

SIMULATION THERMIQUE D'EXPERIENCES D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

I. Coumes, R. Hamar et S. Hamar-Thibault

LTPCM — E. N. S. E. E. G. — I. N. P. GRENOBLE (UA29)
DOMAINE UNIVERSITAIRE — BP75-38402 ST MARTIN D'HERES, FRANCE

(Reçu le 5 Février, 1986)

The numerical modelling of casting pieces needs a knowledge of the physicochemical features of the alloys (cast iron, superalloys): enthalpic release versus temperature in the solidification range. The use of differential thermal analysis is proposed for estimation of the enthalpic release. The thermal modelling of the DTA cell gives the enthalpic release versus temperature relation. Moreover, the simulation shows that large temperature variations (about 10 °C) occur in the sample during the first stage of solidification, which makes interpretation of the solidification path very difficult.

Quenching from different temperatures during DTA experiments was also simulated.

Les transferts thermiques en fonderie font intervenir un grand nombre de paramètres géométriques et thermiques (géométrie de la pièce de son moule, lois de refroidissement imposées, température de coulée), ou des paramètres physicochimiques concernant l'alliage en particulier, les chaleurs spécifiques et les conductivités thermiques. Un paramètre particulièrement important dans les phénomènes de solidification est le dégagement de chaleur lors de cette transformation.

Lors des simulations thermiques, il est donc nécessaire de connaître ces différents paramètres afin de s'approcher le plus près possible de la réalité lors de la modélisation des phénomènes de solidification. Ceci est particulièrement vrai pour une bonne représentation de la loi de dégagement enthalpique dans l'intervalle de solidification est prise proportionnelle à la fraction solidifiée f_s de l'alliage dans son intervalle de solidification. L'estimation de f_s nécessite une étude longue et délicate intervalle de solidification. L'estimation de f_s nécessite une étude longue et délicate par analyse d'images sur des alliages trempés en cours de solidification [1]. Outre l'imprécision des mesures, la proportionnalité entre la chaleur latente de fusion et f_s n'est pas assurée pour les alliages de fonderie.

Nous avons pour cela utilisé un programme de calcul en éléments finis qui permet de simuler les transferts thermiques dans des pièces de fonderie [2-4]. Après avoir modélisé le dégagement enthalpique en fonction de la température, d'un

superalliage base Ni type RENE-77 HC, nous avons utilisé ce programme afin de mettre en évidence le champ de température à l'intérieur du creuset d'analyse thermique différentielle. Enfin, la trempe en cours d'ATD étant particulièrement utilisée pour déterminer les chemins de solidification ainsi que la nature des phases qui apparaissent au cours du refroidissement, nous avons simulé également des trempes à partir de différents stades de la solidification.

Principe de la simulation

1. Principe de l'ATD et mesure de chaleurs de transformation

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer des températures de transformations d'alliages, de mesurer des intervalles de solidification et de calculer des chaleurs de transformation (fusion, solidification). Le schéma de principe est donné sur la Figure 1. La cellule de mesure est constituée par deux creusets en alumine placés de manière symétrique, l'un contenant l'alliage à étudier (e) et l'autre un corps de référence (r). Ce témoin ne doit présenter aucun accident thermique dans la zone de température explorée ; on peut utiliser des références métalliques (Molybdène) ou non métalliques (Alumine). Par ailleurs la nature du gaz entourant la cellule peut également varier (Argon, Hélium).

On fait subir à la cellule une variation de température en général linéaire et on enregistre simultanément la variation de température T observée dans l'échantillon et la différence de température DT entre l'échantillon étudié et le corps de référence.

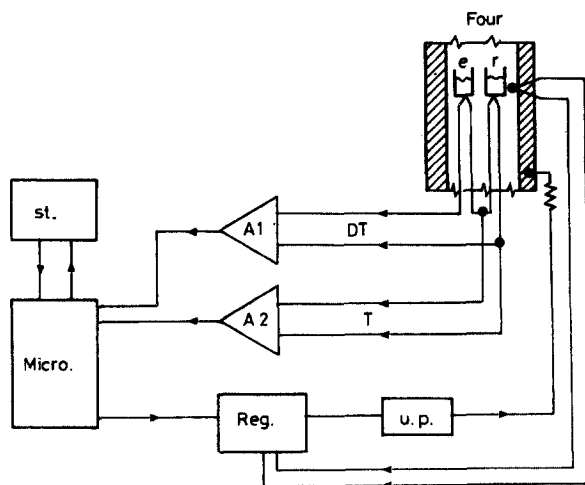


Fig. 1. Schéma de principe de la cellule d'ATD

Nous avons développé un appareil d'ATD entièrement automatisé [5]. Cet appareil permet le contrôle automatique des programmes thermiques et l'acquisition automatique des résultats. L'installation comporte un microordinateur qui fonctionne :

* en temps réel pour :

— piloter l'unité de puissance du four (u. p.) : les paramètres tels que vitesse de chauffage, palier de température sont réglables ;

— acquérir et stocker les données sur disquettes (*st*) : temps (*t*), température (*T*) et différence de température (*DT*) ;

* en temps différé pour traiter ces différentes données.

Les théories relatives à l'ATD [6, 7] montrent que l'aire sous le pic est reliée directement à la chaleur latente dégagée lors de la fusion ou de la solidification des alliages ou des corps purs.

$$\Delta H = K/m * \int DT dt \quad (1)$$

où *m* est la masse de matière réagissante,

ΔH est la variation d'enthalpie par gramme de matière,

K coefficient de transfert thermique.

A partir de la connaissance de la chaleur de fusion de corps purs permettant de calculer le coefficient *K*, il est donc théoriquement possible de déterminer le dégagement de chaleur qui se produit lors de toute transformation et dans tout alliage.

2. Principe du calcul de transferts thermiques

Notre programme de calcul utilise une méthode par volumes finis. Elle est appliquée pour la simulation de coulées réelles industrielles de superalliages, de fontes ...de formes complexes [2-4]. Nous l'avons utilisé pour simuler les phénomènes thermiques qui se produisent dans des cellules de mesure du type ATD. La pièce est découpée en un certain nombre d'éléments supposés chacun à une température uniforme et égale à celle de son centre de gravité. Pour chaque élément (*E_i*), il faut définir un certain nombre de données (volume *v_i*, masse volumique *i*, surfaces et distances au centre de gravité des surfaces extérieures). Les échanges thermiques sont alors écrits entre éléments adjacents à partir des équations thermiques connues :

* convection dans l'air ambiant pour les surfaces externes,

$$Q1 = h * A * (T_s - T_a) \quad (2)$$

* rayonnement du four sur les surfaces extérieures,

$$Q2 = \varepsilon * \sigma * A * (T_s - T_a) \quad (3)$$

* conduction dans le métal, dans le moule, et entre ce moule et le métal.

$$Q3 = -\lambda * A * dT/dx \quad (4)$$

avec A aire d'échange,
 h coefficient d'échange,
 T_s température du volume considéré,
 T_a température ambiante,
 σ constante de Stepan,
 ε émissivité,
 λ conductivité thermique,
 dT/dx gradient de température.

Le programme utilise une méthode par volumes finis avec une résolution en itération par blocs. Les éléments (E_i) qui forment la pièce sont supposés à la température de leur centre de gravité. Les équations thermiques précédentes sont écrites en considérant les échanges entre les éléments i et j , pris deux à deux. Pour un élément E_i , et une durée donnée dt et pour chaque type d'échanges précédemment définis (k), l'échange total de chaleur QK_i avec ses n_j voisins est :

$$QK_i = \sum_j QK_{ij}. \quad (5)$$

Afin d'obtenir une bonne précision, le phénomène transitoire est traité par une méthode implicite, c'est-à-dire que connaissant la solution à l'instant t , et les conditions limites moyennes entre t et $t+dt$, les quantités de chaleurs QK_i échangées sont évaluées à l'instant $t+dt$.

Ces quantités de chaleurs servent à échauffer l'élément i :

$$\sum_k Qk_i(t+dt) - v_i * \rho_i * C_i * (T(t+dt) - T(t)) = 0. \quad (6)$$

où C_i est la chaleur spécifique de l'élément i . Ce terme est minimisé par une méthode de Newton généralisée. La solution à l'instant $t+dt$ doit être vérifiée pour l'élément i et ses proches voisins ainsi que pour tous les éléments de proche en proche, la solution est satisfaisante si l'énergie dégagée est conservée. L'exposé de la méthode de résolution numérique a été développée dans un article précédent [7].

Le programme calcule pour chaque élément les températures en fonction du temps à partir d'un champ de température initial.

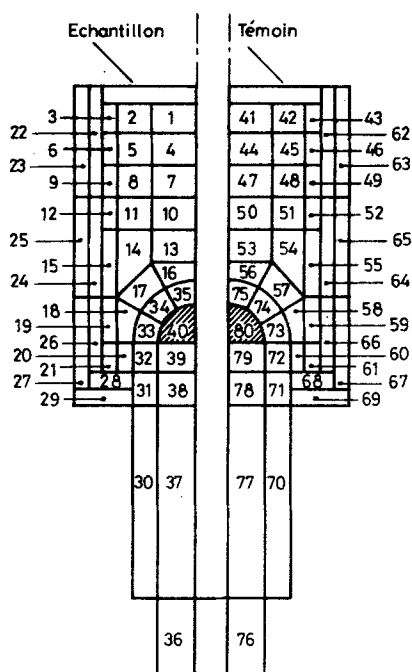
Les caractéristiques thermiques des matériaux utilisés (conductivité thermique λ_i , chaleur spécifique C_i , masse volumique ρ_i) sont reportées dans le Tableau 1. L'émissivité est prise égale à 0,4, valeur admise pour les superalliages.

Tableau 1 Caractéristiques physiques des matériaux utilisés

	Masse volumique,	Conductivité	Chaleur spécifique
	kg/m ³	kcal/h m °C	cal/g °C
RENE-77 HC	7 910	31,5	0,228
Alumine creuset	3 950	2,40	0,260
Alumine réf.	1 600	0,54	0,260
Argon		5	
Hélium		20	
Platine	18 500	31.5	0,228

3. Maillage de la cellule d'ATD

Le maillage de la cellule d'ATD se compose de 80 éléments répartis comme il est présenté sur la Figure 2. Il comporte deux parties d'un côté le témoin et de l'autre l'échantillon à étudier. A chaque niveau correspondent plusieurs couronnes permettant ainsi de décrire les différences de comportement de l'alliage selon sa position.

**Fig. 2.** Maillage de la cellule d'ATD

Le creuset est découpé en un certain nombre de petits volumes. Les parois du creuset sont divisés en parois internes en contact avec l'échantillon métallique et en parois externes en contact avec l'atmosphère ambiante. Parmi les 80 éléments constituant la cellule d'ATD, 18 éléments échangent de la chaleur par rayonnement avec l'atmosphère ambiante. Les autres éléments interagissent par conduction.

Par ailleurs, les emplacements spéciaux des thermocouples nécessaires à la mesure de la température T et la différence de température DT dans la cellule de mesure sont représentés par les volumes 40 et 80. La température de ces volumes est respectivement celle du témoin et de l'échantillon. Par ailleurs, l'atmosphère ambiante est considérée comme uniforme et suit la loi de variation de température imposée. La loi de variation de température est la même que celle que l'on utilise pour des mesures réelles d'ATD soit en général $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{H}$. On suit l'évolution des températures dans les différents volumes.

4. Evolution de la chaleur spécifique dans l'intervalle de solidification

De nombreux auteurs ont montré que le dégagement de chaleur latente de fusion peut être pris en compte comme une modification de la chaleur spécifique de l'alliage sur son intervalle de solidification.

L'équation 6 montre l'importance de la représentation de la chaleur spécifique C_i des alliages dans l'intervalle de solidification telle que nous l'avons introduite précédemment.

Plusieurs formulations ont alors été proposées. Parmi elles, celle proposée par Kern [9] et Fredericksson [10]:

$$C = CO + \Delta H * d fs/dT$$

CO est la chaleur spécifique en dehors de toute transformation et fs la fraction solidifiée.

Lamanthe [10] propose une formulation plus générale du type :

$$C = CO + d\Delta H/dT$$

Cette dernière formule présente l'avantage par rapport aux formulations antérieures de relier directement le dégagement enthalpique ΔH à la température T sans tenir compte de la nature des réactions successives qui se produisent lors de la solidification et donc de leur chaleur de réaction propre.

Résultats et discussion

1. Simulation du refroidissement du RENE77-HC

Les courbes d'ATD obtenues au cours de la fusion et de la solidification du RENE-77 HC sont présentées respectivement sur les Figures 3a et 3b. Ce superalliage contient outre du Chrome (14,28%), du Molybdène (3,98%), du Cobalt (14,83%), du Titane (3,3%), de l'Aluminium (4,9%) et une forte proportion de Carbone (0,2%).

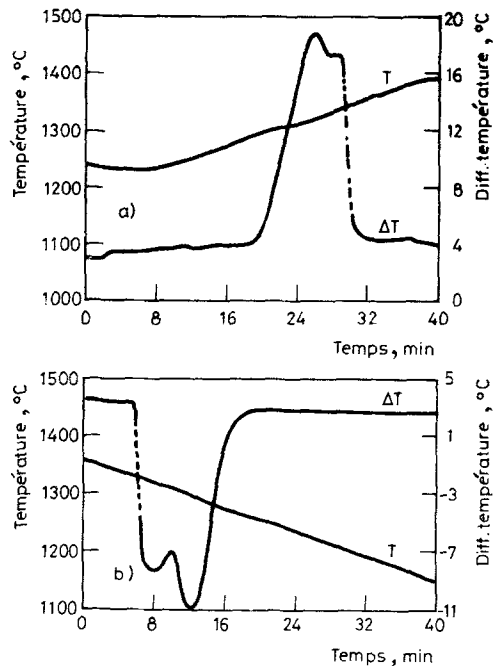


Fig. 3. Courbes d'ATD au chauffage (a) et au refroidissement (b) observées sur le RENE-77 HC

Au cours de la solidification, le thermogramme présente deux pics très bien définis prouvant qu'il se produit successivement au moins deux réactions au cours de la solidification. Dans le cas du RENE-77 HC, le premier pic (1335 °C) peut être attribué à la formation de la matrice Ni(α) et le deuxième pic (1309°) à la précipitation de l'eutectique entre la matrice Ni(α) et des carbures de type MC. La température du solidus est 1250°. La courbe obtenue au cours du chauffage est beaucoup plus confuse. Le dégagement enthalpique ne présente plus deux pics bien distincts mais une série de petits pics difficiles à déconvoluer.

L'observation micrographique d'échantillons solidifiés dans la cellule précédente

avec une vitesse de refroidissement de $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{H}$ montre effectivement la cristallisation d'une matrice dendritique γ riche en Ni entourée d'un eutectique en forme d'« écriture chinoise », caractéristique des eutectiques où interviennent les carbures de type MC. La partie métallique de ces carbures contient essentiellement du Ti substitué par une faible proportion de Al, Mo et Cr. En phase solide, il y a précipitation de phase γ' de type Ni_3Al dans la matrice.

Le dégagement enthalpique total ΔH mesuré par la surface totale du pic d'ATD est de -83 cal/g . Cette valeur est en bon accord avec les valeurs connues pour les superalliages [10].

Une expression de la chaleur dégagée en fonction de la température peut alors être proposée qui s'ajuste sur les résultats expérimentaux issus d'ATD. La Figure 4a présente le dégagement enthalpique $\Delta H(T)$ en fonction de la température dans le cas des deux hypothèses précédentes : celle [1] de Fredriksson et celle [2] de Lamanthe. Les résultats des simulations thermiques d'ATD avec ces deux hypothèses sont présentés sur la Figure 4b. Ces courbes montrent que l'hypothèse [1] conduit à une surestimation de la chaleur dégagée lors de l'apparition de la phase primaire et à une surestimation de la chaleur dégagée en fin de réaction par rapport à la courbe réellement observée lors des expériences (Fig. 3a).

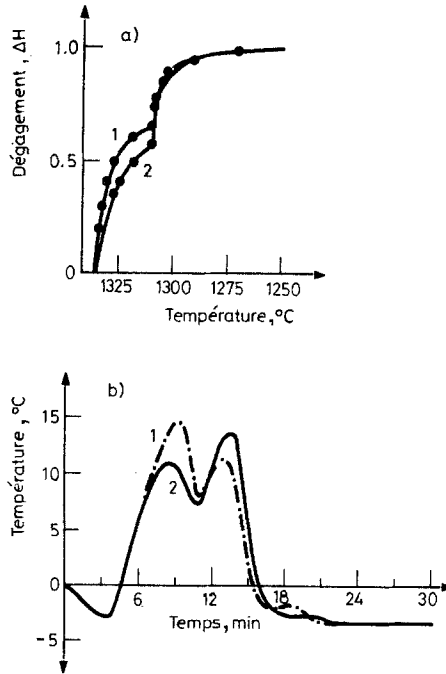


Fig. 4. Dégagement enthalpique (a) et simulation thermique correspondante (b) du refroidissement du RENE-77 HC avec les hypothèses (1) et (2)

La courbe de dégagement enthalpique [2] que nous proposons, met en évidence une plus faible participation de la phase primaire au dégagement de chaleur lors de la solidification et atténue le dégagement de chaleur en fin de solidification. L'utilisation de cette courbe permet une modélisation, qui respecte l'intensité relative des deux pics principaux (Fig. 4b) et qui s'approche beaucoup mieux de la courbe que l'on obtient au cours d'expériences réelles d'ATD (Fig. 3a).

2. Simulation d'un cycle chauffage puis refroidissement

Les Figures 5 présentent les simulations obtenues au chauffage (Fig. 5a) au refroidissement (Fig. 5b) et après un cycle de température chauffage puis refroidissement (Fig. 5c) ainsi qu'il est effectué au cours des manipulations réelles.

Les Figures 5b et 5c diffèrent entre elles par le champ de température initial. En effet, la courbe au refroidissement 5b est calculée à partir d'un champ de température uniforme dans toute la cellule, alors que la simulation présentée sur la Figure 5c intègre le champ de température non uniforme obtenu au cours du chauffage.

Les courbes calculées mettent en évidence les variations de température existant aux niveaux du four T_f , de la référence T_r et de l'échantillon T . Ces différences existent à la montée en température et au refroidissement. De plus, elles s'inversent lors du changement de régime de température. Ainsi, la température du four T_f est respectivement plus élevée et plus faible lors de la montée et de la descente en température que les températures de la référence et de l'échantillon. La mise en équilibre thermique après le changement de sens des température est de l'ordre de 2 à 3 minutes, temps pendant lequel la courbe différentielle ΔT n'est perturbée uniquement que par la variation de température $dT/dt = b$, qui n'est évidemment plus constante. La simulation reproduit parfaitement bien la variation du signal différentiel observé lors des changements de régime de température. Le changement de sens de b ne devra donc pas, dans des expériences être trop proche des températures de transition à étudier, sous peine de perturber notablement les résultats.

3. Influence de quelques paramètres expérimentaux

La nature de l'atmosphère, la nature du témoin influent par l'intermédiaire de leur conductivité thermique.

Des études antérieures [3] montrent qu'une conductivité trop élevée de l'atmosphère ambiante peut créer un couplage entre l'échantillon et le témoin de référence, provoquant ainsi, une diminution notable du signal différentiel. Des simulations ont été réalisées l'une avec une atmosphère d'argon et l'autre avec une atmosphère d'hélium. La conductivité de l'hélium est quatre fois supérieure à celle

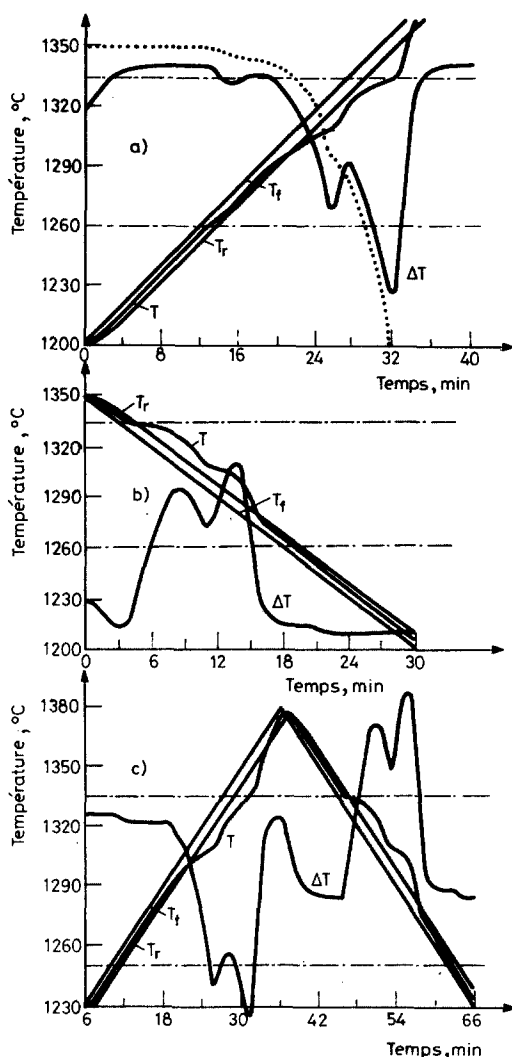


Fig. 5. Simulations thermiques du chauffage (a), du refroidissement (b) et du cycle complet (c)

de l'argon (Tableau 1). Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 6a. Ces courbes présentent peu de différences, bien que la courbe différentielle de refroidissement en présence d'hélium soit effectivement légèrement plus faible que celle en présence d'argon.

C'est également par l'intermédiaire de sa conductivité thermique qu'intervient le témoin de référence. Des simulations ont été réalisées l'une avec un témoin en alumine et l'autre avec un témoin métallique (molybdène) ayant les mêmes

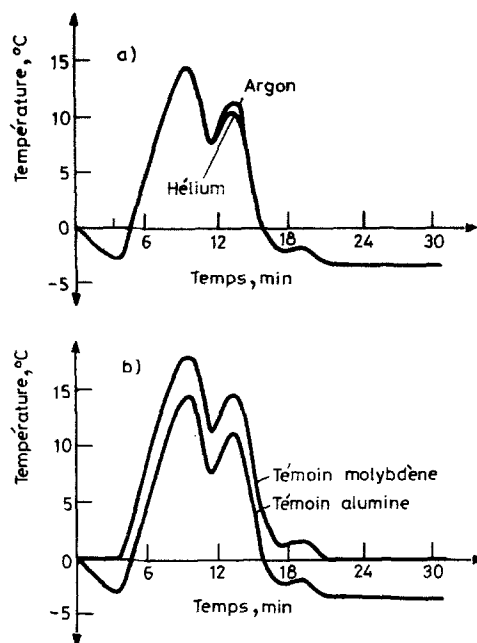


Fig. 6. Influence de divers facteurs sur le signal différentiel : nature de l'atmosphère (a) et du témoin (b)

caractéristiques thermiques que l'alliage à étudier mais sans la réaction de solidification. Les courbes simulées sont présentées sur la Figure 6b. L'évacuation de la chaleur se produit de manière identique dans les deux cas, mais du fait d'une meilleure symétrie thermique, un témoin métallique conduit à une variation de la ligne de base plus faible permettant ainsi de mieux apprécier les débuts de réactions. Cette remarque est en bon accord avec la théorie de Vold qui montre malgré de nombreuses approximations, que la déviation ΔT_b de la ligne de base est une fonction de la différence des diffusivités thermiques entre l'alliage (e) et la référence (r):

$$\Delta T_b = b * ((V/G * a)_e - (V/G * a)_r) \quad (7)$$

ou $a = \lambda/\rho * C$ est la diffusivité thermique de l'échantillon (e) ou de la référence (r). Un moyen d'atténuer la déviation par rapport à la ligne de base est donc d'utiliser une référence ayant une diffusivité thermique voisine de celle de l'alliage à étudier [11]. V et G sont des paramètres dépendant uniquement de facteurs géométriques.

Des simulations à des vitesses de refroidissement différentes sont présentées sur la Figure 7. Conformément aux résultats expérimentaux, la simulation montre que la hauteur du pic d'ATD augmente lorsque la vitesse augmente, par contre l'aire totale sous le pic reste constante. La vitesse de refroidissement influe légèrement sur la

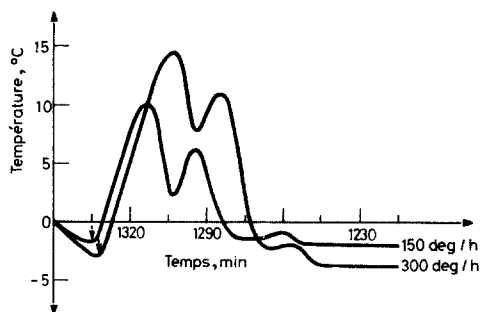


Fig. 7. Influence de la vitesse de refroidissement sur le début du pic d'ATD

température observée pour le début du pic. Ainsi cette température passe de 1335° à 1332° lorsque la vitesse passe de 150 °C/H à 300 °C/H. Ainsi, pour le RENE-77 HC, la température de début de pic est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée. Dans la pratique, la température de transition thermodynamique sera donc obtenue par une extrapolation à vitesse nulle ainsi qu'il a déjà été proposé par divers auteurs [1], si d'autres phénomènes tels que les problèmes de nucléation ne viennent pas perturber les courbes au refroidissement.

Enfin, la position de la ligne de base dépend de la vitesse de chauffage ou de refroidissement ainsi que le montre la relation [7] où b est la variation de température en fonction du temps. Un calcul simple sur les courbes simulées de la Figure 7 montre effectivement une telle proportionnalité entre la variation de la ligne de base ΔT_b et la vitesse de refroidissement $b = dT/dt$.

4. Champs thermiques dans le creuset d'ATD

Nous avons également pu mettre en évidence l'existence de gradients thermiques particulièrement élevés à l'intérieur de l'échantillon lorsque se produit la réaction de solidification.

Les Figures 8a et 8b présentent l'évolution des profils de température calculés sur des coupes parallèle et perpendiculaire à l'axe des creusets. Le liquidus ($T_l = 1335^\circ$) et le solidus ($T_s = 1250^\circ$) correspondent respectivement aux temps 180s et 1200s après le début du refroidissement. Avant et après la réaction, le champ de températures est relativement uniforme dans tous l'échantillon et la différence de température entre deux éléments aux températures extrêmes n'excède pas 2°. Il faut toutefois noter que si la température T est uniforme dans le creuset, elle ne correspond qu'à 5° près à la température T_f imposée à l'atmosphère ambiante.

A partir du moment où la réaction commence, les températures de divers éléments n'ont plus rien à voir avec la température de consigne du four T_f . Au début de la solidification, il y a accumulation de chaleur dans les éléments internes

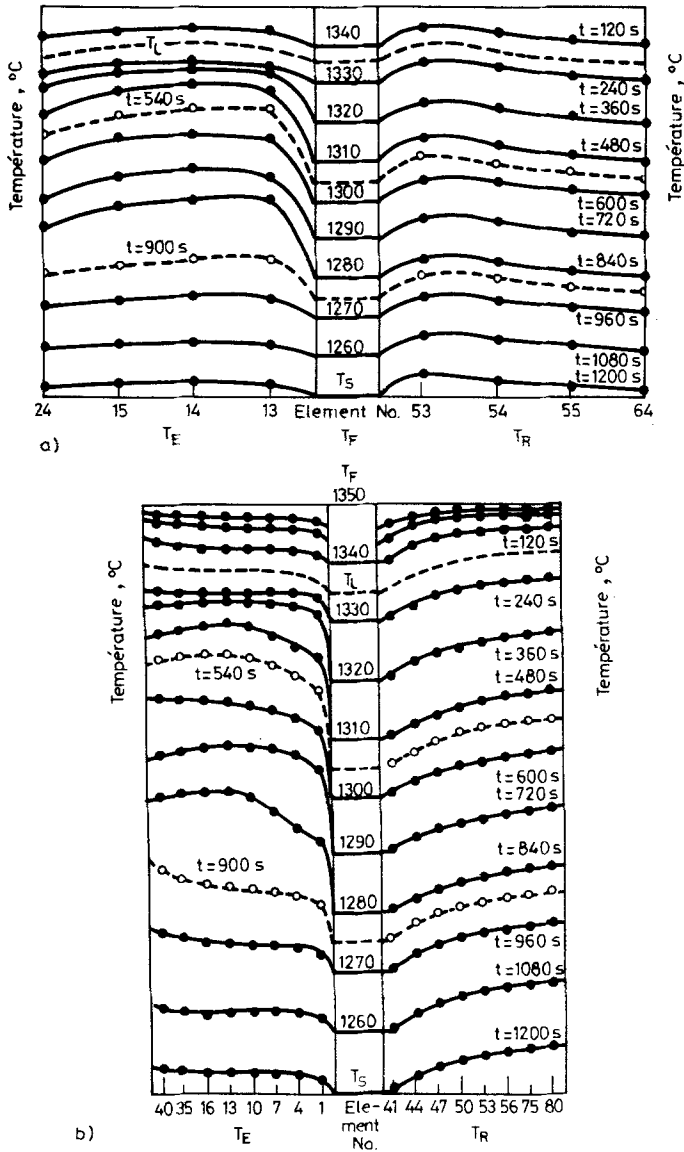


Fig. 8. Profils thermiques dans la cellule de température, perpendiculairement (a) et parallèlement (b) à l'axe de la cellule

tels que E40. La différence de température entre certains éléments peut atteindre une dizaine de degrés. Ainsi, malgré la faible masse de l'échantillon, la chaleur dégagée lors de la solidification a du mal à s'évacuer, créant ainsi des gradients thermiques élevés à l'intérieur de l'échantillon. Il faut également remarquer que la température enregistrée dans l'emplacement des thermocouples (E40) est relativement différente de la température T_f et même de celle de l'élément le plus chaud (E13). Ainsi après 540s (courbe en traits discontinus), le profil thermique parallèle à l'axe du creuset montre une différence de température de 10° entre les éléments métalliques le plus chaud (E13) et le plus froid (E3).

Nous avons également pu établir une carte des variations de températures calculées à l'intérieur du creuset. Ces cartes montrent que en absence de réaction, la température est très homogène (Fig. 9a et 9c). Par contre il existe un très fort gradient de température lorsque la réaction de solidification a débuté (Fig. 9b). Les variations de température entre les divers points de l'échantillon et l'emplacement du thermocouple peuvent atteindre 15° et plus. De plus nos calculs montrent que l'échantillon de référence en alumine présente également un léger gradient de température dû à sa faible conductivité thermique mais qui reste constant tout au long du refroidissement.

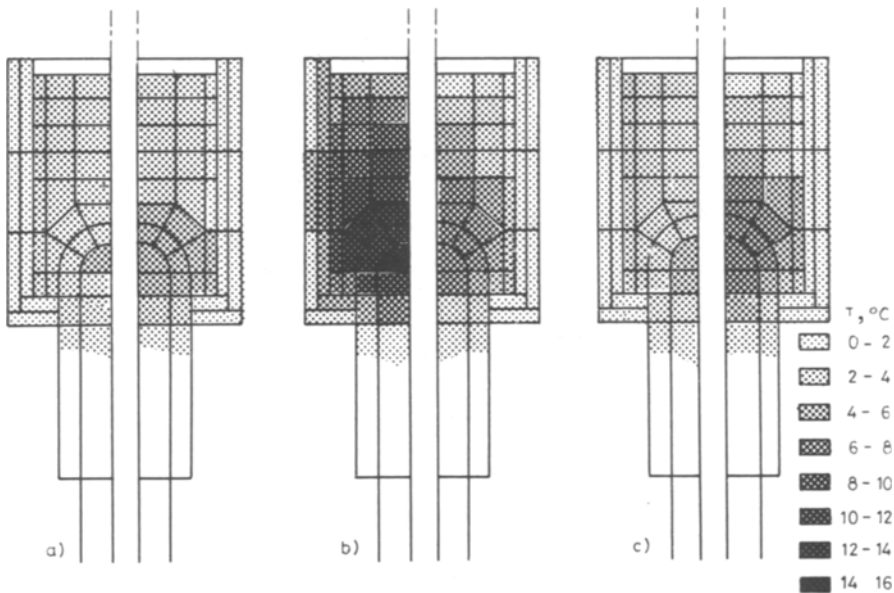


Fig. 9. Champs thermiques à l'intérieur du creuset à différents instants, avant (a), pendant (b) et après la réaction (c). Une nuance de gris correspond à une variation de 2°C

5. Temps de solidification

Compte tenu des gradients de température élevés à l'intérieur du creuset, on peut penser que la solidification totale de l'alliage ne se produira pas dans tous les éléments au même instant. La Figure 10 présente les variations du temps de solidification par rapport au premier élément (E3) solidifié. Malgré la faible dimension du creuset, on calcule des retards qui peuvent atteindre une vingtaine de secondes. Cette remarque est particulièrement importante. Le cœur (E13) de la cellule se solidifie environ 12s après l'élément (E3). Par ailleurs, la température T enregistrée par le thermocouple (E40) est encore très élevée ; il faut attendre encore 10s pour que le thermocouple atteigne la température du solidus T_s . La présence de forts gradients thermiques à l'intérieur du lingotin entraîne des modifications notables des structures qui peuvent rendre les interprétations particulièrement délicates.

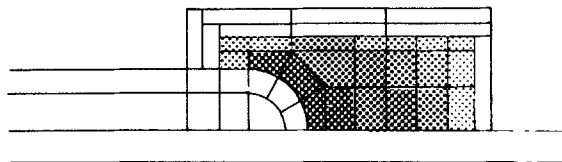


Fig. 10. Retards à la solidification pour les divers éléments. Le 1er élément à se solidifier est E3. Une nuance de gris correspond à un intervalle de 2 secondes

6. Trempe en cours d'ATD

La trempe en cours d'ATD est une technique très utilisée [12] pour déterminer la nature de phases qui apparaissent successivement au cours de la solidification. Il est alors nécessaire de connaître avec précision la température de l'échantillon. La simulation de trempe dans des conditions les plus voisines de celles que nous effectuons expérimentalement, a été effectuée. La simulation des trempes a été effectuée à partir de certaines températures, avant (1340°), à la température du liquidus (1335°), pendant la solidification (1300°) et à la température du solidus (1250°). Il faut noter que ces températures sont évidemment celles enregistrées par les thermocouples. Ainsi que nous l'avons décrit précédemment, l'échantillon présente une répartition de température non homogène. Après avoir simulé le refroidissement de la cellule jusqu'à la température de trempe choisie, la trempe est simulée avec comme champ de température initial, le profil thermique calculé juste avant la trempe. Sur la Figure 11, nous avons relevé l'évolution de 3 éléments représentatifs, l'élément qui se refroidit le plus vite (E3), le plus lentement (E13), et un élément au comportement intermédiaire (E15). L'élément (E25) qui représente le comportement de la couronne externe du creuset en contact avec l'atmosphère, se

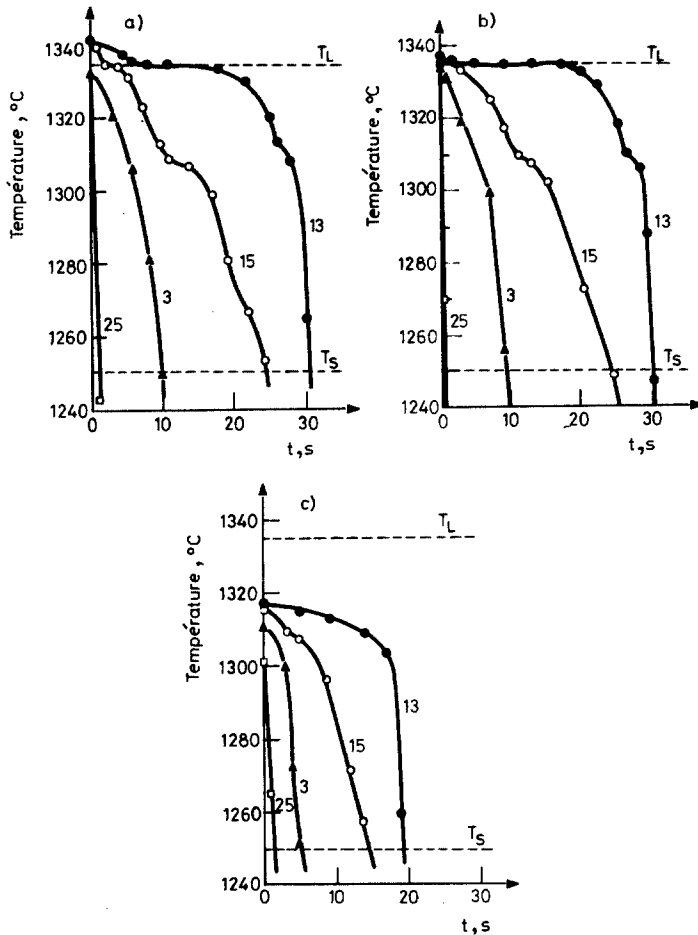


Fig. 11. Evolution des températures de quelques éléments après une trempe à partir de différentes températures : supérieure (a), égale (b) à la température du liquidus T_L , dans l'intervalle de solidification (c) et à la température du solidus T_s (d)

refroidit rapidement. Par contre l'élément (E13) reste à une température supérieure à T_s pendant 30s environ lorsque la trempe est effectuée à une température voisine de celle du liquidus (Fig. 11a et b). L'élément (E3) à la partie supérieure du creuset se refroidit plus rapidement puisqu'il atteint T_s en 10s environ. Après la trempe, la microstructure de l'élément central sera donc souvent différente de celle d'un élément tel que (E3).

La trempe en cours d'ATD est souvent utilisée pour calculer des conodes, c'est-à-dire les compositions des points conjugués entre le liquide et le solide en équilibre à

la température T à partir de laquelle l'échantillon est trempé. A la température T , le premier solide formé SI est en équilibre avec le liquide restant LI . Si la trempe était parfaite, le couple des points (SI , LI) serait donc représentatif de l'état du système multiconstitué à la température T . Si le trempé n'est pas parfaite pour certaines parties du lingotin, ce que montre notre précédente simulation, l'alliage dans ces éléments est maintenu à haute température pendant un temps t . Dans le cas simple d'un système binaire Ni-M, riche en Ni, le premier solide formé aura une concentration en élément M de C_i (Fig. 12a). La concentration en M (C_l) du liquide est supposée constante au cours du temps. La concentration moyenne en élément M au temps (t) d'un filot de rayon r peut alors se calculer à partir de la formule (14) :

$$\frac{\bar{C} - C_l}{C_i - C_l} = \frac{\sigma}{\Pi^2} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{v^2} \exp(-v^2 \cdot \Pi^2 \cdot D \cdot t / r^2)$$

Cette relation peut être approximée au premier terme si t n'est pas trop petit soit :

$$\frac{\bar{C} - C_l}{C_i - C_l} = \frac{\sigma}{\Pi^2} \exp(-t/\tau)$$

avec

$$\tau = r^2 / \Pi^2 * D$$

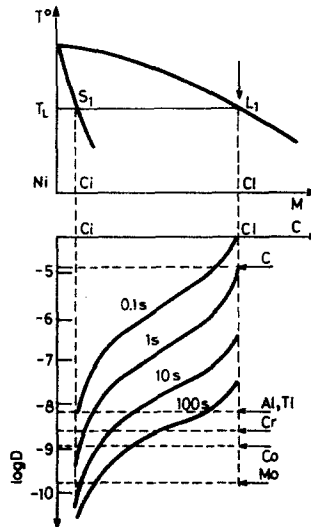


Fig. 12. a - Schéma d'un diagramme binaire Ni-M. b - Concentration moyenne C d'un filot de rayon 10 m de concentration initiale C_i en M pour des temps de maintien t variables en fonction du coefficient de diffusion D . La concentration du liquide est gardée constante et égale à C_l . Les coefficients de diffusion de quelques éléments dans le Ni à la température du liquidus $T_l = 1335$ °C sont reportés

Soit un cristallite de phase primaire Ni de rayon 10 μm . La Figure 12b présente pour des temps de maintien variant de 1 à 100s, la concentration moyenne de l'îlot en fonction du coefficient de diffusion D de l'élément M . Par ailleurs, nous avons également reporté sur la même figure les coefficients de diffusion D des divers éléments constitutifs du superalliage étudié à la température du liquidus ($T_l = 1335^\circ$) [15].

Les compositions des phases liquide et solide ne seront représentatives de l'état à la température T que si les éléments ont un coefficient de diffusion suffisamment faible pour ne pas entraîner une homogénéisation des éléments au cours de la trempe. Ainsi, pour le Mo un maintien de l'ordre des 20s dans les zones centrales du lingotin (E13) n'affectera les valeurs des compositions mesurées. Par contre pour des éléments tels que Co et Cr, un maintien à haute température peut affecter jusqu'à 30% la composition du solide en équilibre avec le liquide. Cette erreur peut atteindre 60-70% pour des éléments plus légers tels que Al et Ti. Les zones ayant les compositions les plus représentatives de l'état à la température T avant la trempe sont donc les zones externes du lingotin. Par ailleurs, il faut noter que la redistribution des éléments est d'autant plus rapide que le rayon du cristallite qui s'est déposé en premier est petit.

De plus, la trempe effectuée dans ces conditions, sera complètement inefficace dans le cas du carbone, qui aura tendance à former rapidement des carbures type TiC hors d'équilibre, au détriment de phases stables mais qui demandent l'apport d'éléments diffusant plus lentement. Ceci est particulièrement important à considérer lors que l'on utilise la trempe en cours d'ATD pour mettre en évidence les phases qui se forment successivement au cours du refroidissement.

Les différences de temps de maintien à température élevée entre des éléments internes et extérieurs, peuvent conduire à des structures et des phases différentes. Ainsi, à l'intérieur du lingotin, la phase d'équilibre pourra être observée alors qu'une phase différente hors d'équilibre mais favorisée cinétiquement pourra être mise en évidence.

Conclusion

Il faut remarquer que toutes les formulations concernant la modélisation du dégagement enthalpique conduisent à des résultats sensiblement différents lorsque on les introduit dans des simulations de coulées réelles d'où l'intérêt de modéliser au mieux des expériences que l'on peut facilement contrôler et renouveler comme les expériences d'analyse thermique différentielle.

La modélisation des expériences d'ATD nous a permis de mettre en évidence de forts gradients thermiques à l'intérieur du creuset. Des différences de température

de l'ordre de 10° environ peuvent être calculés. Ce champ thermique à l'intérieur du lingotin provoque lors de trempe en cours d'ATD des temps de maintien à haute température très variables suivant l'emplacement dans le lingot, pouvant conduire à des structures complètement hors d'équilibre et difficiles à interpréter.

Bibliographie

1. L. Ouichou, F. Lavaud et G. Lesoult, *Proceedings 4th Int. Symposium, Superalloys*, ed. ASM, OH, 1980, p. 235.
2. I. Coumes; D. Landaud, S. Hamar-Thibault et R. Hamar, à paraître.
3. A. P. Rollet et R. Bouaziz, *Analyse thermique*, Gauthier-Villars 1972.
4. M. J. Pope et M. D. Judd, *Differential Thermal Analysis*, London Bell 1977.
5. L. Ouichou, G. Lesoult, G. Lamanthe, R. Hamar, J. M. Theret et E. Bachelet, *Conference on High Temperature Alloys for Gas Turbine*, Liège, 1982, D. Riedel, Publ. Comp. Doordrecht-Hollande.
6. G. Lamanthe et R. Hamar, *Discussion Meeting in Modelling of Solidification Processes*, Sheffield 1983.
7. R. Hamar et F. Hernandez, *4th International Conference on Numerical Methods in Thermal Problems*, Swansea, ed. J. Wiley, 1985.
8. J. Kern et G. L. Wells, *Met. Trans.*, 8B (1977) 99.
9. H. Fredriksson et B. Rogberg, *Met. Sc.*, 13 (1979) 685.
10. G. Lamanthe, *Thèse Grenoble* 1983.
11. M. Durand-Charre, *Thèse Grenoble* 1981.
12. D. J. David, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2162.
13. M. Harmelin, *2ème Conférence Internationale d'Analyse Thermique (ICTA)*, Worcester, USA 1968.
14. W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Academic Press, New York 1960.
15. A. Adda et J. Philibert, *Diffusion dans les solides*, Presses Universitaires de France, Paris 1970.

Zusammenfassung — Die numerische Modellierung von Gußstücken erfordert die Kenntnis physikalisch-chemischer Kennwerte der Legierungen (Gußeisen, Superlegierungen), nämlich der Enthalpieänderung in Abhängigkeit von der Temperatur im Erstarrungsbereich. Die DTA-Methode wird zur Bestimmung der Enthalpieänderung in Vorschlag gebracht. Die thermische Modellierung der DTA-Zelle schließt die Temperaturabhängigkeit der Enthalpieänderung in sich ein. Darüber hinaus ergibt die Simulation, daß große Temperaturänderungen (etwa 10°) in der Probe während des ersten Stadiums der Erstarrung auftreten, die die Interpretation des Erstarrungsvorganges erschweren. Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen wurde in den DTA-Experimenten ebenfalls simuliert.

Резюме — Числовое моделирование литых деталей требует знания таких физико-химических характеристик сплавов (литый чугун, сверхсплавы), как зависимость энтальпии выделения от температуры в области отверждения. Для определения энтальпии выделения предложено использовать дифференциальный термический анализ. Термическое моделирование ячейки ДТА приводит к выражению энтальпии выделения — температуре. Кроме того, моделирование показывает, что в образце на первой стадии его отверждения имеют место значительные температурные изменения (около 10°C). Это значительно затрудняет интерпретацию процесса отверждения. Проведено также моделирование процесса закалки сплавов при различных температурах.