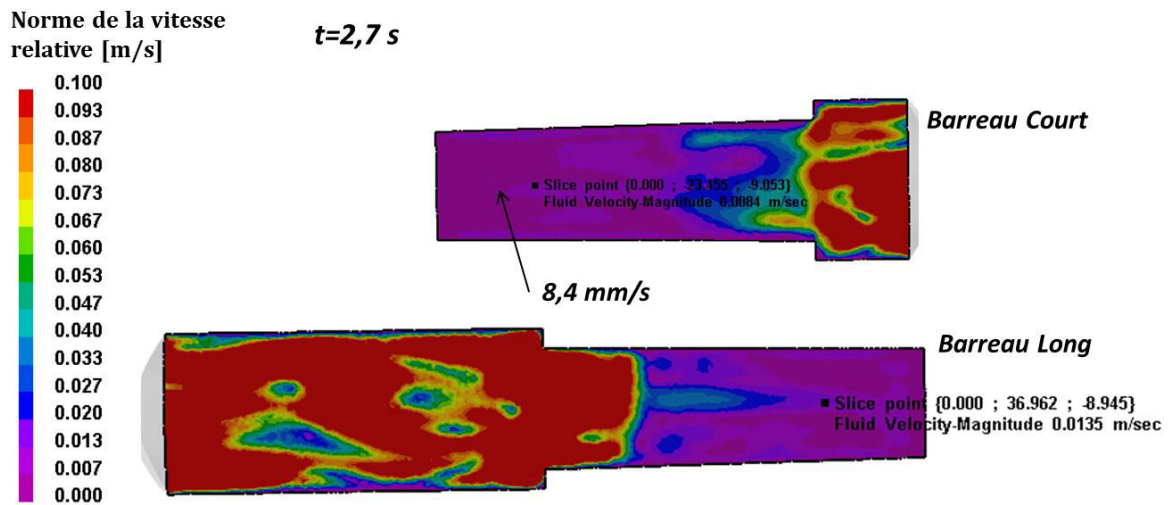


Figure 6-31. Profil de vitesse en fin d'essai, section parallèle à l'axe de rotation

### 6.7.2 Profils de température jusqu'au remplissage

La température a été suivie jusqu'en fin de remplissage. La Figure 6-32 présente son évolution pendant le remplissage, et la Figure 6-33 présente des profils de température en fin de remplissage, les deux entre la température de coulée et la température du liquidus de l'alliage. La section parallèle à l'axe de rotation de Figure 6-33 montre également la partie solide en fin de remplissage (masselottes et répartiteur bien remplis). La surchauffe est toujours présente en fin de remplissage : seule une fine couche de solide a pu se former au contact du moule.

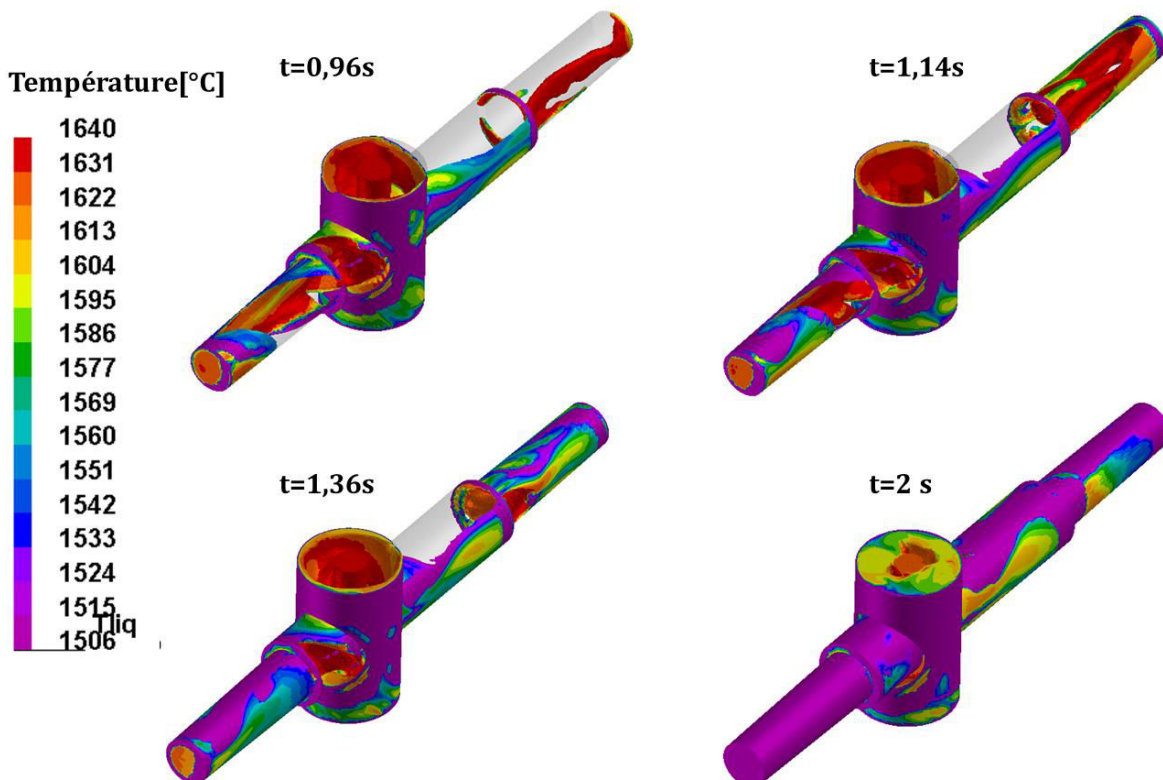


Figure 6-32. Profils de température lors du remplissage.



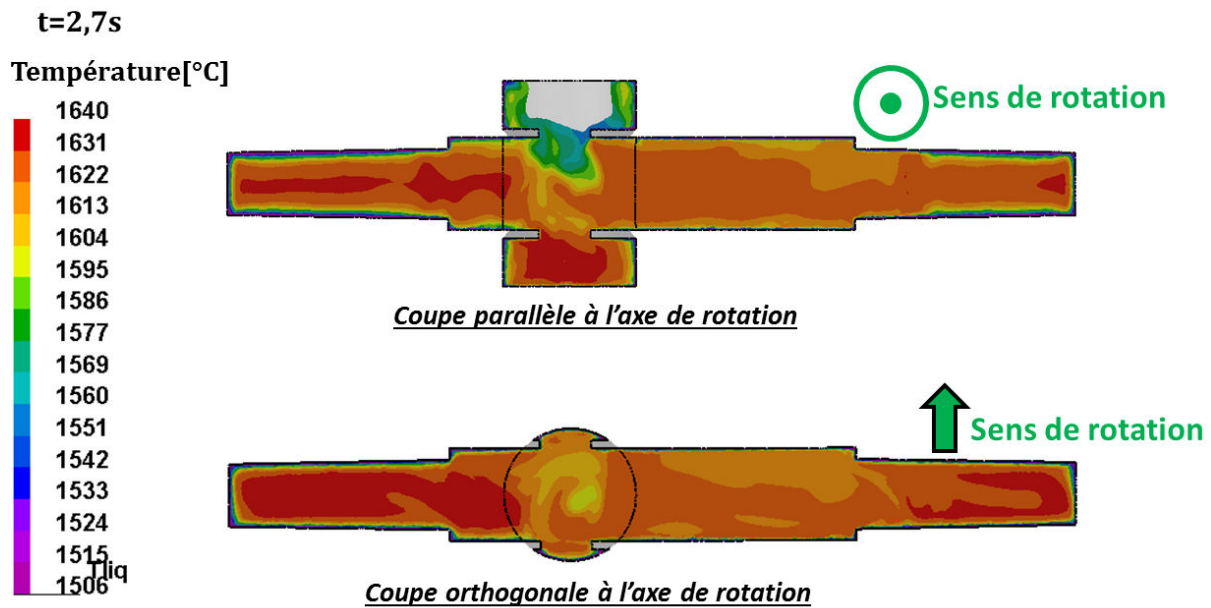


Figure 6-33. Profils de température en fin de remplissage, deux coupes.

### 6.7.3 Thermique après le remplissage

Le calcul a continué jusqu'à 5 min après la verse. Les courbes simulées sont superposées sur les courbes de thermique expérimentales pour les thermocouples de pied en contact avec le liquide (Figure 6-34(a)) et les thermocouples en contact avec le moule (Figure 6-34(b)). Les positions des thermocouples ont été indiquées dans la Section 3.1.3. Les données remises à l'échelle ( $t = 0$  en début de verse) des coulées expérimentales 1 et 2 sont dénotées BA1 et BA2, et les données issues de la simulation, Simu.

Les thermocouples en contact avec le liquide n'ont pas résisté longtemps lors des expériences. Les différences entre les profils simulés et expérimentaux dans le moule peuvent être expliquées par l'application de propriétés thermophysiques et coefficients de transfert des moules Safran et non pas des informations particulières aux moules chez Access, les différences de géométrie et les hypothèses et limitations du modèle.

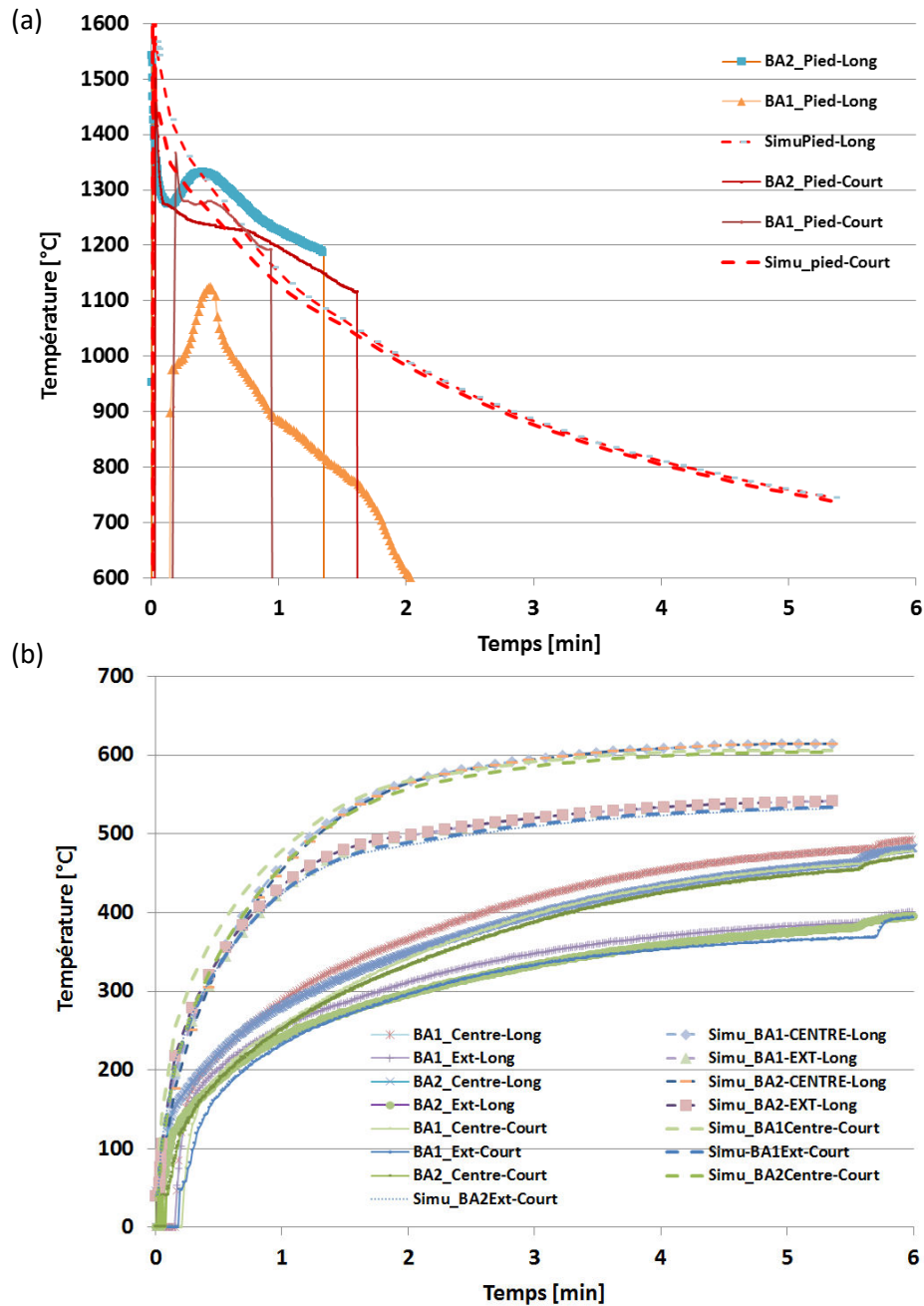


Figure 6-34. Évolution de la température lors des coulées (a) aux thermocouples immergés et (b) dans le moule.

Suite au remplissage, des calculs de champs de vitesse ont pu être réalisés en « isotherme ». Les résultats montrent des mouvements de recirculation toroïdaux, plaqués sur la paroi avec des recirculations centrales complexes avec une vitesse de l'ordre de quelques cm/s.

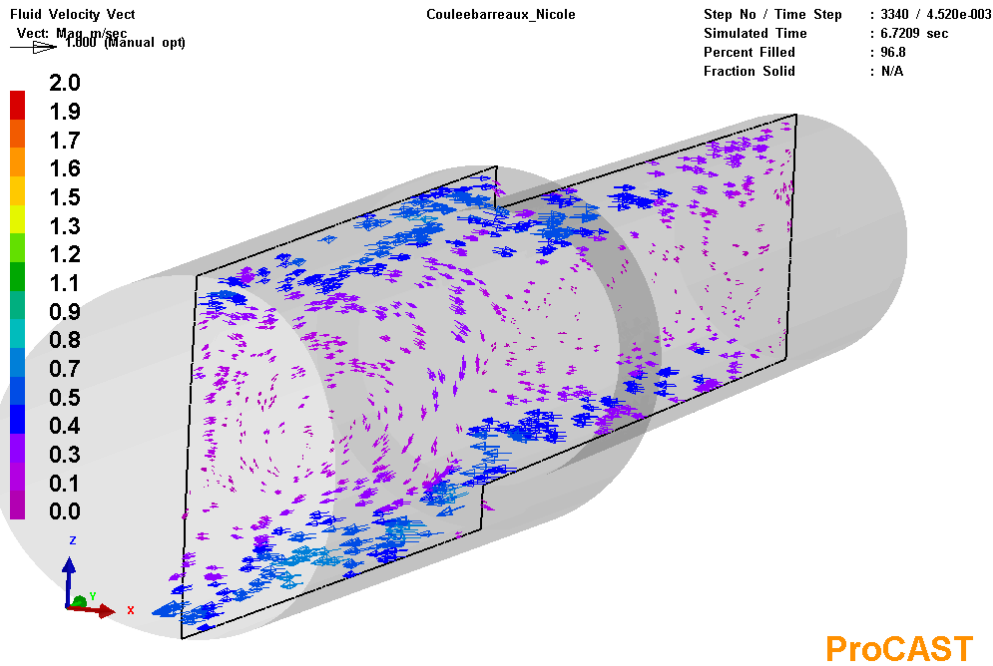


Figure 6-35. Vue en coupe longitudinale du calcul des champs de vitesse en isotherme.

La modélisation montre que les différences entre le remplissage des deux barreaux concernent essentiellement la masselotte. Le barreau long se remplit en deux temps, barreau puis masselotte, tandis que le barreau court se remplit intégralement assez rapidement. Initialement les vitesses au fond du barreau long sont importantes, mais en fin de remplissage, le profil de vitesses est uniformément assez bas, avec les vitesses les plus élevées dans la masselotte et dans la partie du barreau long la plus proche de la masselotte. La température en fin de remplissage est supérieure au liquidus dans la plupart du métal coulé sauf une couche relativement fine en contact avec les moules. La solidification se poursuit donc après les 2,7 s de remplissage. La vitesse en haut de barreau long simulé, couplé avec les températures au-dessus de la température du liquidus, pourrait expliquer la présence de zone de petites ailes de mouettes en haut du barreau plus riche en aluminium et sujet à plus de force centrifuge que les barreaux étudiés lors des simulations.

## 6.8 Synthèse et Discussion

Nos essais de coulée centrifuge à l'échelle semi-industrielle visaient à déterminer l'effet de la teneur en aluminium et de la force centrifuge sur la formation de structures. Ils ont confirmé la reproductibilité du procédé car la teneur en aluminium des lingots issus des deux coulées était quasi-identique. La différence de longueur des barreaux responsable de l'effet de force centrifuge en pied de barreau différente n'a engendré qu'une différence structurale minime, soit une diminution de porosités dans les barreaux plus longs. Les macrostructures très similaires ont été observées, photographiées et caractérisées par mesures répétées sur les différents lingots. Tous présentent un aspect en ailes de mouette.

L'examen des lingots centrifugés a permis de montrer dans le cas d'une faible teneur en aluminium que les structures étaient composées en partant de la surface du moule : d'une zone colonnaire de structure fine, comprise entre 5 et 10 mm d'épaisseur, suivie d'une zone de croissance colonnaire de structure grossière orientée vers l'arrivée du métal. Cette zone colonnaire croît sur environ 2 cm avant de s'incurver pratiquement à 90° sur 1 cm et terminer par une zone équiaxe.

On peut relier la très forte décroissance mesurée par le thermocouple de pied durant les 3 premières secondes à la formation de la première zone colonnaire fine : le gradient thermique dans le liquide est alors si intense que la croissance des dendrites de phase  $\beta$  n'est pas affectée par la convection du liquide. Une fois cette phase de refroidissement finie, un deuxième régime de refroidissement est observé, beaucoup plus lent. Durant cette phase, le liquide est probablement encore surchauffé et la croissance se fait de façon forcée à la vitesse des isothermes. Il est alors probable que le liquide plus dense refroidi par les parois du moule soit transporté par centrifugation vers le pied du barreau ce qui permettrait d'expliquer la croissance colonnaire à « contre-courant » orientée vers la tête du barreau. Enfin, avec l'évacuation de la surchauffe initiale, on peut penser que la fragmentation devienne opérante et que l'entraînement des grains solides sous l'action de la force centrifuge s'accompagne d'une inversion du sens de circulation du liquide conduisant à la fois à la dernière forme de croissance des grains colonnaires grossiers orientés maintenant vers le pied du barreau. Ceci expliquerait également la formation de la zone de sédimentation équiaxe observée en pied de barreau.

Dans le cas d'une teneur en aluminium plus élevée, la structure est composée d'une zone colonnaire de structure fine comme dans le cas des basses teneurs en aluminium. La structure devient alors ensuite très légèrement plus grossière, tout en demeurant plus fine que dans les basses teneurs en aluminium et en demeurant alignée normalement à la paroi du moule.

On peut encore relier la première structure colonnaire fine au refroidissement intense de début de coulée. Nous pensons alors que, comme nous l'avons vu dans les expériences du Chapitre 4 : Coulées en creuset froid, l'augmentation de la teneur en aluminium se traduit par une augmentation de la fragmentation. On peut imaginer alors que les germes transportés par le liquide modifient de façon conséquente le comportement du liquide en augmentant sa densité et viscosité mais aussi en le rendant plus isotherme par la refusion des germes. Pendant ce temps, le front colonnaire continue à croître dans un liquide dont l'intensité de la convection est fortement diminuée. La diminution de l'intensité de la convection se traduirait alors par une croissance d'autant plus forcée par la thermique donc normale aux parois du moule, mais aussi par une diminution du taux de fragmentation, repoussant d'autant plus loin la transition colonnaire équiaxe au centre du barreau.

La convection est supposée responsable pour les structures caractéristiques en ailes de mouette, et le passage du point péritectique semble accompagner le passage en structure fine et droite. Les hypothèses « lourdes » que nous avons mises dans cette synthèse/discussion nécessitent des examens microstructuraux complémentaires et pourront être validées par la modélisation lors de la thèse suivante qui donnera plus d'informations sur l'écoulement de fluides et les forces centrifuges. La modélisation préliminaire suggère que les vitesses plus élevées du liquide près de la masselotte en fin de remplissage et les températures relativement élevées pourraient conduire à une structure indicative de convection (ailes de mouette) localement même dans un barreau enrichi en aluminium, présentant ailleurs une structure fine et droite.

## Chapitre 7 : Conclusion générale

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'influence de la teneur en aluminium et donc de la solidification péritectique sur la transition colonnaire-équiaxe (TCE), ainsi que les effets de la convection, de la centrifugation et de la géométrie sur la formation de structures et sur la mise en place de ségrégations dans des lingots d'alliages  $\gamma$ -TiAl ayant une composition péritectique d'importance industrielle.

Trois types d'expériences ont été poursuivis : des essais de coulée en creuset froid permettant d'observer l'effet de la teneur en aluminium sur la solidification à petite échelle, avec convection forcée constante et sans contamination significative ; des essais de solidification dirigée permettant d'isoler à échelle du laboratoire l'effet de la vitesse de centrifugation sur la solidification ; et des essais de coulée centrifuge en barreau à l'échelle semi-industrielle pour aborder l'influence de la concentration et les forces centrifuges sur l'établissement des microstructures.

Les essais en creuset froid ont été réalisés à surchauffe constante. Ces élaborations ont produit des échantillons avec une TCE dans le cas des alliages se solidifiant par  $\beta$ , échantillons sur lesquels la position de la TCE a été mesurée. Pour chaque échantillon, le profil thermique pendant l'élaboration a été enregistré, permettant d'accéder à la surchauffe, à la température du liquidus et à la vitesse de refroidissement.

La taille de grains primaires équiaxes a été mesurée avec une technique de traçage manuel sur images haute-contraste MEB-BSE pour tous ces alliages et utilisée pour calculer la densité de fragments survivants et des flux de fragments. La taille de grains diminue quand la teneur en aluminium augmente et la teneur en  $\beta$  pro-péritectique diminue. Des prédictions de TCE du modèle de Hunt ont été faites à partir des estimations de densité de fragments et de flux de fragments.

Un modèle 2D axisymétrique thermique sous COMSOL a permis d'accéder aux valeurs de gradient thermique et de vitesse expérimentales et donc de valider les résultats expérimentaux en les comparant aux prédictions de TCE du modèle de Hunt. Enfin, un mécanisme pouvant expliquer le rôle de la transformation péritectique dans la fragmentation et l'affinement de grains associé a pu être proposé.

La fragmentation assistée par la transition péritectique est considérée comme le moteur de l'affinement de grains observé. Un comportement différent en termes de perméabilité a lieu au niveau de la composition péritectique. Pour les compositions étudiées, la fragmentation se produit pour une fraction solide moins importante dans des compositions hypopéritectiques plus proches du point péritectique, ce qui facilite le départ du fragment à travers la structure dendritique plus ouverte proche de la pointe, où l'écoulement des fluides peut les transporter plus efficacement jusqu'au liquide en surfusion. Ces fragments servent de germes qui deviennent les grains équiaxes plus petits et plus nombreux qui bloquent la croissance colonnaire plus tôt que dans le cas des alliages moins riches en aluminium.

Des expériences de solidification dirigée avec ou sans centrifugation ont été menées dans le four TEM053-5M permettant un contrôle des paramètres expérimentaux et permettant d'isoler l'effet



de la vitesse de centrifugation sur les structures de solidification. Une TCE a été observée sur les échantillons centrifugés, et des caractérisations et de la modélisation effectuée.

Les microstructures observées sous MEB en mode BSE présentent pour tous les échantillons centrifugés, dans l'ordre de solidification, une zone de premier liquide solidifié, puis des dendrites colonnaires qui subissent une transition péritectique, suivi d'une phase de croissance colonnaire terminée par une TCE, soit une croissance équiaxe. Des structures plus ou moins orientées sont observées en zone colonnaire, et des grains plus dendritiques ou plus globulaires en zone équiaxe, avec les structures colonnaires moins orientées et les grains globulaires entraînés par la force de Coriolis dans le sens de rotation. Ces grains globulaires sont plus nombreux à vitesse de centrifugation élevée. De la croissance radiale limitée a pu être observée sur quelques échantillons coulés à plus faibles vitesses de centrifugation, sur le côté où les forces de Coriolis sont moins importantes, et une croissance radiale plus importante a été constaté sur les deux côtés de l'échantillon sans centrifugation.

La microstructure des différents échantillons a été finement caractérisée et les résultats obtenus de ces analyses ont été comparés aux résultats issus de la simulation thermique du procédé. Aucune tendance claire ne peut être observée pour l'effet de la force centrifuge sur la longueur de la zone équiaxe, le temps jusqu'à la TCE, ou la taille de grains. La TCE démarre sensiblement en même temps sur l'ensemble des valeurs de force centrifuge  $g$  étudiées, et à de fortes valeurs de  $g$ , les grains sont nombreux et s'étendent sur une zone important.

Des transitions microstructurales ont été marquées sur des images MEB-BSE composites pour chaque échantillon. La transition péritectique sur tous les échantillons a eu lieu à une position similaire, tout comme la TCE. Pour l'essai sans centrifugation, les grains colonnaires ont été bloqués par la croissance radiale à une distance plus loin de la partie froide de l'échantillon que la TCE des échantillons centrifugés. L'allongement de la zone pâteuse chez les échantillons centrifugés éloigne la réaction péritectique des pointes de dendrites. Le mécanisme de TCE pour ces échantillons est alors associé à une refusion des bras dendritiques secondaires, mécanisme différent de celui proposé pour les échantillons solidifiés en creuset froid. La centrifugation provoque de la convection, et une compétition est introduite entre la centrifugation des fragments vers la zone colonnaire en cours de croissance et le transport par convection des fragments dans le liquide. Les résultats contradictoires obtenus pour la centrifugation à 5,05 g peuvent correspondre à une valeur où ces deux phénomènes s'annihilent, ce qui expliquerait la complexité des structures observées sur cet échantillon en avant du front colonnaire.

Nos essais de coulée centrifuge à l'échelle semi-industrielle visaient à déterminer l'effet de la teneur en aluminium et de la force centrifuge sur la formation de structures. Ils ont confirmé la reproductibilité du procédé car la teneur en aluminium des lingots issus des deux coulées était quasi-identique. La différence de longueur des barreaux responsable de l'effet de force centrifuge en pied de barreau différente n'a engendré qu'une différence structurale minime, soit une diminution de porosités dans les barreaux plus longs. Les macrostructures très similaires ont été observées, photographiées et caractérisées par mesures répétées sur les différents lingots. Tous présentent un aspect en ailes de mouette.

L'examen des lingots centrifugés a permis de montrer dans le cas d'une faible teneur en aluminium que les structures étaient composées en partant de la surface du moule : d'une zone

colonnaire de structure fine, comprise entre 5 et 10 mm d'épaisseur, suivie d'une zone de croissance colonnaire de structure grossière orientée vers l'arrivée du métal. Cette zone colonnaire croît sur environ 2 cm avant de s'incurver pratiquement à 90° sur 1 cm et terminer par une zone équiaxe.

Dans le cas d'une teneur en aluminium plus élevée, la structure est composée d'une zone colonnaire de structure fine comme dans le cas des basses teneurs en aluminium. La structure devient alors ensuite très légèrement plus grossière, tout en demeurant plus fine que dans les basses teneurs en aluminium et en demeurant alignée normalement à la paroi du moule.

La convection est supposée responsable pour les structures caractéristiques en ailes de mouette, et le passage du point péritectique semble accompagner le passage en structure fine et droite. La modélisation préliminaire suggère que les vitesses plus élevées du liquide près de la masselotte en fin de remplissage et les températures relativement élevées pourraient conduire à une structure indicative de convection (ailes de mouette) localement même dans un barreau enrichi en aluminium, présentant ailleurs une structure fine et droite.

Une fragmentation assistée par une teneur en aluminium plus élevée est observée dans les essais de coulée en creuset froid et supposée dans les essais de coulée semi-industrielle. Dans le cas des coulées en creuset froid, une réaction péritectique qui démarre plus tôt est associée à une fragmentation plus efficace pour provoquer la TCE. Une compétition entre la convection et la sédimentation est observée lors des essais de solidification dirigée sous centrifugation, et la fragmentation des bras dendritiques secondaires est responsable de la TCE. La sédimentation de grains équiaxes est observée dans le pied des lingots à faible teneur en aluminium issus de coulées semi-industrielles. Quant aux essais de coulée semi-industrielle, la cinétique de refroidissement variable mène au développement de structures hétérogènes en « ailes de mouette » à faibles teneurs en aluminium, dépendant de la convection. Un comportement différent sous les mêmes conditions est constaté à plus fortes teneurs en aluminium, transition qui semble coïncider avec le péritectique.

Les perspectives de cette étude sont notamment la thèse de M. Cisternas sur la modélisation des expériences, financée par ESA. La campagne d'essais en microgravité avec l'alliage Ti-47,5Al-2Cr-2Nb est prévue pour le printemps 2017.

Pour approfondir les études en creuset froid, un lingot de composition hyperpéritectique Ti-48,5Al-2Cr-2Nb peut être élaboré à la sole froide et comparé aux autres. Les essais de coulée gravitaire (Annexe E : Coulées gravitaires) peuvent être repris si le protocole de revêtement est revisité, et des essais de trempe en cours de solidification entamés si un protocole de revêtement du tube en alumine par peinture d'yttrine est développé. Le modèle de solidification peut être amélioré pour effectuer des simulations des essais de solidification dirigée plus réaliste, prenant en compte des surfusions de point précises, des forces associées à la centrifugation et des mouvements de liquide et des grains couplés. Les lingots de coulées semi-industrielles et les échantillons des expériences de solidification dirigée sous centrifugation peuvent être caractérisés en plus de détail sous MEB pour plus affiner davantage les propositions du modèle et obtenir des données quantitatives sur les microstructures et notamment les ségrégations.

# Références

- [1] J.-C. Thévenin, *Le Turboréacteur, Moteur des Avions à Réaction*, AAAF, 2004. <http://acam.asso.fr/histo/turbo.pdf>.
- [2] Journey through a jet engine, (n.d.). <http://html.investis.com/R/Rolls-Royce/corp/interactive-games/journey03/> (accessed May 8, 2016).
- [3] LEAP-Brochure-2015.pdf, (n.d.). <https://www.cfmaeroengines.com/files/brochures/LEAP-Brochure-2015.pdf> (accessed May 8, 2016).
- [4] Moteurs d'avions | Safran, (n.d.). <http://www.safran-group.com/fr/aeronautique/moteurs-et-nacelles/moteurs-davions> (accessed May 8, 2016).
- [5] LEAP-Brochure-2013.pdf, (n.d.). <https://www.cfmaeroengines.com/files/brochures/LEAP-Brochure-2013.pdf> (accessed May 8, 2016).
- [6] K. Kothari, R. Radhakrishnan, N.M. Wereley, Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques, *Prog. Aerosp. Sci.* 55 (2012) 1–16. doi:10.1016/j.paerosci.2012.04.001.
- [7] D.J. Jarvis, D. Voss, IMPRESS Integrated Project—An overview paper, *Mater. Sci. Eng. A.* 413–414 (2005) 583–591. doi:10.1016/j.msea.2005.09.066.
- [8] G. Martin, *Développement des aluminures de titane TiAl pour alléger les turboréacteurs aéronautiques*, (2014).
- [9] V. Imayev, T. Oleneva, R. Imayev, H.-J. Christ, H.-J. Fecht, Microstructure and mechanical properties of low and heavy alloyed  $\gamma$ -TiAl +  $\alpha$ 2-Ti3Al based alloys subjected to different treatments, *Intermetallics*. 26 (2012) 91–97. doi:10.1016/j.intermet.2012.03.010.
- [10] M. Charpentier, Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb : Contribution au développement des alliages intermétalliques de base  $\gamma$ -TiAl, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [11] G.S. Cole, Inhomogeneities and their control via solidification, *Metall. Trans.* 2 (1971) 357–370. doi:10.1007/BF02663323.
- [12] J. Mi, R.A. Harding, M. Wickins, J. Campbell, Entrained oxide films in TiAl castings, *Intermetallics*. 11 (2003) 377–385. doi:10.1016/S0966-9795(03)00006-2.
- [13] M.T. Jovanović, B. Dimčić, I. Bobić, S. Zec, V. Maksimović, Microstructure and mechanical properties of precision cast TiAl turbocharger wheel, *J. Mater. Process. Technol.* 167 (2005) 14–21. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.03.019.
- [14] P. Rousset, M. Rappaz, B. Hannart, Modeling of inverse segregation and porosity formation in directionally solidified aluminum alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 26 (1995) 2349–2358. doi:10.1007/BF02671249.
- [15] S.P. Wu, D.R. Liu, J.J. Guo, Y.Q. Su, H.Z. Fu, Influence of process parameters on CET in Ti–Al alloy ingot with consideration of shrinkage cavity formation: A computer simulation, *J. Alloys Compd.* 441 (2007) 267–277. doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.094.
- [16] A. Mitchell, Melting, casting and forging problems in titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 243 (1998) 257–262. doi:10.1016/S0921-5093(97)00810-1.
- [17] G. LESOULT, Solidification Macrostructures et qualité des produits, *Tech. Ing. Étude Métaux Alliages État Métallique*. base documentaire : TIB345DUO. (1989). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/etude-des-metaux-et-des-alliages-etat-metallique-42345210/solidification-m59/>.
- [18] F. Appel, M. Oehring, J.D.H. Paul, C. Klinkenberg, T. Carneiro, Physical aspects of hot-working gamma-based titanium aluminides, *Intermetallics*. 12 (2004) 791–802. doi:10.1016/j.intermet.2004.02.042.
- [19] J.D.H. Paul, U. Lorenz, M. Oehring, F. Appel, Up-scaling the size of TiAl components made via ingot metallurgy, *Intermetallics*. 32 (2013) 318–328. doi:10.1016/j.intermet.2012.08.006.

- [20] M.C. Kim, M.H. Oh, J.H. Lee, H. Inui, M. Yamaguchi, D.M. Wee, Composition and growth rate effects in directionally solidified TiAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 239–240 (1997) 570–576. doi:10.1016/S0921-5093(97)00632-1.
- [21] D. Daloz, U. Hecht, J. Zollinger, H. Combeau, A. Hazotte, M. Založnik, Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys, *Intermetallics.* 19 (2011) 749–756. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.013.
- [22] W.D. Griffiths, L. Xiao, D.G. McCartney, The influence of bulk liquid natural convection on the formation of the equiaxed regions in Al–Cu and Al–Si alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 205 (1996) 31–39. doi:10.1016/0921-5093(95)09859-3.
- [23] A. Mitchell, Solidification in remelting processes, *Mater. Sci. Eng. A.* 413–414 (2005) 10–18. doi:10.1016/j.msea.2005.08.157.
- [24] M. Thomas, J.L. Raviart, F. Popoff, Cast and PM processing development in gamma aluminides, *Intermetallics.* 13 (2005) 944–951. doi:10.1016/j.intermet.2004.12.010.
- [25] E.A. Loria, Gamma titanium aluminides as prospective structural materials, *Intermetallics.* 8 (2000) 1339–1345. doi:10.1016/S0966-9795(00)00073-X.
- [26] A. Lasalmonie, *Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?*, *Intermetallics.* 14 (2006) 1123–1129. doi:10.1016/j.intermet.2006.01.064.
- [27] S. Djanarthany, J.-C. Viala, J. Bouix, An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti<sub>3</sub>Al and TiAl, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 301–319. doi:10.1016/S0254-0584(01)00328-5.
- [28] D.M. Dimiduk, Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 263 (1999) 281–288. doi:10.1016/S0921-5093(98)01158-7.
- [29] X. Wu, Review of alloy and process development of TiAl alloys, *Intermetallics.* 14 (2006) 1114–1122. doi:10.1016/j.intermet.2005.10.019.
- [30] N.P. Lavery, D.J. Jarvis, D. Voss, Emission mitigation potential of lightweight intermetallic TiAl components, *Intermetallics.* 19 (2011) 787–792. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.019.
- [31] Y.-W. Kim, Ordered intermetallic alloys, part III: Gamma titanium aluminides, *JOM.* 46 (1994) 30–39. doi:10.1007/BF03220745.
- [32] J. Barbosa, C.S. Ribeiro, A.C. Monteiro, Influence of superheating on casting of  $\gamma$ -TiAl, *Intermetallics.* 15 (2007) 945–955. doi:10.1016/j.intermet.2006.11.004.
- [33] L.L. Rishel, N.E. Biery, R. Raban, V.Z. Gandelsman, T.M. Pollock, A.W. Cramb, Cast structure and property variability in gamma titanium aluminides, *Intermetallics.* 6 (1998) 629–636. doi:10.1016/S0966-9795(98)00042-9.
- [34] Y.-W. Kim, Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, *JOM.* 41 (1989) 24–30. doi:10.1007/BF03220267.
- [35] J. Guo, J. Jia, H. Fu, G. Liu, Y. Su, H. Ding, The critical pressure and impeding pressure of Al evaporation during induction skull melting processing of TiAl, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 3249–3253. doi:10.1007/s11661-002-0311-2.
- [36] J.P. Kuang, R.A. Harding, J. Campbell, Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting  $\gamma$ -TiAl alloys, *Mater. Sci. Technol.* 16 (2000) 1007–1016. doi:10.1179/026708300101508964.
- [37] C. Renjie, G. Ming, Z. Hu, G. Shengkai, Interactions between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process, *J. Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 1190–1196. doi:10.1016/j.jmatprotec.2010.03.003.
- [38] J. Lapin, L. Ondruš, M. Nazmy, Directional solidification of intermetallic Ti–46Al–2W–0.5Si alloy in alumina moulds, *Intermetallics.* 10 (2002) 1019–1031. doi:10.1016/S0966-9795(02)00119-X.
- [39] V.S. Zhuravlev, M.A. Turchanin, Reasons for the formation of various titanium oxide phases upon wetting aluminum oxide with titanium-containing metallic solutions, *Powder Metall. Met. Ceram.* 36 (1997) 141–146. doi:10.1007/BF02676078.
- [40] Y.-W. Kim, Alloy Design of Gamma(TiAl)Alloys, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* 8 (1995) 319–328.
- [41] D. J. McPherson, Hansen, M., Der Aufbau binärer Legierungssysteme des Titans, *Z. Für Met.* 45 (1954) 76–81.

- [42] D. Banerjee, The evolution of the orthorhombic titanium aluminides, in: n.d.: pp. 81–92.
- [43] A. Denquin, Etude des transformations de phase et approche du comportement mécanique des alliages biphasés à base de TiAl : une contribution au développement de nouveaux alliages intermétalliques, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994.
- [44] J.L. Murray, Calculation of the titanium-aluminum phase diagram, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 243–247. doi:10.1007/BF02652532.
- [45] C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi, R. Mehrabian, Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys, *Acta Metall.* 37 (1989) 1321–1336. doi:10.1016/0001-6160(89)90162-4.
- [46] U.R. Kattner, J.-C. Lin, Y.A. Chang, Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System, *Metall. Trans. A.* 23 (1992) 2081–2090. doi:10.1007/BF02646001.
- [47] R. Kainuma, M. Palm, G. Inden, Solid-phase equilibria in the Ti-rich part of the Ti-Al system, *Intermetallics.* 2 (1994) 321–332. doi:10.1016/0966-9795(94)90018-3.
- [48] I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida, Phase equilibria in the Ti-Al binary system, *Acta Mater.* 48 (2000) 3113–3123. doi:10.1016/S1359-6454(00)00118-X.
- [49] J.C. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram, *J. Phase Equilibria Diffus.* 27 (2006) 255–277. doi:10.1361/154770306X109809.
- [50] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Y. Velikanova, The Al-B-Nb-Ti system, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 64–77. doi:10.1016/j.jallcom.2007.10.061.
- [51] H. Wang, R.C. Reed, J.-C. Gebelin, N. Warnken, On the modelling of the point defects in the ordered B2 phase of the Ti-Al system: Combining CALPHAD with first-principles calculations, *Calphad.* 39 (2012) 21–26. doi:10.1016/j.calphad.2012.06.007.
- [52] J. Zollinger, Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminiums de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique  $\gamma$ -TiAl, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [53] D.R. Johnson, H. Inui, S. Muto, Y. Omiya, T. Yamanaka, Microstructural development during directional solidification of  $\alpha$ -seeded TiAl alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 1077–1085. doi:10.1016/j.actamat.2005.10.040.
- [54] G. LIU, X. LI, Y. SU, R. CHEN, J. GUO, H. FU, Microstructure and microsegregation in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 1342–1349. doi:10.1016/S1003-6326(11)61324-1.
- [55] F. Gomes, H. Puga, J. Barbosa, C.S. Ribeiro, Effect of melting pressure and superheating on chemical composition and contamination of yttria-coated ceramic crucible induction melted titanium alloys, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 4922–4936. doi:10.1007/s10853-011-5405-z.
- [56] Y. Yamamoto, M. Takeyama, Physical metallurgy of single crystal gamma titanium aluminide alloys: orientation control and thermal stability of lamellar microstructure, *Intermetallics.* 13 (2005) 965–970. doi:10.1016/j.intermet.2004.12.011.
- [57] T. Tetsui, T. Kobayashi, H. Harada, Achieving high strength and low cost for hot-forged TiAl based alloy containing  $\beta$  phase, *Mater. Sci. Eng. A.* 552 (2012) 345–352. doi:10.1016/j.msea.2012.05.050.
- [58] E.A. Loria, Quo vadis gamma titanium aluminide, *Intermetallics.* 9 (2001) 997–1001. doi:10.1016/S0966-9795(01)00064-4.
- [59] J.H. Moll, B.J. McTiernan, PM TiAl alloys: the sky's the limit, *Met. Powder Rep.* 55 (2000) 18–22. doi:10.1016/S0026-0657(00)87337-3.
- [60] T. Tetsui, Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles, *Mater. Sci. Eng. A.* 329–331 (2002) 582–588. doi:10.1016/S0921-5093(01)01584-2.
- [61] A. El-Chaikh, T.K. Heckel, H.-J. Christ, Thermomechanical fatigue of titanium aluminides, *Int. J. Fatigue.* 53 (2013) 26–32. doi:10.1016/j.ijfatigue.2011.08.005.
- [62] M. Thomas, M.P. Bacos, Processing and Characterization of TiAl-based Alloys : Towards an Industrial Scale, *AerospaceLab.* 3 (2011) 1–11.
- [63] J. Lapin, Z. Gabalcová, Solidification behaviour of TiAl-based alloys studied by directional solidification technique, *Intermetallics.* 19 (2011) 797–804. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.021.



- [64] Z.W. Huang, Inhomogeneous microstructure in highly alloyed cast TiAl-based alloys, caused by microsegregation, *Scr. Mater.* 52 (2005) 1021–1025. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.01.024.
- [65] G. Chen, J. Lin, X. Xu, Y. Wang, F. Ye, Z. Lin, Recent Progress of Large Ingots for High Nb Containing TiAl Alloy, in: 2007.
- [66] R.J. Cui, X.X. Tang, M. Gao, H. Zhang, S.K. Gong, Microstructure and composition of cast Ti–47Al–2Cr–2Nb alloys produced by yttria crucibles, *Mater. Sci. Eng. A.* 541 (2012) 14–21. doi:10.1016/j.msea.2012.01.099.
- [67] M. Yamaguchi, D.R. Johnson, H.N. Lee, H. Inui, Directional solidification of TiAl-base alloys, *Intermetallics.* 8 (2000) 511–517. doi:10.1016/S0966-9795(99)00157-0.
- [68] X.F. Ding, J.P. Lin, L.Q. Zhang, Y.Q. Su, G.L. Chen, Microstructural control of TiAl–Nb alloys by directional solidification, *Acta Mater.* 60 (2012) 498–506. doi:10.1016/j.actamat.2011.10.009.
- [69] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys, *Intermetallics.* 16 (2008) 969–978. doi:10.1016/j.intermet.2008.04.019.
- [70] S.-C. Huang, Titanium aluminum alloys modified by chromium and niobium and method of preparation, US 4879092 A, 1989.
- [71] S. Naka, Advanced titanium-based alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 333–339. doi:10.1016/S1359-0286(96)80022-2.
- [72] O. Shuleshova, D. Holland-Moritz, W. Löser, A. Voss, H. Hartmann, U. Hecht, V.T. Witusiewicz, D.M. Herlach, B. Büchner, In situ observations of solidification processes in  $\gamma$ -TiAl alloys by synchrotron radiation, *Acta Mater.* 58 (2010) 2408–2418. doi:10.1016/j.actamat.2009.12.027.
- [73] A. Sankaran, Etude de la structure massive dans des alliages à base TiAl et de son évolution en cours de traitements thermiques, Université Paul Verlaine de Metz, 2009.
- [74] V.T. Witusiewicz, AlTi-2Cr-2Nb\_for\_Julien, (n.d.).
- [75] J. Zollinger, J. Lapin, D. Daloz, H. Combeau, Influence of oxygen on solidification behaviour of cast TiAl-based alloys, *Intermetallics.* 15 (2007) 1343–1350. doi:10.1016/j.intermet.2007.04.002.
- [76] G. Nie, H. Ding, R. Chen, J. Guo, H. Fu, Microstructural control and mechanical properties of Ti–47Al–2Cr–2Nb alloy by directional solidification electromagnetic cold crucible technique, *Mater. Des.* 39 (2012) 350–357. doi:10.1016/j.matdes.2012.02.057.
- [77] A. Sankaran, E. Bouzy, J.J. Fundenberger, A. Hazotte, Texture and microstructure evolution during tempering of gamma-massive phase in a TiAl-based alloy, *Intermetallics.* 17 (2009) 1007–1016. doi:10.1016/j.intermet.2009.05.001.
- [78] N. Reilly, Hétérogénéités de fabrication des aluminures de titane : caractérisation et maîtrise de leurs formations en coulée centrifuge. Rapport d’avancement de deuxième année, 2014-2015., IJL, Nancy, 2015.
- [79] J.A. Spittle, Columnar to equiaxed grain transition in as solidified alloys, *Int. Mater. Rev.* 51 (2006) 247–269. doi:10.1179/174328006X102493.
- [80] D. Stefanescu, Science and Engineering of Casting Solidification, Second Edition, Springer US, 2008.
- [81] L. Northcott, The Influence of Alloying Elements on the Crystallization of Copper. Part I. - Small Additions and the Effect of Atomic Structure., *J. Inst. Met.* 65 (1939) 173–204.
- [82] W.C. Winegard, B. Chalmers, Supercooling and dendritic freezing in alloys, *Trans. Am. Soc. Met.* 46 (1954) 1214–1224.
- [83] B. Chalmers, The Structure of Ingots, *J. Aust. Inst. Met.* 8 (1963) 255–263.
- [84] K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlmann, T.P. Seward, III, On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 236 (1966) 149–158.
- [85] R.T. Southin, Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast Metals, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 239 (1967) 220–225.
- [86] A. Ohno, T. Motegi, H. Soda, Origin of the equiaxed crystals in castings, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* 11 (1971) 18–26.
- [87] W. Rosenhain, Discussion on Genders’ Paper, *J. Inst. Met.* 35 (n.d.) 282–285.

- [88] T.P. Melia, W.P. Moffitt, Secondary Nucleation from Aqueous Solution, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 3 (1964) 313–317. doi:10.1021/i160012a006.
- [89] G. Hansen, A. Hellawell, S.Z. Lu, R.S. Steube, Some Consequences of Thermosolutal Convection: The Grain Structure of Castings, *Metall. Mater. Trans. A.* 27 (1996) 569–581. doi:10.1007/BF02648947.
- [90] A. Hellawell, S. Liu, S.Z. Lu, Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings, *JOM.* 49 (1997) 18–20. doi:10.1007/BF02914650.
- [91] S. O’Hara, W.A. Tiller, On the Mechanisms of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 239 (1967) 497–501.
- [92] T. Sato, W. Kurz, K. Ikawa, Experiments on Dendrite Branch Detachment in the Succinonitrile-Camphor Alloy, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 28 (1987) 1012–1021.
- [93] T. Campanella, C. Charbon, M. Rappaz, Grain refinement induced by electromagnetic stirring: A dendrite fragmentation criterion, *Metall. Mater. Trans. A.* 35 (2004) 3201–3210. doi:10.1007/s11661-004-0064-1.
- [94] R.H. Mathiesen, L. Arnberg, P. Bleuet, A. Somogyi, Crystal fragmentation and columnar-to-equiaxed transitions in Al-Cu studied by synchrotron X-ray video microscopy, *Metall. Mater. Trans. A.* 37 (2006) 2515–2524. doi:10.1007/BF02586224.
- [95] M. Moukassi, Influence du brassage du métal liquide sur le déroulement de la solidification des alliages métalliques : application à la formation de la zone équiaxe dans la coulée continue, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1988. <http://www.theses.fr/1988NAN10398> (accessed May 8, 2016).
- [96] C.J. Paradies, R.N. Smith, M.E. Glicksman, The influence of convection during solidification on fragmentation of the mushy zone of a model alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 28 (1997) 875–883. doi:10.1007/s11661-997-1016-3.
- [97] D. Ruvalcaba, R.H. Mathiesen, D.G. Eskin, L. Arnberg, L. Katgerman, In situ observations of dendritic fragmentation due to local solute-enrichment during directional solidification of an aluminum alloy, *Acta Mater.* 55 (2007) 4287–4292. doi:10.1016/j.actamat.2007.03.030.
- [98] E. Liotti, A. Lui, R. Vincent, S. Kumar, Z. Guo, T. Connolley, I.P. Dolbnya, M. Hart, L. Arnberg, R.H. Mathiesen, P.S. Grant, A synchrotron X-ray radiography study of dendrite fragmentation induced by a pulsed electromagnetic field in an Al–15Cu alloy, *Acta Mater.* 70 (2014) 228–239. doi:10.1016/j.actamat.2014.02.024.
- [99] C. Bi, Z. Guo, E. Liotti, S. Xiong, P.S. Grant, QUANTIFICATION STUDY ON DENDRITE FRAGMENTATION IN SOLIDIFICATION PROCESS OF ALLUMINUM ALLOYS, *Acta Metall. Sin.* 51 (2015) 677–684. doi:10.11900/0412.1961.2014.00501.
- [100] N. Shevchenko, O. Roshchupkina, O. Sokolova, S. Eckert, The effect of natural and forced melt convection on dendritic solidification in Ga–In alloys, *J. Cryst. Growth.* 417 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.11.043.
- [101] T. Nagira, N. Nakatsuka, H. Yasuda, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, Impact of melt convection induced by ultrasonic wave on dendrite growth in Sn–Bi alloys, *Mater. Lett.* 150 (2015) 135–138. doi:10.1016/j.matlet.2015.02.069.
- [102] G. Lesoult, P. Neu, J.P. Birat, Modelling of equiaxed solidification induced by electromagnetic stirring on a steel continuous caster, in: Cambridge, UK, 1982.
- [103] S.E. Kisakurek, An experimental investigation into the formation of an equiaxed zone in ingot casting: Pb-Sb alloy system, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 2289–2305. doi:10.1007/BF01058106.
- [104] L. Sturz, A. Drevermann, C. Pickmann, G. Zimmermann, Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 413–414 (2005) 379–383. doi:10.1016/j.msea.2005.08.199.
- [105] S. McFadden, D.J. Browne, C.-A. Gandin, A Comparison of Columnar-to-Equiaxed Transition Prediction Methods Using Simulation of the Growing Columnar Front, *Metall. Mater. Trans. A.* 40 (2009) 662–672. doi:10.1007/s11661-008-9708-x.

- [106] J.D. Hunt, Solidification Microstructure: 30 Years after Constitutional Supercooling Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic, *Mater. Sci. Eng.* 65 (1984) 75–83. doi:10.1016/0025-5416(84)90201-5.
- [107] C.-A. Gandin, From constrained to unconstrained growth during directional solidification, *Acta Mater.* 48 (2000) 2483–2501. doi:10.1016/S1359-6454(00)00070-7.
- [108] M.A. Martorano, C. Beckermann, C.-A. Gandin, A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 1657–1674. doi:10.1007/s11661-003-0311-x.
- [109] C.A. Siqueira, N. Cheung, A. Garcia, Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 2107–2118. doi:10.1007/s11661-002-0042-4.
- [110] C.A. Siqueira, N. Cheung, A. Garcia, The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn–Pb alloys, *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 126–134. doi:10.1016/S0925-8388(02)01026-5.
- [111] D.J. Browne, A New Equiaxed Solidification Predictor from a Model of Columnar Growth, *ISIJ Int.* 45 (2005) 37–44. doi:10.2355/isijinternational.45.37.
- [112] R. Mooney, A Front Tracking Model of the MAXUS-8 Microgravity Solidification Experiment on a Ti-45.5at.%Al-8at.%Nb Alloy, *Articles.* 27 (2011). <http://arrow.dit.ie/engschmecart/30>.
- [113] R.P. Mooney, S. McFadden, Z. Gabalcová, J. Lapin, An experimental–numerical method for estimating heat transfer in a Bridgman furnace, *Appl. Therm. Eng.* 67 (2014) 61–71. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.02.048.
- [114] J.A. Dantzig, M. Rappaz, *Solidification*, EPFL Press, 2009.
- [115] N. Gey, M. Humbert, Characterization of the variant selection occurring during the  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  phase transformations of a cold rolled titanium sheet, *Acta Mater.* 50 (2002) 277–287. doi:10.1016/S1359-6454(01)00351-2.
- [116] S.N. Tiwary, J. Beech, The Role of the Peritectic Reaction in the Formation of the Equiaxed Zone in Iron Base Alloys, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* 21 (1981) 554–558. doi:10.2355/isijinternational1966.21.554.
- [117] H. Biloni, B. Chalmers, Origin of the equiaxed zone in small ingots, *J. Mater. Sci.* 3 (1968) 139–149. doi:10.1007/BF00585481.
- [118] D. Ma, Y. Li, S.C. Ng, H. Jones, Unidirectional solidification of Zn-rich Zn–Cu peritectic alloys—I. Microstructure selection, *Acta Mater.* 48 (2000) 419–431. doi:10.1016/S1359-6454(99)00365-1.
- [119] P.A. Bibby, J. Beech, Solidification behaviour of low-alloy steel castings, *J. Iron Steel Inst.* 211 (n.d.) 290–292.
- [120] M. Bobadilla, *Solidification des aciers inoxydables austénitiques: microségrégations et formation des structures*, Thèse d’Etat, Institut national polytechnique de Lorraine, 1984.
- [121] H. W. Kerr, J. Cissé, G.F. Bolling, On equilibrium and non-equilibrium peritectic transformations, *Acta Metall.* 22 (1974) 677–686. doi:10.1016/0001-6160(74)90077-7.
- [122] D.R. Uhlmann, G.A. Chadwick, Unidirectional solidification of melts producing the peritectic reaction, *Acta Metall.* 9 (1961) 835–840. doi:10.1016/0001-6160(61)90186-9.
- [123] J. Valloton, J.A. Dantzig, M. Plapp, M. Rappaz, Modeling of peritectic coupled growth in Cu–Sn alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 5549–5560. doi:10.1016/j.actamat.2013.05.011.
- [124] T.S. Lo, S. Dobler, M. Plapp, A. Karma, W. Kurz, Two-phase microstructure selection in peritectic solidification: from island banding to coupled growth, *Acta Mater.* 51 (2003) 599–611. doi:10.1016/S1359-6454(02)00440-8.
- [125] J. Valloton, J.-D. Wagnière, M. Rappaz, Competition of the primary and peritectic phases in hypoperitectic Cu–Sn alloys solidified at low speed in a diffusive regime, *Acta Mater.* 60 (2012) 3840–3848. doi:10.1016/j.actamat.2012.03.030.
- [126] J.-S. Park, R. Trivedi, Convection-induced novel oscillating microstructure formation in peritectic systems, *J. Cryst. Growth.* 187 (1998) 511–515. doi:10.1016/S0022-0248(97)00884-1.
- [127] H. Zhong, S. Li, H. Kou, J. Li, The solidification path related columnar-to-equiaxed transition in Ti–Al alloys, *Intermetallics.* 59 (2015) 81–86. doi:10.1016/j.intermet.2014.12.014.

- [128] G. Liu, X. Li, Y. Su, D. Liu, J. Guo, H. Fu, Microstructure, microsegregation pattern and the formation of B2 phase in directionally solidified Ti–46Al–8Nb alloy, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 275–282. doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.023.
- [129] X. DING, L. ZHANG, J. LIN, J. HE, J. YIN, G. CHEN, Microstructure control and mechanical properties of directionally solidified TiAl–Nb alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 747–753. doi:10.1016/S1003-6326(11)61240-5.
- [130] D. Phelan, M. Reid, R. Dippenaar, Kinetics of the peritectic reaction in an Fe–C alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 477 (2008) 226–232. doi:10.1016/j.msea.2007.05.090.
- [131] N.J. McDonald, S. Sridhar, Peritectic reaction and solidification in iron-nickel alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 1931–1940. doi:10.1007/s11661-003-0158-1.
- [132] Y. Arai, T. Emi, H. Fredriksson, H. Shibata, In-situ observed dynamics of peritectic solidification and  $\delta/\gamma$  transformation of Fe-3 to 5 At. pct Ni alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 36 (2005) 3065–3074. doi:10.1007/s11661-005-0078-3.
- [133] H. Nassar, H. Fredriksson, On Peritectic Reactions and Transformations in Low-Alloy Steels, *Metall. Mater. Trans. A.* 41 (2010) 2776–2783. doi:10.1007/s11661-010-0289-0.
- [134] M. Ohno, K. Matsuura, Motion and Morphology of Triple Junction in Peritectic Reaction Analyzed by Quantitative Phase-field Model, *ISIJ Int.* 50 (2010) 1879–1885. doi:10.2355/isijinternational.50.1879.
- [135] S. Griesser, C. Bernhard, R. Dippenaar, Mechanism of the Peritectic Phase Transition in Fe–C and Fe–Ni Alloys under Conditions Close to Chemical and Thermal Equilibrium, *ISIJ Int.* 54 (2014) 466–473. doi:10.2355/isijinternational.54.466.
- [136] S. Griesser, C. Bernhard, R. Dippenaar, Effect of nucleation undercooling on the kinetics and mechanism of the peritectic phase transition in steel, *Acta Mater.* 81 (2014) 111–120. doi:10.1016/j.actamat.2014.08.020.
- [137] S. Griesser, M. Reid, C. Bernhard, R. Dippenaar, Diffusional constrained crystal nucleation during peritectic phase transitions, *Acta Mater.* 67 (2014) 335–341. doi:10.1016/j.actamat.2013.12.018.
- [138] H. Shibata, Y. Arai, M. Suzuki, T. Emi, Kinetics of peritectic reaction and transformation in Fe–C alloys, *Metall. Mater. Trans. B.* 31 (2000) 981–991. doi:10.1007/s11663-000-0074-3.
- [139] H. Yin, T. Emi, Marangoni flow at the gas/melt interface of steel, *Metall. Mater. Trans. B.* 34 (2003) 483–493. doi:10.1007/s11663-003-0015-z.
- [140] G. Boussinot, E.A. Brener, D.E. Temkin, Kinetics of isothermal phase transformations above and below the peritectic temperature: Phase-field simulations, *Acta Mater.* 58 (2010) 1750–1760. doi:10.1016/j.actamat.2009.11.017.
- [141] G. Boussinot, C. Hüter, R. Spatschek, E.A. Brener, Isothermal solidification in peritectic systems, *Acta Mater.* 75 (2014) 212–218. doi:10.1016/j.actamat.2014.04.055.
- [142] H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, M. Uesugi, N. Nakatsuka, M. Kiire, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, In-situ observation of peritectic solidification in Sn–Cd and Fe–C alloys, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 27 (2012) 12084. doi:10.1088/1757-899X/27/1/012084.
- [143] J. Eiken, M. Apel, V.T. Witusiewicz, J. Zollinger, U. Hecht, Interplay between  $\alpha(\text{Ti})$  nucleation and growth during peritectic solidification investigated by phase-field simulations, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 464104. doi:10.1088/0953-8984/21/46/464104.
- [144] D. McBride, N.J. Humphreys, T.N. Croft, N.R. Green, M. Cross, P. Withey, Complex free surface flows in centrifugal casting: Computational modelling and validation experiments, *Comput. Fluids.* 82 (2013) 63–72. doi:10.1016/j.compfluid.2013.04.021.
- [145] K. Liu, Y.C. Ma, M. Gao, G.B. Rao, Y.Y. Li, K. Wei, X. Wu, M.H. Loretto, Single step centrifugal casting TiAl automotive valves, *Intermetallics.* 13 (2005) 925–928. doi:10.1016/j.intermet.2004.12.004.
- [146] J. Aguilar, A. Schievenbusch, O. Kättlitz, Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades – Process engineering and parameter analysis, *Intermetallics.* 19 (2011) 757–761. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.014.

- [147] M. Založnik, J. Zollinger, H. Combeau, U. Hecht, D. Daloz, Observations expérimentales et modélisation de la macroségrégation en coulée centrifuge d'alliages Ti-Al-Nb, *Metall. Res. Technol.* 107 (2010) 449–455. doi:10.1051/metal/2011014.
- [148] J.J.W.A. van Loon, J. Krause, H. Cunha, J. Goncalves, H. Almeida, P. Schiller, The Large Diameter Centrifuge, LDC, for Life and Physical Sciences and Technology, in: Angers, France, 2008.
- [149] H. Rodot, L.L. Regel, G.V. Sarafanov, M. Hamidi, I.V. Videskii, A.M. Turtchaninov, Cristaux de rellure de plomb élaborés en centrifugeuse, *J. Cryst. Growth.* 79 (1986) 77–83. doi:10.1016/0022-0248(86)90418-5.
- [150] R.A. Brown, Theory of transport processes in single crystal growth from the melt, *AIChE J.* 34 (1988) 881–911. doi:10.1002/aic.690340602.
- [151] W. Weber, G. Neumann, G. Müller, Stabilizing influence of the coriolis force during melt growth on a centrifuge, *J. Cryst. Growth.* 100 (1990) 145–158. doi:10.1016/0022-0248(90)90617-T.
- [152] N. Ramachandran, J.P. Downey, P.A. Curreri, J.C. Jones, Numerical modeling of crystal growth on a centrifuge for unstable natural convection configurations, *J. Cryst. Growth.* 126 (1993) 655–674. doi:10.1016/0022-0248(93)90817-G.
- [153] C.W. Lan, C.Y. Tu, Three-dimensional analysis of heat flow, segregation, and interface shape of gradient-freeze crystal growth in a centrifuge, *J. Cryst. Growth.* 226 (2001) 406–418. doi:10.1016/S0022-0248(01)01385-9.
- [154] J. Friedrich, J. Baumgartl, H.-J. Leister, G. Müller, Experimental and theoretical analysis of convection and segregation in vertical Bridgman growth under high gravity on a centrifuge, *J. Cryst. Growth.* 167 (1996) 45–63. doi:10.1016/0022-0248(96)00239-4.
- [155] H. Rodot, L.L. Regel, A.M. Turtchaninov, Crystal growth of IV–VI semiconductors in a centrifuge, *J. Cryst. Growth.* 104 (1990) 280–284. doi:10.1016/0022-0248(90)90127-7.
- [156] G. Müller, G. Neumann, W. Weber, The growth of homogeneous semiconductor crystals in a centrifuge by the stabilizing influence of the Coriolis force, *J. Cryst. Growth.* 119 (1992) 8–23. doi:10.1016/0022-0248(92)90200-3.
- [157] P. Bárczy, J. Sólyom, L.L. Regel, Solidification of Al-Al<sub>3</sub>Ni(Cu) eutectics at high gravity, *J. Cryst. Growth.* 119 (1992) 160–166. doi:10.1016/0022-0248(92)90215-5.
- [158] C.C. Battalle, R.N. Grugel, A.B. Hmelo, T.G. Wang, The effect of enhanced gravity levels on microstructural development in Pb-50 wt pct Sn alloys during controlled directional solidification, *Metall. Mater. Trans. A.* 25 (1994) 865–870. doi:10.1007/BF02665463.
- [159] D.M. Herlach, Dendrite Growth Kinetics in Undercooled Melts of Intermetallic Compounds, *Crystals.* 5 (2015) 355–375. doi:10.3390/cryst5030355.
- [160] N. Saunders, TiAl DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multicomponent TiAl alloys, (1997).
- [161] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, T.Y. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 133–161. doi:10.1016/j.jallcom.2008.05.008.
- [162] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, T.Y. Velikanova, Thermodynamic re-modelling of the ternary Al–Cr–Ti system with refined Al–Cr description, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 939–958. doi:10.1016/j.jallcom.2015.04.231.
- [163] C. Cagran, B. Wilthan, G. Pottlacher, B. Roebuck, M. Wickins, R.A. Harding, Thermophysical properties of a Ti–44%Al–8%Nb–1%B alloy in the solid and molten states, *Intermetallics.* 11 (2003) 1327–1334. doi:10.1016/S0966-9795(03)00175-4.
- [164] D.R. Liu, J.J. Guo, S.P. Wu, Y.Q. Su, H.Z. Fu, Stochastic modeling of columnar-to-equiaxed transition in Ti–(45–48 at%) Al alloy ingots, *Mater. Sci. Eng. A.* 415 (2006) 184–194. doi:10.1016/j.msea.2005.09.077.
- [165] M. Kong, R.N. Bhattacharya, C. James, A. Basu, A statistical approach to estimate the 3D size distribution of spheres from 2D size distributions, *Geol. Soc. Am. Bull.* 117 (2005) 244. doi:10.1130/B25000.1.
- [166] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 4th edition, CRC Press, Uetikon-Zuerich, Switzerland ; Enfield, N.H, 1998.



- [167] Y. Mishin, C. Herzig, Diffusion in the Ti–Al system, *Acta Mater.* 48 (2000) 589–623. doi:10.1016/S1359-6454(99)00400-0.
- [168] T. Campanella, C. Charbon, M. Rappaz, Influence of permeability on the grain refinement induced by forced convection in copper-base alloys, *Scr. Mater.* 49 (2003) 1029–1034. doi:10.1016/S1359-6462(03)00446-9.
- [169] M. Rappaz, M. Bellet, M. Deville, *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-11821-0> (accessed August 3, 2016).
- [170] P.C. Carman, *Trans Inst Chem.* 15 (1937) 150–166.
- [171] M. Easton, D. StJohn, An analysis of the relationship between grain size, solute content, and the potency and number density of nucleant particles, *Metall. Mater. Trans. A.* 36 (2005) 1911–1920. doi:10.1007/s11661-005-0054-y.
- [172] P. Peng, X. Li, J. Li, Y. Su, J. Guo, H. Fu, Detachment of secondary dendrite arm in a directionally solidified Sn-Ni peritectic alloy under deceleration growth condition, *Sci. Rep.* 6 (2016) 27682. doi:10.1038/srep27682.
- [173] A. Viardin, L. Sturz, M. Apel, U. Hecht, Phase Field Modeling of  $\beta$ (Ti) Solidification in Ti-45at.%Al: Columnar Dendrite Growth at Various Gravity Levels, *Mater. Sci. Forum.* 790–791 (2014) 34–39.
- [174] C.J. Paradies, M.E. Glicksman, Flow interactions with dendritic mushy zones, in: S.H. Davis, H.E. Huppert, U. Müller, M.G. Worster (Eds.), *Interact. Dyn. Convect. Solidif.*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992: pp. 81–91.
- [175] M. Založnik, J. Zollinger, H. Combeau, U. Hecht, D. Daloz, Observations expérimentales et modélisation de la macroségrégation en coulée centrifuge d’alliages Ti-Al-Nb\*, *Rev Met.* 107 (2010) 449–455.
- [176] T. Tetsui, T. Kobayashi, T. Ueno, H. Harada, Consideration of the influence of contamination from oxide crucibles on TiAl cast material, and the possibility of achieving low-purity TiAl precision cast turbine wheels, *Intermetallics.* 31 (2012) 274–281. doi:10.1016/j.intermet.2012.07.019.
- [177] K. Sakamoto, K. Yoshikawa, T. Kusamichi, T. Onoye, Changes in Oxygen Contents of Titanium Aluminides by Vacuum Induction, Cold Crucible Induction and Electron Beam Melting, *ISIJ Int.* 32 (1992) 616–624. doi:10.2355/isijinternational.32.616.
- [178] F.J. Zanner, Vacuum Melting, *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (2004).
- [179] A. Choudhury, M. Blum, Economical production of titanium-aluminide automotive valves using cold wall induction melting and centrifugal casting in a permanent mold, *Vacuum.* 47 (1996) 829–831. doi:10.1016/0042-207X(96)00076-0.
- [180] R.L. Saha, T.K. Nandy, R.D.K. Misra, K.T. Jacob, On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium, *Metall. Trans. B.* 21 (1990) 559–566. doi:10.1007/BF02667869.
- [181] A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger, TiAl–Nb melt interaction with pyrolytic boron nitride crucibles, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 347–350. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.09.021.
- [182] A.V. Kartavykh, V.V. Cherdynstev, Chemical compatibility of a TiAl-Nb melt with oxygen-free crucible ceramics made of aluminum nitride, *Russ. Metall. Met.* 2008 (2009) 491–499. doi:10.1134/S0036029508060074.
- [183] A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger, TiAl–Nb melt interaction with AlN refractory crucibles, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 300–304. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.03.032.
- [184] F. Gomes, J. Barbosa, C.S. Ribeiro, Induction melting of  $\gamma$ -TiAl in CaO crucibles, *Intermetallics.* 16 (2008) 1292–1297. doi:10.1016/j.intermet.2008.08.008.
- [185] R. CUI, X. TANG, M. GAO, H. ZHANG, S. GONG, Thermodynamic analysis of interactions between Ti–Al alloys and oxide ceramics, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 887–894. doi:10.1016/S1003-6326(11)61261-2.

- [186] C. Yuan, D. Compton, X. Cheng, N. Green, P. Withey, The influence of polymer content and sintering temperature on yttria face-coat moulds for TiAl casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4041–4049. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.010.
- [187] W.-J. Kim, J.Y. Park, S.J. Oh, Y.S. Kim, G.-W. Hong, I.-H. Kuk, Characteristics and Sintering Behavior of Yttria Powders Synthesized by the Combustion Process, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 411–413. doi:10.1023/A:1006609523568.
- [188] T. Tetsui, T. Kobayashi, A. Kishimoto, H. Harada, Structural optimization of an yttria crucible for melting TiAl alloy, *Intermetallics.* 20 (2012) 16–23. doi:10.1016/j.intermet.2011.08.026.
- [189] B. LI, A. LIU, H. NAN, W. BI, J. GUO, H. FU, Wettability of TiAl alloy melt on ceramic moulds in electromagnetic field, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 18 (2008) 518–522. doi:10.1016/S1003-6326(08)60091-6.
- [190] R.L. Saha, T.K. Nandy, R.D.K. Misra, K.T. Jacob, Evaluation of the reactivity of titanium with mould materials during casting, *Bull. Mater. Sci.* 12 (1989) 481–493. doi:10.1007/BF02744918.
- [191] P. Durán, P. Recio, C. Moure, On the metastability phenomena in the ZrO<sub>2</sub>-CaO system, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 727–730. doi:10.1007/BF00729473.
- [192] S.-Y. Sung, Y.-J. Kim, Modeling of titanium aluminides turbo-charger casting, *Intermetallics.* 15 (2007) 468–474. doi:10.1016/j.intermet.2006.07.009.
- [193] H.R. Zhang, X.X. Tang, L. Zhou, M. Gao, C.G. Zhou, H. Zhang, Interactions between Ni-44Ti-5Al-2Nb-Mo alloy and oxide ceramics during directional solidification process, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6451–6458. doi:10.1007/s10853-012-6577-x.
- [194] Q. Jia, Y.Y. Cui, R. Yang, A study of two refractories as mould materials for investment casting TiAl based alloys, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 3045–3049. doi:10.1007/s10853-006-6785-3.
- [195] J. Guo, J. Jia, Y. Liu, G. Liu, Y. Su, H. Ding, Evaporation behavior of aluminum during the cold crucible induction skull melting of titanium aluminum alloys, *Metall. Mater. Trans. B.* 31 (2000) 837–844. doi:10.1007/s11663-000-0120-1.
- [196] X. Cheng, X.D. Sun, C. Yuan, N.R. Green, P.A. Withey, An investigation of a TiAlO based refractory slurry face coat system for the investment casting of Ti–Al alloys, *Intermetallics.* 29 (2012) 61–69. doi:10.1016/j.intermet.2012.05.005.
- [197] X. Cheng, C. Yuan, N. Green, P. Withey, Evaluation of the Inertness of Investment Casting Molds Using Both Sessile Drop and Centrifugal Casting Methods, *Metall. Mater. Trans. A.* 44 (2012) 888–898. doi:10.1007/s11661-012-1455-3.
- [198] C. Frueh, D.R. Poirier, M.C. Maguire, The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat reaction, *Metall. Mater. Trans. B.* 28 (1997) 919–926. doi:10.1007/s11663-997-0019-1.
- [199] R.L. Saha, R.D.K. Misra, Formation of low-melting eutectic at the metal-mould interface during titanium casting in zircon sand moulds, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 1318–1319. doi:10.1007/BF00722647.
- [200] S.-Y. Sung, Y.-J. Kim, Economic net-shape forming of TiAl alloys for automotive parts, *Intermetallics.* 14 (2006) 1163–1167. doi:10.1016/j.intermet.2005.11.025.
- [201] E. Zhao, F. Kong, Y. Chen, Effect of different primary coating materials and mold temperatures on fluidity of high-temperature titanium alloy, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.* 226 (2012) 1862–1868. doi:10.1177/0954405412459007.
- [202] J. Lapin, Z. Gabalcová, T. Pelachová, Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible on contamination of directionally solidified intermetallic Ti–46Al–8Nb alloy, *Intermetallics.* 19 (2011) 396–403. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.007.
- [203] R. CUI, H. ZHANG, X. TANG, L. MA, H. ZHANG, S. GONG, Interactions between  $\gamma$ -TiAl melt and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic material during directional solidification process, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21 (2011) 2415–2420. doi:10.1016/S1003-6326(11)61029-7.
- [204] G. Bernard-Granger, C. Guizard, L. San-Miguel, Sintering Behavior and Optical Properties of Yttria, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2698–2702. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01759.x.
- [205] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, Protective coatings for induction casting of titanium, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9541–9548. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.027.

- [206] L.-Y. Chen, A.-T. Qiu, L.-J. Liu, M. Jiang, X.-G. Lu, C.-H. Li, Thermodynamic modeling of the Ti–Al–Cr ternary system, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1936–1946. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.092.

# Annexe A : Considérations vis-à-vis la contamination

Lors de la fonderie, les critères de performance par rapport à la contamination sont différents pour les creusets et pour les moules. Le temps de contact du métal à l'état liquide avec un moule, même préchauffé, est très court par rapport au temps de contact du métal en fusion avec le creuset, ce qui réduit le risque de contamination. Le choix d'un creuset pour un alliage réactif est critique, tandis qu'un matériau moins optimal peut toutefois servir de moule sans induire trop de dégradations.

Plus longtemps le métal reste en fusion, plus il risque de réagir avec son environnement, et les procédés d'élaboration et de fonderie doivent prendre en compte ce risque. Les températures et durées de maintien en température ou à l'état liquide sont à optimiser.

## A.1 Creusets métalliques

La fusion dans un creuset en métal refroidi minimise le contact avec le moule et l'apport d'espèces interstitiels, mais coûte cher et peut réduire le rendement ou la taille des lingots. Les moules en cuivre limitent la contamination, par exemple, mais pour un lingot pesant plusieurs centaines de kilogrammes, la fusion en lévitation et la fusion par induction en creuset refroidi sont impossibles [176]. Le taux d'oxygène reste relativement constant en fonction du temps [177]. La refusion à l'arc sous vide peut produire un plus gros lingot, avec des difficultés d'atteindre une distribution homogène de certains éléments d'alliage tels que le manganèse et à fort prix [176]. Les procédés en creuset métallique peuvent limiter la surchauffe obtenue à environ 20°C, ce qui peut compliquer la coulée classique par gravité [12].

L'usinabilité, la ténacité et la forgeabilité des lingots sont améliorées par rapport aux lingots élaborés en creuset réfractaire de base oxyde [176]. Cependant, le prix de l'électricité pour chauffer et refroidir le moule simultanément, la surchauffe limitée, et les limitations de taille associées aux procédés impliquant une lévitation rendent la recherche d'un creuset alternatif très attractive.

La technique d'élaboration d'*Induction Skull Melting*, ou ISM, permet essentiellement de fabriquer un creuset métallique à partir de l'alliage même, *via* fusion par induction en creuset froid métallique. Une couche fine de métal se solidifie en premier sur la paroi du creuset en cuivre refroidi à l'eau, et cette couche devient le contenant pour l'alliage fondu [178]. Cette couche (« *skull* ») peut servir de récipient pour plusieurs cycles de la même composition d'alliage [178]. Pour la réutilisation du *skull*, le contrôle de la composition chimique est essentiel. Dans le cas d'un alliage incorporant des éléments d'alliage de différentes densités et points de fusion, si le contrôle de la stabilité du métal fondu est insuffisant, le premier métal solidifié risque d'avoir une composition à l'écart de celle souhaitée [179].

## A.2 Creusets réfractaires

Historiquement, des moules en graphite ont été utilisés pour la fonderie de titane en raison de leur haute résistance au mouillage et la faible contamination en oxygène observée [36]. L'absence

de données sur le graphite utilisé en tant que creuset suggère que la réaction avec le métal fondu serait forte, et qu'il vaut mieux limiter le contact entre les deux.

Des études ont évalué des réfractaires à base de borures, carbures, sulfures, nitrures et oxydes. Les matériaux les plus prometteurs sont les oxydes.

### A.2.1 Borures et nitrures

De la contamination sévère a été rapportée dans la fusion du titane pur dans des réfractaires de base borure et nitrure [180]. Des études plus récentes ont confirmé ce résultat pour des creusets en BN pyrolytique, présentant une contamination extensive en borures et nitrures [181], mais AlN avait des propriétés acceptables. L'enrichissement en oxygène constaté au cours de ces expériences était de 0,11 %mas, ce qui est comparable à celui d'un creuset en oxyde performant plus coûteux [182]. De fines inclusions de nitrures sont présentes près de la surface, surtout pour des temps d'interaction longs, même si des inclusions d'oxydes ne sont pas trouvées, et l'enrichissement en azote a été important [183]. Les conséquences de cette contamination en azote doivent être caractérisées comme dans le cas de l'oxygène : une limite supérieure pour préserver la phase primaire souhaitée doit être respectée.

### A.2.2 Carbures, sulfures et oxyfluorures

D'autres alternatives ne sont pas plus prometteuses. Dans le cas des carbures, l'affinité du titane pour le carbone l'arrache des carbures du creuset, pour l'intégrer dans le métal et y former des carbures [180]. Des sulfures de calcium et de magnésium ne sont pas adaptés et des sulfures des éléments terre rares sont décrits comme étant "meilleur" que ces derniers sans rentrer dans le détail par Saha et coll. [180]. Les oxyfluorures de néodymium et de lanthanum ont été utilisés dans un poteau pour les moules destinés aux alliages de titane [180]. Le développement de ces derniers n'a pas été beaucoup exploré.

### A.2.3 Oxydes

Les creusets en oxyde sont parmi les plus communs hors creuset froid métallique. L'un des avantages de ce type de creuset est que la puissance requise pour la fusion du métal est réduite pour la fusion en creuset céramique. Par exemple, un four ISM à creuset froid utilise une source de 300 kW pour fabriquer un lingot de 7 kg, tandis que le même lingot pourrait être élaboré par VIM en creuset céramique avec 20-25 kW [177]. Dans un creuset froid, l'énergie associée au refroidissement est importante, surtout parce que le métal est chauffé simultanément.

La composition de l'alliage influe sur sa susceptibilité à la contamination. Les compositions d'alliages employant de fortes teneurs en éléments réfractaires tels que le niobium et le tungstène, dont les points de fusion sont très élevés, nécessitant un maintien à plus haute température pour assurer leur homogénéisation, ne sont peut-être pas adaptées à la fusion en creuset céramique en raison du plus fort risque de contamination en oxygène à hautes températures [184]. La stabilité des oxydes augmente avec la teneur en aluminium. L'addition d'éléments d'alliage tels que niobium et chrome réduit l'activité du titane et peut donc réduire les interactions avec un moule céramique et la contamination en oxygène [185]. Ces additions diminuent la réactivité du liquide [36].

Des propriétés intrinsèques des matériaux céramiques jouent bien sûr sur l'intégrité du creuset. Le frittage à plus haute température produit une céramique moins friable, et une température



d'au moins 1400°C est nécessaire pour densifier et homogénéiser la céramique [186]. Le frittage de certaines céramiques à température de fusion élevée, comme l'yttrine, est particulier, car même à des températures supérieures à 1800°C, une microstructure dense et homogène est difficilement atteinte [187].

La distribution de tailles de particules utilisées et le taux de porosité restante après le frittage sont des paramètres importants chez les creusets en oxydes. Pour la résistance au choc thermique, un taux porosité du creuset important lié à un frittage moins fort est favorable – divers diamètres de particules sont l'idéal, mais il faut minimiser le départ des particules dû aux liaisons faibles entre particules [188]. Les poudres fines donnent une meilleure qualité de surface et facilitent le frittage, mais ceci accorde moins de résistance au choc thermique, propriété associée aux poudres grossières [188]. Un désavantage majeur de la porosité est l'entraînement du liquide dans les pores, où de nouvelles surfaces sont exposées à la réaction avec le liquide, dégradant la qualité de surface et la structure et introduisant des inclusions dans le liquide, surtout en cas de convection forcée [36].

Un manque de contact intime entre le métal liquide et le creuset inhibe la réaction entre les deux, malgré la possibilité d'un substrat mouillé par le liquide de résister à l'attaque [36]. Le contact métal-creuset est quantifié par la mouillabilité du creuset. La méthode de la goutte posée est souvent utilisée pour mesurer l'angle de contact entre un liquide et le substrat et donc la mouillabilité d'un substrat. La réaction à l'interface dont le produit recouvre le substrat peut donner des résultats difficiles à interpréter pour les alliages de base TiAl [189]. Un suivi de l'angle de contact d'une goutte maintenue dans l'état liquide par induction expose plus clairement la progression de la réaction métal-moule [189]. Pourtant le travail du champ électromagnétique de l'inducteur augmente la différence d'énergie libre du système de cette réaction, la force motrice pour la mouillabilité, et donc l'angle de contact est plus petit [189]. La Figure A-1 montre le mouillage du Ti-50Al sur divers substrats oxydes courants. Plus faible l'angle, meilleur le mouillage. L'yttrine ( $Y_2O_3$ ) inhibe le plus la réaction en surface.

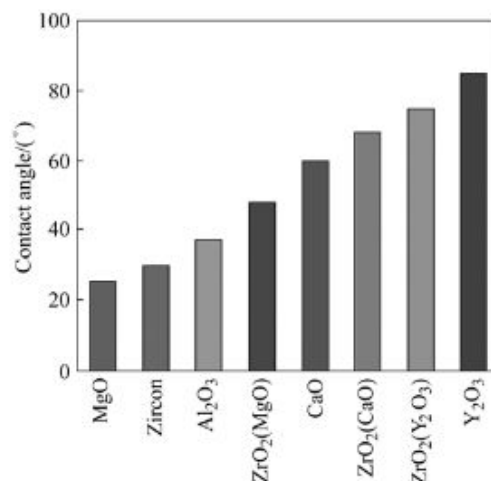
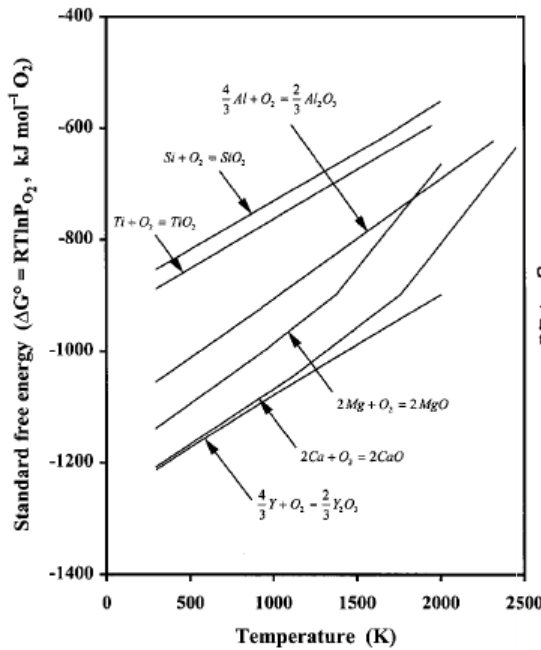


Figure A-1. Angles de contact entre le Ti-50Al et divers moules oxydes [189].

Le titane liquide ne dissout pas complètement les oxydes. La diffusion d'oxygène est plus rapide que celle des éléments métalliques de plus grand diamètre, donc tandis que l'oxygène peut diffuser loin, les éléments qui étaient liés à l'oxygène restent en surface du moule sous forme d'oxydes appauvris ou de composés intermétalliques [190]. Plus l'énergie libre de formation d'un oxyde est élevée, plus il est stable [190], et la solubilité dans le titane est aussi un facteur important [180]. L'enrichissement en oxygène d'un alliage TiAl est inversement proportionnel à la stabilité

thermodynamique d'un oxyde [36]. Une énergie libre de Gibbs de dissolution d'oxyde élevée est préférable, surtout pour les hautes températures, comme les activités de titane et d'aluminium augmentent avec la température, réduisant cette énergie de dissolution [185].

La Figure A-2 montre le classement des oxydes en termes d'énergie libre de formation. Curieusement ce classement semble correspondre à celui des angles de contact, même si le modèle d'angle de contact en mouillage ne prend pas forcément en compte une énergie libre de formation.



1 Standard free energies of formation of some relevant oxides: based on data from Refs. 7 and 8

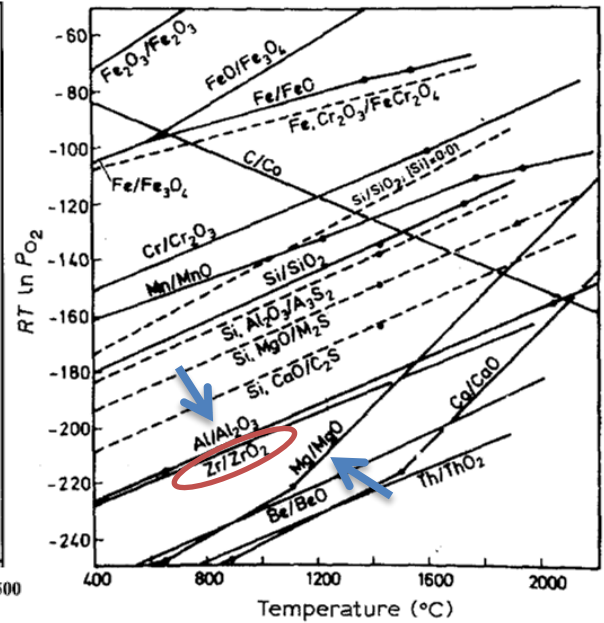


Figure 4 Ellingham-type diagram for different oxides.

Figure A-2. Énergies libres de formation des oxydes (gauche, [36]) typiquement utilisés dans la fonderie de TiAl et (droite, [191]) l'emplacement du ZrO<sub>2</sub> parmi les autres oxydes courants.

La performance à hautes températures, la résistance au choc thermique et le prix faible de l'alumine le rendent attractif parmi les oxydes réfractaires. Cet oxyde est relativement non-réactif. Diverses études [176,189,192] ont utilisé ce matériau en tant que creuset ou moule pour un alliage TiAl sans trop commenter la réaction en surface. Par contre, face à un alliage très réactif tel qu'un alliage de titane ou de TiAl, sa performance n'est pas acceptable par rapport aux alternatives plus performants [185].

L'une des premières études systématiques des oxydes réfractaires pour la fonderie de TiAl a montré de bons résultats pour la chaux (CaO) par rapport à l'enrichissement en oxygène (teneur de 0,15 %mas après un maintien en température d'une heure) [36]. Cependant, une pénétration importante du liquide dans le creuset a été observée [36], et les moules en chaux ont une affinité pour l'humidité qui peut entraîner une plus forte contamination ou la destruction du moule [184]. Cette nature hygroscopique rend nécessaire des précautions de manutention et stockage qui compliquent son application à l'échelle industrielle [193].

La zircone ne semble pas être un bon choix de matériau de creuset pour les alliages de titane ou TiAl. Le zirconium diffuse dans le TiAl, où il est surtout trouvé dans les espaces interdendritiques et peut provoquer un durcissement en surface par réaction chimique [194]. Un désavantage de la zircone pure est la mouillabilité du TiAl en contact avec elle, de façon à ce qu'un contact intime du métal en

fusion avec le moule se réalise, facilitant l'avancement de la réaction [189]. La stabilisation de la zirconie avec d'autres composés tels que l'yttrine, la chaux ou la magnésie est souvent pratiquée dans le monde des réfractaires et permet notamment d'augmenter l'angle de contact moule-métal dans ce cas, mais le gain en performances n'est pas remarquable [189]. Un atout de l'élément est le fait que le zirconium est le seul élément d'addition sur plusieurs étudiés qui protège contre l'évaporation d'aluminium [195].

D'autres oxydes ont été testés en contact avec des alliages de titane ou de TiAl mais n'ont pas été retenus. Pour ne pas apporter d'autres éléments que le titane et l'aluminium dans le matériau, Cheng et coll. [196,197] ont testé un mélange de  $TiO_2$  et d' $Al_2O_3$ , le trouvant non-idéal parce que le composé réagit beaucoup avec le TiAl. La silice est un composé particulièrement indésirable, son affinité pour le titane étant particulièrement forte. La silice libre est à éviter car qu'importe l'oxyde mélangé avec la silice, elle réagit préférentiellement avec le titane [198]. Le titane pur coulé dans des moules en sable de zirconie subit une réaction eutectique à basse température en surface avec la silice notamment [199]. Cette phase eutectique peut pénétrer dans le front de solidification, et la contamination en oxygène pour cette coulée a atteint 800  $\mu m$  d'épaisseur lors de l'étude avec le titane [199]. Dans le cas d'un moule de fonderie à la cire perdue, le liant du moule peut influencer beaucoup sur la contamination si celui-ci contient de la silice [200].

L'yttrine est connue pour sa stabilité exceptionnelle parmi les oxydes vis-à-vis d'alliages de titane ou les alliages à base de TiAl. La contamination en oxygène est généralement faible, presque comparable aux moules non-céramiques. Il possède aussi le plus grand angle de contact donnant une résistance à la réaction, l'étape de mouillage non-réactif la plus prolongée avant l'étape réactive, et les produits de réaction les plus fins et homogènes [189]. L'yttrine promet en plus une bonne fluidité de l'alliage [201]. Ce matériau reste toutefois un oxyde, et la contamination est donc inévitable. Des transferts de matière en surface ont été constatés [37,188,202], et des inclusions d'oxydes sont également présentes. La contamination peut être peu détectée par techniques les plus accessibles et peut donc passer pour inaperçue dans des études moins concentrées sur les effets de la contamination [202]. Les problèmes les plus importants avec l'yttrine sont son prix élevé et éventuellement son impact environnemental.

L'yttrine représente une amélioration même par rapport aux oxydes considérés comme étant stables. La couche durcie en surface a augmenté de 5,0  $\mu m$  à 24,0  $\mu m$  en passant d'une coulée de TiAl en creuset en yttrine à un creuset en alumine [201]. L'aspect de surface du TiAl en solidification dirigée est aussi amélioré par ce même changement de creuset [52,196].

Des inclusions sont la trace la plus importante laissée par l'yttrine. L'yttrine est plus dense que le TiAl, donc les inclusions ne flottent pas dans le métal fondu, ce qui faciliterait leur élimination [186]. Ces inclusions peuvent prouver néfastes. Des inclusions d'yttrine situées en fond de fissure, des criques à l'interface particule-matrice, et une ductilité réduite ont été trouvées dans une étude [68]. Dans une autre étude, des particules d'yttrine formées par réaction eutectique ont été trouvées dans la zone interdendritique, et aucune particule d'yttrine n'est apparue avant l'interface solide-liquide [202].

Le frittage de l'yttrine est difficile, et même à des températures supérieures à 1800°C, une microstructure dense et homogène est difficile à obtenir [187]. Dans une étude, le frittage d'un creuset en alumine revêtu de barbotine d'yttrine a été accompli à 1650°C pendant 100 h, mais la couche n'était pourtant pas complètement densifiée [203]. Une poudre commerciale frittée à 1600°C pendant 2h n'a

atteint que 80 % de la densité théorique dans une autre étude [187]. Le mécanisme du frittage est responsable de ces contraintes : la densification de l'yttrine est limitée par la diffusion d'ions d'yttrium de grand diamètre [204]. La gamme de température des réfractaires standards est largement trop basse pour suffire à l'yttrine.

Le coût de l'yttrine est un facteur motivant son utilisation plutôt sous forme de revêtement. Divers auteurs ont exploré des méthodes d'application différentes (immersion en barbotine, application par peinture, projection plasma, construction de carapace couche par couche) et des substrats différents ( $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZrO_2-CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $MgO$ ), avec des épaisseurs de couche variant de 2 à plus de 350  $\mu m$ . Des résultats satisfaisants sont obtenus pour différentes méthodes d'application [32,203,205]. Dans tous les cas le métal liquide n'a pas complètement pénétré dans la couche d'yttrine. Un revêtement d'yttrine a eu un grand angle de contact ( $> 100^\circ$ ) et une couche d'interaction de 31  $\mu m$  pour goutte posée, sous conditions plus sévères que les conditions réelles de coulée [196]. Utiliser l'yttrine en tant que revêtement est aussi considéré comme la meilleure solution pour un moule céramique.

### A.3 Synthèse

Peu de creusets sont adaptés à la fusion des aluminures de titane. La meilleure performance est obtenue avec des creusets métalliques, mais des creusets en yttrine offrent une performance correcte dans les cas où le choix d'un creuset métallique est techniquement impossible ou trop cher. Le temps de contact étant moins important avec un moule, les moules métalliques sont toujours à privilégier mais moins nécessaires que dans le cas des creusets.

Le procédé d'*Induction Skull Melting* effectué dans des creusets métalliques est intéressant en termes de faible risque de contamination puisque l'alliage TiAl fondu est en contact direct avec une couche « skull » du même alliage.

Sur tous les matériaux réfractaires, seul l'yttrine convient à la fabrication de creusets pour la fusion de TiAl. Même si l'yttrine est efficace par rapport aux autres oxydes et réfractaires, le problème d'inclusions est toujours présent pour des creusets élaborés à partir de ces matériaux. Il est possible et plus économique d'utiliser l'yttrine en tant que couche supérieure en contact avec le métal liquide dans un assemblage de creuset composite. Les réactions avec le substrat et les éventuelles couches intermédiaires et le procédé d'élaboration de l'assemblage sont à optimiser.

# Annexe B : Études de la configuration et de caractérisation microstructurale

Cette annexe concerne les études préliminaires avec l'alliage GE pour finaliser la configuration du four à induction avec creuset froid et déterminer la taille de grains sur les lingots produits.

## B.1 Études de la configuration

Les premières expériences dans la sole froide ont permis de maîtriser les possibilités du système afin de générer des résultats reproductibles. Les paramètres les plus influents parmi ceux présentés en paragraphe 4.1 du Chapitre 4 : Coulées en creuset froid étaient la forme du creuset, la forme de l'inducteur, la surchauffe et la vitesse de refroidissement. Concernant l'atmosphère, le débit de gaz fait fluctuer la température affichée au pyromètre. Le débit de gaz doit donc être stabilisé avant que le générateur ne soit lancé.

En termes d'équipement associé à la chauffe, la puissance du générateur est constante et relativement stable à une précision de 100 W. La haute puissance favorise plus de projections de métal liquide dans le tube, tandis que la faible puissance favorise plus de collage. La température de l'eau de refroidissement peut varier de l'ordre de 5°C, mais cet effet est négligeable.

Des essais ont montré que faire varier la hauteur de l'inducteur de  $\pm 0,5$  cm avait un effet négligeable sur la thermique, même si cette hauteur était tenue constante pour les expériences suivantes. Un rapport inverse entre la fréquence du générateur et l'étendue du collage creuset-lingot a été constaté, ce qui suggère qu'une lévitation insuffisante était responsable du collage. Une fréquence plus élevée favorise la lévitation. La fréquence ne peut être modifiée qu'en jouant sur les dimensions des composants du système. La fréquence augmente pour un creuset plus plat au fond. La fréquence augmente aussi pour un inducteur à moins de spires plus espacées. L'inducteur original ayant sept spires de tube en cuivre de diamètre 6 mm, d'un diamètre interne de 62 mm et d'une hauteur de 65 mm, a été remplacé par un nouvel inducteur de quatre spires de tube en cuivre de diamètre 8 mm, d'un diamètre interne de 65 mm et d'un hauteur de 60 mm, élaboré dans l'atelier mécanique de l'Institut Jean Lamour (IJL) pour cette étude. La Figure B-1 présente l'ancien inducteur et le nouvel inducteur ainsi modifié. Modifier la géométrie du creuset et par la suite la géométrie de l'inducteur a permis d'augmenter la fréquence du générateur de 127 kHz à 154 kHz puis jusqu'à 215 kHz. Des problèmes de collage qui se manifestaient avant sont donc résolus par ces changements de configuration.



Figure B-1. Aspect de l'inducteur de la sole froide avant et après sa mise à jour.



Concernant les mesures de température, la propreté de l'intérieur de l'enceinte assure un affichage de température plus juste. Dans le contexte de cette étude, il n'a pas été possible d'estimer les effets du changement d'état de surface du liquide au solide, du contact éventuel creuset-lingot et de la présence d'une couche d'oxyde sur la température affichée par le pyromètre.

Enfin, le protocole des essais a lui aussi évolué. La surchauffe appliquée joue sur l'étendue de la zone équiaxe, mais aussi sur le collage dans l'ancienne configuration. Plus la surchauffe est faible, moins la zone équiaxe est étendue et plus le collage est prononcé. Une diminution de la température affichée par le pyromètre au cours du temps après la fusion a été constatée, et la durée d'essai a donc été fixée à trois minutes après la fusion totale pour les refusions Ti-Al-Cr. Pour les essais avec l'alliage de base GE, le liquide étant jugé déjà homogénéisé, le refroidissement a été déclenché sans attendre trois minutes, quelques secondes après la fusion totale, afin d'éviter tout collage. En raison du contrôle manuel de la puissance du générateur, les essais initiaux ont comporté un refroidissement brutal par coupure de courant instantanée. Les essais avec l'alliage de base GE ont été conduits avec un refroidissement plus progressif sur quelques secondes afin d'éviter la chute brutale du liquide, ce qui peut causer son piégeage entre les sections du creuset.

## B.2 Electron Backscatter Diffraction

La caractérisation structurale sous EBSD (*electron backscatter diffraction*) a été poursuivie parce que celle-ci permet de voir les orientations des grains et de faire une cartographie de celles-ci. Comme la solidification de TiAl comprend plusieurs phases, la structure révélée ne serait pas la structure primaire, mais remonter à cette structure serait possible à travers les relations d'orientation entre les phases lors de leur évolution.

Les relations d'orientation de Burgers gouvernent la croissance de la phase péritectique  $\alpha$  sur  $\beta$  : les plans  $\{0001\}_\alpha // \{110\}_\beta$  et les directions  $\langle 11-20 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$ . Ces relations d'orientation permettent de vérifier les origines des grains de la phase  $\alpha$  stable à température ambiante qui ont un grain voisin de phase  $\beta$  stable à température ambiante.

Une analyse EBSD de la phase  $\alpha$ -Ti héritée de la phase primaire  $\beta$ -Ti dans le Ti pur par Gey et Humbert en 2002 [115] a mis en évidence la possibilité d'identifier plus précisément encore les origines communes de grains  $\alpha$ . Des désorientations de  $10^\circ$ ,  $60-63^\circ$  ou  $90^\circ$  (répertoriées dans le Tableau B-1) entre des grains d' $\alpha$  indiquent une origine commune (issus du même grain  $\beta$ , liserés blancs sur la Figure B-2). De petites désorientations entre  $2$  et  $8^\circ$  peuvent exister dans une même colonie (liserés noirs sur la Figure B-2). Les lignes épaisses noires sur la Figure B-2 désignent les désorientations qui ne font pas partie des deux groupes précédemment décrits, c'est-à-dire les frontières entre des colonies d' $\alpha$  sans relation entre elles. Ce dernier type de frontière peut délimiter des grains de  $\beta$  primaire.

Des études préliminaires de la reconstruction de la structure primaire en  $\beta$  ont été menées sur l'alliage solidifiant par  $\beta$  Ti-43Al-2Cr-2Nb. Son chemin de solidification est le suivant :  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha$ .

Tableau B-1. Désorientations entre colonies d' $\alpha$  issus du même grain  $\beta$  [115].

Specific misorientations between  $\alpha$  colonies inherited from a same  $\beta$  grain ( $n$  corresponds to one of the symmetrically equivalent rotation axe)

$\omega$	$\vec{n}$
10°529	$\vec{c} = [00.1]$
60°	$\vec{a}_2 = [\bar{1}2.0]$
60°832°	$\vec{d}_1$ at 80°97 from $\vec{c}$ in $(\vec{d}_3, \vec{c})$ plane
63°262	$\vec{d}_2$ at 72°73 from $\vec{c}$ in $(\vec{a}_2, \vec{c})$ plane
90°	$\vec{d}_3$ at 5°26 from $\vec{a}_2$ in basal plane

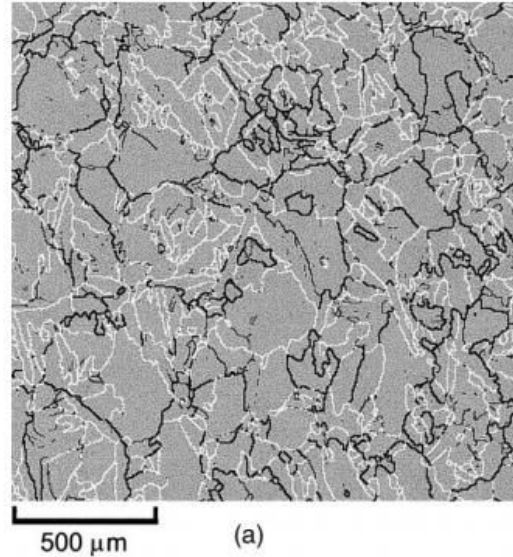


Figure B-2. Cartographie des angles de désorientation caractéristiques [115].

### B.2.1 Préparation pour electron backscatter diffraction

La préparation pour les analyses d'*electron backscatter diffraction* (EBSD) est plus complexe. L'échantillon doit avoir des faces parfaitement parallèles, un bord droit pour l'orienter par rapport au détecteur, et un minimum de contraintes internes induites par les étapes de polissage. La Figure B-3 synthétise les étapes de préparation.

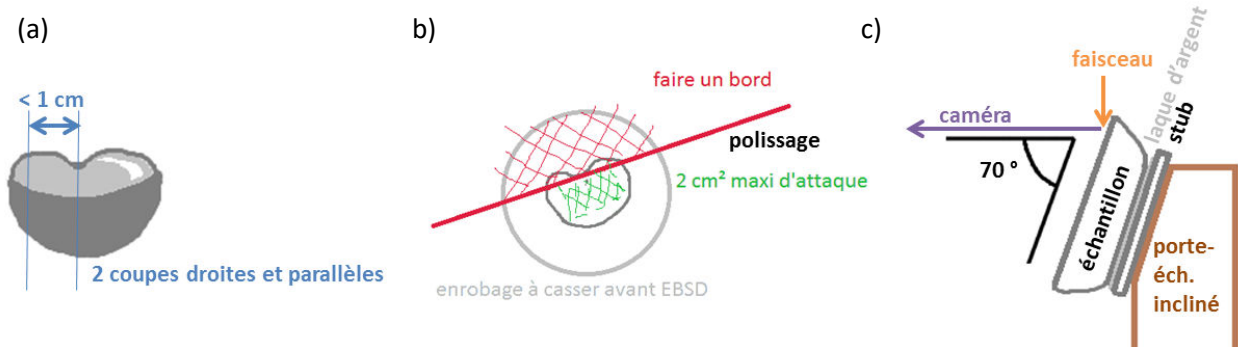


Figure B-3. Préparation pour EBSD. (a) Schéma de la découpe de faces parallèles. (b) Schéma de la zone d'attaque électrolytique. (c) Schéma de l'assemblage sur le porte-échantillon.

Des faces parallèles sont d'abord coupées à la microtrouçonneuse, espacées de moins d'1 cm et avec une face alignée avec l'axe centrale du lingot (Figure B-3(a)), suivi d'une troisième coupe droite perpendiculaire à ces deux faces près du côté « retassure » du lingot (Figure B-3(b)).

L'échantillon ainsi découpé est enrobé avec les deux faces exposées, puis poli manuellement jusqu'à la solution Struers OP-S comme dans les cas précédemment décrits. Davantage de précautions sont cependant prises pendant le polissage (pression plus faible), surtout pour les papiers de prépolissage les plus grossiers. Si trop de contraintes résiduelles restent en surface, l'indexation des orientations cristallographiques des grains ne sera pas possible.

L'étape de polissage finale est une technique de polissage électrolytique sur une machine Struers Lectropol-5. Un masque expose 2 cm<sup>2</sup> (la surface maximale pour laquelle de bons résultats ont été obtenus) de l'échantillon à la solution Struers « A3 » pour 40 s à 25 V et 25°C, taux flux 12. La surface attaquée est la zone près du bord découpé pour orienter l'échantillon, jusqu'à ce bord. Après

l'attaque, la surface est rincée à l'eau et à l'éthanol, suivi d'un nettoyage aux ultrasons pendant 3 mn dans de l'éthanol. Sous microscope optique avec lumière polarisée, des grains sont visibles quand l'attaque a été efficace. Un repolissage avec un papier 1200 jusqu'à la finition « miroir » de la solution OP-S est sinon nécessaire avant de pouvoir refaire l'attaque sous les mêmes conditions. Cette technique de polissage est plus efficace que le polissage vibratoire avec une machine Buehler Vibromet avec la solution MasterMet 2 diluée à l'eau distillée, ce qui a été testé pour différents poids de pression et durées de polissage.

Le montage pour observation EBSD requiert que les échantillons préparés soient collés à la laque d'argent à un support qui se visse dans le porte-échantillon incliné à 70° (Figure B-3(c)).

## B.2.2 Electron backscatter diffraction

Le MEB Quanta avec un système d'Oxford Instruments et une caméra Nordlys F a été utilisé pour les analyses d'*electron backscatter diffraction* (EBSD), en parallèle avec la suite de logiciels HKL Channel5. Des définitions de phases personnalisées pour  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été créées à partir des données cristallographiques [10,52,73], en partie résultant d'essais de diffraction aux rayons X qui ont été réalisés sur de petits bouts polis de lingots produits en sole froide. Le diaphragme 3, une taille de spot de 5 ou 6, et une puissance de 20-25 kV ont été utilisés sur l'échantillon incliné à 70°.

Sur une cartographie EBSD à pas de 0,3  $\mu\text{m}$  d'un échantillon de Ti-43Al-2Cr-2Nb, deux grains de la phase B2 ont été identifiés, marqués en couleur en Figure B-4 et en Figure B-5. Pour chacun des deux grains, des figures de pôles des phases  $\alpha$  et  $\beta$  ont été superposés pour les plans et directions de la relation d'orientation de Burgers afin de confirmer l'existence d'un lien éventuel.

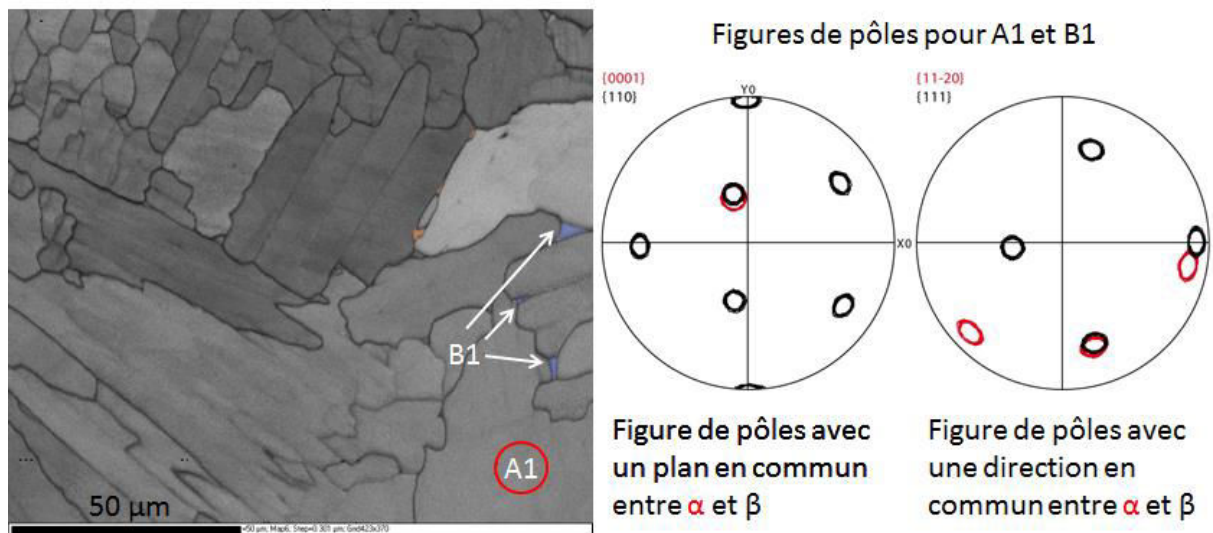


Figure B-4. Cartographie EBSD d'un échantillon de Ti-43Al-2Cr-2Nb et les figures de pôles associées aux grains A1 et B1.

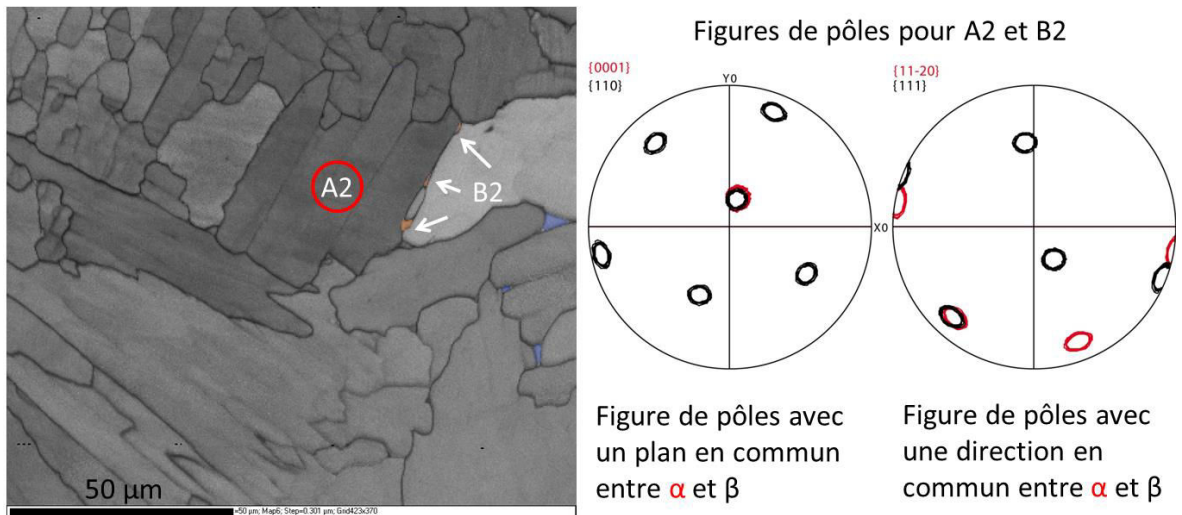


Figure B-5. Cartographie EBSD d'un échantillon de Ti-43Al-2Cr-2Nb et les figures de pôles associées aux grains A2 et B2.

Chaque paire de grains manifeste bien un plan et une direction en commun suivant la relation de Burgers. Il est donc possible de remonter à la structure de grains  $\beta$  à partir d'une structure de grains  $\alpha$ , en prenant l'hypothèse que la phase péritectique ne germe que sur la phase primaire.

Globalement, le taux d'indexation des phases était très faible, inférieur à 70 %, insuffisant pour procéder à la reconstruction structurale et poursuivre cette voie.

### B.3 Synthèse

#### B.3.1 Études de configuration de la sole froide

Les études de la configuration de la sole froide pour vérifier la reproductibilité et le changement de forme de creuset en cuivre moins pointu et de l'inducteur comportant moins de spires plus espacées afin d'augmenter la fréquence pour minimiser le collage ont abouti à la possibilité d'élaborer des lingots sans problèmes de collage au creuset, comme le montre la Figure B-6.

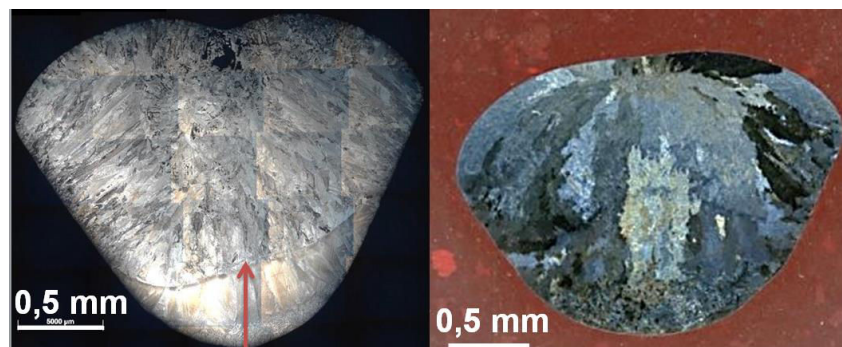


Figure B-6. Illustration de la zone de collage avant le changement du creuset et de l'inducteur et de l'aspect d'un lingot après ces modifications.

#### B.3.2 EBSD

Lors de la présente étude, même si quelques images permettant de valider la théorie pour l'alliage Ti-43Al-2Cr-2Nb se solidifiant uniquement par  $\beta$  ont pu être prises, le taux d'indexation des phases était trop faible pour pouvoir utiliser la technique d'EBSD pour la détermination de la structure

primaire. En plus, la phase  $\gamma$ -TiAl lamellaire était celle qui était indexée pour tous les échantillons sauf Ti-43Al-2Cr-2Nb, nécessitant deux étapes successives pour remonter à la structure d' $\alpha$  puis de  $\beta$ .



# Annexe C : Études du système Ti-Al-Cr en creuset froid

Des études préliminaires en creuset froid avec un alliage ternaire Ti-Al-2Cr ont permis de maîtriser la configuration et le protocole expérimentaux. Le système, le protocole d'essai et les résultats sont présentés dans la présente annexe.

## C.1 Le système Ti-Al-Cr

Un alliage ternaire Ti-Al-Cr a été choisi comme alliage modèle puisque le chrome peut aider à identifier les ségrégations en aluminium grâce à son coefficient de partage de l'ordre de 0,6, qui peut faire office de marqueur de ségrégation en aluminium, dont le coefficient de partage est de l'ordre de 0,9 [10].

La Figure C-1 montre le positionnement sur la coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-Al-2Cr, calculée sous Thermo-Calc avec la base de données Ti-Al-Cr de Chen [206], des quatre compositions (dont deux péritectiques) par rapport à la transformation péritectique haute température :

- Ti-43Al-2Cr ( $\beta$ ),
- Ti-46Al-2Cr (hypopéritectique),
- Ti-49Al-2Cr (hyperpéritectique),
- Ti-52Al-2Cr ( $\alpha$ ).

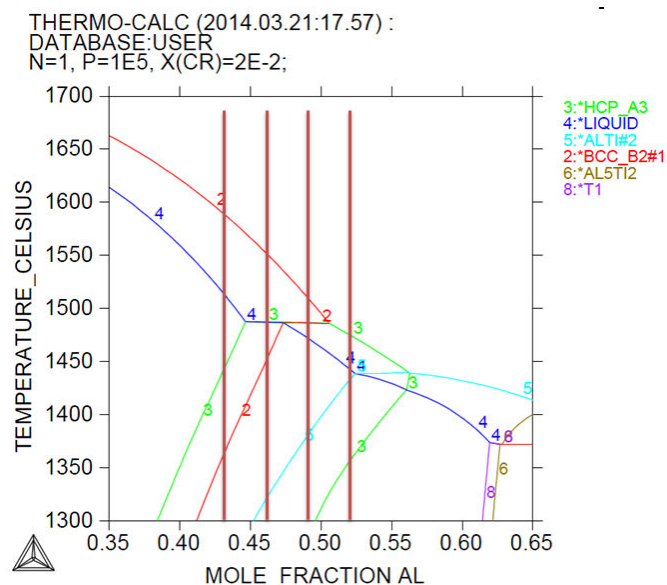


Figure C-1. Coupe isoplèthe du diagramme de phases Ti-Al-2Cr avec les compositions élaborées indiquées.

## C.2 Matériaux d'étude

Le titane utilisé était soit de petits cylindres de pureté 99,98 % de diamètre 6,35 mm et de longueur 12,7 mm, soit découpé à la microtrancheuse de précision du barreau de titane de pureté 99,96 % de diamètre 12,7 mm. Des granules fines de titane de pureté 99,9 % étaient disponibles pour ajuster la masse finale. L'aluminium était sous forme de granules aplaties de diamètre nominal 9,5 mm

et de pureté 99,99 %. Le chrome de pureté 99,5 % était sous forme de bouts irréguliers de moins d'1 mm de diamètre. Ces éléments ont été pesés avec une précision de 0,001 g dans les proportions nécessaires pour préparer des échantillons de 40 g de chaque composition souhaitée dans la liste précédente ou 20 g dans le cadre des vérifications du système avec la composition Ti-43Al-2Cr.

### C.3 Protocole expérimental

Des lingots de 20 g ou 40 g ont été élaborés dans la sole froide : un creuset froid en cuivre chauffé par induction et refroidi à l'eau décrit en détail dans le paragraphe 3.2.1.1 du Chapitre 3 : Matériaux et techniques. Avant chaque essai, la sole froide est purgée par des cycles successifs de vide et d'argon de pureté 99,999 % finissant par atteindre un vide de l'ordre de moins de  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar. Un flux stable d'argon est ensuite établi, atmosphère qui protège contre l'évaporation de l'aluminium. Un pyromètre bicolore enregistre la température à partir de 900°C environ. Les lingots sont refroidis au contact du creuset froid, sous argon.

La première fusion des lingots Ti-Al-Cr était un mélange de titane et de chrome uniquement. Cette étape permet l'homogénéisation du lingot et évite les inclusions de chrome, élément ayant un point de fusion plus élevé que ceux des autres. La puissance du générateur est remise à zéro durant quelques secondes dès que le lingot est jugé homogène. L'aluminium est ensuite ajouté sous le lingot Ti-Cr, ce qui nécessite le démontage du tube du four, son nettoyage, et un rétablissement de l'atmosphère protectrice d'argon par le même cycle de vides et de purges à l'argon que pour toute opération dans la sole froide. Une attention particulière est portée à cette deuxième fusion pour éviter l'évaporation excessive d'aluminium. Quelques cycles de chauffe et de refroidissement sont nécessaires pour pouvoir fondre le cœur Ti-Cr à l'intérieur de l'aluminium qui se met autour. Lorsque le lingot se colle au creuset, la puissance est remise à zéro et un décollage est effectué par un coup mécanique sec. Après démontage et nettoyage du tube et rétablissement de l'atmosphère, le lingot est refondu à l'envers. Le suivi visuel de l'aspect fondu ou non fondu du lingot et de l'aspect de surface après le refroidissement, ainsi que le suivi thermique par pyromètre, permet de confirmer l'homogénéité du lingot.

Après des tests pour confirmer l'effet de la puissance et de la hauteur de l'inducteur, l'essai de « coulée » en sole froide a suivi un protocole commun. Chaque essai a lieu après nettoyage du creuset, du tube et de la colonne reliant le tube au pyromètre. Un vide inférieur à  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar est atteint après 2 purges à l'argon. Un flux stable d'argon est ensuite établi. Le générateur est allumé à une puissance de 3 kW et augmenté jusqu'à 8 kW pour garantir des conditions identiques à travers les compositions. Si la fusion ne se produit pas, la puissance peut être augmentée par pas de 0,5 kW. Le métal est maintenu en fusion quelques secondes avant de réduire la puissance à 0 kW durant quelques secondes. Couper le courant directement encoure un risque de piégeage de métal liquide entre les parties du creuset. Le lingot rentre en contact avec le creuset refroidi et se solidifie au contact. Le refroidissement continue dans le creuset à des vitesses de l'ordre de 10°C/s sous argon jusqu'à la température ambiante. Au moins deux lingots par composition sont élaborés sous les mêmes conditions.

## C.4 Résultats Ti-Al-Cr

### C.4.1 Études de la configuration de la sole froide

Les essais de la configuration ont notamment établi un précédent en termes de reproductibilité des essais. Des résultats reproductibles ont été trouvés pour différentes puissances sur différentes hauteurs d'inducteur. La Figure C-2 confirme que la même forme de courbe T(t) est obtenue à chaque fois et que les surchauffes sont très proches pour une même puissance.

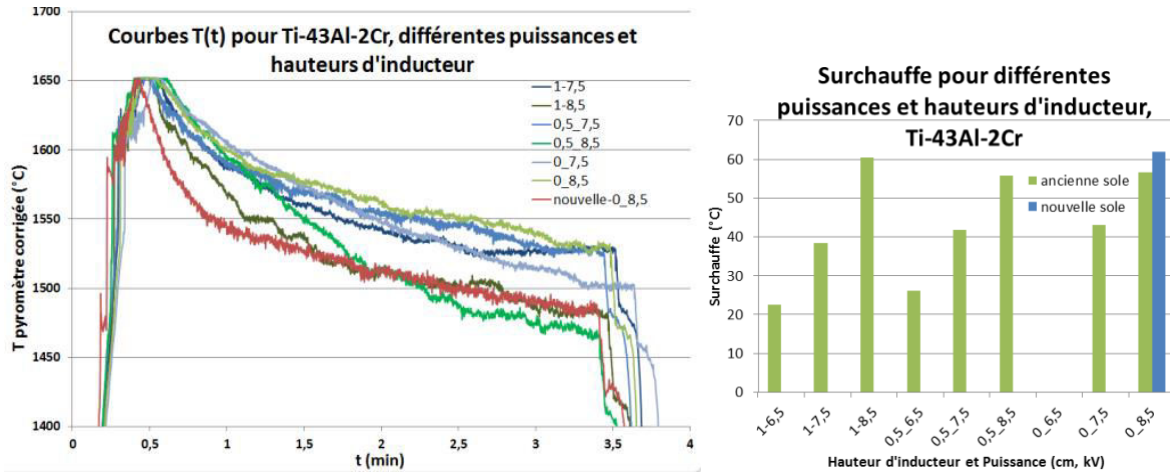


Figure C-2. Suivi thermique (gauche) et surchauffes calculées (droite) pour les essais avec Ti-43Al-2Cr à trois puissances et hauteurs d'inducteur pour deux géométries de creuset.

### C.4.2 Macrostructures

Les échantillons de 40 g pour les différentes compositions solidifiant par  $\beta$  présentent une TCE claire, ce qui est visible sur la Figure C-3.

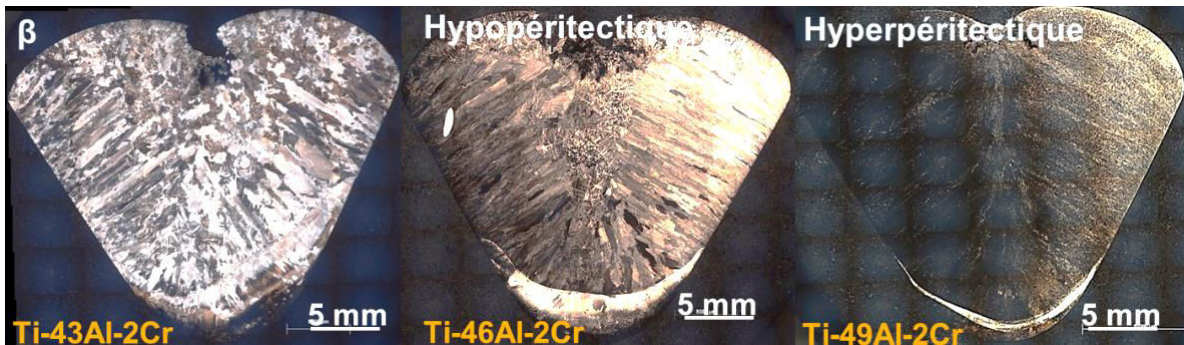


Figure C-3. Macrostructures des lingots Ti-Al-2Cr élaborés dans l'ancienne configuration de la sole froide.

Une zone de collage est observée au fond de ces lingots, plus étendue pour des surchauffes plus élevées. Des études de la configuration du système ont réussi à éliminer le problème de collage, mais les recherches dans le système Ti-Al-Cr ont été abandonnées peu après.

La zone équiaxe est plus étendue sur les lingots plus riches en aluminium, mais comme ces essais ont été effectués à une puissance constante de 8 kW et non pas une surchauffe constante, ceci est peut-être un effet de surchauffe. La Figure C-4 illustre le problème de surchauffe non-constante.

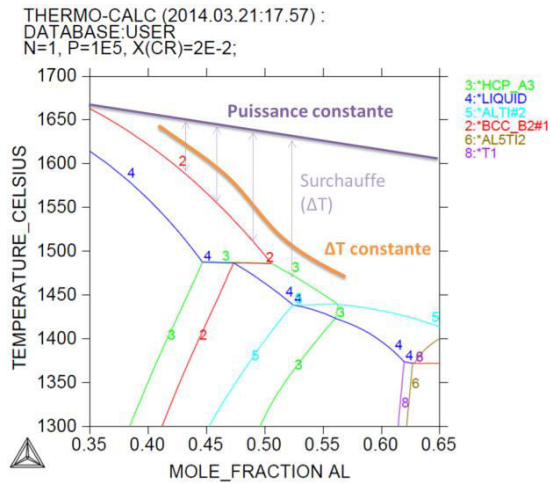


Figure C-4. Représentation graphique de la différence entre surchauffe constante et puissance constante.

Suite à ces résultats, les essais pour les différentes compositions ont été conduits à surchauffe, et non pas puissance, constante. Fixer une surchauffe constante pour les essais en composition permet de mieux isoler la variable de composition pour observer son effet sur la TCE. Le problème de collage a nécessité davantage d'études. Ainsi la transition colonnaire-équiaxe identifiée sur les échantillons ternaire Ti-Al-Cr n'a pas été caractérisée en plus de détail.

### C.4.3 Données thermiques

Le profil thermique pour un essai reproductible a été identifié, ainsi que quelques points caractéristiques (Figure C-5). Ces mêmes points sont identifiables sur les courbes  $T(t)$  pour tout essai dans la sole froide.

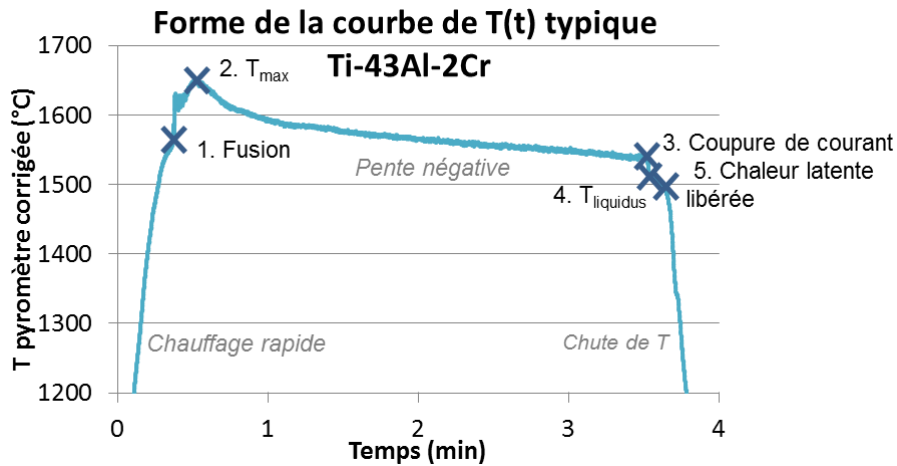


Figure C-5. Profil de température caractéristique d'un essai dans la sole froide.

Le chauffage dans la sole froide est très rapide. Un changement de pente en forme de « coude » indique la fusion, suivie de quelques instabilités avant le pic de température maximale. La température décroît pendant le reste de l'essai, sans qu'une cause n'ait pu être mise en évidence. La pente décroît plus rapidement pendant les premières secondes, puis se stabilise. Cependant, après la coupure de courant du générateur (où la remise à zéro est moins brutale), la température diminue encore plus rapidement. Un court plateau indique la température du liquidus (un point de « coude ») et la libération de la chaleur latente. La chute de température continue ensuite.

#### C.4.4 Comparaisons avec Ti-Al-O

Les études du système ternaire Ti-Al-O pendant la thèse de J. Zollinger ont compris des élaborations et des expériences dans la sole froide. Dans le cas des expériences, une surchauffe de 100°C a été appliquée pour toutes les compositions [52]. Comme présenté en Figure C-6, une TCE a été observée à la même hauteur sur tous ces lingots.

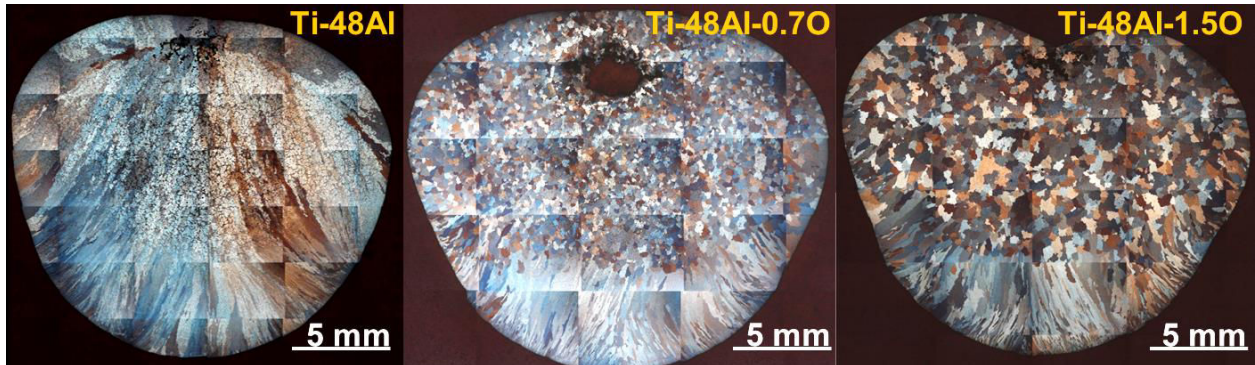


Figure C-6. Macrostructures de Ti-48Al-O élaborés pendant la thèse de J. Zollinger [52].

La Figure C-6 montre aussi une augmentation de la taille de grains avec l'augmentation de la teneur en oxygène. La phase primaire du lingot sans oxygène était la phase  $\beta$ , mais la contamination en oxygène force la solidification par  $\alpha$  [10,52]. Les données de densité de grains  $\beta$  et de la fraction atomique de  $\beta$  pro-péritectique pour les alliages Ti-Al-O élaborés pendant ces travaux de thèse sont présentées en Figure C-7. Ces lingots sont également discutés dans le Chapitre 4 : Coulées en creuset froid.

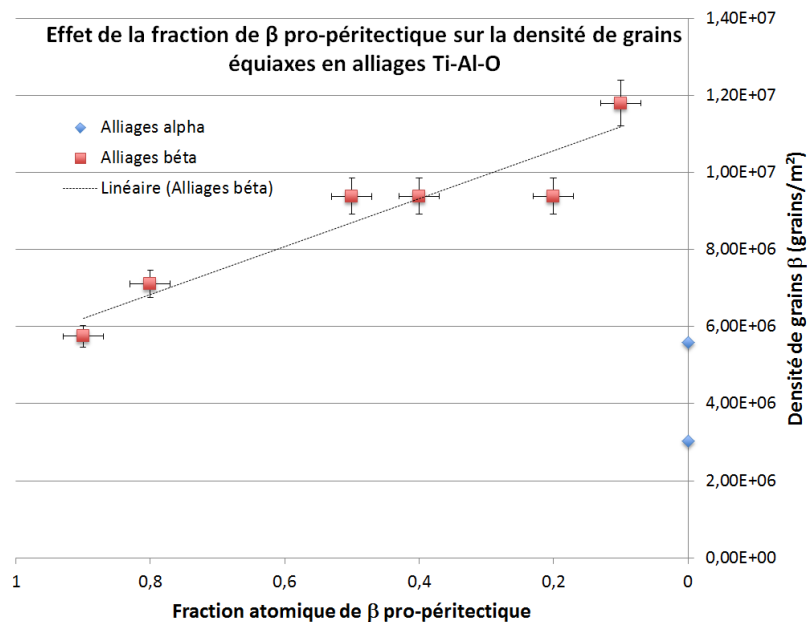


Figure C-7. Effet de la fraction de  $\beta$  pro-péritectique sur la densité de grains équiaxes.

Pour les alliages se solidifiant par  $\beta$ , la densité de grains augmente quand la quantité de  $\beta$  pro-péritectique décroît, soit la taille de grains diminue quand la teneur en aluminium augmente. La taille de grains des alliages solidifiant par  $\alpha$  est plus grosse que celles des alliages solidifiant par  $\beta$ . La solidification par  $\beta$  est connue pour faciliter la fragmentation, ce qui augmente le nombre de germes, diminue la taille de grains et favorise la TCE.



# Annexe D : Mesures en coulée centrifuge semi-industrielle

Les lingots issus de coulée centrifuge semi-industrielle chez Access, ainsi que le lingot coulé en centrifuge fourni par Safran ont été caractérisé par mesures. Le Tableau D-1 donne des caractéristiques identifiants de ces lingots.

Tableau D-1. Nomenclature des lingots.

Échantillon/lingot	Signification	Teneur en Al (%mol)
BA1	Essai 1, bas-aluminium	46,9
BA2	Essai 2, bas-aluminium	46,9
HA Safran	Lingot haut-aluminium fourni par Safran	47,7 (estimée)

La Figure 6-19 du Chapitre 6 : Coulées centrifuge semi-industrielles indique les régions du lingot étudiées : le bord, la région des ailes de mouette/colonnaire, la zone équiaxe, et le « cône de fond ». La Figure 6-24 du même chapitre schématise les mesures qui se trouvent dans leur intégralité dans la présente Annexe. L'ensemble des mesures ont été effectués sur des images scannées des lingots. Les largeurs et hauteurs mesurés sont tout simplement les dimensions des lingots. Le reste des mesures visent à caractériser les régions de l'échantillon, en cône de base, zone équiaxe, zone colonnaire, et les ailes de mouette. Ces mesures sont prises dans la moitié « pied de barreau » sur tous les lingots. Quelques ailes de mouettes d'amplitude réduite sont présentes proche de la masselotte sur le barreau HA. Les mesures structurales ont donc été répétés sur la moitié « tête de barreau » uniquement pour ce barreau.

## D.1 Largeurs

Les largeurs de lingot mesurées en Tableau D-2 surlignent surtout la différence de dimensions du lingot HA par rapport aux lingots d'essais chez Access.

Tableau D-2. Largeurs mesurées sur les barreaux découpés et préparés.

Φ	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
bas pied	51,1	51,4	50,4	51,4	69,8
haut pied	54,1	54,2	54,2	53,8	70,1
bas tête	54,2	54,4	54,1	54,3	70,1
haut tête	57,3	56,3	56,9	56	70,2
bas masselotte	70,7	67,5	70	71,4	70,2
haut masselotte	71,5	71,9	71,8	72,1	75,5

## D.2 Hauteurs

Les hauteurs mesurées en Tableau D-3 permettent de valider la similarité des découpes sur les lingots BA et la différence par rapport au lingot HA. Les découpes ont visé à faire du barreau deux parties de hauteur 100 mm et en séparer la masselotte.

Tableau D-3. Hauteurs mesurées sur les barreaux découpés et préparés.

H	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
pied (total)	98,5	98,5	99,2	99,4	125,5
tête (total)	95,5	98,6	99,7	100,5	126,4
masselotte	76	75,6	75,2	75,3	41,6

### D.3 Cône de base

Le cône de base est la région au fond du pied de barreau. Les mesures qui ont été effectuées dans cette zone ont concerné les angles de montée, le centrage par rapport aux parois, la hauteur du cône, et la hauteur de la partie colonnaire du cône.

Les angles de montée du cône ont été mesurés du côté gauche et du côté droit. Ils ont été mesurés à quatre distances schématisées sur la Figure 6-24 du Chapitre 6 :  $\Theta_{G1}$  assez proche de la base;  $\Theta_{G2}$  un peu plus loin,  $\Theta_{G20}$  à une hauteur de 20 mm par rapport au pied du lingot, et  $\Theta_{Gcône}$  au sommet du cône tracé à partir du coin de sa base. Le centrage a été déterminé comme la distance entre la paroi gauche ou droite et ce sommet du cône. Entre la gauche et la droite, la valeur plus importante est mise en caractères gras. Le Tableau D-4 présente ces mesures par rapport au côté gauche et le Tableau D-5 par rapport au côté droit.

Tableau D-4. Angles et centrage du cône de base, côté gauche.

	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
$\Theta_{G1}$ (premier)	41,26	41,73	48,87	43,91	45,54
$\Theta_{G2}$ (plus loin)	41,25	42,25	47,14	47,29	45,65
$\Theta_{G20}$ (20 mm)	41,22	41,97	45,49	47,59	48,06
$\Theta_{Gcône}$ (total)	41,63	41,67	45,46	46,01	48,01
centrage G	<b>27,3</b>	<b>25,9</b>	<b>25,8</b>	<b>27,8</b>	35

Tableau D-5. Angles et centrage du cône de base, côté droit.

	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
$\Theta_{D1}$ (premier)	43,15	42,26	44,74	42,83	43,19
$\Theta_{D2}$ (plus loin)	43,53	42,47	45,54	45,9	48,15
$\Theta_{D20}$ (20 mm)	44,76	42,32	45,74	48,71	49,53
$\Theta_{Dcône}$ (total)	44,76	41,58	45,12	48,31	49,13
centrage D	23,3	25,5	25,7	25	<b>35,4</b>

Pour l'ensemble des barreaux coulés chez Access, le cône se rapproche plus du côté droit, et le barreau HA plus du côté gauche. Les angles semblent être relativement similaires entre la gauche et la droite pour un même barreau, et l'angle du cône varie le plus tout près du pied. L'angle semble être similaire pour les deux barreaux d'une même coulée, sans explication claire.

La hauteur du cône a été mesurée entre le pied de barreau et le sommet du cône. La hauteur colonnaire est la distance entre le pied de barreau et la partie colonnaire dans le cône, moyennée sur quatre positions le long du cône. Le Tableau D-6 présente ces mesures.

Tableau D-6. Hauteur du cône de base et hauteur colonnaire dans le cône.

	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
$h_{\text{cône}} \text{ (total)}$	24,4	22,9	25,8	27,6	39,5
$h_{\text{colonnaire}} \text{ moyenne}$	14,6	14,25	13,38	14,68	39,03

Le cône de fond du lingot HA est presque entièrement colonnaire, contrairement aux autres lingots. La hauteur totale de ce lingot est plus importante parce que la largeur du pied de lingot est également plus grande.

#### D.4 Zone équiaxe

Dans la zone équiaxe, la largeur de la zone équiaxe et la distance entre les parois gauche et droite et le bord de zone ont été mesurés à plusieurs hauteurs par rapport au pied de barreau en pied de tous les barreaux. Les hauteurs sont 20 (Tableau D-7), 40 (Tableau D-8), 60 (Tableau D-9) et 80 mm du pied du lingot (Tableau D-10). La distance la plus importante entre la paroi et le bord de zone colonnaire est présentée en caractères gras.

Tableau D-7. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 20 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.

$h = 20 \text{ mm}$	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
Épaisseur	29,6	22,9	19,2	22,3	1,9
centrage G	<b>11,2</b>	12,7	<b>18,3</b>	<b>15,3</b>	33,5
centrage D	10,6	<b>15,6</b>	13,9	13,9	<b>35</b>

Tableau D-8. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 40 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.

$h = 40 \text{ mm}$	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
Épaisseur	13,8	10,3	8,6	9,7	2,5
centrage G	18,2	20,4	<b>22,5</b>	20	33,4
centrage D	<b>19,9</b>	<b>21,1</b>	20,6	<b>21,9</b>	<b>34,7</b>

Tableau D-9. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 60 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.

$h = 60 \text{ mm}$	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
Épaisseur	10,2	5,5	9,9	8,5	2,4
centrage G	<b>21,7</b>	<b>25,1</b>	<b>21,7</b>	19,9	33,5
centrage D	20,7	21,6	20,8	<b>24,1</b>	<b>34,6</b>

Tableau D-10. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe à 80 mm du fond du pied du lingot. La distance la plus longue est en caractères gras.

$h = 80 \text{ mm}$	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
Épaisseur	7,3	6,9	7,8	5,3	3,1
centrage G	<b>24</b>	<b>25,5</b>	<b>23,7</b>	21,2	33,2
centrage D	22	20,8	21,9	<b>26,8</b>	<b>34,4</b>

La zone équiaxe est toujours la plus épaisse proche du pied de barreau, sauf dans le cas du lingot HA dont la zone équiaxe est de dimensions réduites et qui semble montrer la tendance inverse. Pour le lingot HA, la zone équiaxe se penche toujours vers la paroi gauche, mais dans les autres lingots, la valeur de centrage a tendance à varier avec la hauteur. La zone équiaxe de ces lingots progresse en zigzag depuis le pied de barreau. Les largeurs de zone équiaxe sont également variables, ce qui amplifie l'effet zigzag.

Les mesures en tête de lingot HA sont présentées en Tableau D-11. Elles montrent la même tendance de zone équiaxe penchée qui se rapproche de plus en plus du côté droit. La zone équiaxe devient globalement de plus en plus étroite en montant vers la tête de barreau.

Tableau D-11. Épaisseur et centrage de la zone équiaxe en tête du lingot haut-aluminium fourni par Safran. La distance la plus longue est en caractères gras.

HA Safran tête	Épaisseur	centrage G	centrage D
h = 0 mm	2,5	33	<b>34,2</b>
h = 20 mm	1,7	32,6	<b>35,8</b>
h = 40 mm	1,4	32,6	<b>36,2</b>
h = 60 mm	1,6	32,2	<b>36,2</b>
h = 80 mm	1,7	31,5	<b>37</b>
h = 100 mm	1,1	31,9	<b>39</b>
h = 120 mm	0,6	32,9	<b>41,3</b>

## D.5 Zone colonnaire

La zone colonnaire comprend les grains qui partent plus ou moins perpendiculairement des parois. L'épaisseur de la zone de peau a donc été notée, mais celle-ci est comprise dans la mesure de longueur colonnaire, distance entre la paroi et la transition de structures, soit en faveur d'ailes de mouettes, soit la zone équiaxe dans le cas du lingot HA. L'angle colonnaire est l'angle entre le segment droit colonnaire et l'horizontal.

Des mesures à partir de la paroi gauche et la paroi droite ont été prises à des hauteurs par rapport au pied de barreau de 20 (Tableau D-12), 40 (Tableau D-13), 60 (Tableau D-14) et 80 mm (Tableau D-15) pour tous les lingots.

Tableau D-12. Longueur de la zone de peau, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 20 mm du fond du pied du lingot.

h = 20 mm	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
peau G	0,4	0,4	0,6	0,3	0,3
L <sub>col</sub> G	4,8	4,9	3,2	3	15,8
Θ <sub>col</sub> G	3,29	2,07	0,4	3,68	0
peau D	0,3	0,4	0,6	0,7	0,3
L <sub>col</sub> D	4	4,6	1,6	3	22,3
Θ <sub>col</sub> D	9,07	1,92	6,84	0	3,92

Tableau D-13. Longueur de la zone de peau, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 40 mm du fond du pied du lingot.

h = 40 mm	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
peau G	0,4	0,6	0,4	0,6	0,4
L <sub>col</sub> G	4	6	4	3,5	20,1
Θ <sub>col</sub> G	9,16	3,09	9,16	0,34	0,96
peau D	0,7	0,3	0,6	0,4	0,4
L <sub>col</sub> D	4,6	6,6	1,7	6	19,9
Θ <sub>col</sub> D	3,18	11,04	3,49	16,58	1,22

Tableau D-14. Longueur de la zone de peau, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 60 mm du fond du pied du lingot.

h = 60 mm	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
peau G	0,6	1,1	0,6	1,1	0,6
L <sub>col</sub> G	4,6	5,9	4	3,2	18,7
Θ <sub>col</sub> G	1,58	9,14	6,31	6,62	1,04
peau D	0,8	0,7	0,6	0,6	0,4
L <sub>col</sub> D	3,9	6,4	3,7	4,6	20,8
Θ <sub>col</sub> D	2,18	5,13	0,63	10,31	0,12

Tableau D-15. Longueur de la zone de peau, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 80 mm du fond du pied du lingot.

h = 80 mm	BA1 long (mm)	BA1 court (mm)	BA2 long (mm)	BA2 court (mm)	HA Safran (mm)
peau G	1,4	1	0,8	0,9	0,6
L <sub>col</sub> G	4,4	3,6	4,6	4,8	15,9
Θ <sub>col</sub> G	1,38	6,01	4,18	5,1	1,07
peau D	1,2	0,8	0,8	0,6	0,6
L <sub>col</sub> D	4,2	4,3	3,5	3,9	27,5
Θ <sub>col</sub> D	1,42	1,59	2,44	5,28	0,35

Les mêmes mesures ont également été prises à une hauteur de 100 mm par rapport au pied pour le lingot HA (Tableau D-16). Les ailes de mouette ont été caractérisées à cette hauteur parce que les dimensions plus grandes des moitiés découpées du barreau HA l'ont permis.

Tableau D-16. Longueur de la zone de peau, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits à 100 mm du fond du pied du lingot haut-aluminium fourni par Safran.

h = 100 mm	HA Safran (mm)
peau G	0,8
L <sub>col</sub> G	12,4
Θ <sub>col</sub> G	0
peau D	0,8
L <sub>col</sub> D	24,3
Θ <sub>col</sub> D	0,2

Globalement la zone de peau est fine et similaire en dimensions, malgré de petites variations. Les grains colonnaires partent plus ou moins perpendiculaires à la paroi. La longueur colonnaire est



assez similaire pour les coulées Access et inférieure à l'épaisseur de la zone équiaxe dans ces cas. La longueur colonnaire HA est beaucoup plus importante que l'épaisseur de la zone équiaxe.

En tête de barreau HA, les mêmes mesures ont été prises et sont notées en Tableau D-17. Le signe de l'angle par rapport à l'horizontal a été noté dans ces cas. La longueur colonnaire chute près de la tête de barreau puisque la zone d'ailes de mouettes commence. L'angle de départ des grains colonnaires semble non affecté par la présence d'ailes de mouette plus loin.

Tableau D-17. Longueur de la zone de peau, longueur colonnaire droit et angle par rapport à l'horizontal des grains colonnaires droits en tête du lingot haut-aluminium fourni par Safran.

HA Safran tête	peau G	L <sub>col</sub> G	Θ <sub>col</sub> G	peau D	L <sub>col</sub> D	Θ <sub>col</sub> D
h = 0 mm	0,5	25,3	0,77	0,6	10,6	0,23
h = 20 mm	0,4	24,2	1,1	0,7	6,7	5,42
h = 40 mm	1	9,6	2,79	0,7	6,9	2,81
h = 60 mm	0,4	8,3	0,29	0,4	8,8	0,28
h = 80 mm	0,7	8,4	2,02	0,4	6,7	-2,55
h = 100 mm	0,6	6,7	2,55	0,7	5,7	-4,66
h = 120 mm	0,6	6,5	5,23	0,9	5,8	5,04

## D.6 Ailes de mouette

La Figure D-1 représente schématiquement les mesures qui apparaissent dans les tableaux de données suivants. Les distances pq et bq étaient présentées dans la partie D.5 comme épaisseur de la zone de peau et longueur colonnaire, respectivement.

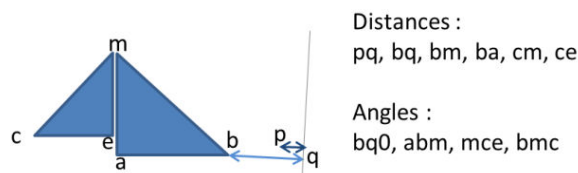


Figure D-1. Schéma des mesures aile de mouette et zone colonnaire.

Pour tous les barreaux coulés chez Access, les mesures ont été prises à gauche et à droite, à des hauteurs de 20, 40, 60 et 80 mm du pied de barreau, deux fois en raison de la variabilité des structures. Les mesures de longueur ont été faites sur des lignes droites, et les ailes de mouette sont composées de grains colonnaires sectionnés (2D), donc un élément d'interprétation est nécessaire pour placer la ligne de la bonne longueur et du bon angle. Dans le cas de la hauteur de 20 mm depuis le pied, si les mesures concernant le triangle « cem » n'apparaissent pas, la zone équiaxe empiétant sur le triangle « abm ». Les mesures sont groupées par barreau :

- 1) BA Essai 1, barreau long : Gauche Tableau D-18, Droite Tableau D-19,
- 2) BA Essai 1, barreau court : Gauche Tableau D-20, Droite Tableau D-21,
- 3) BA Essai 2, barreau long : Gauche Tableau D-22, Droite Tableau D-23,
- 4) BA Essai 2, barreau court : Gauche Tableau D-24, Droite Tableau D-25.

Pour le barreau HA, les mesures ont été prises une fois seulement par côté en pied de barreau à des hauteurs de 20, 40, 60, 80 et 100 mm du pied de barreau, et en tête de barreau à des hauteurs de 0, 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mm du pied du tête de barreau (la ligne de découpe). Les mesures apparaissent en :

- a) HA, pied : Gauche Tableau D-26, Droite Tableau D-27,
- b) HA, tête : Gauche Tableau D-28, Droite Tableau D-29.

Tableau D-18. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 1, côté gauche.

BA1 long G	dbm (mm)	dba (mm)	∅abm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	∅mce (°)	∅bmc (°)
h = 20 mm	13,73	7,5	33,1				
h = 20 mm	18,99	11,9	38,76	2,62	1,7	40,5	100,74
h = 40 mm	17,44	7,8	26,63	4,60	3,1	42,56	110,81
h = 40 mm	18,65	8,7	28,47	5,52	3,7	42,36	109,17
h = 60 mm	14,64	4,9	19,72	7,36	5,1	44,18	116,1
h = 60 mm	15,88	7,3	27,46	7,07	5,1	46,09	106,45
h = 80 mm	14,62	6,5	26,45	7,18	4,1	34,06	119,49
h = 80 mm	15,00	7,3	29,23	7,50	5,2	43,86	106,91

Tableau D-19. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 1, côté droite.

BA1 long D	dbm (mm)	dba (mm)	∅abm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	∅mce (°)	∅bmc (°)
h = 20 mm	18,43	10,7	35,45				
h = 20 mm	19,90	12,1	37,61				
h = 40 mm	17,96	10,6	36,28	6,08	4,3	44,72	99
h = 40 mm	17,58	10,5	36,65	6,16	4,5	46,95	96,4
h = 60 mm	15,53	5	27,15	7,14	5	44,52	108,33
h = 60 mm	15,57	7,2	27,68	7,58	5,7	48,98	103,34
h = 80 mm	14,70	3,8	15,1	7,66	5	40,87	124,03
h = 80 mm	13,59	3,6	28,68	8,82	7,2	35,52	115,8

Tableau D-20. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 1, côté gauche.

BA1 court G	dbm (mm)	dba (mm)	∅abm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	∅mce (°)	∅bmc (°)
h = 20 mm	15,09	8,3	33,35				
h = 20 mm	13,57	7,8	35				
h = 40 mm	16,06	7,5	27,92	3,83	2,5	40,71	111,37
h = 40 mm	17,22	7,5	25,91	4,39	3	43,45	110,64
h = 60 mm	14,22	6,6	27,42	5,58	3,3	35,63	116,95
h = 60 mm	15,00	7,3	29,12	6,10	3,5	34,39	116,49
h = 80 mm	18,40	5,7	18,02	8,54	6,7	51,86	110,12
h = 80 mm	16,76	5,6	19,66	6,36	4,5	44,52	115,82

Tableau D-21. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 1, côté droite.

BA1 court D	dbm (mm)	dba (mm)	∅abm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	∅mce (°)	∅bmc (°)
h = 20 mm	17,36	8,9	30,81				
h = 20 mm	18,59	9,3	30,06				
h = 40 mm	14,08	8,4	36,72	4,44	2,6	35,59	107,69
h = 40 mm	17,70	10,3	35,67	3,61	3	33,54	110,79
h = 60 mm	15,20	9,7	39,58	4,38	3,1	44,38	96,04
h = 60 mm	14,46	8,5	35,93	5,32	3,5	40,6	103,47
h = 80 mm	12,72	5	23,11	6,44	4,7	47,13	109,76
h = 80 mm	12,62	4,2	19,6	4,81	3,4	45,57	114,83

Tableau D-22. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 2, côté gauche.

BA2 long G	dbm (mm)	dba (mm)	$\Theta_{abm}$ (°)	dcm (mm)	dce (mm)	$\Theta_{mce}$ (°)	$\Theta_{bmc}$ (°)
h = 20 mm	17,87	8,9	29,85				
h = 20 mm	17,17	8,7	30,37				
h = 40 mm	17,48	9,3	32,17	3,67	1,8	29,79	118,04
h = 40 mm	19,16	9,9	31,04	3,96	2,7	43,48	105,48
h = 60 mm	14,87	7,4	29,66	6,51	4,6	45	105,34
h = 60 mm	14,23	6,8	28,36	7,01	5,2	47,82	103,82
h = 80 mm	15,30	6,4	28,43	8,00	5,9	48	103,57
h = 80 mm	17,00	7,4	25,93	6,28	3,8	52,9	101,17

Tableau D-23. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau long bas-aluminium de l'essai 2, côté droite.

BA2 long D	dbm (mm)	dba (mm)	$\Theta_{abm}$ (°)	dcm (mm)	dce (mm)	$\Theta_{mce}$ (°)	$\Theta_{bmc}$ (°)
h = 20 mm	19,16	11,4	36,48	2,25	1,2	32,01	111,51
h = 20 mm	20,07	13,1	40,59				
h = 40 mm	14,42	5,8	23,71	8,37	5,4	40,3	115,99
h = 40 mm	14,72	6,3	25,42	6,94	4,1	36,13	118,45
h = 60 mm	14,26	8	34,3	6,69	3,5	32,02	113,68
h = 60 mm	12,57	6,6	31,82	3,83	2,5	40,32	107,86
h = 80 mm	14,89	6,5	26,02	5,88	3,9	41,05	112,93
h = 80 mm	16,42	7,9	34,61	7,05	4	34,54	110,85

Tableau D-24. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 2, côté gauche.

BA2 court G	dbm (mm)	dba (mm)	$\Theta_{abm}$ (°)	dcm (mm)	dce (mm)	$\Theta_{mce}$ (°)	$\Theta_{bmc}$ (°)
h = 20 mm	16,16	9,6	36,45				
h = 20 mm	16,36	8,3	30,34				
h = 40 mm	14,15	5,6	23,46	5,87	4,2	45,58	110,96
h = 40 mm	16,57	8,2	29,62	6,79	4,9	46,01	104,37
h = 60 mm	16,06	9	34,26	6,66	5,4	54,69	91,05
h = 60 mm	15,12	6,8	26,78	5,1	2,9	34,8	118,42
h = 80 mm	12,11	3,8	18,4	4,94	2,6	32,01	129,59
h = 80 mm	13,09	4,2	18,81	6,25	4	39,95	121,24

Tableau D-25. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon barreau court bas-aluminium de l'essai 2, côté droite.

BA2 court D	dbm (mm)	dba (mm)	$\Theta_{abm}$ (°)	dcm (mm)	dce (mm)	$\Theta_{mce}$ (°)	$\Theta_{bmc}$ (°)
h = 20 mm	23,74	7,1	23,74				
h = 20 mm	27,63	8,3	27,63				
h = 40 mm	31,6	9,4	31,6	10,45	6,6	39,11	109,29
h = 40 mm	33,77	9,2	33,77	8,79	4,9	34	112,23
h = 60 mm	38,86	11,3	38,86	10,15	6,5	39,82	101,32
h = 60 mm	40,95	12,1	40,95	10,95	6,9	39,28	99,77
h = 80 mm	21,62	6	21,62	7,86	5,2	41,19	117,19
h = 80 mm	26,53	7,8	26,53	7,48	4,6	38,2	115,27

Tableau D-26. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon pied de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté gauche.

HA G	dbm (mm)	dba (mm)	Θabm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	Θmce (°)	Θbmc (°)
h = 20 mm	14,71	4,2	16,56	2,87	1,4	29,54	133,9
h = 40 mm	7,27	1	7,66	5,30	0		
h = 60 mm	9,41	0,4	2,32	3,30	0		
h = 80 mm	10,01	0,5	2,66	6,50	0		
h = 100 mm	16,94	2,2	7,48	2,80	0		

Tableau D-27. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon pied de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté droite.

HA D	dbm (mm)	dba (mm)	Θabm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	Θmce (°)	Θbmc (°)
h = 20 mm	10,29	4,4	25,3	2,87	1,4	28,47	126,23
h = 40 mm	10,28	1,3	7,33	3,00	0		
h = 60 mm	10,52	0,6	3,48	2,80	0		
h = 80 mm	4,80	0	0,5	2,50	0		
h = 100 mm	5,50	0,1	0,87	4,70	0		

Tableau D-28. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon tête de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté gauche.

HA tête G	dbm (mm)	dba (mm)	Θabm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	Θmce (°)	Θbmc (°)
h = 0 mm	4,30	0,1	1,7	2,40			
h = 20 mm	5,32	0,4	4,12	3,20			
h = 40 mm	16,79	1,7	5,65	5,68	1,4	14,24	160,11
h = 60 mm	15,55	1,2	4,36	7,68	1,1	8,53	167,11
h = 80 mm	16,19	2,5	8,7	7,11	1,7	14,12	157,18
h = 100 mm	18,55	3,6	11,34	7,62	2,2	16,52	152,14
h = 120 mm	21,46	1,6	4,3	5,18	0,9	9,93	165,77

Tableau D-29. Paramètres mesurés sur les ailes de mouette pour l'échantillon tête de lingot haut-aluminium fourni par Safran, côté droite.

HA tête D	dbm (mm)	dba (mm)	Θabm (°)	dcm (mm)	dce (mm)	Θmce (°)	Θbmc (°)
h = 0 mm	20,00	0,3	0,85	3,60			
h = 20 mm	21,83	1,2	3,22	6,50	0,2	1,87	174,91
h = 40 mm	22,93	1,1	2,86	6,04	0,7	6,43	170,71
h = 60 mm	20,00	0,3	0,73	9,10	6,6	0,28	178,99
h = 80 mm	24,30	0,3	0,8	6,07	0,9	8,87	170,33
h = 100 mm	21,49	4,1	11,02	11,25	1,1	5,82	163,16
h = 120 mm	20,32	3	8,52	14,61	0,4	1,67	169,81

Globalement l'étude d'ailes de mouette est complexe. Dans les lingots BA, les ailes de mouette sont variables mais similaires. Le lingot HA n'en présente pas sauf dans la partie supérieure de la tête de lingot. L'angle en sommet de ces ailes de mouette est plus grand que ce des ailes de mouette des coulées de matière BA chez Access, ce qui fait en sorte que l'amplitude de ces ailes de mouette soit plus petite.

## D.7 Synthèse

Cette annexe présente en plus de détail la méthode des mesures sur les barreaux issus de coulée centrifuge semi-industrielle et le barreau coulée en centrifuge par Safran. L'essentiel de

l'interprétation des résultats apparaît dans le Chapitre 6 : Coulées centrifuge semi-industrielles, et toutes les valeurs mesurées sont présentées dans cette annexe.



# Annexe E : Coulées gravitaires

Cette annexe détaille les expériences de coulée directionnelle sous gravité qui ont été entreprises durant la thèse. Les fusions en creuset froid, les préparations pour et le protocole de coulée gravitaire, les macrostructures et les microstructures des lingots sont présentés.

## E.1 Objectifs

Un dispositif expérimental à l'EEIGM à Nancy permet la coulée directionnelle de lingots cylindriques sous atmosphère contrôlée. La convection forcée associée à l'induction n'est pas présente lors de la coulée sous gravité et seule la convection naturelle peut agir. Ces expériences visent à explorer l'influence de la composition sur la TCE dans des lingots de petite taille en solidification dirigée sous gravité sans convection forcée.

## E.2 Fusions et coulées en lingotins

Environ 27 g de l'alliage sont fondus en creuset dont la forme est présentée en Figure E-1(a), puis coulés dans un moule en alumine de diamètre interne 17,5 mm entouré d'un tube en acier et refroidis d'en bas par un refroidisseur massif en cuivre (Figure E-1(c)).

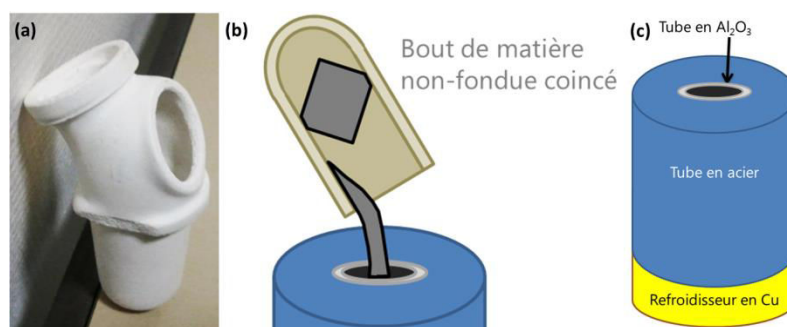


Figure E-1. Coulée sous gravité : (a) Forme du creuset pour la coulée sous gravité ; (b) Schéma de la coulée avec un problème identifié pendant les coulées préliminaires ; (c) Configuration du système moule de coulée.

Des élèves-ingénieurs à l'EEIGM ont mis au point le protocole expérimental pour l'alliage GE. Ils ont effectué des essais avec le même alliage Ti-47,5Al-2Cr-2Nb utilisé pour les essais à la sole froide. Le volume du refroidisseur en cuivre a notamment été augmenté pour empêcher une croissance exclusivement équiaxe. La Figure E-2 présente l'évolution du refroidisseur au cours des essais, et le plus gros modèle a été retenu. Les creusets de géométrie propriétaire ne sont disponibles qu'en SiO<sub>2</sub> ou en SiC, et les études à l'EEIGM ont montré qu'aucun des deux ne convenait à la fusion du TiAl en raison de sa réactivité. La société ZYP Coatings a proposé une solution alternative avec un système de revêtements aérosol à base de solvants, résistants à haute température. Afin de pouvoir utiliser le revêtement en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> désiré, nous devons d'abord appliquer un revêtement en ZrO<sub>2</sub> stabilisé au CaO qui bloquera la diffusion de silicium, qui a tendance à diffuser à travers l'yttrine. Le Chapitre 2 : Revue bibliographique a détaillé la problématique de sélection de céramiques acceptables pour un creuset en contact avec du TiAl liquide, et la meilleure solution au contact est effectivement un revêtement à base d'yttrine, mais l'interface de ce revêtement avec le creuset à base de silicium particulièrement néfaste en contact avec du TiAl est à maîtriser. Les essais préliminaires ont également démontré la nécessité de découper la matière en plus petits bouts afin d'assurer une coulée de toute la matière

introduite. Les plus gros bouts ont en effet tendance à ne pas fondre complètement et à rester coincés dans le creuset lors de la coulée (Figure E-1(b)).

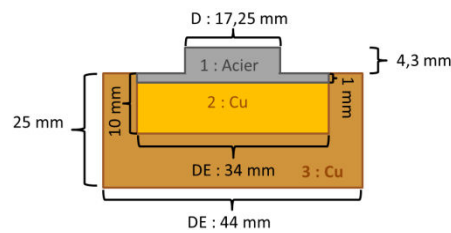


Figure E-2. Évolution du refroidisseur pour la coulée sous gravité, vu de côté, versions 1-3 superposées : version 1 en acier, version 2 en cuivre de hauteur 1 mm, version 3 en cuivre de plus gros volume.

Un stagiaire M1 a pris le relais pour assurer les coulées sous gravité. Le projet initial était de couler un échantillon pour 3 compositions d'étude (43Al, 46Al, GE) à surchauffe constante pour observer l'effet de la teneur en aluminium de l'alliage « GE » sur la TCE sous ces conditions sans convection forcée. Des lingots de 40 g ont donc été élaborés en creuset froid pour les compositions 43Al et 46Al, suivant le même protocole que pour les élaborations de lingots de 20 g dans le Chapitre 4 : Coulées en creuset froid avec des paramètres de générateur différents en raison de la masse plus importante, données en Tableau E-1.

Tableau E-1. Paramètres du générateur pour les élaborations de lingots de 40 g.

Masse (g)	P (kW)	I (A)	f (kHz)
20	6	32	220
40	7	35	250

Le Tableau E-2 présente les masses d'alliage nécessaires à cette opération. La composition GE peut être utilisée sans refondre en lingots au creuset froid.

Tableau E-2. Masses pour la préparation des lingots.

Composition	46 %mol Al	43 %mol Al
Métal de base GE (g)	38,517	35,512
Titane (g)	1,483	4,488

La matière à couler a été découpée à la microtrancheuse en petits cubes de dimensions linéaires de moins de 5 mm pour assurer une fusion homogène et éviter des blocages au niveau du cou du creuset lors de la coulée. La toute première coulée a été effectuée pour une masse de 40 g, mais la fusion était incomplète et le métal n'est pas arrivé jusqu'au moule. Un deuxième essai avec une masse de 30 g a également été un échec, mais fondre et couler 27 g était possible, donc les essais ont été poursuivis pour une masse de 27 g.

Dans le cas des premiers essais avec plus de 27 g de matière, le métal s'étant solidifié dans le creuset a été examiné au microscope optique, et des inclusions et des fissures étaient présentes. La surface métallique en contact avec le creuset présente un aspect noir friable non observé sur les surfaces en contact avec le moule.

Un protocole d'application de revêtements a été mis au point pour préparer les creusets au contact de l'alliage réactif. Les revêtements étant sous forme de bombe aérosol, ils ont été appliqués en spray le plus uniformément possible pour recouvrir entièrement l'intérieur de chaque creuset en SiC. Deux couches de chaque type de revêtement ont été appliquées, en attendant le temps que la couche précédente sèche. Pour les premiers essais, un creuset revêtu d'un seul type de revêtement a été utilisé pour en observer l'effet. Pour les essais qui ont réussi, l'application de deux couches de

revêtement  $ZrO_2$  a été suivie de l'application de deux couches de revêtement  $Y_2O_3$  destinées au contact du métal liquide, comme indiqué par le fournisseur. La Figure E-3 illustre cette application, avec le revêtement en  $ZrO_2$  qui apparaît plus jaune que celui en yttrine, ce dernier plus clair que la couleur du creuset. Les creusets ainsi préparés ont été stockés dans une étuve à  $100^\circ C$  pour éliminer l'humidité avant de procéder aux essais.

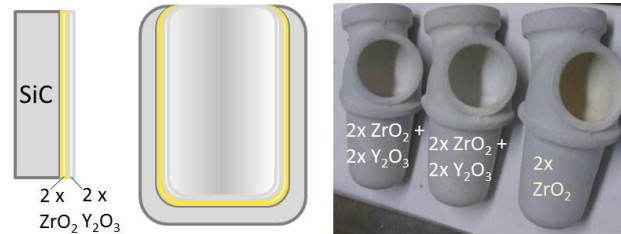


Figure E-3. Schéma d'application de revêtements sur les creusets.

Un traitement thermique a été prévu pour mieux consolider le revêtement. Le frittage se produisant à très hautes températures pour ces composés, les traitements thermiques ne constituent pas un frittage. Un essai préliminaire a été lancé en augmentant la température de l'étuve à  $180^\circ C$ . Le programme adopté pour les essais est un maintien de 4 h à  $1100^\circ C$ .

Les moules en alumine ont dû être découpés à partir d'un tube en alumine du bon diamètre interne, d'une longueur légèrement inférieure à celle du tube en acier, d'environ 47 mm. Du scotch noir électrique a été appliqué aux deux surfaces du tube avant de procéder à une découpe relativement lente sous eau courante afin de garder le tube intact. Les bouts découpés ont été repolis au papier 240 pour assurer la planéité de la surface de contact dans le système moule-refroidisseur.

Les coulées ont été réalisées en four Inducast, un four à induction utilisé dans l'industrie pour fabriquer des implants dentaires métalliques, adapté à la production de pièces de fonderie de petite taille sous flux d'hélium ou d'argon. Une bouteille d'argon supplémentaire a été branchée sur l'entrée de trempe, habituellement une entrée d'air, afin d'assurer la propreté de cet alliage réactif lors de la trempe. La température est réglée par la puissance comme dans le cas du four utilisé pour les coulées en creuset froid, mais aucune instrumentation ne permet de suivre l'évolution de la température au cours de l'essai. Une fenêtre d'observation permet de confirmer l'état de fusion dans le creuset à travers son trou d'observation intégré. La durée du programme de coulée est fixe, mais modifier la pression permet de relancer celui-ci afin de prolonger la chauffe. La Figure E-4(a) présente l'aspect du four.

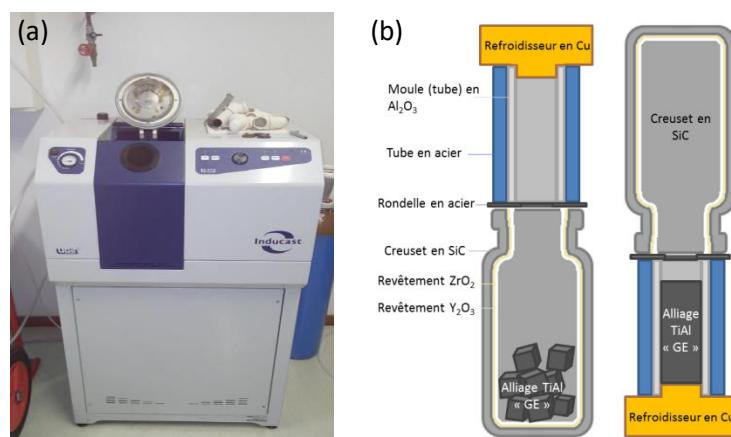


Figure E-4. (a) Four utilisé lors des coulées gravitaires. (b) Schéma de l'assemblage en début et en fin d'essai.

La Figure E-4(b) présente l'assemblage expérimental. Lors d'un essai, le creuset est chargé en premier, partie fermée vers le bas et trou d'observation vers la fenêtre d'observation, puis une rondelle en acier qui permet de maintenir en place le moule en alumine sous forme de tube qui est placé au-dessus de la rondelle, à l'intérieur du tube en acier de soutien. Le refroidisseur en cuivre est monté en dernier en « chapeau » pour fermer l'assemblage moule et la porte de la chambre (ouverte sur la photo) fermée.

Avant de démarrer le programme de chauffage, deux cycles à vide et deux balayages d'argon sont effectués pour éviter la contamination atmosphérique. Le programme de chauffage est ensuite lancé à une puissance donnée, pour un temps de fusion court. En fin de programme, tout l'assemblage bascule pour finir avec le refroidisseur en cuivre au fond, et le métal liquide coule du creuset dans le moule en alumine (Figure E-4(b)). Le cuivre étant beaucoup plus conducteur thermique que l'alumine, la solidification du métal procède du bas en haut de manière dirigée, et la bonne conductivité du cuivre en particulier permet une croissance colonnaire en premier temps.

Quatre échantillons ont été élaborés lors des six essais, tous de la même composition, la composition de base Ti-47,5Al-2Cr-2Nb. Comme les deux premiers essais avec des masses coulées de 40 et 30 g n'ont pas mené à une coulée jusqu'au moule, seuls les paramètres expérimentaux des quatre essais avec une masse coulée de 27 g produisant un échantillon sont présentés en Tableau E-3.

Tableau E-3. Synthèse des paramètres expérimentaux des coulées 27 g.

Essai	Revêtement	Traitement thermique	Puissance	T <sub>moule</sub>	h <sub>refroidisseur</sub>	Inclusions
3	ZrO <sub>2</sub>	180°C / 1 jour	100 %	25°C	10 mm	Oui
4	ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1110°C/ 4 jours	100 %	25°C	25 mm	Non
5	ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1110°C/ 4 jours	70 %	250°C	25 mm	Non
6	ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1110°C/ 4 jours	100 %	250°C	25 mm	Oui

Diverses différences peuvent être constatées. L'essai 3 est le seul sans revêtement secondaire d'yttrine et avec le plus petit modèle de refroidisseur. Les moules ont été préchauffés à partir de l'essai 5 pour ralentir le refroidissement afin de limiter la croissance radiale, et uniquement pour l'essai 5, une puissance plus faible de l'inducteur a été appliquée pour essayer de limiter la croissance radiale en réduisant la surchauffe.

Le préchauffement des moules a été réalisé dans un four pour traitements thermiques classiques à une température de 250°C, et juste avant l'essai, le moule chauffé a été chargé dans le tube en acier et couvert par le refroidisseur en cuivre comme lors de chaque essai.

Une fois les échantillons coulés, ceux-ci ont été sectionnés sur un plan longitudinal à la microtrancheuse, enrobés, polis jusqu'à la finition OP-S décrite dans la partie 3.3.1.2.1 du chapitre Matériaux et techniques et attaqués au réactif de Kroll modifié pour révéler les structures.

### E.3 Macrostructures

Dans un premier temps, le métal piégé dans le creuset lors d'un essai préliminaire a été enrobé pour observation sous MEB afin de diagnostiquer la contamination. La Figure E-5 présente un scan des parties observées par la suite, forme irrégulière et fissurée contenant des inclusions.

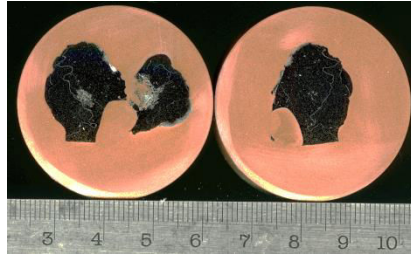


Figure E-5. Métal piégé dans le creuset lors de l'essai 2.

Les lingots préparés et attaqués sont présentés sur la Figure E-6.

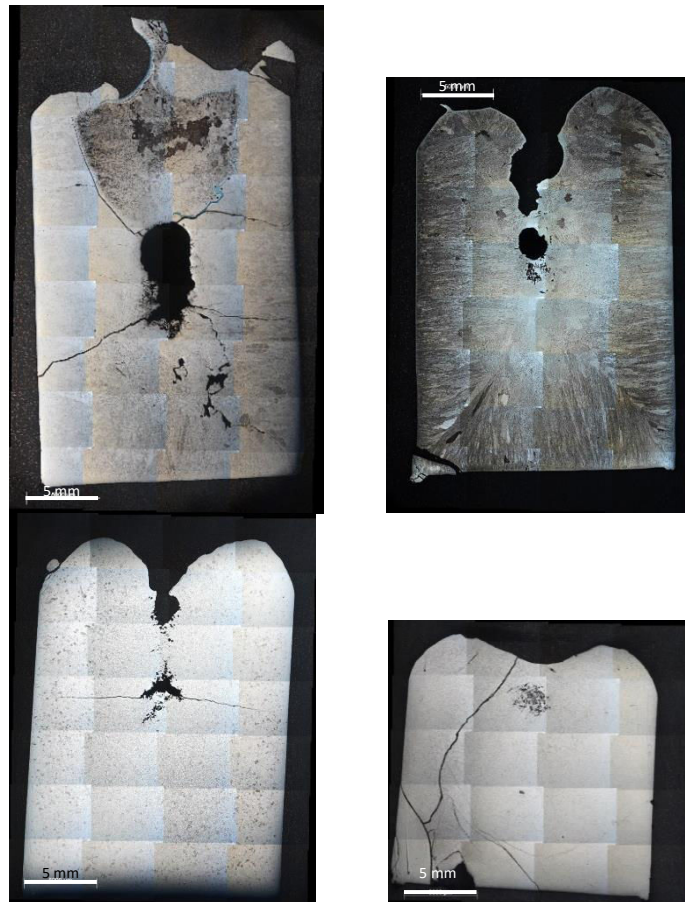


Figure E-6. Macrostructures des lingots élaborées par coulée gravitaire, essais 3 et 4 en haut et 5 et 6 en bas.

Les lingots 3 et 4 présentent une croissance radiale significative avec des grains équiaxes au centre. Le lingot 3 a subi une fusion incomplète, d'où la grosse porosité au cœur du lingot et la fissuration importante. Les grains du lingot 4 sont plus grossiers que ceux du lingot 3.

Les lingots 5 et 6 comportent très peu de croissance colonnaire. Une vitesse de refroidissement ralenti par le préchauffage du moule encourage la croissance équiaxe. Le lingot 6 s'est fissuré extensivement, et sa hauteur est inférieure à celle des autres lingots en raison d'une coulée incomplète – de la matière est restée dans le creuset lors de la coulée.

#### E.4 Microstructures brutes de coulée

Les microstructures brutes de coulées sont traitées par lingot.



### E.4.1 Essais préliminaires

Lors des essais préliminaires, avant d'arriver à une fusion totale du métal introduit dans le creuset, le traitement thermique des revêtements n'a pas non plus été finalisé. Le collage du métal dans le creuset a pu résulter également d'un état de surface du revêtement mal fini.

Le métal fissuré et revêtu en surface de composé friable restant dans le creuset a été étudié au MEB sous BSE, et l'EDX a été utilisé pour confirmer la composition chimique des inclusions et des zones hétérogènes. La Figure E-7 présente des inclusions de tailles variables, les zones claires riches en yttrine et les fissures.

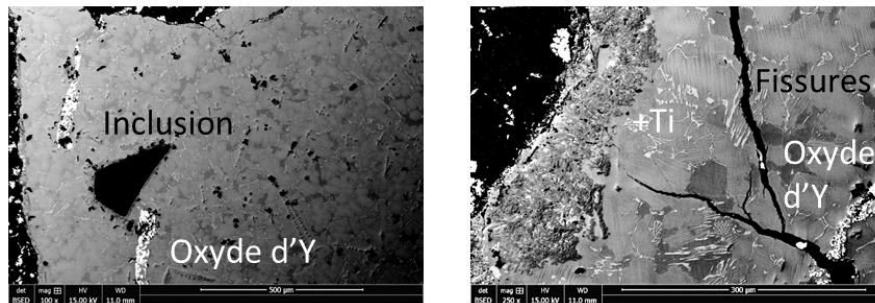


Figure E-7. Images du métal piégé dans le creuset lors de l'essai 2 sans traitement thermique du revêtement.

### E.4.2 Essai 3

La microstructure du lingot semble être toute- $\alpha$ . Une observation de l'échantillon avant l'attaque chimique au MEB Quanta en mode BSE a révélé une structure dendritique hexagonale en zone équiaxe représentative de la croissance de la phase  $\alpha$ , présentée en Figure E-8.

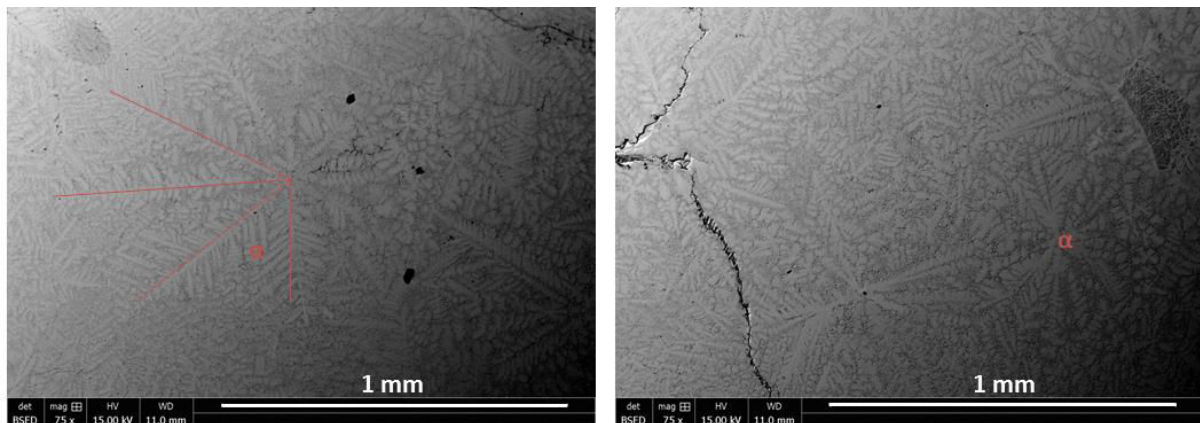


Figure E-8. Images MEB en mode BSE de la croissance  $\alpha$  dans le lingot 3.

Des inclusions ont été identifiées sous le MEB avec l'aide du système EDX. Ces inclusions se trouvent au centre de certaines « étoiles » de dendrites, indiquant que celles-ci ont pu servir de site de germination de grains. La Figure E-9 montre une inclusion enrichie en silicium qui est entourée de plaquettes enrichies en titane par rapport aux grains ayant germé dessus, et la Figure E-10 montre une coupe où seule ces plaquettes riches en titane sont visible au centre d'une étoile de dendrites. Le zirconium n'a pas été détecté par le détecteur EDX.



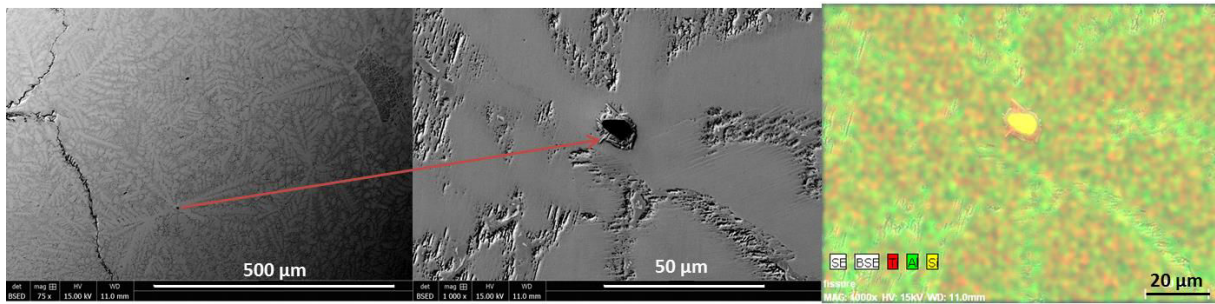


Figure E-9. Inclusion à base de silicium : Image MEB en mode BSE et zoom, cartographie EDX.

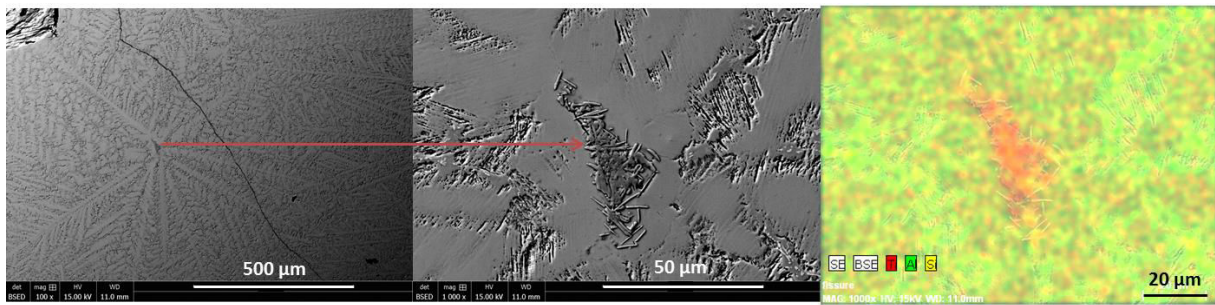


Figure E-10. Inclusion à base de silicium cachée : Image MEB en mode BSE et zoom, cartographie EDX.

La contamination par contact avec le creuset a introduit des inclusions à base de silicium qui ont servi de sites de germination pour des grains de phase primaire  $\alpha$ . Seul un revêtement à base de zircon ne suffit pas pour isoler le métal en fusion du creuset en carbure de silice. Le niveau de contamination en éléments interstitiels peut être responsable de la solidification uniquement par  $\alpha$  pour un alliage qui se solidifie normalement par  $\beta$ .

#### E.4.3 Essai 4

Lors du quatrième essai, le revêtement double a permis d'exclure les inclusions qui servent de germes dans la zone équiaxe comme le montre la Figure E-11.

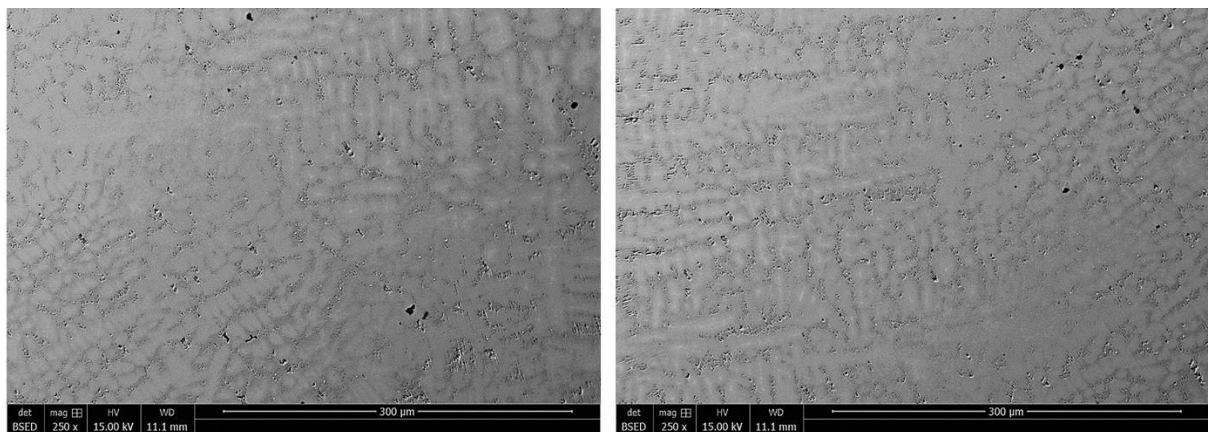


Figure E-11. Vue sous MEB en mode BSE du lingot 4, sans inclusions.

Sous MEB en mode BSE, il est possible de distinguer quelques dendrites  $\beta$  de la majorité  $\alpha$  (Figure E-12). La croissance  $\alpha$  est plus désorganisée que dans le cas précédent, où des dendrites ont germé sur les inclusions à base de silicium dispersées dans la zone équiaxe, mais sa présence au sein de l'alliage GE suggère néanmoins une contamination en éléments interstitiels.

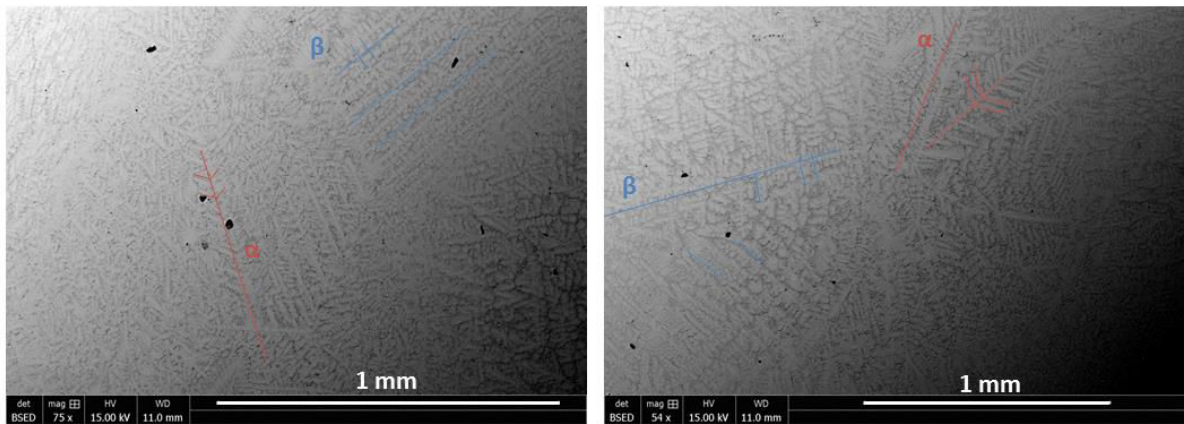


Figure E-12. Images MEB en mode BSE de la croissance mixte dans le lingot 4.

La taille de grains semble être plus grossière que celle des lingots suivants (Figure E-13(a)), et la croissance colonnaire et radiale est plus importante (Figure E-13(b)). Les mesures de TCE qui ont été réalisés ne sont pas une véritable TCE parce qu'ils ont été parfois réalisés uniquement dans la zone latérale de croissance radiale, parfois aussi dans la zone de croissance colonnaire à partir du fond du lingot, et ils ne sont donc pas discutés dans le présent Annexe.

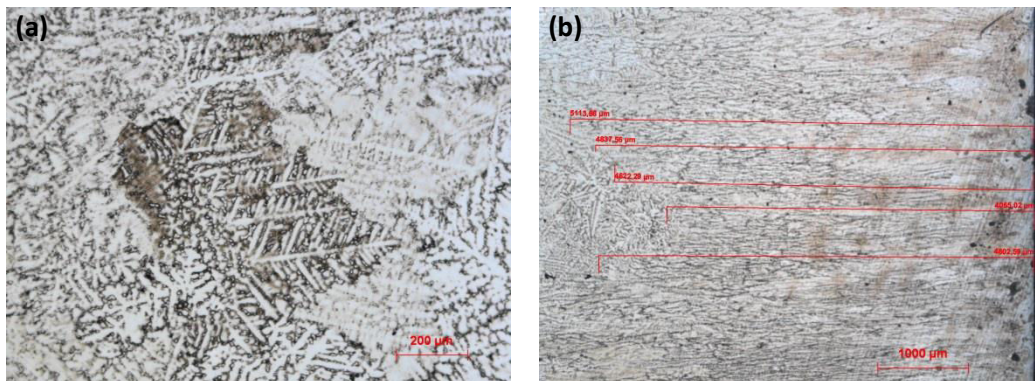


Figure E-13. (a) Grains équiaxes sous microscope optique dans le lingot 4, (b) TCE latérale.

Même si le double revêtement protège de l'inoculation par inclusions issues de la contamination du creuset, la phase primaire d'équilibre n'est pas respectée, suggérant une contamination légère.

#### E.4.4 Essai 5

La Figure E-14(a) présente l'aspect des grains équiaxes dans le lingot 5. Ces grains sont plus fins que ceux du lingot 4. La présence d'inclusions dans ce lingot n'a pas été constatée, mais les dendrites ont une morphologie de type  $\alpha$ .



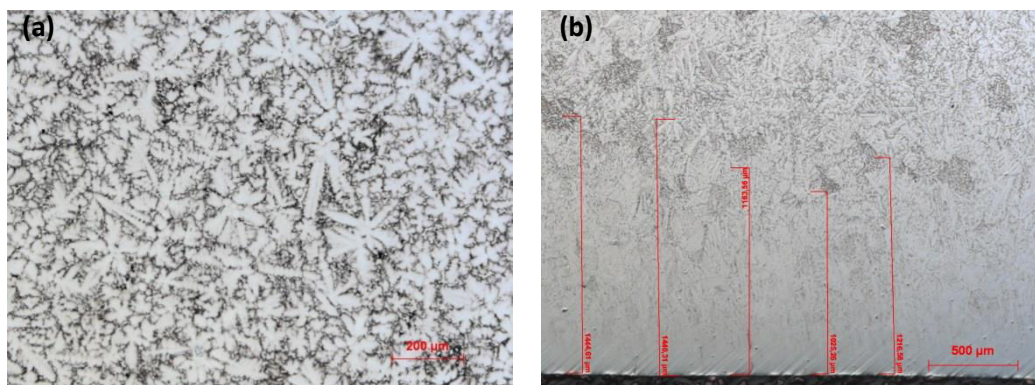


Figure E-14. (a) Grains équiaxes sous microscope optique dans le lingot 5, (b) TCE au fond du lingot.

La Figure E-14(b) montre une croissance colonnaire moins importante au fond du lingot. Le préchauffage du moule a réduit la croissance radiale en même temps que la croissance colonnaire.

#### E.4.5 Essai 6

Le lingot de l'essai 6 est particulièrement peu volumineux, et sa taille de grains encore plus réduite par rapport à l'essai 5, comme le montre la Figure E-15(a). La croissance colonnaire et radiale est faible (Figure E-15(b)). Le refroidissement de ce lingot est d'autant plus vite en raison de son volume faible, mais la croissance radiale n'est pas comparable à celle des lingots sans préchauffage du moule. De nombreuses petites inclusions bien dispersées sont présentes dans ce lingot, et la forme des grains est difficile à discerner. La Figure E-16 présente donc une vue de plus près, où la forme angulaire des inclusions de taille inférieure à 10 μm peut être observée, et où l'on peut constater ni morphologie de dendrites hexagonales α ni morphologie de dendrites cubiques β.

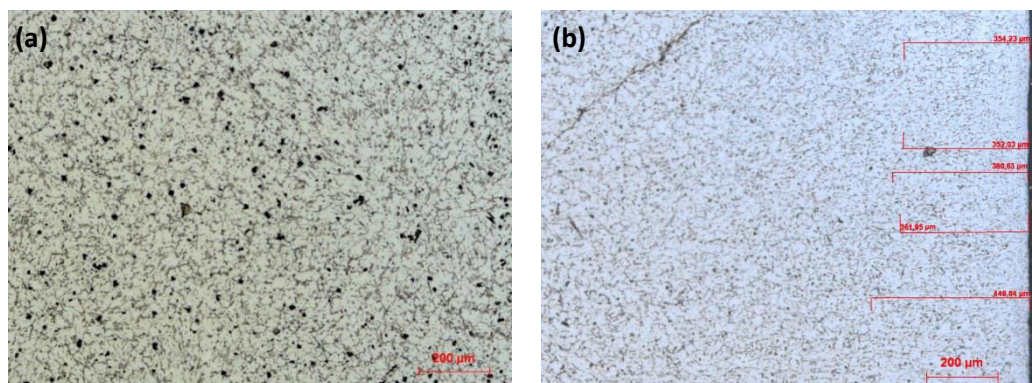


Figure E-15. (a) Grains équiaxes et inclusions sous microscope optique dans le lingot 6, (b) TCE latérale.

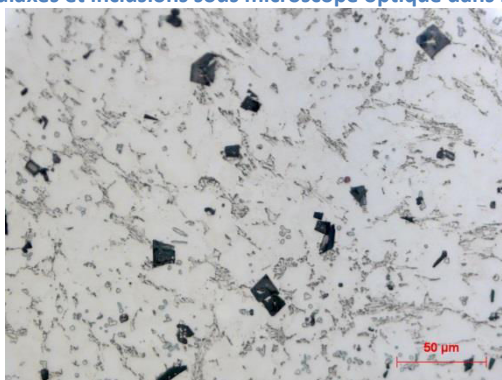


Figure E-16. Inclusions dans le cœur du lingot 6.

Ce lingot s'est auto-inoculé par contamination du creuset malgré la présence de double revêtement. La contamination a empêché la coulée totale et produit de la fissuration dans la partie

coulée. L'état du lingot est non-acceptable, et le mécanisme de contamination à travers le double revêtement zircone-yttrine inconnu. Le préchauffage du moule a limité la croissance radiale et colonnaire.

## E.5 Synthèse

Le protocole de revêtement des creusets en carbure de silicium en contact avec du TiAl liquide qui réagit fortement avec le creuset nu a pu être validé. Appliquer 2 couches de  $ZrO_2$  sous forme d'aérosol suivi de 2 couches d' $Y_2O_3$  sous forme d'aérosol sur la paroi interne du creuset en carbure de silicium et recuire l'assemblage à  $1100^\circ C$  pendant 4 jours a montré des résultats satisfaisants. Des dendrites de phase  $\alpha$  qui peuvent indiquer la contamination en éléments interstitiels ont pourtant été observées, et un essai dans cette configuration de creuset a produit un lingot pour lequel la contamination était importante, sans explication facile.

La TCE est favorisée par une faible surchauffe et un préchauffage du moule. La longueur colonnaire et la croissance radiale ont été réduites dans les cas de moules préchauffés. L'effet de surchauffe est difficile à isoler au vu des nombreux paramètres qui ont variés lors du petit nombre d'essais réussis.

Le nombre d'essais et leur analyse ayant été limités, il n'est pas possible de fournir de conclusions quantitatives sur ces essais, et en raison des contraintes de temps et de fin de stage M1, l'étude a été abandonnée à ce stade.

# Résumé

Le système Ti-Al est prometteur pour la substitution aux superalliages base-Ni aéronautiques. Dans la gamme de compositions d'intérêt pour ces applications, la solidification de ces alliages débute par la phase  $\beta$  (structure cubique centrée) suivie d'une transition péritectique  $\beta + L \rightarrow \alpha$  (structure hexagonale). En fonction de la teneur en Al, les proportions des phases  $\beta$  et  $\alpha$  au cours de la solidification varient, et le procédé de coulée centrifuge pour fabriquer des aubes de turbine pour l'aéronautique introduit d'autres variations structurales. Le présent travail explore l'influence de la teneur en Al et de la centrifugation sur la solidification de ces alliages. Des expériences de refusion en creuset froid sous induction, de solidification dirigée en centrifugeuse de grand diamètre et de coulée centrifuge sont présentées et caractérisées. Des mécanismes potentiels pour les différences structurales observées sont proposés. Une fragmentation assistée par une teneur en Al plus élevée est observée dans les essais en creuset froid, et une réaction péritectique démarrant plus tôt est associée à une fragmentation plus efficace pour provoquer la transition colonnaire-équiaxe (TCE). Une compétition entre la convection et la sédimentation est observée lors des essais de solidification dirigée sous centrifugation, et la refusion des bras secondaires est responsable de la TCE. En coulée centrifuge, des structures hétérogènes en « ailes de mouette » à faibles teneurs en Al dépendent de la cinétique de refroidissement et de la convection. Un comportement différent sous les mêmes conditions est constaté à plus fortes teneurs en Al, transition qui semble coïncider avec le péritectique.

The Ti-Al system is a promising substitute for Ni-based aeronautical superalloys. In the composition range of interest for these applications, the solidification of these alloys begins with a  $\beta$  phase (body-centered cubic structure) followed by a peritectic transition  $\beta + L \rightarrow \alpha$  (hexagonal close-packed structure). As a function of Al content, the proportions of  $\beta$  and  $\alpha$  phases over the course of solidification change, and the centrifuge casting process for aeronautical turbine blade fabrication introduces other structural variations. The present work explores the influence of Al content and centrifugation on the solidification process in these alloys. Remelting experiments in a cold-crucible induction furnace, directional solidification experiments in a large-diameter centrifuge and centrifuge casting experiments are presented and characterized. Potential mechanisms for the observed structural differences are proposed. Fragmentation assisted by a higher Al content is observed in cold crucible casting, and an early onset of the peritectic reaction is associated with fragmentation that more effectively provokes a columnar-to-equiaxed transition (CET). Competition between convection and sedimentation is observed in directional solidification under centrifugation, and secondary arm remelting is responsible for CET. In centrifuge casting, heterogeneous "seagull wing" structures for low Al contents depend on cooling rates and convection. A different behavior under the same conditions is noted for higher Al contents, and the transition seems to coincide with the peritectic.

**Mots-clés :** solidification, aluminures de titane, microstructure, thermodynamique, transformation de phases, transition colonnaire-équiaxe

**Keywords:** solidification, titanium aluminides, microstructure, thermodynamics, phase transformations, columnar-to-equiaxed transition