

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE

PAR

KEN FORTIN

INFLUENCE DU TITANE SUR LA RÉACTION INTERFACIALE ET LA FLUIDITÉ
DU COMPOSITE À MATRICE MÉTALLIQUE AL-B₄C

AOÛT 2008



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

RÉSUMÉ

L'intérêt des composites à matrice métallique d'aluminium est généralement de profiter de la ductilité de la matrice et de sa faible densité et de les combiner à la dureté du renfort afin d'obtenir un matériau léger et avec une limite d'élasticité supérieure tout en étant d'une certaine ductilité. Le composite à matrice métallique Al-B₄C possède en plus la capacité d'agir comme bouclier contre les neutrons, grâce aux isotopes B¹⁰ contenus naturellement dans le B₄C, ce qui en fait un matériau de choix pour la fabrication de contenants pour les déchets de l'industrie nucléaire.

Ce composite est fabriqué par la compagnie Alcan par un procédé de coulée où les particules de B₄C sont incorporées dans l'aluminium liquide par une forte agitation mécanique. La problématique de ce procédé est qu'une réaction se produit entre l'aluminium et le carbure de bore, ce qui réduit de façon considérable la fluidité du composite, rendant ainsi difficile sa coulée. Pour limiter cette réaction, du titane est ajouté à l'aluminium, celui-ci formant une couche protectrice à la surface des particules de B₄C. Ce projet a pour objectif de comprendre et de quantifier l'influence du titane sur la réaction interfaciale entre l'aluminium et le carbure de bore ainsi que sur la fluidité de ce composite.

D'abord, des expériences avec des plaques de B_4C immergées dans l'aluminium liquide ont été effectuées mais n'ont pas donné les résultats escomptés, obtenant des produits de réaction de nature différente de ceux normalement retrouvés dans le composite. Avec un second montage, il a été possible de mesurer la fluidité du composite Al- B_4C sur une période de maintien d'environ 120 minutes en fonction de diverses teneurs en titane (0, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 et 3,0 % Ti), avec la présence de magnésium (0,5% Mg) dans certains cas et en fonction de la température de maintien (700, 750 et 800 °C). Les tiges de fluidité obtenues ont permis de quantifier l'évolution de la microstructure, soit l'évolution de la fraction volumique du B_4C , de AlB_2 et des phases grises (Al_3BC et TiB_2), avec l'aide d'un système d'analyse d'images installé sur un microscope optique. Un microscope électronique à balayage ainsi qu'une microsonde furent aussi utilisés pour caractériser la microstructure.

Une caméra haute vitesse a aussi permis de filmer l'écoulement du composite dans les tubes de verre lors des mesures de fluidité pour les essais avec 0,5, 0,75, 1,0, 1,5 et 2,0 % Ti et maintenus à 750 °C. Il fut possible d'obtenir de ces observations la vitesse du bout de l'écoulement lors de son déplacement ainsi que les valeurs de vies de fluidité, nécessaires pour calculer la fraction critique de solide menant à l'arrêt de l'écoulement. Un modèle de fluidité développé pour les alliages d'aluminium riches en éléments d'alliage a été adapté au composite Al- B_4C et celui-ci permet de reproduire les mesures de fluidité obtenues. L'observation de la macrostructure a confirmé que le mode de solidification du composite Al- B_4C était similaire à celui des alliages d'aluminium riches en éléments d'alliage.

REMERCIEMENTS

Ce projet a été réalisé avec le Centre Universitaire de Recherche sur l'Aluminium (CURAL) situé à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC). Ce projet n'aurait cependant pu être complété sans la collaboration du Centre de Recherche et Développement Arvida (CRDA) et du Centre des Technologies de l'Aluminium (CTA). Ce projet fut mené à terme grâce à la supervision et la confiance de mes superviseurs de recherche : Docteur Zhan Zhang, Professeur André Charette et Docteur Grant Chen. Je tiens particulièrement à remercier Docteur Zhan Zhang pour les nombreuses discussions que nous avons eues et qui ont grandement contribué à l'avancement de ce projet ainsi que pour son support tout au long du projet.

Je tiens aussi à remercier l'équipe technique de la chaire Cisma, Martin Bouchard et Gilles Lemire, qui ont partagé énergie et compétences, ce qui fut crucial au succès de ce projet. Un gros merci aussi à Hélène Grégoire du CTA, Marc Choquette de l'Université Laval, Julien Tremblay du CURAL, M. André Barrette, retraité de l'UQAC, ainsi qu'à Mathieu Turcotte, alors étudiant en Technique de Métallurgie au Cégep de Chicoutimi.

Merci au CURAL et au Centre Québécois de Recherche et Développement de l'Aluminium (CQRDA) pour leur support financier. Merci à tous les autres membres du CURAL et de l'UQAC qui m'ont permis d'apprécier cette expérience des plus enrichissantes.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	3
1.2 Objectifs	5
REVUE DE LA LITTÉRATURE	7
2.1 Sources d'information	7
2.2 Produits de réaction du système Al-B ₄ C	9
2.3 Mécanismes dans le composite Al-B ₄ C	11
2.4 Produits de réaction du composite Al-Ti-B ₄ C	13
2.5 Mécanismes dans le composite Al-Ti-B ₄ C	16
2.6 Influence du Mg sur les systèmes Al-B ₄ C et Al-Ti-B ₄ C	17
2.7 Fluidité	19
2.8 Fluidité des composites	26
2.9 Fluidité du composite Al-B ₄ C	30
PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	33
3.1 Choix des techniques de mesure de la cinétique de réaction et de la fluidité	34
3.2 Mesure de la cinétique de réaction par mise en contact d'une plaque de B ₄ C avec le métal liquide	39
3.2.1 Préparation des plaques de B ₄ C	40
3.2.2 Technique de préparation des échantillons :	42
3.3 Mesure de la fluidité du composite	47
3.3.1 Matières premières pour la mesure de fluidité	50
3.3.2 Déroulement de l'essai de mesure de fluidité	51
3.3.4 Échantillonnage et polissage	56
3.4 Technique d'analyse d'images des échantillons	59

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

67

4.1 Mesure de la cinétique de réaction par mise en contact d'une plaque de B_4C avec le métal liquide	67
4.1.1 Réaction des plaques de B_4C avec l'aluminium commercialement pur	68
4.1.1 Réaction des plaques de B_4C avec l'aluminium pur à 99,999%	75
4.1.1.1 Technique de mesure de la couche de réaction entre l'aluminium pur à 99,999% et les plaques de B_4C	85
4.1.2 Réaction des plaques de B_4C avec le composite Al- B_4C	89
4.2 Expériences de fluidité	92
4.2.1 Fluidité de l'aluminium pur et de l'alliage Al-Ti	96
4.2.2 Influence de la teneur en titane sur la fluidité du composite Al- B_4C	99
4.2.3 Influence de la teneur en titane sur la microstructure du composite Al- B_4C	106
4.2.3.1 Microstructure des billettes EB	106
4.2.3.2 Microstructure du composite des essais de fluidité sans titane	111
4.2.3.3 Analyse du composite Al- B_4C sans titane à la microsonde	119
4.2.3.4 Analyse quantitative des microstructures des essais de fluidité sans titane	123
4.2.3.5 Microstructure des billettes AR et AS	124
4.2.3.6 Microstructure des essais de fluidité avec 0,5% Titane	129
4.2.3.7 Microstructure des essais de fluidité avec 0,75% Titane	138
4.2.3.8 Microstructure des essais de fluidité avec 1,0% Titane	147
4.2.3.9 Microstructure des essais de fluidité avec 1,5% Titane	158
4.2.3.10 Microstructure des essais de fluidité avec 2,0% titane	169
4.2.3.11 Microstructure des essais de fluidité avec 3,0% Titane	180
4.2.4 Analyse quantitative de l'influence du titane sur la microstructure du composite	199
4.2.4.1 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 0,5% Ti	200
4.2.4.2 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 0,75% Ti	208
4.2.4.3 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 1,0% Ti	210
4.2.4.4 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 1,5% Ti	213
4.2.4.5 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 2,0% Ti	216
4.2.4.6 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 3,0% Ti	218
4.2.4.7 Relation entre les mesures de fluidité et l'analyse quantitative de la microstructure du composite contenant entre 0,5% et 3,0%Ti	221
4.2.5 Influence du magnésium sur la fluidité du composite Al- B_4C	234
4.2.6 Influence du magnésium sur la microstructure du composite Al- B_4C	236
4.2.6.1 Microstructure du composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg	237
4.2.6.2 Microstructure du composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg	253
4.2.7 Analyse quantitative de l'influence du magnésium sur la microstructure du composite	268
4.2.8 Influence de la température sur la fluidité du composite Al- B_4C	281
4.2.9 Influence de la température sur la microstructure du composite Al- B_4C	285
4.2.10 Analyse quantitative de l'influence de la température de maintien sur la microstructure du composite Al- B_4C	293
4.3 Modèle de fluidité	301
4.3.1 Mode de solidification du composite Al- B_4C	301
4.3.2 Choix du modèle de fluidité de base	312
4.3.3 Influence du titane sur l'écoulement du composite liquide lors des mesures de fluidité	315
4.3.4 Modèle de fluidité pour le composite Al- B_4C	324
4.3.4.1 Détermination de la fraction critique de solide dans le composite Al- B_4C	330
4.3.4.2 Calcul de la fluidité du composite Al- B_4C avec le modèle de fluidité développé	345

<i>CONCLUSION ET SUGGESTIONS POUR TRAVAUX FUTURS</i>	356
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	371
<i>ANNEXES</i>	380

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Produits de réaction rapportés dans le composite Al-B₄C [1, 5-6, 9-23]</i>	10
<i>Tableau 2 : Produits de réaction rapportés dans le système Al-Ti-B₄C</i>	16
<i>Tableau 3 : Produits de réaction rapportés pour divers composites Al-B₄C en présence de magnésium</i>	19
<i>Tableau 4 : Étapes de préparation des échantillons avec plaque de B₄C ayant réagi avec l'aluminium</i>	47
<i>Tableau 5 : Étapes de polissage des échantillons de composite Al-B₄C</i>	58
<i>Tableau 6 : Poids accordé aux images analysées en fonction de leur position</i>	66
<i>Tableau 7 : Analyse à la microsonde des phases gris foncé et blanche - Plaque de B₄C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures</i>	80
<i>Tableau 8 : Mesure de l'épaisseur de la couche de réaction pour la réaction entre les plaques de B₄C et l'aluminium pur à 99,999% à 750°C</i>	87
<i>Tableau 9 : Analyse de la microstructure des billettes AR et AS</i>	93
<i>Tableau 10 : Conditions expérimentales des essais de fluidité</i>	94
<i>Tableau 11 : Mesures de fluidité de l'aluminium commercialement pur, avec 1% Ti et 2% Ti à 750°C et un vide appliqué de 80 mm Hg</i>	97
<i>Tableau 12 : Analyse de la phase jaune et de la phase grise à la microsonde</i>	121

Tableau 13 : Constantes et paramètres utilisés pour le calcul de la fluidité et de la fraction critique de solide du composite Al-B₄C maintenu à 750 °C _____ 329

Tableau 14 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% B₄C avec 0,5% Ti et maintenu à 750 °C _____ 331

Tableau 15 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% B₄C avec 0,75% Ti et maintenu à 750 °C _____ 335

Tableau 16 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,0% Ti et maintenu à 750 °C _____ 338

Tableau 17 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,5% Ti et maintenu à 750 °C _____ 340

Tableau 18 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 2,0% Ti et maintenu à 750 °C _____ 341

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Évolution de la quantité des réactifs et des produits de réaction dans le temps. Réactifs : (Δ) Al et (\blacksquare) B_4C (a) - Produits: (\bullet) Al_3BC et (\circ) AlB_2 (b) à 727 °C [1]</i>	12
<i>Figure 2 : Représentation schématique de la couche de produits de réaction entre des poudres de Ti et B_4C à des températures comprises entre 1000-1200 °C [26]</i>	14
<i>Figure 3 : Couche protectrice riche en titane à la surface d'une particule de B_4C sous forme de particules de TiB_2 et TiC [5]</i>	14
<i>Figure 4 : Couche continue riche en titane du composite Al-B_4C [7]</i>	15
<i>(a) Image avec électrons rétrodiffusés (b) Cartographie du titane à microsonde</i>	15
<i>Figure 5 : Solidification d'un métal à température de fusion unique</i>	21
<i>lors d'un essai de fluidité [30]</i>	21
<i>Figure 6 : Solidification d'un métal à intervalle de solidification et</i>	24
<i>faiblement allié lors d'un essai de fluidité [30]</i>	24
<i>Figure 7 : Solidification d'un métal à intervalle de solidification et fortement allié et/ou avec affineur de grains lors d'un essai de fluidité [30]</i>	25
<i>Figure 8 : Fluidité du composite d'alliage d'aluminium 6351 – 15 % vol. B_4C avec différentes teneurs en titane à 720 °C [5]</i>	29
<i>Figure 9 : Fluidité du composite Al - 16% vol. B_4C avec différents pourcentages de titane à 720 °C [7]</i>	31
<i>Figure 10 : Test de fluidité en spirale</i>	36
<i>Figure 11 : Test de fluidité en coulée</i>	37
<i>Figure 12 : Schéma du montage de mesure de fluidité développé par Ragone et al [52]</i>	37
<i>Figure 13 : Montage pour mise en contact de la plaque de B_4C avec le métal liquide</i>	40
<i>Figure 14 : Photographie de la surface des plaques de B_4C avant polissage (MEB)</i>	41
<i>Figure 15 : Photographie de la surface des plaques de B_4C après polissage (MEB)</i>	42
<i>Figure 16 : Exemple de résidu de polissage à l'interface Al / B_4C (500X)</i>	43

<i>Figure 17 : Exemple de bris de la plaque de B_4C à l'interface causés par le polissage grossier (500X)</i>	44
<i>Figure 18 : Exemple de diamants incrustés dans la matrice d'aluminium (500X)</i>	45
<i>Figure 19 : Schéma du montage expérimental pour la mesure de fluidité</i>	49
<i>Figure 20 : Photo du montage expérimental pour la mesure de fluidité</i>	49
<i>Figure 21 : Courbe typique de montée en température jusqu'à 750°C</i>	52
<i>3 Kg de composite Al-10%vol.B_4C – 0Ti</i>	52
<i>Figure 22 : Positionnement du tube de Pyrex® dans le creuset lors de l'aspiration</i>	54
<i>Figure 23 : Tube de verre en préchauffage</i>	54
<i>Figure 24 : Tube de verre en position d'aspiration (différents points de vue)</i>	55
<i>Figure 25 : Exemple de tige de fluidité</i>	55
<i>Figure 26 : Découpe de l'Échantillon</i>	57
<i>Figure 27 : Routine d'analyse d'image du composite</i>	62
<i>Figure 28 : Analyse d'images du composite Al-B_4C</i>	63
<i>A : Microstructure typique du composite Al-B_4C</i>	63
<i>Figure 28 : Analyse d'images du composite Al-B_4C</i>	64
<i>B : Distinction des phases par le logiciel d'analyse d'image</i>	64
<i>Figure 29 : Schéma du patron du parcours d'analyse d'images</i>	65
<i>Figure 30 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (500X)</i>	69
<i>Figure 31 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (500X)</i>	69
<i>Figure 32 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (500X)</i>	70
<i>Figure 33 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (MEB)</i>	71
<i>Figure 34 : Analyse de la phase gris pâle - Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures</i>	71
<i>Figure 35 : Champ analysé pour la cartographie des éléments - Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (MEB)</i>	72
<i>Figure 36 : Cartographie des éléments du champ de la figure 35 - Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (MEB)</i>	73
<i>Figure 37 : Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 2 heures (500X)</i>	76
<i>Figure 38 : Composite Al commercial – 10% volume B_4C après 2 heures à 750 °C</i>	77
<i>Figure 39 : Phase gris foncée juste après polissage - Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures (500X)</i>	78

<i>Figure 40 : Phase gris foncé plusieurs jours après le polissage - Plaque de B₄C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures (500X)</i>	79
<i>Figure 41 : Profil linéaire : Plaque de B₄C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures (B et C amplifiés X10)</i>	82
<i>Figure 42 : Position du profil linéaire - Plaque de B₄C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures</i>	83
<i>Figure 43 : Évaluation de l'épaisseur de la couche de réaction</i>	87
<i>Plaque B₄C dans Al 99,999% après 10 heures, 750°C (500X)</i>	87
<i>Figure 44 : Mesure de l'épaisseur de la couche de réaction entre les plaques de B₄C et l'aluminium pur à 99,999% à 750°C</i>	88
<i>Figure 45 : Produit de réaction à l'interface plaque de B₄C / composite Al – 5%vol.B₄C à 750 °C après 6 heures (500X)</i>	90
<i>Figure 46 : Produit de réaction de la plaque et des particules de B₄C dans le composite Al – 5%vol.B₄C à 750 °C après 6 heures (500X)</i>	91
<i>Figure 47 : Mesures de fluidité du composite Al - 10%vol.B₄C + 0%Ti à 750°C</i>	100
<i>Expériences F-050406 et F-280406, Billettes EB</i>	100
<i>Figure 48 : Mesures de fluidité du composite Al – 12.4%vol.B₄C + 0,5%Ti à 750°C</i>	101
<i>Expériences F-030406 et F-240306, Billettes AR +AS</i>	101
<i>Figure 49 : Mesures de fluidité du composite Al – 12.4%vol.B₄C + 0,75%Ti à 750°C</i>	102
<i>Expériences F-010506 et F-040506, Billettes AR + AS</i>	102
<i>Figure 50 : Mesures de fluidité du composite Al – 12.4%vol.B₄C + 1,0%Ti à 750°C</i>	102
<i>Expériences F-270306, F-020506 et F-300306, Billettes AR +AS</i>	102
<i>Figure 51 : Mesures de fluidité du composite Al – 12,4%vol.B₄C + 1,5%Ti à 750°C</i>	103
<i>Expériences F-290306 et F-310306, Billettes AR +AS</i>	103
<i>Figure 52 : Mesures de fluidité du composite Al – 12,4%vol.B₄C + 2,0%Ti à 750°C</i>	103
<i>Expériences F-040406 et F-270406, Billettes AR +AS</i>	103
<i>Figure 53 : Mesures de fluidité du composite Al – 12,4%vol.B₄C + 3,0%Ti à 750°C</i>	104
<i>Expériences F-190406 et F-110406, Billettes AR + AS</i>	104
<i>Figure 54 : Influence du pourcentage de titane sur la fluidité composite Al – 12,4%vol.B₄C à 750°C, Billettes AR +AS</i>	105
<i>Figure 55 : Microstructure des billettes EB à faible grossissement (50X)</i>	107
<i>Figure 56 : Agglomération dans les billettes EB (500X)</i>	108
<i>Figure 57 : Agglomération dans les billettes EC avec porosité au centre (200X)</i>	109

<i>Figure 58 : Microstructure des billettes EB (200X)</i>	110
<i>Figure 59 : Microstructure des billettes EB (500X)</i>	110
<i>Figure 60 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 45 minutes de temps de maintien à 750°C (200X)</i>	112
<i>Figure 61 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 45 minutes de temps de maintien à 750°C (500X)</i>	112
<i>Figure 62 : Effet du filtre polarisant sur la phase AlB₂, Série B, 750°C après 45 minutes de temps de maintien (500X) (Filtre polarisant orienté différemment sur la photo B)</i>	113
<i>Figure 63 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de temps de maintien à 750°C (200X)</i>	115
<i>Figure 64 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	115
<i>Figure 65 : Regroupements de particules de B₄C soudées ensembles dans le composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	116
<i>Figure 66 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C, série B, après 120 minutes de maintien à 750°C</i>	117
<i>Figure 67 : Microstructure dans une agglomérations du composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	118
<i>Figure 68 : Analyse à la microsonde du composite Al-B₄C, après 120 minutes de temps de maintien à 750°C</i>	121
<i>Figure 69 : Microstructure d'une billette AS à faible grossissement (50X)</i>	125
<i>Figure 70 : Agglomération dans une billette AR (200X)</i>	126
<i>Figure 71 : Microstructure typique billette AR (200X)</i>	126
<i>Figure 72 : Microstructure type billette AR (500X)</i>	127
<i>Figure 73 : Microstructure typique billettes AS (500X)</i>	127
<i>Figure 74 : Microstructure dans une agglomération billette AS (500X)</i>	128
<i>Figure 75 : Produit de réaction associé au titane dans les billettes AR et AS (500X)</i>	128
<i>Figure 76 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 0,5%Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C</i>	130
<i>Figure 77 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C</i>	130
<i>Figure 78 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	132

<i>Figure 79 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 0,5% Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	132
<i>Figure 80 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	133
<i>Figure 81 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	134
<i>Figure 82 : Zone de forte réaction dans le composite Al-B₄C 0,5%Ti, après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	134
<i>Figure 83 : Microstructure du composite Al-B₄C 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	135
<i>Figure 84 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	136
<i>Figure 85 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	136
<i>Figure 86 : Microstructure dans une agglomération dans le composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	137
<i>Figure 87 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti, après 0 minutes de maintien à 750°C</i>	139
<i>Figure 88 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 0,75%Ti, après 135 minutes de maintien à 750°C</i>	139
<i>Figure 89 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75%Ti après 0 minute de maintien à 750°C (200X)</i>	141
<i>Figure 90 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75%Ti après 0 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	141
<i>Figure 91 : Zone fortement réagie dans le composite Al-B₄C avec 0,75%Ti après 0 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	142
<i>Figure 92 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 45 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	144
<i>Figure 93 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 45 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	144
<i>Figure 94 : Microstructure dans une agglomération du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 45 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	145
<i>Figure 95 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 135 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	146
<i>Figure 96 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 135 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	146

<i>Figure 97 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,0%Ti après 2 minutes de maintien à 750°C</i>	148
<i>Figure 98 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,0%Ti après 151 minutes de maintien à 750°C</i>	148
<i>Figure 99 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 2 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	150
<i>Figure 100 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 2 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	150
<i>Figure 101 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 70 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	151
<i>Figure 102 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 70 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	151
<i>Figure 103 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	152
<i>Figure 104 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	152
<i>Figure 105 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	153
<i>Figure 106 : Zone fortement réagie avec le titane dans le composite Al-B₄C avec 1,0%Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	154
<i>Figure 107 : Schématisation de la série de réaction ayant mené à la microstructure de la figure 107</i>	155
<i>Figure 108 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 1 minute de maintien à 750°C</i>	159
<i>Figure 109 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 122 minutes de maintien à 750°C</i>	159
<i>Figure 110 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (200X)</i>	160
<i>Figure 111 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	160
<i>Figure 112 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	161
<i>Figure 113 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	162
<i>Figure 114 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 1,5 %Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	162

<i>Figure 115 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 122 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	164
<i>Figure 116 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 122 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	164
<i>Figure 117 : Microstructure dans une agglomération du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 122 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	165
<i>Figure 118 : Particule de B₄C dans le composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 90 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (2400X)</i>	168
<i>Figure 119 : Couche de produit à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 90 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (16600X)</i>	168
<i>Figure 120 : Phase Al₃BC à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 90 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (5950X)</i>	169
<i>Figure 121 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 1 minute de maintien à 750°C</i>	170
<i>Figure 122 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 120 minutes de maintien à 750°C</i>	170
<i>Figure 123 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (200X)</i>	171
<i>Figure 124 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	171
<i>Figure 125 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	173
<i>Figure 126 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	173
<i>Figure 127 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	174
<i>Figure 128 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	174
<i>Figure 129 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	178
<i>Figure 130 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	179
<i>Figure 131 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C</i>	181

<i>Figure 132 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C</i>	182
<i>Figure 133 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C (200X)</i>	182
<i>Figure 134 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	183
<i>Figure 135 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 30 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	185
<i>Figure 136 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	185
<i>Figure 137 : Mixture dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	186
<i>Figure 138 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	187
<i>Figure 139 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	188
<i>Figure 140 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	188
<i>Figure 141 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (740X)</i>	189
<i>Figure 142 : Couche de TiB₂ à la surface du particule de B₄C dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (7900X)</i>	190
<i>Figure 143 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	192
<i>Figure 144 : Microstructure à l'interface de l'agglomération de la figure 144 dans composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	193
<i>Figure 145 : Microstructure dans une agglomération versus microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (500X)</i>	194
<i>Figure 146 : Zone de forte réaction dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée plusieurs jours après le polissage (500X)</i>	196
<i>Figure 147 : Zone de forte réaction dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée immédiatement après le polissage (500X)</i>	196
<i>Figure 148 : Zone de forte réaction dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée au MEB immédiatement après le polissage (1600X)</i>	197

<i>Figure 149 : Phase se dégradant au contact de l'air dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée au MEB immédiatement après le polissage (6400X)</i>	198
<i>Figure 150 : Fraction volumique mesurée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C</i>	201
<i>Figure 151 : Fraction volumique relative des produits de réaction dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C</i>	202
<i>Figure 152 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C</i>	204
<i>Figure 153 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C</i>	207
<i>Figure 154 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,75% Ti à 750°C</i>	209
<i>Figure 155 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,75% Ti à 750°C</i>	210
<i>Figure 156 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,0% Ti à 750°C</i>	212
<i>Figure 157 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,0% Ti à 750°C</i>	213
<i>Figure 158 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,5% Ti à 750°C</i>	214
<i>Figure 159 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,5% Ti à 750°C</i>	215
<i>Figure 160 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 2,0% Ti à 750°C</i>	217
<i>Figure 161 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 2,0% Ti à 750°C</i>	218
<i>Figure 162 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 3,0% Ti à 750°C</i>	219
<i>Figure 163 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 3,0% Ti à 750°C</i>	220
<i>Figure 164 : Influence du titane sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	222
<i>Figure 165 : Influence du titane sur l'évolution de la phase AlB₂ dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	226

<i>Figure 166 : Influence du titane sur l'évolution de la quantité totale de produits de réaction dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	227
<i>Figure 167 : Relation entre la fraction volumique moyenne de produits de réaction et la fluidité moyenne pour les diverses teneurs en titane pour les 120 premières minutes avec le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	231
<i>Figure 168 : Influence du titane sur l'évolution de la densités surfacique de l'ensemble des particules solides dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	233
<i>Figure 169 : Influence du magnésium sur la fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	235
<i>Figure 170 : Section de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C</i>	237
<i>Figure 171 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (200X)</i>	239
<i>Figure 172 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	239
<i>Figure 173 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	241
<i>Figure 174 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	241
<i>Figure 175 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	242
<i>Figure 176 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	242
<i>Figure 177 : Morphologie de la phase Al₃BC dans le composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	243
<i>Figure 178 : Morphologie de la phase Al₃BC dans le composite Al-B₄C avec 0,5% Ti après 127 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	244
<i>Figure 179 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C observée au MEB (1040X)</i>	245
<i>Figure 180 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C observée au MEB (1040X)</i>	246
<i>Figure 181 : Zone étudiée pour la cartographie des éléments dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C</i>	247
<i>Figure 182 : Cartographie de l'aluminium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C</i>	249

<i>Figure 183 : Cartographie du bore dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C</i>	250
<i>Figure 184 : Cartographie du titane dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C</i>	251
<i>Figure 185 : Cartographie du magnésium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C</i>	252
<i>Figure 186 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (200X)</i>	254
<i>Figure 187 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (500X)</i>	254
<i>Figure 188 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 45 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	255
<i>Figure 189 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 45 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	255
<i>Figure 190 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C (200X)</i>	256
<i>Figure 191 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	256
<i>Figure 192 : Microstructure dans une agglomération dans le composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C (500X)</i>	258
<i>Figure 193 : Zone étudiée pour la cartographie des éléments dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C</i>	259
<i>Figure 194 : Cartographie de l'aluminium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C</i>	262
<i>Figure 195 : Cartographie du bore dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C</i>	263
<i>Figure 196 : Cartographie du titane dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C</i>	264
<i>Figure 197 : Cartographie du magnésium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C</i>	265
<i>Figure 198 : Microstructure au coeur d'une agglomération dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg après 90 minutes de maintien à 750°C (1300X)</i>	266
<i>Figure 199 : Cartographie des éléments au cœur de l'agglomération de la figure 203</i>	267
<i>Figure 200 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg à 750°C</i>	270

<i>Figure 201 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg à 750°C</i>	271
<i>Figure 202 : Influence du magnésium sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	272
<i>Figure 203 : Influence du magnésium sur l'évolution de la phase jaune dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	274
<i>Figure 204 : Influence du magnésium sur l'évolution des produits de réaction dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	275
<i>Figure 205 : Influence du magnésium sur l'évolution de la densité surfacique des produits de réaction dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	278
<i>Figure 206 : Influence du magnésium sur l'évolution de la densité surfacique de la phase grise dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	279
<i>Figure 207 : Influence du magnésium sur l'évolution de la densité surfacique de la phase jaune dans le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C</i>	280
<i>Figure 208 : Influence de la température de maintien sur la fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti</i>	283
<i>Figure 209 : Influence de la température de maintien sur la fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti</i>	285
<i>Figure 210 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 120 minutes de maintien à 700°C (500X)</i>	286
<i>Figure 211 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 92 minutes de maintien à 800°C (500X)</i>	288
<i>Figure 212 : Bande de produits à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 92 minutes de maintien à 800°C</i>	288
<i>Figure 213 : Bande de produits à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 124 minutes de maintien à 800°C (500X)</i>	289
<i>Figure 214 : Bande de produits à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 124 minutes de maintien à 800°C (4270X)</i>	290
<i>Figure 215 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,0% Ti après 117 minutes de maintien à 700°C (500X)</i>	291
<i>Figure 216 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,0% Ti après 135 minutes de maintien à 800°C (500X)</i>	292
<i>Figure 217 : Influence de la température sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti</i>	294
<i>Figure 218 : Influence de la température sur l'évolution de la phase AlB₂ dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti</i>	294

<i>Figure 219 : Influence de la température sur l'évolution des produits de réactions dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti</i>	296
<i>Figure 220 : Influence de la température sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti</i>	298
<i>Figure 221 : Influence de la température sur l'évolution de la phase AlB₂ dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti</i>	298
<i>Figure 222 : Influence de la température sur l'évolution des produits de réactions dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti</i>	300
<i>Figure 223 : Macrostructure d'une tige de fluidité d'aluminium pur à 99,99% attaquée chimiquement; l'écoulement du métal fut de gauche à droite; l'entrée du métal dans le tube est située en haut [31]</i>	302
<i>Figure 224 : Macrostructure d'une tige de fluidité d'aluminium – 5,0% étain, attaquée chimiquement; l'écoulement du métal fut de gauche à droite; l'entrée du métal dans le tube est située en haut [31]</i>	303
<i>Figure 225 : Macrostructure à l'état poli de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5%Ti après 2 minutes de maintien à 750 °C</i>	305
<i>Figure 226 : Macrostructure à l'état attaquée de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5%Ti après 2 minutes de maintien à 750 °C, observée sous des lampes colorées</i>	306
<i>Figure 227 : Bout de l'écoulement s'étant détaché lors d'une mesure de fluidité du composite Al-B₄C</i>	309
<i>Figure 228 : Macrostructure à l'état attaquée de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,5%Ti après 34 minutes de maintien à 750 °C, observée sous des lampes colorées</i>	311
<i>Figure 229 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti à 750 °C</i>	317
<i>Figure 230 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti à 750 °C</i>	318
<i>Figure 231 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,75% Ti à 750 °C</i>	320
<i>Figure 232 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,75% Ti à 750 °C</i>	321
<i>Figure 233 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti à 750 °C</i>	321
<i>Figure 234 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti à 750 °C</i>	322

<i>Figure 235 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5% Ti à 750 °C</i>	322
<i>Figure 236 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5% Ti à 750 °C</i>	323
<i>Figure 237 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 2,0% Ti à 750 °C</i>	323
<i>Figure 238 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 2,0% Ti à 750 °C</i>	324
<i>Figure 239 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 0,5% Ti et maintenu à 750 °C</i>	332
<i>Figure 240 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 0,5% Ti et maintenu à 750 °C</i>	332
<i>Figure 241 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4%vol. B₄C avec 0,75% Ti et maintenu à 750 °C</i>	337
<i>Figure 242 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4%vol. B₄C avec 0,75% Ti et maintenu à 750 °C</i>	337
<i>Figure 243 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,0% Ti et maintenu à 750 °C</i>	339
<i>Figure 244 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,0% Ti et maintenu à 750 °C</i>	339
<i>Figure 245 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,5% Ti et maintenu à 750 °C</i>	340
<i>Figure 246 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,5% Ti et maintenu à 750 °C</i>	341
<i>Figure 247 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 2,0% Ti et maintenu à 750 °C</i>	342
<i>Figure 248 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 2,0% Ti et maintenu à 750 °C</i>	342
<i>Figure 249 : Évolution de la friction critique de solide en fonction de la quantité de produits de réaction formés dans le composite Al-12,4%vol.B₄C maintenu à 750 °C</i>	343
<i>Figure 250 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750 °C</i>	347
<i>Figure 251 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti à 750 °C</i>	348
<i>Figure 252 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,75% Ti à 750 °C</i>	348

<i>Figure 253 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,0% Ti à 750 °C</i>	349
<i>Figure 254 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,5% Ti à 750 °C</i>	349
<i>Figure 255 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 2,0% Ti à 750 °C</i>	350
<i>Figure 256 : Schéma des écoulements lors d'une mesure de fluidité</i>	355

INTRODUCTION

Les matériaux composites ont d'abord été développés dans le but d'obtenir des matériaux plus rigides, tout en étant plus léger, que ce que pouvaient offrir les matériaux monolithiques conventionnels. Les composites peuvent être définis comme étant la combinaison de deux ou plusieurs matériaux résultant en un nouveau, lequel comprenant au moins deux composantes de natures différentes et possédant une interface évidente. Ces composantes sont la matrice et les renforts. Les composites peuvent être classés selon la nature de leur matrice : polymérique, céramique, intermétallique et métallique, et aussi selon la nature du renfort : fibres, particules, flocons et laminés.

Les composites à matrices métalliques furent développés afin d'obtenir un matériau avec d'importantes propriétés mécaniques, généralement une limite d'élasticité et une rigidité supérieures, et pouvant être utilisé dans des conditions plus difficiles que ne le pouvaient les composites polymériques, les premiers composites disponibles, comme à haute température par exemple. Les composites à matrices métalliques résistent aussi mieux aux solvants organiques et possèdent de meilleures conductivités thermiques et électriques. De plus, leur assemblage est souvent plus facile grâce à des procédés comme le soudage et le brasage.

Le rôle du renfort est généralement d'améliorer les propriétés mécaniques telles que la rigidité et la résistance à l'écoulement grâce à son module d'élasticité et sa contrainte de rupture élevés. Parfois, il est aussi utilisé pour ses propriétés physiques. C'est entre autres le cas du carbure de bore (B_4C), qui en plus d'être le matériau le plus dur après le diamant (9,5 + sur l'échelle de Moh¹), possède la propriété d'absorber les radiations nucléaires. En fait, certains atomes de bore, les isotopes B^{10} qui se retrouvent naturellement dans le B_4C , ont la capacité d'absorber les neutrons sans réémettre de rayons gammas². Le B_4C peut donc être utilisé comme écran protecteur contre les radiations nucléaires.

Malgré ces propriétés intéressantes, le B_4C est cependant un matériau très fragile et il est rarement utilisé seul comme composante structurale à cause de cette fragilité. Il est plutôt utilisé sous forme de renfort dans les composites à matrice métallique. La matrice métallique, qui fournit la ductilité au composite, est souvent un alliage d'aluminium. Cette combinaison donne naissance à un matériau léger (densité de Al = $2,70 \text{ g/cm}^3$ et densité du $B_4C = 2,52 \text{ g/cm}^3$)³ avec des propriétés mécaniques intéressantes, une bonne conductivité thermique et pouvant agir à titre de bouclier contre les radiations nucléaires.

Depuis peu, la compagnie *Alcan*^{*} produit le composite Al- B_4C par un procédé de coulée qui a l'avantage d'être économique, de posséder une grande capacité de production et d'être plus flexibles comparativement aux méthodes conventionnelles de fabrication du composite

^{*} Alcan International Limited, Centre de Recherche et Développement d'Arvida, 1955, boulevard Mellon, Saguenay (Jonquière), Canada (PQ) G7S 4K8.

Al-B₄C, telles que les techniques d'infiltration et la métallurgie des poudres. Grâce à sa capacité d'agir comme bouclier contre les neutrons, l'industrie nucléaire l'utilise pour fabriquer des contenants servant à entreposer et transporter les combustibles nucléaires usés.

L'idée de fabriquer un composite en incorporant un renfort sous forme de poudre à un métal liquide est très attirante par sa simplicité apparente. Cependant, l'importante réactivité entre le métal liquide et le renfort complexifie le processus et la compréhension de cette réactivité est nécessaire afin de produire un composite de qualité.

1.1 Problématique

Le composite à matrice métallique Al-B₄C étudié ici est fabriqué par le procédé de coulée développé par *Alcan*. Comme plusieurs autres matériaux céramiques, le carbure de bore ne s'incorpore pas facilement dans l'aluminium à cause de la faible mouillabilité du B₄C par ce métal. Donc, pour permettre l'incorporation des particules de B₄C dans le métal liquide ainsi que d'en assurer une distribution homogène, l'ajout de poudre de B₄C dans l'aluminium se fait à l'aide d'un puissant agitateur mécanique tournant à haute vitesse dans une enceinte sous vide, nécessaire afin de limiter l'incorporation de gaz au mélange. Une fois l'homogénéisation du mélange complétée, le composite est coulé sous forme de billettes. Celles-ci peuvent être mises en forme par des procédés d'extrusion ou de laminage ou encore être refondues pour couler des pièces.

Le problème dans ce procédé est que le carbure de bore réagit avec l'aluminium liquide pour former de nouvelles phases solides. Viala et al.¹ ont étudié la réaction entre l'aluminium pure et le carbure de bore pour diverses températures et ont été en mesure d'identifier les principales phases en présence ainsi que les mécanismes impliqués. Ces nouveaux composés affectent négativement le procédé de fabrication du composite. En effet, la présence de ces produits de réaction dans le mélange solide-liquide cause une diminution de la fluidité du composite. La fluidité représente la capacité d'un métal liquide à continuer de s'écouler alors qu'il est en train de refroidir et de solidifier⁴. Une baisse de fluidité rend donc plus difficile la coulée. Chen⁵ et Zhang et al.^{6, 7} ont effectué divers travaux sur le composite Al-B₄C produit par *Alcan*. Ces chercheurs, qui sont aussi impliqués dans la supervision du présent projet, ont noté une diminution de la fluidité du composite avec une augmentation du temps de maintien du composite à l'état liquide.

Afin de limiter l'étendue de la réaction entre les particules de renfort et le bain liquide, du titane est ajouté comme élément d'alliage. Le titane en solution dans l'aluminium réagit avec le B₄C pour former une couche protectrice à la surface des particules. Cette couche permet de diminuer la quantité de produits de réaction⁸ et d'améliorer la fluidité du composite^{5, 6}. Cette couche favorise aussi l'incorporation des particules de B₄C^{7, 9}. Malgré qu'il soit connu que la présence de titane amenuise les effets négatifs de la réaction interfaciale, l'identification des produits de réactions ainsi que la compréhension des

mécanismes impliqués, en présence de titane ou non, n'ont toujours pas été clarifiés jusqu'à présent.

1.2 Objectifs

La présentation de la problématique permet de réaliser l'importance de bien comprendre la réaction entre le B_4C et l'aluminium liquide afin de pouvoir mieux la contrôler, ce qui permettra de faciliter la coulée de l'alliage ainsi que de mieux gérer la microstructure du produit.

Ce projet de maîtrise a donc comme objectif premier de comprendre et de quantifier la réaction interfaciale entre l'aluminium et le carbure de bore et de mesurer l'effet sur la fluidité. En plus de l'effet de la présence de titane, l'influence de l'ajout de magnésium, un élément important permettant de rehausser les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium, sera aussi étudié. Il est de plus prévu d'établir la relation entre les produits de réaction et la fluidité du composite. Voici les objectifs détaillés du projet :

- A. Évaluer quantitativement l'évolution des produits de réaction entre l'aluminium et le carbure de bore en fonction des pourcentages de titane, de magnésium et de la température.

- B. Mesurer la fluidité du composite Al-B₄C en fonction du temps de maintien et des pourcentages de titane, de magnésium et de la température.
- C. Identifier les produits et les mécanismes de réaction entre l'aluminium et le carbure de bore en fonction des pourcentages de titane, de magnésium et de la température.
- D. Établir un modèle physique pour décrire le comportement en fluidité et essayer d'établir un modèle mathématique pour prédire la fluidité du composite Al-B₄C.

REVUE DE LA LITTÉRATURE

L'objectif de la revue de la littérature était de trouver l'information disponible concernant le sujet de la recherche afin de connaître ce qui avait été fait auparavant, ce qui a permis de vérifier la pertinence du projet entrepris ainsi que de bien cibler les champs à explorer. Cette revue a aussi facilité la compréhension du sujet et fut d'une grande utilité pour le choix et la planification de la démarche expérimentale.

2.1 Sources d'information

Pour effectuer la revue de la littérature, la recherche d'articles scientifiques s'est principalement faite dans les banques de données de la bibliothèque *Paul-Émile-Boulet* de l'*UQAC* ainsi que dans celles du *Centre des Technologies de l'Aluminium (CTA)*^{**}. Voici les principales sources utilisées :

Bibliothèque Paul-Émile-Boulet :

Elsevier Science Direct: <http://www.sciencedirect.com/science/journals>

^{**} Centre des Technologies de l'Aluminium (CTA), 501 Boulevard de l'Université, Saguenay (Chicoutimi), Canada (PQ) G7H 8C3

La source de l'ICIST: <http://source.icist.cnrc.ca/>

Web of Science:

<http://isi6.newisiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=WOS&Func=Frame>

Centre des Technologies de l'aluminium:

SilverPlatter ERL: <http://webbeta.silverplatter.com/webspirs/start.ws>

Cambridge Scientific Abstracts: www.csa.com

La recherche dans les publications scientifiques a permis d'avoir une bonne idée des possibles produits et mécanismes de réactions pour les systèmes Al-B₄C et Al-Ti-B₄C. Elle a aussi démontré que peu d'études se sont intéressées à la mesure quantitative de la cinétique de réaction pour ce type de composite dans des conditions expérimentales semblables à celles qui sont utiles pour le présent projet. La revue a aussi permis de dénicher différents modèles de comportement en viscosité et fluidité des composites en général. Cependant, peu d'articles ont apporté des données relatives à la fluidité du composite Al-B₄C.

2.2 Produits de réaction du système Al-B₄C

Le tableau 1 montre les produits de réaction rapportés par divers auteurs [1, 5-6, 9-23] pour différentes températures et temps d'interaction entre l'aluminium et le B₄C. Certains [1, 14, 15, 19] s'intéressaient à la nature des produits d'équilibre et ont donc investigué de longs temps d'interactions (10 - 500 heures), tandis que d'autres [5-6, 9-11, 13, 16-23] s'intéressaient plutôt à une technique de production du composite et ont donc expérimenté sur des temps plus courts (moins de deux heures). Parmi ces expériences, celles de Chen⁵ et Zhang et al.^{6, 7} concernent directement le présent projet. En effet, ces expériences ont été effectuées sur le composite Al-B₄C produit par la technologie d'*Alcan* décrite dans l'introduction. L'analyse des différents articles [1, 5-7, 9-23] indique que les produits de réaction les plus probables et qui risquent de se retrouver en plus grande quantité avec les conditions d'expérimentation qui seront appliquées dans le présent projet (température entre 700 et 800 °C et temps de maintien maximum d'environ deux heures) sont AlB₂, Al₃BC et Al₄C₃. AlB₂ et Al₃BC semblent être les produits d'équilibre à cette température pour le système Al-B₄C¹. Normalement, le carbure d'aluminium est plutôt reconnu pour se former à plus haute température^{1, 17-19}. Cependant, un excès de carbone libre dans la poudre de B₄C peut mener à la formation de Al₄C₃¹⁰. Chen⁵ et Zhang et al.^{6, 7} n'ont pas identifié clairement les produits, mais ont mentionné AlB₂, Al₃BC et Al₄C₃ comme possibles produits de réaction. Certaines phases, comme Al₃B₄₈C₂ et AlB₂₄C₄, ont été rapportées, mais seulement par Lee et al.¹¹ qui les ont trouvées après une intense examination au microscope électronique à transmission (MET). Ces produits n'étaient pas observables par

les autres méthodes (microscopie optique ou microscopie électronique à balayage (MEB)) à cause de leur très petite taille.

Tableau 1 : Produits de réaction rapportés dans le composite Al-B₄C [1, 5-6, 9-23]

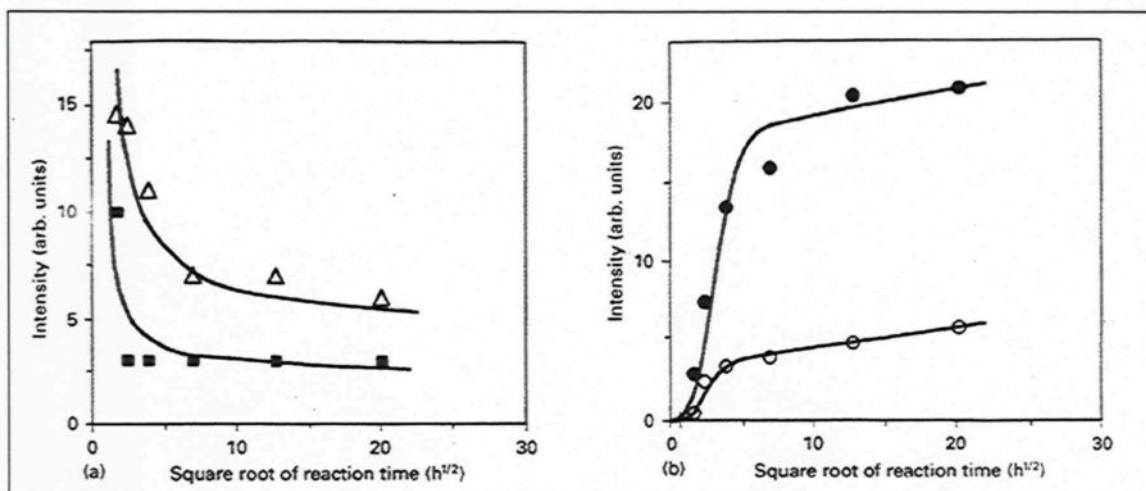
Température (°C)	Produits de réaction	
	Temps d'interaction court (2 minutes – 2 heures)	Temps d'interaction long (10 – 500 heures)
450		Al ₃ BC
600		AlB ₂ , Al ₃ BC
650		
660		
660		AlB ₂ , Al ₃ BC
700	Al ₃ BC, AlB ₂ , Al ₄ C ₃	
750		
750	Al ₃ BC, AlB ₂ , Al ₃ B ₄₈ C ₂ , AlB ₂₄ C ₄ , Al ₄ C ₃	AlB ₂ , Al ₃ BC Al ₄ C ₃ *, AlB ₁₂ C ₂ * (* Après 500 heures)
800		
850		
868		Al ₃ BC, Al ₃ B ₄₈ C ₂ , Al ₄ C ₃ , AlB ₁₂ C ₂
868		
900		
950		
985	Al ₃ BC, AlB ₂	
1000		
1000		
1200		Al ₄ C ₃ , Al ₃ B ₄₈ C ₂ , Al ₃ BC, AlB ₁₂ C ₂ , AlB ₂₄ C ₄ , Al ₈ B ₄ C ₇
1200	Al ₃ BC, AlB ₂ , Al ₄ C ₃ , AlB ₁₂ C ₂	Al ₄ C ₃ , AlB ₁₂ C ₂ , AlB ₂₄ C ₄ , Al ₈ B ₄ C ₇
1370		
1400		

2.3 Mécanismes dans le composite Al-B₄C

Viala et al.¹ ont identifié les mécanismes de réaction entre le B₄C et l'aluminium liquide à 727 °C. Après une période d'incubation qui est probablement nécessaire afin de briser un film d'oxyde (B₂O₃ ou Al₂O₃), il y a une rapide saturation du liquide en bore et carbone qui sont très peu solubles dans ce domaine de températures : de l'ordre de 1000 et quelques dixièmes de ppm respectivement. Il y a ensuite germination et croissance facile du composé Al₃BC à la surface des particules de B₄C. AlB₂, quant à lui, germe et croît plus difficilement dans la matrice d'aluminium et souvent sur des impuretés. La croissance de ces précipités se fait par les mécanismes classiques de dissolution et précipitation. Aux endroits où se forme Al₃BC, la particule de B₄C est protégée des attaques subséquentes de l'aluminium. Mais où la particule de B₄C est maintenue en contact avec l'aluminium liquide, la dissolution se poursuit et cela mène à la formation de cratères. Avec le temps, la surface des particules devient de plus en plus accidentée. D'autres possibles raisons à ce relief accidenté des particules de B₄C sont possiblement des temps d'incubations variables, causés par le faible mouillage du B₄C par l'aluminium et l'attaque préférentielle sur certains plans cristallographiques ou aux joints de grains.

Figure 1 : Évolution de la quantité des réactifs et des produits de réaction dans le temps. Réactifs : (Δ) Al et (\blacksquare) B_4C (a) - Produits: (\bullet) Al_3BC et (\circ) AlB_2 (b) à 727 °C

[1]



La figure 1 montre l'évolution de la quantité des réactifs et des produits de réaction sur une période de 400 heures tel qu'expérimenté par Viala et al¹. Les mécanismes décrits dans le paragraphe précédent se produisent dans les 15 premières heures d'interaction entre Al et B_4C . Cette période est exprimée par une chute rapide des réactifs et par conséquent une production rapide des produits Al_3BC et AlB_2 tel que montré sur la figure 1(b). Après cette période, les pentes des courbes changent radicalement et montrent un ralentissement important de la réaction interfaciale entre le renfort et la matrice liquide. C'est, qu'à partir de ce moment, la phase Al_3BC forme une couche presque continue à la surface des particules de B_4C . Dès lors, la croissance subséquente des produits de réaction est ralentie par un mécanisme de diffusion à l'état solide qui est très lent et limite alors considérablement la vitesse de réaction. Comme le temps maximal de maintien du composite en fusion dans le cadre de ce projet est de l'ordre de 2 heures, la cinétique de

réaction, pour le système Al-B₄C, ne devrait pas être affectée par ce régime à basse vitesse causé par la diffusion à l'état solide.

2.4 Produits de réaction du composite Al-Ti-B₄C

Quelques études ont traité de l'interaction entre l'alliage Al-Ti et la céramique B₄C dans des conditions d'opérations normales de fonderie. Les produits de réactions qui sont mentionnées dans ces études [5-8, 24-25] sont présentés dans le tableau 2. Dans toutes ces études, une couche de produit de réaction riche en titane a été remarquée à la surface des particules de B₄C. Kennedy et al^{8, 24, 25} ont utilisé un flux contenant du titane pour faciliter l'incorporation des particules de B₄C dans l'aluminium liquide. Ils ont noté la formation d'une mince couche d'environ 150 nm riche en titane et contenant aussi du bore. Kennedy et al²⁵ suggèrent que cette couche soit une mixture de TiB, TiB₂ et TiC, telle que celle que Mogilevsky et al²⁶ ont identifiée pour le système ternaire Ti-B-C. La représentation schématique de cette couche est présentée à la figure 2. L'étude de Chen⁵ a aussi révélé la présence d'une couche riche en titane à la surface des particules de B₄C. Celle-ci n'était pas uniforme à la surface mais plutôt sous forme de petites particules de 0.1 à 1 µm identifiées comme étant possiblement de TiB₂ ou TiC et distribuées sur la surface de la particule de B₄C (Voir figure 3). Une étude de Zhang et al⁷ semble plutôt montrer une couche uniforme riche en titane à la surface des particules de B₄C (Voir figure 4). Dans tous les cas [5-8, 24-25], cette couche riche en titane a limité l'apparition d'autres phases comme AlB₂, Al₄C₃ et Al₃BC.

Figure 2 : Représentation schématique de la couche de produits de réaction entre des poudres de Ti et B_4C à des températures comprises entre 1000-1200 °C [26]

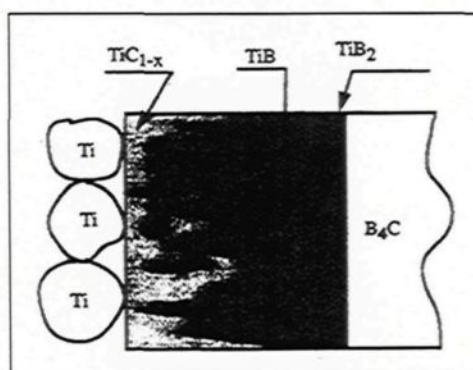


Figure 3 : Couche protectrice riche en titane à la surface d'une particule de B_4C sous forme de particules de TiB_2 et TiC [5]

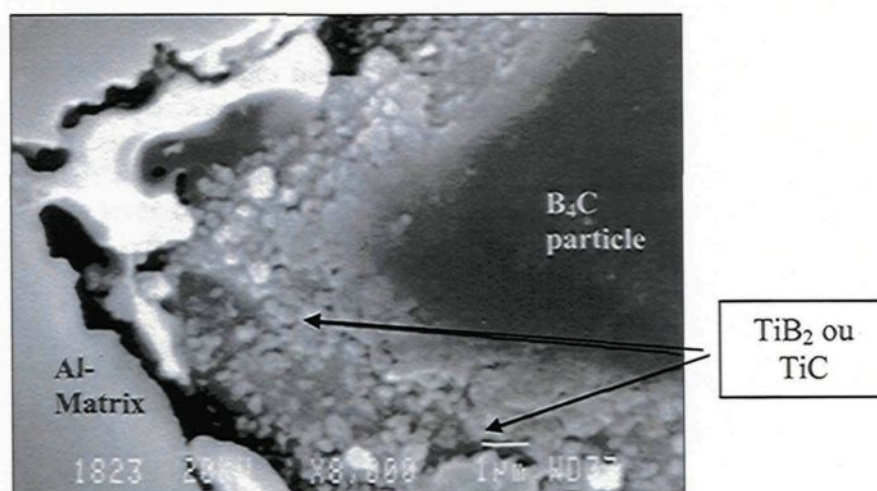


Figure 4 : Couche continue riche en titane du composite Al-B₄C [7]

(a) Image avec électrons rétrodiffusés (b) Cartographie du titane à microsonde

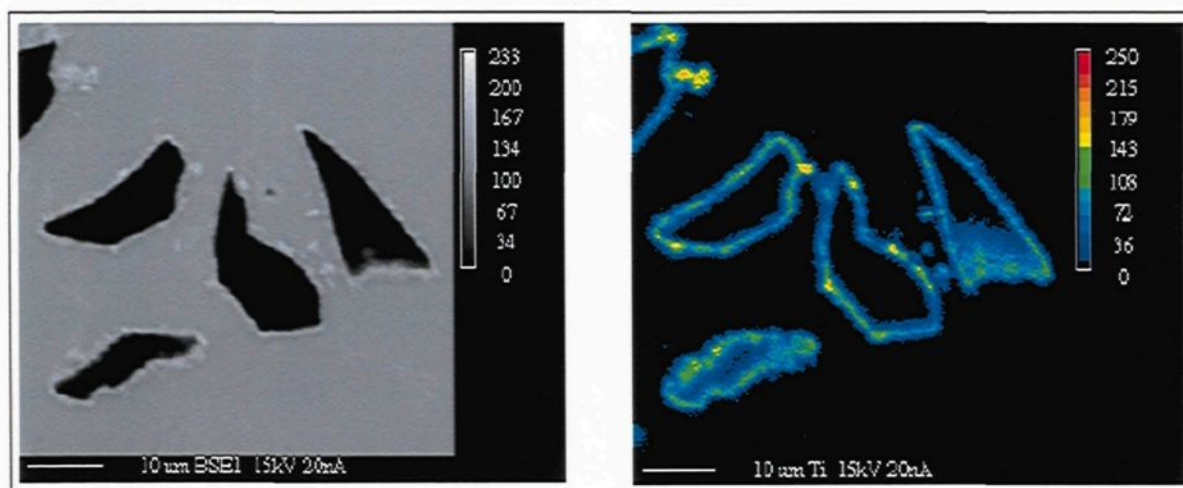


Tableau 2 : Produits de réaction rapportés dans le système Al-Ti-B₄C

Référence	Température (°C)	Temps d'interaction	Ratio Ti / B ₄ C (poids)	Produits de réaction
24	800	5 min	0.07-0.1	Couche riche en Ti
8	800	10 min	0.07	Couche riche en Ti
8	800	10 min	0.07	Couche riche en Ti, AlB ₂
	500	48 hrs		
8	800	10 min	0.07	Couche riche en Ti, AlB ₂ , TiB ₂
	700	48 hrs		
25	Conditions expérimentales non disponibles		0.006	Couche riche en Ti, AlB ₂ , Ti(O,B), Al _x (B, C, O) _{1-x} , Al ₄ C ₃
6	720	5 – 120 min	0 – 2 % poids Ti	Couche riche en Ti, AlB ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₃ BC
5	720	Jusqu'à 120 min	0 - 2 % poids Ti	Couche de TiB ₂ et TiC, AlB ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₃ BC
7	690 - 700	< 120 min	2 %	Couche riche en Ti, AlB ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₃ BC

2.5 Mécanismes dans le composite Al-Ti-B₄C

Aucune étude n'a investigué quantitativement l'influence du titane sur la cinétique de réaction entre le B₄C et l'alliage aluminium - titane. Les publications au sujet du système Al-Ti-B₄C ont rapporté que la présence de titane, même en de faibles quantités, cause une augmentation de la mouillabilité du B₄C par le métal liquide^{5, 6, 8, 12, 24, 27} ainsi qu'une

diminution de la vitesse de réaction entre les particules de B_4C et l'alliage $Al-Ti$ ^{5, 6, 8, 27}. Le titane en solution dans l'aluminium réagit avec la particule de B_4C pour former une couche de produits de réaction à sa surface. Cette couche possède une meilleure affinité pour le bain liquide que le B_4C , ce qui résulte en une incorporation plus facile de la poudre céramique dans l'alliage liquide. Dans les expériences Kennedy et al^{8, 24}, la plupart des particules auraient réagi avec le titane pour former une couche continue de produit de réaction à leur surface. Chen⁶ a quant à lui observé une couche qui n'était pas continue mais plutôt sous forme de petites particules de TiB_2 et TiC . Néanmoins, les deux chercheurs ont remarqué que cette couche a un effet protecteur qui s'est démontré par une quantité moindre de produits de réaction que lorsqu'il n'y avait pas de titane. Cette couche posséderait une certaine stabilité dans le temps mais finirait par se dégrader sous l'influence de certains facteurs comme l'érosion ou la dégradation de certaines phases composant la couche de produit de réaction qui pourraient être instables dans ces conditions⁸.

2.6 Influence du Mg sur les systèmes $Al-B_4C$ et $Al-Ti-B_4C$

Quelques études [5, 7, 11, 25, 28, 29] se sont intéressées à l'influence du magnésium sur les réactions chimiques dans les alliages d'aluminium renforcés par le carbure de bore. Le tableau 3 affiche les produits de réaction mentionnés dans ces travaux ainsi que les conditions expérimentales de ceux-ci, lorsque disponibles. Parmi ces ouvrages, quatre auteurs [5, 11, 25, 29] ont noté la présence dans la matrice d'une phase composée de Al , Mg et B . Cette phase a été présentée comme étant $(Al,Mg)B_2$. Lee et al¹¹ ont d'abord détecté

la présence de Al, Mg et B dans cette phase par spectroscopie des électrons Auger. À l'aide de la microscopie électronique à transmission et des techniques de diffraction des électrons du faisceau convergent (*convergent beam electron diffraction* (CBED)) et par motif de diffraction de l'aire choisie (*selected area diffraction pattern* (SADP)), ils ont identifié la nature du cristal de cette phase comme étant celui de AlB_2 . Ainsi, le Mg s'incorpore dans la phase AlB_2 , sans pour autant changer la structure du cristal.

Deux recherches n'ont cependant pas mentionné le produit de réaction $(\text{Al,Mg})\text{B}_2$. L'article de Zhang et al⁷ ne discute pas la présence de cette phase Al-Mg-B car la publication se concentre plutôt sur la distribution des particules de B_4C et la nature de la couche de réaction à l'interface Al- B_4C . La seule référence que font Zhang et al⁷ quant au magnésium dans les produits de réactions, est la présence, en trace, du Mg dans la couche riche en Ti à l'interface Al- B_4C . Kevorkijan et al²⁸ ont de leur côté identifié la phase MgAl_2O_3 comme produit de réaction. Ce produit, non présent dans les autres recherches, est le résultat de la technique expérimental unique à ce groupe de chercheur. En effet, ils ont préalablement préchauffé leurs préformes de poudre de B_4C à 800 °C, dans l'air, pendant 24 heures. Ceci a mené à la formation de l'oxyde B_2O_3 à la surface du B_4C , oxyde qui par la suite a réagi avec l'aluminium et le magnésium pour former MgAl_2O_3 . Ce produit de réaction n'est donc pas envisagé comme composant majeur du composite Al- B_4C étudié ici, la technique d'incorporation du B_4C ne permettant pas une oxydation prononcée de la poudre de B_4C .

Tableau 3 : Produits de réaction rapportés pour divers composites Al-B₄C en présence de magnésium

Référence	Température (°C)	Temps d'interaction	Composition alliage (% poids)	Produits de réaction
5	720	Jusqu'à 120 min	Al + 1%Si + 0.6%Mg + 0.6%Mn + <0.25%Fe + [0-2]%Ti	Couche de TiB ₂ et TiC, AlB ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₃ BC, (Al,Mg)B ₂
7	690-700	< 120 min	Al + 7%Si + 2%Ti + 0.5%Mg	Couche riche en Ti, AlB ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₃ BC
11 et 29	800	60 min	Al + (2.5 ou 4.5%Mg)	AlB ₂ , (Al,Mg)B ₂ , Al ₃ BC, Al ₃ B ₄₈ C ₂ , AlB ₂₄ C ₄
25	Conditions non disponibles		Al + 7%Si + 0.35%Mg + 0.20%Ti + 0.15%Fe	Ti(O,B) AlB ₂ , MgB ₂ , Al(B,C,O), Al ₄ C ₃ , (Al,Mg)B ₂
28	927	4 hrs	Al + 5%Mg	Phases Al-B-C + MgAl ₂ O ₃

2.7 Fluidité

La recherche dans les publications scientifiques n'a permis de dénicher que deux articles concernant la fluidité du composite Al-B₄C. Cependant, plusieurs articles traitaient de la fluidité d'autres composites à matrice métallique et il fut possible de trouver un modèle de prédiction pour la fluidité de ce type de matériau ainsi que de comprendre divers facteurs influençant la fluidité.

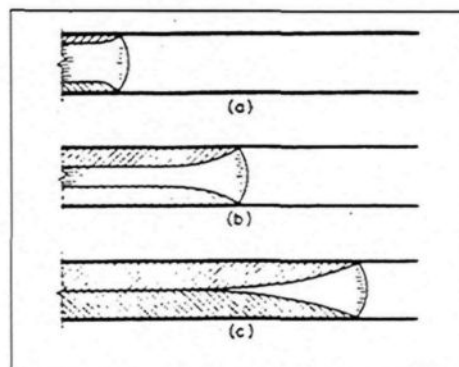
Avant d'aller plus loin, il est important de préciser la définition du mot fluidité. Pour le physicien, la fluidité est la réciproque de la viscosité. Pour l'homme de fonderie, la fluidité peut être définie comme « *la capacité d'un métal liquide à continuer de s'écouler alors que sa température est en baisse et qu'il commence à solidifier* »⁴. C'est en accord avec cette définition qu'est utilisé le terme fluidité dans le présent ouvrage. La fluidité se mesure par une longueur de métal qui s'est écoulé et solidifié dans un canal. La longueur de fluidité est considérée comme un bon indicateur de la capacité d'un métal liquide à remplir un moule. Ainsi, plus la longueur de fluidité est grande, meilleure sera la coulabilité du métal.

La fluidité est une combinaison complexe de phénomènes qui détermine jusqu'où un métal va continuer à couler dans une cavité avant qu'il ne devienne trop solide pour aller plus loin. Plusieurs facteurs influencent la fluidité : des paramètres propres au métal comme la température de fusion, la viscosité, la chaleur de fusion ; des variables reliées au métal et au moule comme la résistance au transfert de chaleur à l'interface, la conductivité, la densité, la chaleur spécifique ; et des variables reliées au test comme le diamètre du canal et la hauteur de métal appliquée³⁰. Le mode de solidification du métal lors de l'essai de fluidité est aussi un facteur déterminant quant à la longueur de fluidité obtenue.

Pour les métaux à températures de solidification uniques (température du liquidus = température du solidus), comme les métaux purs et alliages de compositions eutectiques, le front de solidification est plan et le mode de solidification de l'écoulement dans un canal est montré à la figure 5. La solidification d'un métal à température de fusion unique se fait

par une croissance de grains à partir de la paroi du moule vers le centre du canal avec un front de solidification planaire. L'écoulement s'arrête lorsque les deux fronts de solidification se touchent au centre du canal.

Figure 5 : Solidification d'un métal à température de fusion unique lors d'un essai de fluidité [30]



Pour les métaux qui possèdent ce type de comportement, Flemings³⁰ a développé l'équation 1 qui permet d'estimer la longueur de fluidité. Il est ici, seulement présenté le cas où l'écoulement de chaleur est régi par le coefficient de transfert de chaleur à l'interface, mais Flemings³¹ a aussi développé des modèles pour les cas où la résistance au transfert de chaleur se trouve dans le moule ou est une combinaison de résistance dans le moule et de résistance à l'interface. Les suppositions que Flemings³⁰ a faites pour élaborer l'équation 1 sont que la vitesse de l'écoulement est constante pour une hauteur de métal appliquée (pas d'effet de friction et d'accélération), que la tension de surface n'a pas d'effet significatif, et finalement, que le canal est plein de métal, de l'entrée jusqu'au bout de l'écoulement, tant que celui-ci est en mouvement.

L'équation 1 indique que la fluidité augmente linéairement lorsque la température, le rayon du canal et la vitesse de l'écoulement du métal liquide augmentent. Cette vitesse d'écoulement du métal devient plus grande lorsque la hauteur de métal appliquée (pression hydrostatique à l'entrée du canal) est supérieure. L'équation 1 permet aussi de remarquer que pour une même surchauffe, un métal ayant une température de fusion plus élevée aura une fluidité moindre.

$$L = (\rho_l a v) (H + c' \Delta T) / (2h (T_m - T_0)) \quad [1]$$

Où:

L : Longueur de fluidité

ρ_l : Densité du métal liquide

a : Rayon de la section du canal

v : Vitesse du bout de l'écoulement

H : Chaleur de fusion du métal

c' : Chaleur spécifique du métal liquide

ΔT : Surchauffe (Température du métal – T_m)

h : Coefficient de transfert de chaleur à l'interface

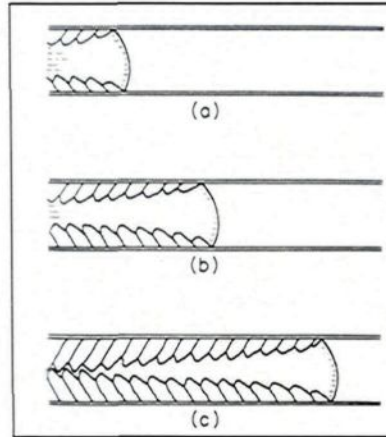
T_m : Point de fusion du métal

T_0 : Température du moule

En pratique, les métaux possédant une température de fusion unique sont peu utilisés comparativement aux alliages possédant un intervalle de solidification (température de liquidus > température de solidus). Pour ce type d'alliage, le mode de solidification n'est pas le même. La formation de dendrites dans un alliage avec intervalle de solidification a pour effet que le front de solidification n'est plus planaire comme le cas précédent. Pour un alliage contenant de petites quantités d'impuretés ou d'éléments d'alliage, le mode de solidification lors d'un test de fluidité est similaire à celui présenté à la figure 6. Les grains colonnaires germent à la surface du canal et croissent vers le centre de l'écoulement. L'écoulement arrête lorsque les dendrites commencent à se rejoindre même si le centre du canal n'est pas solide à 100 %. À cause de la non planéité du front de solidification, ce qui représente une résistance supérieure à l'écoulement de liquide, l'ajout d'éléments d'alliage a presque toujours pour effet de réduire la fluidité du métal³¹.

Pour les alliages fortement alliés et/ou contenant un affineur de grain, le mode de solidification lors de l'essai de fluidité est schématisé à la figure 7. La figure 7 permet de réaliser que la façon dont le métal solidifie est totalement différente de celles précédemment discutées. Après que l'énergie de la surchauffe soit dissipée, de fins grains équiaxes germent dans la tête de l'écoulement et sont transportés avec celle-ci. Les grains croissent et augmentent en quantité, et lorsque les effets de friction deviennent trop importants, l'écoulement est arrêté³². Contrairement aux métaux purs et alliages faiblement alliés, l'arrêt de l'écoulement se fait non pas à l'entrée du canal ou près de celle-ci, mais plutôt à la tête de l'écoulement.

Figure 6 : Solidification d'un métal à intervalle de solidification et faiblement allié lors d'un essai de fluidité [30]



Un second modèle a été développé par Flemings et al.³³ afin de prédire la fluidité d'un alliage ayant ce type de comportement. L'équation 2 présente le cas où toute la résistance au transfert de chaleur est à l'interface moule / métal. Les hypothèses qui ont servi à développer ce modèle sont que les particules solides formées se déplacent avec l'écoulement du liquide, que l'écoulement cesse lorsque la concentration moyenne de particules solides dans une zone près du bout de l'écoulement atteint une valeur critique : la concentration critique de solide k , et finalement que la vitesse de l'écoulement est constante jusqu'à ce que l'écoulement arrête. Flemings et al.³³ ont évalué des concentrations critiques de solide se situant entre 20 et 35 % pour des expériences réalisées avec un alliage Al-Cu (équation 3). La concentration critique de solide dépend de divers facteurs comme la vitesse de l'écoulement, la taille et la forme des particules ainsi que des dimensions du canal³³.

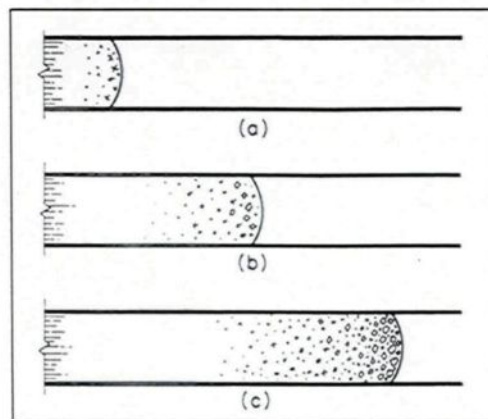
$$L = (\rho_l a v) (kH + c' \Delta T) / (2h (T_m - T_0)) \quad [2]$$

$$k = c' / H * (L / (\partial L / \partial T))_{T_m} \quad [3]$$

Où:

k : Concentration critique de solide

Figure 7 : Solidification d'un métal à intervalle de solidification et fortement allié et/ou avec affineur de grains lors d'un essai de fluidité [30]



2.8 Fluidité des composites

La fluidité des métaux dépend de plusieurs facteurs et des modèles mathématiques ont été développés pour les métaux purs et les alliages en considérant certains de ceux-ci tel que décrit précédemment. La présence de particules de renfort dans un composite ajoute d'autres paramètres qui vont influencer la fluidité de ce type de matériau. Voici une liste de ces facteurs :

- Taille, forme et surface des particules;
- Sédimentation et agglomération des particules;
- Rejet des particules par le front de solidification;
- Réactions chimiques entre le métal liquide et les particules;
- Effet sur l'énergie calorifique du matériau.

L'ajout de particules de renfort a pour effet de réduire considérablement la fluidité de l'alliage de base³⁴. En plus d'affecter les propriétés thermiques, elles augmentent la viscosité du liquide et peuvent aussi influencer le mode de solidification.

Il est logique de penser que plus la quantité de particules dans le composite sera importante, moins bonne sera la fluidité. Cela est vrai pour un même type de particules. Cependant, si les particules ajoutées possèdent des formes et tailles différentes, la fraction volumique de particules n'est pas le facteur le plus important qui affecte la fluidité. La taille, la forme et la densité surfacique des particules sont des paramètres qui influencent de

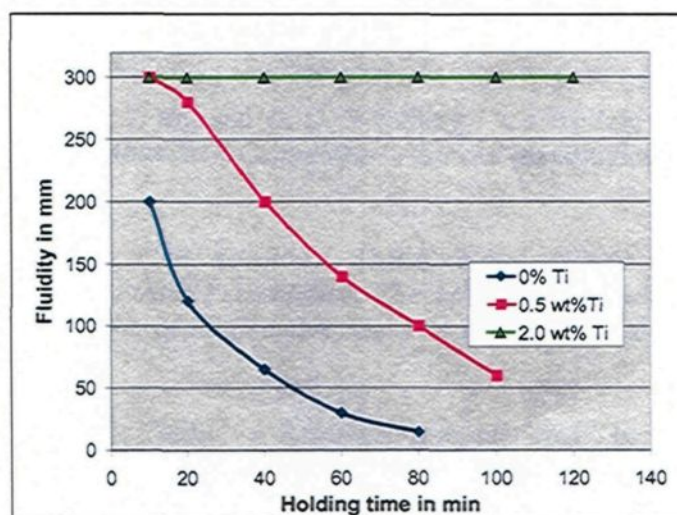
façon considérable la fluidité. Yarandi et al³⁵ ont d'ailleurs noté que la fluidité est influencée plus directement par la densité surfacique des particules que par la fraction volumique. Certains ont expérimenté une diminution linéaire de la fluidité d'un composite Al-Si-Al₂O₃ avec l'augmentation de la densité surfacique des particules³⁶. Un autre groupe³⁷ a étudié la fluidité d'un composite en fonction de la densité surfacique et de la forme des particules. Ils ont remarqué que la densité surfacique est un outil fiable pour prédire la fluidité de composites comprenant des particules de même morphologie, mais beaucoup moins lorsque les morphologies sont différentes.

Les facteurs comme la fraction volumique, la taille, la forme et la densité surfacique des particules affectent la fluidité en agissant, entre autres, sur la viscosité du composite fondu. L'augmentation de viscosité causée par la présence des particules solides semble être la cause majeure des baisses de fluidité observées³⁸. Le fait qu'une augmentation de la densité surfacique résulte en une viscosité plus grande^{34, 39-42} peut être expliqué par une fraction volumique effective de particules plus importante. Ce volume effectif supérieur serait dû à une couche stagnante de liquide autour des particules qui devient plus importante lorsque la surface d'une particule augmente³⁸. Cependant, il semble que la corrélation entre l'augmentation de viscosité et la perte de fluidité ne soit pas directe. Il a ainsi été noté que la baisse de fluidité était plus importante que l'augmentation de la viscosité calculée^{34, 38}. Une mauvaise estimation de la viscosité ou une possible distribution non uniforme des particules pourraient expliquer cette différence.

Plusieurs expériences ont noté des distributions non uniformes des particules lors des essais de fluidité^{5, 34, 43-45}. La distribution des particules peut être affectée par la sédimentation, le rejet des particules par le front de solidification, le piégeage de gaz ou encore par la formation d'agglomération de particules. Cette hétérogénéité de la distribution des particules peut créer des zones où l'écoulement du liquide sera très difficile et cela peut ainsi provoquer l'arrêt prématuré du fluide en mouvement.

Lorsque des réactions chimiques se produisent entre les particules de renfort et le métal liquide, celles-ci peuvent entraîner d'importantes diminutions de fluidité du composite. Ce type de phénomène a été remarqué, entre autres, pour les composites avec matrices d'alliages d'aluminium et renforts de SiC^{46} et de $\text{B}_4\text{C}^{5, 6}$. La figure 8, extraite de l'article de Chen⁵, montre les chutes importantes de fluidité pour un composite d'alliage d'aluminium 6351 avec 15 % volume de B_4C , avec et sans titane, lorsque celui-ci est maintenu un certain temps à l'état liquide. La présence de produits de réaction a pour effet d'ajouter de nouvelles phases solides dans le composite. De plus, celles-ci peuvent être attachées ou non aux particules de renfort. Donc, en plus d'augmenter la fraction volumique de solide dans le bain liquide, elles peuvent aussi modifier la morphologie des renforts, leur densité surfacique et être elles-mêmes des particules libres possédant une densité surfacique importante.

Figure 8 : Fluidité du composite d'alliage d'aluminium 6351 – 15 % vol. B_4C avec différentes teneurs en titane à 720 °C [5]



Vu la complexité des facteurs influençant la fluidité des composites, aucun modèle général fiable n'a encore été développé pour prédire leur fluidité. Cependant, un premier pas en ce sens a été effectué. Le modèle servant à prédire la fluidité des métaux à front de solidification plan (équation 1) a été modifié pour prédire la fluidité des composites. L'équation 4 présente ce modèle développé par Rohatgi⁴⁷.

Rohatgi⁴⁷ a modifié l'équation 1 de Flemings³⁰ en tenant compte du changement de la quantité d'énergie calorifique associée à la présence des particules, comme la perte en chaleur de fusion et le changement associé aux capacités calorifiques différentes. Il y a cependant plusieurs autres facteurs, décrits précédemment, qui ne sont pas pris en compte par l'équation 4 et cela se traduit par un écart important entre les valeurs de fluidité prédites par cette équation et les valeurs de fluidités réelles⁴⁷. Des mesures expérimentales de

fluidité pour des composites^{34, 38, 43, 44} ont confirmé la tendance d'une augmentation linéaire de la fluidité avec une augmentation de la température du liquide tel que le prédit l'équation 4. Cependant, cette tendance linéaire n'est pas respectée s'il y a réaction entre les particules de renfort et le métal liquide³⁴.

$$L = (\rho_m \phi_m + \rho_p \phi_p) (a v) (H_m (1 - \Phi_p) + (c_m \Phi_m + c_p \Phi_p) \Delta T) / (2h (T_m - T_0)) \quad [4]$$

Où:

Indice m : propriété de la matrice

Indice p : propriété des particules

L : Longueur de fluidité

ρ : Densité

c : Chaleur spécifique

Φ : Fraction massique

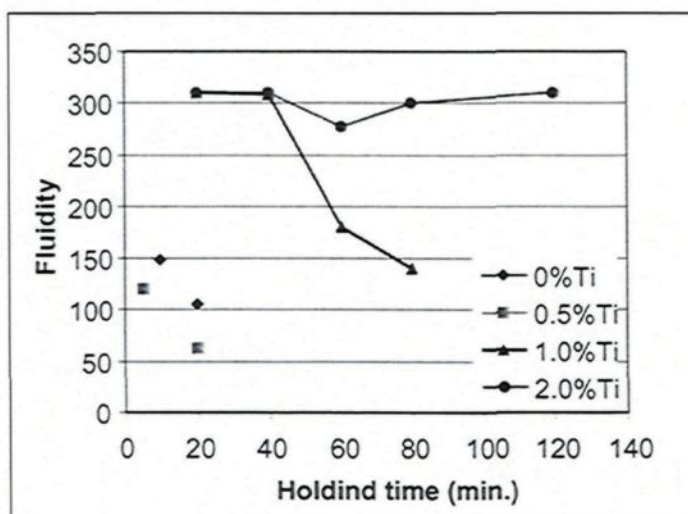
ϕ : Fraction volumique

2.9 Fluidité du composite Al-B₄C

Deux articles^{5, 6} concernant la fluidité du composites Al-B₄C ont été trouvés. L'étude de Chen⁵ montre que la présence de titane dans le composite a un effet considérable sur sa fluidité. Sans titane ou à faible teneur (0.5% poids) dans l'alliage, la fluidité du composite chute rapidement en fonction du temps de maintien à une température de 720°C (voir figure 8). Cependant, avec 2.0% poids de titane dans l'alliage, la fluidité n'évolue pas dans le

temps, du moins sur la période de 120 minutes expérimentée. Les mêmes conclusions s'appliquent aux travaux de Zhang⁶. Ce dernier indique aussi que 1.0% poids de titane dans l'alliage permet d'avoir une bonne fluidité durant les 40 premières minutes de maintien, mais qu'elle baisse rapidement après (voir figure 9). La chute de fluidité du composite Al-B₄C s'explique par la formation de produits de réaction à l'interface particule / matrice ainsi que dans la matrice même du composite. La présence de titane dans l'alliage permet de freiner la formation de ces produits de réaction grâce à une couche protectrice riche en titane à la surface des particules et ainsi limiter la perte de fluidité du composite⁵.

Figure 9 : Fluidité du composite Al - 16% vol. B₄C avec différents pourcentages de titane à 720 °C [7]



La première section sur la fluidité des métaux a permis de réaliser que de nombreux facteurs influencent la fluidité d'un métal. Certains de ces facteurs sont des propriétés reliées au métal même tandis que d'autres sont associés à la méthode de mesure. Des

modèles pour prédire la fluidité ont été développés pour les métaux en tenant compte de plusieurs de ces facteurs. L'addition de particules solides dans le métal liquide dans le but de produire des composites ajoute d'autres paramètres qui viennent complexifier le comportement en fluidité. Il n'y a pas encore de modèle fiable pour prédire la fluidité des composites. Cependant, un premier pas en ce sens a été effectué en modifiant un des modèles développés pour les métaux. Il y a peu de données disponibles sur la fluidité des composites Al-B₄C, mais il est cependant clair que la présence de titane permet d'améliorer cette fluidité en limitant la formation des produits de réaction. D'autres expérimentations sont nécessaires afin d'obtenir des mesures de fluidités qui pourront être utilisées pour développer un modèle basé sur ceux existant. Il sera aussi nécessaire de bien identifier le mode de solidification du composite afin de bien choisir le modèle de base qui servira à construire celui qui permettra de prédire la fluidité du composite Al-B₄C.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Afin d'obtenir les données expérimentales qui permettront de quantifier l'influence du titane sur la réaction entre l'aluminium et le carbure de bore ainsi que d'en mesurer l'impact sur la fluidité, divers travaux ont été entrepris. Il a fallu développer deux montages expérimentaux, les procédures de préparation des échantillons ainsi que les techniques d'analyses des échantillons. D'autres projets d'études du composite Al-B₄C parallèlement en cours ont permis d'accélérer certains processus, particulièrement l'élaboration de la technique de polissage des échantillons ainsi que les ajustements finaux du montage réalisé pour les essais de fluidité.

Deux montages expérimentaux ont été développés car deux approches différentes furent initialement choisies afin d'évaluer la cinétique de réaction et de mesurer la fluidité du composite. La première technique, plus fondamentaliste, fut élaborée afin de pouvoir mesurer précisément l'évolution de la couche de produits de réaction à la surface de plaques de B₄C. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir les résultats escomptés avec cette approche mais cela a tout de même permis de découvrir certains faits intéressants. La seconde technique fut basée sur une approche plus représentative des conditions industrielles de production du composite. Ce montage a permis de recueillir les échantillons

nécessaires afin de quantifier l'évolution des produits de réactions ainsi que de mesurer la fluidité.

3.1 Choix des techniques de mesure de la cinétique de réaction et de la fluidité

L'étude de la cinétique de réaction consiste à déterminer la vitesse à laquelle une ou plusieurs phases réagissent. Il peut s'agir de mesurer le taux de désintégration ou de formation d'une ou plusieurs composantes d'un système. Pour évaluer la cinétique de réaction entre les particules de renfort et le métal liquide de certains composites à matrice métallique, plusieurs techniques ont été utilisées : analyse d'image des phases présentes dans le composite⁴⁸, analyse chimique^{9, 10, 49}, diffraction des rayons X¹, analyse thermique⁵⁰ et mesure de l'épaisseur d'une couche de produit de réaction à l'interface renfort / matrice^{20, 21}. La technique qui utilise la diffraction des rayons X est une méthode qui permet d'obtenir l'abondance relative de certaines phases. Comme les temps d'interaction étudiés ici sont relativement courts, la variation des quantités des phases présentes risque de ne pas être mesurée assez précisément par la diffraction des rayons X. Quant aux techniques d'analyse chimique et thermique, elles ont été développées pour des composites autres que Al-B₄C et il aurait alors fallu faire d'autres études pour adapter ces techniques au composite Al-B₄C. Dans les présentes conditions d'expérimentations, les méthodes qui semblaient les plus simples, efficaces et applicables pour le composite Al-B₄C étaient donc l'analyse d'image de la microstructure du composite et la mesure de l'épaisseur de la couche de

réaction à l'interface renfort / matrice. La technique d'analyse d'image de la microstructure du composite a permis d'obtenir les résultats désirés mais non la technique de mesure de l'épaisseur de la couche de réaction à l'interface renfort / matrice.

Afin d'obtenir les mesures de l'épaisseur de la couche de réaction à l'interface Al / B₄C, il fut décidé de développer une technique expérimentale inspirée du travail de Shahverdi et al.⁵¹, qui ont étudié la cinétique de réaction entre l'aluminium liquide et des plaques de fer. La procédure adaptée au composite consiste à incorporer une plaque de B₄C dans le métal liquide, de la laisser réagir sur une période de temps prédéterminée et par la suite d'examiner la couche de réaction à l'interface au microscope et d'en mesurer l'épaisseur. Shahverdi et al.⁵¹ ont réussi grâce à cette technique à obtenir une évaluation précise de l'évolution de la couche de produit de réaction et avaient pu en déduire les mécanismes de réaction associés. Pour le composite, l'objectif était le même. Cette procédure expérimentale a l'avantage d'étudier la cinétique de réaction à partir du moment de l'incorporation du B₄C dans l'aluminium, i.e. avant même qu'il y ait début de la réaction. Ceci n'est pas possible avec le composite produit par Alcan qui est étudié ici, car les billettes de composites reçues ont déjà commencé à réagir lors de leur production à l'usine d'Alcan. Aussi, un autre avantage espéré de cette technique était d'obtenir une couche de réaction uniforme à la surface des plaques de B₄C, ce qui aurait mené à une évaluation plus précise de l'épaisseur de la couche de réaction. Il était ainsi permis de croire qu'avec cette technique, il serait possible d'obtenir une évaluation précise de la cinétique de réaction entre Al et B₄C qui aurait par la suite pu être comparée au composite Al-B₄C produit par

Alcan, dont la cinétique de réaction aurait été évaluée par analyse d'images de la microstructure.

Le deuxième montage expérimental fut développé afin de pouvoir mesurer l'évolution de la fluidité du composite en fonction du temps de maintien à l'état liquide et aussi d'obtenir des échantillons pour quantifier l'évolution des produits de réaction dans le composite. Les méthodes les plus couramment utilisées pour mesurer la fluidité des métaux sont le test de fluidité en spirale (*spiral fluidity test*) et le test de fluidité en coulée (*casting fluidity test*)⁴⁵. La figure 10 montre un essai de fluidité en spirale. Dans ce test, le métal s'écoule dans une section demi-circulaire ayant la forme d'une spirale. La longueur de spirale solidifiée correspond à la mesure de fluidité. Pour le test de fluidité en coulée, le moule possède plusieurs canaux de coulée de sections rectangulaires. La somme des longueurs des languettes de métal ainsi obtenues donne la mesure de fluidité (Voir figure 11).

Figure 10 : Test de fluidité en spirale

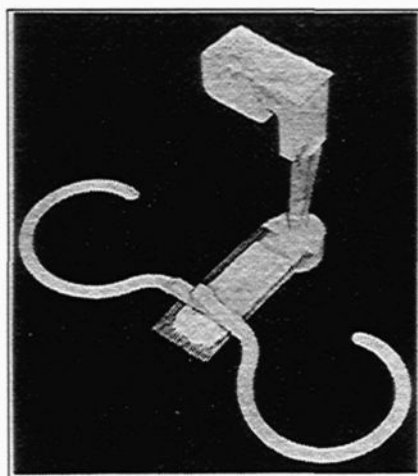
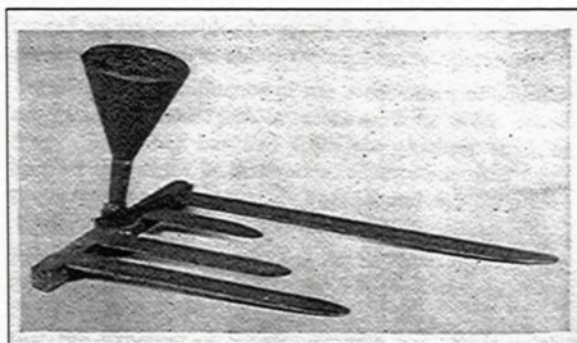
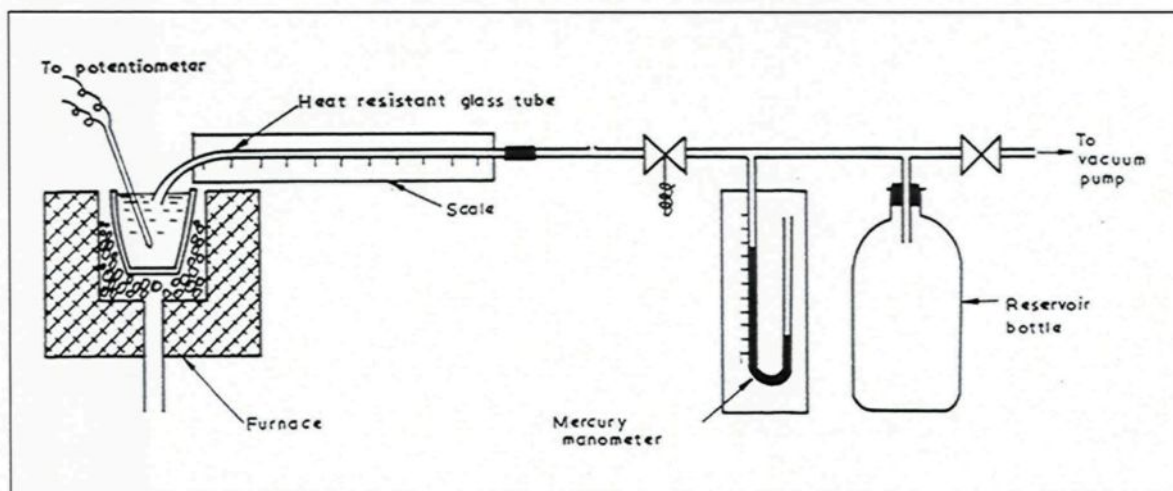


Figure 11 : Test de fluidité en coulée



Même si ces méthodes sont les plus utilisées en industrie, elles ne sont cependant pas le meilleur choix pour la présente étude. Celle qui a été sélectionnée pour effectuer les mesures de fluidité du composite Al-B₄C est une technique développée par Ragone et al⁵². Cette technique consiste à aspirer le métal liquide dans un tube de verre. La longueur de métal solidifié dans le tube correspond à la longueur de fluidité. La figure 12 montre un schéma du montage utilisé par Ragone et al⁵².

Figure 12 : Schéma du montage de mesure de fluidité développé par Ragone et al [52]



Cette méthode permet d'appliquer une pression instantanée et constante sur le métal qui entre dans le canal. Avec les deux tests de fluidité précédents, le facteur humain fait que la vitesse d'écoulement du métal dans le moule peut ne pas toujours être la même. La technique de Ragone et al⁵² élimine ce facteur. Le test de fluidité de Ragone et al⁵² permet aussi de faire plusieurs mesures avec une seule préparation, car peu de métal est utilisé à chaque essai. Le tube de verre permet aussi de voir le métal s'écouler et cela permet de recueillir des données intéressantes comme la vitesse de l'écoulement, le temps de solidification et l'évolution de la longueur de fluidité en fonction du temps. Les autres avantages de cette technique sont que le métal qui entre dans le canal est à la température mesurée dans le creuset, qu'il est possible d'éviter la contamination de surface en plongeant le tube sous la surface du métal, qu'il est facile de faire des mesures de fluidité au point de fusion et que les moules (tubes de verre) sont facilement préparés et possèdent des diamètres uniformes et une surface lisse.

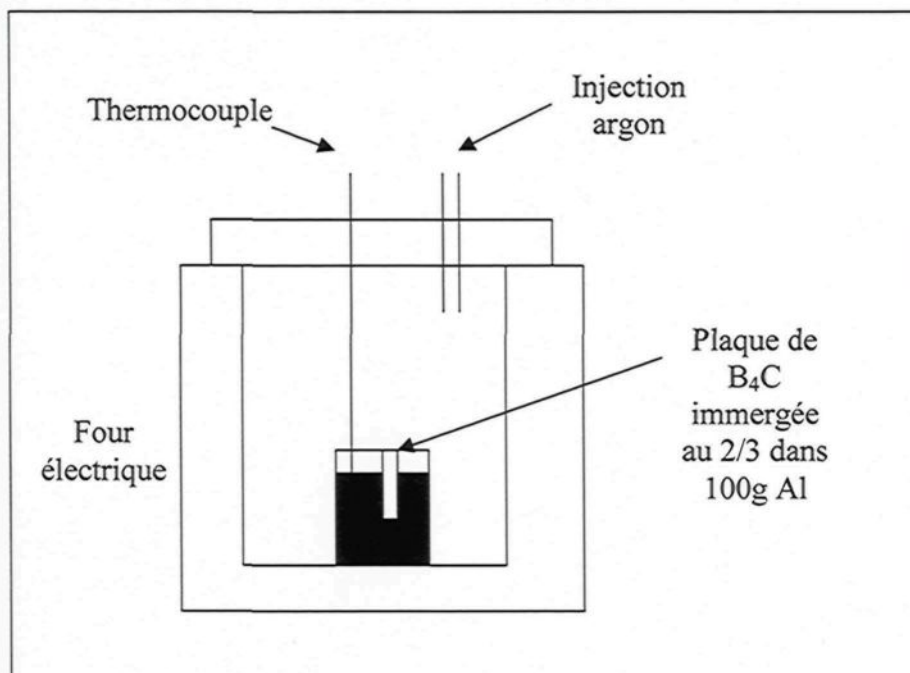
Pour le présent projet, ces avantages sont non négligeables. Par exemple, la quantité de composite disponible pour les tests de fluidité est limitée. Aussi, comme plusieurs mesures de fluidité doivent être prises à des temps précis afin de voir l'influence de la réaction lors du maintien du composite à l'état liquide, cela exige d'avoir plusieurs moules disponibles en peu de temps. En plus, la méthode de mesure de fluidité se doit de respecter le plus possible les hypothèses émises par Flemings et al^{30, 33} afin de pouvoir utiliser ses modèles comme point de départ pour développer un modèle pour le composite Al-B₄C. La méthode de mesure de fluidité qui consiste à aspirer le composite liquide dans un tube de verre

permet de satisfaire tous ces critères. D'ailleurs, cette technique a été utilisée par Flemings et al^{30,33} pour développer et valider ses modèles.

3.2 Mesure de la cinétique de réaction par mise en contact d'une plaque de B_4C avec le métal liquide

Cette méthode consiste à incorporer une plaque de B_4C dans l'aluminium liquide et de la laisser réagir. Des essais ont été effectués avec de l'aluminium commercialement pur (99.7%), de l'aluminium pur à 99,999% ainsi que dans un composite Al- B_4C . La figure 13 schématise le type de montage qui fut utilisé pour les expériences. Le métal liquide est fondu dans un creuset d'alumine dans un petit four électrique et la température du métal est mesurée par un thermocouple de type K. Une atmosphère d'argon est maintenue dans le four afin de limiter les phénomènes d'oxydation. Les essais furent effectués à 750 °C. La procédure expérimentale débutait par stabiliser 100 grammes de métal liquide à la température de 750 °C. Une plaque de B_4C (30 X 10 X 1 mm) maintenue à une extrémité par un système de maintien en acier était préchauffée pendant 10 secondes à l'intérieur du four puis enfoncée jusqu'au 2/3 de sa longueur (20 mm) dans le métal liquide. Le tout était maintenu dans le four le temps désiré. Les essais ont été effectués sur des périodes de 1 à 10 heures. Pour arrêter la réaction, l'échantillon était sorti du four et la solidification complète se faisait en moins de trois minutes au contact de l'air.

Figure 13 : Montage pour mise en contact de la plaque de B_4C avec le métal liquide



3.2.1 Préparation des plaques de B_4C

Les plaques de B_4C n'ont pas été produites à l'université mais ont plutôt été achetées chez *Feldco International**. Les plaques ont été produites par pressage à chaud de poudre de B_4C pure à 99.15%. La densité relative des plaques ainsi obtenue est supérieure à 98% (Voir Annexe 7.1 pour les détails de la composition chimique). Afin de s'assurer de la qualité des plaques de B_4C , une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée. Les résultats (Annexe 7.2) montrent qu'un seul élément autre que le B_4C en importance détectable est présent et il s'agit du carbone, un élément utilisé dans la fabrication du B_4C .

* Feldco International, 2000 Corporate Dr., #512, Ladera Ranch, CA, USA, 92694.

Pour s'assurer de la planéité et de la bonne qualité de l'interface de réaction entre le B_4C et le métal liquide, une surface (30 X 10 mm) de la plaque de B_4C était poli jusqu'au 1 micron. Comme le B_4C est un matériau très dur et fragile, la procédure de polissage de la plaque de B_4C était assez laborieuse et pour une économie de temps, seul un côté de la plaque de B_4C était poli et seul ce côté était par la suite analysé. Les figure 14 (A, B) et 15 (A, B) montre le fini de surface de la plaque de B_4C avant et après le polissage respectivement. Il est à noter que les petites taches blanches sur la photo 15-B sont des poussières déposées sur la plaque lors des manipulations avant l'observation au microscope électronique à balayage. Ces photos prises au MEB montrent que le polissage permet d'obtenir une surface plane. Cependant, cela ne permet pas d'éliminer les porosités causées par le procédé de fabrication des plaques qui est la métallurgie des poudres.

Figure 14 : Photographie de la surface des plaques de B_4C avant polissage (MEB)

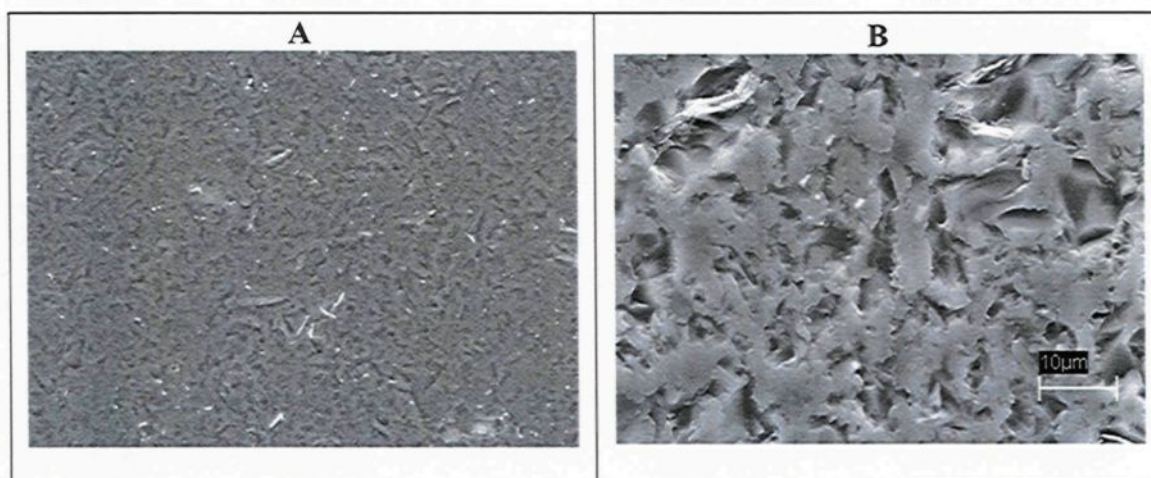
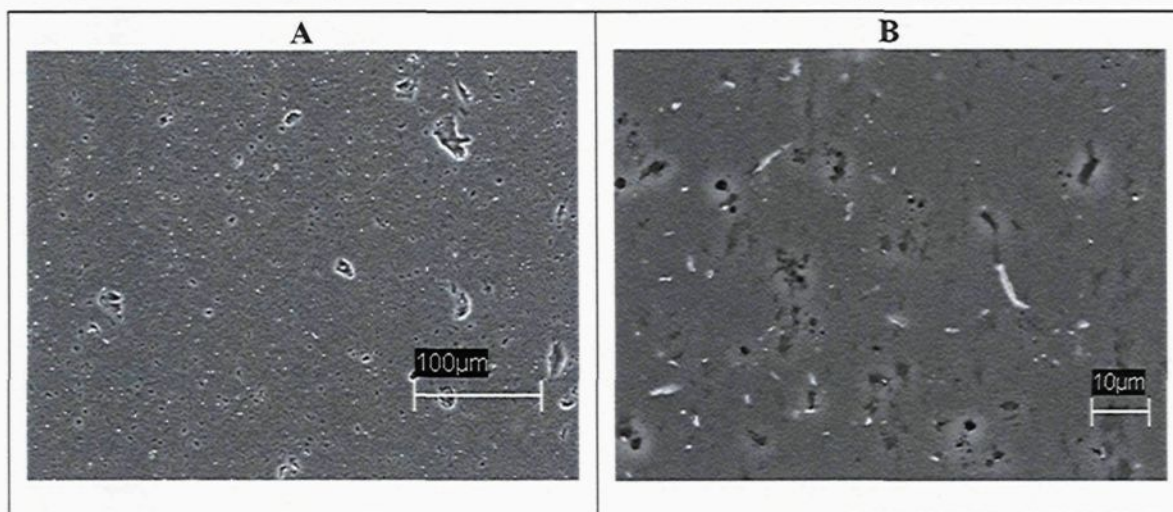


Figure 15 : Photographie de la surface des plaques de B_4C après polissage (MEB)



3.2.2 Technique de préparation des échantillons :

Le principal problème avec la préparation de l'échantillon obtenu par la mise en contact d'une plaque de B_4C (30 X 10 X 1 mm) avec le métal est causé par le fait que ces deux matériaux possèdent des propriétés mécaniques très différentes. D'abord, le B_4C est très dur et fragile et ne peut être coupé ou poli que par le diamant. La matrice d'aluminium pur possède quant à elle une faible dureté et est très ductile. L'importante différence de dureté fait que les deux matériaux ne s'usent pas à la même vitesse lors du polissage et il se crée un relief important entre la matrice d'aluminium et la plaque de B_4C . Ce relief cause un flou optique important et il est alors impossible de caractériser la couche de réaction. Aussi, certains des résidus déposés, soit par le tronçonnage ou par le polissage, près de l'interface de réaction ne sont pas nettoyés par le polissage final ce qui empêche parfois de voir la couche de réaction (voir figure 16). De plus, comme le B_4C est fragile, des morceaux de la

plaque se détachent parfois de l'interface et cela rend aussi impossible la caractérisation de la couche de réaction à cet endroit (Voir figure 17).

Figure 16 : Exemple de résidu de polissage à l'interface Al / B₄C (500X)

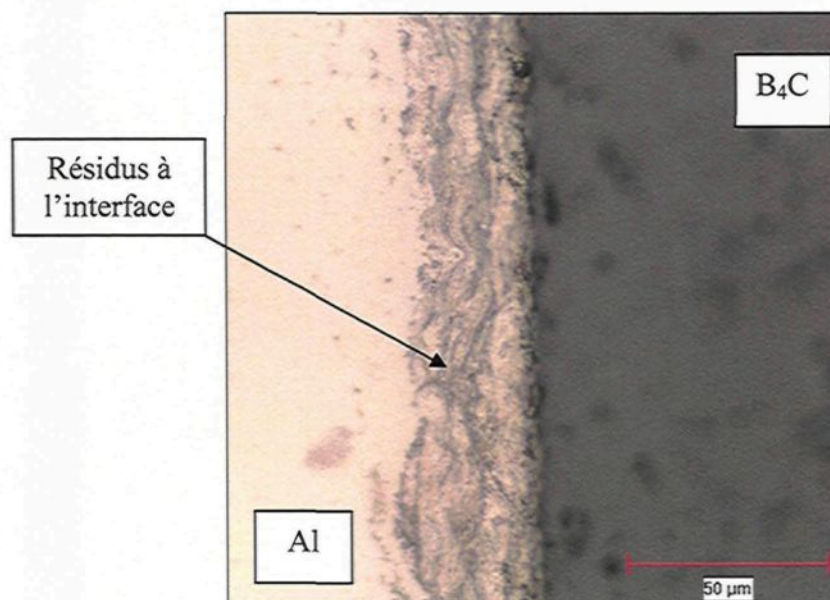
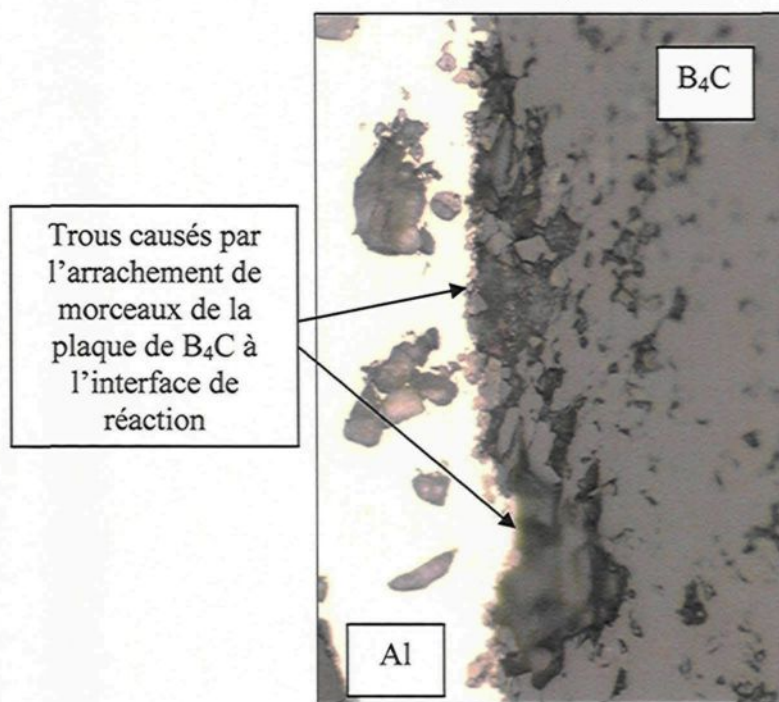


Figure 17 : Exemple de bris de la plaque de B_4C à l'interface causés par le polissage grossier (500X)

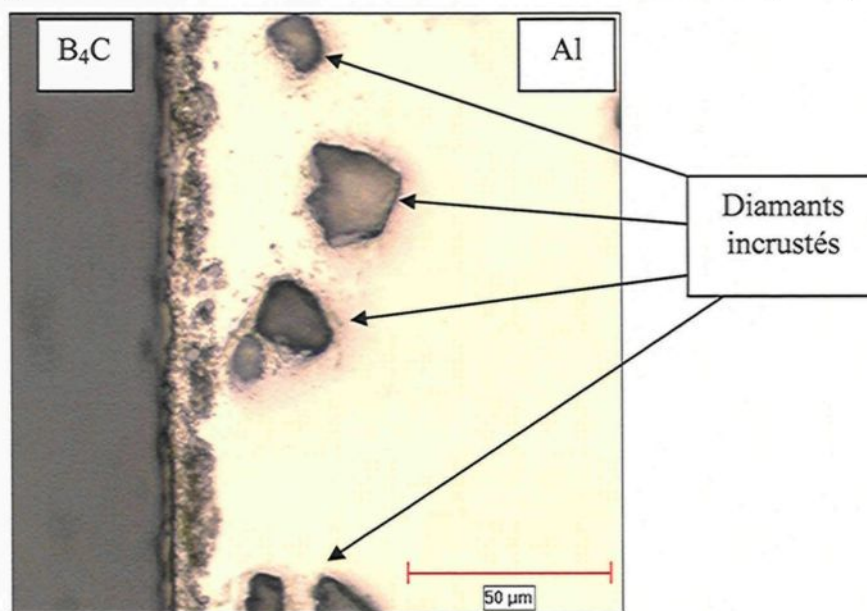


Un outil de polissage pratique pour éviter le relief lors du polissage grossier de composites est le disque diamanté. Ce type de disque possède à sa surface des hexagones rigides contenant des diamants qui y sont soudés (ex : *MD-Piano* de la compagnie *Struers*^{*}). Cependant, ce type de produit s'est avéré inefficace pour le présent type d'échantillon car les diamants du disque diamantés se détachaient du disque au contact de la plaque de B_4C et se retrouvaient par la suite enfoncés dans la matrice molle de l'échantillon et souvent tout près de l'interface de réaction, ce qui nuisait à l'évaluation de celle-ci (voir figure 18).

^{*} http://www.struers.com/default.asp?top_id=10&doc_id=312

Il a tout de même été possible de développer une technique de préparation des échantillons qui permettait de minimiser ces problèmes et d'observer les échantillons au microscope. Le terme *minimiser* est important, car il n'était pas possible d'éviter complètement ces phénomènes (relief, bris de l'interface, saletés) et à certains endroits, l'interface de réaction était non observable. La technique comprend peu d'étapes et semble simple, mais les manipulations sont très capricieuses et il est facile d'obtenir un résultat de piètre qualité.

Figure 18 : Exemple de diamants incrustés dans la matrice d'aluminium (500X)



La première étape consiste à couper l'échantillon avec un scie de précision au centre de la plaque de B₄C de façon pourvoir observer l'interface de réaction à la surface polie de la plaque de B₄C. Il est nécessaire de couper la plaque de B₄C en gardant la surface de B₄C polie en compression par rapport au sens de rotation de la lame de façon à protéger

l'interface de réaction qu'il est d'intérêt à observer. Il est important de ne pas négliger cet aspect car l'interface qui se retrouve en tension lors du sciage est brisé sur presque toute sa longueur après la coupe et est donc inobservable.

Il n'y a pas d'étape de meulage ou polissage grossier car cela cause l'incrustation de diamants dans la matrice (lors de l'utilisation de disques diamantés) ou encore un important relief (lors de l'utilisation de suspensions de diamants de tailles supérieures à 3 microns). Comme il n'y a pas de meulage, le polissage doit se faire manuellement car l'utilisation de la polisseuse automatique disponible nécessite l'utilisation d'un plateau où les échantillons doivent être meulés pour être tous à plat. La deuxième étape est donc un polissage fin avec une suspension diamantée de 1 micron sur un tapis en tissus semi-rigide. La dernière étape consiste en une étape de finition qui se fait à l'aide de silice colloïdale sur un tapis à poils courts. Le temps de polissage au 1 micron est variable (15 à 30 minutes). En fait, le polissage continue jusqu'à un résultat jugé satisfaisant. Il faut éviter de polir trop longtemps pour ne pas créer de relief. La finition à la silice colloïdale doit durer moins de 2 minutes car la silice, à cause de sa dureté moindre, ne polit pas le B_4C mais seulement la matrice, ce qui crée rapidement du relief. Le tableau 4 suivant résume les étapes de la technique de préparation des échantillons.

Tableau 4 : Étapes de préparation des échantillons avec plaque de B₄C ayant réagi avec l'aluminium

Étape	Travail effectué	Drap de polissage	Suspension de polissage	Temps (minutes)
1	Coupe sur scie de précision Scie : Isomet 1000 de Buehler* Lame : Série 20 LC Diamond No. 11-4225 de Buehler			Variable [15 – 45]
2	Polissage au 1 micron	Jay (Buehler)	Suspension de diamants 1 micron polycristallins	Variable [15 – 30]
3	Polissage à la silice colloïdale	MD-Chem (Struers)	Mastermet (Struers)	< 2

3.3 Mesure de la fluidité du composite

Le montage expérimental qui fut développé afin de mesurer la fluidité du composite Al-B₄C est inspiré de celui élaboré par Ragone et al⁵². La figure 19 montre le schéma de ce montage expérimental et la figure 20 en montre une photo. Le composite Al-B₄C est fondu dans un four électrique et est agité constamment à une vitesse de 200 RPM par un agitateur de graphite protégé par un revêtement de nitrure de bore. Le creuset qui contient le métal fondu est composé de carbure de silicium et est lui aussi protégé par un revêtement de nitrure de bore. Le moteur électrique est muni d'un système de contrôle électronique permettant de fixer la vitesse de rotation de l'agitateur. La température est mesurée par un thermocouple de type K et elle est enregistrée par un système d'acquisition de données. Un système de levage pneumatique permet de soulever le creuset pour effectuer la mesure de

* <http://www.buehler.com/>

fluidité. Pour certains test, une caméra haute vitesse a permis de filmer l'écoulement du métal dans le tube de verre. La vitesse d'acquisition de la caméra haute vitesse était de 500 images par seconde en général et plus dans certains cas.

Le dispositif de mesure de fluidité est composé d'un tube de Pyrex® dans lequel est aspiré le métal liquide, d'une valve de type solénoïde, d'un manomètre au mercure et d'un réservoir de vide. Le tube de Pyrex® est courbé à une extrémité avec un rayon de courbure de quatre pouces afin de permettre de garder le tube à l'horizontal pour l'essai. Le tube de verre est rincé à l'alcool et séché à l'air extra sec avant chaque test afin d'éliminer toute saleté et humidité pouvant affecter l'essai. Le manomètre au mercure permet d'ajuster le vide nécessaire à l'aspiration du métal avec ± 1 mm Hg de précision. Le réservoir de vide assure que la pression négative soit maintenue constante lors de l'aspiration. La valve solénoïde quant à elle permet de démarrer l'aspiration de façon instantanée.

Figure 19 : Schéma du montage expérimental pour la mesure de fluidité

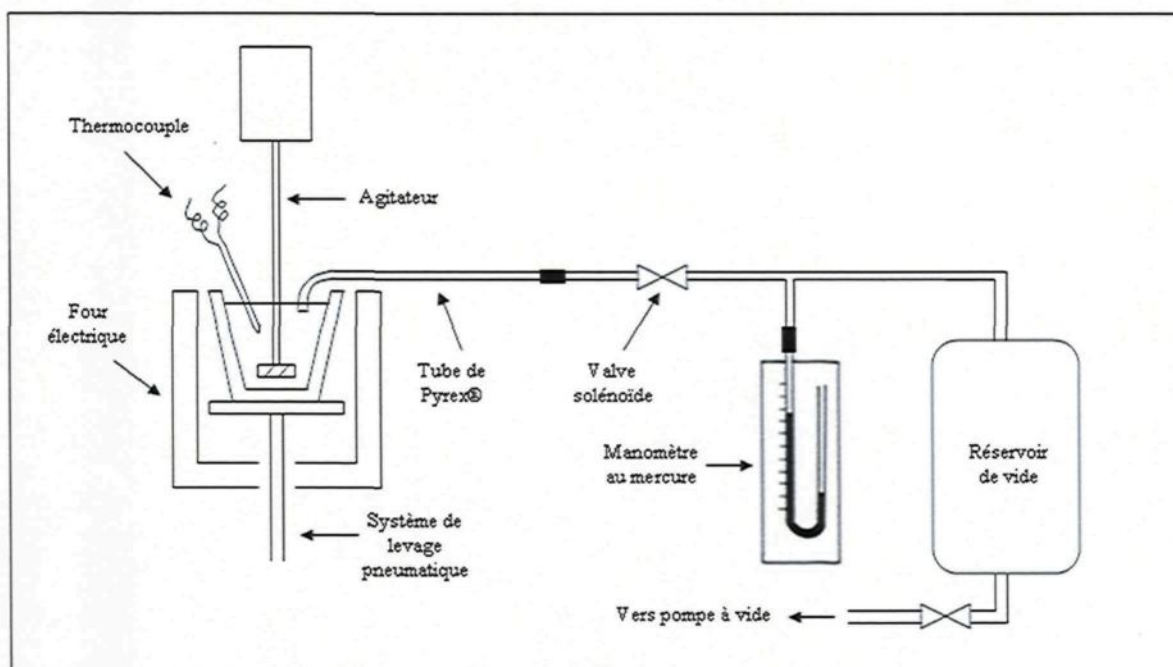


Figure 20 : Photo du montage expérimental pour la mesure de fluidité



A : Agitateur

B : Four électrique

C : Système de levage pneumatique

D : Tube de Pyrex®

E : Valve solénoïde

3.3.1 Matières premières pour la mesure de fluidité

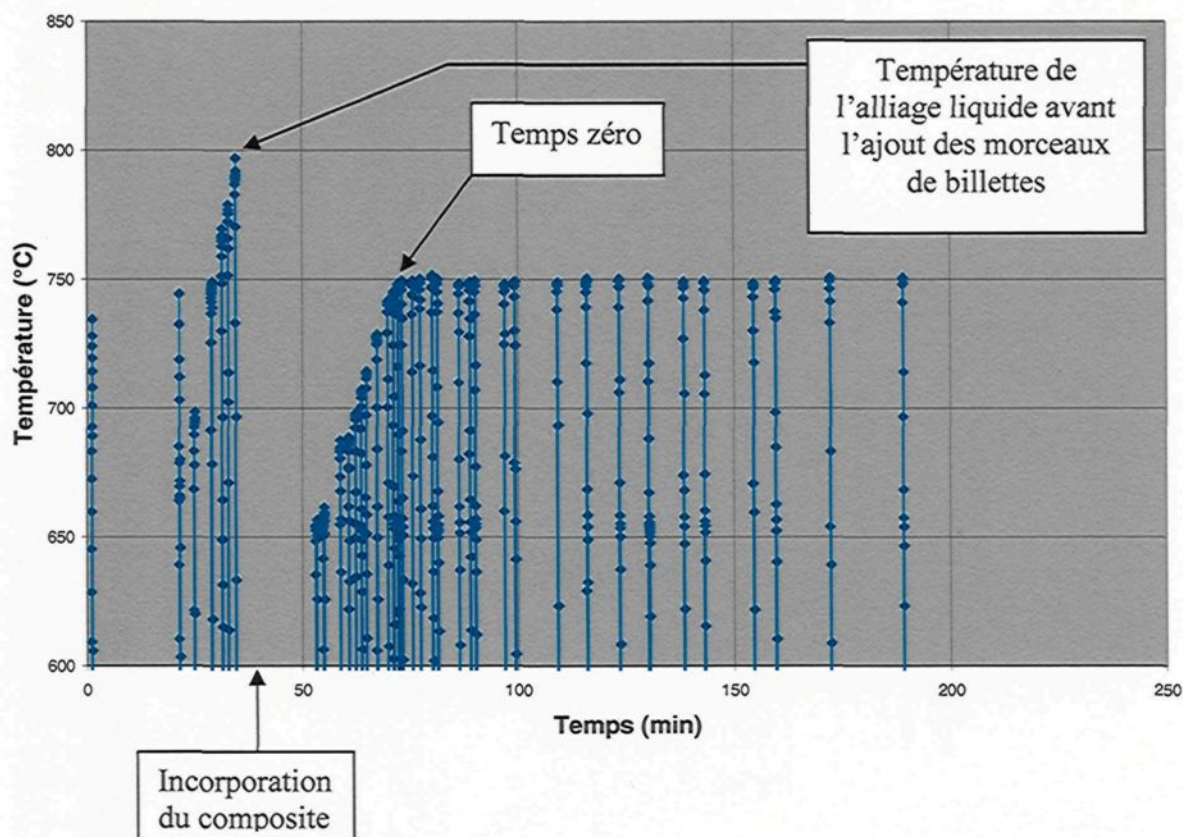
La matière première de base utilisée pour les essais de fluidité est un composite Al-B₄C, reçu sous forme de billettes qui sont fabriquées par *Alcan*. Les six billettes (70 kg au total) ont été fabriquées en incorporant 15 % volumique de poudre de B₄C à un alliage d'aluminium commercialement pur (99,7 %) contenant 0,75 % massique de titane par le procédé de coulée décrit dans la section 1.1. Afin de pouvoir varier la composition du mélange et faire plusieurs essais, les billettes de composite ont été diluées avec de l'aluminium commercialement pur ainsi que du titane et du magnésium de façon à obtenir une fraction volumique de B₄C de 10 % et un alliage avec la teneur désirée en titane et magnésium. Le titane provient d'un alliage maître contenant 90 % Al et 10 % Ti tandis que le magnésium est ajouté à l'état pur. La poudre de B₄C typique contenue dans les billettes produites par *Alcan* est faite de particules de diamètre moyen de 16,86 µm. La composition et la distribution de tailles de la poudre de B₄C des billettes sont données en Annexe 7.3.

3.3.2 Déroulement de l'essai de mesure de fluidité

La première étape d'un essai de fluidité consiste à obtenir le composite de composition désirée. Des morceaux de billettes de composites sont ajoutés à un alliage Al-Ti ou Al-Ti-Mg préalablement liquéfié et chauffé jusqu'à 800°C. Lorsque le tout est fondu et que la température du mélange atteint 665 °C, l'agitation est démarrée. Quand le mélange atteint la température d'expérimentation désirée, le chronomètre est démarré et une première mesure de fluidité est effectuée. Cette première mesure est considérée comme la mesure de fluidité au temps zéro de l'essai. La figure 21 montre une courbe typique de montée en température jusqu'à 750°C. Comme la température du composite liquide a été mesurée par intermittence, seul les maximums de chaque pic de la figure 21 représentent la température du composite, les températures en deçà des maximums représentant la montée en température du thermocouple qui était préservé en dehors du four. Dans le cas de la figure 21, le temps de fusion et de montée en température du composite a été de 36 minutes. En général, le temps de fusion et de montée en température prend entre 30 et 45 minutes.

Figure 21 : Courbe typique de montée en température jusqu'à 750°C

3 Kg de composite Al-10%vol.B₄C – 0Ti



Afin d'effectuer la mesure de fluidité, l'agitation est arrêtée et le creuset contenant le métal liquide est soulevé jusqu'à la limite de l'entrée du four par le système de levage pneumatique. Grâce à un détecteur de niveau de métal liquide, le creuset est soulevé de façon à toujours obtenir une différence de hauteur de 100 mm entre le niveau de liquide dans le creuset et le centre du tube de Pyrex® dans la partie horizontale (Voir figure 22). Ensuite, la surface du bain liquide est écumée, le support immobilisant le tube de Pyrex® est descendu à l'horizontale et le bout courbé du tube de verre se trouve alors inséré dans le métal en fusion. La partie du tube de verre qui se retrouve sous la surface du liquide mesure

7 mm. Il est à noter que la partie courbée du tube de verre a été préchauffée sur une plaque chauffante à une température d'environ 100 °C afin de prévenir le bris du tube par choc thermique. La figure 23 montre la partie du tube qui est préchauffée. Trois secondes après l'insertion du tube de verre dans le composite liquide, l'aspiration, sous un vide préalablement ajusté à 218.5 ± 1 mm Hg (1 atm, 0 °C)* (lorsque le métal liquide atteint la partie horizontale, le vide effectif est alors de 200 mm de Hg), est effectuée en appuyant sur le bouton ouvrant la valve solénoïde. La figure 24 montre le positionnement du tube de verre lors de l'aspiration. Après l'aspiration, le tube rempli de métal est retiré de son support et est trempé dans l'eau. Le creuset est par la suite redescendu à sa position normale dans le four et l'agitation est redémarrée. La longueur de métal solidifié à parti de la surface du bain liquide correspond à la mesure de fluidité. Un exemple de tige de fluidité obtenue est montré sur la figure 25. La légère déformation de la tige de métal de la figure 25 fut causée par la solidification (suivi de son redressement) et par l'enlèvement du verre à sa surface qui nécessite l'utilisation d'un marteau. D'autres mesures de fluidité sont effectuées à des intervalles de temps allant de 7 à 15 minutes sur une période de deux heures ou plus.

* La pression en mm Hg mentionnée dans cette étude est associée à une densité du mercure à 0 °C et 1 atm.

Figure 22 : Positionnement du tube de Pyrex® dans le creuset lors de l'aspiration

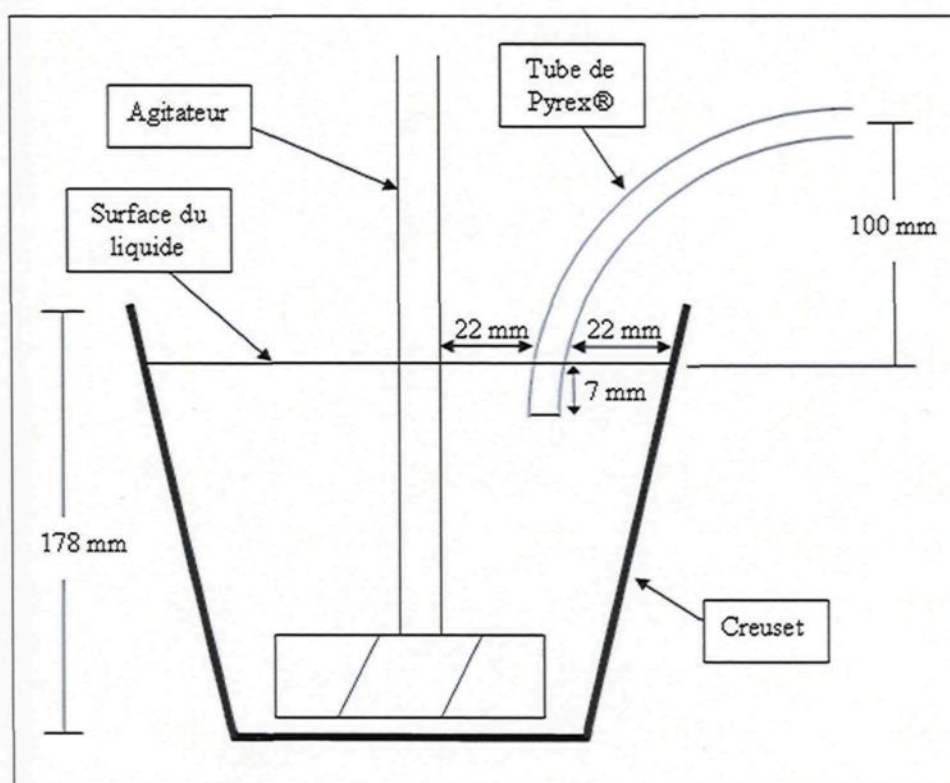


Figure 23 : Tube de verre en préchauffage



Figure 24 : Tube de verre en position d'aspiration (différents points de vue)

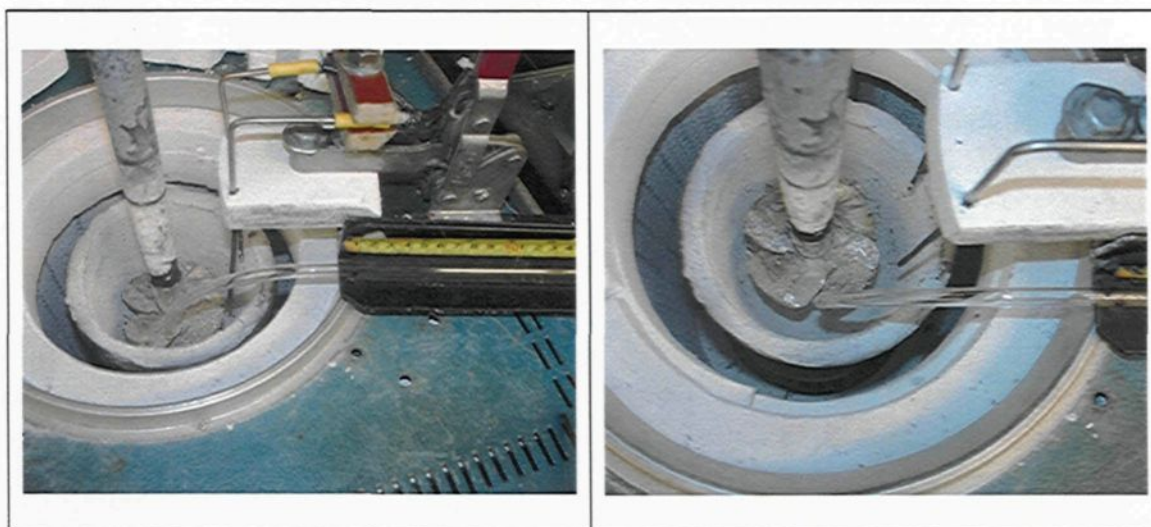
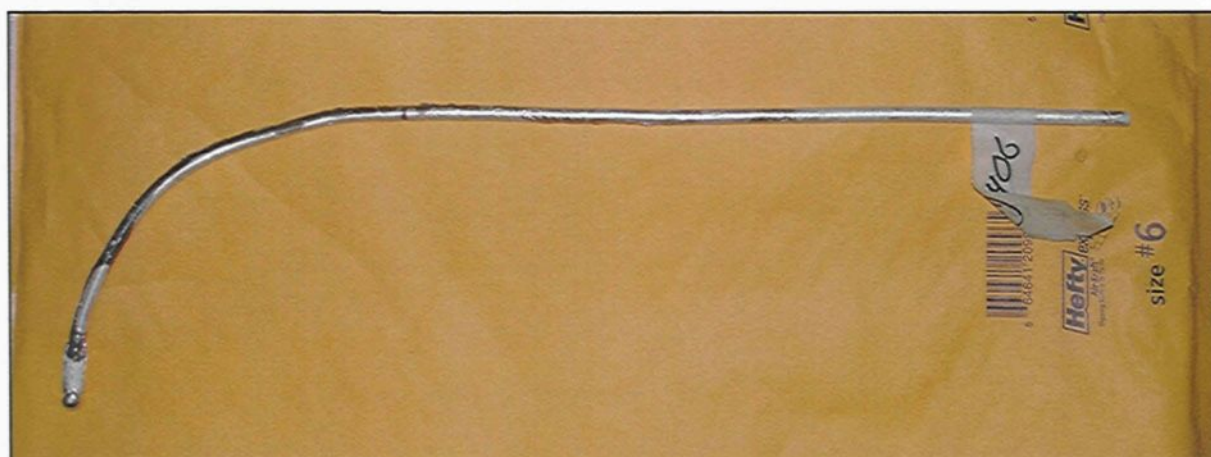
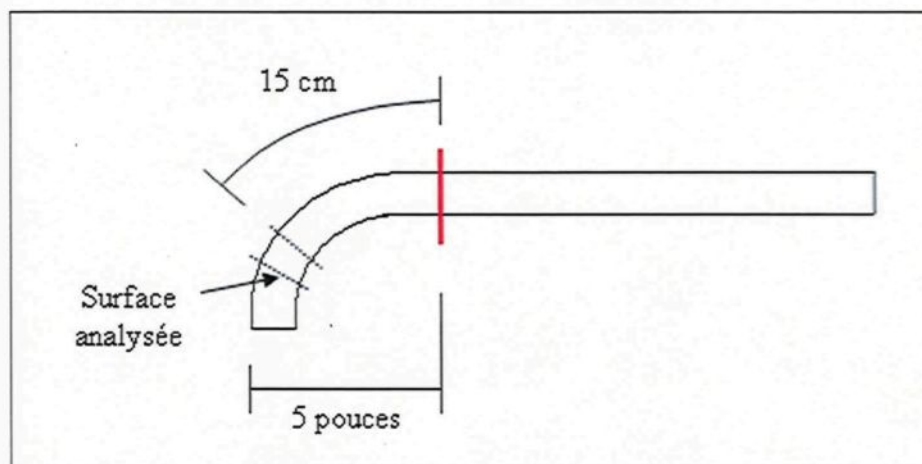


Figure 25 : Exemple de tige de fluidité



3.3.4 Échantillonnage et polissage

Pour chaque condition expérimentale étudiée, i.e. pour une température et une teneur en alliage données, 10 échantillons sur un intervalle de temps de deux heures (ou plus dans certains cas) ont été recueillis sur les tiges de fluidité afin d'observer la microstructure et de quantifier les produits de réaction en fonction du temps de maintien à l'état liquide. Le schéma de la figure 26 montre l'endroit où les échantillons ont été recueillis sur les tiges de fluidité solidifiées. Il a été décidé de récupérer un échantillon près de l'entrée du tube de verre à la suite d'observation d'échantillons coupés à divers endroits sur la tige. Il en est en effet été remarqué sur ces échantillons qu'il y a un gradient de concentration en particule de B_4C le long de la tige de fluidité. Il y a ainsi une concentration supérieure de B_4C vers l'extrémité de la tige tandis que cette concentration supérieure en B_4C ne fut pas observée près de l'entrée du tube de verre et c'est pourquoi il fut décidé de recueillir les échantillons à cet endroit. Un échantillon de 1 cm de long a été découpé à 15 cm de la *ligne de repère du 5 pouces* (en rouge) et la surface observée au microscope est donc la section de la tige située à 16 cm de la *ligne de repère du 5 pouces*. La *ligne de repère du 5 pouces* est une ligne tracée sur le tube de verre et sur la tige de métal au crayon feutre permettant de bien positionner le tube de verre sur son support et de faciliter le mesurage des tiges de fluidité. Les échantillons ont par la suite été enrobés dans une résine polymérique durcissant à froid pour les étapes de meulage et polissage nécessaires aux observations microscopiques.

Figure 26 : Découpe de l'Échantillon

La technique de préparation des échantillons de composite pour observations métallographiques est résumée dans le tableau 5. Comme le B_4C est un matériau extrêmement dur, seul le diamant fut efficace pour polir les échantillons recueillis. Les étapes de meulage et polissage ont été effectués sur une polisseuse automatique, six échantillons à la fois.

Tableau 5 : Étapes de polissage des échantillons de composite Al-B₄C

Surface de polissage	Suspension de polissage	Pression appliquée (lbs)	Vitesse de rotation (RPM)	Temps de polissage (minutes)	Lubrifiant
Plateau diamanté 74 µm	-----	30	90	5	eau
Plateau diamanté 40 µm	-----	30	90	5	eau
Drap de polissage Jay	Diamant 15 µm	30	90	10	<i>Blue liquid</i>
Drap de polissage Jay	Diamant 6 µm	30	90	10	<i>Blue liquid</i>
Drap de polissage Jay	Diamant 3 µm	30	90	10	<i>Blue liquid</i>
Drap de polissage Jay	Diamant 1 µm	30	90	20	<i>Pink liquid</i>
Drap de polissage MD-CHEM	Silice colloïdale 0,05 µm	32	100	1,5	-----

3.4 Technique d'analyse d'images des échantillons

Par l'observation de la microstructure des tiges de métal recueillies lors des essais de fluidité, il est possible de mesurer quantitativement l'évolution des produits de réaction en fonction des paramètres que sont le pourcentage de titane, la présence de magnésium et le temps de maintien à l'état liquide. L'analyse d'images des échantillons a permis d'obtenir la fraction volumique de chacune des phases présentes ainsi que la densité surfacique des particules.

La quantification des produits de réaction a été faite par analyse d'images obtenues par microscopie optique. Le microscope optique utilisé est muni d'une caméra numérique, d'un système de déplacement robotisé de l'échantillon et d'un système informatique qui permet d'analyser les images de microstructures. Le logiciel *Clemex Vision JS-2000, PE 4.0**, à l'aide d'une routine que l'utilisateur doit développer, permet de distinguer et caractériser les phases présentes dans l'échantillon par les différentes intensités de lumières ainsi que par les couleurs que celles-ci reflètent. La routine qui a été développée pour le présent projet est montrée à la figure 27 et un exemple de la distinction des différentes phases par analyse d'images est présenté sur les figures 28-A et 28-B. Sur la figure 28-A, qui montre la microstructure d'un composite Al-B₄C, les produits de réactions sont les petites phases

* Clemex, 800 Guimond, Longueuil, Canada, J4G 1T5.

<http://www.clemex.com/Products/ImageAnalysis/Software/VisionPE.aspx>

grises (Al_3BC)^{**} autour des particules de B_4C gris foncé ainsi que les phases jaunes (AlB_2)^{**}. La matrice blanche est l'aluminium et les petites phases gris pâle dans la matrice sont des impuretés normalement présentes dans l'aluminium commercialement pur. La figure 28-B est la même qu'en 28-A sauf que le logiciel d'analyse d'image y a converti chacune des différentes phases programmées dans la routine, par leur intensité de lumière et domaine de couleur associés, en un plan binaire (*bitplane*) donné, représenté par une couleur unique sur l'image analysée. Ainsi, le logiciel y a recouvert de rouge les zones correspondant au plan binaire associé à la phase Al_3BC , de vert pour la phase AlB_2 , de bleu pour le B_4C et de rose pour les endroits correspondant aux porosités.

Chacun des plans binaires associé à une phase peut ensuite être caractérisé. Le logiciel permet d'obtenir des mesures sur chacun des objets contenus dans un plan binaire ou encore des mesures sur l'ensemble du plan binaire. Dans le présent projet, chaque objet représente une particule isolée ou un ensemble de particules en contact les unes avec les autres. Les mesures de fraction volumique et de la densité surfacique ont été faites sur les plans binaires. La fraction volumique n'est pas fournie directement par le logiciel, celui-ci donne plutôt la surface totale du plan binaire (surface totale de la phase dans l'image). La surface associée à chacune des phases dans l'image permet de calculer la fraction volumique de celle-ci en divisant cette surface par la surface totale de l'image⁵³. La densité surfacique des particules, en terme de surface de particule par unité de volume de composite, n'est pas non plus obtenue directement avec le logiciel *Clemex*. Le logiciel

^{**} Les explications quant à l'identification des différentes phases seront présentées dans la section traitant des résultats expérimentaux.

donne le périmètre total des objets contenus dans un plan binaire. Ce périmètre correspond à l'intersection de la surface réelle des particules avec le plan observé au microscope. Le périmètre (P) d'une phase est quant à lui utilisé pour calculer la densité surfacique (S_v) de cette phase par l'équation 5 qui s'applique à toutes les formes de particules distribuées aléatoirement et qui est sans biais^{53, 54}.

$$S_v = (4 / \pi) * P \quad [5]$$

Figure 27 : Routine d'analyse d'image du composite

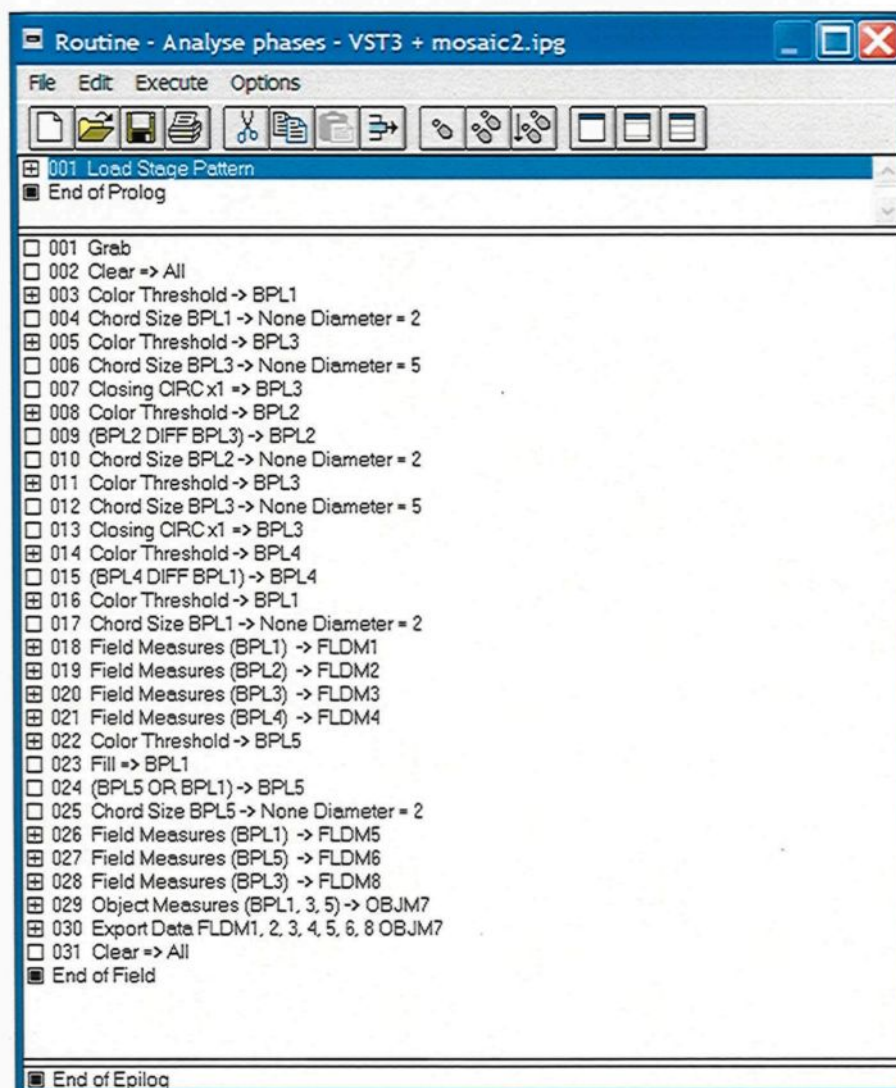
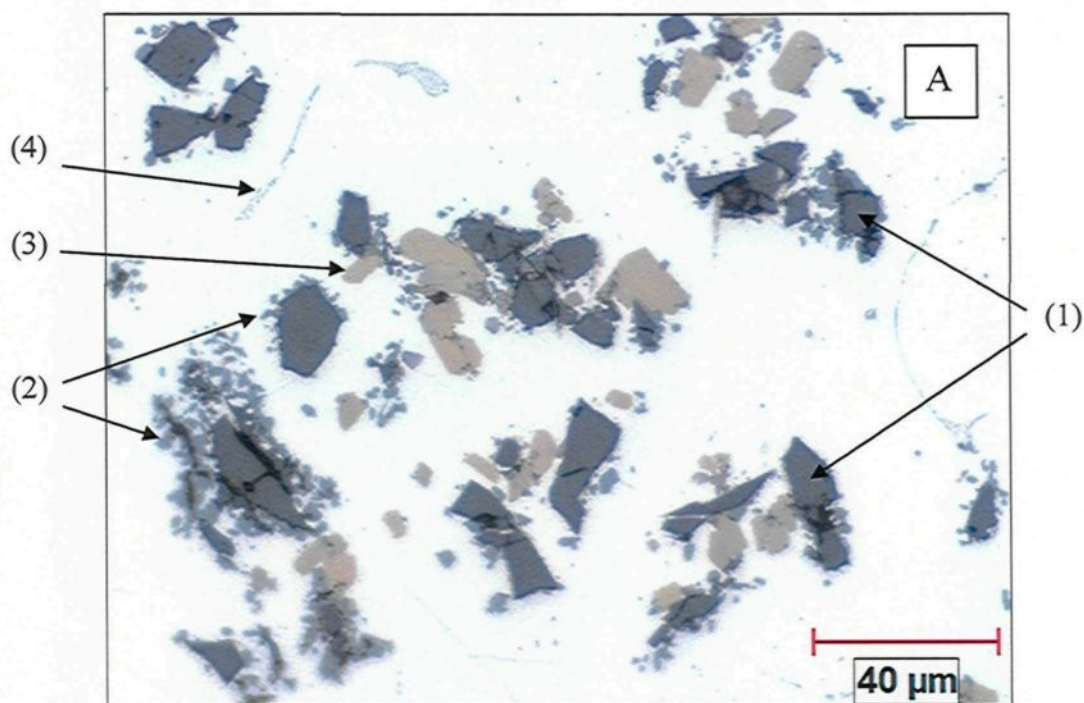


Figure 28 : Analyse d'images du composite Al-B₄C

A : Microstructure typique du composite Al-B₄C



(1) Phase gris foncé, B₄C

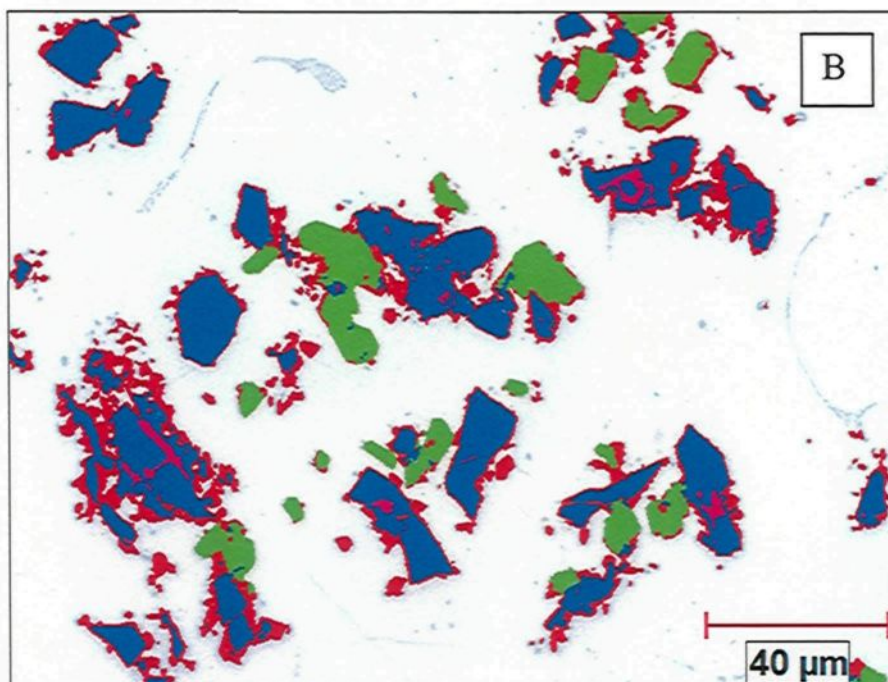
(2) Petite phase grise. Al₃BC

(3) Phase jaune, AlB₂

(4) Petite phase gris pâle, impuretés

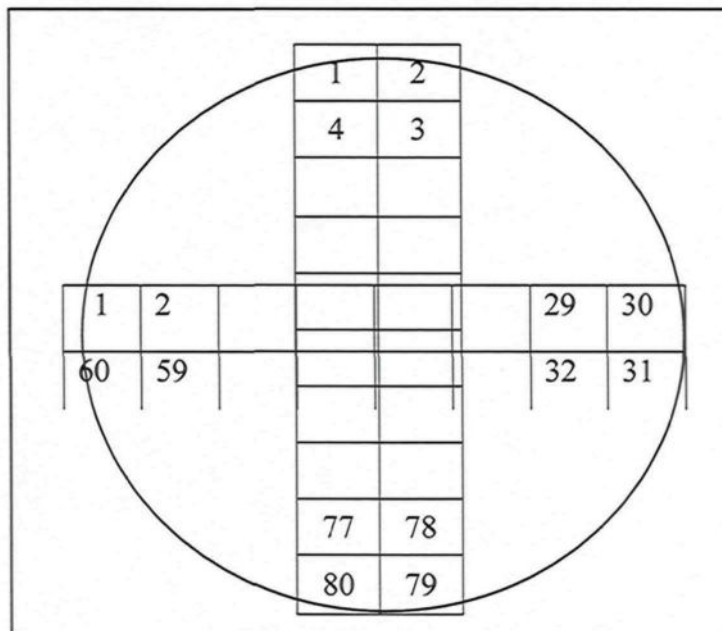
Figure 28 : Analyse d'images du composite Al-B₄C

B : Distinction des phases par le logiciel d'analyse d'image



Pour chaque condition expérimentale, 10 échantillons ont été recueillis sur 10 tiges de fluidité différentes, couvrant la période de temps étudiée. Chaque échantillon recueilli permet d'observer une coupe transversale de la tige de fluidité, c'est donc que l'observation se fait sur la surface d'un cercle. La figure 29 schématise le patron d'analyse d'image de la surface de l'échantillon. Le parcours d'analyse d'image s'est fait sur deux lignes de 30 champs à l'horizontale et deux colonnes de 40 champs à la verticale pour un total de 140 champs analysés par échantillon. Un champ observé à un grossissement de 500X possède une largeur de 200 μm et une hauteur de 150 μm. L'analyse a faite été sur chaque image alors que la plateforme sur laquelle reposait l'échantillon se déplaçait selon le parcours choisi.

Figure 29 : Schéma du patron du parcours d'analyse d'images



Comme la surface d'échantillonnage est celle d'un cercle, il n'est pas possible de simplement faire la moyenne de tous les résultats de toutes les images pour obtenir des résultats représentatifs. En effet, la surface que représentent les images près de la surface de l'échantillon est beaucoup plus importante que celle que représentent les images du centre de l'échantillon. Et cette représentativité est d'autant plus importante que la distribution de particules est non uniforme sur la section. Ainsi, un poids est donné à chaque image en fonction de la position de celle-ci par rapport au centre de l'échantillon afin de tenir compte de la bande d'aire de l'anneau que celle-ci représente (voir explications Annexe 7.4). Le poids de chacune des images en fonction de leur position est donné dans le tableau 6.

Tableau 6 : Poids accordé aux images analysées en fonction de leur position

	Analyse Horizontale			Analyse verticale		
	Image	Image	Poids	Image	Image	Poids
Extérieur	1	60	1	1	2	1
	2	59	0,931034482	4	3	0,94871795
	3	58	0,862068965	5	6	0,89743590
	4	57	0,793103448	8	7	0,84615385
	5	56	0,724137931	9	10	0,79487179
	6	55	0,655172414	12	11	0,74358974
	7	54	0,586206896	13	14	0,69230769
	8	53	0,517241379	16	15	0,64102564
	9	52	0,448275862	17	18	0,58974359
	10	51	0,379310345	20	19	0,53846154
	11	50	0,310344827	21	22	0,48717949
	12	49	0,24137931	24	23	0,43589744
	13	48	0,172413793	25	26	0,38461538
	14	47	0,103448276	28	27	0,33333333
Centre	15	46	0,034482759	29	30	0,28205128
	16	45	0,034482759	32	31	0,23076923
	17	44	0,103448276	33	34	0,17948718
	18	43	0,172413793	36	35	0,12820513
	19	42	0,24137931	37	38	0,07692308
	20	41	0,310344827	Centre 40	39	0,02564103
	21	40	0,379310345	41	42	0,02564103
	22	39	0,448275862	44	43	0,07692308
	23	38	0,517241379	45	46	0,12820513
	24	37	0,586206896	48	47	0,17948718
	25	36	0,655172414	49	50	0,23076923
	26	35	0,724137931	52	51	0,28205128
	27	34	0,793103448	53	54	0,33333333
	28	33	0,862068965	56	55	0,38461538
	29	32	0,931034482	57	58	0,43589744
Extérieur	30	31	1	60	59	0,48717949
				61	62	0,53846154
				64	63	0,58974359
				65	66	0,64102564
				68	67	0,69230769
				69	70	0,74358974
				72	71	0,79487179
				73	74	0,84615385
				76	75	0,89743590
				77	78	0,94871795
			Extérieur	80	79	1

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les discussions qui en découlent. La première partie traite des expériences effectuées avec les plaques de B_4C dont le but était d'obtenir une évaluation précise de la cinétique de réaction. Ensuite, viennent les résultats tirés des essais de fluidité qui ont permis de mesurer et comprendre l'impact de la réaction entre le B_4C et le métal liquide sur la fluidité et finalement, la dernière partie traite du modèle de prédiction de la fluidité.

4.1 Mesure de la cinétique de réaction par mise en contact d'une plaque de B_4C avec le métal liquide

Il a été choisi de débiter en commençant avec l'étude de la réaction entre les plaques de B_4C et l'aluminium sans présence de titane ou magnésium à une température de $750^{\circ}C$. Des expériences ont d'abord été faites en mettant en contact les plaques de B_4C avec de l'aluminium commercialement pur, puis avec de l'aluminium pur à 99,999% et finalement avec un composite Al- B_4C . La technique expérimentale est décrite dans la section 3.2.

4.1.1 Réaction des plaques de B_4C avec l'aluminium commercialement pur

Les premiers essais ont été effectués en mettant en contact les plaques de B_4C avec de l'aluminium commercialement pur (99.7%), le même type d'aluminium qui est utilisé pour le composite Al- B_4C produit par *Alcan*. Les expériences ont été effectuées à une température de 750 °C avec un temps de réaction de 1 heure ou 2 heures.

Les observations au microscope optique montraient la formation d'une phase gris pâle sur presque tout l'interface Al / B_4C (Voir figure 30 et 31). En certains endroits cependant, la réaction était plus prononcée et deux autres phases apparaissaient : une phase blanche et une phase gris foncé (voir Figure 32). La phase blanche se situe entre la plaque de B_4C et la phase gris foncé. Il semble que dans les endroits où la couche de produit gris pâle est continue, la formation des autres phases a été empêchée par la présence de la couche gris pâle.

Figure 30 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (500X)

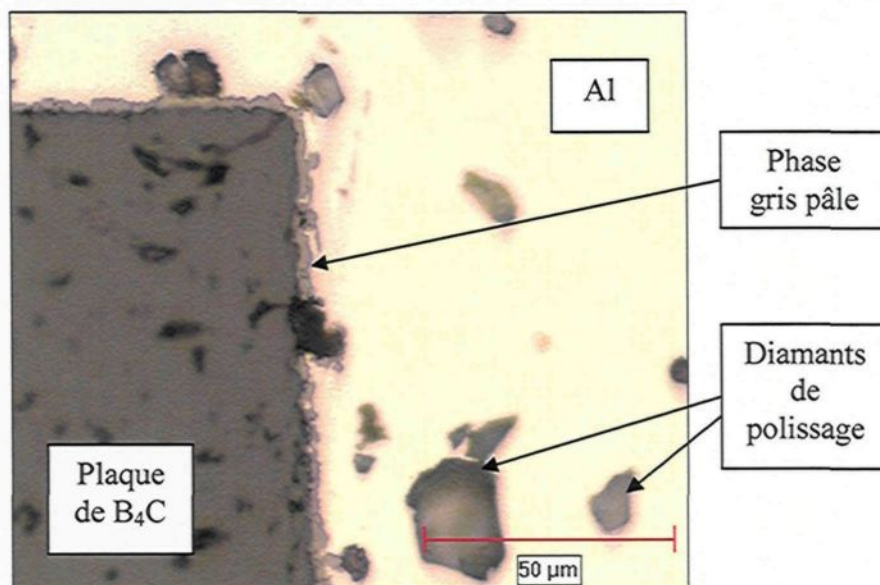


Figure 31 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (500X)

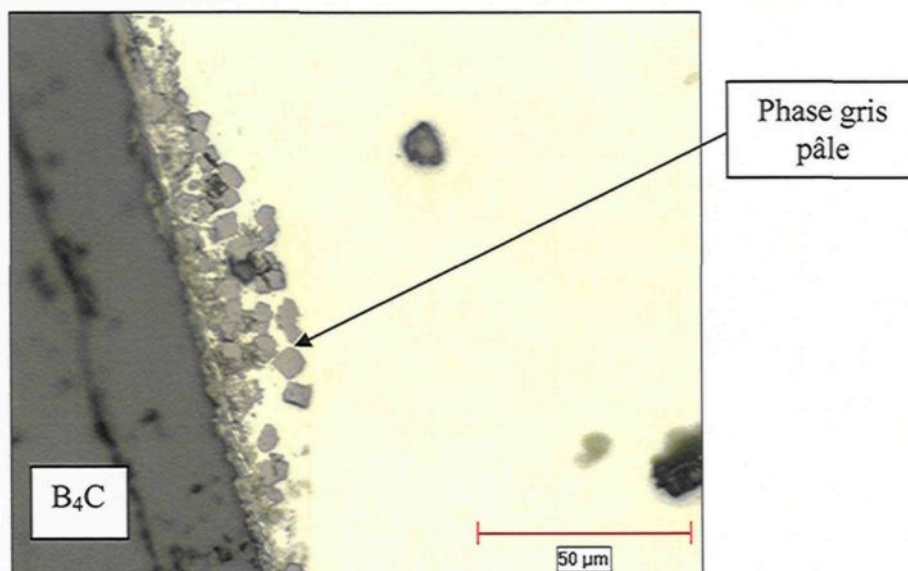
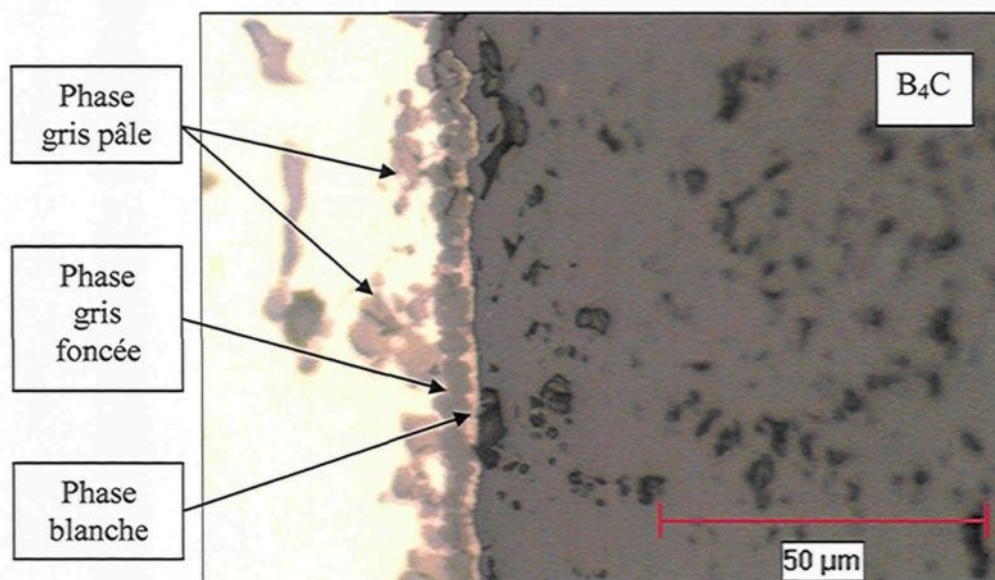


Figure 32 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (500X)



Afin d'en connaître plus sur la nature des produits de réaction, quelques analyses préliminaires ont été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB). La figure 33 montre la même zone que celle de la figure 31, prise par microscopie optique. L'un des gros précipité de la phase gris pâle a été analysé et l'analyse indique la présence de titane, vanadium et bore dans cette phase (Voir figure 34). L'aluminium présent dans le spectre analysé provient probablement de l'interaction avec la matrice tandis les pics de platine sont causés par le revêtement de platine déposé sur l'échantillon afin de le rendre conducteur d'électricité.

Figure 33 : Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (MEB)

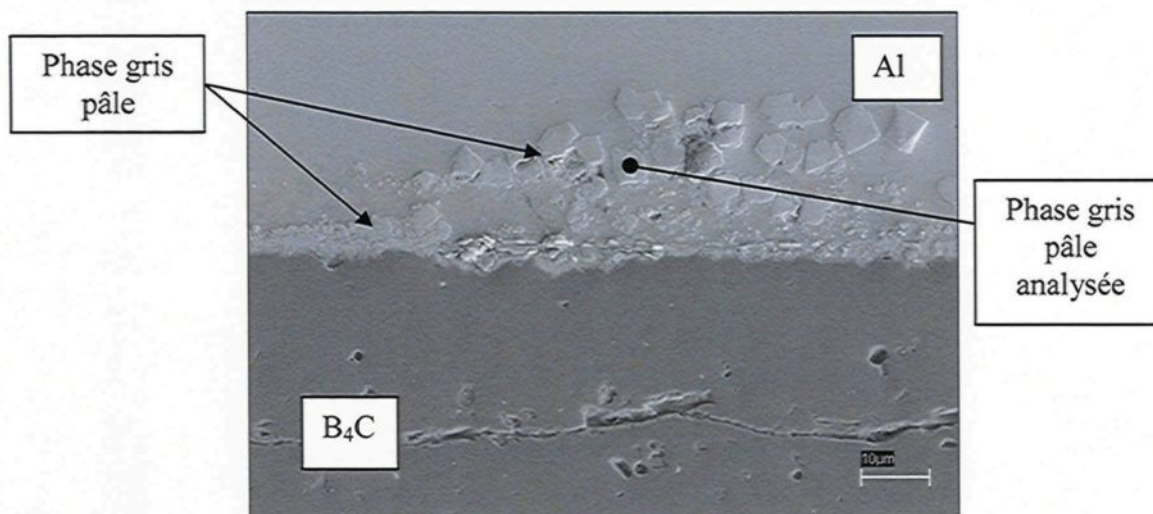
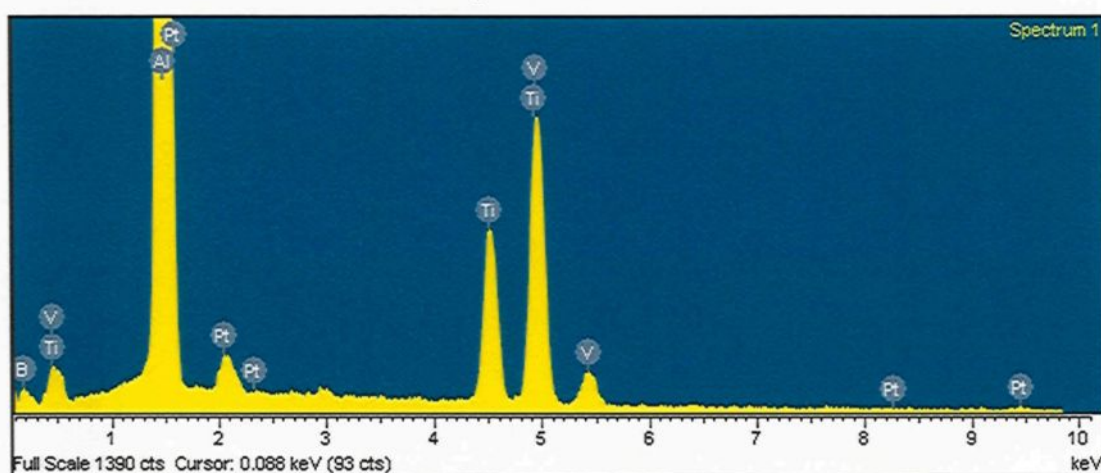


Figure 34 : Analyse de la phase gris pâle - Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures



Une cartographie des éléments (O, Al, Ti, V, B, C) confirme la présence de Ti, V ainsi que des traces de B dans la phase gris pâle. La figure 35 montre le champ qui a été analysé pour la cartographie et la figure 36 montre les résultats de cette cartographie. Il se peut aussi que du carbone y soit présent, et ce même s'il n'a pas été détecté, car le platine

déposé sur l'échantillon nuit à la détection de cet élément. D'ailleurs, le carbone présent dans le B_4C n'a pas été détecté. La présence d'oxygène dans la matrice est quant à elle associée aux saletés causées par le polissage non parfait. L'analyse de l'aluminium montre aussi qu'une phase contenant de l'aluminium se retrouve entre la plaque de B_4C et la phase gris pâle.

Figure 35 : Champ analysé pour la cartographie des éléments - Plaque de B_4C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (MEB)

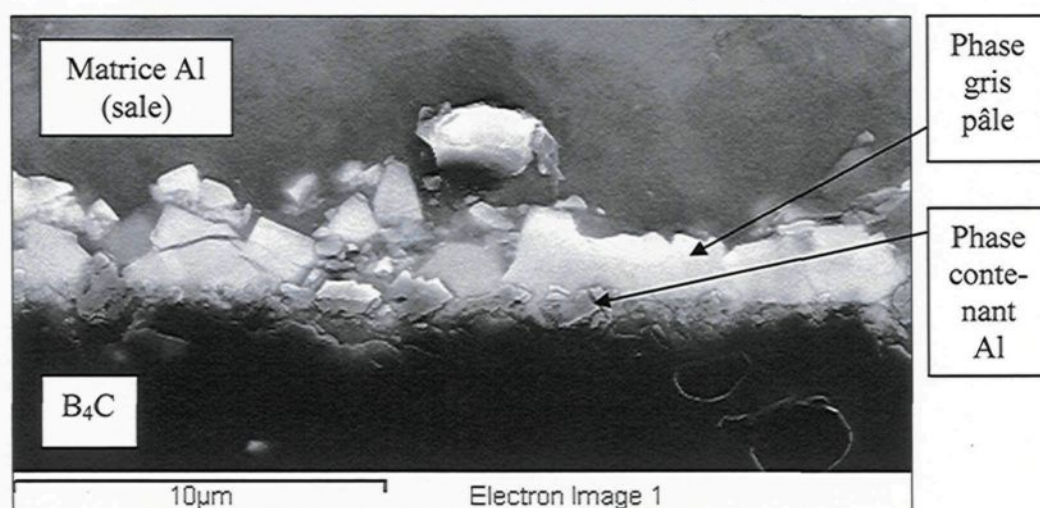
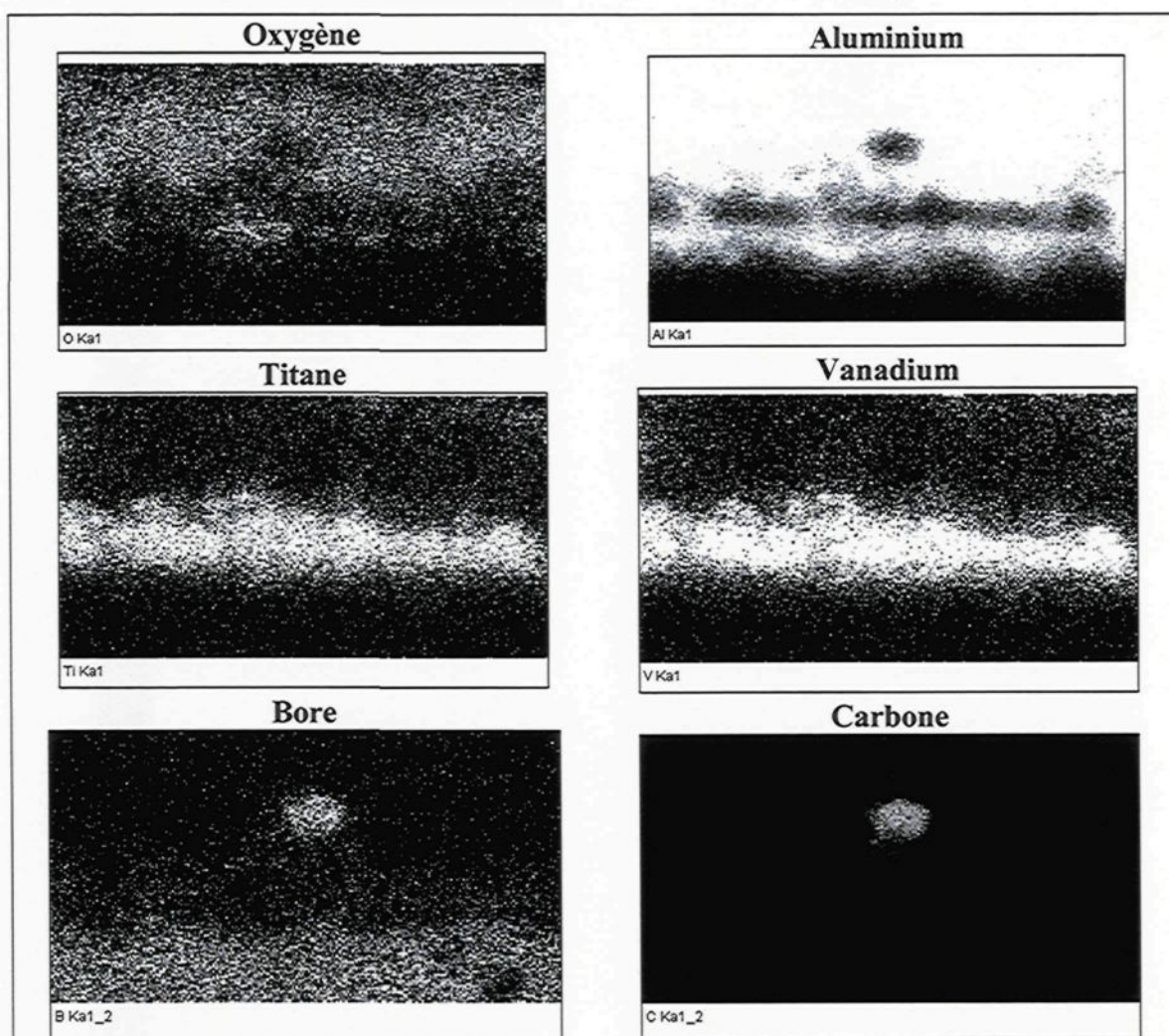


Figure 36 : Cartographie des éléments du champ de la figure 35 - Plaque de B₄C dans Al commercial à 750 °C après 2 heures (MEB)



Comme l'objectif pour cette série d'essais est d'étudier la réaction entre le B₄C et l'aluminium, la phase gris pâle qui contient du titane et du vanadium et qui est le principal produit de réaction présent dans ces essais est donc un indésirable. Comme aucun titane ou vanadium n'a été ajouté et que le creuset est en alumine et qu'il ne contient pas de ces deux

éléments, la seule source de Ti et V est la trace de ces éléments que l'on retrouve normalement dans l'aluminium commercialement pur. Il est en effet possible d'y retrouver une cinquantaine de ppm de ces deux éléments. Un simple calcul permet d'affirmer qu'il serait possible de former une couche de phase gris pâle de $2\text{ }\mu\text{m}$ d'épais sur toute la surface de la plaque de B_4C immergée dans l'aluminium (100g) avec un peu moins de 50 ppm de Ti si cette couche était composée à 50% volume de Ti.

La microstructure du composite Al- B_4C sans titane ne permet pas d'observer cette phase gris pâle contenant du titane et du vanadium (voir section 4.2.3.2). La question qu'il est raisonnable de se poser est pourquoi cette phase n'est elle pas présente dans un composite Al- B_4C contenant de l'aluminium commercialement pur et 10% volumique de poudre de B_4C ? La réponse est que dans le composite contenant une poudre de B_4C , la surface des particules par unité de volume est beaucoup plus importante que dans le cas de la plaque de B_4C dans 100g d'Al et que 50 ppm de Ti et V ne permettrait pas de produire une couche de $2\text{ }\mu\text{m}$ sur toutes les particules. Par exemple, pour un composite contenant 10% volumique de poudre de B_4C avec une particule de taille moyenne de $16.86\text{ }\mu\text{m}$ et une densité surfacique de 0.369 m^2 par gramme de poudre de B_4C (voir Annexe 7.3), la quantité de surface de B_4C par unité de masse d'alliage est de $38.1\text{ m}^2/\text{kg}$ alors qu'elle est seulement de $0.0058\text{ m}^2/\text{kg}$ pour le cas de la plaque de B_4C dans 100g d'aluminium. Il y a donc plus de 6500 fois plus de surface de B_4C dans le composite fait avec la poudre de B_4C , ce qui explique probablement pourquoi la phase gris pâle riche en titane et vanadium n'a pas été aperçue dans le composite Al- B_4C , contrairement au cas de la plaque de B_4C .

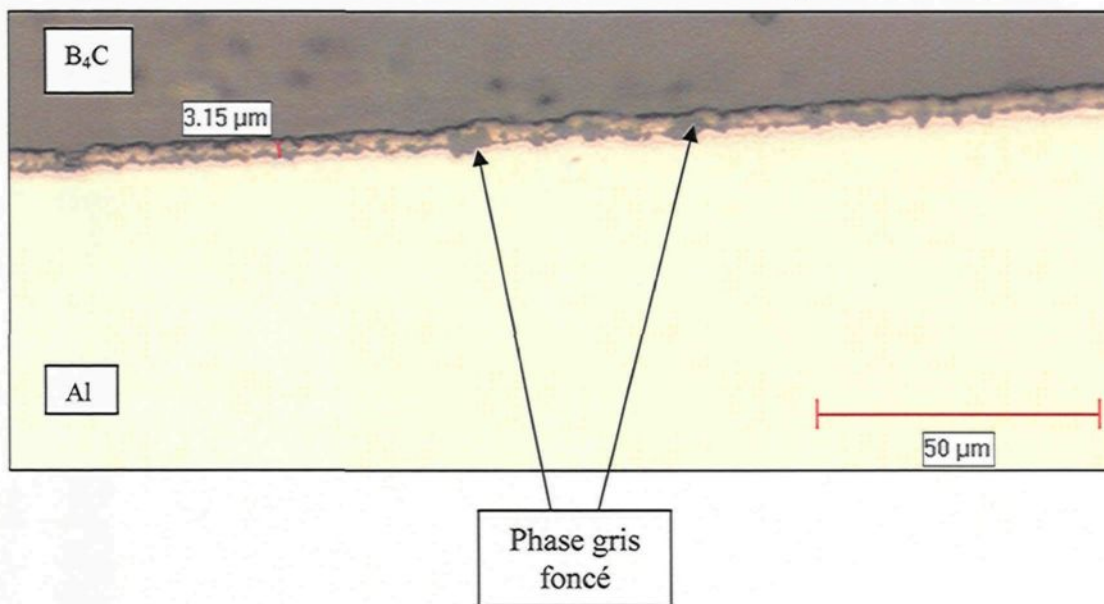
À la suite des précédentes observations, il a été décidé d'effectuer une autre série d'essais avec cette fois-ci de l'aluminium pur à 99,999% afin d'éviter de produire des phases non désirées et essayer d'obtenir les mêmes produits de réaction entre Al et B_4C que ceux normalement présent dans le composite Al- B_4C produit par Alcan.

4.1.1 Réaction des plaques de B_4C avec l'aluminium pur à 99,999%

Une série de cinq essais à 750°C a été effectuée avec de l'aluminium pur à 99,999%. Le temps de réaction a été différent pour toutes les expériences soit : 1, 2, 4, 6 et 10 heures. Ces essais avaient pour but de vérifier le potentiel de cette technique pour une évaluation précise de la cinétique de réaction entre l'aluminium et le B_4C , en espérant éviter des phases indésirables comme la phase gris pâle riche en Ti et V qui était présente lors des essais avec l'aluminium commercialement pur.

Les observations au microscope optique des plaques de B_4C réagies n'ont pas révélé la présence de la phase gris pâle et la formation de celle-ci a ainsi été évitée par l'utilisation d'aluminium pur à 99,999%. Les seuls produits de réactions observés, pour tous les temps de réaction, sont une phase blanche ainsi qu'une phase gris foncée, la phase blanche se situant entre la plaque de B_4C et la phase gris foncée (voir figure 37). En fait, il semble que ce soit les mêmes phases qui apparaissaient à certains endroits (ceux non complètement protégés par la phase gris pâle, figure 32) lors des essais avec l'aluminium commercial.

Figure 37 : Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 2 heures (500X)



L'utilisation d'aluminium de haute pureté a donc permis d'éliminer une phase indésirable, c'est à dire celle contenant du titane et du vanadium. Cependant, la nature des produits de réaction n'est toujours pas la même que ceux qui se retrouvent dans le composite. La figure 38 montre la microstructure typique d'un composite Al- B_4C . Pour le composite Al- B_4C , les deux principaux produits de réaction sont une phase jaune (AlB_2) et une phase grise (Al_3BC) qui sont tous les deux stables dans le temps une fois l'échantillon poli. Avec les expériences impliquant la plaque de B_4C et l'aluminium pur à 99,999%, il y a une phase blanche qui se retrouve entre le B_4C et la phase gris foncée. Il n'est pas possible d'observer une telle phase au microscope optique avec le composite. La phase gris foncé qui est produite lors des essais avec les plaques de B_4C pourrait s'apparenter à la phase grise (Al_3BC) qui est présente dans le composite. Cependant, il a été observé que la phase gris foncé se détériore avec le temps une fois l'échantillon poli. En effet, après

quelques jours, la phase gris foncé, exposée à l'air ambiant, change de couleur et puis, avec le temps, finit par disparaître, du moins partiellement, et laisse alors un vide dans l'échantillon. C'est comme si cette phase réagissait au contact de l'air et se sublimait avec le temps. Ce phénomène est montré sur les figures 39 et 40. La figure 39 montre la phase gris foncé juste après le polissage. Après plusieurs jours que l'échantillon poli ait été exposé à l'air ambiant, la phase gris foncé a disparu et laissé place à une bande de porosité qui apparaît en noir sur la figure 40.

Figure 38 : Composite Al commercial – 10% volume B_4C après 2 heures à 750 °C

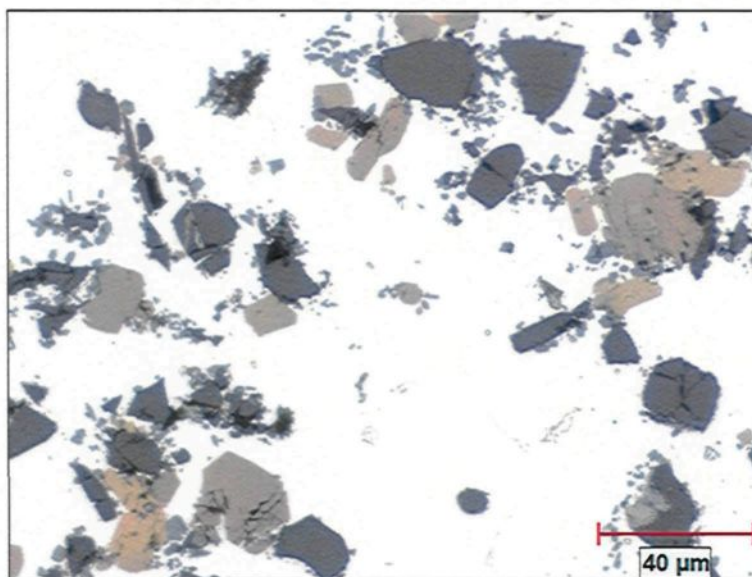


Figure 39 : Phase gris foncée juste après polissage - Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures (500X)

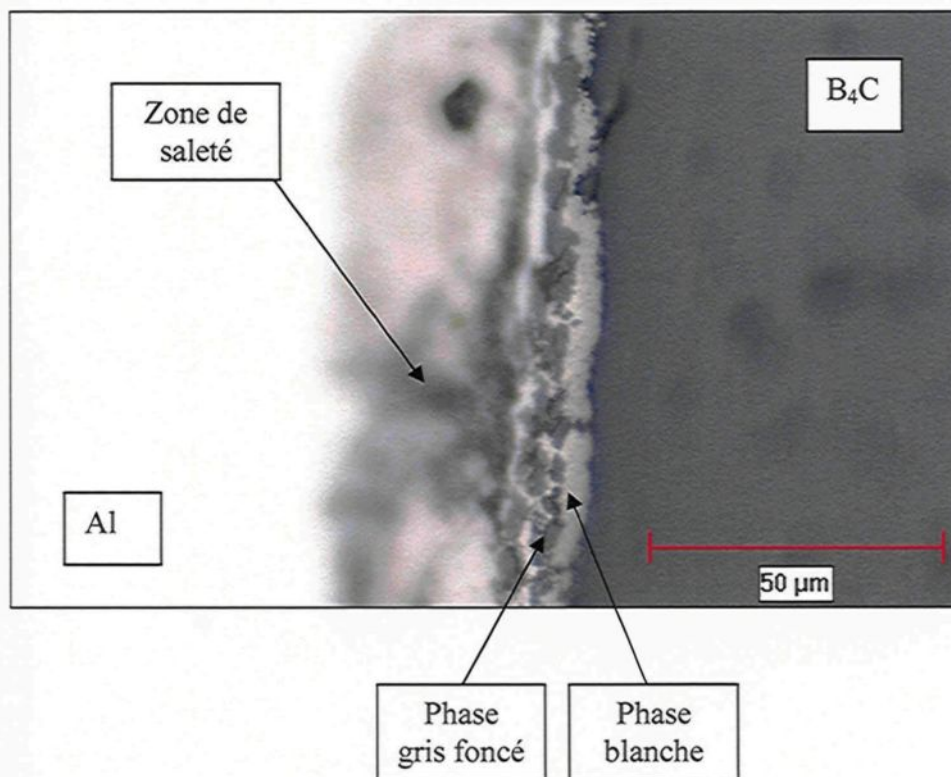
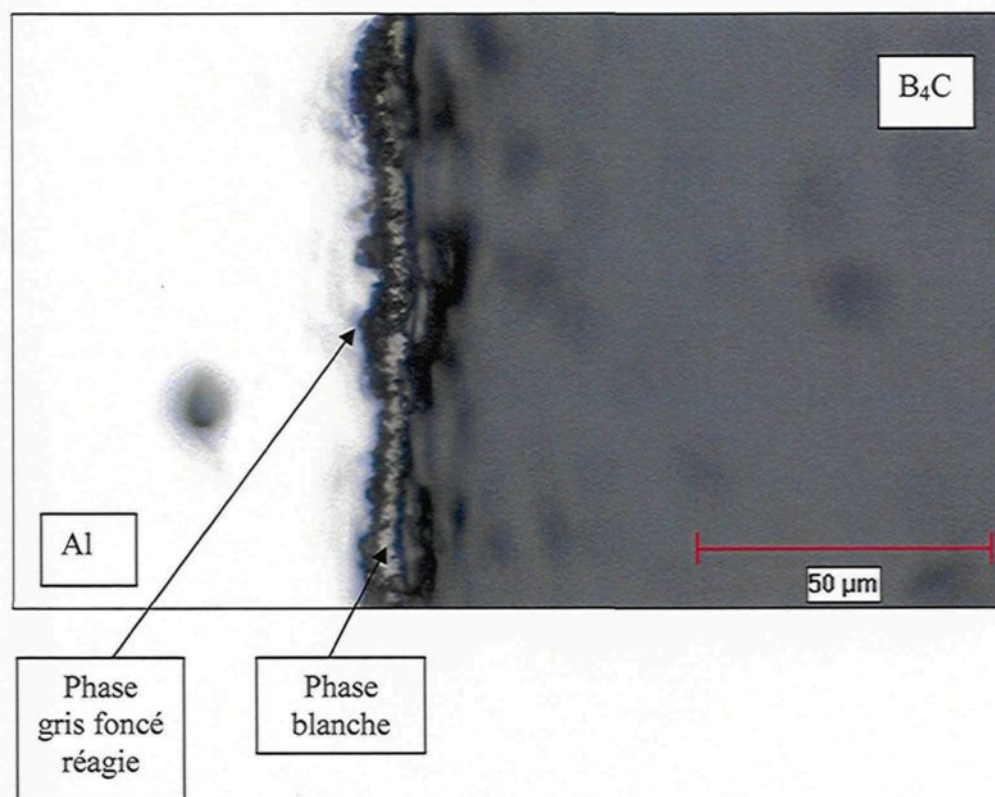


Figure 40 : Phase gris foncé plusieurs jours après le polissage - Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures (500X)



Des analyses à la microsonde (*Electron Probe MicroAnalyser* – EPMA, appareil : CAMECA SX-100) équipée d'un spectromètre à longueur d'onde dispersive (*Wavelength Dispersive Spectrometer* - WDS) ont été effectuées afin de connaître la composition des deux phases observées suite à la réaction de la plaque de B_4C . Des analyses locales des phases gris foncé et blanche ont été effectuées avec la microsonde. Le tableau 7 qui affiche les résultats de ces analyses révèle que la phase gris foncé contient de l'aluminium et du carbone, dans un ratio de deux pour un respectivement, et que la phase blanche serait une phase riche en aluminium contenant un peu de bore et de carbone.

Tableau 7 : Analyse à la microsonde des phases gris foncé et blanche - Plaque de B₄C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures

Phase	Analyse	Atome	Concentration (% poids)	Écart-type (% poids)	Concentration (% atomique)
Blanche	1	B	3.1699	0.467	7.3888
		C	1.8766	0.0446	3.9369
		Al	94.9534	0.103	88.6743
Blanche	2	B	1.6499	0.488	3.7948
		C	4.8564	0.074	10.05
		Al	93.4936	0.106	86.1523
Blanche	Moyenne	B	2.41		5.59
		C	3.37		6.99
		Al	94.22		87.41
Gris foncé	1	B	0.0000	0.000	0.0000
		C	17.9924	0.187	33.0144
		Al	82.0076	0.098	66.9856
Gris foncé	2	B	0.0000	0.000	0.0000
		C	18.2294	0.196	33.3688
		Al	81.7706	0.100	66.6312
Gris foncé	Moyenne	B	0.00		0.00
		C	18.11		33.19
		Al	81.89		66.81

Des profils chimiques linéaires ont aussi été effectués et indiquent le même genre de résultats, i.e. que la phase blanche est riche en aluminium, qu'elle contient du carbone et peut-être du bore et que la phase gris foncé ne contient que du carbone et de l'aluminium. Le profil chimique a été établi en démarrant l'analyse dans la matrice d'aluminium, la microsonde se déplaçant par la suite dans la phase gris foncé, puis dans la phase blanche et finalement jusque dans la plaque de B₄C. La figure 41 montre les résultats d'un profil

chimique linéaire typique et la figure 42 la position du même profil sur l'échantillon. La courbe rose sur la figure 41 représente le nombre de compte pour l'aluminium, la noire représente le carbone et la bleue le bore. Plus le nombre de compte est important, plus la teneur en cet élément est importante. Il est important de noter que les nombres de compte du carbone et du bore ont été multipliés par dix afin de pouvoir comparer les courbes.

La courbe de la figure 41 amène un certain doute sur la présence du bore dans la phase blanche car celui-ci n'apparaît pas dès la proximité de la sonde avec la phase blanche, mais plutôt lorsque la sonde s'approche du B_4C . Comme le champ d'interaction de la microsonde est de l'ordre de quelques microns et que l'épaisseur des produits de réaction est aussi de cet ordre, il est possible que la présence de bore dans la phase blanche soit plutôt due à une interaction de la sonde avec le B_4C . La chute du nombre de compte en bore et carbone dans la plaque de B_4C est quant à elle probablement causée par le relief important à l'interface observé.

Figure 41 : Profil linéaire : Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures
(B et C amplifiés X10)

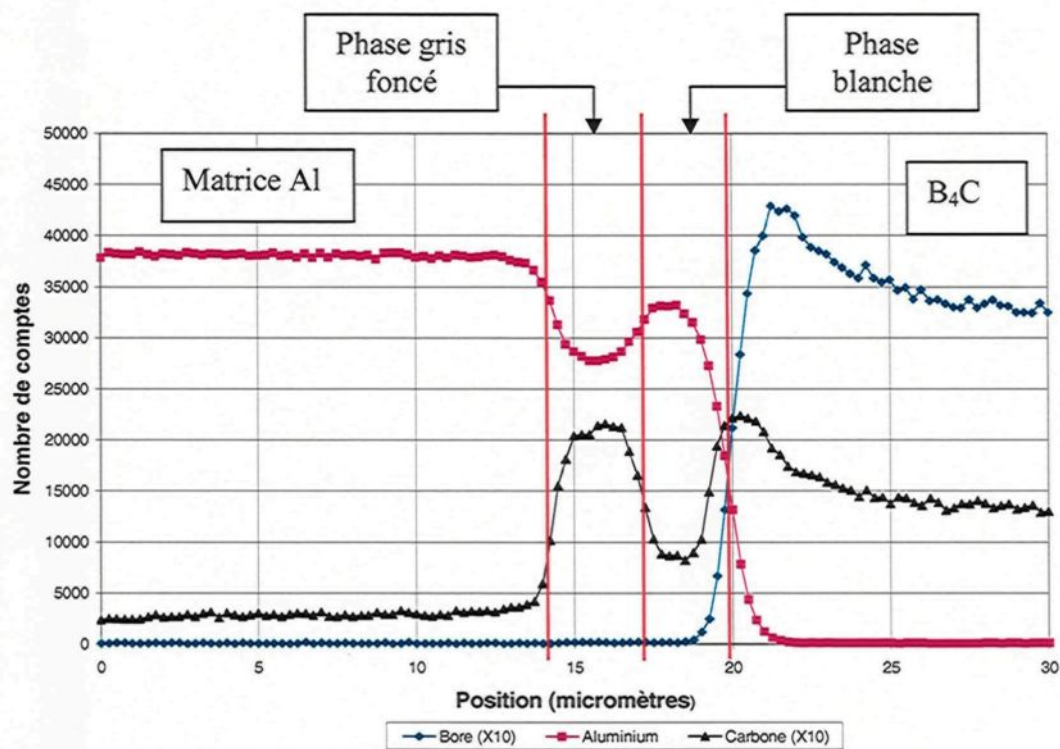
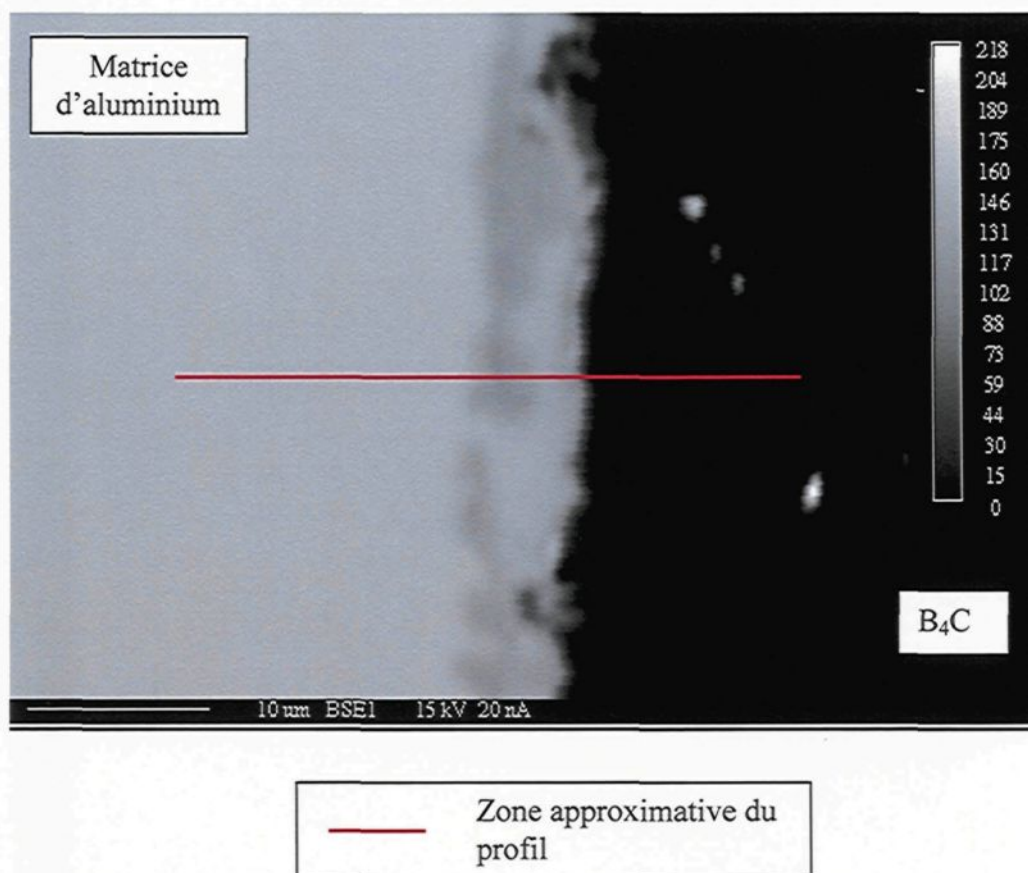


Figure 42 : Position du profil linéaire - Plaque de B_4C dans Al 99,999% à 750 °C après 4 heures



Le profil chimique linéaire de la figure 41 confirme les analyses chimiques locales (tableau 7) indique lui aussi que la phase gris foncé est un carbure d'aluminium. Aussi, selon le tableau 7, la formule chimique de cette phase serait Al_2C . Al_2C n'est cependant pas une phase prévue par le diagramme d'équilibre binaire Al – C⁵⁵. La thermodynamique indique qu'il n'y a qu'un carbure d'aluminium existant et qu'il s'agit de Al_4C_3 . Le composé Al_2C_2 a déjà été reporté mais jamais corroboré⁵⁵. Comme les produits de réactions sont de petites tailles, il se peut que le volume d'interaction de la microsonde ait atteint la matrice

et que cela ait faussé l'analyse chimique, ajoutant de l'aluminium aux résultats. Un examen au microscope électronique à transmission aurait pu confirmer la nature du cristal mais il a été décidé de ne pas pousser plus loin l'étude sur la nature de ces produits parce que comme les produits observés ne correspondaient pas à ceux retrouvés dans le composite, cela n'était pas essentiel à l'atteinte des objectifs du présent projet.

Le fait que la phase gris foncé soit un carbure d'aluminium expliquerait le phénomène de transformation de cette phase au contact de l'air. En effet, Chernyshova et al^{9,10}, qui ont étudié l'interaction de fibres de B_4C avec l'aluminium, avaient obtenu Al_4C_3 comme produit de réaction et avaient indiqué que cette phase se désintégrait au contact de l'humidité dans l'air. La nature hygroscopique de la phase Al_4C_3 est un fait bien connu^{12,27}. Ce groupe de recherche n'avait d'ailleurs pas non plus détecté la présence de Al_3BC , une phase pourtant reconnue comme un produit de réaction du composite Al- B_4C dans ces conditions.

Une hypothèse plausible quant à la formation d'un carbure d'aluminium et d'une phase blanche au lieu d' AlB_2 et d' Al_3BC , qui sont les produits de réaction normalement retrouvés pour un composite Al- B_4C maintenu à une température semblable, est que la faible quantité de surface de B_4C par unité de volume d'aluminium soit trop faible pour saturer l'aluminium en bore. L'explication de l'absence de la phase jaune (AlB_2) s'explique bien avec cette hypothèse. À $750^\circ C$, le diagramme de phase Al-B prévoit l'apparition de la phase AlB_2 lorsque la teneur en bore atteint 0.0481 % massique⁵⁶. Pour atteindre cette

saturation, en faisant l'hypothèse que tout le bore se retrouve dans l'aluminium, il faudrait qu'une couche d'une épaisseur de 33.5 μm de B_4C sur toute la surface d'une plaque de B_4C immergée au 2/3 soit dissoute. Lors des expérimentations effectuées, ce niveau d'attaque de la plaque de B_4C n'a jamais été atteint, et ce même après 10 heures de réaction. Ceci expliquerait donc l'absence de la phase AlB_2 dans la matrice d'aluminium. La saturation en carbone serait quant à elle facilement atteinte, car la solubilité du carbone dans l'aluminium à 750 °C est de quelques dixièmes de ppm seulement¹, ce qui expliquerait alors la présence du carbure d'aluminium. Contrairement aux expériences avec les plaques de B_4C , comme il y a environ 6500 fois plus de surface de B_4C par kilogramme d'alliage dans un composite Al - 10%vol. B_4C , il est facile de réaliser pourquoi la phase AlB_2 y est présente, la saturation de l'aluminium en bore ne demandant alors qu'une faible épaisseur de B_4C dissout. Ainsi, la non saturation en bore de la matrice d'aluminium lors des essais avec les plaque de B_4C semble être la cause de l'obtention d'un carbure d'aluminium et d'une phase blanche riche en aluminium au lieu des phases Al_3BC et AlB_2 normalement présentes dans le composite Al- B_4C .

4.1.1.1 Technique de mesure de la couche de réaction entre l'aluminium pur à 99,999% et les plaques de B_4C

Malgré que les produits de réaction obtenus entre les plaques de B_4C et l'aluminium pur à 99,999% ne sont pas les mêmes que ceux du composite produit par industriellement, comme les expérimentations pour des temps de réaction de 1, 2, 4, 6 et 10 heures avaient été complétés, il fut décidé d'évaluer tout de même le potentiel de cette technique

expérimentale pour mesurer précisément l'évolution de la couche de produit de réaction à l'interface Al-B₄C. L'objectif était d'obtenir une mesure de l'épaisseur de la couche de produit de réaction, sans tenir compte de la nature des produits qui la compose et de déterminer l'évolution de l'épaisseur de cette couche en fonction du temps de réaction.

L'observation au microscope optique des diverses interfaces de réaction montrait que l'étendue de la réaction n'était pas uniforme sur toute la surface d'une même plaque de B₄C. À certains endroits, il n'y avait aucun produit de réaction tandis qu'à d'autres emplacements, il pouvait y avoir une couche de produits plus ou moins importante. De plus, comme la technique de préparation des échantillons ne permettait pas d'obtenir une observation parfaite de toute l'interface Al/B₄C, la couche de produit de réaction ne pouvait être évaluée à certains endroits. La technique utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche consistait à mesurer l'épaisseur moyenne de la couche de produit pour chaque champ observé au microscope, avec une vingtaine de champs observés par échantillon, et de faire la moyenne de ces mesures. La figure 43 montre comment l'épaisseur moyenne de la couche de produit pour un champ observé fut évaluée. La bande rouge représente la couche de produit de réaction qui a été associée à un plan binaire par le logiciel *Clemex*. Le logiciel permet d'obtenir la mesure de la surface totale de cette bande rouge. L'épaisseur moyenne de cette couche de produit est obtenue en divisant l'aire de cette bande rouge par la largeur du champ observé. Le grossissement pour obtenir l'aire de la couche de réaction était de 500X. Une vingtaine de champs ont ainsi été analysés par échantillon et les résultats sont présentés dans le tableau 8 et sur la figure 44.

Figure 43 : Évaluation de l'épaisseur de la couche de réaction
Plaque B₄C dans Al 99,999% après 10 heures, 750°C (500X)

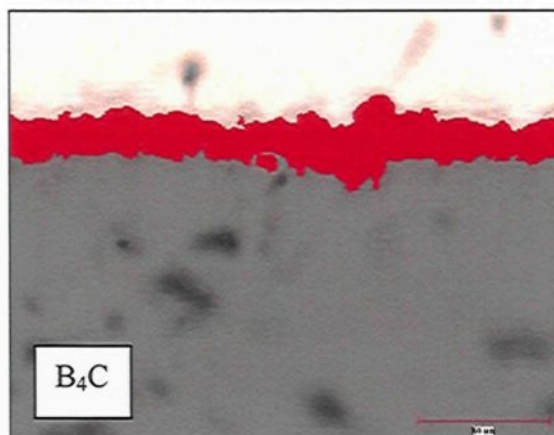
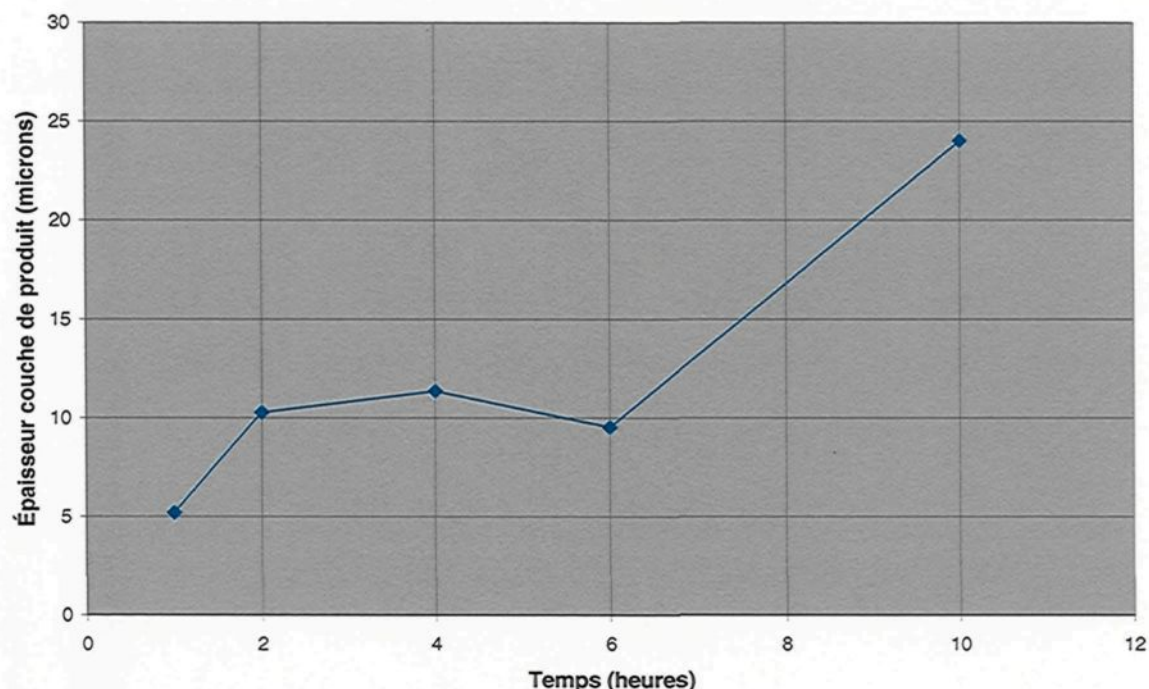


Tableau 8 : Mesure de l'épaisseur de la couche de réaction pour la réaction entre les plaques de B₄C et l'aluminium pur à 99,999% à 750°C

Temps de réaction (heures)	Épaisseur moyenne (μm)	Écart-type
1	5,20	3,61
2	10,27	5,04
4	11,36	2,84
6	9,53	2,92
10	24,01	8,75

Figure 44 : Mesure de l'épaisseur de la couche de réaction entre les plaques de B_4C et l'aluminium pur à 99,999% à 750°C



La figure 44 montre qu'il y a une augmentation de l'épaisseur de la couche de réaction avec le temps de réaction mais il n'y a cependant pas une tendance nette de laquelle pourrait être déduite une cinétique de réaction valable. Les valeurs des écart-types dans le tableau 8 témoignent de l'importante variabilité qu'il y avait quant à l'épaisseur de la couche de réaction pour un même échantillon. Cela permet de réaliser que la courbe sur la figure 44 ne peut être considérée comme étant une représentation juste de l'évolution de la couche de produits de réaction. Une des hypothèses émise avant d'entreprendre ce type d'expérimentation était que le fait d'avoir une plaque de B_4C avec une surface uniforme permettrait d'obtenir une réaction uniforme à la surface de celle-ci. Les expériences

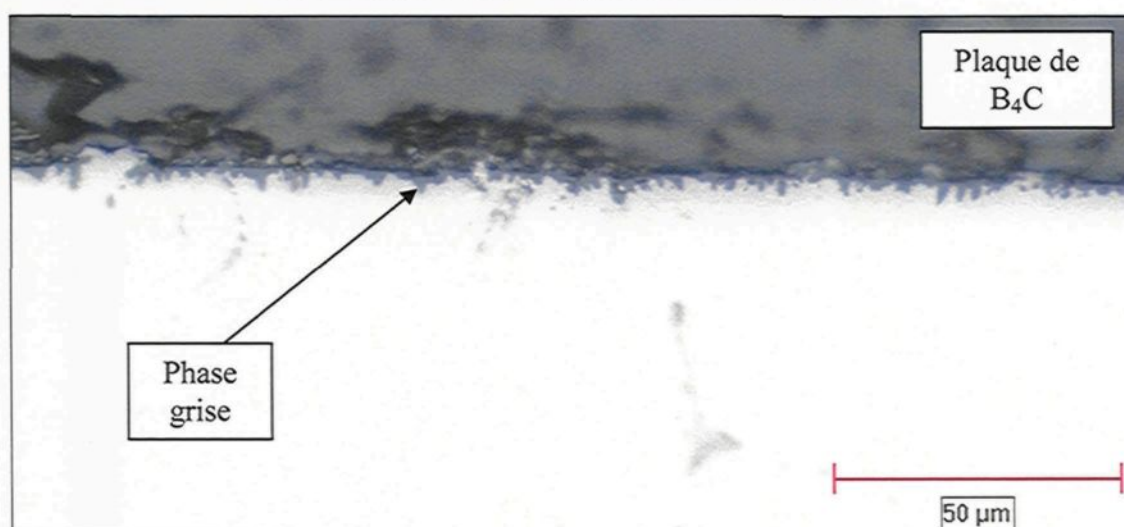
réalisées ont cependant démontré que ce n'est pas le cas, le niveau de réaction atteint à l'interface d'un même échantillon pouvant varier passablement selon la position. La cause exacte n'est pas connue mais il a été suggéré que ce la pouvait être causé par un film d'oxyde (Al_2O_3 ou B_2O_3) ou par l'attaque préférentielle de certains plans cristallins¹. Il peut cependant en être conclu que la technique développée ne permet pas d'obtenir une évaluation précise de la couche de réaction qui permettrait d'en évaluer la cinétique.

4.1.2 Réaction des plaques de B_4C avec le composite Al- B_4C

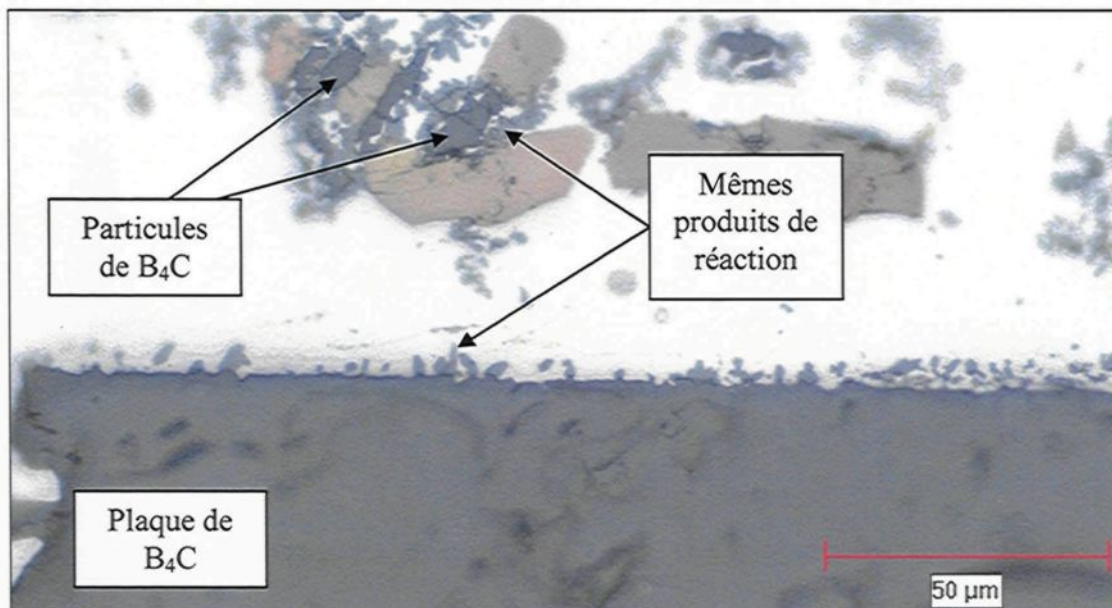
Dans la section 4.1.1, l'hypothèse a été émise que l'obtention de produits de réaction différents avec les plaques de B_4C et l'aluminium pur à 99,999% de ceux normalement retrouvés dans le composite Al- B_4C était probablement reliée à la non saturation en bore de l'aluminium liquide. Afin de vérifier cette hypothèse, un essai a été effectué en faisant réagir la plaque de B_4C dans un composite Al- B_4C dont l'aluminium était saturé en bore. Il est possible d'affirmer que la matrice d'aluminium était saturée en bore puisque qu'elle contenait une quantité importante de précipités AlB_2 avant l'expérience. Le composite contenait 5 % volume de B_4C et la réaction a été effectuée à 750°C pendant six heures. La figure 45 montre un produit de réaction à l'interface plaque de B_4C / aluminium totalement différent de ce qui a été obtenu pour le cas de la réaction avec l'aluminium pur à 99,999%. Il s'agit de la même phase grise qui se produit à la surface de la poudre de B_4C dans le composite comme il est possible de le voir sur la figure 46. Comme la phase AlB_2 est présente dans la matrice, cela confirme que celle-ci est saturée en bore. Il semble donc que

le fait d'avoir une matrice saturée en bore n'ait pas mené à la formation de la phase blanche et du carbure d'aluminium comme lors des expériences précédentes avec les plaques de B_4C avec l'aluminium pur à 99,999%. Au lieu de cela, la réaction entre la plaque de B_4C et la matrice d'aluminium saturée en bore a mené à la formation de la phase grise (Al_3BC) à la surface de la plaque de B_4C .

Figure 45 : Produit de réaction à l'interface plaque de B_4C / composite Al – 5%vol. B_4C à 750 °C après 6 heures (500X)



**Figure 46 : Produit de réaction de la plaque et des particules de B_4C dans le composite
Al – 5%vol. B_4C à 750 °C après 6 heures (500X)**



Les derniers résultats indiquent qu'il est maintenant possible d'obtenir les mêmes produits de réaction avec la plaque de B_4C que ceux normalement présents dans le composite. Cependant, les observations au microscope optique ont aussi révélé que le niveau de réaction à la surface de la plaque de B_4C était non uniforme, tout comme pour les essais avec l'aluminium pur à 99,999%. De plus, la forme de la couche de produit de réaction est sensiblement la même que celle qui se retrouve à la surface des particules de B_4C . L'obtention d'une couche de produit uniforme à la surface de la plaque de B_4C est une condition essentielle à une évaluation précise de l'épaisseur de la couche de produit et cela n'a pas été obtenu. Il ne sera donc pas possible d'obtenir une évaluation plus précise de la cinétique de réaction avec l'utilisation de plaques de B_4C par rapport à l'utilisation des échantillons obtenues avec les essais de fluidité. Comme l'objectif premier de la technique

utilisant la plaque de B_4C était d'obtenir une évaluation plus précise de la couche de produit de réaction, il n'y a donc pas de raison valable de continuer avec cette technique. Il a ainsi été décidé de ne pas aller plus loin avec ce type d'expérimentation et que la cinétique de réaction serait évaluée seulement à partir des échantillons recueillis lors des essais de fluidité.

4.2 Expériences de fluidité

L'influence de différents paramètres a été étudiée lors des essais de fluidité. Il s'agit de la teneur en titane, de la présence de magnésium ainsi que de l'effet de la température. La composition du composite étudié a été ajustée à 10 % vol. B_4C en se basant sur une teneur de 15 % vol. de B_4C dans les billettes, tel que stipulé par le fournisseur. Cependant, lors de l'analyse d'images de la microstructure des billettes reçues, les résultats ont démontré que la fraction volumique de B_4C n'était pas de 15 % mais plutôt de 18,6%. Le tableau 9 montre les résultats de l'analyse d'images obtenus pour les six billettes. Selon le fournisseur, les six billettes ont été produites dans les mêmes conditions mais en deux lots différents, chaque lot permettant de produire trois billettes. Un premier lot est appelé AR et le second AS. Six échantillons ont été pris sur chaque billette et 30 champs par échantillon ont été analysés à 500X au microscope optique, pour un total de 1080 champs analysés.

Tableau 9 : Analyse de la microstructure des billettes AR et AS

Fraction volumique (%)				Densité surfacique (m^2 / cm^3)	
Billettes	B ₄ C	Al ₃ BC	AlB ₂	B ₄ C	Particules
AR1	17,79	7,84	1,535	0,126	0,182
AR2	17,25	7,20	1,502	0,126	0,180
AR3	19,58	9,35	1,432	0,146	0,211
Moyenne AR	18,21	8,13	1,490	0,133	0,191
AS1	18,68	8,23	0,516	0,138	0,198
AS2	18,86	7,86	0,484	0,135	0,187
AS3	19,34	9,27	0,489	0,147	0,216
Moyenne AS	18,96	8,45	0,496	0,140	0,200
Moyenne AR + AS	18,58	8,29	0,993	0,136	0,196

Comme l'analyse des billettes a été effectuée après qu'une bonne partie des tests furent effectués, les calculs pour l'ajout des matières premières ont continué de se faire en se basant sur des billettes qui contiendraient 15 % vol. B₄C pour pouvoir comparer les résultats avec ceux précédemment effectués. Le tableau 9 indique aussi que la quantité de la phase AlB₂ est plus élevée dans le lot AR. Par mesure de précaution, depuis les premiers essais et pour chacune des expériences, 50% en poids de billette provenaient du lot AR et 50% du lot AS. Les deux lots de billettes ont été fabriqués dans les mêmes conditions et il n'est pas possible d'expliquer pourquoi le lot AR contient plus de AlB₂.

Tableau 10 : Conditions expérimentales des essais de fluidité

Série	T° (°C)	Billetes	Composition (base 15%vol. B ₄ C)	Composition réelle	Expérience	Film
A	750	0.75%Ti AR + AS	0.5%Ti	0.494%Ti	F-240306	
					F-030406	X
			0.75%	0.750%Ti	F-010506	X
					F-040506	
			1.0%Ti	1.006%Ti	F-270306	X
					F-300306	
					F-020506	
			1.5%Ti	1.519%Ti	F-290306	
					F-310306	X
			2.0%Ti	2.032%Ti	F-040406	X
					F-270406	
			3.0%Ti	3.057%Ti	F-110406	
					F-190406	X
B	750	0%Ti EB	0%Ti	0%Ti	F-050406	
					F-280406	
C	750	0.75%Ti AR + AS	0.5%Mg + 0.5%Ti	0.513%Mg + 0.494%Ti	F-050406	X
					F-100506	
		0.75%Ti AR + AS	0.5%Mg + 1.5%Ti	0.513%Mg + 1.519%Ti	F-120406	
					F-120506	X
D Al + Al-Ti	750	-----	0%Ti	0%Ti	F-250506	X
			1.0%	1.0%		X
			2.0%	2.0%		
			3.0%	3.0%		
E	700	0.75%Ti AR + AS	1.0%Ti	1.006%Ti	F-140606	
	800		1.0%Ti	1.006%Ti	F-150606	
	700		0.5%Ti	0.494%Ti	F-160606	
	800		0.5%Ti	0.494%Ti	F-190606	

Le tableau 10 affiche les conditions expérimentales pour les divers essais, dont les compositions qui ont été choisies pour les différents tests sur la base du 15 % vol. B_4C ainsi que les compositions réelles correspondantes. La teneur en B_4C du composite étudié est donc de 12.4% volumique au lieu de 10%. Les changements sur les teneurs des éléments d'alliage sont pratiquement négligeables.

Comme le montre le tableau 10, les expériences se divisent en cinq séries : A, B, C, D et E. La série A a comme paramètre variable la teneur en titane, celle-ci variant de 0,5% poids (sur la base de l'alliage) à 3,0% poids. La série B n'a aucune variable. Il s'agit en fait d'un composite sans titane et s'il n'est pas inclus dans la série A, c'est parce que c'est un lot de billettes différent qui a été utilisé pour cette série. Ce lot est appelé EB et comme la poudre de B_4C peut être légèrement différente entre des lots qui ont été produits à des périodes distinctes, il a été décidé de classer ces essais dans une série différente. L'intérêt de la série B est surtout au niveau de la nature des produits de réaction sans la présence du titane. La série C comprend un ajout de 0,5% Mg dans chaque test pour deux teneurs différentes en titane. La série D représente des mesures de fluidité qui ont été effectuées sur de l'aluminium pur et des alliages de titane dans le but de présenter des mesures de fluidité de référence. La température est un paramètre qui fut étudié dans la série E, aussi pour deux teneurs différentes en titane.

4.2.1 Fluidité de l'aluminium pur et de l'alliage Al-Ti

Des mesures de fluidité ont été effectuées avec de l'aluminium commercialement pur ainsi qu'avec le même aluminium mais additionné de 1 et 2 % de titane. L'objectif de ces essais était d'obtenir une base de comparaison pour la fluidité du composite et aussi de voir l'effet du titane sur la fluidité de l'aluminium. Les essais se sont déroulés selon la technique décrite dans la section 3.3.2, sauf pour le vide appliqué, qui a dû être diminué à 80 mm Hg comparativement à 200 mm Hg pour le composite. Cette réduction du vide appliqué fut rendue nécessaire à cause de la grande fluidité de l'aluminium par rapport à celle du composite. En effet, si un vide de 200 mm Hg avait été appliqué à l'aluminium, la longueur du tube de verre n'aurait pas été assez longue pour permettre l'arrêt de l'écoulement du métal dans celui-ci, ce qui aurait mené à l'intrusion du métal liquide dans le système d'aspiration et cela aurait endommagé le montage, risqué des blessures en plus de ne pas permettre de mesurer la fluidité. Les mesures furent prises pour une température du métal liquide de 750°C et les résultats sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Mesures de fluidité de l'aluminium commercialement pur, avec 1% Ti et 2% Ti à 750°C et un vide appliqué de 80 mm Hg

Essais	Mesures de fluidité (cm)		
	Al commercial	Al commercial + 1%Ti	Al commercial + 2%Ti
1	74,3	42,4	42,6
2	74,8	41,7	41,8
3	72,3	41,5	42,1
Moyenne	73,8	41,9	42,0
Écart-type	1,3	0,5	0,4

La fluidité moyenne obtenue pour l'aluminium commercialement pur est de 73,8 cm et d'environ 42 cm avec 1% ou 2% de titane. La présence du titane dans l'aluminium a eu pour effet de réduire considérablement la fluidité de l'aluminium. Cependant, le fait d'augmenter le pourcentage de titane de 1% à 2% n'a pas causé de diminution de fluidité supplémentaire. L'impact négatif du titane sur la fluidité de l'aluminium pur est un phénomène connu. La présence du titane dans l'aluminium pur résulte en un changement important du mode de solidification et cela cause une réduction significative de la fluidité³². Le mode de solidification plus ou moins planaire de l'aluminium commercialement pur change pour le mode de solidification associé aux alliages riches en éléments d'alliage. Le titane étant peu soluble dans l'aluminium, il forme des précipités Al_3Ti dans le liquide qui servent de sites de germination pour la solidification. Les particules solides présentes dans la tête de l'écoulement résultent en une friction importante, causant ultimement l'arrêt de l'écoulement (voir section 2.7). Avec 2% Ti, il y a plus de germes Al_3Ti dans le métal

liquide qu'avec 1%. Cependant, cela n'a pas eu d'influence sur la fluidité puisqu'elle est pratiquement la même pour les deux teneurs. Ainsi, l'augmentation du nombre de germes Al_3Ti entre 1 et 2 % Ti n'a pas eu un effet significatif sur la fluidité comparativement au changement de mode de solidification causé par l'ajout de 1% Ti dans l'aluminium commercialement pur. Cependant, il est raisonnable de croire qu'une addition importante de titane, par exemple 10%, aurait un effet négatif sur la fluidité, la quantité importante de phases Al_3Ti augmentant alors la friction dans l'écoulement.

Afin de pouvoir comparer la fluidité du composite par rapport à l'aluminium pur, il faut recalculer la fluidité pour un vide appliqué de 200 mm Hg afin d'obtenir un estimé de la fluidité de l'aluminium commercialement pur pour ce vide. Selon l'équation [1] développée par Flemings³⁰, le seul paramètre qui change en passant d'un vide de 80 mm Hg à 200 mm Hg, c'est la vitesse du bout de l'écoulement. Celle-ci est directement proportionnelle à la racine carrée du vide appliqué³¹ (voir Section 4.2.5.2, équation 20) et il est donc possible d'estimer la fluidité de l'aluminium pour un vide de 200 mm Hg avec l'équation [6]. Pour l'aluminium commercialement pur, la fluidité estimée pour un vide de 200 mm Hg est de 117 cm.

$$L_2 = \frac{L_1 \sqrt{P_2}}{\sqrt{P_1}} \quad [6]$$

Où:

L_x : Longueur de fluidité à P_x

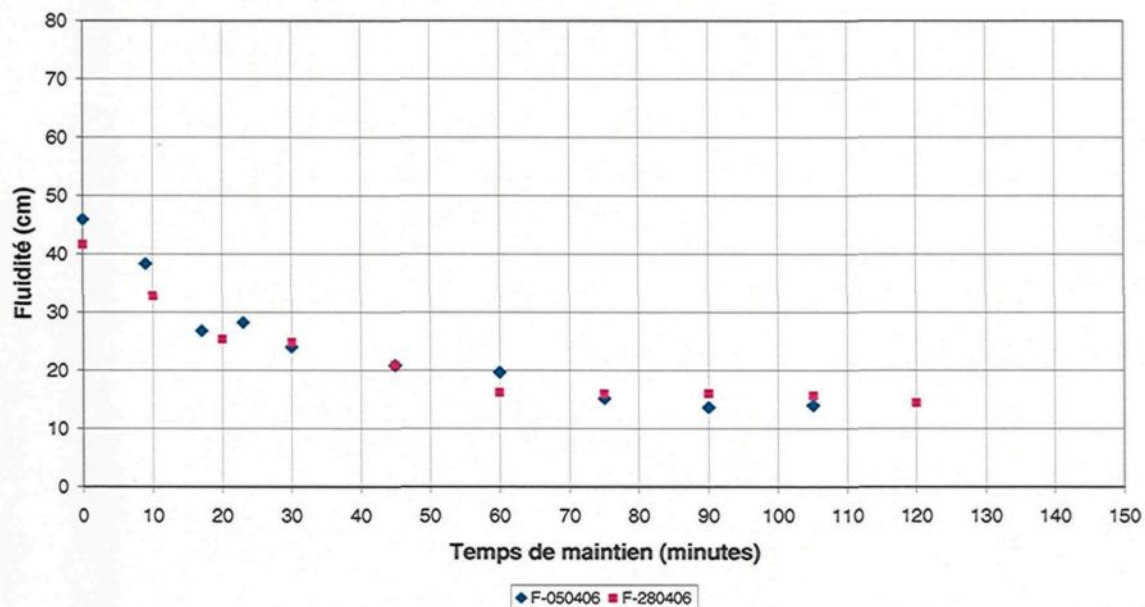
P_x : Pression appliquée (vide)

4.2.2 Influence de la teneur en titane sur la fluidité du composite Al-B₄C

Cette section présente les différentes courbes de fluidité obtenues pour le composite Al-12.4% vol. B₄C avec différentes teneurs en titane (0%, 0,5%, 1,0%, 2,0% et 3,0%). Les tests ont tous été effectués à 750°C et avec une agitation de 200 RPM. Aussi, chaque condition expérimentale a été expérimentée au moins deux fois. Les couleurs et formes diverses des points expérimentaux sur les graphiques de fluidité permettent de distinguer les expériences réalisées.

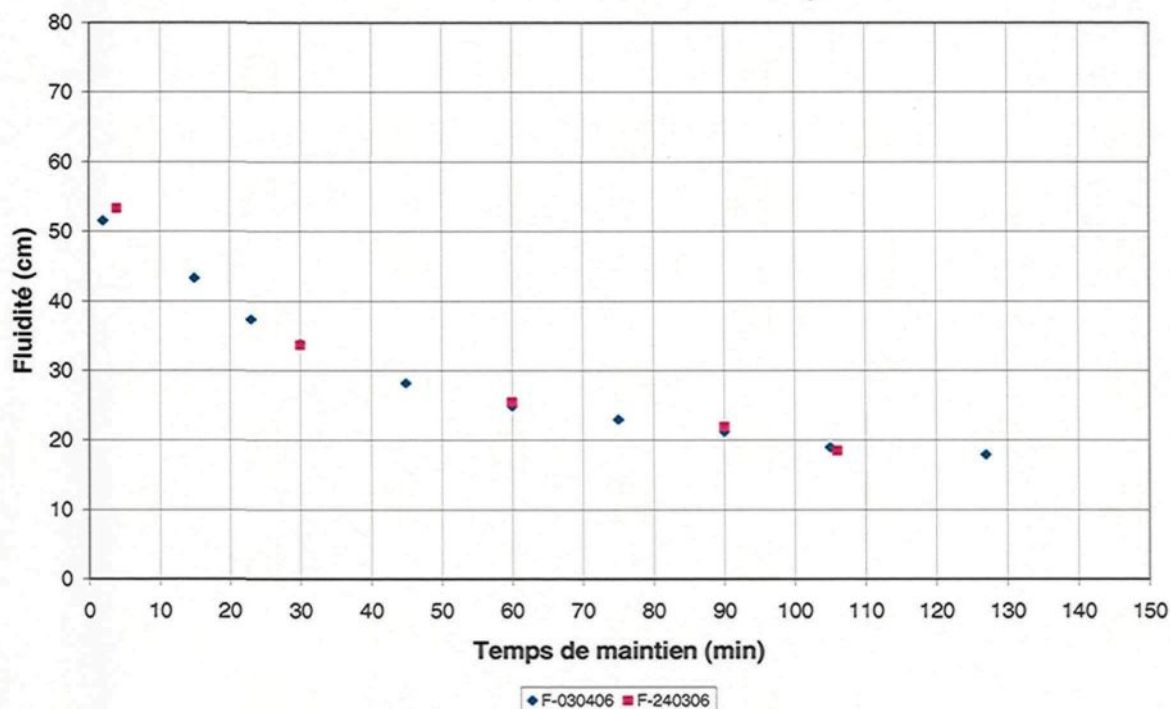
Le comportement en fluidité du composite Al-B₄C sans titane (Série B) est décrit sur la figure 47. Il est à noter que le temps zéro du temps de maintien (abscisse du graphique de fluidité) est le moment où la température a atteint la température cible après l'incorporation des morceaux de billettes dans le creuset contenant l'aluminium liquide et les éléments d'alliages. Il en est de même pour tous les autres graphiques.

Figure 47 : Mesures de fluidité du composite Al - 10%vol.B4C + 0%Ti à 750°C
Expériences F-050406 et F-280406, Billettes EB



La figure 47 montre que l'absence de titane conduit à une chute rapide de la fluidité, diminuant de moitié après 60 minutes de maintien. Elle continue à diminuer légèrement par la suite pour atteindre ce qui semble être un plateau après 90 minutes. Lorsque le composite contient 0,5% de titane, le comportement en fluidité demeure sensiblement le même que lorsqu'il n'y a pas de titane (voir figure 48). Dans les deux cas, la chute de fluidité est probablement liée à l'importante augmentation de viscosité du composite. En effet, pour les essais avec 0,5%Ti et sans titane, il fut remarqué lors de la vidange du creuset à la fin des essais que le composite liquide était devenu très épais, ayant une texture plus près d'une pâte molle que d'un liquide.

Figure 48 : Mesures de fluidité du composite Al – 12.4%vol.B4C + 0,5%Ti à 750°C
Expériences F-030406 et F-240306, Billettes AR +AS



En ajoutant une peu plus de titane, c'est-à-dire lorsque la concentration atteint 0,75%, l'évolution de la fluidité en fonction du temps de maintien prend une nouvelle allure. En effet, la figure 49 montre que la fluidité, en plus d'être supérieure, demeure constante sur une longue période de temps avant de diminuer légèrement vers la fin. C'est aussi ce type de comportement qui apparaît sur les courbes des figures 50, 51 et 52 pour des teneurs en titane respectives de 1,0% Ti, 1,5% Ti et 2,0% Ti. Lorsque la teneur en titane est de 3,0%, le comportement est différent des compositions précédentes. Les résultats présentés sur la figure 53 montrent une augmentation de la fluidité dans les 20 premières minutes, suivie d'une baisse de fluidité puis d'une certaine stabilisation par la suite.

Figure 49 : Mesures de fluidité du composite Al – 12.4%vol.B4C + 0,75%Ti à 750°C
Expériences F-010506 et F-040506, Billettes AR + AS

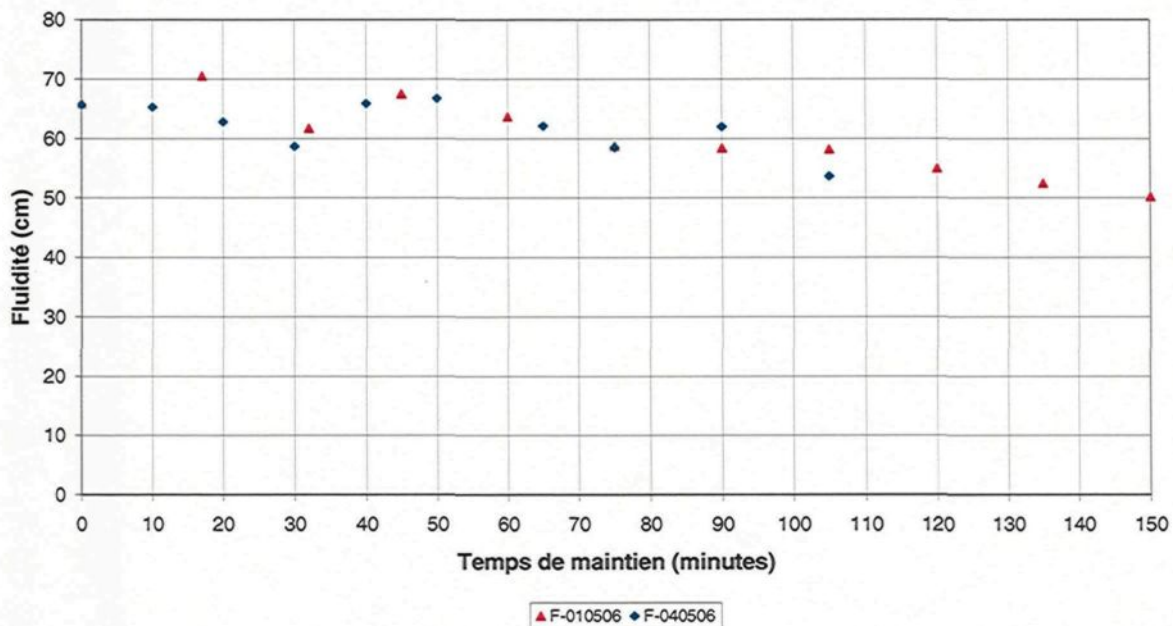


Figure 50 : Mesures de fluidité du composite Al – 12.4%vol.B4C + 1,0%Ti à 750°C
Expériences F-270306, F-020506 et F-300306, Billettes AR +AS

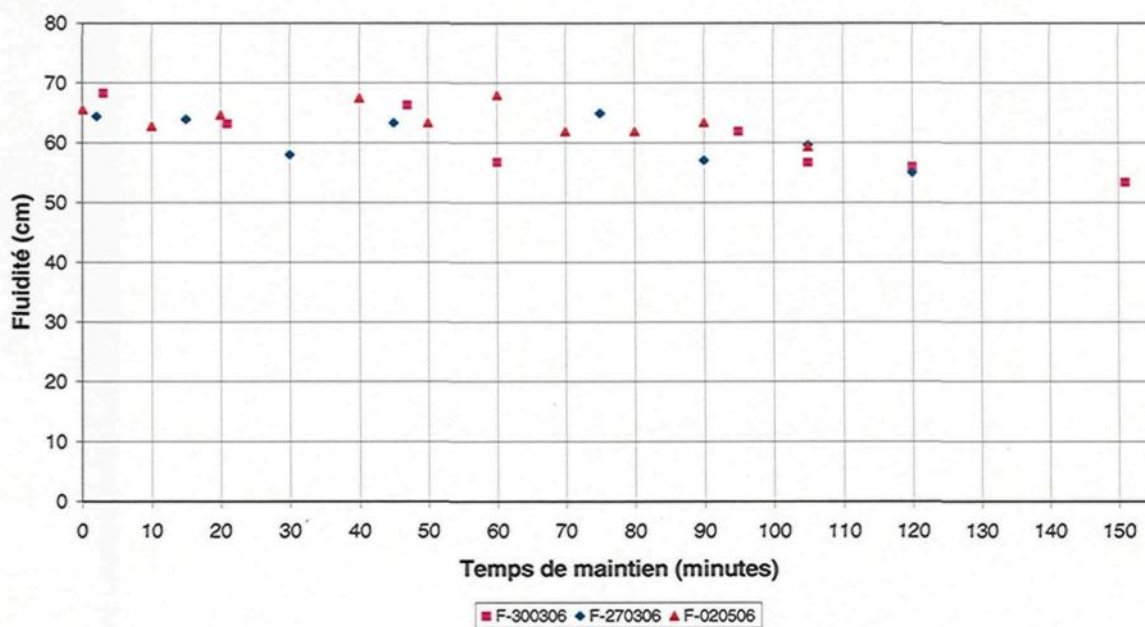


Figure 51 : Mesures de fluidité du composite Al – 12,4%vol.B4C + 1,5%Ti à 750°C
Expériences F-290306 et F-310306, Billettes AR +AS

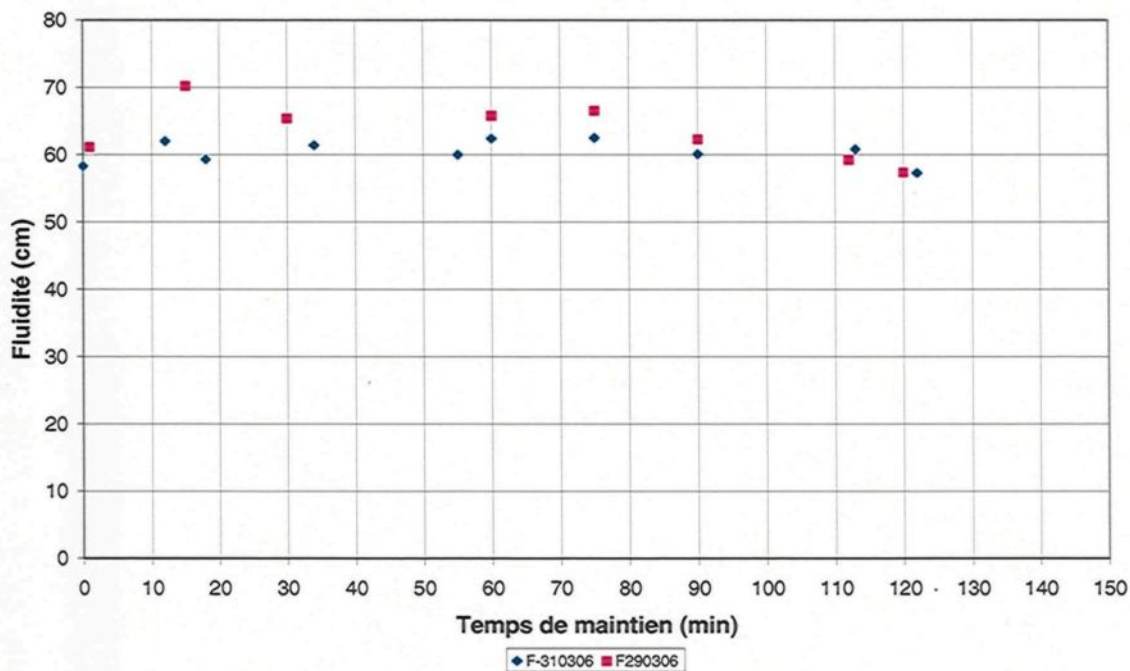


Figure 52 : Mesures de fluidité du composite Al – 12,4%vol.B4C + 2,0%Ti à 750°C
Expériences F-040406 et F-270406, Billettes AR +AS

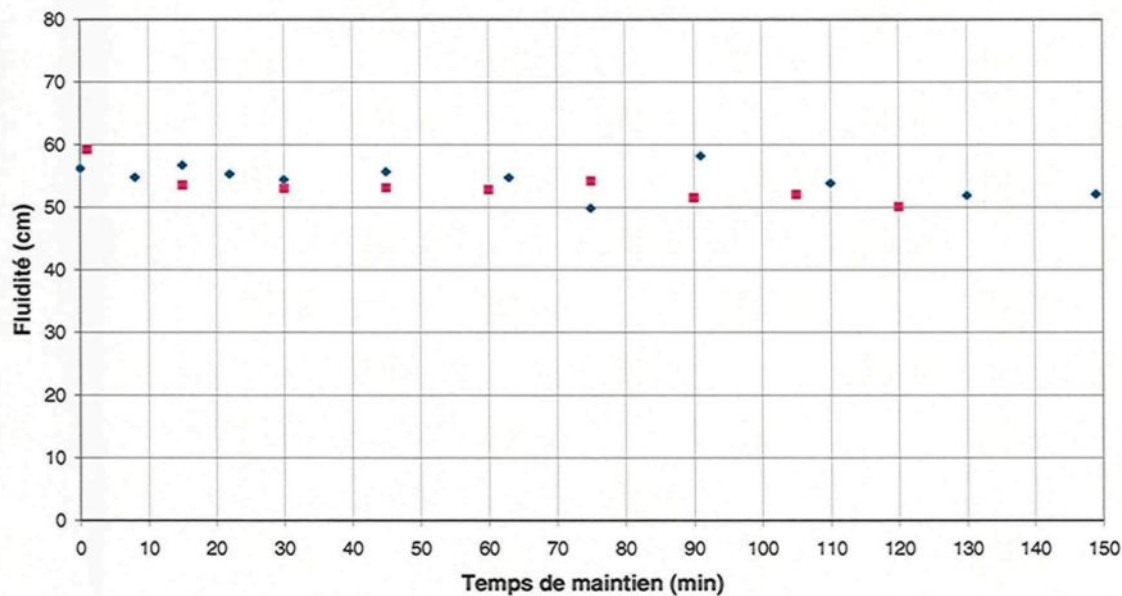
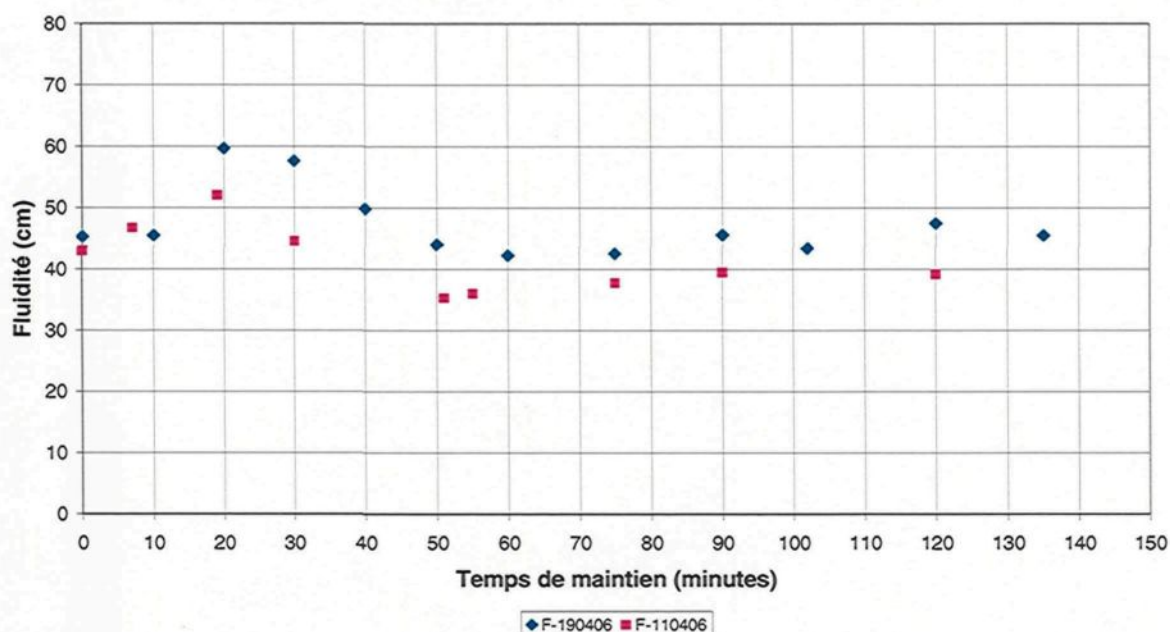


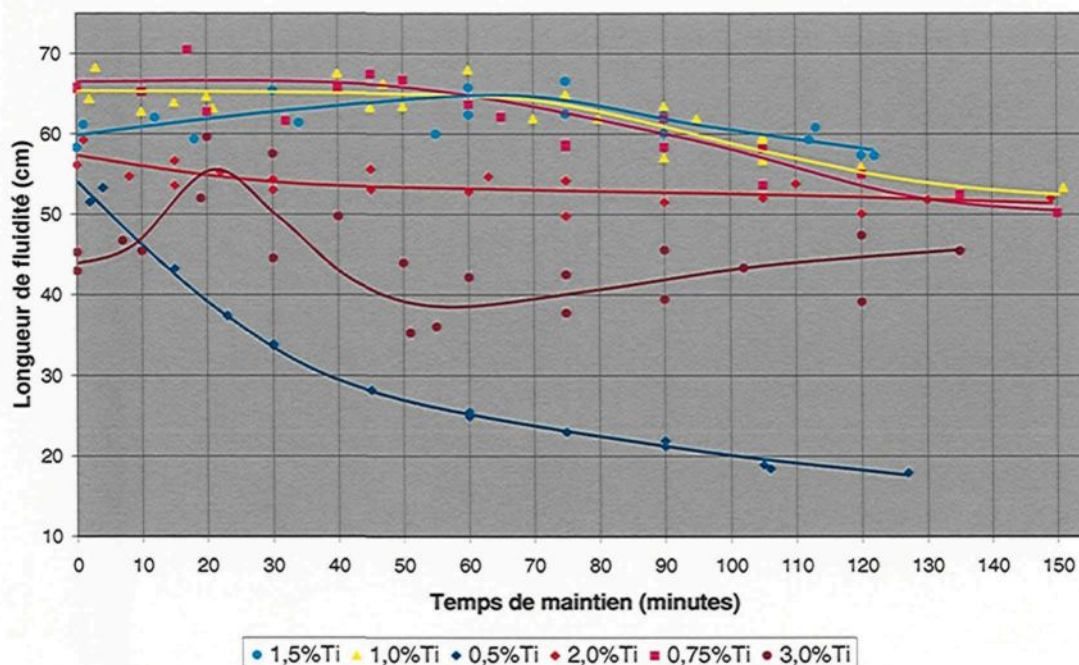
Figure 53 : Mesures de fluidité du composite Al – 12,4%vol.B4C + 3,0%Ti à 750°C
Expériences F-190406 et F-110406, Billettes AR + AS



En comparant les différentes courbes de fluidité sur un même graphique (figure 54), cela permet de mieux apprécier l'influence du titane sur la fluidité du composite. Les courbes tracées représentent les tendances approximatives associées aux mesures expérimentales. Les essais avec 0,5% Ti sont représentés en bleu foncé, ceux avec 0,75% Ti en rose, ceux avec 1,0% Ti en jaune, ceux avec 1,5% Ti en bleu pâle, ceux avec 2,0% Ti en rouge et finalement, ceux avec 3,0% Ti en marron. Comme l'objectif est d'obtenir les plus grandes fluidités possibles, un pourcentage de titane compris entre 0,75% et 1,5% est ce qui donne les meilleurs résultats, avec une fluidité variant entre 60 et 70 cm. Cependant, comparativement à l'aluminium commercialement pur avec une fluidité estimée à 117 cm, ces résultats sont plutôt modestes. Pour un temps de maintien inférieur à 60 minutes,

0,75% Ti donne la meilleure fluidité suivi de près par 1,0% Ti. Après 60 minutes, 1,5% Ti suivi de près par 1,0% Ti offrent les fluidités les plus élevées. À 0,5% Ti, la protection offerte par le titane n'est pas suffisante et la fluidité chute rapidement. À 2,0% Ti et 3,0% Ti, la plus grande quantité de titane nuit à une bonne fluidité du composite pour le temps de maintien étudié. En moyenne, pour une période de maintien de 2 heures à 750 °C, un pourcentage de titane de 1,0% donne la meilleure fluidité. L'analyse de la microstructure dans la prochaine section apportera les explications quant aux différentes courbes de fluidité obtenues.

Figure 54 : Influence du pourcentage de titane sur la fluidité composite Al – 12,4%vol.B4C à 750°C, Billettes AR +AS



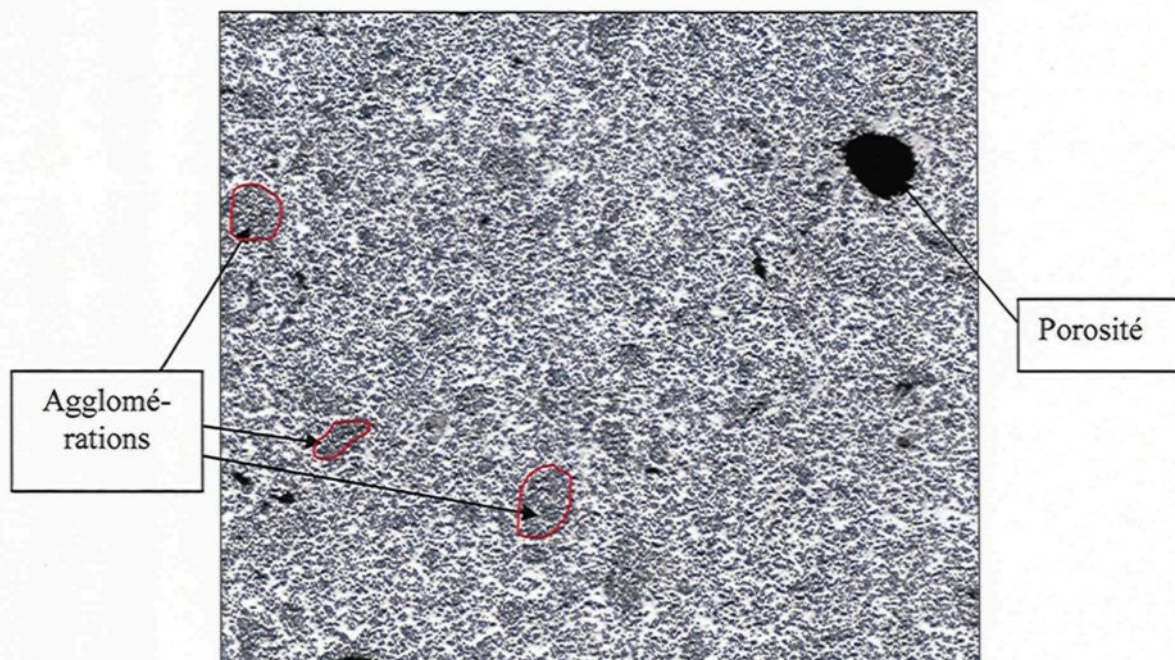
4.2.3 Influence de la teneur en titane sur la microstructure du composite Al-B₄C

Une des diverses étapes qui mènera à l'atteinte des objectifs du présent projet est la caractérisation de la microstructure. L'une des hypothèses quant à la réduction de fluidité du composite est que celle-ci est causée par l'augmentation de la viscosité et que cette augmentation de viscosité, observée lors de certaines expérimentations, est le résultat de la réaction interfaciale se produisant entre le B₄C et l'aluminium. L'évolution de la microstructure du composite en fonction du temps de maintien et de la teneur en titane est décrite dans la présente section. Il est à noter que tous ces essais furent réalisés à 750°C.

4.2.3.1 Microstructure des billettes EB

Les essais de la série B ne contenaient aucun titane. Les principaux produits de réaction anticipés, suite à la revue de la littérature, étaient les phases Al₃BC, AlB₂ et peut-être Al₄C₃. Un échantillon de billette EB observé à faible grossissement (50X) au microscope optique révèle une distribution des particules de B₄C non parfaitement homogène, certaines étant regroupées sous forme d'agglomérations et les autres (en grande majorité) étant distribuées aléatoirement dans la matrice d'aluminium. Des porosités sont aussi présentes, ce qui était appréhendé, les porosités étant normalement présentes dans les composites produits par un procédé de coulée. Les agglomérations apparaissent à faible grossissement comme des objets plus ou moins circulaires de couleur gris foncé. La figure 55 montre qu'ils sont assez nombreux, environ une trentaine sur cette seule image.

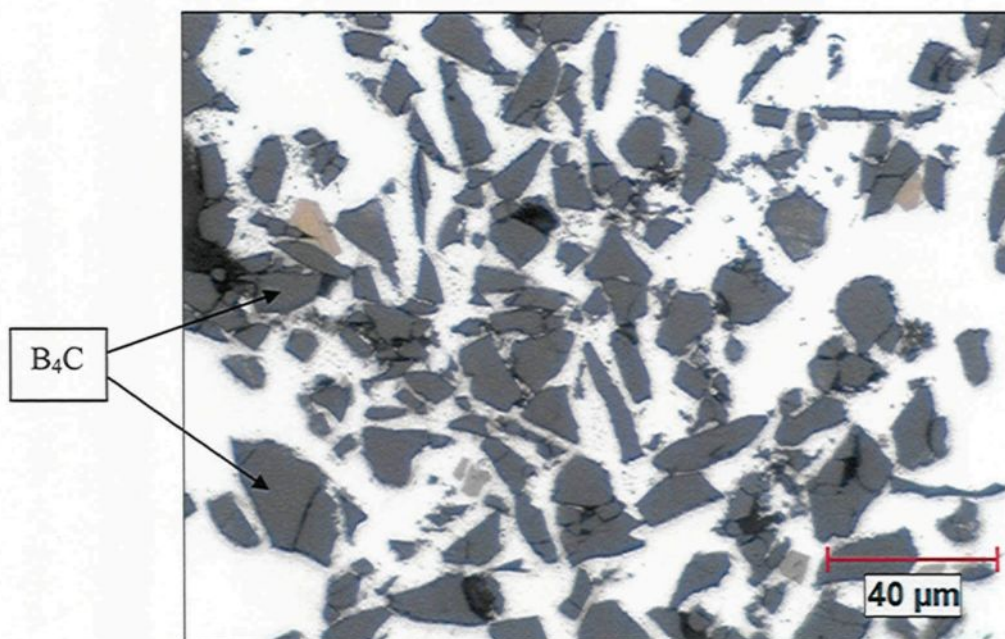
Figure 55 : Microstructure des billettes EB à faible grossissement (50X)



À plus fort grossissement (figure 56), l'agglomération apparaît comme une zone contenant une concentration plus importante de B_4C , sans frontière distincte avec la matrice. Une hypothèse plausible quant à la présence de ces agglomérations est que certaines particules de B_4C lorsque ajoutées au métal liquide formeraient des agglomérations sèches de particules, à cause de la faible mouillabilité du B_4C par l'aluminium, et que celles-ci demeureraient sous cette forme par la suite, malgré l'agitation. Cela pourrait expliquer le fait que dans certains cas, les agglomérations ont une porosité importante en leur cœur, comme le montre la figure 57. La porosité serait créée par le vide laissé par les particules de B_4C non mouillées par l'aluminium qui se détacheraient de l'échantillon lors de la découpe ou du polissage. Cela a d'ailleurs été observé lors de la découpe de certains morceaux de billettes, où il a été remarqué que de grosses

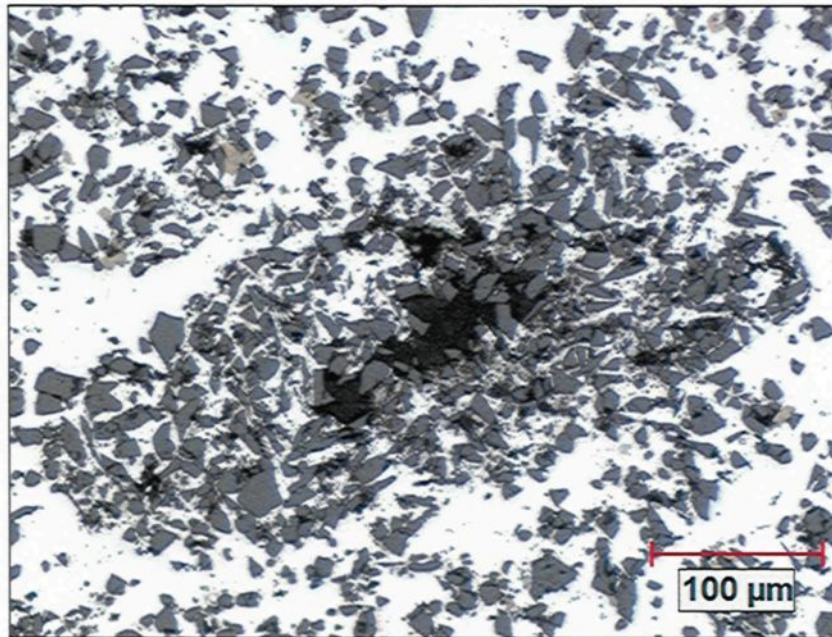
agglomérations de particules de l'ordre de 5-7 mm contenaient en leur centre de la poudre de B_4C qui n'était pas liée avec le métal du composite, ce qui signifie que la poudre n'avait donc pas été mouillée par l'aluminium liquide.

Figure 56 : Agglomération dans les billettes EB (500X)



Une autre hypothèse sur la formation de l'agglomération de la figure 57 est que celle-ci fut formée suite au rejet des particules de B_4C par la dendrite en croissance lors de la solidification et que le dernier métal à solidifier contenait alors ces particules de B_4C . Cela pourrait aussi expliquer la présence de la porosité au cœur de cette agglomération qui serait en fait le retrait de solidification. Il est à noter que des agglomérations ont été aperçues dans tous les échantillons analysés, peu importe les conditions expérimentales.

Figure 57 : Agglomération dans les billettes EC avec porosité au centre (200X)



La microstructure typique des billettes EB consiste en des particules de B_4C dans une matrice d'aluminium avec de petites phases grises autour des particules de B_4C ainsi que quelques phases jaunes, pouvant parfois être de taille aussi importante que celle des particules de B_4C (voir figures 58 et 59). La phase jaune a été identifiée comme étant AlB_2 et la phase grise comme étant Al_3BC (voir section 4.2.3.3).

Figure 58 : Microstructure des billettes EB (200X)

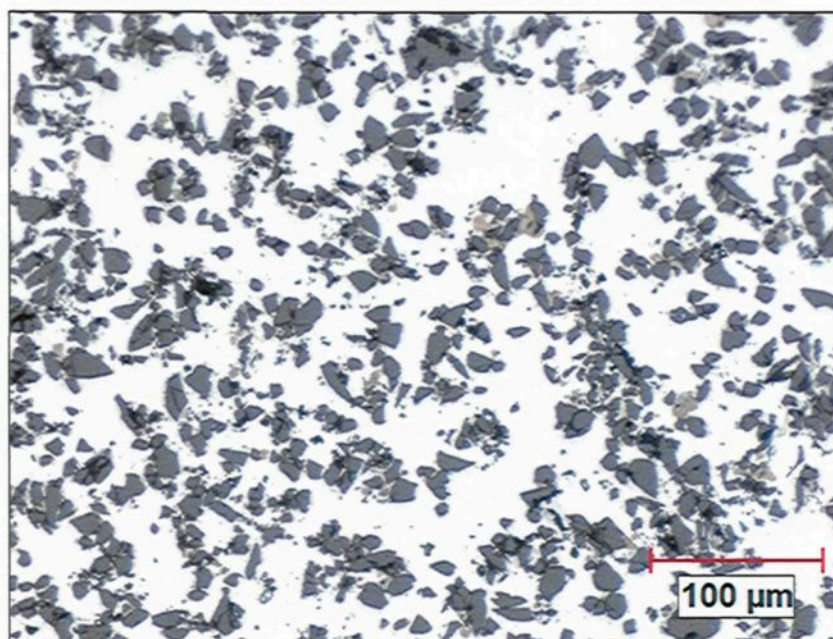
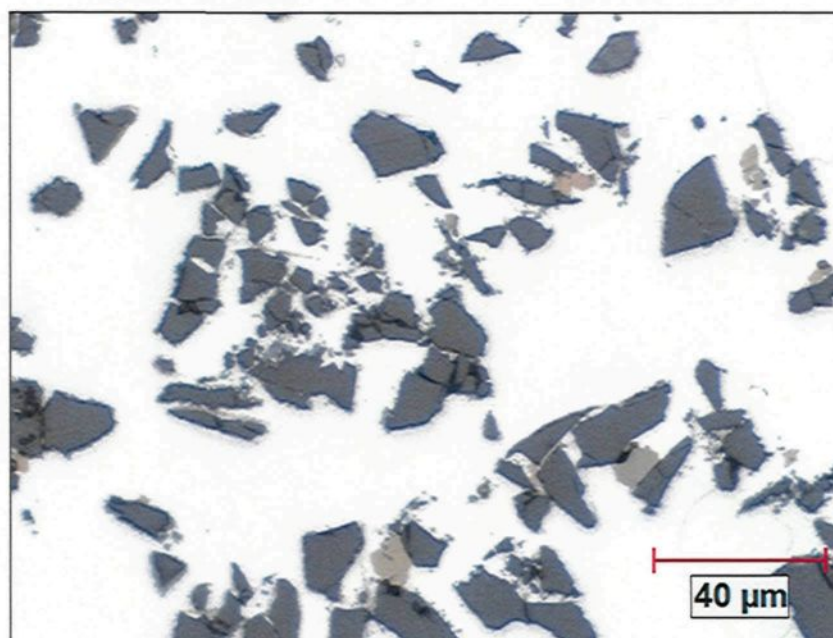


Figure 59 : Microstructure des billettes EB (500X)



4.2.3.2 Microstructure du composite des essais de fluidité sans titane

L'observation de la microstructure au microscope optique des échantillons recueillis lors des essais de fluidité sans titane montre une augmentation de la quantité de produits de réaction en fonction du temps de maintien. comme permettent de l'apprécier les figures 60 et 61 qui représentent la microstructure du composite après 45 minutes à 750°C (à ce moment, la fluidité a déjà chuté de 50%). Il y a moins de B_4C que dans les billettes EB, celles-ci en contenaient 16% volumique alors que le composite n'en contient que 10% vol. La figure 60 (200X) montre qu'il y a une quantité plus importante de la phase AlB_2 et que la taille de ces cristaux atteint souvent celle des particules de B_4C . À plus fort grossissement (figure 61), il est possible de voir qu'il y a aussi beaucoup plus de la phase Al_3BC autour du B_4C . Aussi, beaucoup de particules de B_4C sont soudées entre elles par les produits de réaction. La phase Al_3BC qui se retrouve majoritairement à la surface des particules de B_4C possède une forme d'apparence non structurée, la croissance de cette phase semblant se produire dans des directions aléatoires à partir de la surface de la particule de B_4C . Dans le cas d' AlB_2 , c'est le contraire. Cette phase qui pousse dans la matrice ainsi qu'à la surface d'autres particules a l'allure d'un cristal bien défini, s'affichant sous des formes prismatiques ressemblant à des hexagones ou des rectangles

Figure 60 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 45 minutes de temps de maintien à 750°C (200X)

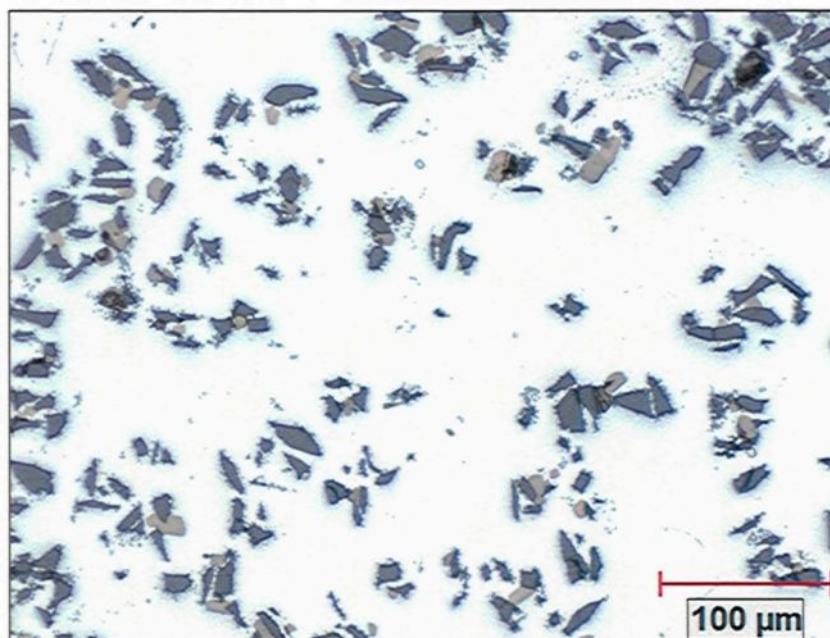
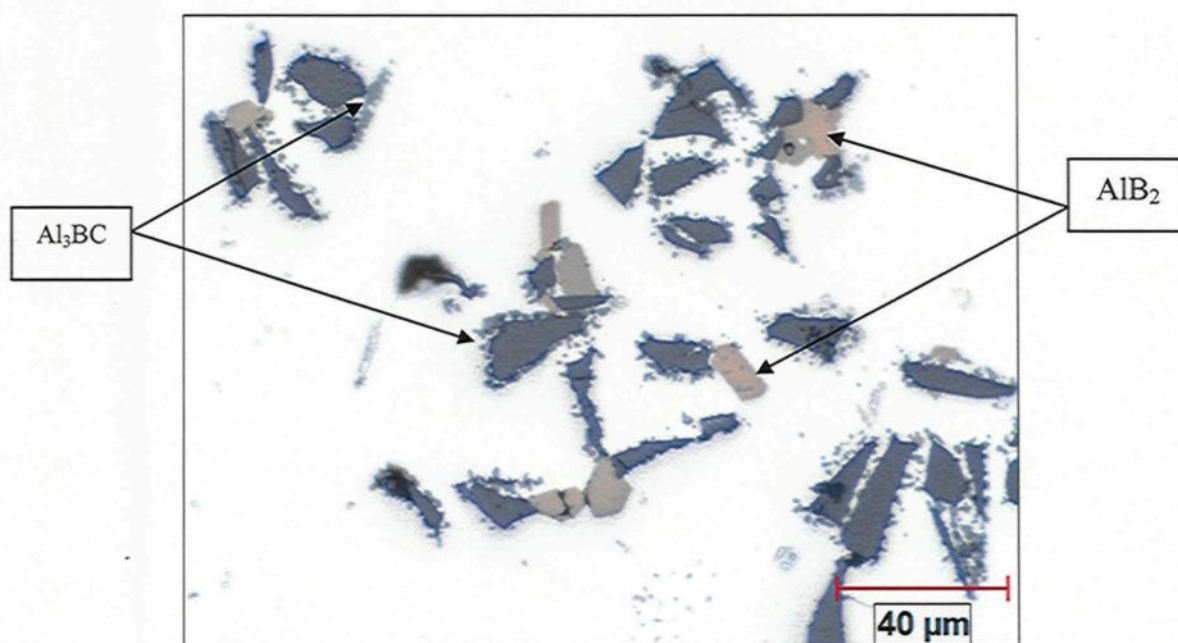
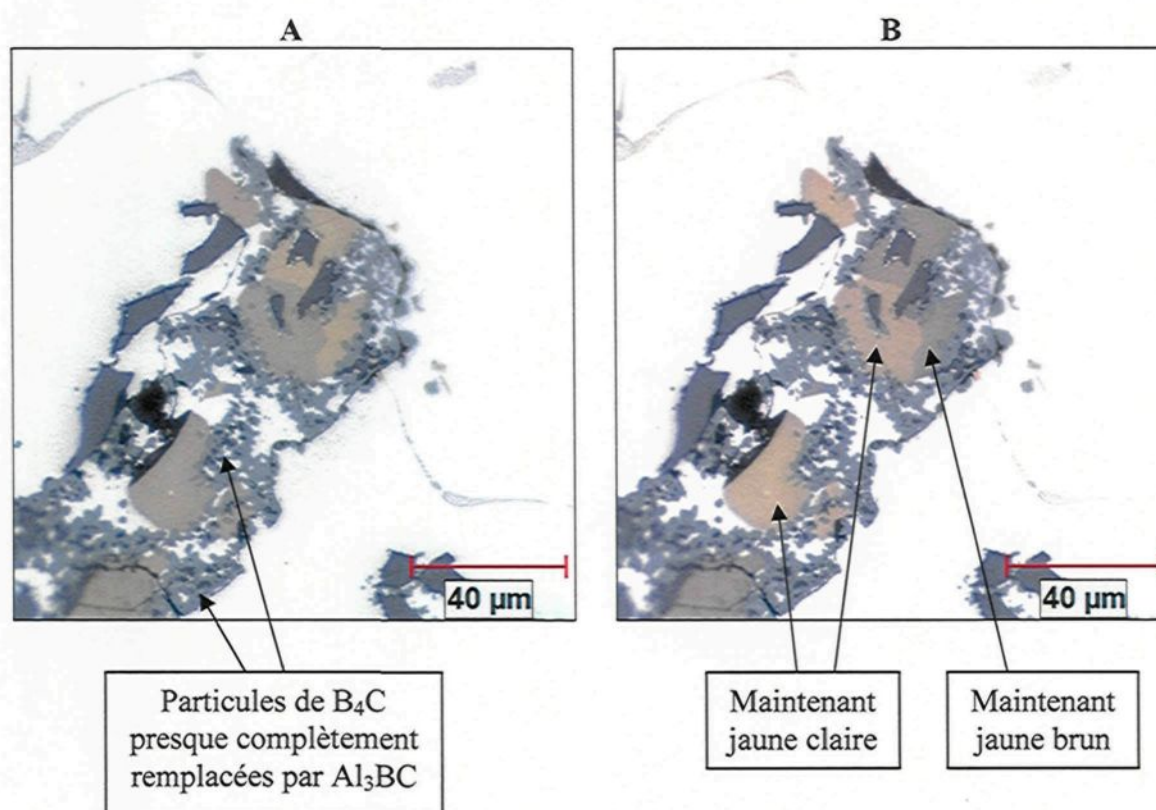


Figure 61 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 45 minutes de temps de maintien à 750°C (500X)



Même si les produits de réaction sont les mêmes partout, le niveau d'attaque sur les particules de B_4C n'est quant à lui pas le même pour toutes les particules. Il est en général sensiblement le même, mais à certains endroits, pour une raison inconnue, les particules de B_4C peuvent avoir réagi beaucoup plus que la moyenne. Par exemple la figure 62-A montre un niveau d'attaque très important de l'aluminium sur les particules de B_4C .

Figure 62 : Effet du filtre polarisant sur la phase AlB_2 , Série B, 750°C après 45 minutes de temps de maintien (500X) (Filtre polarisant orienté différemment sur la photo B)



De plus, il est aussi notable que les cristaux d' AlB_2 ne sont pas tous de la même couleur sur la figure 62-A. Certains sont jaune clair tandis que d'autres sont plutôt jaune brun. Une hypothèse pour expliquer la différence de couleur des cristaux de la phase AlB_2 est que la couleur apparente de cette phase soit fonction de l'orientation du plan cristallin observé. Ceci pourrait expliquer qu'en tournant de 90° approximativement un filtre polarisant installé sur le microscope, les cristaux qui apparaissaient auparavant jaune clair sont maintenant jaune brun et vice-versa pour ceux qui étaient auparavant jaune brun. C'est ce qui est montré sur les figures 62-A et 62-B. Il est à noter que seule la phase AlB_2 change de couleur en tournant le filtre polarisant.

Après 120 minutes de maintien à 750°C , le composite liquide est devenu passablement épais et un dépôt a commencé à se déposer sur les parois du creuset. Le dépôt, qui possède une texture épaisse et « sablonneuse », a été remarqué en vidangeant le creuset à la fin de l'expérience. Au toucher et à l'oeil, le dépôt semble posséder une concentration de solide passablement plus importante que le reste du liquide. Les figures 63 et 64 montrent la microstructure du composite après 120 minutes et permettent de voir qu'il y a encore plus de produits de réaction qu'après 45 minutes de maintien et que la taille des produits est aussi supérieure. Le phénomène de soudage des particules de B_4C par les produits de réaction est lui aussi plus important. Ce phénomène est particulièrement évident sur la figure 65, où les particules de B_4C sont regroupées sous forme de petites agglomérations sphériques.

Figure 63 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de temps de maintien à 750°C (200X)

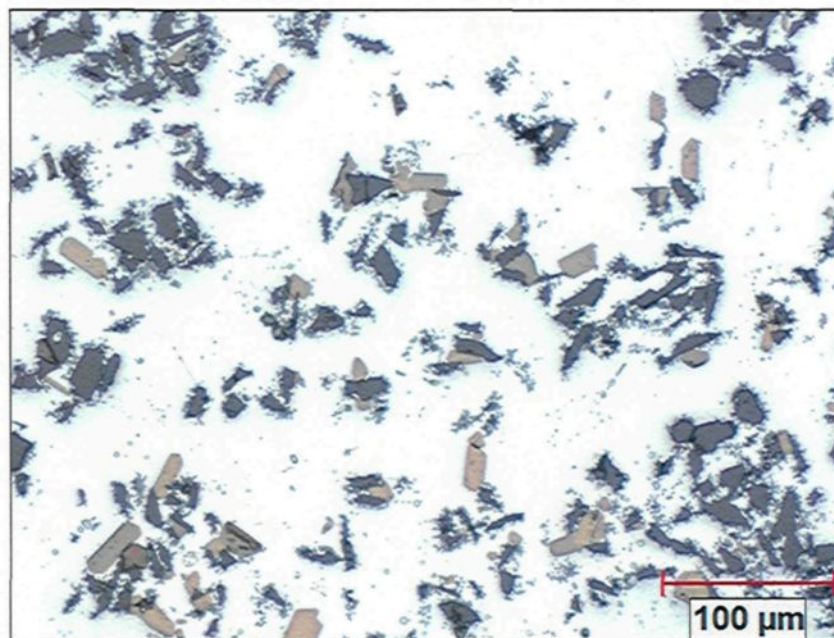


Figure 64 : Microstructure du composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)

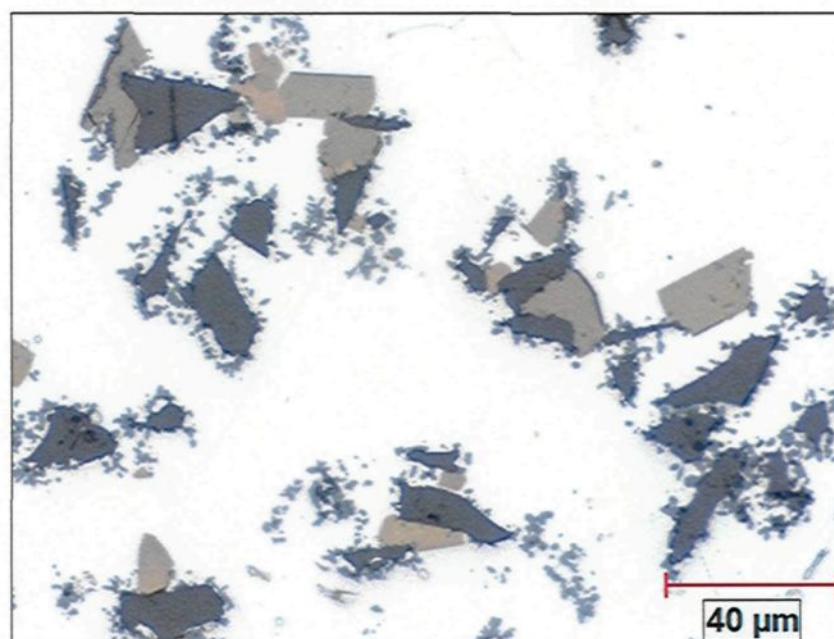
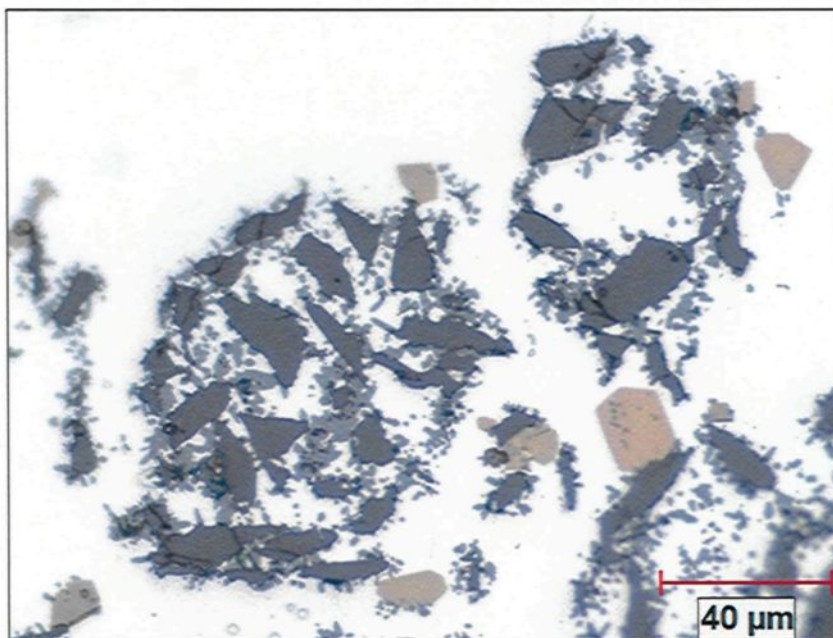
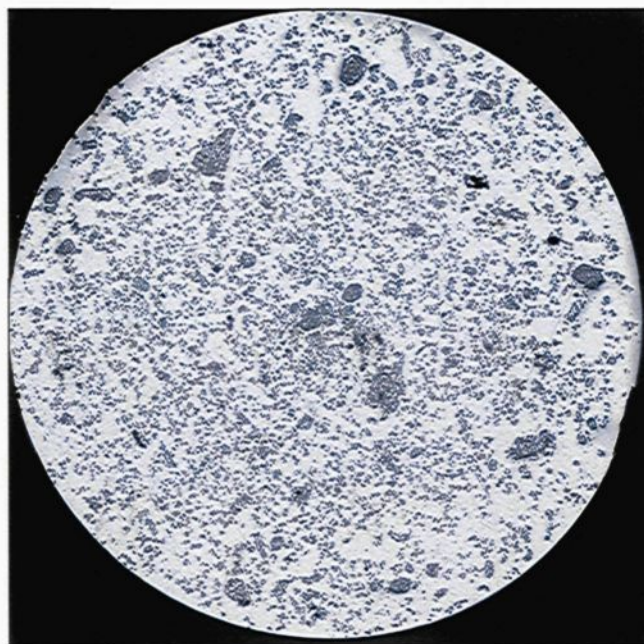


Figure 65 : Regroupements de particules de B_4C soudées ensemble dans le composite Al- B_4C , Série B, après 120 minutes de maintien à $750^\circ C$ (500X)



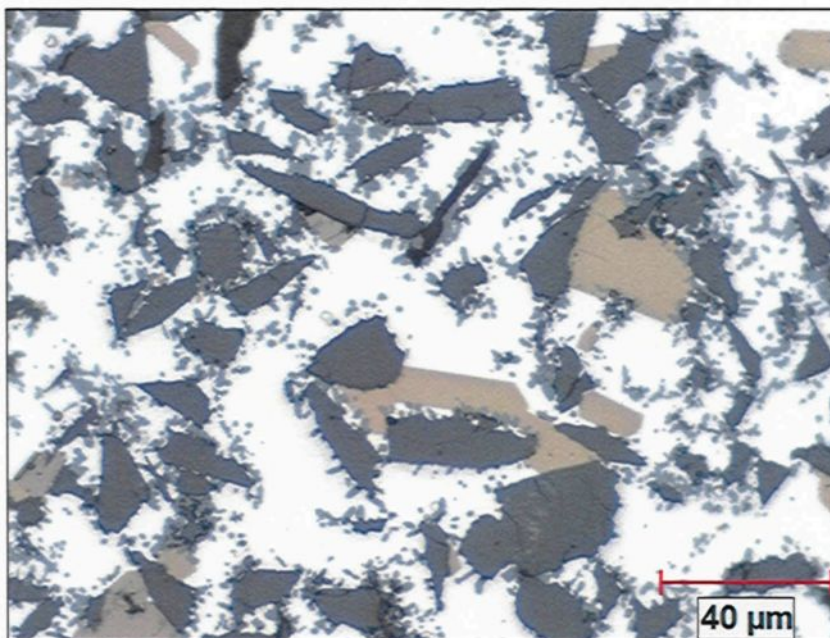
Quant aux grosses agglomérations de particules de B_4C , même s'il n'y a pas eu d'évaluation quantitative, il n'a pas été remarqué de changement significatif quant à leur nombre ou taille en fonction du temps de maintien. Il y a des agglomérations au début des essais de fluidité ainsi qu'après 120 minutes de maintien à $750^\circ C$ tout comme il y en avait dans les billettes. La figure 66 représente la section d'une tige de fluidité de 6 mm de diamètre recueillie après 120 minutes de maintien à $750^\circ C$. En plus des agglomérations, celle-ci montre que la distribution des particules de B_4C dans la tige de fluidité n'est pas homogène. Il y a en effet une concentration plus élevée au centre de la tige que près de sa surface.

Figure 66 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C, série B, après 120 minutes de maintien à 750°C



Le niveau de réaction observé dans les agglomérations pour le composite sans titane est sensiblement le même qu'ailleurs dans le composite tel que montré sur la figure 67. Cependant, comme la concentration de B₄C y est plus importante, la concentration en produits de réaction y est aussi plus importante. Tout comme pour les autres particules de B₄C ailleurs dans le composites, les particules de B₄C dans les agglomérations sont soudées entre elles par les produits de réaction.

Figure 67 : Microstructure dans une agglomérations du composite Al-B₄C, Série B, après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)



Plus tôt, deux hypothèses furent émises par rapport à la formation des agglomérations et celles-ci étaient que certaines agglomérations soient le résultat de regroupements de particules de B₄C mal incorporées par l'aluminium liquide à cause du manque de mouillabilité et que certaines agglomérations soient le résultat d'un rejet des particules de B₄C par le front de solidification. Le phénomène de soudage des particules de B₄C par les produits de réaction pourrait aider à consolider ces agglomérations et expliquer le fait que celles-ci soient toujours présentes dans le composite même après un long temps (120 minutes) de mélangeage à 200 RPM. Cependant, il est aussi possible que les agglomérations initialement présentes dans les billettes et possiblement formées par les mécanismes précédemment proposés aient disparu avec le temps et que de nouvelles agglomérations se

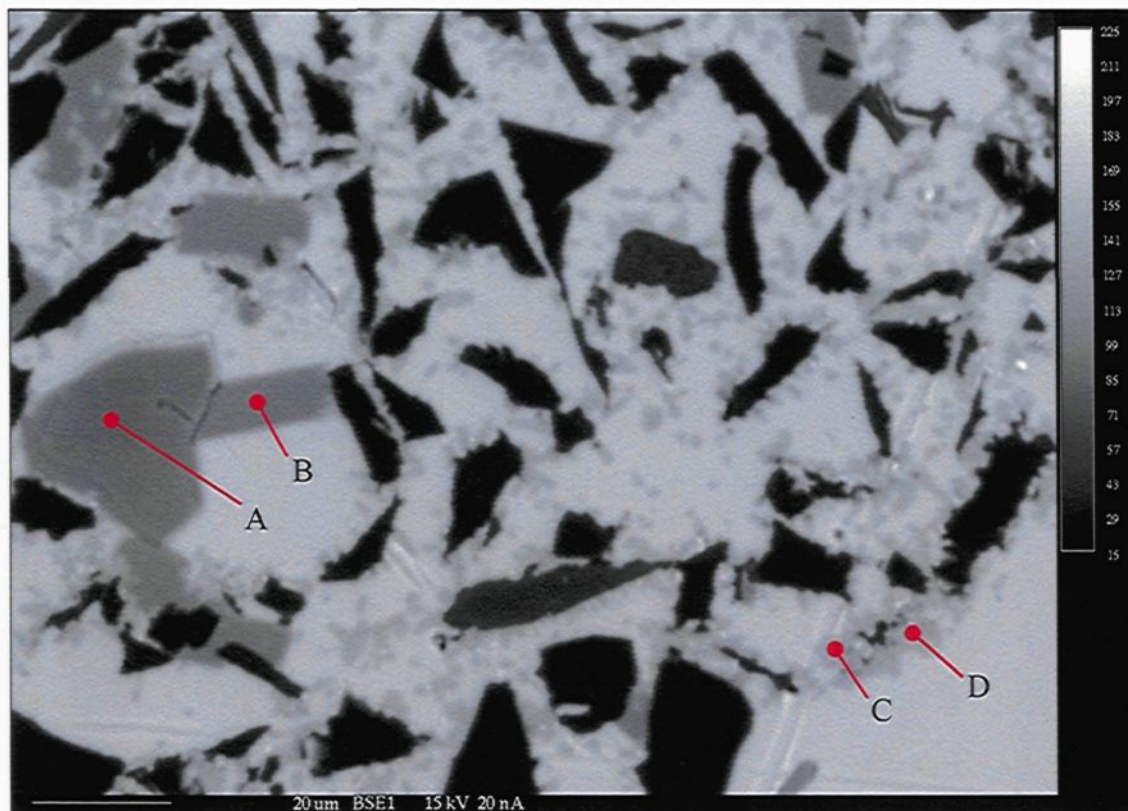
soient formées à la suite de la réaction interfaciale, par le phénomène de soudage des particules. Il y aurait donc une troisième hypothèse plausible quant à la formation des agglomérations mais le phénomène de soudage n'est certainement pas responsable des agglomérations présentes dans les billettes, puisque le niveau de réaction n'est pas très important à ce stade et que les agglomérations observé à ce moment ne sont pas soudées par les produits de réaction (voir figure 56).

4.2.3.3 Analyse du composite Al-B₄C sans titane à la microsonde

Des analyses chimiques à la microsonde ont été effectuées afin d'avoir une certaine indication quant à la nature des produits de réactions. La microsonde n'est pas le meilleur outil pour identifier clairement la nature d'une phase, mais elle permet cependant de connaître les atomes présents dans celle-ci ainsi que le pourcentage de chaque élément. Les analyses ont été faites afin d'identifier les phases jaunes ainsi que les phases grises. Suite à la revue de la littérature, il est possible de prédire que la phase jaune est probablement AlB₂ et la phase grise Al₃BC. En effet, Viala et al¹, lors d'une étude exhaustive sur les composite Al-B₄C, avaient identifié ces produits comme les produits de réaction entre Al et B₄C pour des températures comprises entre 660 et 868°C. AlB₂ étant une phase jaune et Al₃BC une phase grise se situant principalement à la surface des particules de B₄C. L'échantillon utilisé pour l'analyse a été recueilli à la fin des essais de fluidité, donc après un peu plus de 120 minutes de maintien, afin d'avoir les plus gros produits de réaction possible. Il est important que la taille des produits de réaction soit assez importante, car si le rayon

d'interaction de la sonde est plus grand que le produit de réaction, le résultat de l'analyse s'en retrouve faussé. Deux analyses ont été faites sur la phase jaunes (points A et B) et deux sur la phase grise (points C et D) tel que montré sur la figure 68, photo prise en électrons rétrodiffusés avec la microsonde. Sur la figure 68, les particules de B_4C apparaissent en noir, la phase jaune en gris foncé, la phase grise en gris et la matrice d'aluminium en gris pâle.

Figure 68 : Analyse à la microsonde du composite Al-B₄C, après 120 minutes de temps de maintien à 750°C



A : Analyse chimique de la phase jaune

B : Analyse chimique de la phase jaune

C : Analyse chimique de la phase grise

D : Analyse chimique de la phase grise

Tableau 12 : Analyse de la phase jaune et de la phase grise à la microsonde

Phase	Analyse	Carbone (% atomique)	Bore (% atomique)	Aluminium (% atomique)
Jaune	A	4,736	63,936	31,327
Jaune	B	4,946	67,48	27,574
Grise	C	22,265	34,748	42,987
Grise	D	22,785	29,926	47,284

Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 12. Selon ces résultats, la phase jaune contiendrait du bore, de l'aluminium et aussi un peu de carbone. Cela est surprenant puisque la phase jaune devrait plutôt être AlB_2 et par conséquent ne contenir aucun carbone. La présence de carbone dans l'analyse peut cependant être remise en question. En effet, plusieurs analyses de la matrice d'aluminium dans d'autres échantillons révélaient aussi la présence du carbone, et cela jusqu'à des teneurs de 10% atomique. Il est impossible que l'aluminium contienne autant de carbone en solution puisque de la solubilité du carbone à 750°C est de l'ordre du dixième de ppm. Il y a donc une surestimation importante sur la mesure de carbone. En négligeant le contenu en carbone de la phase jaune, et en comparant le ratio des pourcentages atomiques de bore et d'aluminium, le résultat est près de deux fois plus de bore que d'aluminium, ce qui correspond bien avec la phase AlB_2 .

Pour la phase grise, les trois éléments sont aussi présents dans les résultats d'analyses. Cependant, la valeur réelle du carbone est possiblement différente de ce qui est dans le tableau 12 pour la même raison que le cas précédent. Mais, avec 22 % C, il est raisonnable de croire qu'il y a certainement un peu de carbone dans la phase grise. La comparaison des pourcentages atomiques donne une formule chimique de la phase grise de $Al_{1,6}BC_{0,8}$. Ceci ne correspond pas exactement à Al_3BC mais il est possible que la sonde ait interagi avec le B_4C ainsi qu'avec la matrice, car la phase grise n'est pas très volumineuse et le rayon d'interaction de la sonde a pu sortir de celle-ci. Comme le pourcentage de bore est assez élevé, il est aussi raisonnable de croire que la phase grise en contient, même s'il y a pu avoir interaction avec le B_4C . Le fait de contenir du bore implique donc que la phase grise

n'est assurément pas Al_4C_3 , comme certains autres auteurs [9, 10] l'avaient observé. Les travaux de Zhang et al⁵⁷, menés parallèlement au présent projet sur le même composite ont permis d'identifier la phase Al_3BC (par le patron de diffraction des électrons avec un microscope électronique à transmission) qui se trouvait à la surface des particules de B_4C . Il est ainsi possible d'affirmer que les produits de réaction observés au microscope optique, soit la phase grise et la phase jaune, sont respectivement Al_3BC et AlB_2 . Dans le présent cas, l'équation associée à la réaction chimique entre l'aluminium et le carbure de bore est donc la suivante (équation 7) :



4.2.3.4 Analyse quantitative des microstructures des essais de fluidité sans titane

Il n'y a pas eu d'analyse quantitative par analyse d'image de faite sur les échantillons recueillis lors des expériences sans titane (série B) car le lot de billettes utilisé pour cette série est différent de l'autre lot utilisé pour les autres expériences. La poudre de B_4C utilisée dans la série B n'est pas exactement la même que celle de l'autre lot et cela pourrait affecter la comparaison des analyses quantitative. Les essais sans titane avaient pour objectifs d'avoir une idée du comportement en fluidité sans titane, d'identifier les produits de réaction et de voir l'évolution de la microstructure pour pouvoir comparer qualitativement avec les autres expériences qui contiendront tous du titane et dans certains cas aussi du magnésium.

4.2.3.5 Microstructure des billettes AR et AS

Les billettes AR et AS, utilisées pour les autres séries d'expériences (A, C et E), contiennent en moyenne 18,6% vol. B_4C , 8,3% vol. Al_3BC , 1,0% vol. AlB_2 et 0,75% massique de titane (voir tableau 9). Pour parvenir à bien incorporer la poudre de B_4C à l'aluminium liquide, le composite liquide fut agité pendant 20 minutes à 720°C dans les installations d'*Alcan*, avant de couler les billettes. C'est pourquoi celles-ci contiennent déjà une certaine quantité de produits de réaction.

Tout comme pour les billettes EB, les billettes AR et AS contiennent aussi des agglomérations (Figure 69). La figure 70 montre une de ces agglomérations à plus fort grossissement. Plusieurs porosités sont présentes dans l'agglomération et les particules de B_4C sont en général non soudées ensemble par les produits de réactions. Ceci est aussi observable sur la figure 74 qui montre la microstructure dans une agglomération à un grossissement de 500X.

Les figures 71 et 72 représentent la microstructure typique des billettes AR à des grossissements de 200X et 500X respectivement. La distribution des particules de B_4C y est aléatoire et les principaux produits de réactions observables par microscopie optique sont les phases AlB_2 et Al_3BC . La microstructure des billettes AS est semblable à celles des billettes AR comme permet de le constater la figure 73. Les billettes AR et AS ont une microstructure semblable à celle des billettes EB qui ne contenaient pas de titane. La seule différence remarquée est qu'à certains endroits, il est possible de trouver des petites phases

gris pâle, plus pâles que la phase grise Al_3BC . Ces phases sont pointées par les flèches rouges de la figure 75. Certaines de ses phases gris pâle se retrouvent à la surface des particules de B_4C , tandis que d'autres se situent dans la matrice d'aluminium. Cette phase a été identifiée comme TiB_2 par les travaux de Zhang et al⁵⁷ qui ont identifié cette phase comme produit de réaction entre le titane en solution dans le composite et la particule de B_4C .

Figure 69 : Microstructure d'une billette AS à faible grossissement (50X)

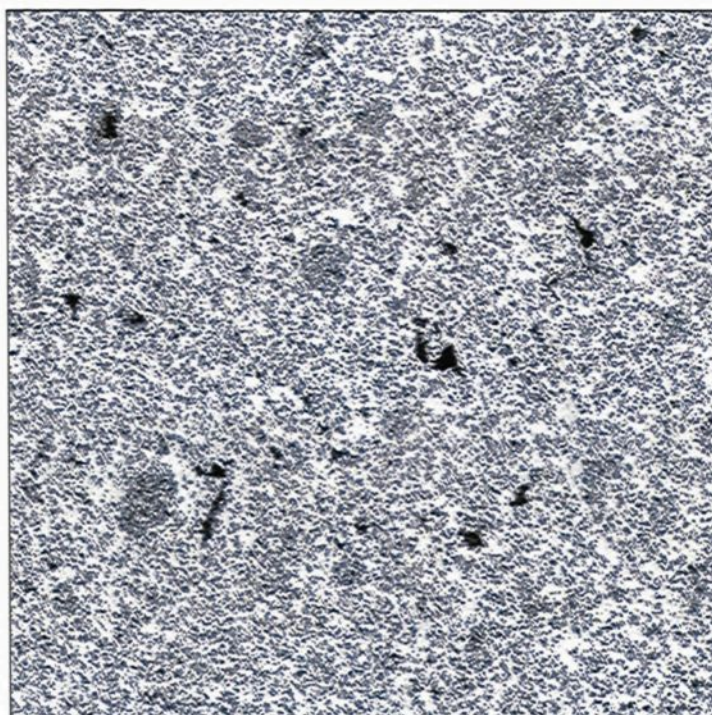


Figure 70 : Agglomération dans une billette AR (200X)

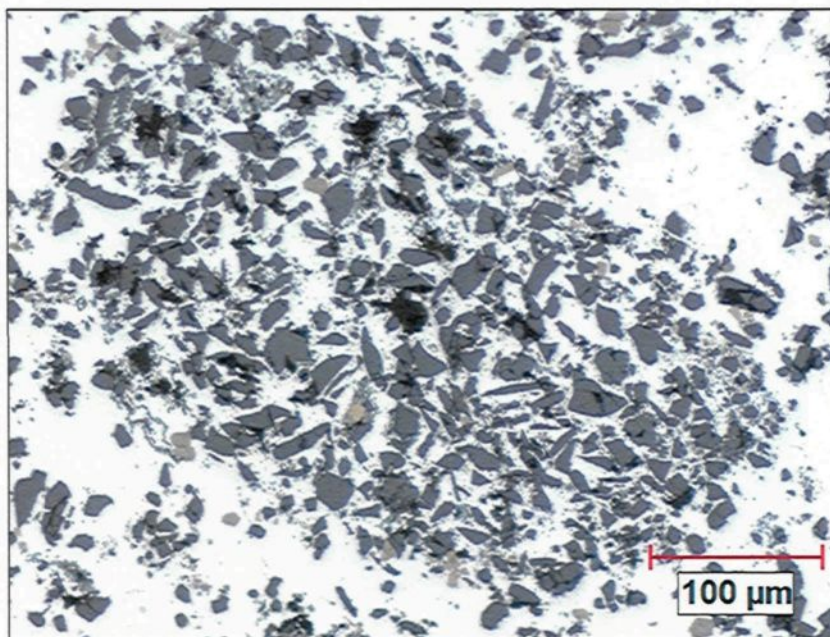


Figure 71 : Microstructure typique billette AR (200X)

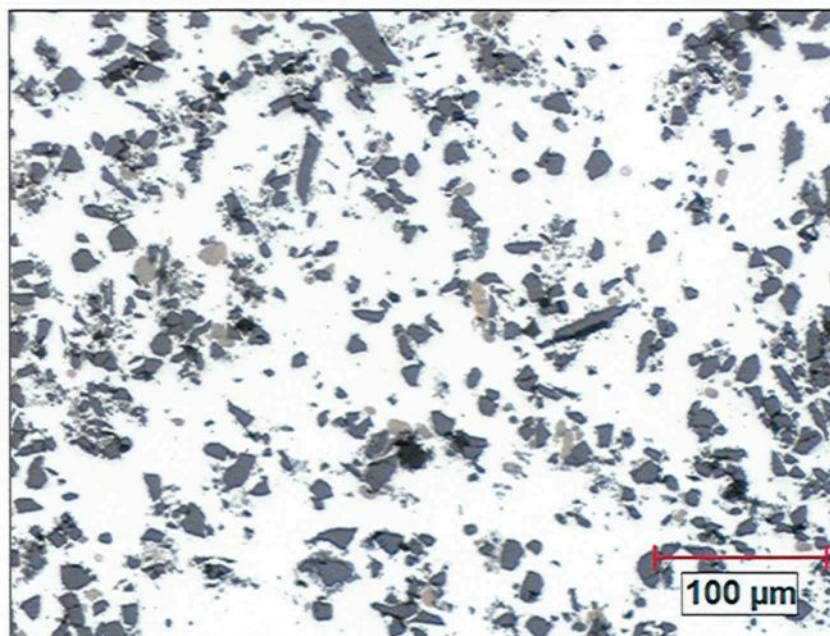


Figure 72 : Microstructure type billette AR (500X)

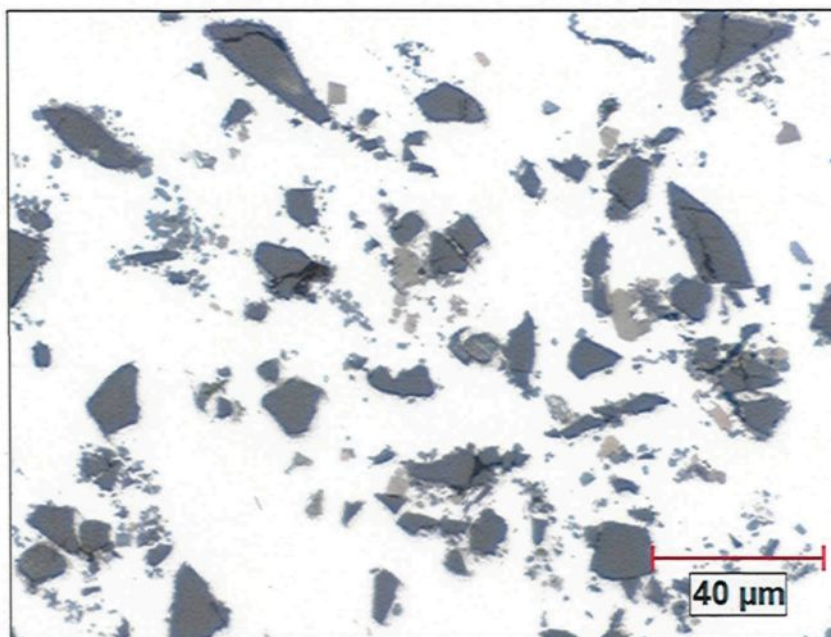


Figure 73 : Microstructure typique billettes AS (500X)

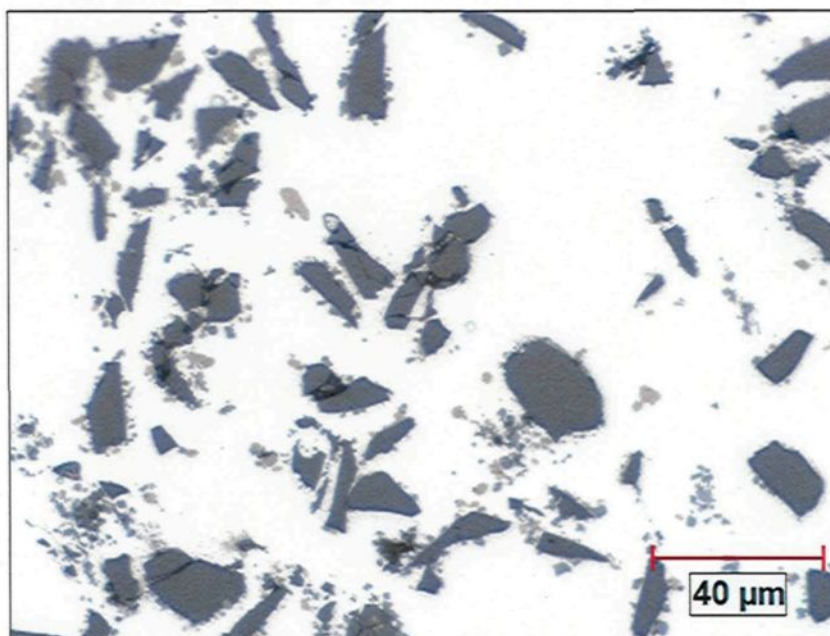


Figure 74 : Microstructure dans une agglomération billette AS (500X)

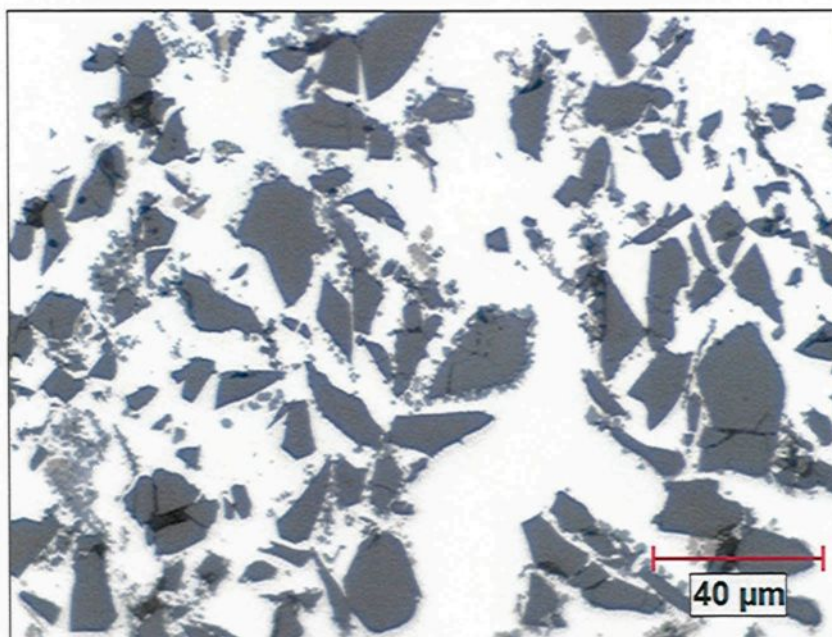
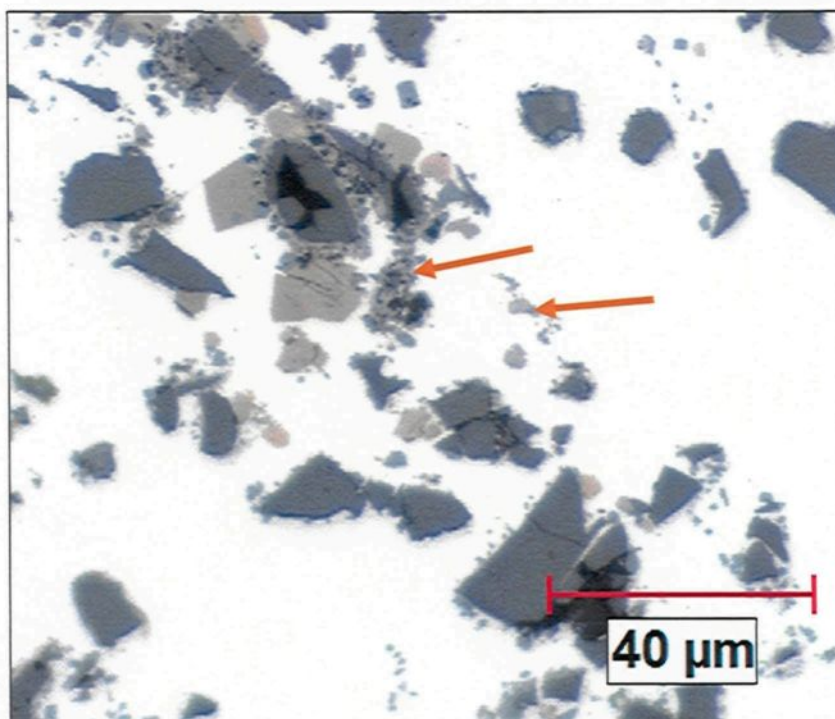


Figure 75 : Produit de réaction associé au titane dans les billettes AR et AS (500X)



4.2.3.6 Microstructure des essais de fluidité avec 0,5% Titane

La courbe de fluidité pour les essais avec 0,5% Ti est semblable à celle des essais sans titane. Dans les deux cas, il y a une rapide chute de la fluidité en fonction du temps de maintien. Avec 0,5% Ti, la fluidité est passée d'environ 54 cm au temps zéro à 28 cm après 45 minutes et a ensuite continué à diminuer lentement pour une fluidité de 19 cm après 120 minutes de maintien à 750°C.

L'observation des sections des tiges de fluidité à faible grossissement permet de voir, tout comme pour les essais sans titane, qu'il y a une plus forte concentration de particules de B_4C au centre des tiges et que des agglomérations sont aussi présentes. Pour ce cas-ci cependant, il semble y avoir une augmentation du nombre d'agglomérations en fonction du temps de maintien. En observant les sections des tiges de fluidité pour des temps de maintien respectifs de 2 et 127 minutes sur les figures 76 et 77, il est clair qu'il y a plus d'agglomérations après 127 minutes. Il n'y a pas eu une étude approfondie sur l'évolution du nombre d'agglomérations en fonction du temps de maintien, mais il est raisonnable de croire que si des agglomérations sont formées suite aux réactions chimiques dans le composite, que leur nombre augmente en fonction du temps.

Figure 76 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 0,5%Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C

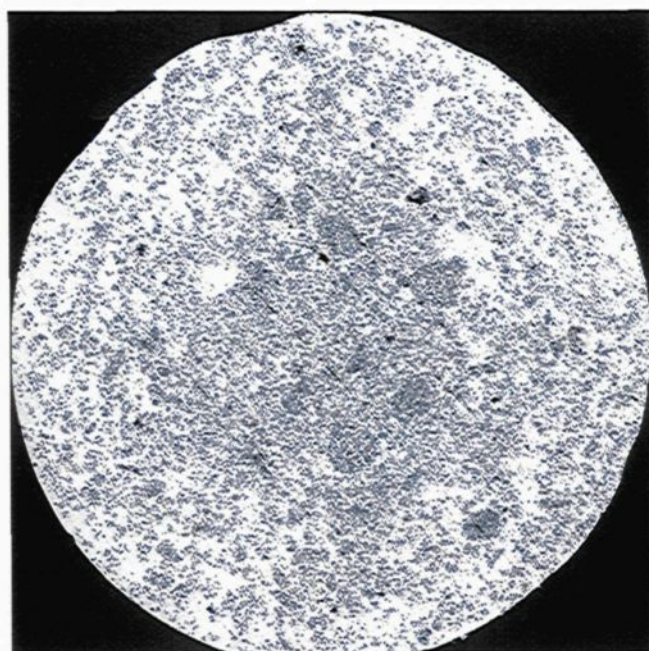
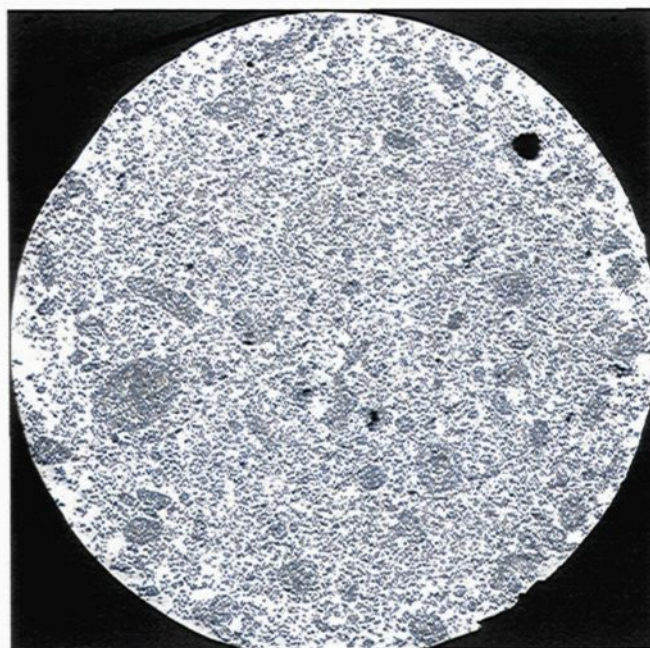


Figure 77 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C



La microstructure du composite avec 0,5% Ti après 2 minutes de maintien est montrée sur la figure 78. Les particules de B_4C y sont distribuées aléatoirement et quelques phases jaunes y sont observables. La figure 79 montre une agglomération où le niveau de réaction est plus important, mais dont les particules de B_4C ne sont pas soudées entre elles par les produits de réaction. À plus fort grossissement (figure 80), la microstructure du composite montre des phases jaunes, en général de taille inférieure à celle des particules de B_4C , située dans la matrice ou en contact avec les particules de B_4C . La phase grise (Al_3BC) se retrouve majoritairement à la surface des particules de B_4C , mais parfois aussi dans la matrice. Ceci avait aussi été observé pour les essais sans titane et il semble bien que la phase Al_3BC se forme préférentiellement à la surface des particules de B_4C , tandis que la phase AlB_2 semble se former autant dans la matrice qu'à la surface d'autres particules. Viala et al¹ avaient aussi observé que la phase Al_3BC poussait à la surface du B_4C et que la phase AlB_2 germait souvent à partir de petites impuretés dans la matrice.

Figure 78 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C (200X)

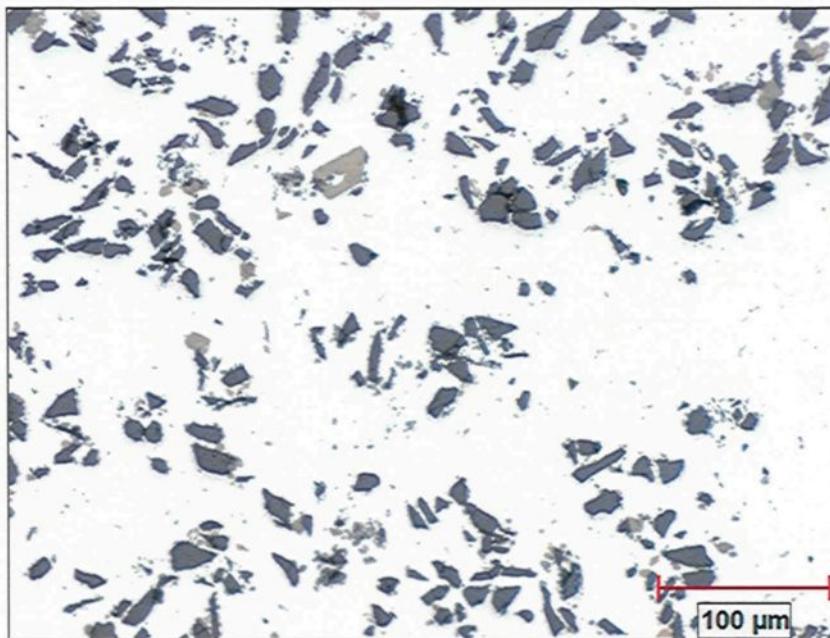


Figure 79 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 0,5% Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C (200X)

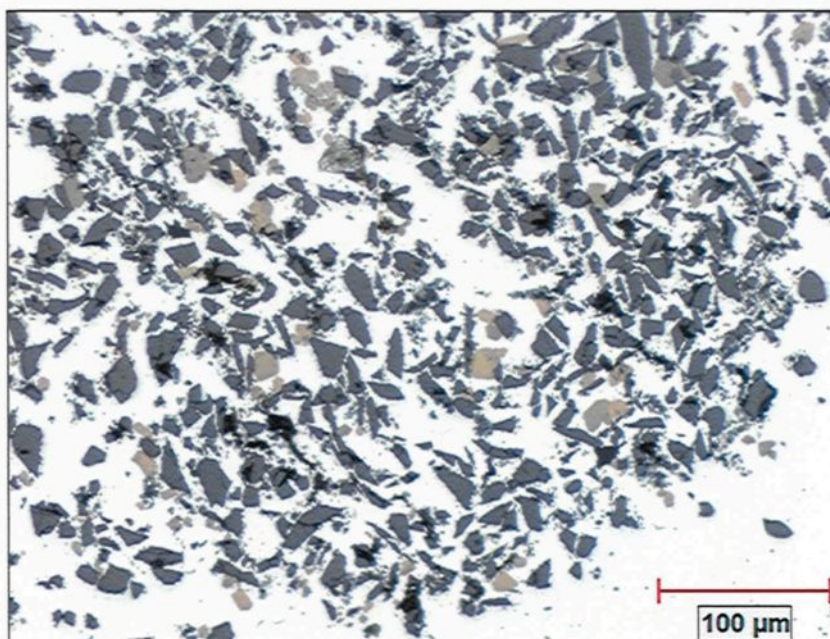
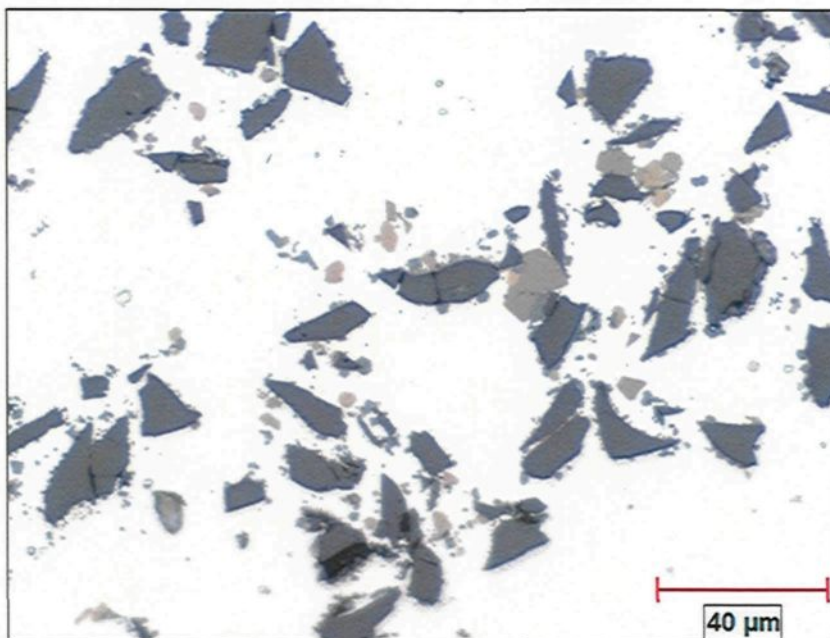


Figure 80 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti, après 2 minutes de maintien à 750°C (500X)



Tout comme pour les essais sans titane, plus le temps passe et plus la quantité de produits de réaction devient importante. Après seulement 30 minutes de maintien, la fluidité a chuté de 35%. Le composite contient alors plus de produit de réaction comme il est possible de le voir sur la figure 81. À certains endroits, le niveau de réaction est très prononcé, comme montré sur la figure 82, où certaines particules de B₄C ont presque complètement été dissoutes et remplacées par Al₃BC. Cette figure permet aussi d'observer la phase gris pâle (TiB₂). La phase TiB₂ est généralement peu présente dans le composite avec 0,5% Ti, mais à cet endroit, pour une raison inconnue, elle s'y retrouve en forte concentration.

Figure 81 : Microstructure du composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ avec 0,5%Ti, après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)

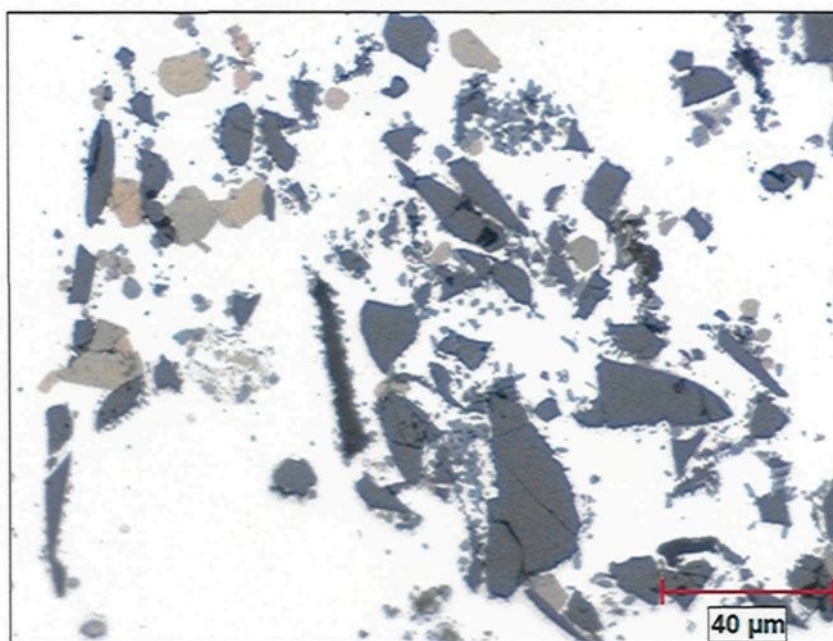
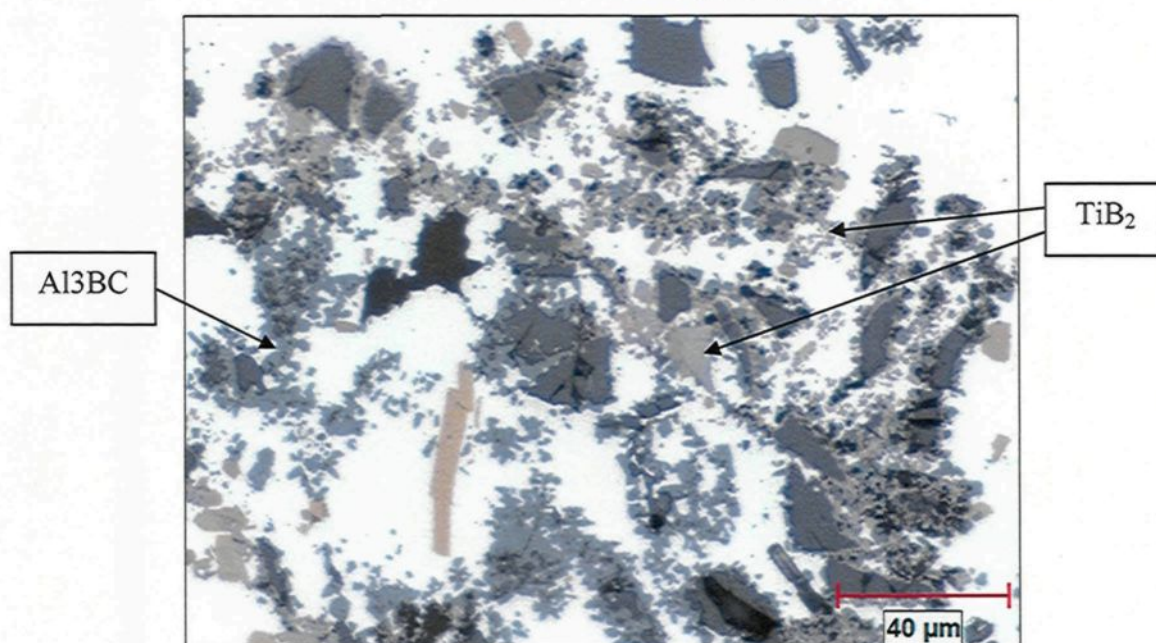


Figure 82 : Zone de forte réaction dans le composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ 0,5%Ti, après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)



À la fin de l'expérience, alors que le composite liquide était devenu très épais (au touché), la quantité de produits de réaction semble avoir rejoint celle des particules de B_4C comme le montrent les figures 83 et 84. Les cristaux AlB_2 atteignent souvent une taille supérieure à celle des particules de B_4C et une importante couche d' Al_3BC se retrouve à la surface de ces dernières. Des agglomérations de taille très importante sont aussi présentes, celle de la figure 85 n'entre d'ailleurs pas le cadre de la photo et sa longueur maximale mesurée est de près de 0,75 mm. Le niveau de réaction dans les agglomérations est généralement très élevé, plus qu'en dehors de celles-ci. Aussi, les particules de B_4C s'y retrouvent soudées entre elles par les produits de réaction (figure 86).

Figure 83 : Microstructure du composite Al- B_4C 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (200X)

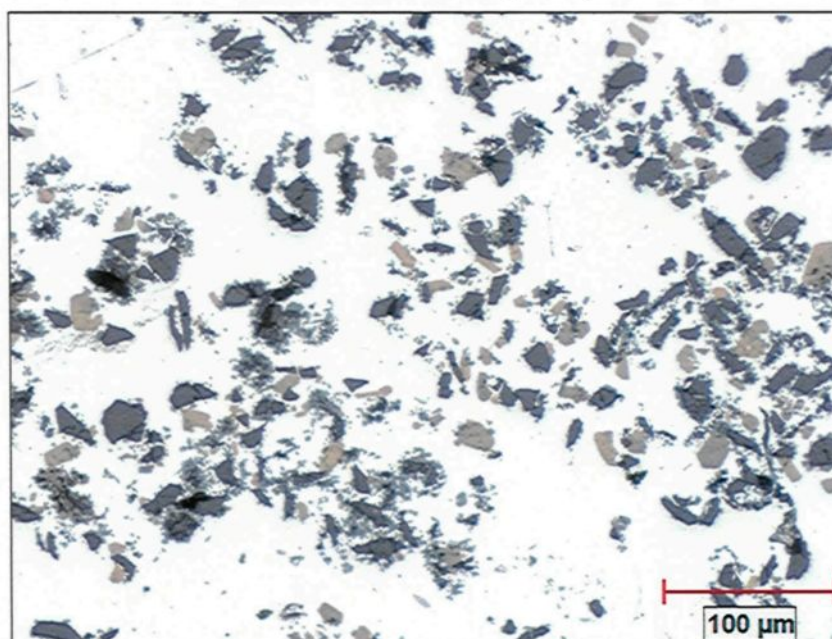


Figure 84 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (500X)

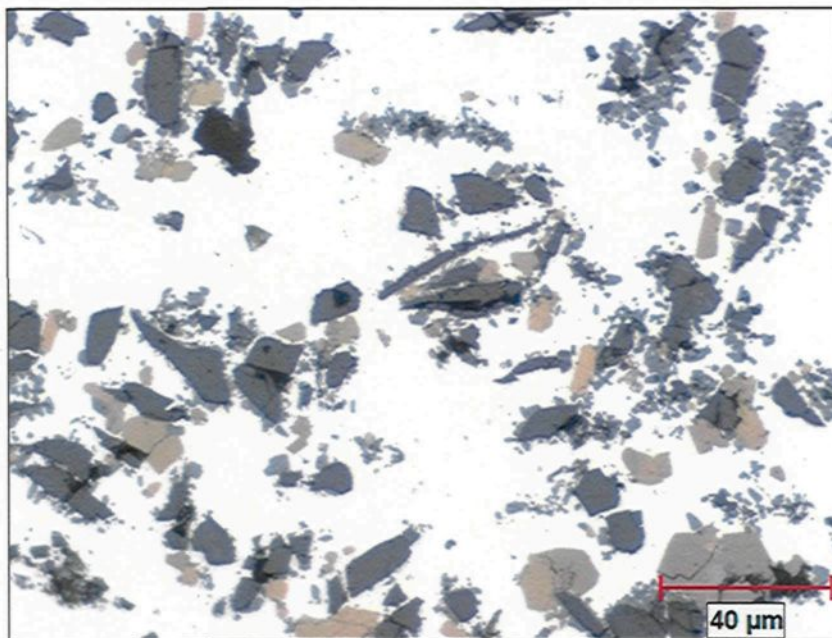


Figure 85 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (200X)

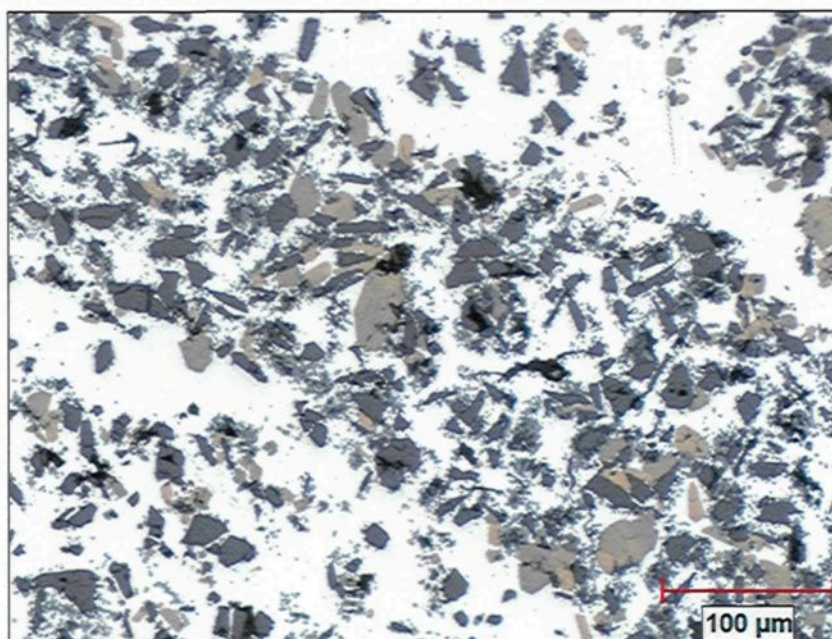
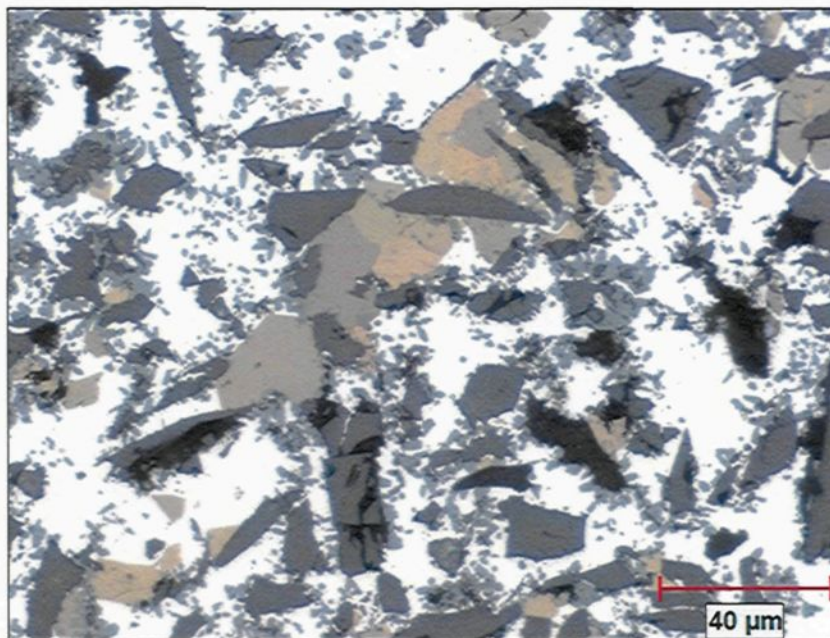


Figure 86 : Microstructure dans une agglomération dans le composite Al-B₄C avec 0,5%Ti, après 127 minutes de maintien à 750°C (500X)



Les courbes de fluidité des essais sans titane et avec 0,5% de titane sont assez semblables et les observations qualitatives au microscope montrent que c'est aussi le cas au niveau de la microstructure. La différence est qu'avec 0,5% Ti, une nouvelle phase est présente : TiB₂. Cependant, celle-ci se retrouve en quantité minime par rapport aux produits de réaction principaux : AlB₂ et Al₃BC. Selon les observations qualitatives, le fait d'avoir ajouté 0,5% de titane n'a pas permis de ralentir la cinétique de réaction et cela expliquerait pourquoi les courbes de fluidités avec 0,5% Ti et sans titane sont similaires. Dans les deux cas, le principal changement au niveau de la microstructure en fonction du temps de maintien est que la quantité de produits de réaction devient de plus en plus importante et que la taille de ceux-ci, particulièrement AlB₂ peut même surpasser celle des particules de

B₄C. Aussi, avec les produits de réaction qui prolifèrent, apparaît le phénomène de soudage des particules de B₄C par les produits. Ce phénomène est particulièrement important dans les agglomérations. D'ailleurs, la quantité de produit de réaction dans les agglomérations évolue à un rythme plus important qu'en dehors de celles-ci. Les expériences réalisées avec 0,5% titane ont aussi montré une augmentation du nombre et de la taille des agglomérations en fonction du temps de maintien.

4.2.3.7 Microstructure des essais de fluidité avec 0,75% Titane

Comme le montre la figure 54, le fait d'être passé de 0,5% Ti à 0,75% Ti massique a eu un impact majeur sur la fluidité du composite. En effet, la fluidité s'est passablement améliorée, passant d'environ 55 cm à environ 77 cm au début de l'expérience. Aussi, la perte de fluidité avec le temps a été beaucoup moindre, la fluidité étant de 55 cm après 120 minutes avec 0,75% Ti comparativement à 19 cm avec 0,5% Ti pour le même temps.

L'observation des sections des tiges de fluidité de contenant 0,75% Ti n'indique pas de changement important par rapport aux sections des tiges de fluidités avec 0,5% Ti. Il y a encore des agglomérations présentes ainsi qu'une concentration plus élevée de particules au centre des tiges de fluidité comme permettent de le voir les figures 87 et 88. Il est aussi notable qu'il semble y avoir plus d'agglomérations avec un temps de maintien plus long et que la taille de ces agglomérations devient plus importante tout comme c'était le cas avec 0,5% Ti.

Figure 87 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti, après 0 minutes de maintien à 750°C

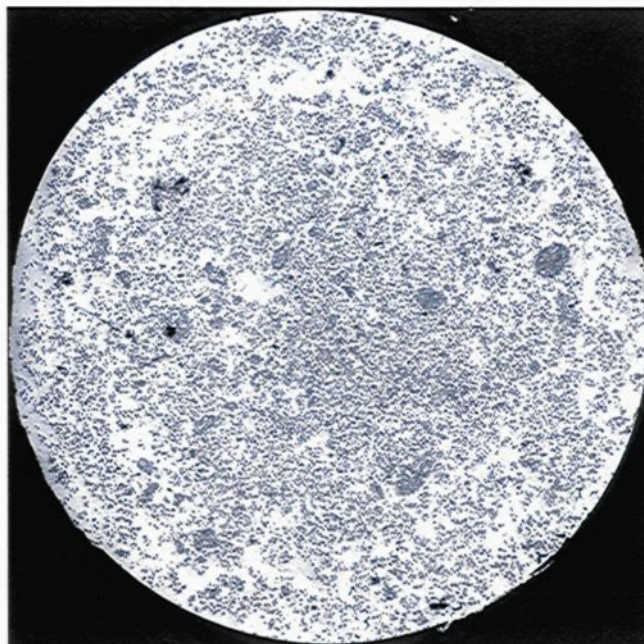
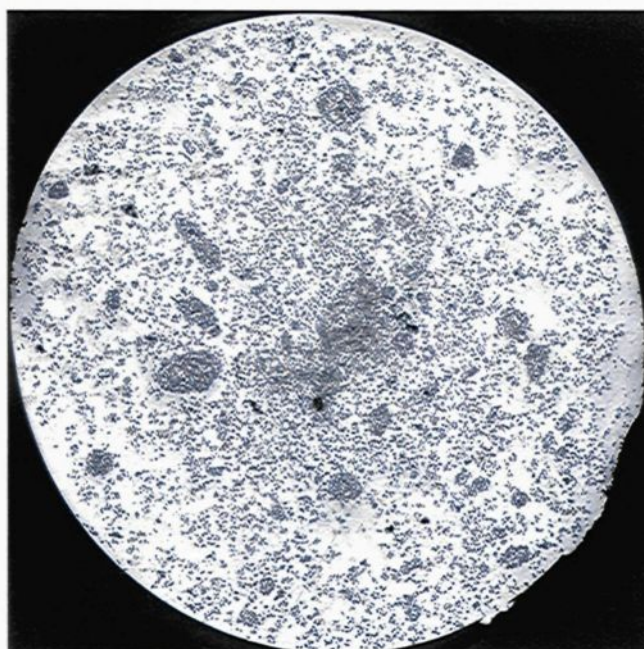


Figure 88 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 0,75%Ti, après 135 minutes de maintien à 750°C



À plus fort grossissement, une différence dans la microstructure apparaît par rapport aux essais avec 0,5% Ti. Au début de l'expérience, il y a moins de phases AlB_2 avec 0,75% Ti comme le montrent les figures 89 et 90 comparativement à 0,5%Ti (figures 76 et 77). Il y a même moins de AlB_2 qu'il y en avait dans les billettes (Figures 71 et 72). Ainsi, il semble donc que le titane ajouté au composite ait permis de réduire de façon significative la quantité de la phase AlB_2 qui était présente dans les billettes. L'observation de la figure 90 indique aussi qu'il y a une présence plus importante de la phase gris pâle TiB_2 dans la microstructure du composite contenant 0,75%Ti.

La thermodynamique prévoit une affinité plus importante du titane pour le bore que l'aluminium tel que l'indique l'équation chimique suivante [8] avec un ΔG de $-208\,642$ joules⁵⁸. Le titane aurait donc réagi avec la phase AlB_2 déjà présente dans les billettes pour former TiB_2 et libérer les atomes d'aluminium.

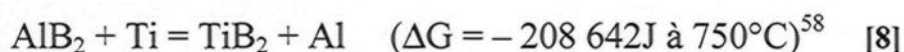


Figure 89 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75%Ti après 0 minute de maintien à 750°C (200X)

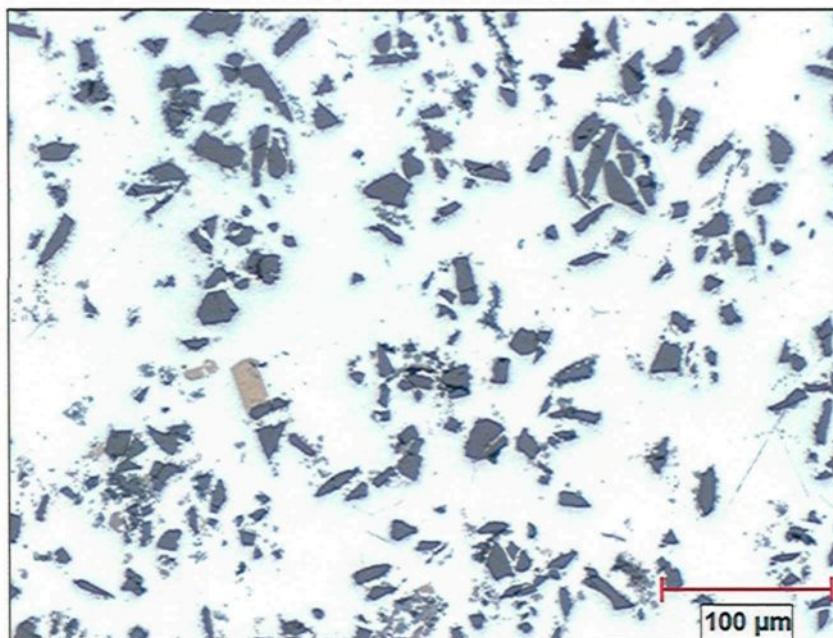
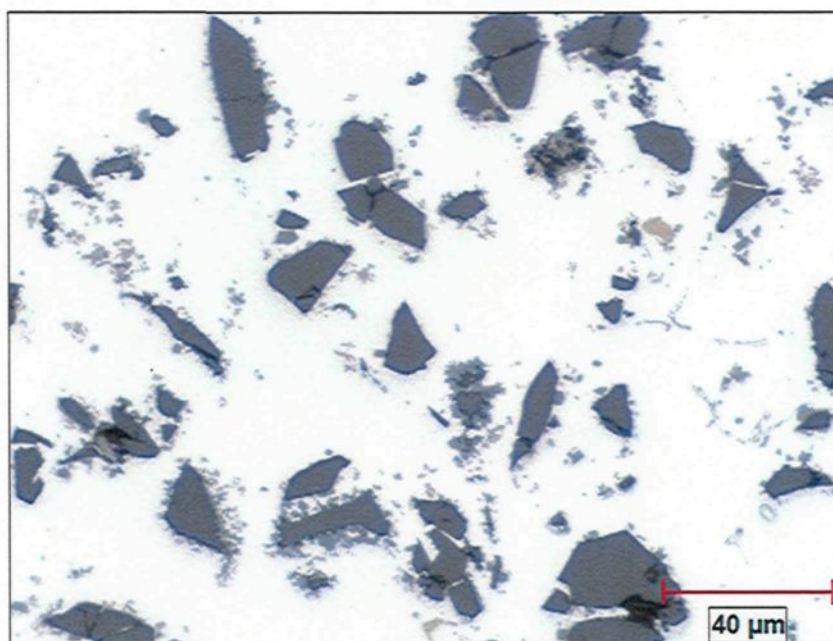
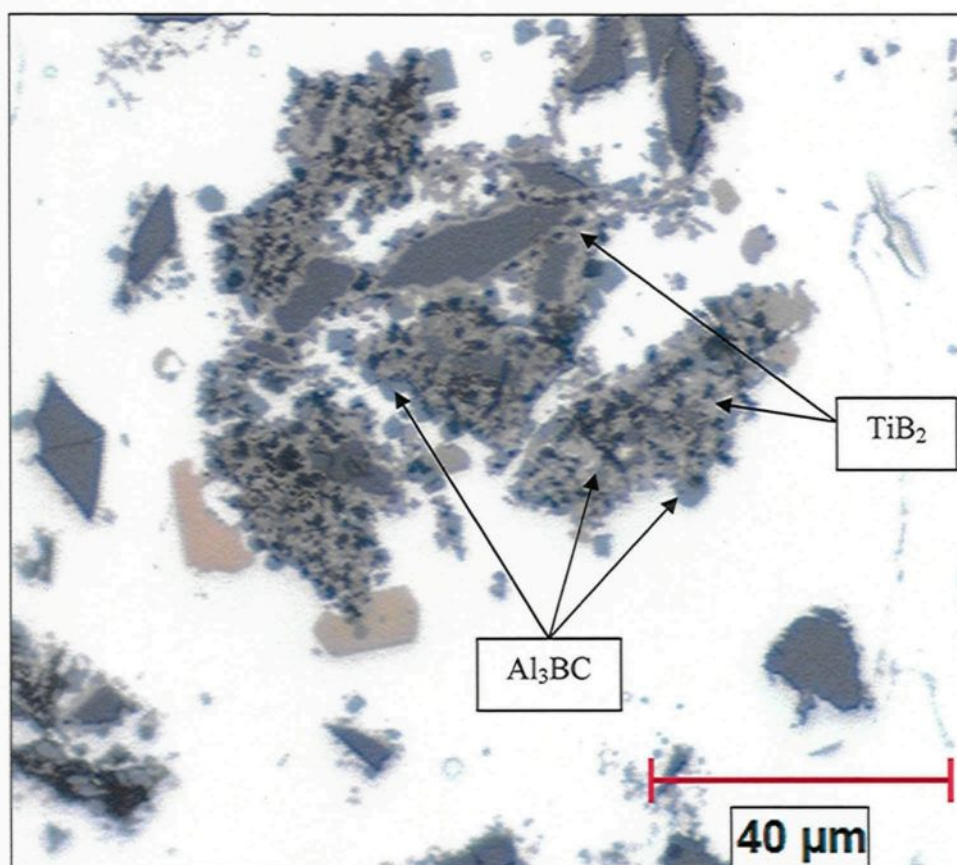


Figure 90 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75%Ti après 0 minute de maintien à 750°C (500X)



Un phénomène intéressant est observable sur la figure 91, montrant une microstructure inhabituelle dans le composite contenant 0,75% Ti dans un échantillon récupéré au début de l'expérience. Autour des particules de B_4C , il y a une mixture de phases gris pâle (TiB_2), de phases grises (Al_3BC) et de taches noires, ressemblant à des porosités. Ce phénomène, même s'il est peu fréquent, a aussi été observé dans le composite contenant 0,5% Ti (Figure 82).

Figure 91 : Zone fortement réagie dans le composite Al- B_4C avec 0,75%Ti après 0 minute de maintien à 750°C (500X)



La figure 54 indique que la fluidité du composite avec 0,75%Ti est pratiquement constante dans les premières 50 minutes de l'expérience puis diminue lentement par la suite. Après 45 minutes de maintien, l'examen de la microstructure révèle une quantité plus importante de la phase AlB_2 (voir figures 92 et 93). Quant aux phases Al_3BC et TiB_2 , qualitativement, il n'est pas possible d'affirmer un changement notable. Dans les agglomérations, la microstructure est passablement différente qu'ailleurs dans le composite telle que l'indique la figure 94. Cette agglomération ne contient pas la phase TiB_2 et les produit de réaction AlB_2 et Al_3BC s'y retrouvent en très grande quantité, soudant les particules de B_4C entre elles. Il semble que ces agglomérations réagissent comme des ensembles fermés, la réaction à l'intérieur de celles-ci semblant se faire indépendamment de la présence du titane dans la matrice qui l'entoure. Il a en effet été observé que la phase TiB_2 y était absente, comme si le titane ne réussissait pas à pénétrer au cœur de ces agglomérations. Il est aussi possible qu'il n'y avait pas assez de titane dans le composite pour qu'il puisse pénétrer au coeur des agglomérations avant qu'il n'ait tout réagi ailleurs dans le composite pour former TiB_2 .

Figure 92 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 45 minutes de maintien à 750°C (200X)

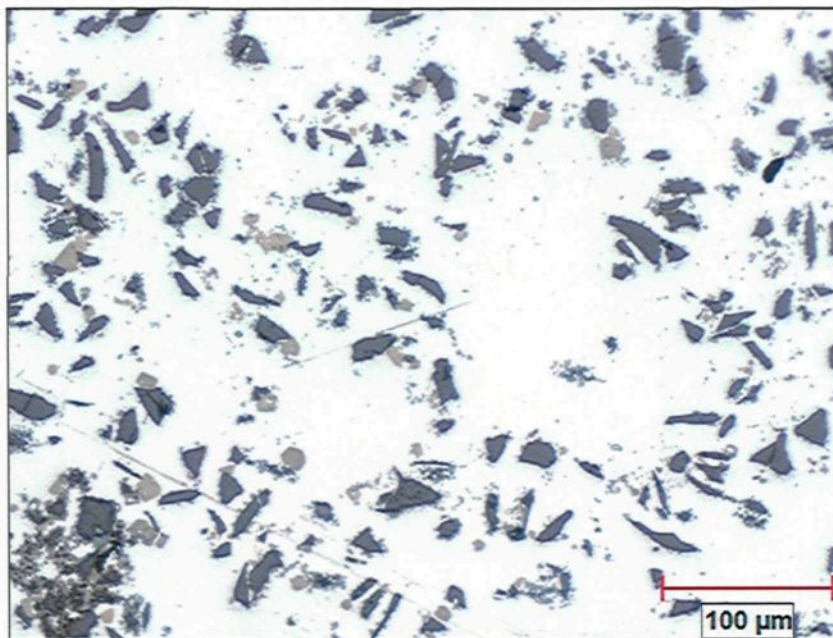


Figure 93 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 45 minutes de maintien à 750°C (500X)

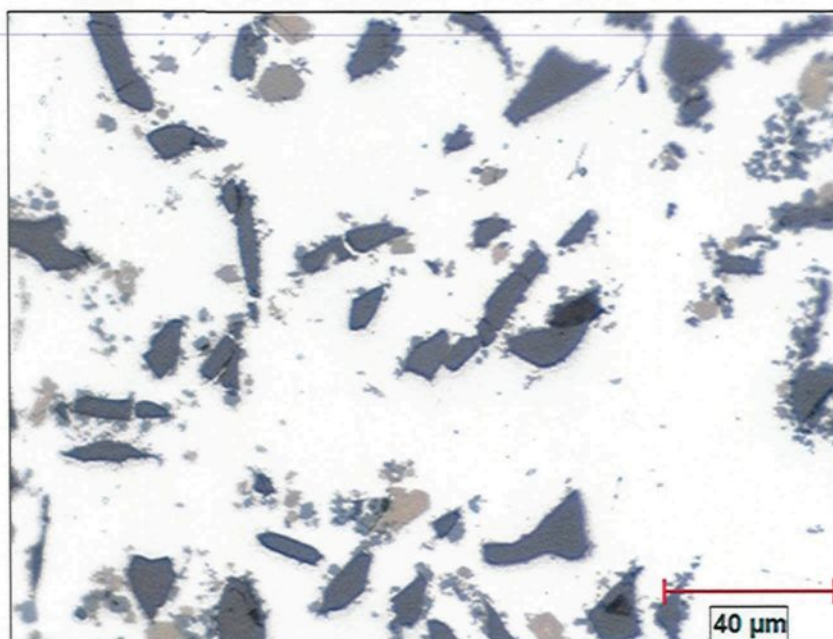
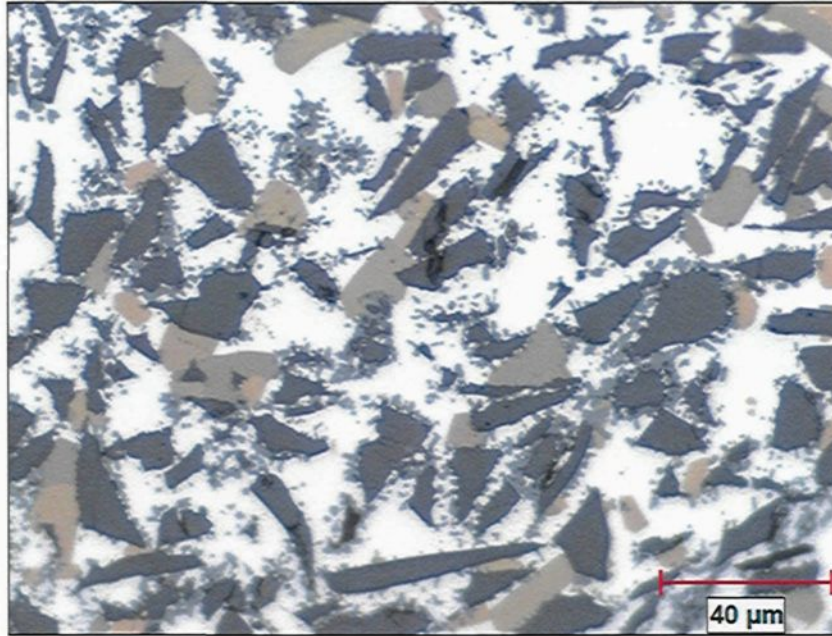


Figure 94 : Microstructure dans une agglomération du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 45 minutes de maintien à 750°C (500X)



Avec le temps de maintien qui passe, la quantité des phases AlB₂ et Al₃BC continue à augmenter tel que montré sur les figures 95 et 96 représentant la microstructure après 135 minutes de maintien à 750°C. Cependant, il n'y a pas eu de changement observable qualitativement quant à la quantité de TiB₂. Comme cette phase est stable thermodynamiquement dans l'aluminium et que la quantité de titane dans le composite ajouté n'est pas très importante, il est fort probable que le titane ait tout réagi au début de l'expérience et que par conséquent, la quantité de la phase TiB₂ soit demeurée constante dans le temps par la suite.

Figure 95 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 135 minutes de maintien à 750°C (200X)

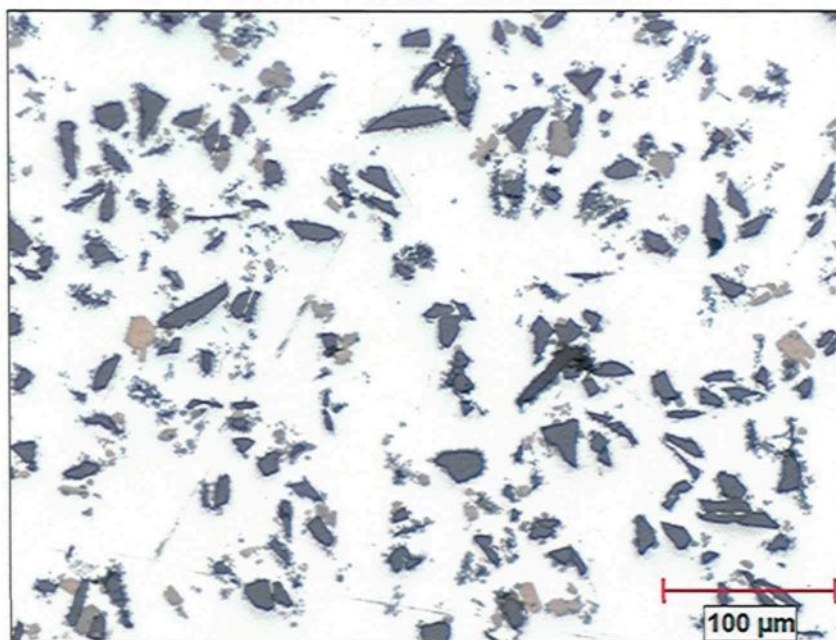
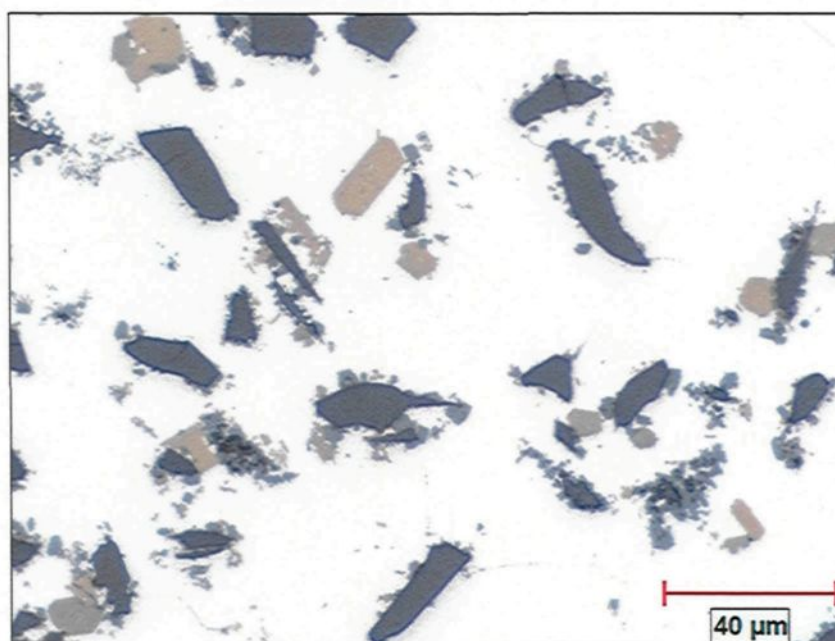


Figure 96 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,75% Ti après 135 minutes de maintien à 750°C (500X)



Même s'il y a eu une certaine augmentation de la quantité de produits de réaction avec le temps de maintien, cette augmentation est moindre par rapport à celle qui a eu lieu dans les composites sans titanes et avec 0,5% Ti. Ainsi, la concentration de 0,75% Ti a permis de ralentir significativement la cinétique de réaction entre l'aluminium et le carbure comparativement aux expériences précédentes. Cela a aussi eu un effet sur la viscosité du composite liquide, celui-ci étant beaucoup plus fluide à la fin de l'expérience, que par les expériences précédentes.

4.2.3.8 Microstructure des essais de fluidité avec 1,0% Titane

La courbe de fluidité pour les essais avec 1,0% Ti est passablement la même que celle avec 0,75% Ti (figure 54). Le fluidité avec 1,0% Ti est cependant légèrement supérieure pour un temps de maintien au delà de 70 minutes. Au niveau des sections de tiges de fluidité, la seule différence semble être au niveau des agglomérations. Il semble en effet ne pas y avoir eu d'augmentation du nombre et de la taille des agglomérations pour les essais avec 1,0%Ti. Les figures 97 et 98, étant les photos des sections pour des temps de maintien de 2 et 151 minutes respectivement, ne montrent pas de changements significatifs pour les agglomérations. La figure 98 montre une section passablement déformée et il est à noter que cela est probablement le résultat de la technique d'enlèvement du verre sur les tiges de fluidité solidifiées qui nécessite l'utilisation d'un marteau. Il est aussi possible que cela fût causé par le serrage de la tige de fluidité dans un étau, étape nécessaire pour la coupe de l'échantillon.

Figure 97 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,0%Ti après 2 minutes de maintien à 750°C

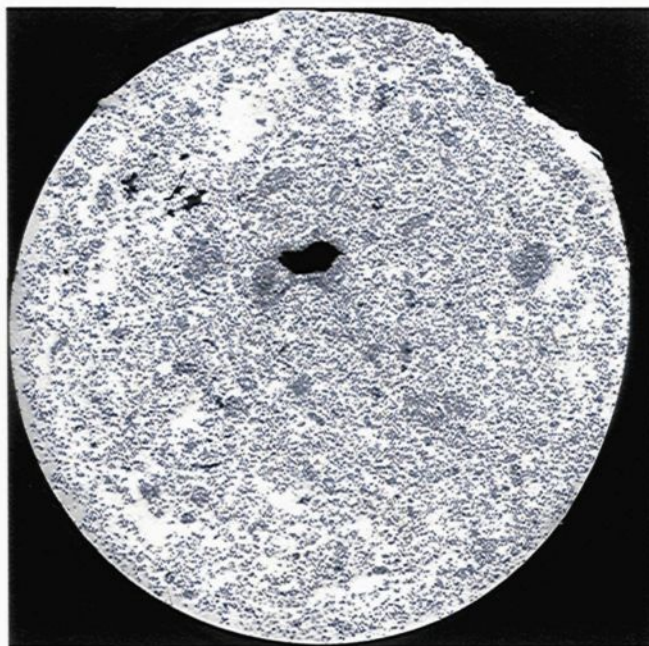
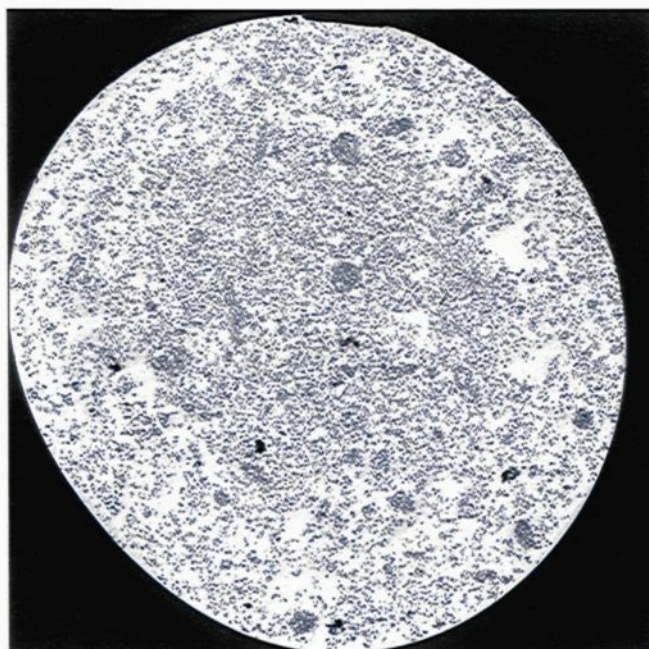


Figure 98 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,0%Ti après 151 minutes de maintien à 750°C



Les figures 99 et 100, présentent à des grossissements de 200X et 500X respectivement, révèlent qu'il n'y a pratiquement pas de phases AlB_2 dans la microstructure du composite avec 1,0% Ti au début de l'expérience. Les principaux produits de réaction sont Al_3BC et TiB_2 , comme c'était le cas pour les essais avec 0,75% Ti. Après 70 minutes de maintien, la microstructure contient un peu plus de phases AlB_2 (figures 101 et 102). Il n'est cependant pas possible d'affirmer s'il y a un changement ou non au niveau des phases Al_3BC et TiB_2 . Cependant, après 151 minutes, l'observation des figures 103 et 104 confirme qu'il y a plus de phases AlB_2 et de phases Al_3BC qu'au début de l'expérience. Aussi, la figure 105 montre qu'il y a eu une importante réaction entre l'aluminium et les particules de B_4C dans les agglomérations, beaucoup plus qu'ailleurs dans le composite. L'évolution de la microstructure pour le composite avec 1,0% Ti est donc sensiblement la même que celle du composite avec 0,75% Ti.

Figure 99 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 2 minutes de maintien à 750°C (200X)

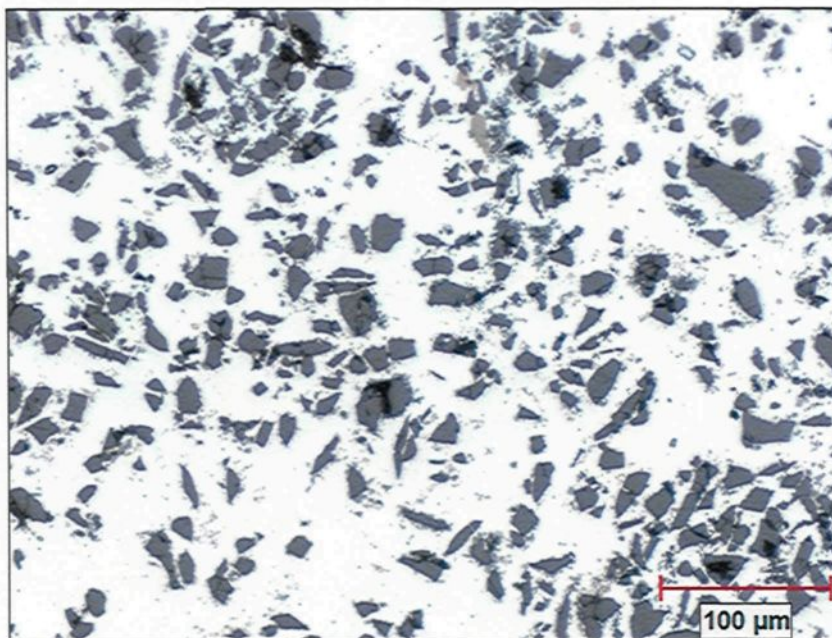


Figure 100 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 2 minutes de maintien à 750°C (500X)

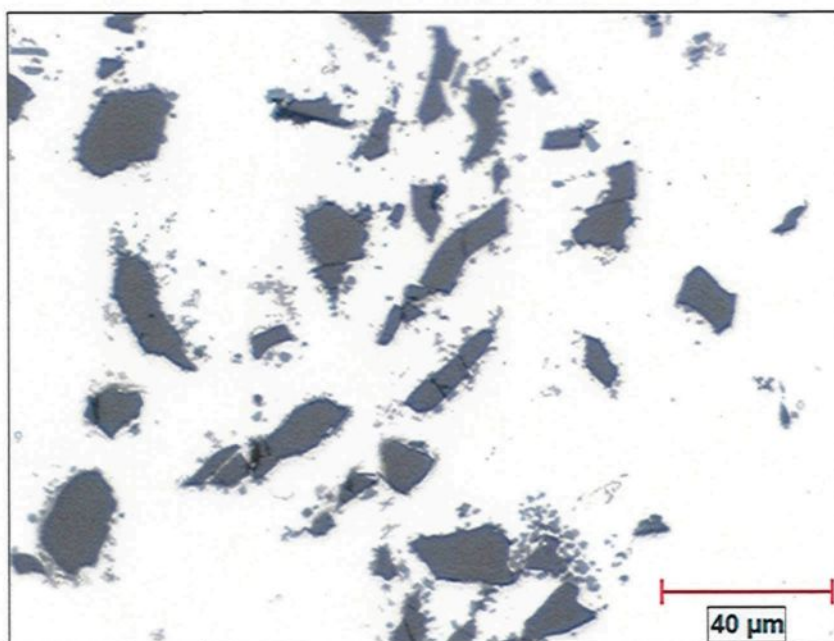


Figure 101 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 70 minutes de maintien à 750°C (200X)

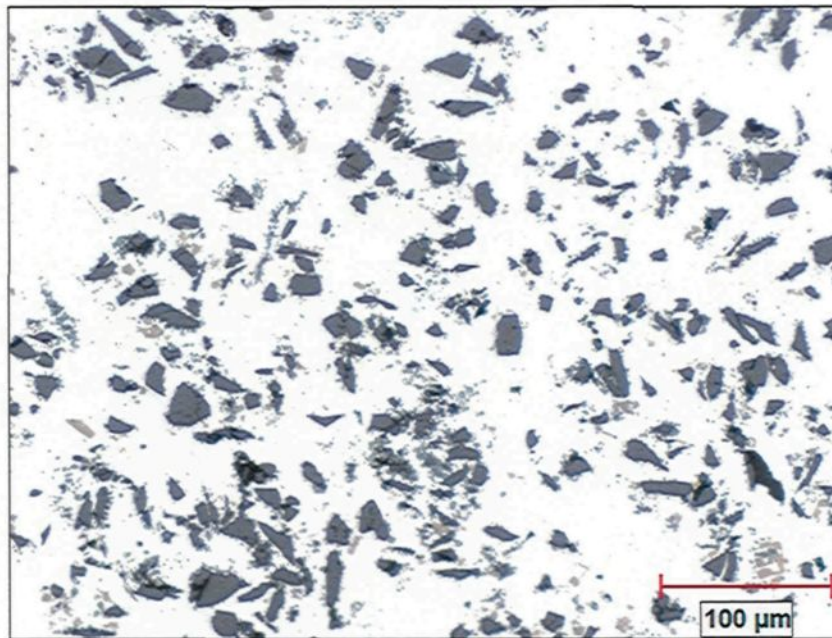


Figure 102 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 70 minutes de maintien à 750°C (500X)

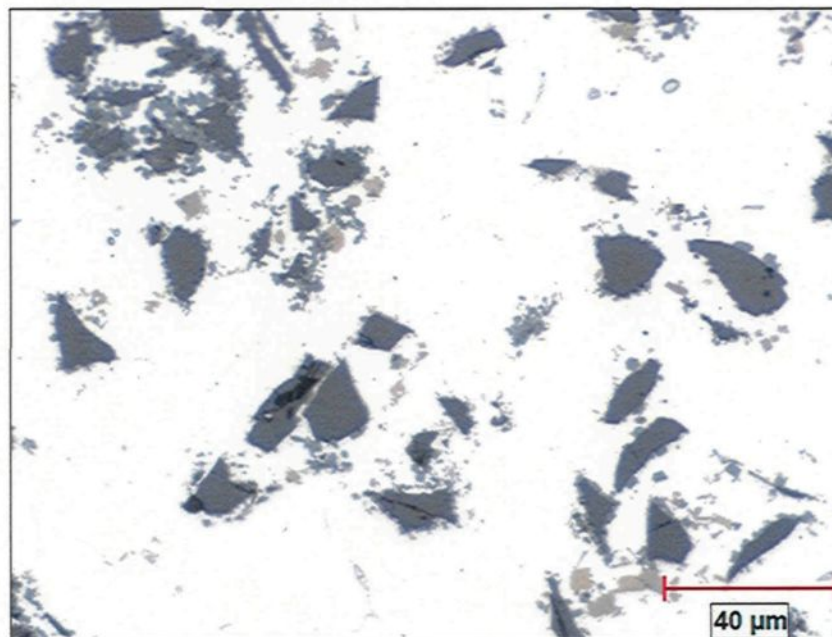


Figure 103 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (200X)

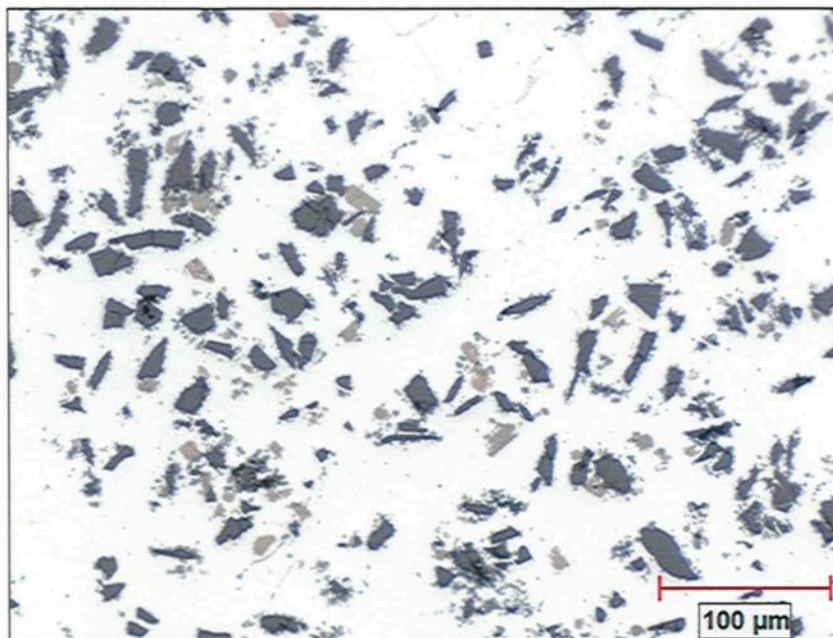


Figure 104 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (500X)

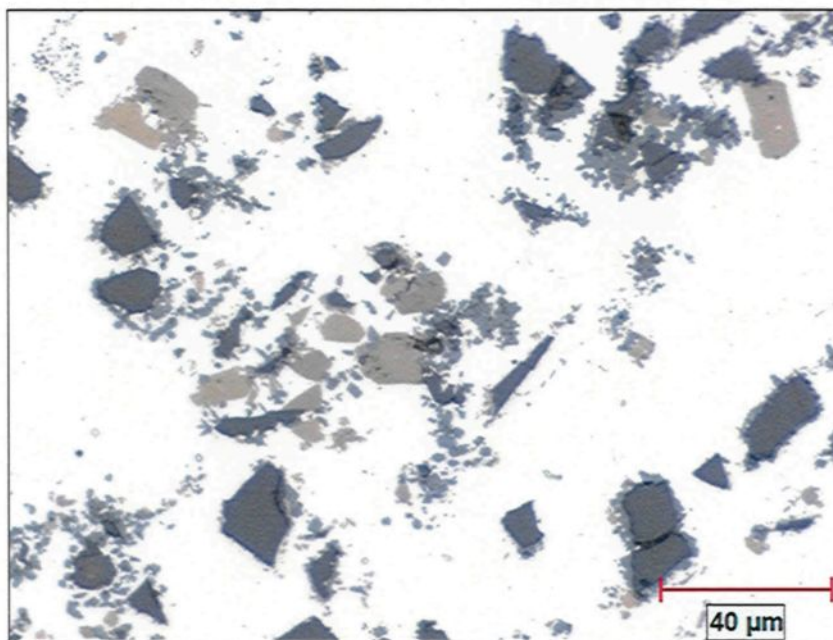
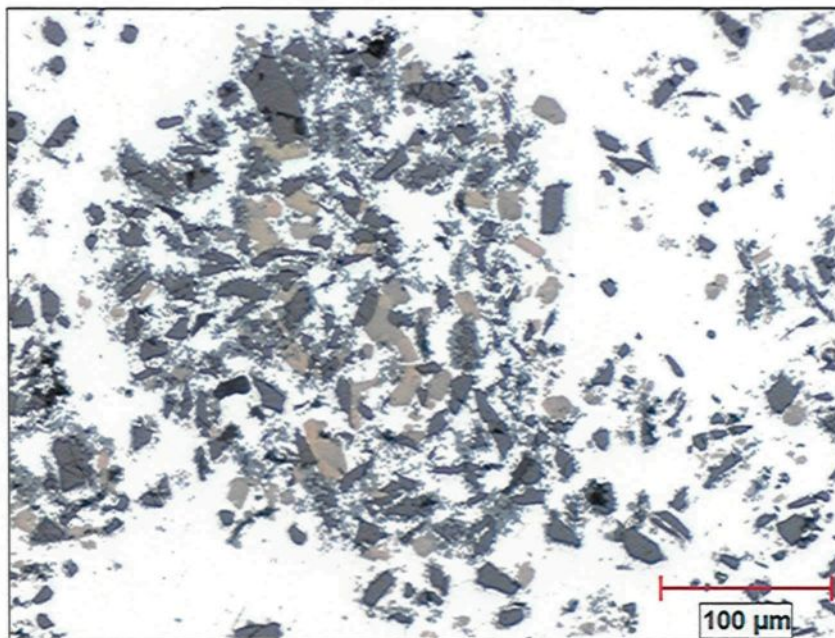


Figure 105 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 1,0% Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (500X)



Comme pour les essais avec les autres teneurs en titane, il a été possible d'observer un phénomène marginal dans la microstructure du composite avec 1,0% Ti. Ce phénomène, montré sur la figure 106, permet d'en comprendre d'avantage sur l'interaction du titane avec les produits de réaction, du moins pour ce qui est de la phase Al₃BC. Dans le coin supérieur gauche de la figure 106, deux particules de B₄C sont entourées d'une quantité importante de la phase TiB₂. L'allure du pourtour des particules de B₄C et la présence importante de la phase Al₃BC autour de celles-ci indiquent que ces particules de B₄C ont réagi passablement avec l'aluminium. Il y a aussi une quantité importante de porosités, celles-ci étant perçues comme des taches noires. La couche combinée de Al₃BC et de porosités à la surface des particules de B₄C possède un pourtour extérieur qui semble

correspondre avec le pourtour initial des particules de B_4C avant que celles-ci ne réagissent avec l'aluminium. Cela est particulièrement évident pour la plus petite particule de B_4C dont la couche composée de Al_3BC et de porosités possède un pourtour extérieur ayant la forme d'un triangle, une forme typique pour une particule de B_4C n'ayant pas encore réagi.

Figure 106 : Zone fortement réagie avec le titane dans le composite Al- B_4C avec 1,0%Ti après 151 minutes de maintien à 750°C (500X)

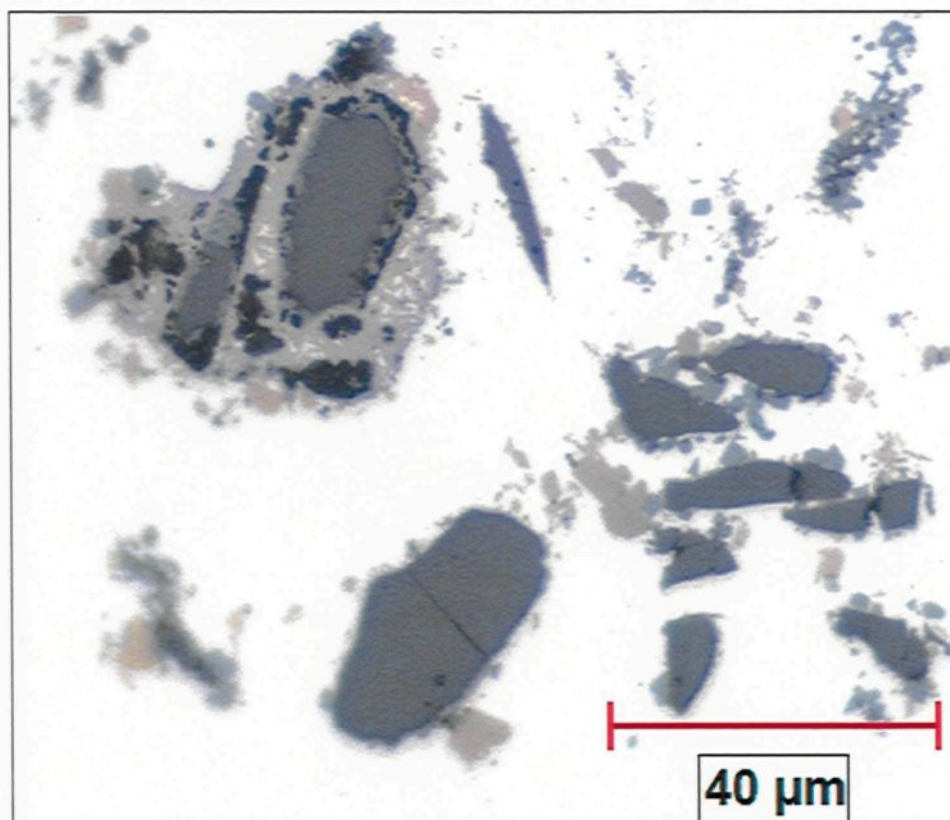
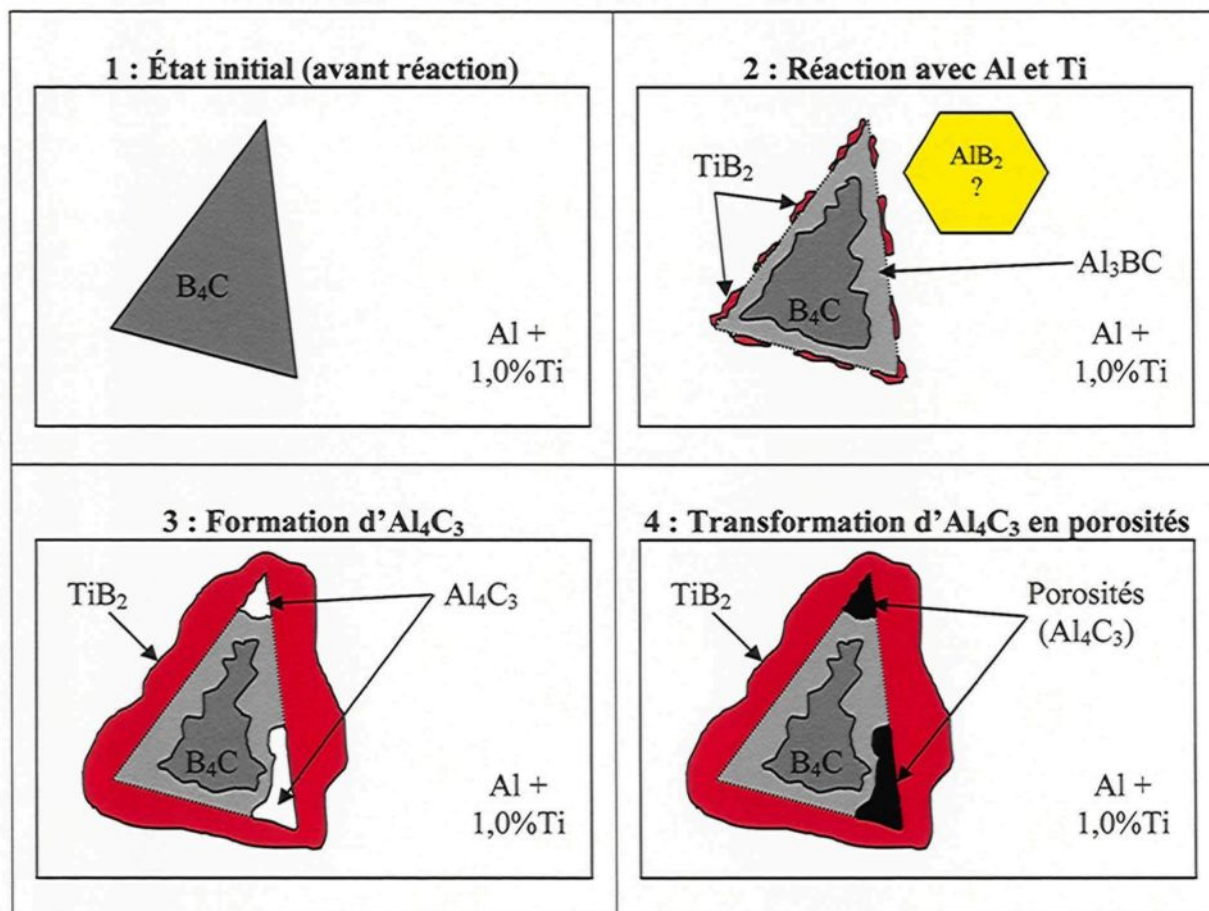


Figure 107 : Schématisation de la série de réaction ayant mené à la microstructure de la figure 107



Qu'est-ce qui a bien pu mener à cette microstructure? Une série de réactions est proposée pour tenter d'expliquer le phénomène. La figure 107 ci haute schématise les différentes étapes. L'étape 1 montre une particule de B_4C dans l'aluminium contenant 1,0% Ti avant que celle-ci ne réagisse avec le métal liquide. La particule de B_4C réagit ensuite avec l'aluminium et le titane, ce qui mène à la formation des phases TiB_2 et des phases Al_3BC à la surface de la particule de B_4C et peut-être aussi à la formation de AlB_2 .

Cependant, la présence d' AlB_2 n'est pas nécessaire pour expliquer le phénomène observé sur la figure 106. Il est à noter que pour obtenir le résultat de la figure 106, il est nécessaire que la phase Al_3BC se soit formée avant TiB_2 à la surface de la particule de B_4C . La réaction aurait mené à la dissolution des particules de B_4C et la couche de Al_3BC formée aurait alors pris la place libre laissée par le B_4C dissous. La microstructure obtenue suite à cette réaction est montrée à l'étape 2 de la figure 107. La réaction se poursuivant, la taille de la particule de B_4C s'amenuise, Al_3BC et TiB_2 s'alimentant à ses dépens. La phase TiB_2 qui se forme fini par entourer complètement la particule de B_4C , la phase Al_3BC étant prise en sandwich entre les deux. Le titane étant très avide de bore, il réagit avec Al_3BC pour former TiB_2 et Al_4C_3 comme sous produits. C'est ce résultat qui est schématisé à l'étape 3 de la figure 107. Lorsque le titane réagit avec Al_3BC pour former TiB_2 , cela libère des atomes de carbone ainsi que des atomes d'aluminium. Le carbone se doit de réagir avec l'aluminium pour former Al_4C_3 car le carbone est pratiquement insoluble dans l'aluminium¹. Ceci impliquerait que la réaction [9] suivante se produise :



L'aluminium libéré par cette réaction risque fort probablement de réagir avec le B_4C et ainsi continuer à faire disparaître la particule de B_4C . Le schéma de l'étape 3 est le type de microstructure qu'il aurait été possible d'observer immédiatement après le polissage. Cependant, si l'échantillon est observé plusieurs jours après le polissage, comme se fut le cas pour l'échantillon de la figure 106, la phase Al_4C_3 a le temps de réagir avec l'humidité

dans l'air, se désintégrant alors et laissant place à des porosités. C'est le type de microstructure qui est représentée à l'étape 4 de la figure 107. La réaction de la phase Al_4C_3 avec l'humidité dans l'air est un phénomène connu^{9, 10} et cela a d'ailleurs été expérimentée lors des essais de réaction avec les plaques de B_4C (section 4.1.1).

Ce qui s'est passé exactement dans le composite pour mener à la microstructure de la figure 106 n'est pas connu, mais le scénario présenté ci-haut est fort probable et la réalité est certainement proche de celui-ci. Il semble d'ailleurs que ce phénomène soit aussi responsable des microstructures des figures 82 et 91 des composites contenant 0,5% et 0,75% Ti respectivement. Dans toutes ces microstructures, les mêmes caractéristiques reviennent : une grande quantité de précipités TiB_2 , des particules de B_4C passablement attaquées par l'aluminium, la présence de la phase Al_3BC ainsi que des porosités, possiblement le résultat de l'interaction entre la phase Al_4C_3 et l'humidité de l'air. La distribution des produits des figures 82 et 91 est différente de ceux de la figure 106, ces produits étant plutôt mélangés entre eux autour des particules de B_4C , mais le scénario d'interaction du titane avec la phase Al_3BC pour former Al_4C_3 y est tout aussi applicable.

4.2.3.9 Microstructure des essais de fluidité avec 1,5% Titane

La fluidité du composite contenant 1,5% Ti est bonne tout au long de la période de maintien de 2 heures comme le montre la figure 54. La fluidité au début de l'expérience est cependant légèrement inférieure à celles des essais avec 0,75% et 1,0% titane. L'observation des sections des tiges de fluidité (figures 108 et 109) n'indique pas de changement significatif de la microstructure, du moins à ce faible grossissement. En observant les particules de B_4C de plus près, le microscope optique révèle que les produits de réaction dans le composite au début de l'expérience sont la phase Al_3BC ainsi que la phase TiB_2 , tel que le montre les figures 110 et 111. L'ajout du titane semble avoir éliminé toutes les phases AlB_2 qui étaient initialement présentes dans les billettes. L'éradication de la phase AlB_2 dans ce cas-ci est encore plus importante que pour les teneurs de 0,75% et 1,0% Ti. Cependant, il semble y avoir plus de phases TiB_2 .

Figure 108 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 1 minute de maintien à 750°C

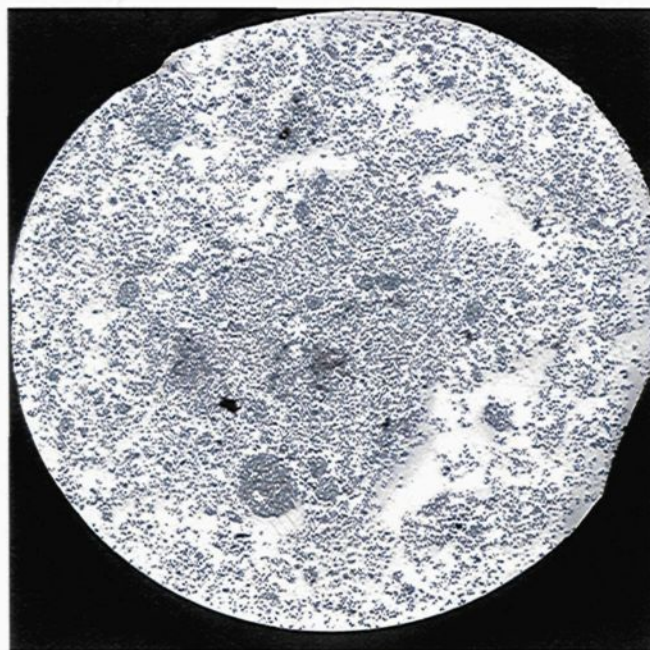


Figure 109 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 122 minutes de maintien à 750°C

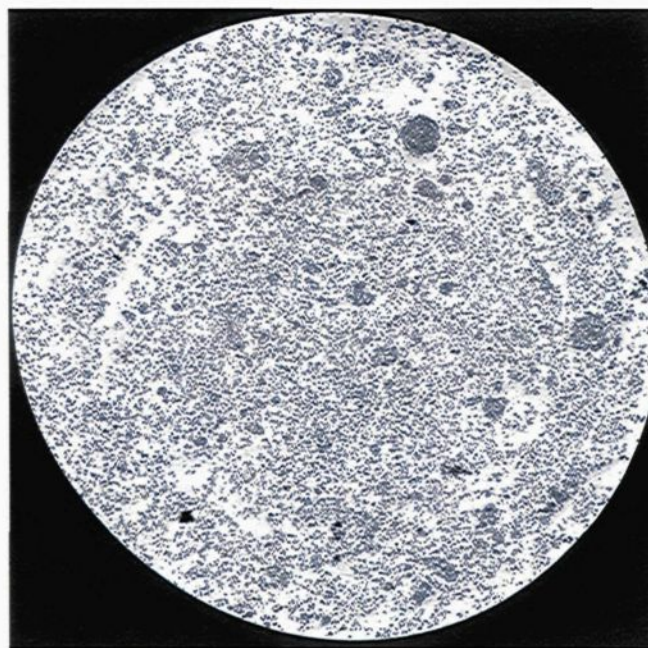


Figure 110 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (200X)

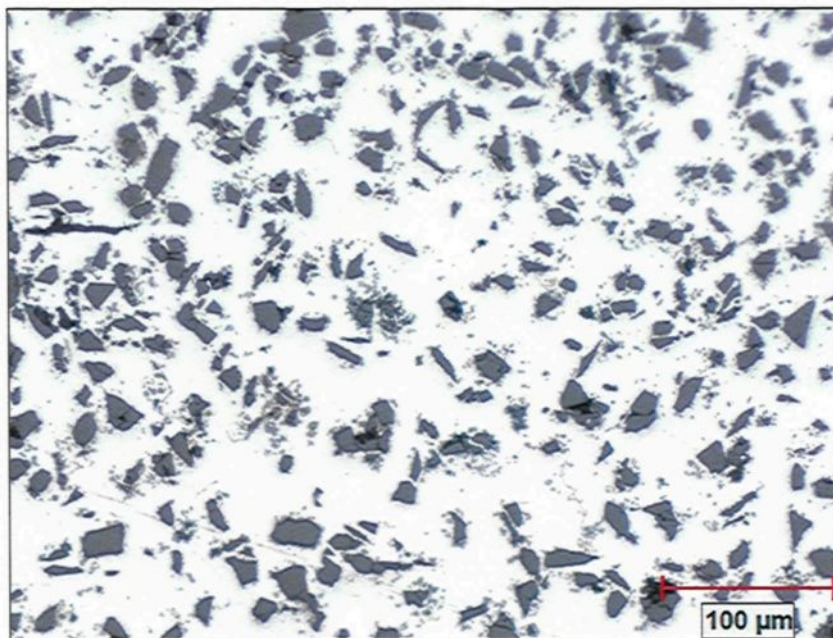
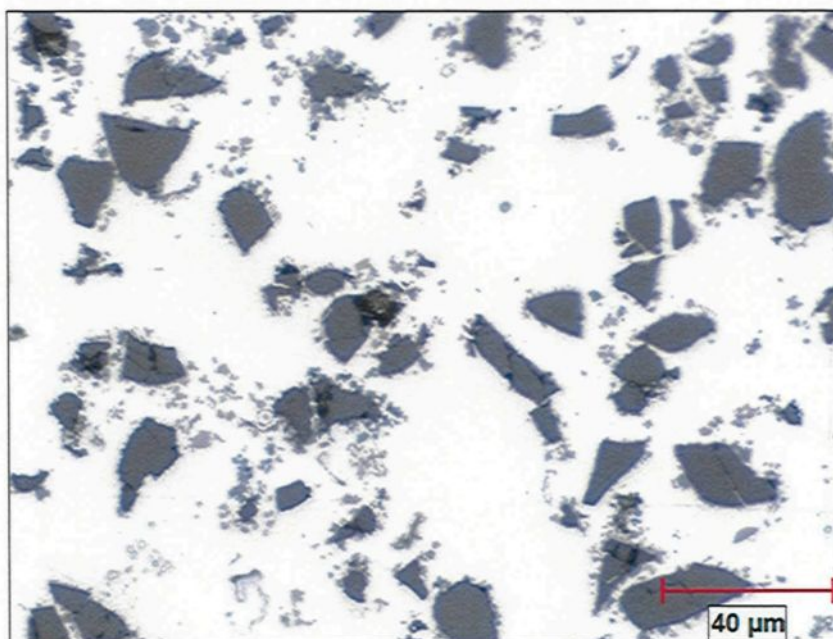


Figure 111 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (500X)



Après 60 minutes de maintien à 750°C, alors que la fluidité a atteint son maximum, la phase AlB_2 est présente en quantité minime et la taille des cristaux AlB_2 est en général petite comme il est possible de le voir sur les figures 112 et 113. Cependant, au cœur des agglomérations, il est possible de trouver des phases AlB_2 de tailles très importantes comme la montre la figure 114.

Figure 112 : Microstructure du composite Al- B_4C avec 1,5% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)

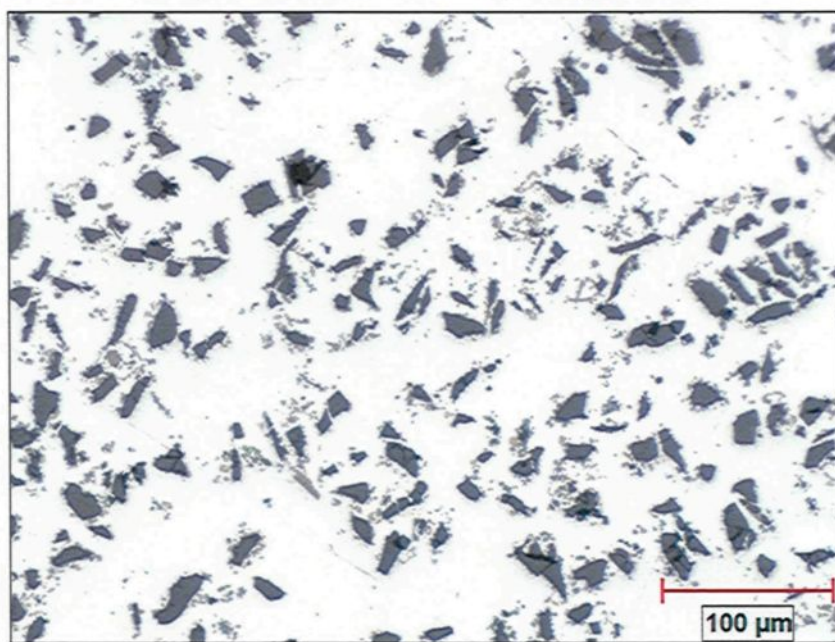


Figure 113 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)

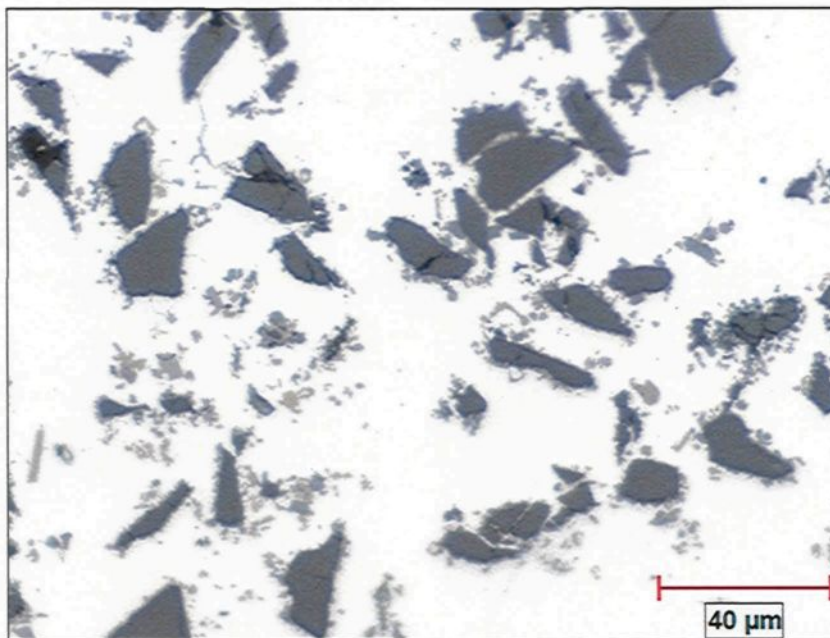
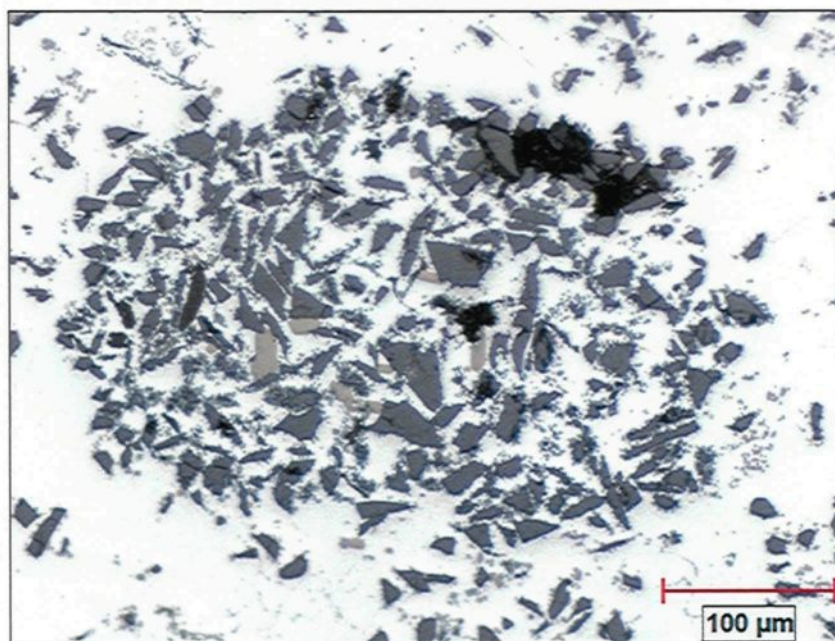


Figure 114 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 1,5 %Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)



Après 122 minutes de maintien, les figures 115 et 116 indiquent qu'il y a eu une légère progression de la phase AlB_2 , celle-ci se retrouvant en plus grands nombres et les précipités atteignant des tailles supérieures. Au niveau des phases Al_3BC et TiB_2 , il ne semble cependant pas y avoir eu de changement significatif par rapport au début de l'expérience. Aussi, comparativement aux essais avec 0,75% et 1,0%Ti, le fait d'avoir 1,5%Ti a fait, en général, ralentir encore plus la production des phases Al_3BC et AlB_2 . Mais, dans les agglomérations, la vitesse de production des phases Al_3BC et AlB_2 n'a aucunement diminué et les particules de B_4C se retrouvent passablement attaquées et soudées entre elles par les produits de réaction, comme le montre la figure 117. De plus, aucune phase TiB_2 ne se retrouve au cœur de celles-ci, signifiant ainsi que le titane ne semble pas pouvoir y pénétrer.

Figure 115 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 122 minutes de maintien à 750°C (200X)

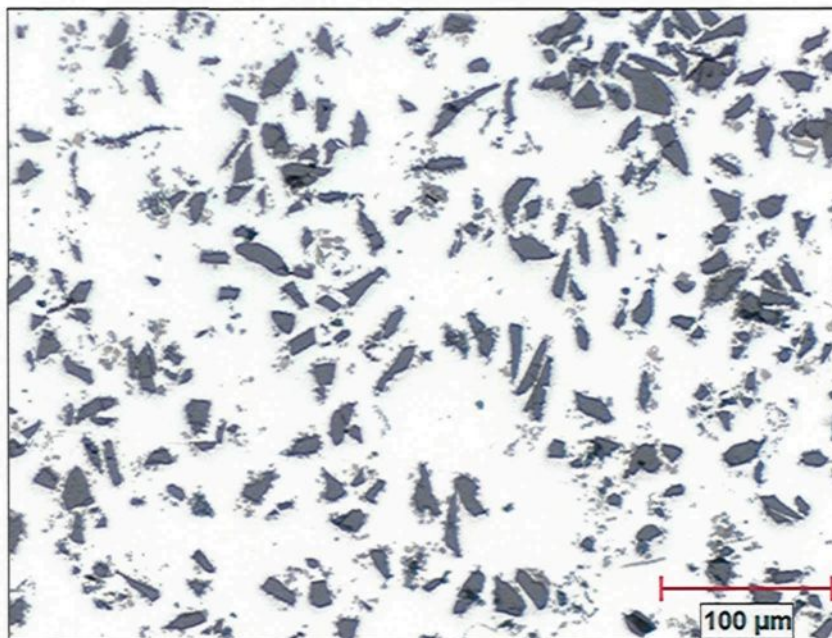


Figure 116 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 122 minutes de maintien à 750°C (500X)

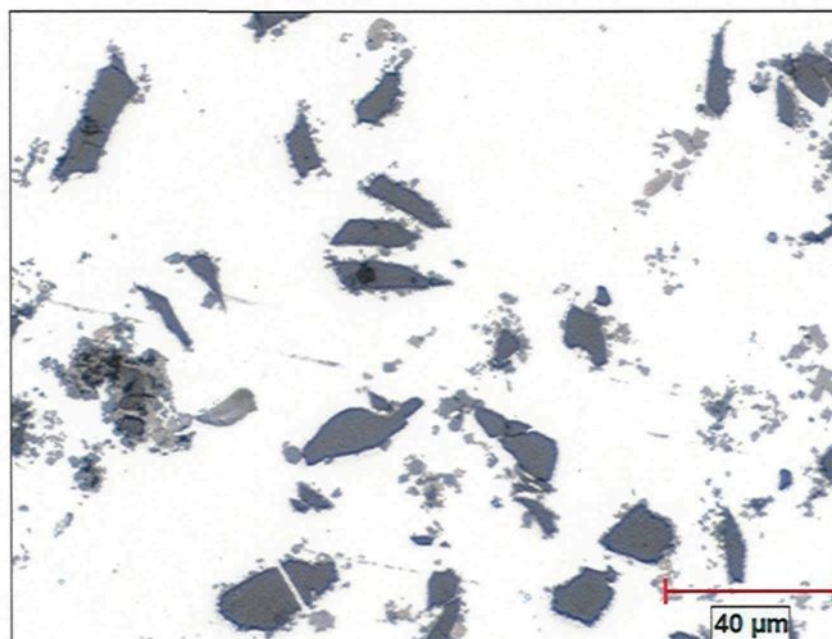
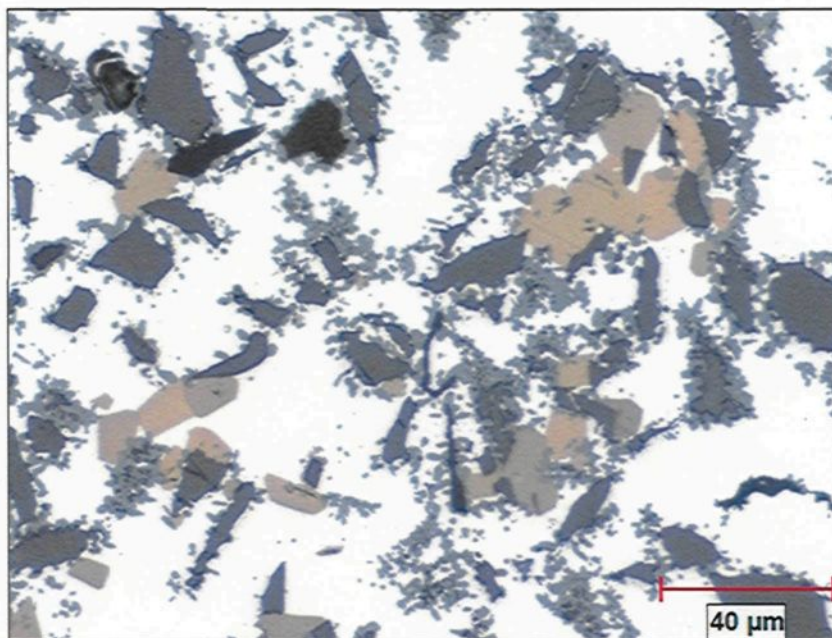


Figure 117 : Microstructure dans une agglomération du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 122 minutes de maintien à 750°C (500X)



L'observation qualitative de la microstructure du composite contenant 1,5% Ti ne permet pas d'expliquer avec certitude pourquoi la fluidité augmente au début de l'expérience pour atteindre un maximum aux alentours de 60 minutes. Cependant, il est raisonnable de croire que cela puisse être relié au titane en solution dans la matrice. En solution dans la matrice liquide, il est possible que le titane affecte négativement la fluidité comme c'est le cas en général pour les solutés présents dans un métal liquide³¹. Avec une quantité plus importante de titane dans le composite, comme pour le composite avec 1,5% Ti, cela prend plus de temps avant que le titane est tout réagi pour former des phases TiB₂. Pour les essais avec 1,0% Ti et moins, à cause de sa plus petite quantité, le titane présent est consommé plus rapidement et il se peut que celui-ci est complètement réagi lors de la

montée en température (fonte du composite et passage de 660°C à 750°C) qui peut prendre une trentaine de minutes. Ainsi, l'effet du titane encore présent en solution dans la matrice n'aurait pu être perçu dans les mesures de fluidité pour les essais contenant moins de 1,5% Ti. L'observation de la phase AlB_2 tend à soutenir cette hypothèse. En effet, pour les essais avec 0,75% Ti et 1,0% Ti, la phase AlB_2 était présente en faible quantité au début de l'expérience, ce qui signifie qu'il n'y avait pas assez de titane pour éliminer complètement cette phase et qu'il y avait donc probablement très peu de titane en solution, et peut-être même pas du tout, lors des premières mesures de fluidité. Pour le composite avec 1,5% Ti, il n'y avait pratiquement aucune phase AlB_2 présente dans le composite au début de l'expérience (sauf dans les agglomérations) et cette phase n'a débuté à apparaître qu'aux alentours de 60 minutes de maintien, signifiant alors qu'il n'y avait plus assez de titane dans la matrice pour réagir avec le bore et y former TiB_2 au lieu que l'aluminium ne la fasse et ne forme alors AlB_2 . Ainsi, il est fort probable qu'il y avait plus de titane dans la matrice au début des essais de fluidité avec 1,5% Ti que pour les essais avec 1,0% et moins, ce qui pourrait expliquer que la fluidité avec 1,5% Ti ait été moins bonne au début des mesures de fluidité et qu'elle ait augmenté par la suite, pour atteindre un maximum alors que commençaient à apparaître les phases AlB_2 , ce qui correspondrait au moment où la teneur en titane dans la matrice d'aluminium fut à son minimum. Par la suite, la présence de plus en plus importante de la phase AlB_2 serait la cause de la perte de fluidité, celle-ci étant tout de même mineure, tout comme le fut l'augmentation de la quantité de la phase AlB_2 .

Observé au microscope électronique à balayage (MEB), le composite contenant 1,5% Ti en révèle un peu plus. Comme le montre la figure 118, la couche de TiB_2 à la surface des particules de B_4C apparaît assez facilement au MEB car le titane possède un numéro atomique élevé et cela résulte en une apparence brillante (blanche). À plus fort grossissement (figure 119), la pointe de cette particule de B_4C montre une couche de TiB_2 formé de nombreux petits cristaux de TiB_2 collés les uns sur les autres. Du côté droit de la particule, la couche de TiB_2 est continue. Mais du côté gauche, les précipités TiB_2 sont plutôt dispersés. Cette couche de TiB_2 représente un obstacle à la réaction entre l'aluminium et le B_4C mais n'est pas une barrière infranchissable. D'ailleurs, il semble bien y avoir un autre produit de réaction, non identifié, entre la couche de TiB_2 et la particule de B_4C , comme indiqué par la flèche.

La figure 120 permet quant à elle d'observer la phase Al_3BC à la surface de particules de B_4C . La phase Al_3BC apparaît comme phase légèrement plus foncée que la matrice et difficilement distinguable de celle-ci car sa texture apparente au MEB est semblable à celle de la matrice et la frontière avec celle-ci est peu évidente à cause du léger contraste.

Figure 118 : Particule de B₄C dans le composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 90 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (2400X)

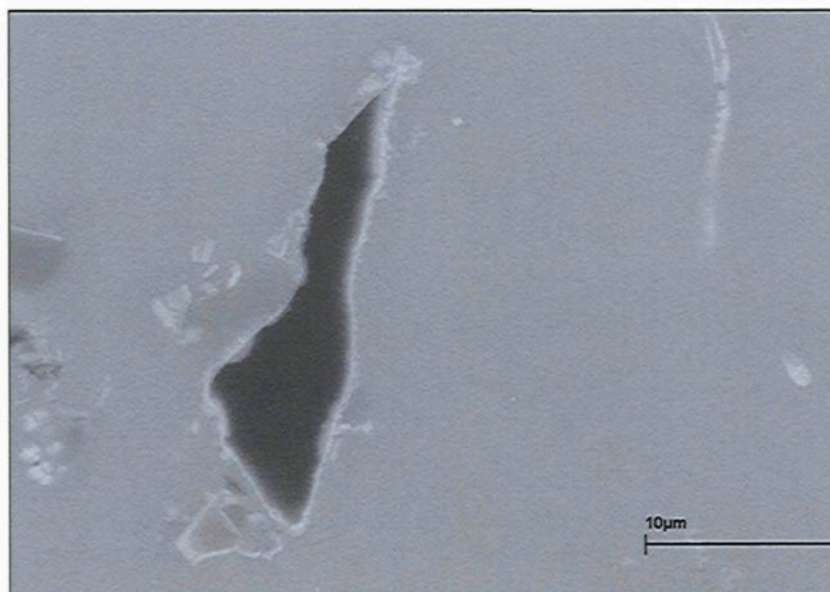


Figure 119 : Couche de produit à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-B₄C avec 1,5% Ti après 90 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (16600X)

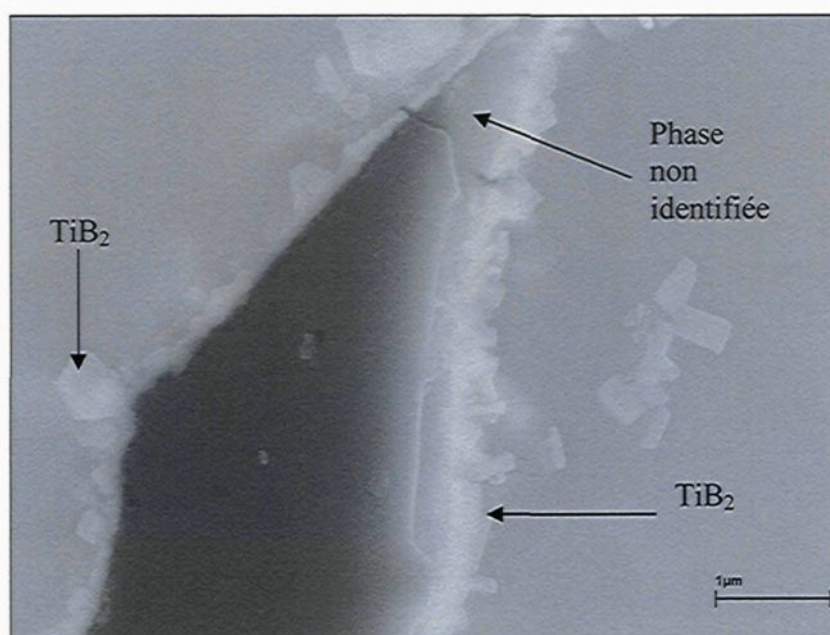
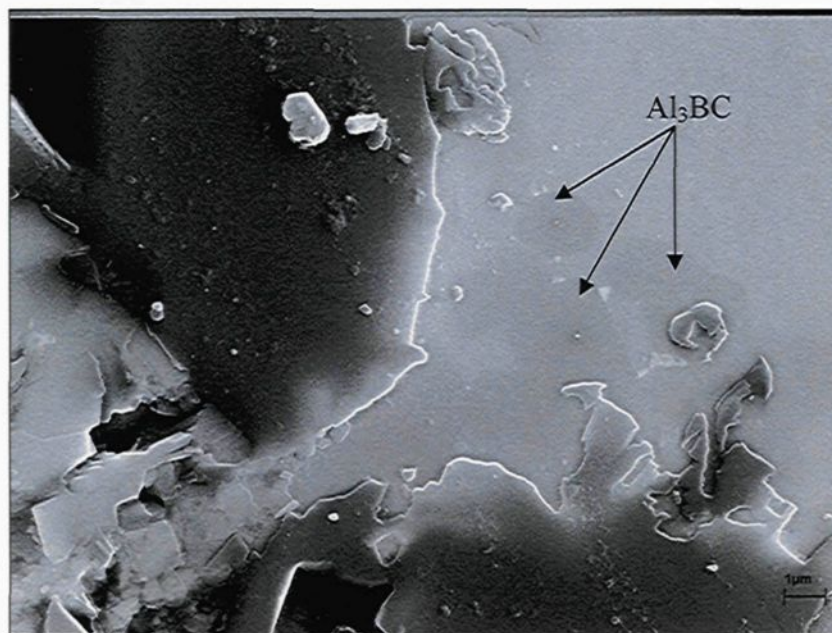


Figure 120 : Phase Al_3BC à la surface d'une particule de B_4C dans le composite Al- B_4C avec 1,5% Ti après 90 minutes de maintien à 750°C , observée au MEB (5950X)



4.2.3.10 Microstructure des essais de fluidité avec 2,0% titane

La fluidité du composite contenant 2,0% Ti est inférieure à celles des essais avec 0,75% Ti, 1,0% Ti, et 1,5% Ti au début de l'expérience, mais celle-ci demeure pratiquement constante tout au long de la période étudiée et la fluidité se retrouve alors semblable à celles ces essais pour un temps de maintien supérieur à 120 minutes (figure 54). L'observation des sections des tiges de fluidité des figures 121 et 122, pour des temps de maintien respectifs de 1 et 120 minutes, ne révèle pas de changement notable en fonction du temps de maintien et les sections sont semblables à celles des expériences réalisées avec les autres teneurs en titane.

Figure 121 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 1 minute de maintien à 750°C

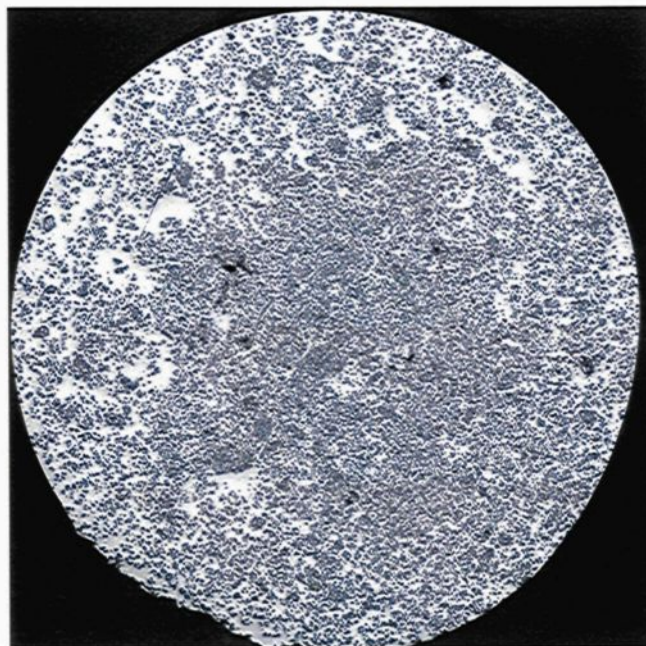


Figure 122 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 120 minutes de maintien à 750°C

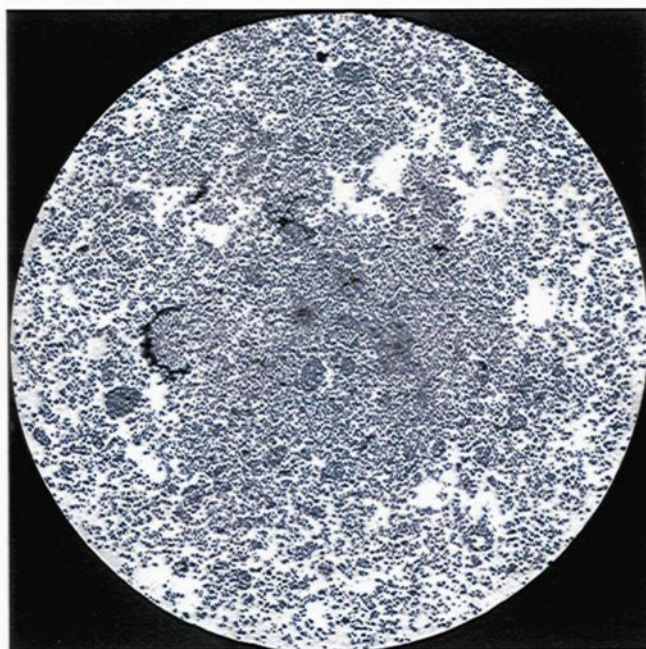


Figure 123 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (200X)

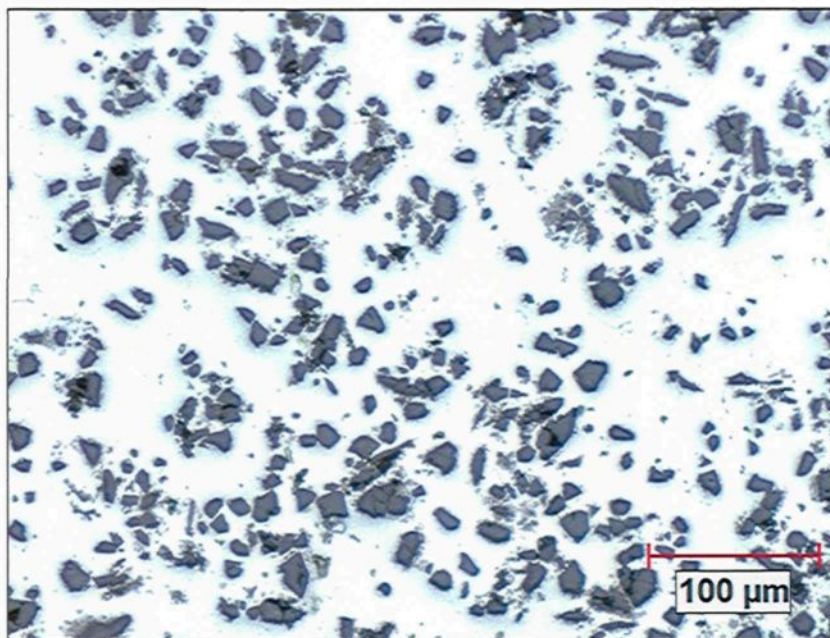
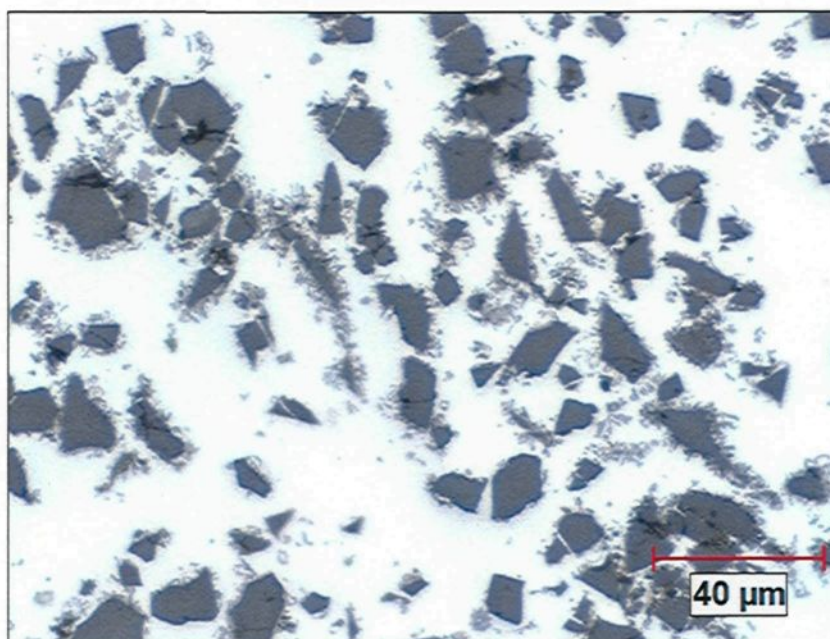


Figure 124 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 1 minute de maintien à 750°C (500X)



La microstructure après 1 minute de maintien à 750 °C montrée sur les figures 123 et 124 révèle l'absence de la phase AlB_2 , comme se fut le cas pour l'essai avec 1,5% Ti. Les seuls produits de réaction présents sont Al_3BC et TiB_2 . La couche de produits de réaction à la surface des particules de B_4C est un mélange de Al_3BC et TiB_2 . TiB_2 est aussi présent dans la matrice et la taille des précipités TiB_2 est parfois assez importante. Les figures 125 et 126 montrent que la phase AlB_2 est encore pratiquement absente après 60 minutes. La phase Al_3BC se fait cependant plus présente tout comme la phase TiB_2 . La figure 127 montre quant à elle une agglomération pour le même temps de maintien. Au cœur de l'agglomération, il n'y a pas de TiB_2 , les particules de B_4C sont passablement attaquées et le seul produit de réaction est Al_3BC . Tout autour de l'agglomération, il y a une importante quantité de gros précipités TiB_2 sur lesquels sont parfois aussi collés des précipités AlB_2 . La figure 128 permet de mieux observer les deux types de microstructure. Vers le cœur de l'agglomération c'est Al_3BC qui est présent. En dehors, beaucoup de phases TiB_2 avec quelques petites phases AlB_2 en jaune. Il y a d'ailleurs une concentration beaucoup plus importante de la phase TiB_2 autour de l'agglomération qu'ailleurs dans le composite. Aussi, l'agglomération ne comporte aucune phase AlB_2 en son centre, ce qui représente une première jusqu'à présent. Cependant, d'autres agglomérations contiennent des phases AlB_2 .

Figure 125 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)

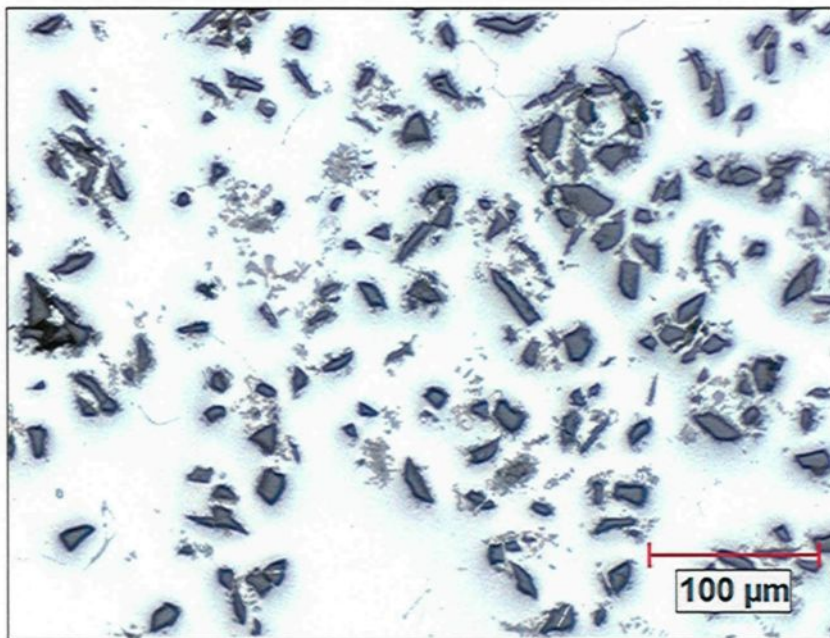


Figure 126 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)

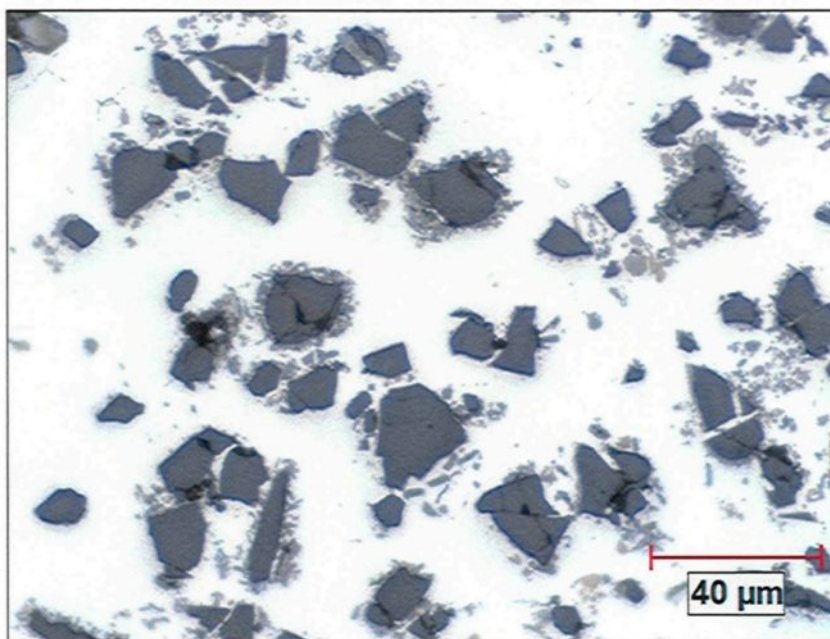


Figure 127 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)

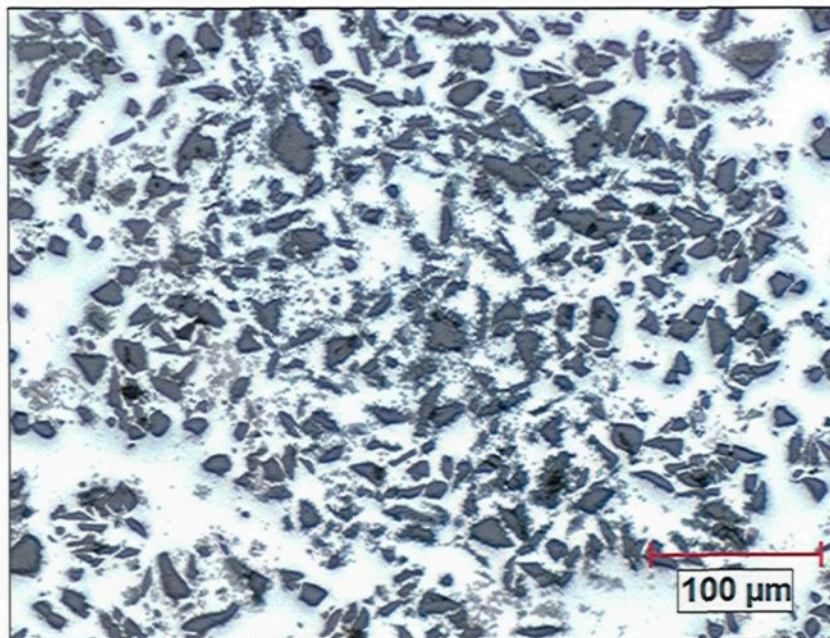
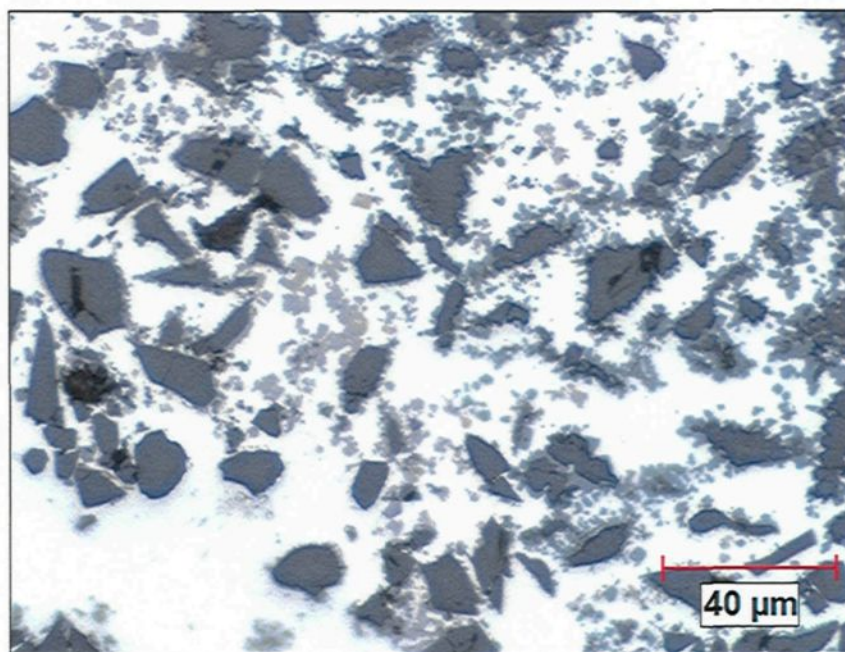


Figure 128 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)



Le scénario proposé pour expliquer ce phénomène est que des phases AlB_2 devaient d'abord être présentes dans l'agglomération avant l'ajout du titane et que celles-ci se soient par la suite dissoutes, à cause de la présence de titane autour de l'agglomération, et que le bore alors libéré ait diffusé jusqu'à la surface de l'agglomération et précipité avec le titane en solution dans la matrice pour former TiB_2 . Pour soutenir cette hypothèse, il faut d'abord que l'agglomération ait été présente dans le composite avant l'ajout du titane au composite, ce qui s'est fait au début de l'expérience. Et il semble bien que ce fut le cas puisqu'il n'y a aucune phase TiB_2 dans le cœur de l'agglomération contrairement à partout ailleurs dans le composite, ce qui signifie que celle-ci s'est formée avant l'ajout du titane, i.e. probablement lors de la fabrication des billettes. Aussi, il y avait fort probablement des phases AlB_2 dans le cœur de l'agglomération avant l'ajout du titane car les particules de B_4C ont été fortement attaquées par l'aluminium, comme l'indique leur contour accidenté et la présence importante de la phase Al_3BC , et que dans ces conditions, la phase AlB_2 a toujours été observée en quantité significative. De plus, la présence initiale de phases AlB_2 permettrait d'expliquer la concentration plus élevée que la normale de phases TiB_2 à la surface de l'agglomération. En effet, pour former une quantité importante de TiB_2 à la surface de l'agglomération, cela prenait une source importante de bore dans les environs. La présence de la phase AlB_2 qui aurait été dans l'agglomération aurait représenté une source de bore de choix, puisque c'est bien cette phase qui, selon les observations, disparaît facilement lorsque du titane est ajouté au composite.

Il faut maintenant expliquer pourquoi les cristaux d' AlB_2 se seraient dissout pour que le bore puisse aller précipiter avec le titane en solution dans la matrice d'aluminium entourant l'agglomération. D'abord, le titane a une plus grande affinité pour le bore que l'aluminium et thermodynamiquement, le phénomène est alors favorisé (voir équation 9). Pour qu'il y ait mouvement du bore contenu dans AlB_2 vers la surface de l'agglomération, il est nécessaire qu'il y ait une teneur moindre en bore en cet endroit. La présence de titane en solution dans le composite résulte justement en une diminution de la concentration en bore dans la matrice car le titane est plus avide que l'aluminium pour le bore et la concentration d'équilibre de bore en solution ne peut alors qu'être plus faible. Ainsi, ce différentiel de concentration en bore entre le cœur de l'agglomération et la matrice du composite contenant du titane aurait favorisé la diffusion du bore contenu au cœur de l'agglomération vers la surface de celle-ci. Le bore aurait ensuite réagi avec le titane en solution dans la matrice près de l'agglomération et formé TiB_2 . S'en suit alors une re-dissolution de la phase AlB_2 afin d'essayer de rééquilibrer la teneur en bore dans la matrice contenue dans l'agglomération. Ce bore est à nouveau consommé par le titane en solution se trouvant près de l'agglomération pour former à nouveau TiB_2 . Ce mécanisme continu ainsi jusqu'à ce que toute la phase AlB_2 soit dissoute ou jusqu'à ce qu'il n'y est plus de titane en solution dans la matrice. Dans le cas de l'agglomération de la figure 127, il semble bien qu'il y ait eu assez de titane pour dissoudre toutes les phases AlB_2 qui pouvaient être dans cette agglomération.

Avec le temps de maintien qui continue de passer, la présence de la phase AlB_2 se fait plus importante, tout comme c'est le cas des phases Al_3BC et TiB_2 . Les figures 129 et 130, représentant la microstructure du composite avec 2,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C , permettent de le constater. Il est aussi notable sur la figure 130 que des précipités ayant la forme d'aiguilles sont présent à la surface des particules de B_4C où la phase TiB_2 est présente en quantité significative. La couleur de cette phase est semblable à celle d' Al_3BC mais la forme de cette phase est différente de celle de la phase Al_3BC normalement présente dans le composite Al- B_4C . En effet, la figure 130 montre des précipités ayant des allures d'aiguilles, ce qui n'est pas l'allure typique de la phase Al_3BC lorsqu'il y a peu de phases TiB_2 autour des particules de B_4C , comme c'est le cas, par exemple, dans l'agglomération de la figure 128. Ainsi, il s'agirait peut-être d'une autre phase que Al_3BC . D'ailleurs, l'observation de telles aiguilles dans le composite contenant 3,0% Ti (section 4.2.3.11), dont la nature semble être Al_4C_3 , suggère que les aiguilles observées à la figure 130 puissent être la phase Al_4C_3 . Cela n'a cependant pas été confirmé.

Figure 129 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0%Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)

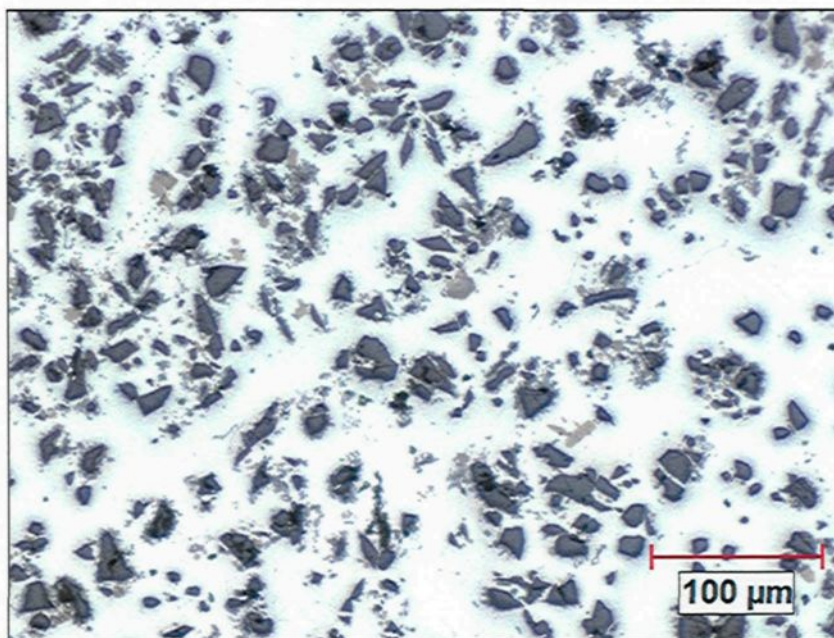
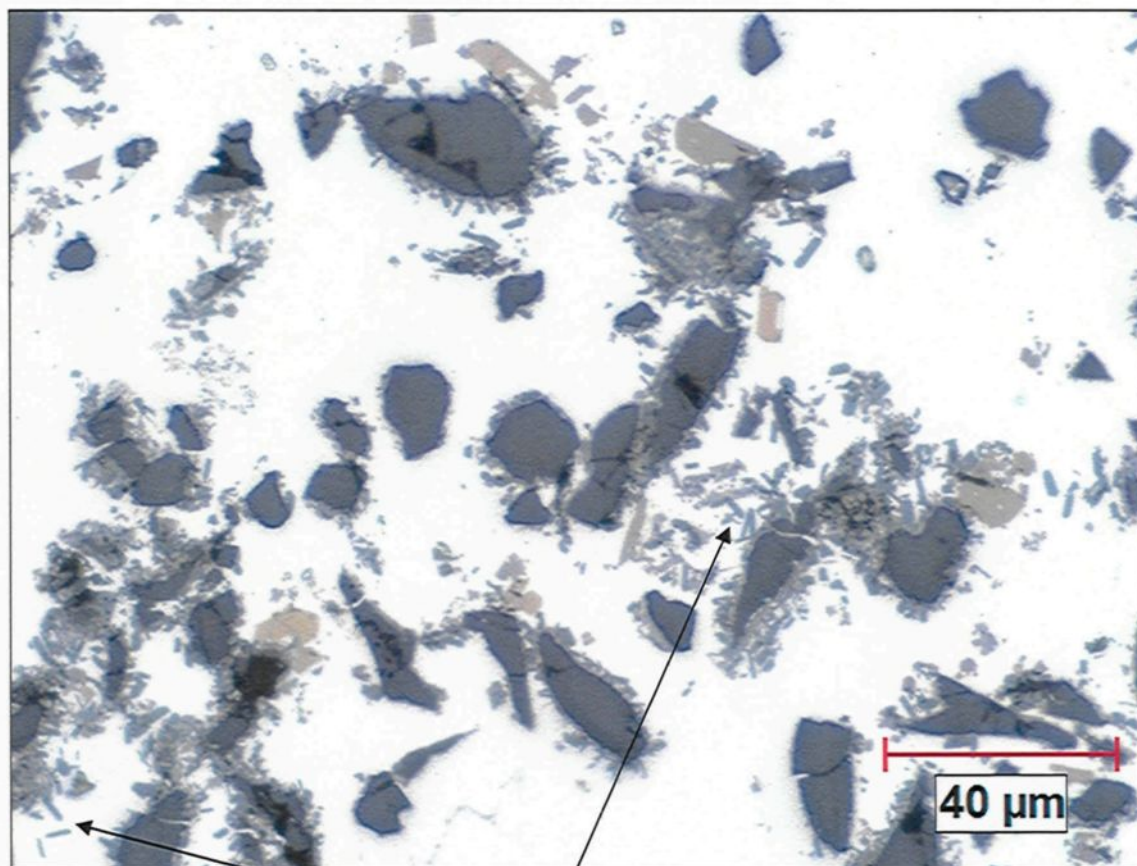


Figure 130 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 2,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)



Aiguilles de
Al₃BC ou de Al₄C₃

4.2.3.11 Microstructure des essais de fluidité avec 3,0% Titane

La teneur maximale en titane normalement utilisée pour la fabrication du composite par le procédé d'*Alcan* est de 2% Ti. Il a été décidé d'explorer au delà de cette limite pour confirmer que l'ajout d'une quantité de plus en plus importante de titane, au delà de la teneur optimale de 0,75% à 1,0% Ti, menait à une diminution de la fluidité. Cela a été confirmé avec 3,0% Ti, comme le montre la courbe de fluidité de la figure 54. L'allure de cette courbe de fluidité est cependant étrange avec un maximum après environ 30 minutes de maintien à 750°C, suivi d'une perte importante de fluidité par la suite. L'observation de la microstructure permet cependant de comprendre ce qui est à l'origine de ce phénomène.

D'abord, l'observation des sections des tiges de fluidité ne révèle pas de changement notable par rapport aux expériences passées au niveau de la distribution des particules (voir figures 131 et 132). Au niveau des agglomérations, il semble y en n'avoir moins en fonction du temps de maintien. Ce qui est intéressant, ce sont les « taches » rouges de la figure 131, section de la première tige de fluidité au début de l'expérience, qui représentent les phases Al_3Ti présentes dans le composite et qui ont été colorées de rouge par le logiciel d'analyse d'images afin de faciliter leur visualisation. La figure 133 montre ces phases Al_3Ti à plus fort grossissement et montre comment celles-ci sont énormes par rapport aux particules de B_4C . Ces phases Al_3Ti proviennent de l'alliage mère Al + 10% Ti ajouté dans le creuset avant l'incorporation des morceaux de billettes afin d'obtenir la teneur en titane désirée. Ces phases Al_3Ti sont présentes dans les échantillons pris dans les 20 premières minutes de l'expérience mais absentes dans les échantillons récupérés après 30 minutes de

maintien. Il semble donc que ces particules d' Al_3Ti soient en parti responsables de l'allure de la courbe de fluidité dans les premières 30 minutes de l'expérience puisque le moment à lesquelles ces phases sont complètement dissoutes correspond avec le maximum de fluidité. Ces grosses phases Al_3Ti représentent une phase solide de plus dans le composite et un obstacle important à l'écoulement du fluide dans les tubes de verre, ce qui expliquerait que leur présence ait résulté en une fluidité moindre au début de l'expérience.

Figure 131 : Section d'une tige de fluidité du composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C

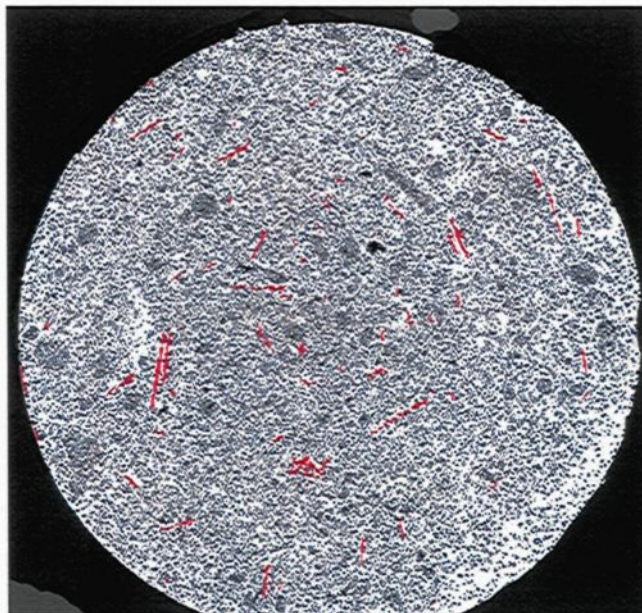


Figure 132 : Section d'une tige de fluidité du composite Al-B₄C 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C

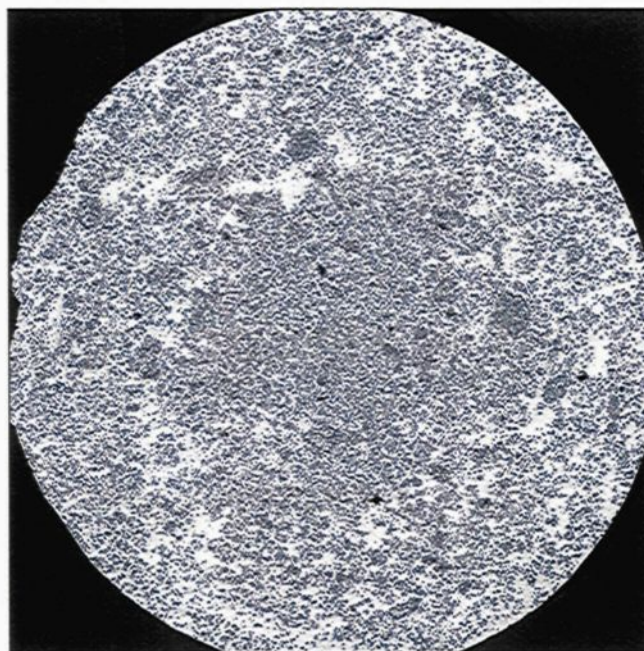


Figure 133 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C (200X)

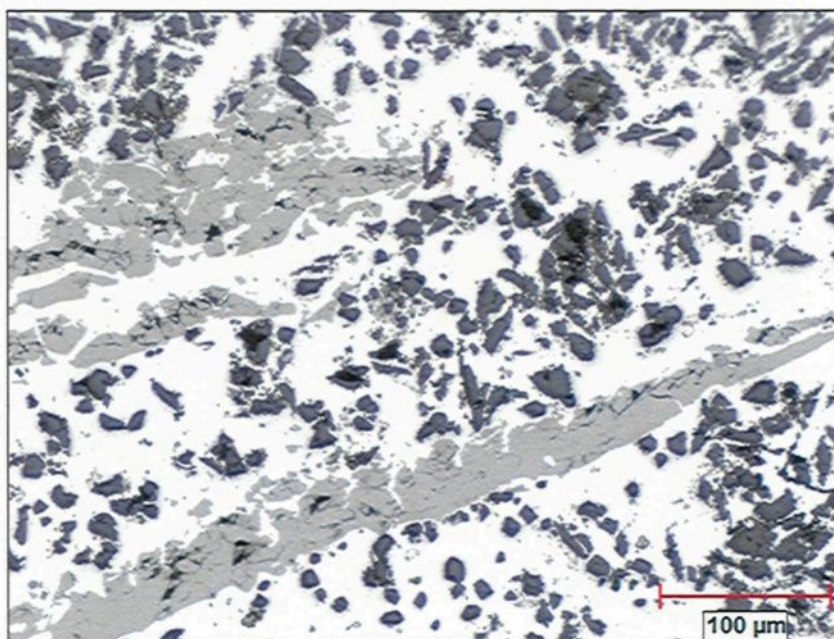
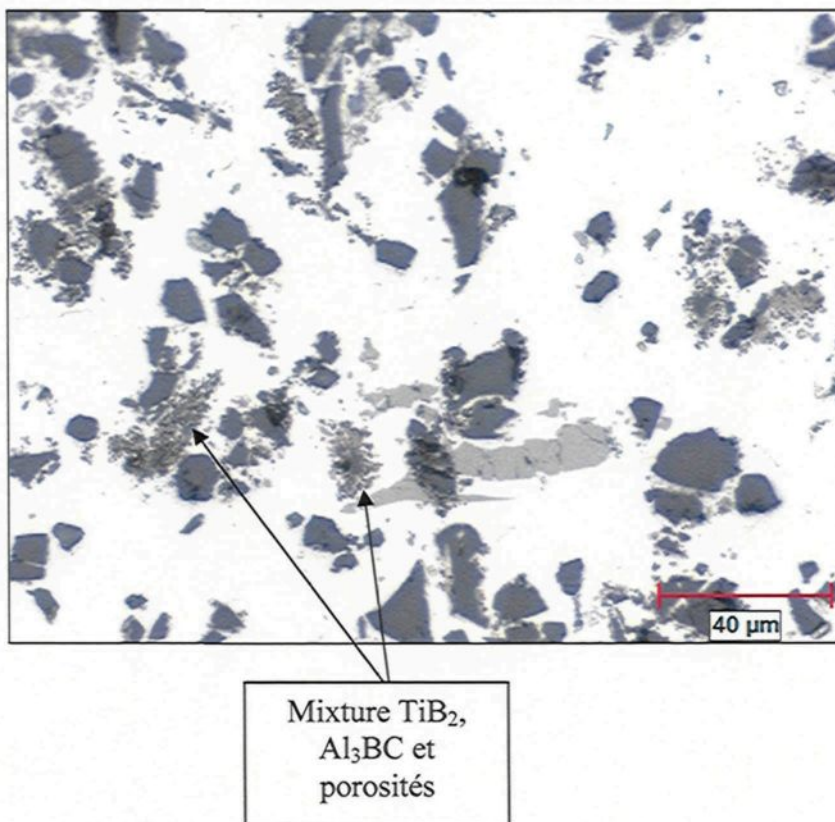


Figure 134 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C (500X)



Au delà des particules Al₃Ti, la microstructure du composite au début de l'expérience ne comporte pratiquement pas de phases AlB₂, sauf dans les agglomérations dont certaines en contiennent encore passablement. Comme il est possible de le voir sur la figure 134, les principaux produits de réaction sont TiB₂ et Al₃BC. Il est aussi notable que la mixture contenant Al₃BC, TiB₂ ainsi que des petites porosités qui avait déjà été observé auparavant (voir figures 82 et 91) et qui était jusqu'ici présente en de très faibles quantités dans le composite, est maintenant présente de façon significative à la surface des particules de B₄C dans le composite avec 3,0% Ti.

Après 30 minutes de maintien, au maximum de la fluidité et alors que les phases Al_3Ti ont complètement disparu, la microstructure est assez semblable à celle au début de l'expérience, sauf qu'il semble y avoir un peu plus de phases TiB_2 comme le montre les figures 135 et 136. La figure 137 prise dans le même échantillon permet de bien voir la mixture de produits de réaction à la surface des particules de B_4C mentionnée précédemment. Celle-ci est composée de TiB_2 et de petites porosités noires et ne semble pas contenir de Al_3BC comme les autres observée plutôt. Il est possible que la phase Al_3BC y fut présente, comme c'est généralement le cas ailleurs, et que celle-ci ait disparu au profit de la phase TiB_2 par le mécanisme qui fut proposé dans la section 4.2.3.5 et que la phase Al_4C_3 ait été formé comme sous produit de l'interaction du titane avec la phase Al_3BC . La présence de la phase Al_4C_3 permettrait d'ailleurs d'expliquer ces nombreuses porosités, qui seraient le résultat de l'exposition de phases Al_4C_3 à l'humidité dans l'air suite au polissage de l'échantillon.

Figure 135 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 30 minutes de maintien à 750°C (200X)

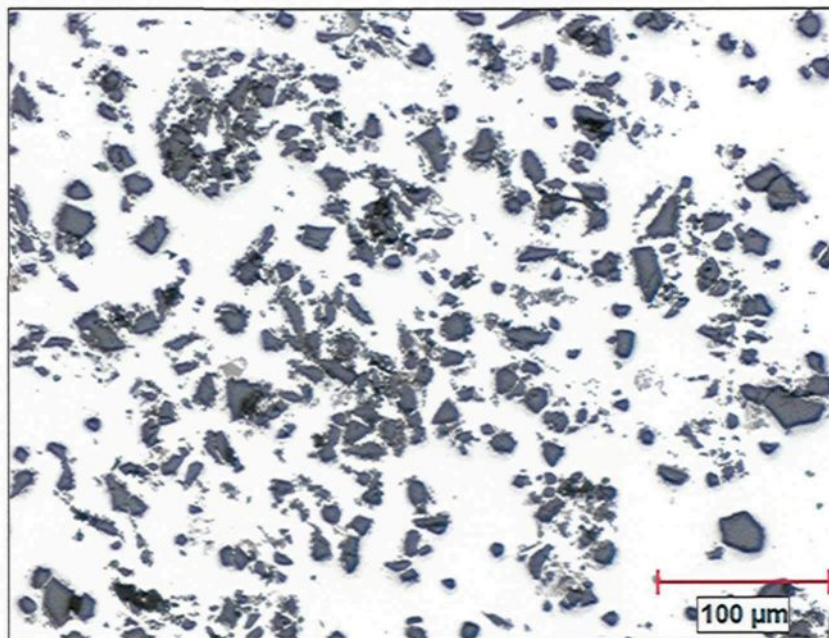


Figure 136 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)

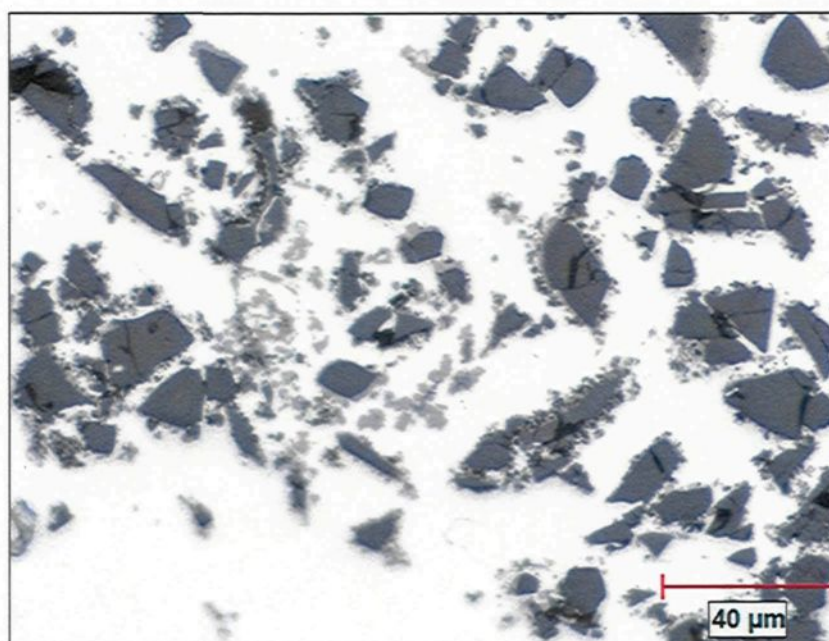
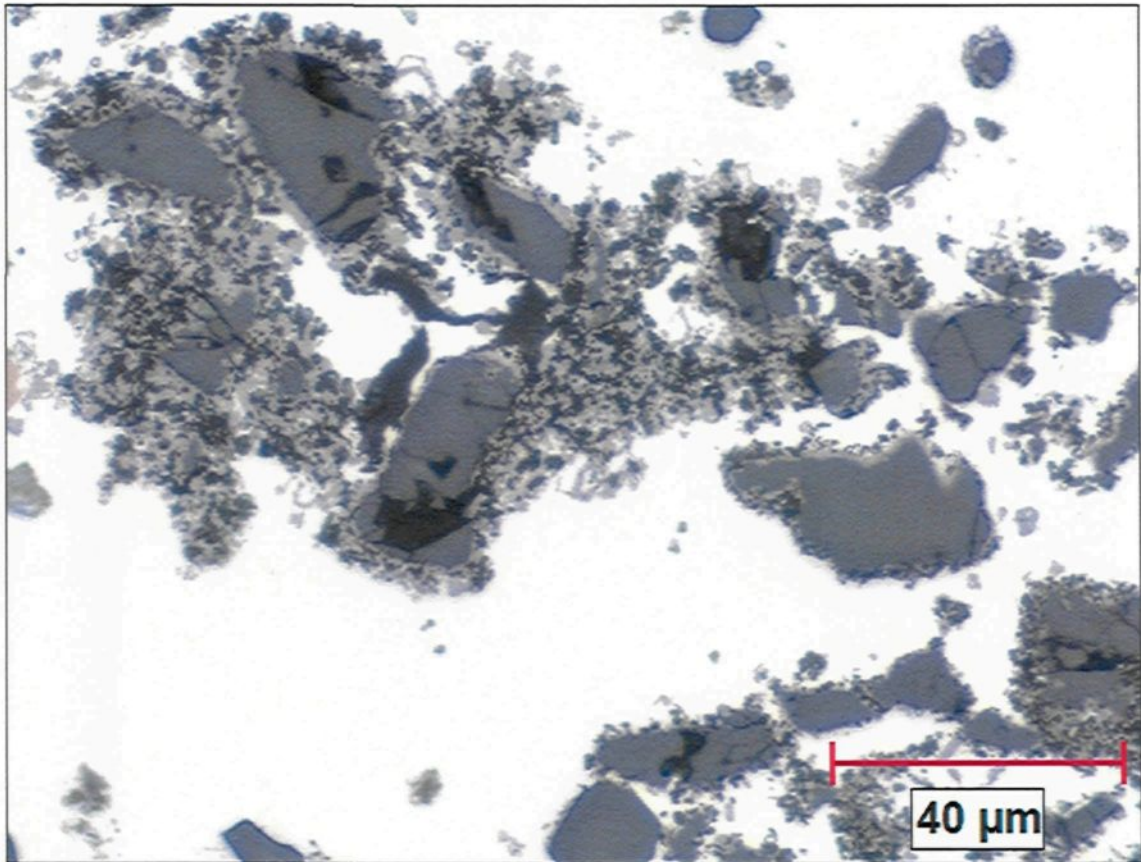


Figure 137 : Mixture dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 30 minutes de maintien à 750°C (500X)



Entre 30 et 120 minutes, la fluidité diminue et il semble que cela soit associé à une augmentation de la quantité de produits de réaction dans le composite. Même si la quantité importante de titane a permis de limiter la formation de la phase AlB_2 , celle-ci étant très peu présente même après 120 minutes, la quantité de la phase Al_3BC a augmenté par rapport au début de l'expérience et la quantité importante de titane ajouté a résulté en une quantité importante de phases TiB_2 , comme le montrent les figures 138, 139 et 140. La microstructure typique pour un temps de 120 minutes est montrée sur la figure 139 et celle-

ci révèle qu'il y a beaucoup de phases TiB_2 et Al_3BC . À certains endroits, le niveau de réaction est encore plus prononcé, comme le montre la figure 140, où pour la première fois, il est possible d'observer une agglomération contenant beaucoup de TiB_2 et non seulement Al_3BC et AlB_2 . Cette agglomération, où les particules de B_4C sont soudées entre elles par les produits de réaction, semble bien s'être formée après le début de l'expérience puisque les produits de réaction impliqués correspondent avec ceux présent dans la microstructure typique du composite avec 3,0% Ti, soit un mélange de Al_3BC et TiB_2 à la surface des particules de B_4C .

Figure 138 : Microstructure du composite Al- B_4C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)

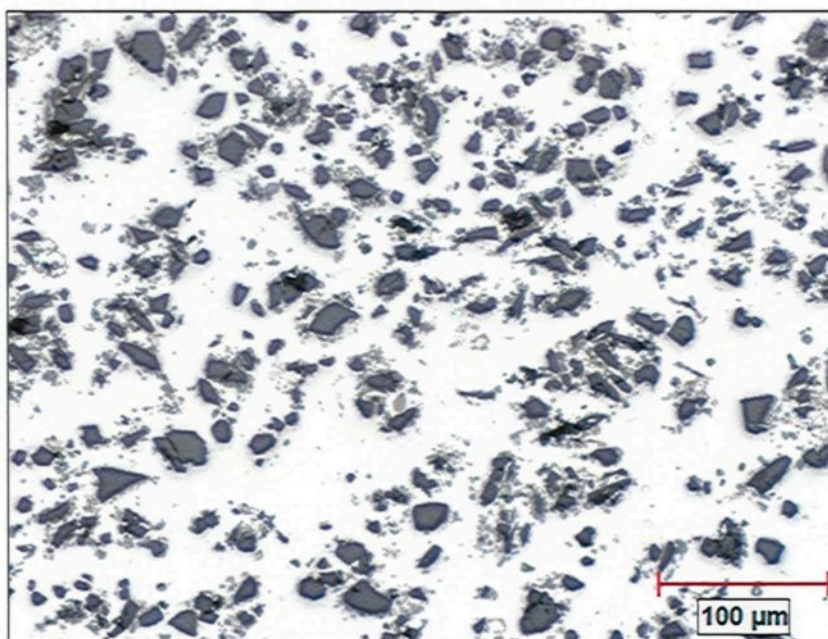


Figure 139 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)

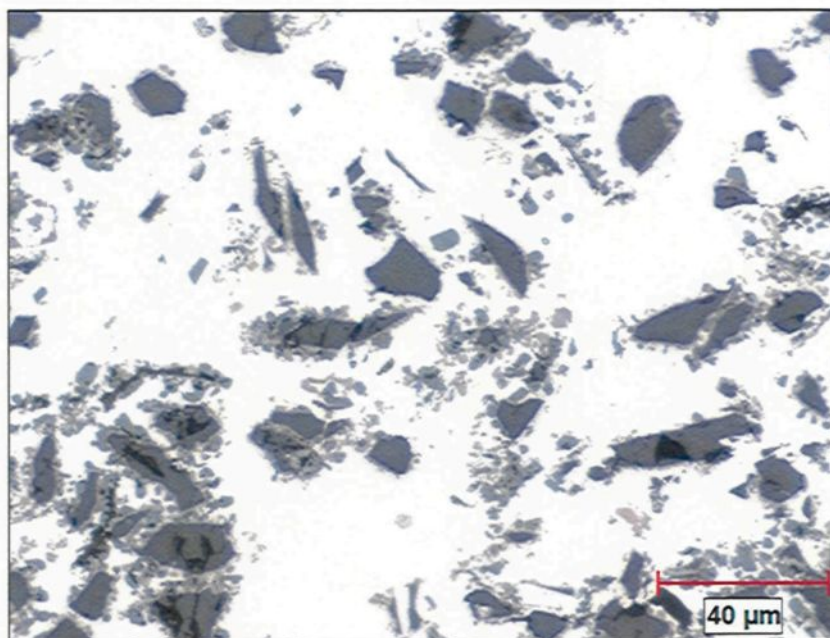


Figure 140 : Agglomération dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)

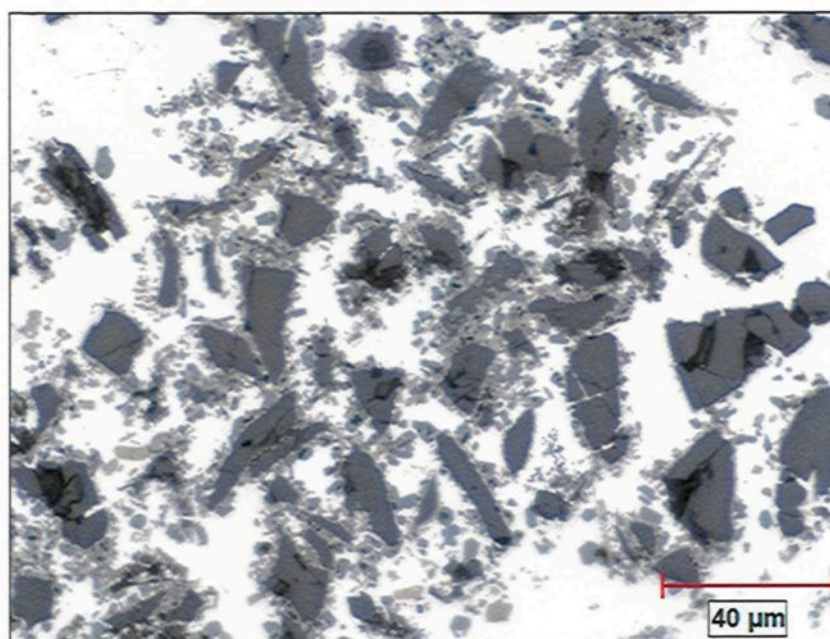
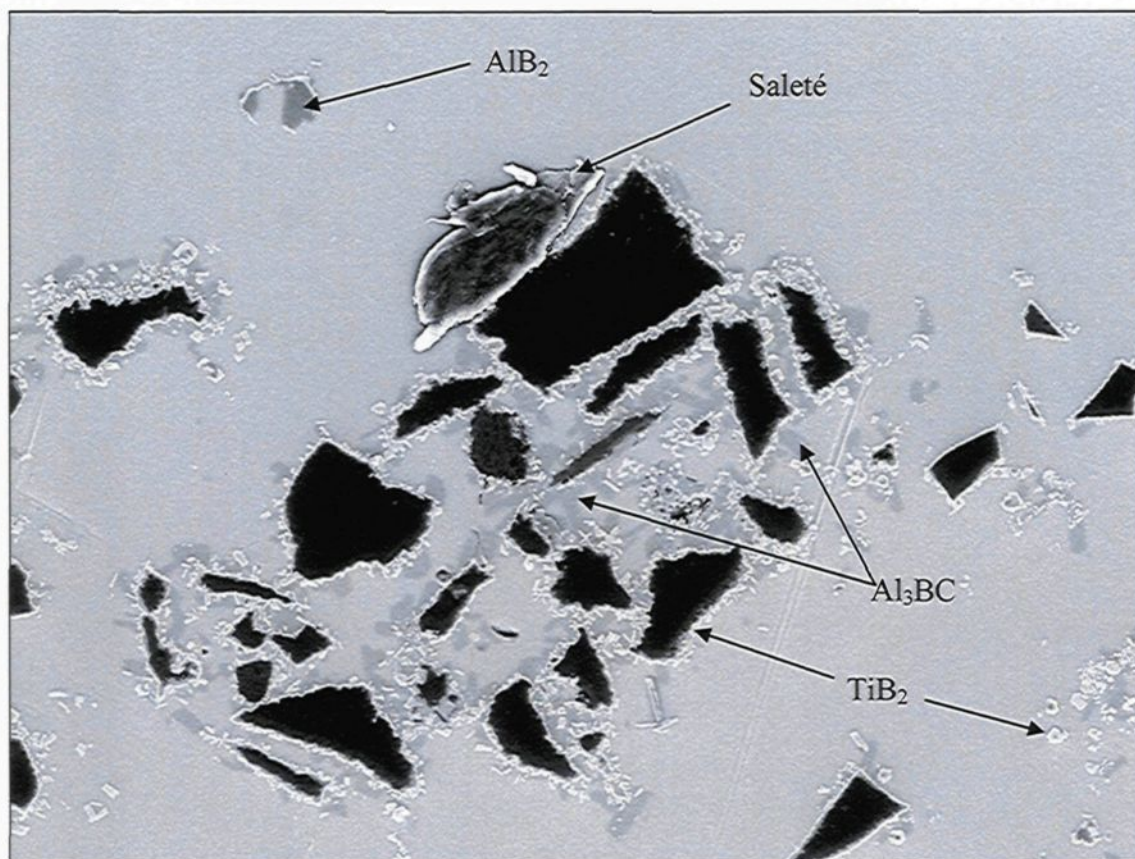


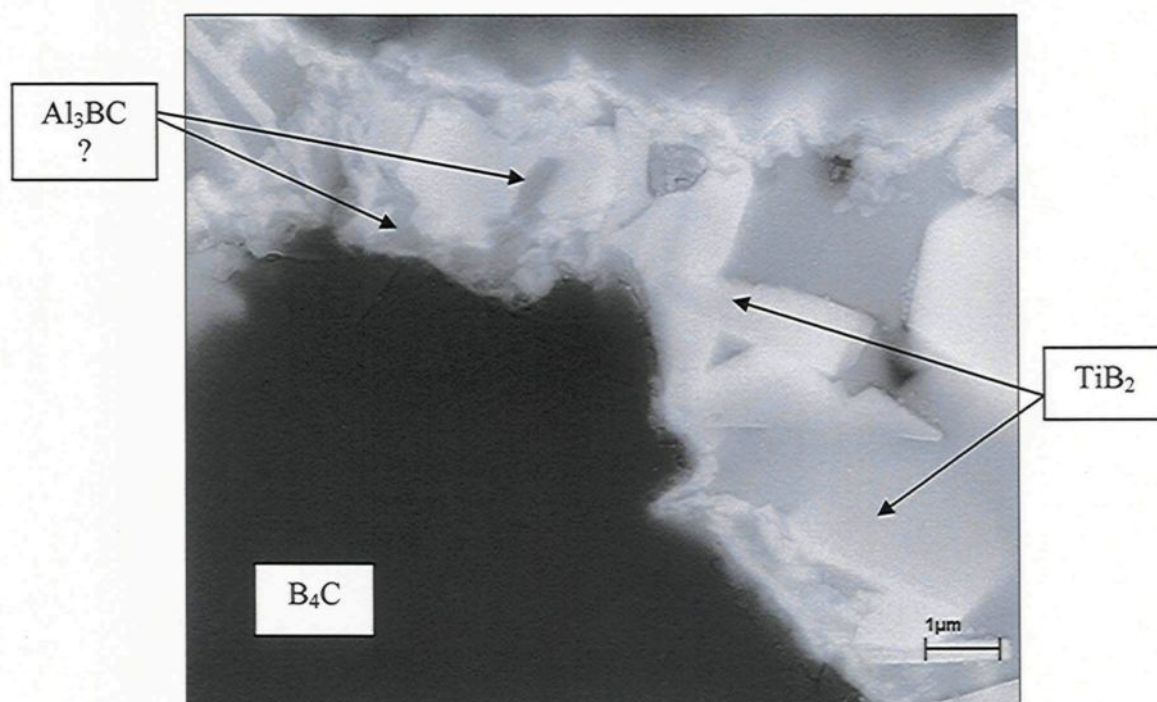
Figure 141 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (740X)



Observée au MEB (figure 141), la microstructure montre qu'il y a beaucoup de TiB₂ autour des particules de B₄C et un peu dans la matrice. Dans la figure 141, il y a aussi beaucoup de phases Al₃BC autour des particules de B₄C, celles-ci apparaissant légèrement plus foncées que la matrice. Il y a aussi une petite phase AlB₂, en gris foncé, qui semble avoir germé sur un précipité TiB₂. Le fait d'avoir beaucoup de titane dans le composite permet d'obtenir de gros cristaux de TiB₂ à la surface des particules de B₄C, de tailles beaucoup plus importantes de celles des cristaux de TiB₂ à la surface des particules de B₄C

du composite contenant 1,5% Ti (voir figure 120). La figure 142 permet aussi de voir qu'à certains endroits, il y a une autre phase entre TiB_2 et le B_4C et cela ressemble à la phase Al_3BC .

Figure 142 : Couche de TiB_2 à la surface du particule de B_4C dans le composite Al- B_4C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C , observée au MEB (7900X)



Même si des agglomérations contenant la phase TiB_2 sont présentes, il y a encore aussi des agglomérations contenant la microstructure typique d'un composite sans titane. La figure 143 montre une grosse agglomération où la microstructure au cœur de celle-ci ne contient que Al_3BC et AlB_2 . L'interface de cette agglomération avec le reste du composite est montrée sur la figure 144. La différence entre les microstructures est évidente : Dans l'agglomération, Al_3BC est présent en abondance à la surface des particules de B_4C ainsi

que de gros cristaux d' AlB_2 ; En dehors de l'agglomération, la phase TiB_2 domine et quelques phases Al_3BC sont présentes. La différence de microstructure entre l'intérieur des agglomérations et le reste du composite est encore plus évidente lorsque l'échantillon est observé au MEB. La figure 145 permet de facilement distinguer la phase TiB_2 et il est clair que celle-ci est absente du cœur de l'agglomération. Les particules de B_4C en dehors de l'agglomération possèdent toutes une couche importante de TiB_2 tandis que rien de tel n'est apparent pour les particules de B_4C dans l'agglomération. Aussi, il semble y avoir une barrière presque continue de phases TiB_2 à la surface de l'agglomération qui semble agir comme une frontière entre ces deux microstructures tout à fait différentes. De plus, même la matrice est différente. En effet, la matrice d'aluminium en dehors de l'agglomération est légèrement plus blanche (intensité de lumière légèrement plus élevée) que la matrice d'aluminium à l'intérieur de l'agglomération, ce qui pourrait être associé à une teneur en titane plus élevée dans la matrice d'aluminium en dehors de l'agglomération. Cela démontre bien comment des agglomérations formées alors qu'il y avait probablement peu de titane dans le composite, comme lors de la fabrication des billettes, se comportent comme des ensembles fermés et stables dans le temps, où le titane ne semble pas pouvoir pénétrer.

Figure 143 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)

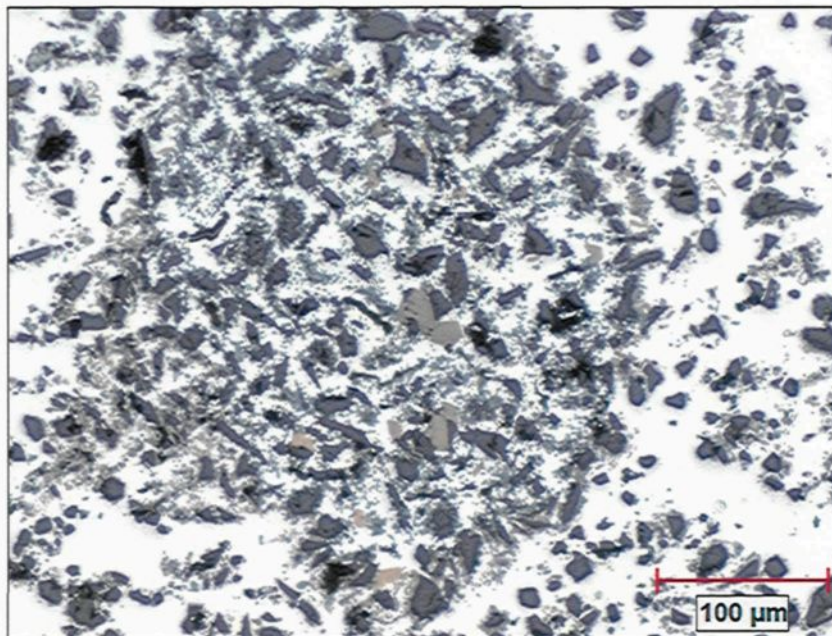


Figure 144 : Microstructure à l'interface de l'agglomération de la figure 144 dans composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)

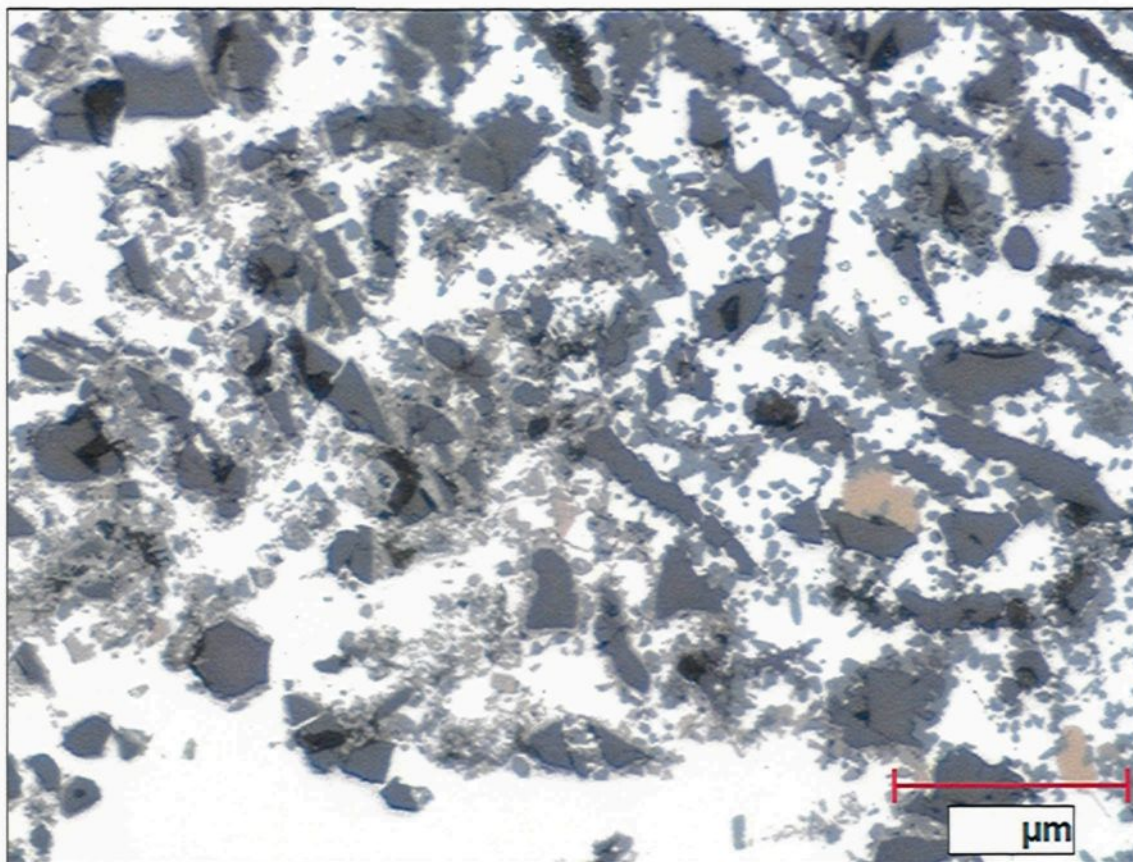
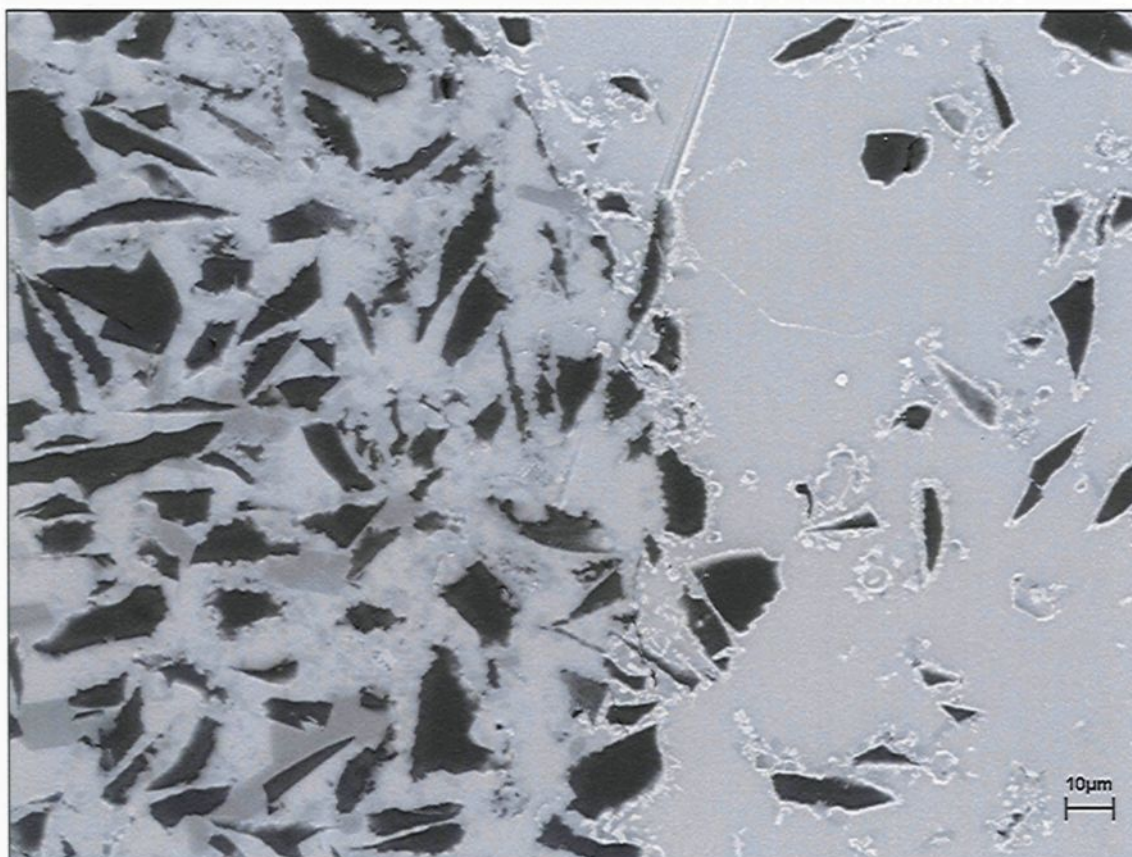


Figure 145 : Microstructure dans une agglomération versus microstructure du composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 120 minutes de maintien à 750°C, observée au MEB (500X)



Les échantillons recueillis suite à l'expérience avec 3,0% Ti ont aussi permis d'en comprendre plus sur les mixtures composées de TiB₂, Al₃BC et porosités observées précédemment. À plusieurs reprises, l'hypothèse a été faite que les petites porosités présentes dans la couche de produits de réaction comprenant TiB₂ et Al₃BC (ou sans Al₃BC) à la surface des particules de B₄C étaient le résultat de la dégradation de phases Al₄C₃ au contact de l'air. Jusqu'à présent, comme tous les échantillons ont été observés plusieurs jours après leur polissage, c'est seulement l'observation de petites porosités qui

permettait de faire cette hypothèse. Cependant, pour un échantillon recueilli au début de l'expérience avec 3,0% Ti, il a été possible d'observer l'échantillon avant la dégradation de la phase en cause (probablement Al_4C_3) et après, confirmant qu'il y a bien une phase qui se dégrade en étant exposée à l'air ambiant. La figure 147 montre la zone où a été observé ce phénomène. D'abord, le contour accidenté des particules de B_4C démontre que celles-ci ont été fortement attaquées. Il y est aussi présent une grande quantité de phases gris pâle autour des particules de B_4C , entremêlées avec des petites tâches noires, qui sont des porosités.

Par la suite, il a été décidé d'aller observer cet échantillon au microscope électronique à balayage afin de mieux observer cette zone. Mais préalablement, l'échantillon a été repoli afin d'enlever le dépôt de platine qui avait été déposé sur l'échantillon pour l'observation à la microsonde qui avait servi à l'identification de certaines phases. Avant d'aller au microscope électronique et juste après le polissage, une photo a été prise au microscope optique et celle-ci est montrée à la figure 147. Cette image montre qu'il n'y aucune porosité, mais plutôt des petites phases gris foncé (pointées par les flèches rouges) ayant des allures d'aiguilles, entremêlées avec la phase gris pâle (TiB_2).

Figure 146 : Zone de forte réaction dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée plusieurs jours après le polissage (500X)

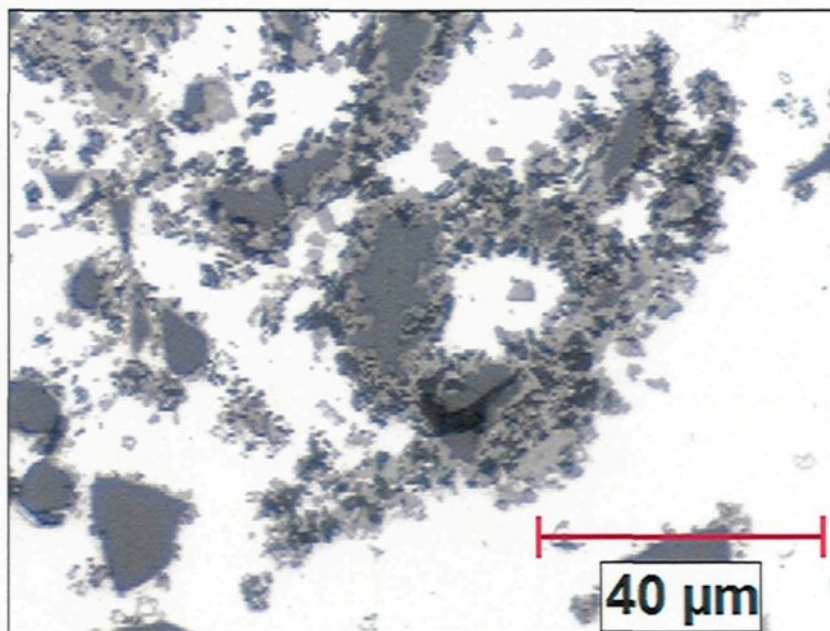
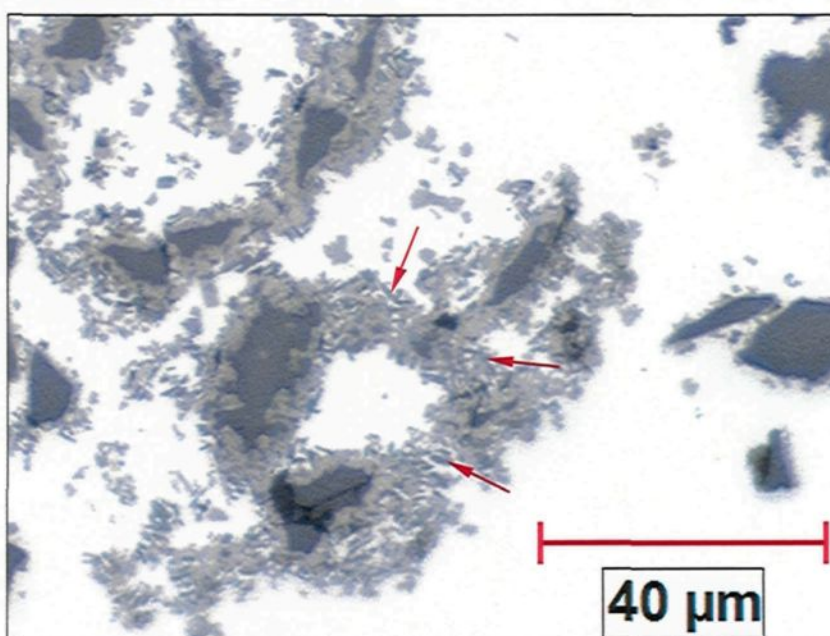


Figure 147 : Zone de forte réaction dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée immédiatement après le polissage (500X)



La même région observée au MEB à 1600X (figure 148) montre des petites phases d'un niveau de gris semblable à celui de la matrice d'aluminium (pointés par les flèches rouges) entremêlées avec des phases blanches (TiB_2). À un grossissement de 6400X, tel que présenté sur la figure 149, il est possible de bien voir ces petits précipités. Ceux-ci ont une allure vraiment différente de la phase Al_3BC qui se retrouve normalement autour des particules de B_4C tel que le montre la figure 120 de la section 4.2.3.6. Cela confirme donc qu'il y a bien une autre phase en plus de Al_3BC , AlB_2 , et TiB_2 dans le composite. Comme celle-ci se dégrade en étant exposée à l'air ambiant, cette phase est fort probablement Al_4C_3 , un produit reconnu pour agir de la sorte.

Figure 148 : Zone de forte réaction dans le composite Al- B_4C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée au MEB immédiatement après le polissage (1600X)

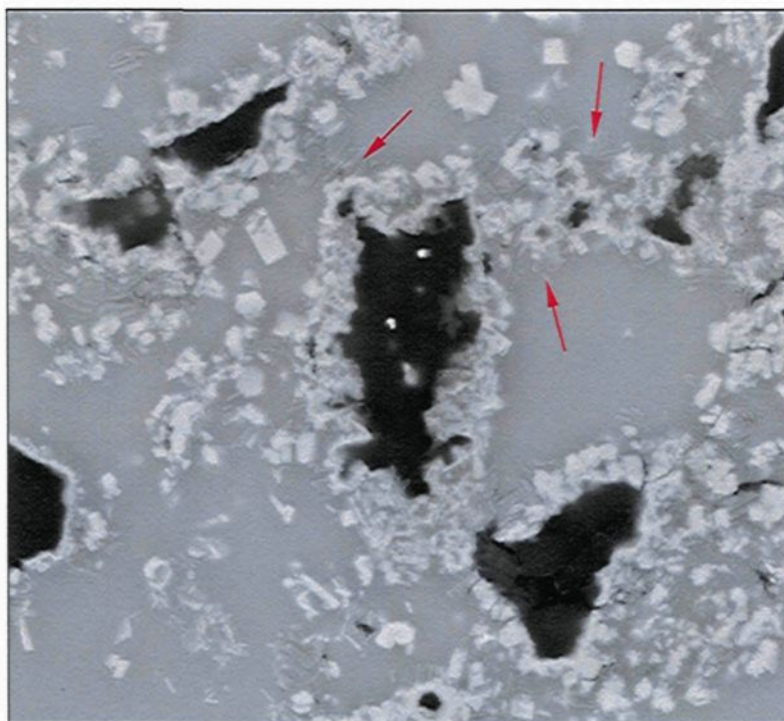
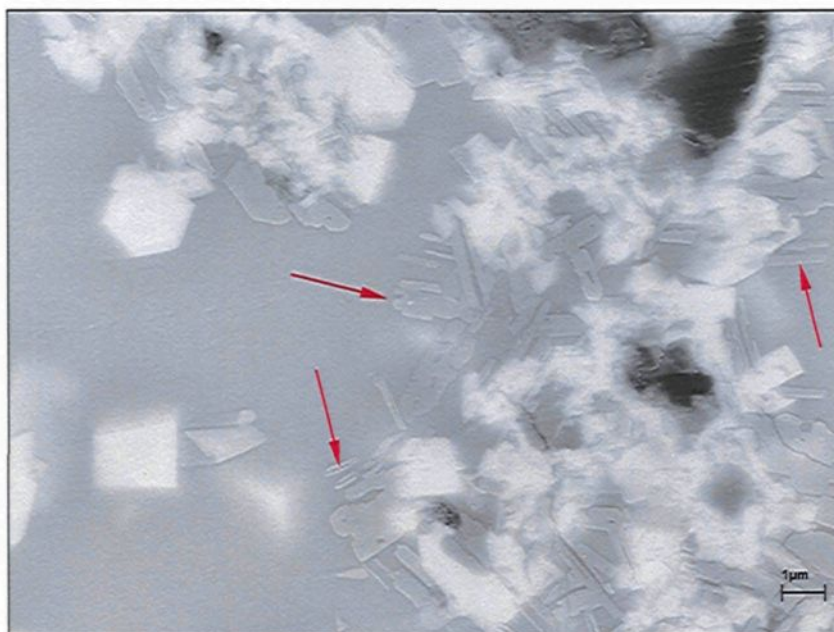


Figure 149 : Phase se dégradant au contact de l'air dans le composite Al-B₄C avec 3,0% Ti après 0 minute de maintien à 750°C, observée au MEB immédiatement après le polissage (6400X)



4.2.4 Analyse quantitative de l'influence du titane sur la microstructure du composite

L'analyse qualitative de la microstructure des tiges de métal recueillies lors des essais de fluidité a permis d'identifier les phases présentes, de comprendre les mécanismes de réaction en jeux et de réaliser l'influence de titane sur l'évolution approximative de la quantité des produits de réactions. La technique d'analyse d'images décrite à la section 3.4 a été utilisée afin de mesurer quantitativement l'évolution des produits de réaction en fonction des paramètres que sont le pourcentage de titane, la présence de magnésium, la température et le temps de maintien à l'état liquide. La section 4.2.4 présente les résultats pour les teneurs en titane suivantes : 0,5% Ti, 1,0% Ti, 1,5% Ti, 2,0% Ti et 3,0%Ti. L'influence des autres paramètres est présentée dans des sections subséquentes.

La quantification des produits de réaction par analyse d'images au microscope optique a permis de quantifier l'évolution des différentes phases présentes: Al_3BC , AlB_2 , B_4C et TiB_2 et Al_3Ti . Les phases AlB_2 et B_4C , à cause de leurs couleurs spécifiques et de leurs intensités de lumière passablement différentes des autres phases (Al_3BC , TiB_2 et Al_3Ti), ont été facilement distinguées par le programme d'analyse d'images. Cependant, les autres phases (Al_3BC , TiB_2 et Al_3Ti) qui sont toutes de couleur grise avec une faible différence d'intensité de lumière entre elles, n'ont pu être quantifiées séparément par le programme d'analyse d'images. Ainsi, l'analyse d'images donne l'évolution des phases B_4C , AlB_2 et des phases grises, ce qui inclut Al_3BC , TiB_2 et Al_3Ti . Pour l'essai avec 0,5% Ti, la quantité de TiB_2 détectable au microscope optique est minime et la phase grise peut alors être considérée comme étant seulement Al_3BC , sont trop biaiser le résultat. Cependant plus le

pourcentage de titane augmente, plus TiB_2 est présent et plus la phase grise devient un mélange Al_3BC / TiB_2 . Pour Al_3Ti , le seul moment où cette phase est présente est lors des 30 premières minutes des essais avec 3,0% Ti, la phase grise étant alors un mélange de Al_3BC , TiB_2 et Al_3Ti .

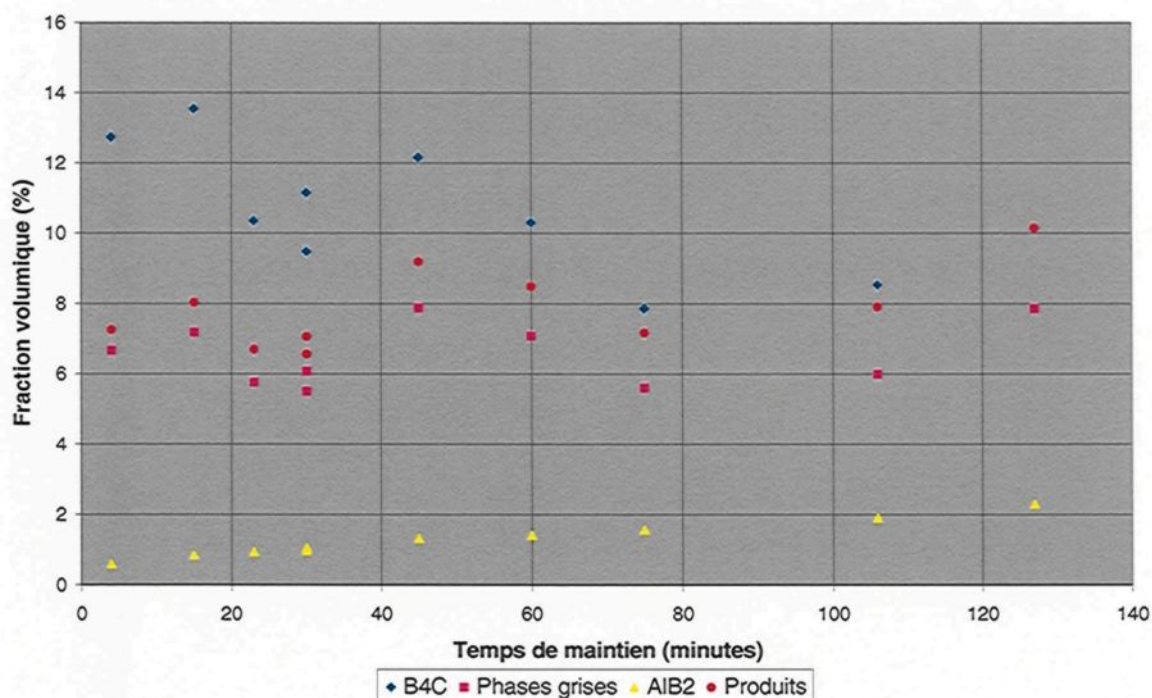
4.2.4.1 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 0,5% Ti

La figure 150 montre les résultats bruts de l'analyse d'images de la microstructure du composite contenant 0,5% Ti. L'évolution de la fraction volumique (en pourcentage) du B_4C , de la phase AlB_2 , des phases grises et de l'ensemble des produits de réactions y est présentée. Le terme « Produits » dans la légende de la figure 150 représente la somme des fractions volumiques de AlB_2 et des phases grises, i.e. l'ensemble des produits de réaction. Dans le cas de l'essais avec 0,5% Ti, la quantité de TiB_2 observable au microscope optique est pratiquement négligeable et la phase grise peut être considérée comme étant Al_3BC uniquement, sans trop d'erreur.

Sur la figure 150, l'observation des résultats bruts de l'évolution de la quantité des différentes phases présentes dans le composite n'est cependant pas très concluante. En effet, à l'exception de AlB_2 , il n'y a pas de tendance net et logique de la fraction volumique des différentes phases mesurées. Le problème est que la distribution des particules de B_4C dans la section observée n'est pas homogène et cela a résulté en différentes fractions volumiques de B_4C dans les dix échantillons analysés. Comme les phases grises (Al_3BC ou TiB_2) se situent principalement à la surface des particules de B_4C , la teneur en phases grises

est fortement dépendante de la teneur en B_4C , ce qui explique pourquoi la fraction volumique de la phase grise varie sensiblement de la même façon que varie la fraction volumique de B_4C . Quant à la phase AlB_2 , le fait que celle-ci germe plutôt dans la matrice semble permettre d'éviter la dépendance avec la concentration en B_4C observée, ce qui expliquerait que l'évolution de la fraction volumique de cette phase sur la figure 150 se face de la façon appréhendée.

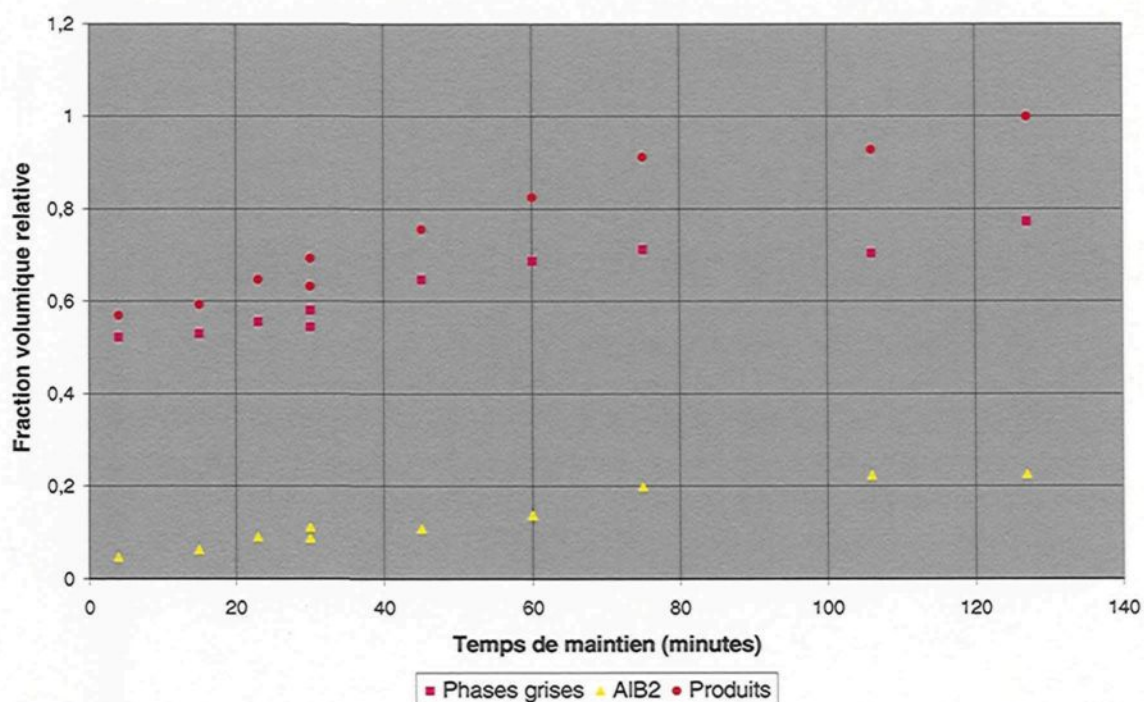
Figure 150 : Fraction volumique mesurée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C



Afin d'éliminer l'effet lié à la variabilité de la distribution des particules de B_4C , les résultats bruts d'analyse d'images ont été relatifs en divisant les fractions volumiques

mesurées des divers produits de réaction par la fraction volumique de B_4C mesurée, ce qui a donné la figure 151. Les résultats affichent maintenant une tendance logique. Les quantités d' AlB_2 et d' Al_3BC augmentant constamment et sensiblement au même rythme pour les 80 premières minutes de l'expérience avant de ralentir par la suite.

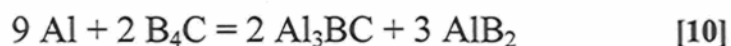
Figure 151 : Fraction volumique relative des produits de réaction dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C



Même si ces données relatives sont intéressantes, il est beaucoup plus pratique de connaître l'évolution de la quantité de produits de réaction en terme de fraction volumique, en pourcentage, et non en terme de valeurs relatives au pourcentage de B_4C , quantité qui diminue suite à la formation des produits de réaction. Connaissant les fractions volumiques

des différentes phases initialement présentes dans les billettes, il est possible avec l'équation de la réaction chimique de recalculer l'évolution de chacune des phases, en terme de fraction volumique, à partir des données relatives. Cela permet d'obtenir des valeurs de fractions volumiques recalculées qui ne seront pas influencées par la distribution non uniforme des particules de B_4C dans l'échantillon observé. De plus, cela permettra aussi de comparer les différentes expériences entre elles, où encore une fois, des différences importantes en terme de fractions volumiques de B_4C mesurées rendent la comparaison difficile.

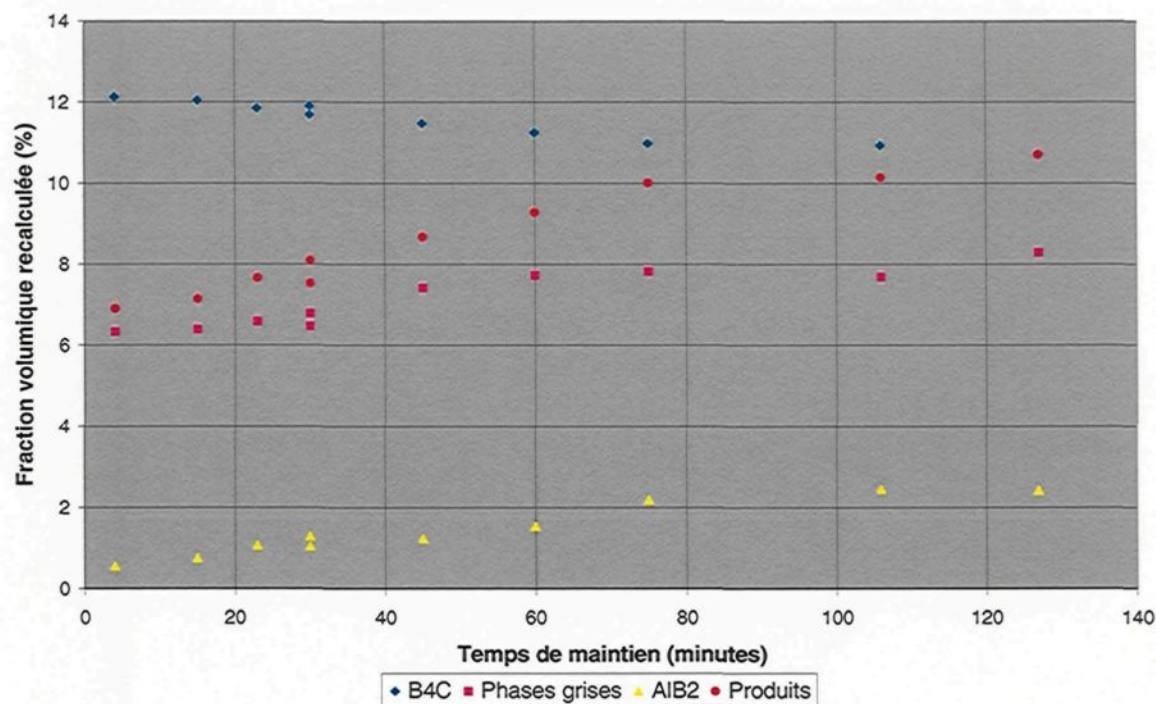
Pour le composite contenant 0,5% Ti, la principale réaction chimique qui s'y produit entre la première mesure de fluidité, i.e. le temps de maintien zéro, et la dernière, telle que présentée dans la section 4.2.3.3, est la suivante :



En plus des produits Al_3BC et AlB_2 , la phase TiB_2 a aussi été observée dans la microstructure du composite contenant 0,5% Ti. Cependant, comme la quantité de titane y était minime, la quantité de TiB_2 produit y était par conséquent aussi minime. De plus, il a été observé que le titane ajouté au composite était rapidement dissous et consommé, et celui-ci avait donc probablement complètement réagi lors de la montée en température, avant que la première mesure de fluidité ne fût effectuée. Les produits de réaction principalement formés à partir du temps de maintien zéro sont donc AlB_2 et Al_3BC . Il est

alors possible d'utiliser les équations 29, 30 et 31 (Annexe 7.5), qui ne tiennent pas compte de la présence du titane, pour recalculer la fraction volumique des différentes phases à partir des valeurs relatives sans biaiser de façon significative les résultats. Le détail du calcul permettant d'obtenir les valeurs des fractions volumiques recalculées des différentes phases est présenté en Annexe 7.5. La figure 152 présente l'évolution de la fraction volumique recalculée par la méthode décrite à l'annexe 7.5 en fonction du temps de maintien pour le composite avec 0,5% Ti.

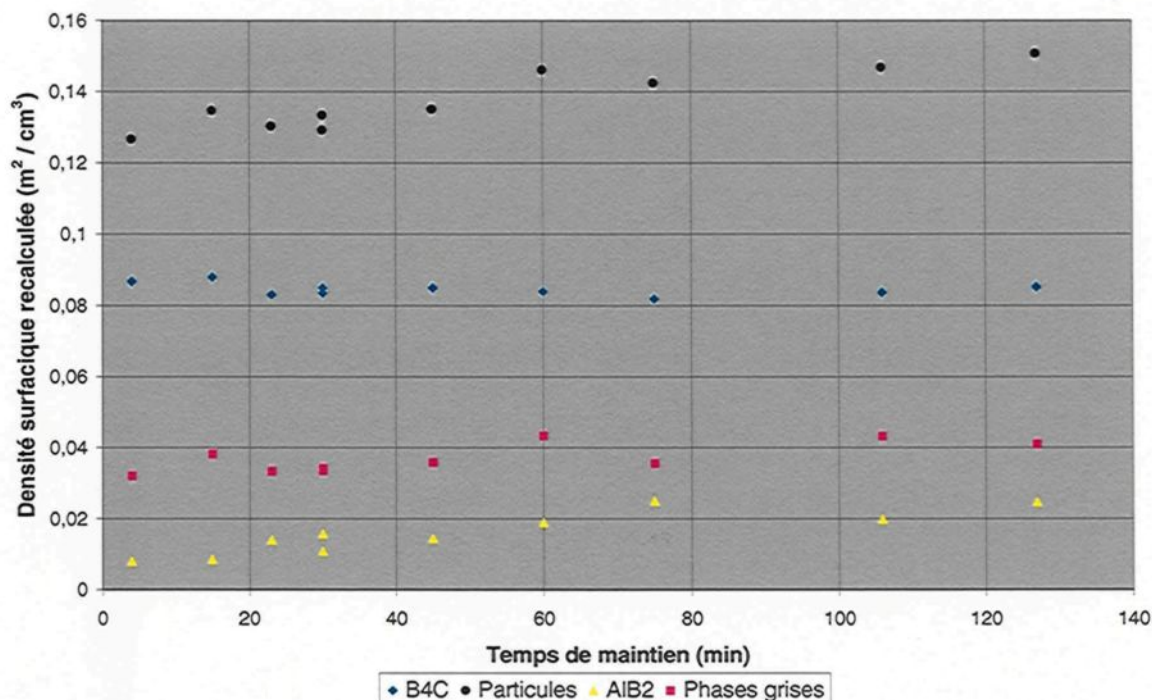
Figure 152 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C



Avant d'entrer dans l'analyse de la figure 152, il est important de préciser que pour toutes les expériences réalisées, lorsque les morceaux de billettes ont été ajoutés à l'alliage Al-Ti dans le creuset, les fractions volumiques des différentes phases, calculées à partir des résultats d'analyse d'images des billettes, étaient les suivantes : 12,4 % B_4C , 5,53 % de phases grises et 0,663 % de AlB_2 . La figure 152 indique donc qu'il y a eu production de la phase Al_3BC lors de la période de montée en température, qui a duré 30 minutes, tandis que la quantité de AlB_2 a quant à elle diminué durant cette même période. La perte en AlB_2 a probablement été causée par la présence du titane ajouté qui, comme il l'a été observé lors de l'analyse qualitative de la microstructure, réagit pour former la phase TiB_2 au dépend de la phase AlB_2 . Par la suite, la quantité de AlB_2 augmente constamment à un rythme de 0,0203% (pourcentage évalué par rapport au volume total de composite) par minute, durant les 80 premières minutes. Dans la même période, la phase Al_3BC s'est formée à une vitesse supérieure à la phase AlB_2 avec 0,0250% par minute. Par la suite, la production de la phase AlB_2 a ralenti, tout comme celle de la phase Al_3BC , pour atteindre des pourcentages totaux de 2,4% et 8,3% respectivement après 120 minutes de maintien à 750°C. Ainsi, à la fin de l'expérience, il y a autant de produits de réaction que de B_4C , pour un total de plus de 21% de phases solides dans le composite, soit une augmentation de 14% par rapport à la quantité de phases solides présente au début de l'expérience. La période de ralentissement après les 80 premières minutes de l'expérience est quant à elle probablement due à la présence plus importante des produits de réactions à la surface des particules de B_4C , ce qui constitue un obstacle à la diffusion des éléments et donc à la formation des produits de réaction.

La densité surfacique des différentes phases dans le composite, i.e. la quantité de surface des phases par unité de volume, est un paramètre qui a été identifié comme potentiellement important par rapport à son influence sur la fluidité et a donc aussi été mesuré lors de l'analyse d'images. La figure 153 présente l'évolution de la densité surfacique de la phase AlB_2 , du B_4C et de l'ensemble des particules solides, ce qui inclue le B_4C , les phases grises (Al_3BC et TiB_2) et AlB_2 . Les densités surfaciques mesurées ont aussi été relativées par rapport à la teneur en B_4C mesurée et ont ensuite été recalculées en multipliant ces valeurs relatives par les teneurs en B_4C recalculées par l'équation 29 présentée en Annexe 7.5. Il est à noter que la densité surfacique de la phase Al_3BC n'a pas été mesurée puisque que cette phase est généralement attachée à la surface des particules de B_4C et que la mesure de densité surfacique n'aurait pas été pertinente puisque la surface qui aurait été mesurée à l'interface $\text{B}_4\text{C} / \text{Al}_3\text{BC}$ ne peut contribuer à l'augmentation de la viscosité du composite, puisque que le liquide n'est pas en contact avec cette surface. Cependant, l'augmentation de la densité surfacique associée à la présence de Al_3BC a été estimée, en soustrayant les densités surfaciques du B_4C et de la phase AlB_2 à la densité surfacique de l'ensemble des particules. Bien sûr, cette approximation est valide seulement si la densité surfacique des particules de B_4C ne varie pas de façon trop importante au cours de l'expérience, ce qui semble avoir été le cas avec l'essais contenant 0,5% Ti comme le montre la figure 153.

Figure 153 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti à 750°C



La figure 153 montre que la densité surfacique de l'ensemble des particules augmente avec le temps de maintien, celle-ci passant d'environ $0,125 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ à un peu plus de $0,15 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ après 137 minutes de maintien à 750°C , une augmentation de 20%. Cette augmentation de densité surfacique est en grande partie causée par la phase AlB_2 qui contribue pour 68% de cette augmentation et dont la densité surfacique a augmenté de plus de 210% au cours de l'expérience. La densité surfacique des phases grises, qui sont dans ce cas-ci considérées comme étant seulement Al_3BC , n'a quant à elle augmenté que de 34%, mais compte pour tout de même 32% de l'augmentation totale de densité surfacique de

l'ensemble des particules, ceci étant due au fait que la phase Al_3BC se retrouve en plus grande quantité dans le composite que la phase AlB_2 .

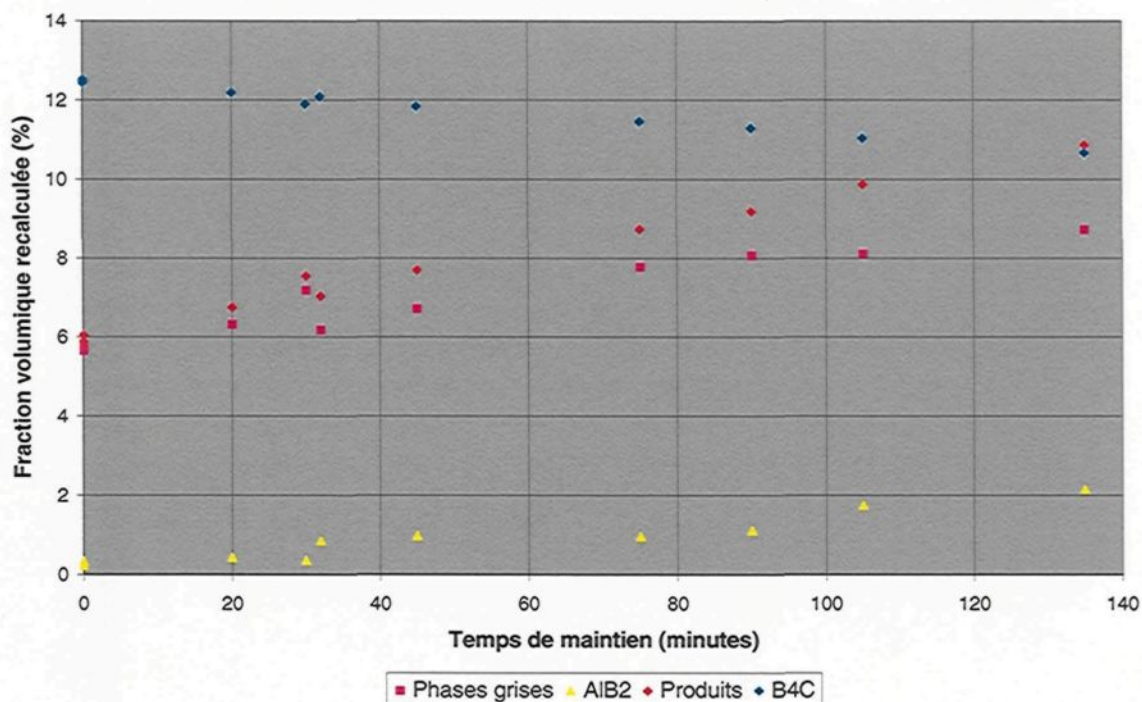
4.2.4.2 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 0,75% Ti

Les figures 154 et 155 montrent respectivement l'évolution des fractions volumiques et des densités surfaciques recalculées des différentes phases présentes dans le composite contenant 0,75% Ti. Pour recalculer les valeurs des fractions volumiques à partir des données relatives, il a été assumé que Al_3BC et AlB_2 ont été les uniques produits de réaction formés durant la période des mesures de fluidités et cela correspond avec ce qui avait été observé lors de l'analyse qualitative de la microstructure. Il a été observé un peu plus de phases TiB_2 au microscope optique que pour l'essai avec seulement 0,5% Ti, mais les quantités ne sont tout de même pas très importantes. De plus, à cause de son importante réactivité et comme il n'avait pas été observé de changement notable de la quantité de la phase TiB_2 entre le début et la fin de l'expérience, il est donc fort probable que le titane ait été en grande partie consommé avant la première mesure de fluidité.

L'évolution des fractions volumiques des produits de réaction s'est faite de façon constante lors de l'essai avec 0,75% Ti, comme le révèle la figure 154. La fraction volumique de la phase AlB_2 a augmenté à une vitesse de 0,0132 % par minute, passant d'environ 0,28% au début de l'expérience à légèrement plus de 2% après 135 minutes. Les phases grises sont quant à elles passées de 5,7% à 8,7% durant cette période et ce, à un

rythme de 0,0227% par minutes. La quantité totale de produits de réaction a donc presque doublée durant l'expérience, passant de 5,9% à 10,9%, à une vitesse de 0,0359% par minute. La quantité totale de particules solides, en incluant le B_4C , est passé de 18,6% à 21,5 % durant l'expérience, soit une augmentation de 15,6% par rapport au début de l'expérience.

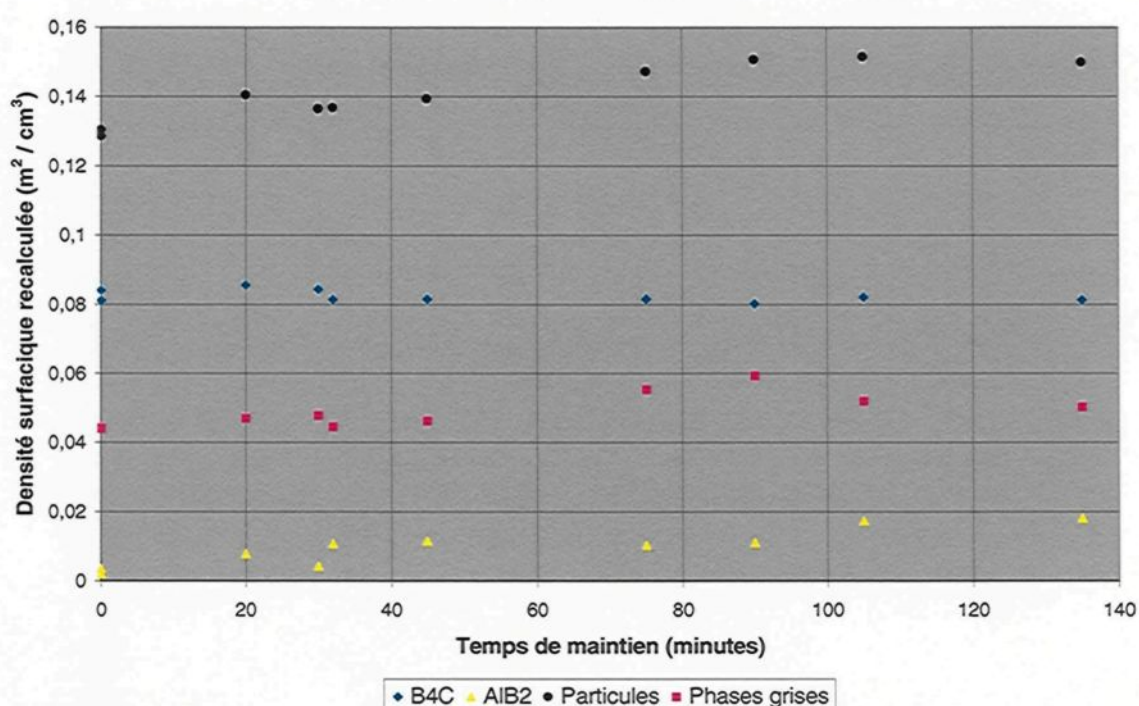
Figure 154 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,75% Ti à 750°C



L'évolution de la densité surfacique des différentes phases solides est montrée sur la figure 155. Celle-ci indique une augmentation sensiblement constante de la densité surfacique en fonction du temps de maintien. Aussi, encore une fois, la phase AlB_2

contribue pour un grand pourcentage de l'augmentation de la densité surfacique (70%) malgré une quantité moindre de la phase AlB_2 . L'augmentation de densité surfacique associée à la phase Al_3BC n'est que de 30%.

Figure 155 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,75% Ti à 750°C



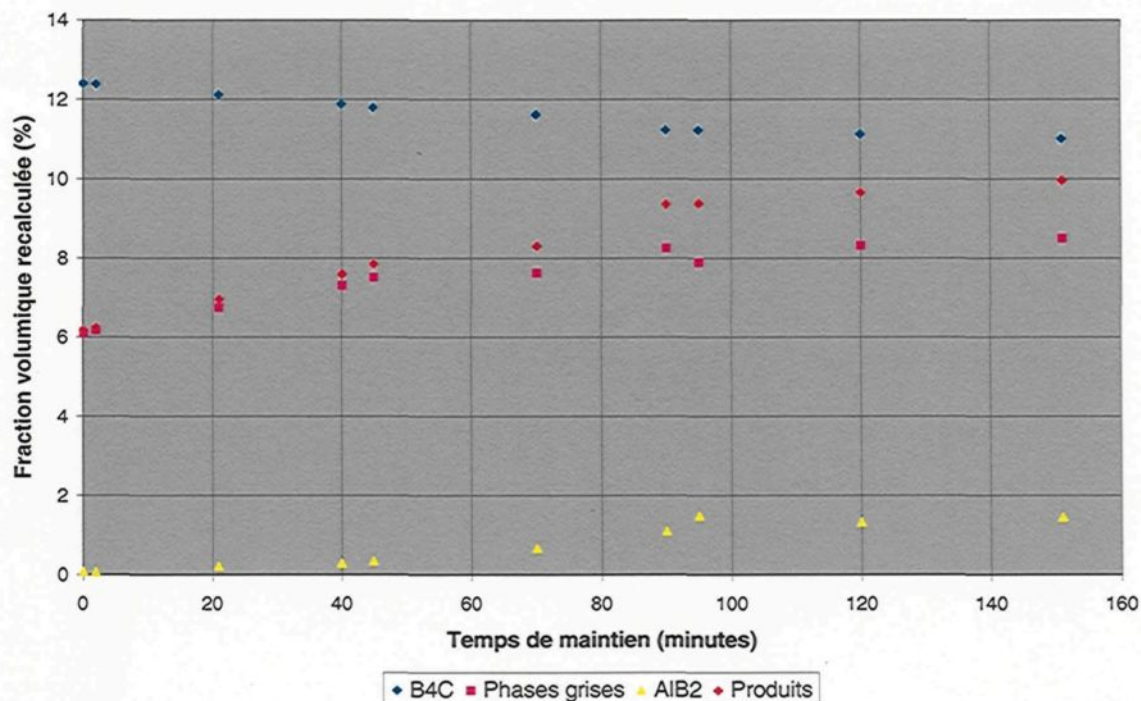
4.2.4.3 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 1,0% Ti

La figure 156 dévoile les résultats d'analyse d'images pour le composite contenant 1,0% Ti. Pour recalculer les valeurs des fractions volumiques à partir des valeurs relatives, il a été assumé que les produits de réaction entre Al et le B_4C durant la période étudiée étaient seulement AlB_2 et Al_3BC négligeant ainsi le fait que du TiB_2 fut probablement produit dans

cette période. Cependant, selon les observations faites au microscope optique, il ne semble pas y avoir eu de production importante de TiB_2 durant cette période. De plus, il a été observé que le TiB_2 semble se former principalement au dépend de AlB_2 , ce qui signifie que la fraction volumique de B_4C ne diminue probablement pas suite à la formation de TiB_2 et donc que l'utilisation de l'équation 29 (Annexe 7.5) n'entraîne pas de biais significatif.

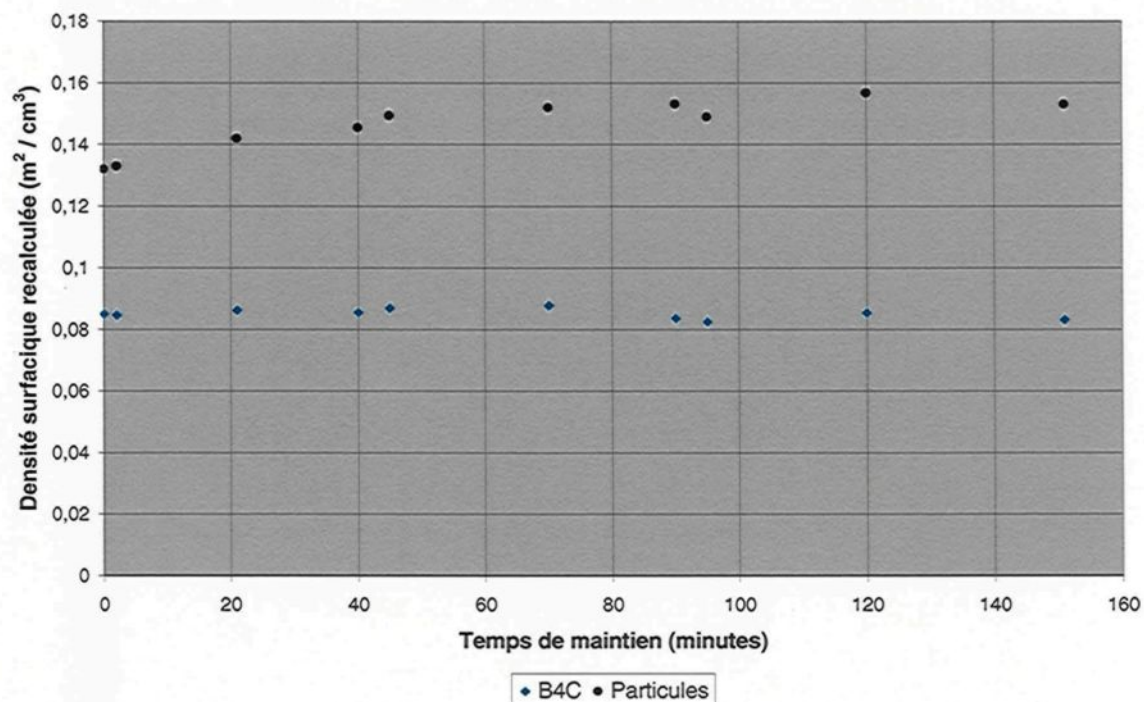
La figure 156 montre que la présence de 1,0% Ti a permis de pratiquement éliminer toute la phase AlB_2 lors des 40 premières minutes de l'expérience. Par la suite, celle-ci s'est fait de plus en plus présente pour plafonner aux alentours de 1,45% après 90 minutes et se maintenir à ce niveau par la suite. Les phases grises qui consistent essentiellement en Al_3BC , mais aussi en TiB_2 , augmentent à un taux d'environ 0,0204% par minute dans les 80 premières minutes et la production ralenti par la suite. Quant à l'ensemble des produits de réaction, la vitesse de production est pratiquement constante lors des 90 premières minutes, à une vitesse de production de 0,0336% par minute, et ralenti aussi par la suite.

Figure 156 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,0% Ti à 750°C



La figure 157 montre l'évolution de la densité surfacique de l'ensemble des particules solides ainsi que du B₄C en fonction du temps. Suite à une erreur lors d'acquisition des données, les valeurs de densité surfacique associées à la phase AlB₂ n'ont pas été enregistrées et elles ne sont donc pas présentes sur la figure 157, tout comme les valeurs pour les phases grises qui nécessitent la connaissance des valeurs de densité surfacique de la phase AlB₂ pour pouvoir les calculer. Néanmoins, la figure 157 montre tout de même une augmentation de la densité surfacique de l'ensemble des particules qui passe de 0,132 m²/cm³ à 0,155 m²/cm³, soit une augmentation de 17,4 %, durant la période étudiée.

Figure 157 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,0% Ti à 750°C

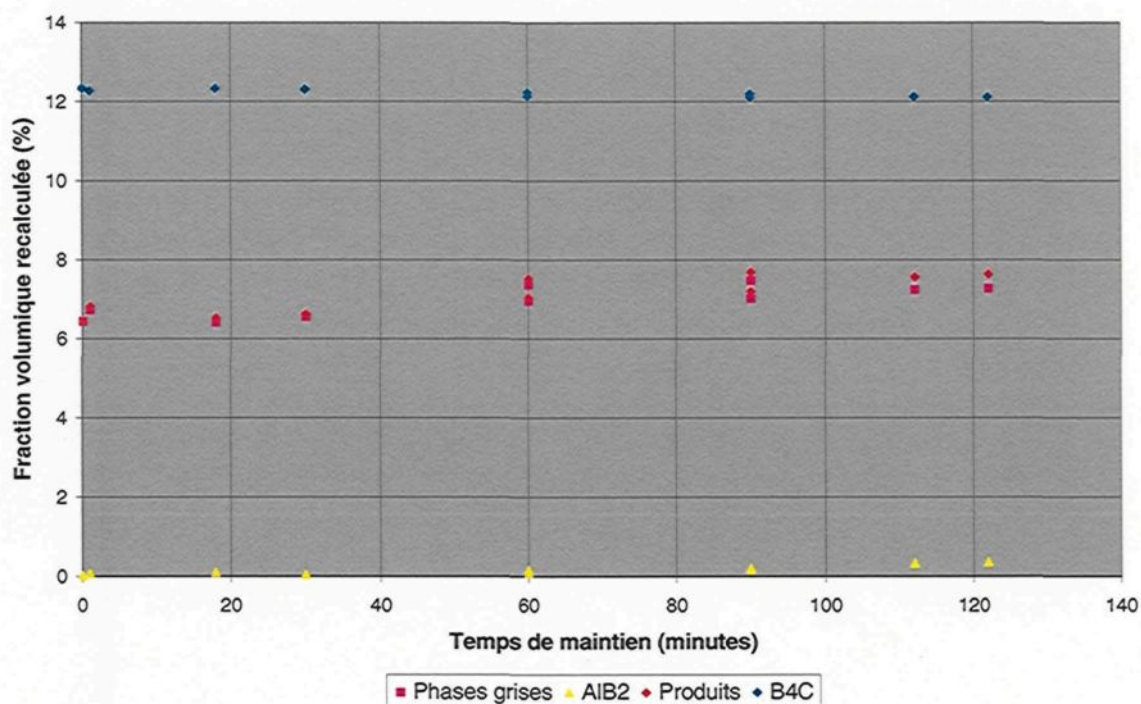


4.2.4.4 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 1,5% Ti

Pour l'essai avec 1,5% Ti, il avait été observé au microscope optique que la phase AlB_2 était pratiquement absente de la microstructure et que la phase TiB_2 était présente de façon importante. Les principaux produits de réactions pour cette expérience sont donc Al_3BC et TiB_2 . Pour refléter ce changement, l'équation 33 en Annexe 7.5 a été utilisée pour recalculer les valeurs de fraction volumique et de densité surfacique. L'équation 33 a été développée en se basant sur l'hypothèse que le B_4C réagissait avec l'aluminium et le titane en solution pour former Al_3BC et TiB_2 .

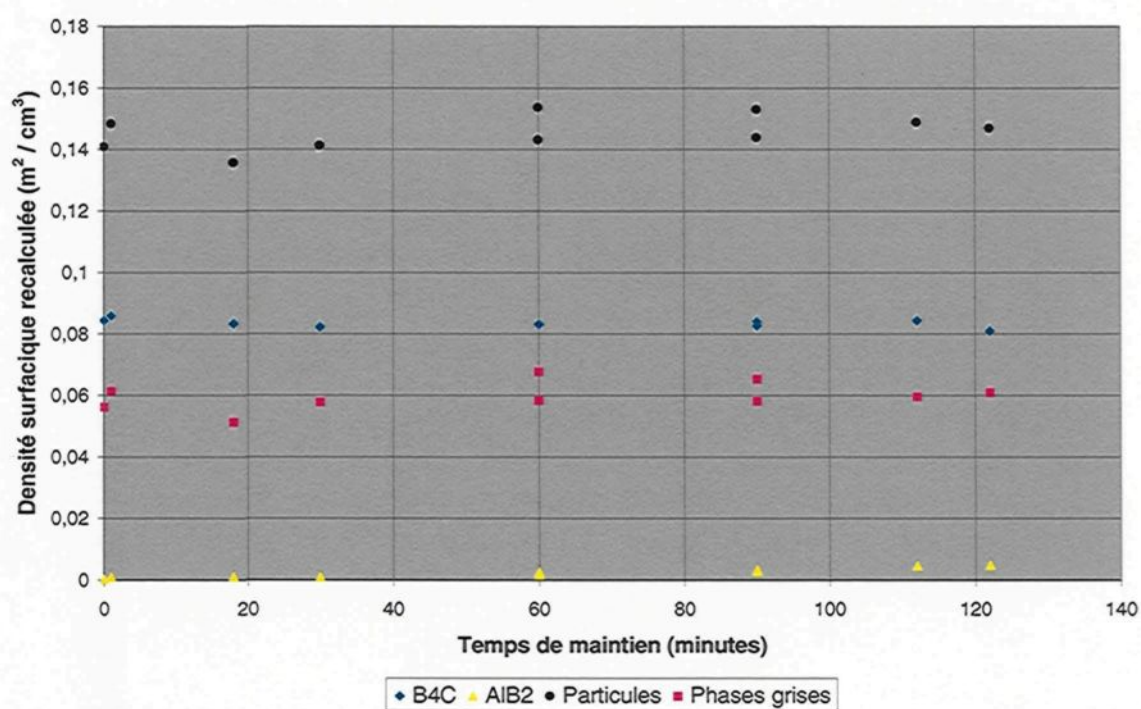
La figure 158 révèle que la présence de 1,5% de titane a permis de maintenir la quantité de AlB_2 à zéro presque tout au long de l'expérience. La phase AlB_2 n'apparaît que de façon significative après 110 minutes de maintien à 750°C . Les phases grises qui sont Al_3BC et TiB_2 augmentent de façon constante tout au long de l'expérience, à un rythme de 0,0072% par minute. La fraction volumique de l'ensemble des produits de réaction suit sensiblement l'évolution des phases grises, mais avec une vitesse de formation légèrement supérieure avec un taux de 0,0096% par minute.

Figure 158 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,5% Ti à 750°C



L'évolution de la densité surfacique des différentes phases est montrée sur la figure 159. Pour toutes les phases, la densité surfacique est pratiquement constante tout au long de l'essai. Il y a seulement une légère augmentation d'environ 8% de la densité surfacique de l'ensemble des particules, difficilement apercevable à cause de la variabilité des résultats.

Figure 159 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,5% Ti à 750°C

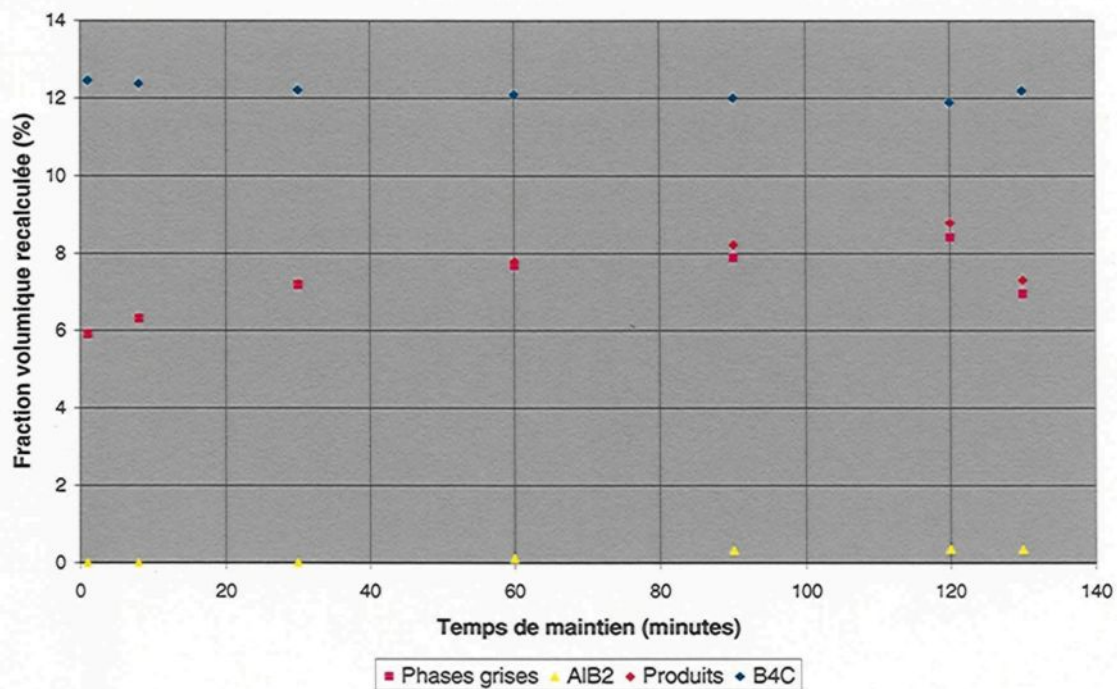


4.2.4.5 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 2,0% Ti

Les résultats d'analyse d'images pour l'essai avec 2,0% Ti sont présentés sur les figures 160 et 161, décrivant respectivement l'évolution de la fraction volumique et de la densité surfacique recalculées des différentes phases présentes dans le composite. Comme pour l'essai avec 1,5% Ti, il avait été remarqué lors de l'observation de la microstructure que la phase AlB_2 était pratiquement absente et que Al_3BC et TiB_2 étaient les principaux produits de réaction. Ainsi, l'équation 33 en Annexe 7.5 a été utilisée afin de recalculer les valeurs de fraction volumique et de densité surfacique.

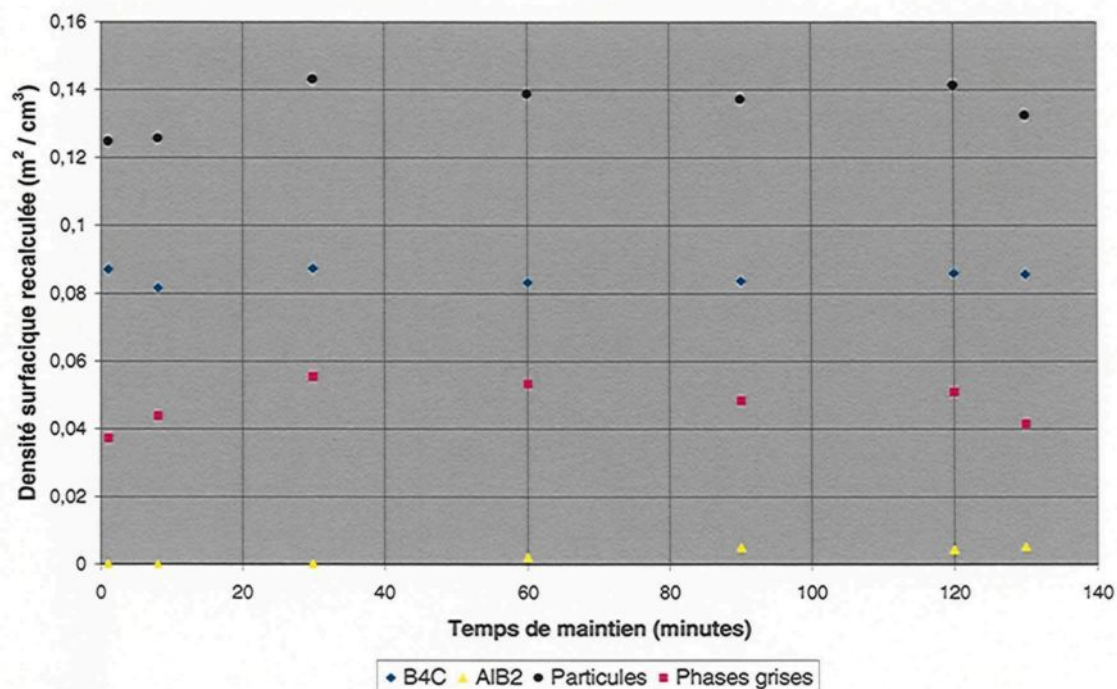
D'abord, la figure 160 révèle que la présence de 2% Ti a permis d'éliminer la phase AlB_2 de la microstructure au début de l'expérience et que celle-ci n'a commencé à apparaître que légèrement après 90 minutes de maintien à 750°C. Les phases grises, Al_3BC et TiB_2 , sont donc pratiquement responsable de l'entière augmentation de la quantité de produits de réaction lors de cet essai. Aussi, il est observable que la vitesse de formation de ces phases n'est pas constante, celle-ci étant supérieure au début de l'expérience avec une vitesse moyenne de formation des produits de 0,0311% par minute lors des 60 premières minutes et de 0,0165% par minute lors des 60 minutes suivantes. La valeur de fraction volumique recalculée pour le temps de 130 minutes est inférieure au précédent, mais cela ne correspond pas avec ce qui a été observé qualitativement et il ne fait aucun sens que la quantité de phases grises se mette à diminuer de façon aussi importante à ce moment. Ce résultat n'est donc pas considéré comme significatif.

Figure 160 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 2,0% Ti à 750°C



L'évolution de la densité surfacique pour l'expérience avec 2% Ti est présentée à la figure 161. Les résultats indiquent une augmentation de la densité surfacique dans les premières 30 minutes de l'expérience, celle-ci étant associée aux phases grises. Par la suite, le densité surfacique semble demeurée constante.

Figure 161 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 2,0% Ti à 750°C



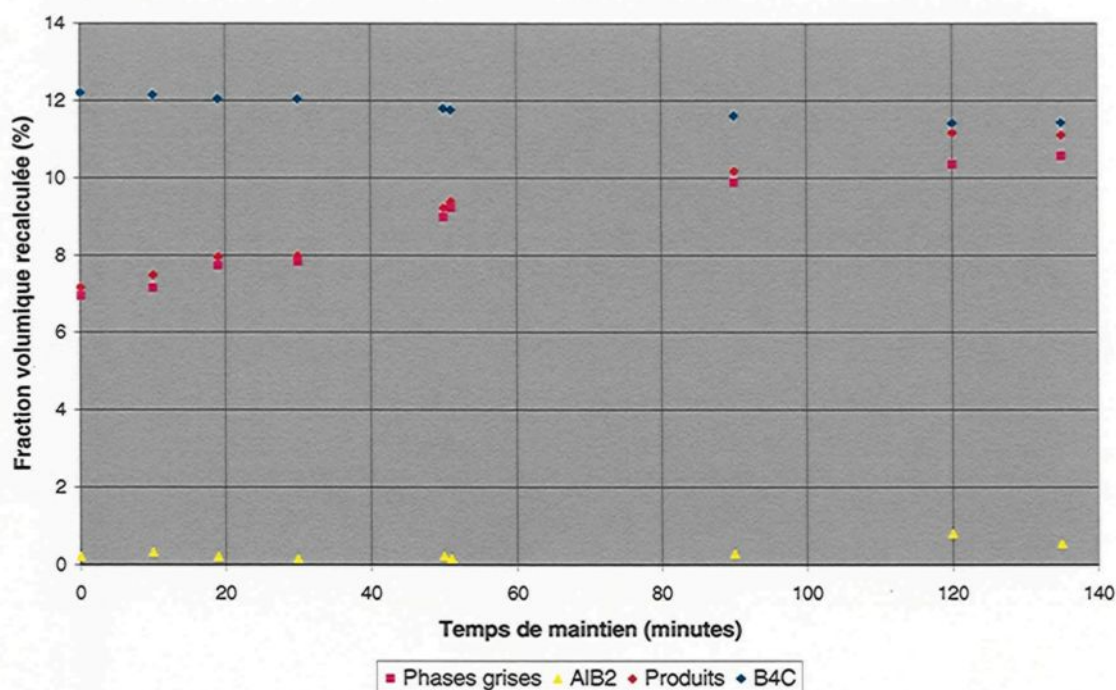
4.2.4.6 Analyse quantitative de la microstructure du composite contenant 3,0% Ti

Comme pour les composites avec 1,5% et 2,0% Ti, les valeurs recalculées de densité surfacique et de fraction volumique ont été recalculé avec l'équation 33 en Annexe 7.5 en se basant sur les observations de la microstructure qui démontraient que TiB_2 et Al_3BC étaient les principaux produits de réaction produits lors de ces essais.

Il avait été observé lors de l'analyse qualitative du composite contenant 3,0% Ti que très peu de phases AlB_2 étaient présentes mais que beaucoup de phases grises, Al_3BC et TiB_2 ,

s'y retrouvaient. Cela correspond bien avec les résultats de la figure 162 qui montre que la phase AlB_2 est quasi inexistante tandis que les phases grises sont présentes en quantités importantes. Les phases grises sont produites au rythme élevé de 0,0440% par minute en moyenne dans les premières 60 minutes de l'expérience et la production ralentit par la suite pour atteindre une vitesse moyenne de 0,0121% par minutes après 90 minutes de maintien à 750°C.

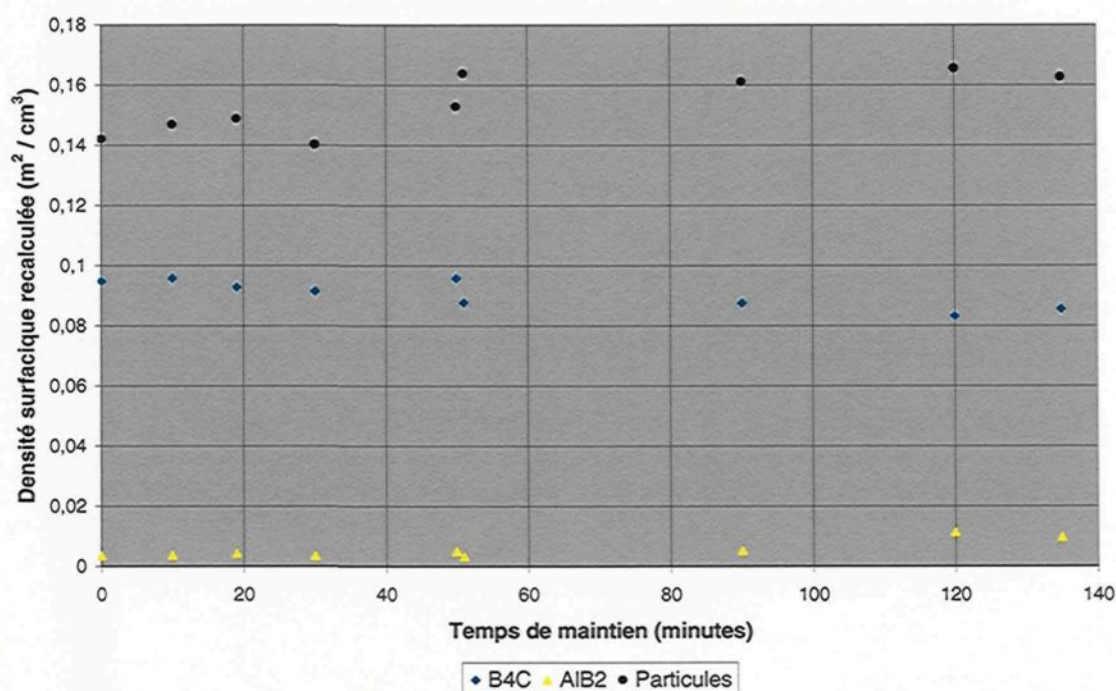
Figure 162 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 3,0% Ti à 750°C



La figure 163 montre une augmentation de la densité surfacique des particules solides dans le composite avec 3,0% Ti. Celle est principalement liée à l'augmentation de la

densité surfacique des phases grises, sauf après 120 minutes de maintien, où alors, la phase AlB_2 commence à contribuer de façon significative à l'augmentation de la densité surfacique.

Figure 163 : Densité surfacique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 3,0% Ti à 750°C

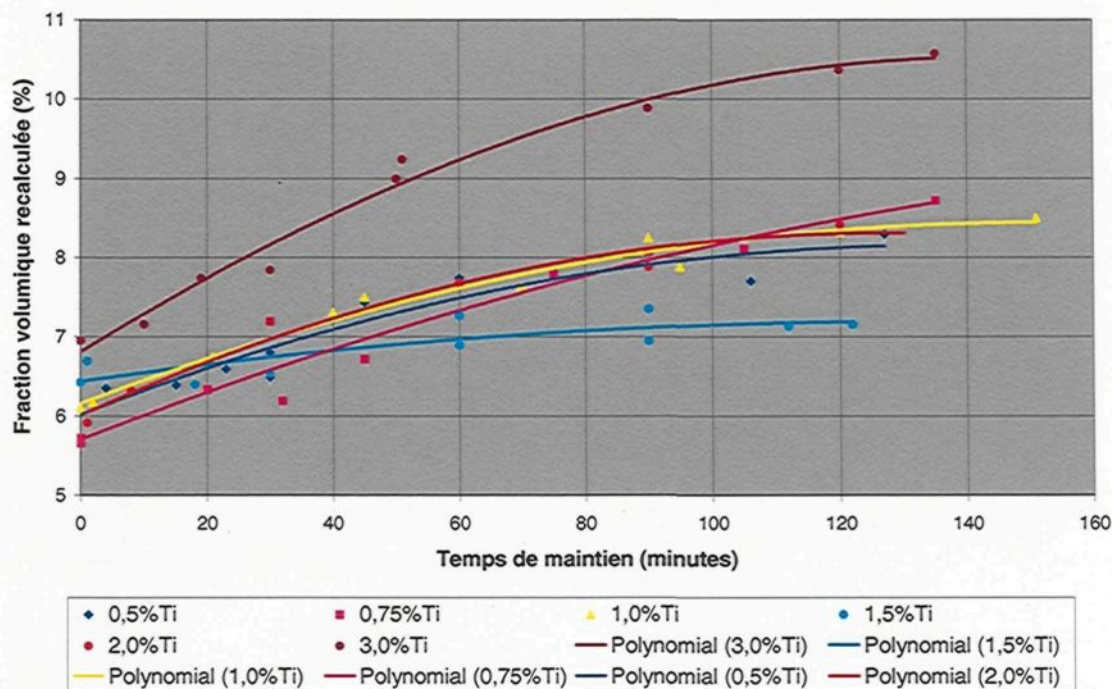


4.2.4.7 Relation entre les mesures de fluidité et l'analyse quantitative de la microstructure du composite contenant entre 0,5% et 3,0% Ti

Pour pouvoir visualiser l'influence du titane sur la microstructure du composite Al-B₄C et établir la relation avec la fluidité, il est pratique de regrouper les valeurs de fraction volumique et de densité surfacique sur un même graphique pour les différentes teneurs en titane étudiées. Les résultats de fluidité pour les diverses teneurs en titane ont préalablement été présentés à la figure 54.

L'évolution de la quantité des phases grises en fonction des diverses teneurs en titane est montrée sur la figure 164. Pour les essais avec 0,5% et 0,75% titane, l'observation de la microstructure a révélé que la phase Al₃BC constitue l'essentiel des phases grises, la phase TiB₂ étant peu présente. Plus la teneur en titane augmente et plus la présence de la phase TiB₂ est importante. Dans le cas des essais avec 2,0% et 3,0% Ti, il y a avait presque autant de TiB₂ que de phases Al₃BC. L'observation des différentes courbes de la figure 164 indique que la vitesse de production ainsi que la quantité produite de phases grises est sensiblement la même au début de l'expérience pour les essais contenant 0,5%, 0,75%, 1,0% et 2,0% Ti. La vitesse de production des phases grises est moins importante pour l'essai avec 1,5% Ti tandis qu'elle est supérieure pour l'essai avec 3,0% Ti.

Figure 164 : Influence du titane sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C



Les courbes associées aux essais avec 1,5% Ti et 3,0% Ti sont les seules à se distinguer significativement des autres courbes sur la figure 164. Pour l'essai avec 3,0%Ti, il avait été observé au microscope optique qu'il y avait une quantité importante de phases Al_3BC et TiB_2 dans les échantillons et cela est confirmé par la courbe en marron de la figure 164, qui indique que l'essai avec 3,0%Ti est celui qui a produits la plus grande quantité de phases grises. La concentration supérieure de titane lors de cet expérience est responsable de la plus grande quantité de phases grises, celui-ci réagissant pour former TiB_2 . Cependant, il n'est pas possible de connaître la contribution exacte de chacune des phases Al_3BC et TiB_2 .

à cette quantité importante de phases grises puisque la technique d'analyse d'images n'a pas permis de distinguer la phase Al_3BC de la phase TiB_2 .

Comment expliquer que l'essai avec 1,5% Ti ait produit moins de phases grises que les autres essais contenant 2,0% Ti et moins? Il n'est pas facile de répondre à cette question avec certitude puisque deux phases constituent les phases grises et en ne connaissant pas les évolutions individuelles de chacune des phases, il n'est possible que d'émettre des hypothèses. Mais d'abord, l'observation de la microstructure a clairement permis de réaliser que l'essai avec 0,5% Ti avait produit une quantité importante de phases grises, principalement Al_3BC . Aussi, il était évident que les essais avec 2,0% Ti et 3,0% Ti contenait beaucoup plus de phases grises que les essais avec 0,75%, 1,0% et 1,5% Ti et ce, à cause de la quantité importante de phases TiB_2 . Pour les essais contenant entre 0,75% et 1,5% Ti inclusivement, il était difficile de dire suite aux observations qualitatives s'il y avait une différence en terme de quantité de phases grises, mais il est certain que plus il y avait de titane et plus la phase TiB_2 s'y trouvait en importance.

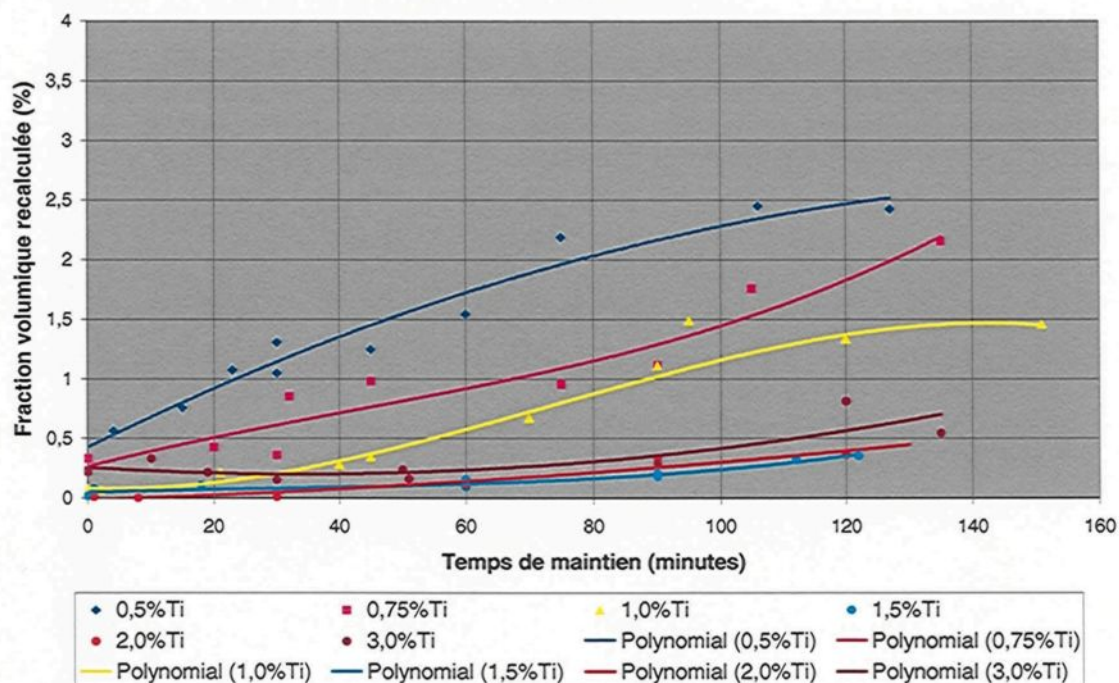
L'hypothèse suite aux observations qualitatives de la microstructure et à l'analyse de la figure 164 est qu'il existe probablement une teneur optimale en titane, près de 1,5% Ti qui permette de minimiser la formation des phases grises. En deçà de cette concentration, le ralentissement de la production de la phase Al_3BC causé par la formation de TiB_2 à la surface des particules de B_4C ne serait pas suffisant pour affecter significativement les courbes d'évolution des phases grises. L'augmentation de la concentration de titane entre

0,5, 0,75 et 1,0 % causerait un ralentissement de la production de la phase Al_3BC juste assez suffisant pour compenser l'augmentation de la quantité de phases grises associée à la formation de TiB_2 , plus importante à chaque augmentation de la teneur en titane, ce qui aurait résulté en des évolutions semblables de la quantité de phases grises pour ces essais. À la teneur optimale de titane, qui serait aux alentours de 1,5% Ti, le ralentissement de la production de la phase Al_3BC causé par la présence de la phase TiB_2 à la surface des particules de B_4C serait supérieur à l'augmentation de la quantité de phases grises causée par la formation de TiB_2 , ce qui résulterait en une diminution nette de la quantité de phases grises. Au delà de cette teneur optimale, la quantité de TiB_2 formée serait tellement importante que cela surpasserait la diminution de production de la phase Al_3BC , ce qui résulterait en une augmentation nette de la quantité de phases grises.

L'observation de la microstructure avait révélé que l'ajout de titane au composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ permettait de diminuer la quantité de phase AlB_2 et que selon la quantité de titane ajouté, il était possible de maintenir au minimum la quantité de phases AlB_2 sur une période de temps pouvant atteindre la durée totale de l'expérience pour les teneurs les plus élevées. La figure 165 présente l'évolution de la fraction volumique recalculée de AlB_2 pour les diverses teneurs en titane. Cette figure indique clairement que plus la quantité de titane ajoutée est importante et moins il y aura de AlB_2 dans le composite. Le composite avec seulement 0,5% Ti a produit la plus grande quantité de AlB_2 . Avec des teneurs de 0,75% et 1,0% Ti, la quantité de AlB_2 a été réduite de façon significative par rapport au composite contenant 0,5% Ti. Cependant, la production de la phase AlB_2 pour ces deux

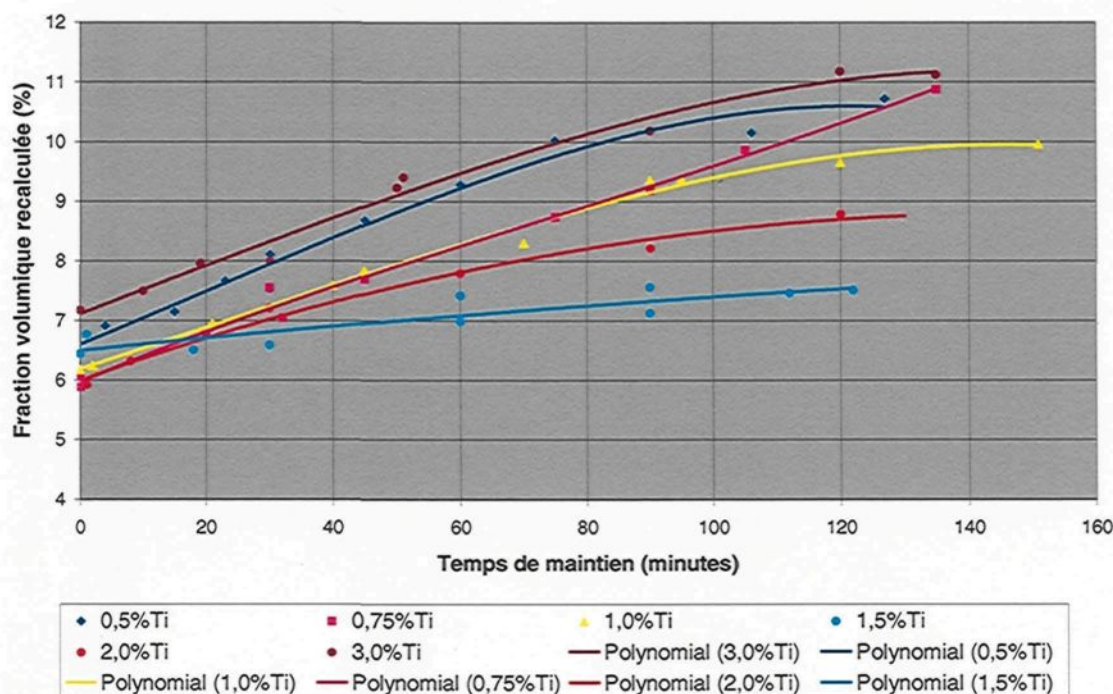
teneurs est tout de même importante après 120 minutes de maintien. Avec 1,5% Ti et plus, la fraction volumique de la phase AlB_2 a été maintenue sous la valeur de 0,5% sur presque toute la durée des expériences, sauf pour l'essai avec 3,0%. Il est d'ailleurs difficile d'expliquer pourquoi la quantité de AlB_2 est plus grande pour une teneur de 3,0% qu'elle ne l'est pour les teneurs de 1,5% et 2,0% Ti. Comme il a été observé que le titane réagissait pour former la phase TiB_2 au dépend de la phase AlB_2 , il aurait été logique que le composite avec 3,0% Ti ait été celui qui aurait contenu le moins de phases AlB_2 . Néanmoins, la quantité de AlB_2 dans le composite avec 3,0% Ti est tout de même minime. Ainsi, pour minimiser la formation de la phase AlB_2 tout au long d'une période de maintien de deux heures, il est nécessaire d'avoir au moins 1,5% Ti. Le fait d'avoir 2,0% Ti et 3,0% Ti n'a pas permis de maintenir une quantité plus faible de AlB_2 sur la période de temps étudiée, malgré la quantité supérieure de titane ajoutée.

Figure 165 : Influence du titane sur l'évolution de la phase AlB_2 dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C



Pour établir un lien entre les mesures de fluidité et les produits de réaction, en plus d'étudier individuellement l'évolution des quantités de phases grises et de AlB_2 , il est nécessaire de connaître l'évolution de l'ensemble des produits de réaction. La figure 166 présente ainsi l'évolution des produits de réaction, soit la somme des fractions volumiques des phases grises et de la phase AlB_2 , pour les diverses teneurs en titane.

Figure 166 : Influence du titane sur l'évolution de la quantité totale de produits de réaction dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C



Les résultats de la figure 166 indiquent que c'est le composite contenant 3,0% Ti qui a produit le plus de produits de réaction, essentiellement sous la forme de phases grises, soit Al_3BC et TiB_2 . Le composite avec 0,5% Ti est celui qui contient la deuxième plus grande quantité de produit de réaction. Cependant, contrairement à l'essai avec 3,0% Ti, il n'y a pratiquement pas de TiB_2 et la phase AlB_2 y compte pour une grande partie des produits de réaction. L'effet d'augmenter la teneur en titane de 0,5% à 0,75% Ti a permis de réduire de façon significative la quantité de produits de réaction pour les 100 premières minutes de l'expérience, mais par la suite la quantité de produit de réaction rejoint celle de l'essai avec 0,5% Ti. Par rapport à l'essai contenant 0,75% Ti, le fait d'ajouter un autre 0,25% Ti pour

obtenir une teneur de 1,0% Ti n'a pas changer l'évolution de la quantité de produits de réaction pour les 90 première minutes de l'expérience. Cependant, la teneur supérieure en titane s'avère efficace pour limiter la quantité de produit de réaction après 90 minutes. Comme les figures 164 et 165 le laissaient présager, la teneur de 1,5% Ti est celle qui a permis de produire le moins de produits de réaction. Pratiquement aucune phase AlB_2 était présente dans la microstructure tout au long de l'expérience et cette teneur avait permis de minimiser la formation des phases grises. La teneur de 2,0% Ti a permis d'obtenir la deuxième moins importante quantité de produits de réaction. La quantité plus importante de produits par rapport à l'essai avec 1,5%Ti est causée par la quantité supérieure de phases grises associée à l'excès de titane ayant formé TiB_2 .

Le composite contenant 3,0% Ti ayant produit le plus de produits de réaction, il aurait été sensé de penser que c'est lui qui aurait obtenu les pires longueurs de fluidité. Cependant, la figure 54 indique que ce n'est pas vraiment le cas. En effet, c'est le composite contenant 0,5% Ti qui a obtenu les pires fluidités et ce, particulièrement après les 30 premières minutes de l'expérience. Aussi, les composites contenant 0,5% et 0,75% Ti sont très différents en terme de comportement en fluidité mais que légèrement différent en terme de produits de réaction. En effet, le composite avec 0,75% Ti contient moins de produit de réaction sur une grande partie de la période étudiée, mais après 120 minutes de maintien, la quantité de produit de réaction est sensiblement la même dans les deux composites. Cependant, pour un temps de maintien de 120 minutes, la différence entre les fluidités est énorme, soit un peu moins de 20 cm pour le composite avec 0,5% Ti et environ

55 cm pour le composite avec 0,75% Ti. Cela vient donc confirmer qu'il n'est pas possible de se baser uniquement sur la quantité de produit de réaction pour expliquer le comportement en fluidité. Mais, il est tout de même possible d'affirmer qu'en général, en minimisant la formation des produits de réaction, cela permette d'obtenir de plus grandes fluidités. En effet, les composite qui ont produits le plus de produits de réaction (0,5%Ti et 3,0%Ti) sont ceux qui ont offert les moins bonnes fluidité tandis que le composite contenant 1,5% Ti, qui a minimiser la quantité de produits de réaction, a obtenu les plus grandes fluidités, surtout après 60 minutes de maintien.

L'augmentation de la quantité de titane dans le composite pour passer de 0,5% à 0,75%, à 1,0% et puis à 1,5% Ti a à chaque fois permis de diminuer la quantité de produit de réaction tout en conservant des fluidités semblables en plus de permettre d'obtenir de meilleures fluidités dans la deuxième moitié de l'expérience (temps supérieurs à 60 minutes). Dans la première moitié des expériences, les composites contenant 0,75% Ti et 1,0% Ti offrent une meilleur fluidité que le composite contenant 1,5% Ti. La figure 166 montre d'ailleurs que le composite contenant 1,5% Ti contient plus de produits de réactions, principalement Al_3BC et TiB_2 , que les composites avec 0,75% et 1,0% Ti au début de l'expérience. Mais avec le temps qui passe, la quantité de produits de réaction dans les composites contenant 0,75% et 1,0% Ti devient plus importante que dans le composite avec 1,5% Ti et après 60 minutes de maintien, la fluidité du composite contenant 1,5% Ti devient alors légèrement supérieure à celle des deux autres. Pour les teneurs en

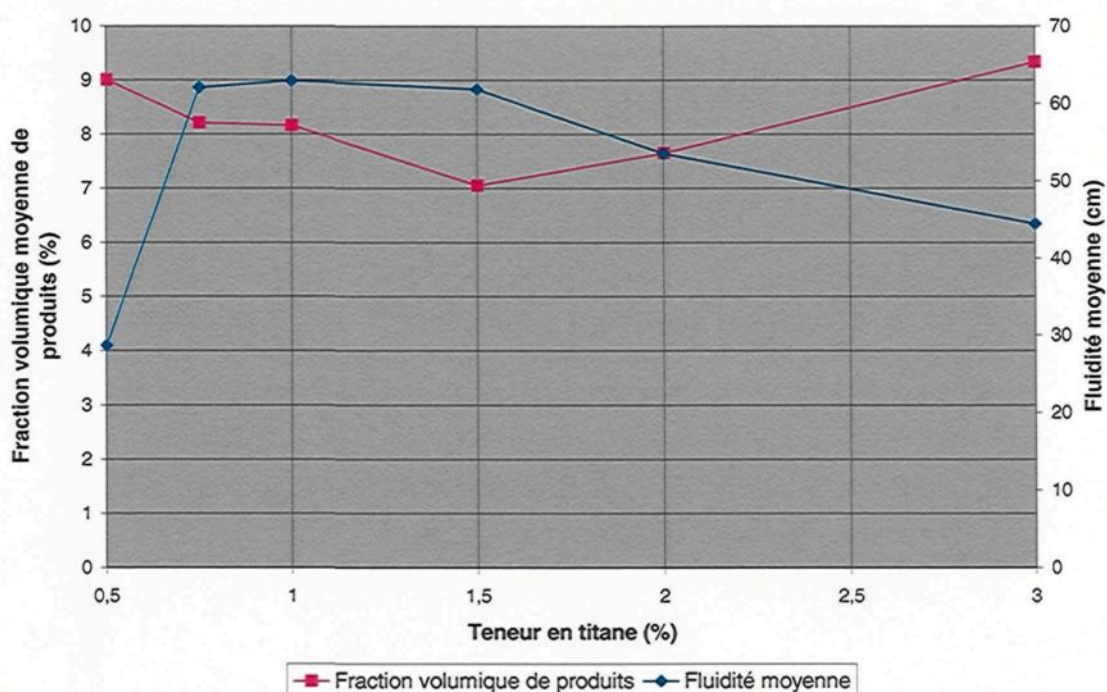
titane supérieures à 1,5%, soit 2,0% et 3,0%, plus il y a du titane dans le composite et plus la quantité de produit de réaction augmente et moins la fluidité est bonne.

La figure 167 résume bien ce qui se passe, en moyenne sur un période de 120 minutes, dans le composite Al-B₄C. Les meilleures fluidités sont obtenues pour un composite contenant entre 0,75% et 1,5% Ti. Aussi, comme l'indique la figure 54, pour les 60 premières minutes de maintien, moins de titane (0,75% Ti) donne de meilleures fluidités tandis qu'après cette période, 1,5% Ti offrent des fluidités supérieures. La teneur de 1,5% Ti permet d'ailleurs d'obtenir la plus faible quantité moyenne de produits de réaction.

Pour les teneurs inférieures ou égales à 1,5% Ti, il ne semble pas y avoir de lien direct entre la quantité de produit de réaction et la fluidité. Par exemple, la diminution de la quantité moyenne de produits de réaction entre 0,5% et 0,75% Ti est de 8,8% et l'augmentation de la fluidité moyenne pour ces mêmes teneurs est de 116% tandis qu'entre 1,0% et 1,5% Ti, il y a eu une diminution de 13,6% de la fraction volumique moyenne de produits et il y a une légère perte de fluidité. Pour des teneurs supérieures ou égales à 1,5% Ti, la figure 167 suggère au contraire qu'il semble y avoir un lien de cause à effet direct entre la quantité de produits de réaction et la fluidité. En effet, pour ces teneurs en titane, une augmentation du pourcentage de titane résulte en une augmentation de la quantité moyenne de produits de réaction et en une diminution de la fluidité moyenne qui semble proportionnelle à l'augmentation de la quantité de produits de réaction. Il semble donc que le composite réagissent de façon très différente de part et d'autre de la teneur de 1,5% Ti,

qui semble être la valeur optimale pour minimiser la quantité de produit de réaction et maximiser la fluidité. Il devient donc de plus en plus évident, qu'il y a un facteur important, autre que simplement la quantité de produits de réaction qui résulte en un comportement en fluidité très différent pour les composite ayant des teneurs en titane de part et d'autres de la teneur de 1,5% Ti.

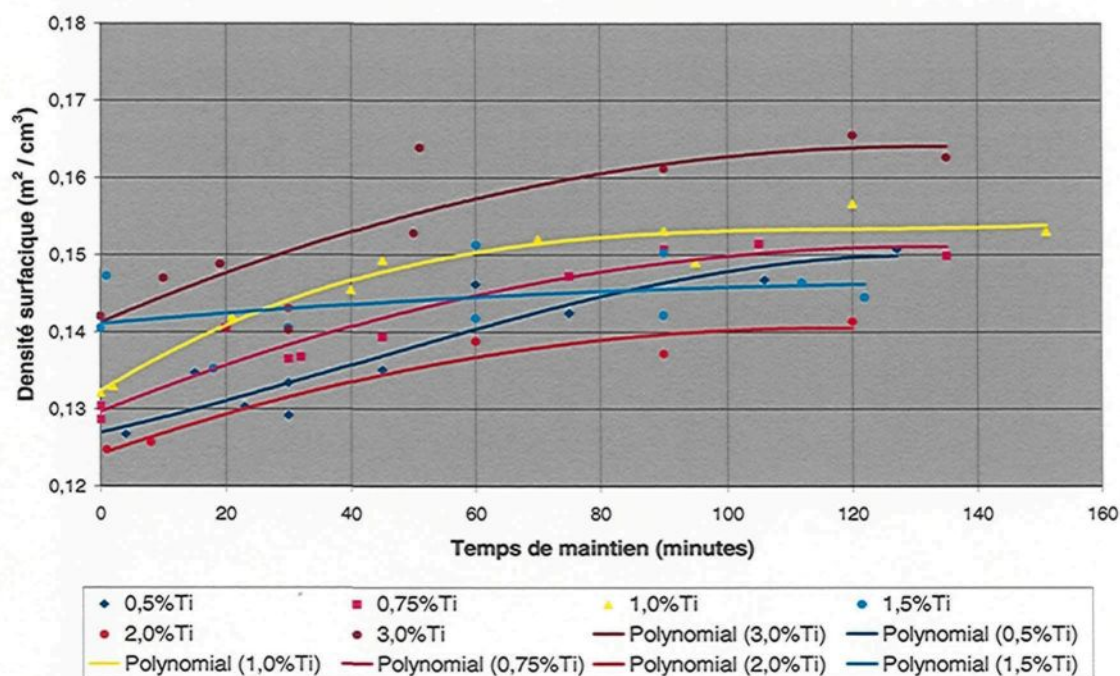
Figure 167 : Relation entre la fraction volumique moyenne de produits de réaction et la fluidité moyenne pour les diverses teneurs en titane pour les 120 premières minutes avec le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C



Un autre paramètre potentiellement important pour établir un lien entre les produits de réaction et la fluidité du composite est l'augmentation de la densité surfacique des particules associée à la formation des produits de réaction. La figure 168 présente

l'évolution de la densité surfacique de l'ensemble de particules (B_4C + produits) en fonction des diverses teneurs en titane. Une constatation qui s'applique à toutes les teneurs en titane étudiées, est que la densité surfacique augmente en fonction du temps de maintien, ce qui est logique puisque la quantité de produits de réaction augmente en fonction du temps, pour toutes les expériences réalisées. D'ailleurs, c'est la seule conclusion pertinente qu'il semble possible de tirer à partir de la figure 168 car les courbes de cette figure ne correspondent pas vraiment avec les courbes décrivant l'évolution de la quantité de produits de réaction de la figure 166 et il ne semble pas possible d'établir un lien logique entre la densité surfacique des particules, les teneurs en titane et les résultats de fluidité. Il aurait été raisonnable de s'attendre à ce que l'essai avec 0,5% Ti ait obtenu des valeurs de densité surfaciques supérieures aux essais contenant entre 0,75% et 2,0%Ti à cause de la quantité importante de produits de réaction et il aurait aussi été raisonnable de s'attendre à ce que l'essai avec 1,5% Ti ait obtenu des valeurs de densité surfacique moindres que tous les autres essais, étant donné que c'est l'essai qui a produit le moins de produits de réaction. Ce n'est cependant pas le cas et il n'a pas été possible d'établir la corrélation entre les mesures de densité surfacique, la quantité de produits de réaction et les mesures de fluidités.

Figure 168 : Influence du titane sur l'évolution de la densité surfacique de l'ensemble des particules solides dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C

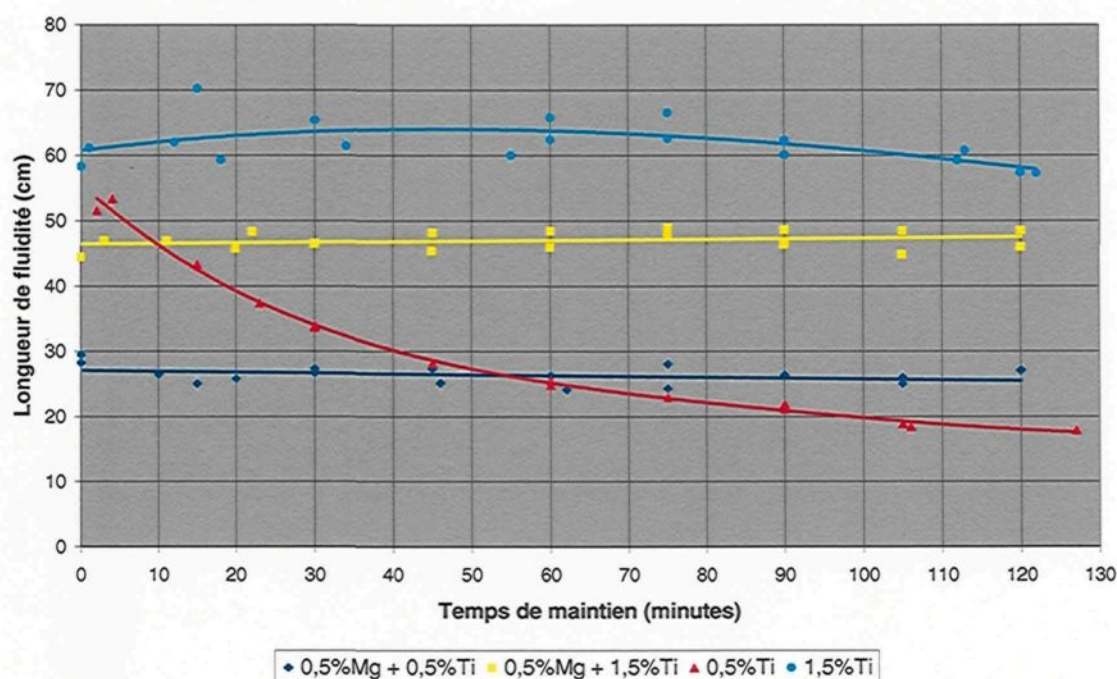


4.2.5 Influence du magnésium sur la fluidité du composite Al-B₄C

La magnésium est un élément d'alliage ajouté à une teneur d'environ 0,5% massique au composite Al-B₄C produit par *Alcan* afin d'améliorer les propriétés mécaniques du composite. Dans le but de vérifier l'influence du magnésium sur la fluidité et la microstructure du composite Al-B₄C, des essais ont été effectués avec 0,5% massique de magnésium dans l'alliage pour deux teneurs différentes en titane. Les essais ont été expérimentés avec des composites contenant 0,5% Ti et 1,5% Ti, soient deux composites qui avaient donné respectivement les pires et les meilleures mesures de fluidité. Cela permettrait donc de voir l'effet du magnésium sur deux composite ayant démontré des comportements fortement différents lors des premiers essais de fluidité. Chaque condition expérimentale a été testée deux fois afin de démontrer que les résultats étaient reproductibles.

La figure 169 montre les résultats de fluidité obtenus pour les deux différents composites contenant du magnésium ainsi que pour ceux sans magnésium. La courbe en rouge de la figure 169 représente la fluidité du composite contenant 0,5% Ti et celle en bleu foncé le composite contenant 0,5% Ti additionné de 0,5% Mg. La courbe en bleu pâle représente la fluidité du composite contenant 1,5% Ti et la courbe en jaune représente la fluidité du composite avec 1,5% Ti et 0,5% Mg.

Figure 169 : Influence du magnésium sur la fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C à 750°C



L'addition de 0,5% Mg a changé de façon importante l'allure de la courbe du composite contenant 0,5% Ti. Le composite avec 0,5% Ti et contenant du magnésium a une faible fluidité dès le début de l'expérience et maintient sensiblement cette fluidité tout au long de la période étudiée. Après 60 minutes de maintien, ce composite possède une fluidité supérieure à celle du composite avec 0,5% Ti et sans magnésium. L'allure de la courbe de fluidité pour ce composite donne l'impression que la grande majorité de la réaction entre le B₄C et l'alliage s'est fait durant la période de montée en température et que par la suite la réaction ait ralenti, ce qui aurait donnée cette courbe de fluidité à l'allure d'une droite

horizontale. L'analyse quantitative de la microstructure permettra de vérifier cette hypothèse.

L'ajout de 0,5% Mg au composite contenant 1,5% Ti n'a pas causé de changement aussi important à l'allure de la courbe de fluidité tel que ce fut le cas pour le composite avec 0,5% Ti. En effet, le composite contenant uniquement 1,5% Ti possède une fluidité presque constante sur toute la période étudiée et la fluidité pour le composite avec 1,5% Ti et 0,5% Mg est aussi constante sur toute la période étudiée. Le principal changement causé par le fait d'avoir ajouté du Mg au composite contenant 1,5% Ti est d'avoir obtenu une fluidité moindre, soit une perte en moyenne d'environ 23%.

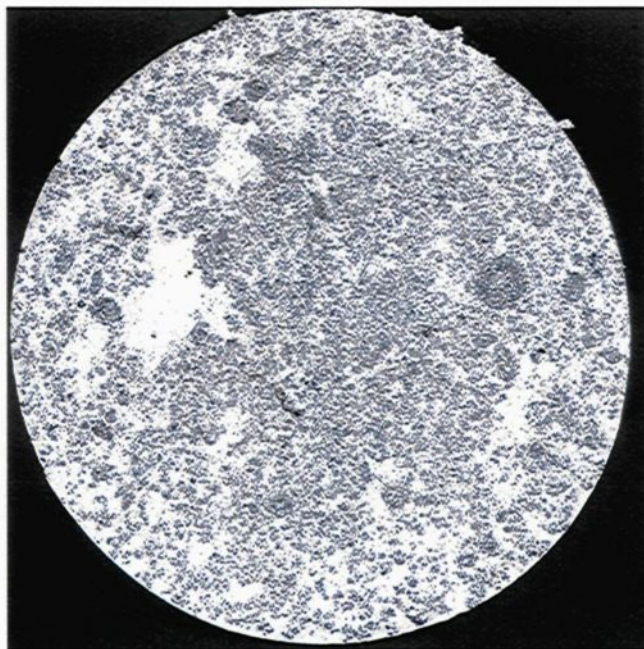
4.2.6 Influence du magnésium sur la microstructure du composite Al-B₄C

Afin de comprendre les changements aux courbes de fluidité causés par l'ajout du magnésium, la microstructure des composites contenant 0,5% et 1,0% Ti additionné de 0,5% Mg a été observé aux microscopes optique et électronique ainsi qu'à la microsonde. La technique de préparation des échantillons est la même que celle qui fut utilisée pour les essais sans magnésium.

4.2.6.1 Microstructure du composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg

La figure 170 montre la section de la tige de fluidité pour le composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg au début de l'expérience, soit au temps de maintien zéro. Cette section, tout comme celles des autres tiges de fluidité recueillies pour les autres temps de maintien, n'est pas différente de celles des essais sans magnésium. Ainsi, la section de la figure 170 comporte aussi une distribution non homogène des particules de B_4C , celles-ci étant plus concentrées au centre, et contient aussi des agglomérations de fortes tailles.

Figure 170 : Section de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol. B_4C contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C



À plus fort grossissement, les figures 171 et 172 révèlent que les principaux produits de réaction semblent être les mêmes que ceux obtenus pour composite contenant uniquement 0,5% Ti, soient une phase gris foncée à la surface des particules de B_4C qui est probablement Al_3BC et une phase jaune dans la matrice qui semble être AlB_2 . Il ne semble donc pas y avoir de nouveau produit de réaction causé par la présence du magnésium, du moins rien qui n'apparaisse au microscope optique. Il y a cependant une différence entre les composites contenant 0,5% Ti avec et sans magnésium. En comparant les figures 171 et 172 avec celles du composite sans magnésium (figures 78 et 80), il est notable qu'il y a plus de produits de réaction dans le composite qui contient du magnésium. Il semble donc que la présence du magnésium ait accéléré la vitesse de formation des produits de réaction, ce qui pourrait expliquer la plus faible fluidité au début de l'expérience pour le composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg. Chen⁵ avait d'ailleurs lui aussi remarqué que la présence du magnésium dans le composite avait favorisé la réaction entre la carbure de bore et l'aluminium.

Figure 171 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (200X)

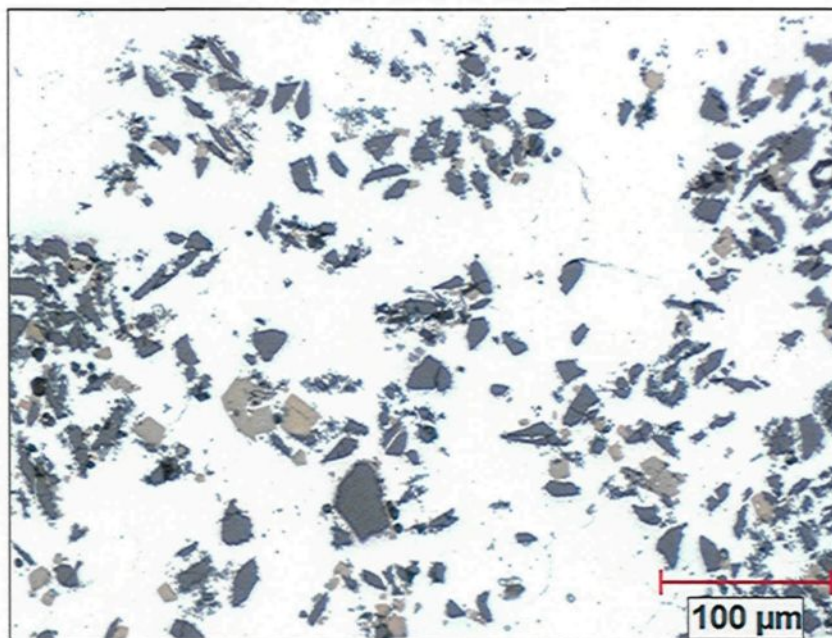
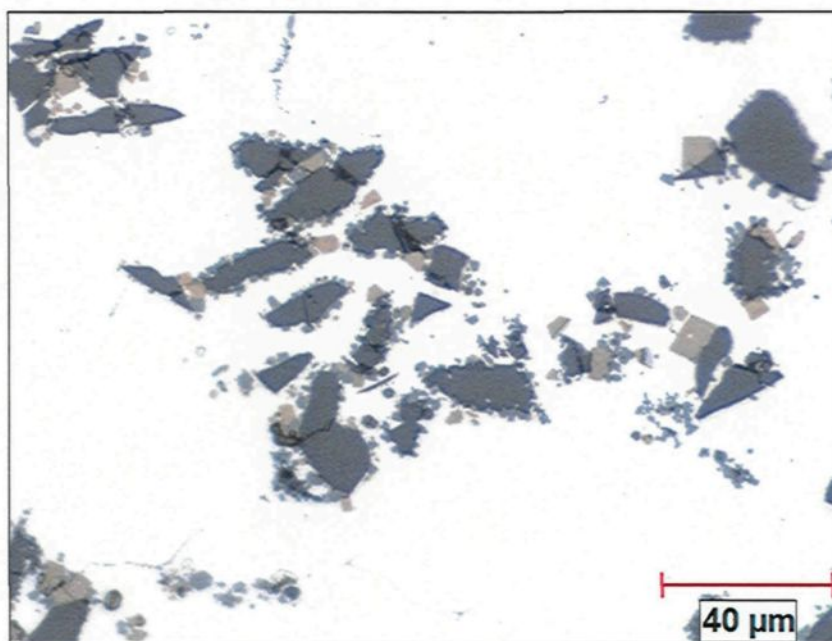


Figure 172 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (500X)



Avec le temps de maintien qui passe, la quantité de produits de réaction continue d'augmenter. Les figures 173 et 174 montrent la microstructure du composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes tandis que les figures 175 et 176 montrent la microstructure du même composite après 120 minutes de maintien à 750°C. Il ne semble donc pas y avoir de changement très important, qualitativement au niveau de la microstructure du composite contenant 0,5% Ti suite à l'addition de 0,5% Mg. Cependant, il y a tout de même eu un changement notable à la forme de la phase Al_3BC . La figure 177 montre la microstructure dans une agglomération dans le composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes. En comparant la forme de la phase Al_3BC autour des particules de B_4C de la figure 177 avec la phase Al_3BC de la figure 178, qui représente la microstructure dans une agglomération dans le composite contenant seulement 0,5% Ti après 127 minutes, il est clair que la présence de magnésium semble avoir causé un changement de la morphologie de la phase Al_3BC . La morphologie de la phase Al_3BC du composite sans magnésium est celle d'un patatoïde, ne semblant pas avoir d'allure bien défini avec un pourtour constitué des segments de courbes. Dans le cas du composite contenant du magnésium, la phase Al_3BC a une allure polygonale avec un pourtour constitué de segments de droites.

Figure 173 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C (200X)

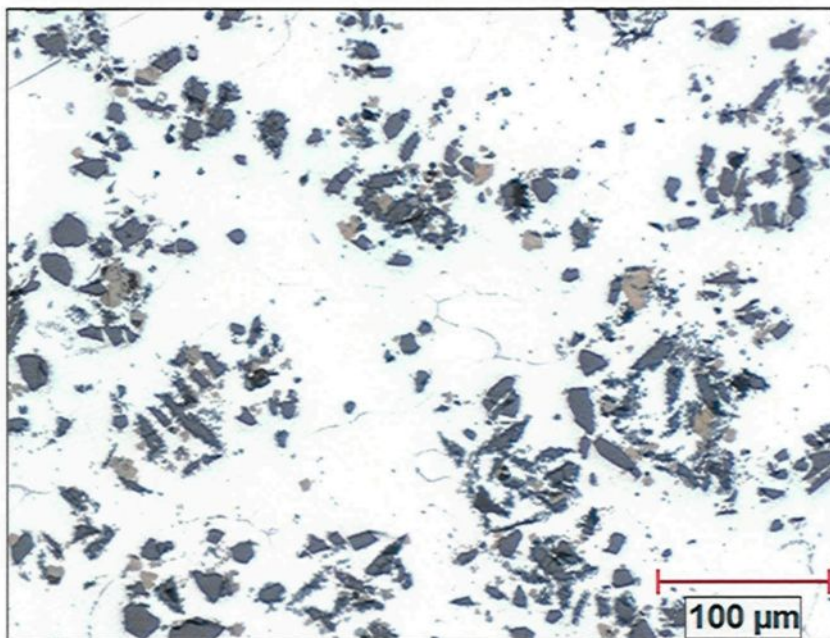


Figure 174 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)

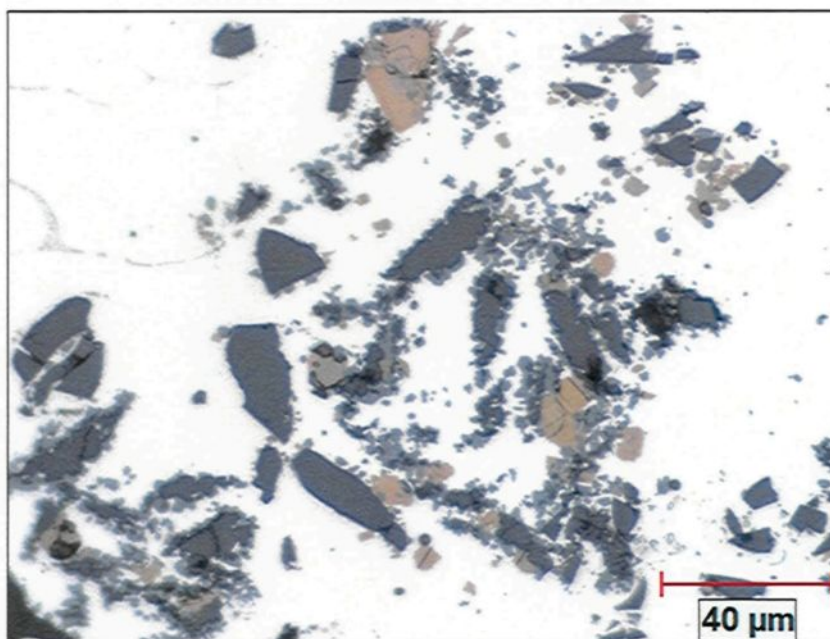


Figure 175 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 120 minutes de maintien à 750°C (200X)

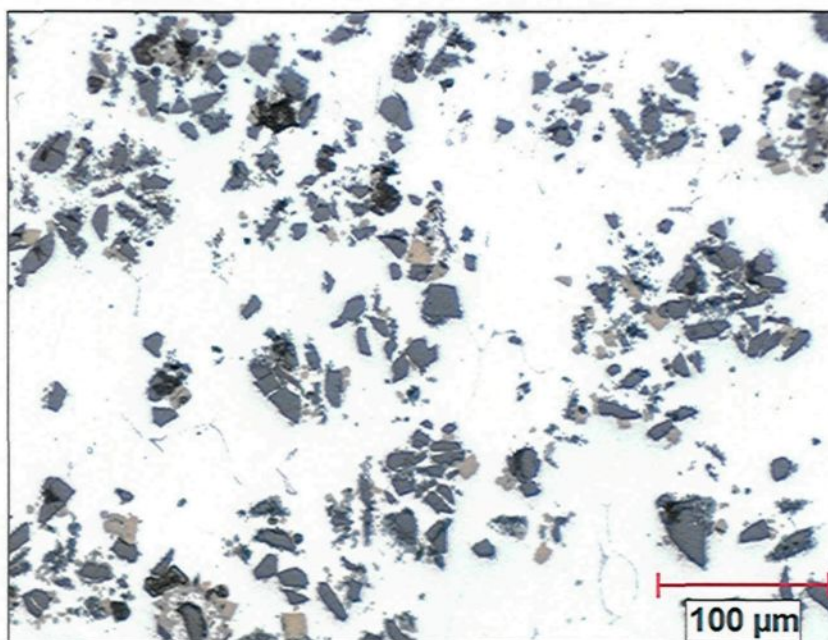


Figure 176 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 120 minutes de maintien à 750°C (500X)

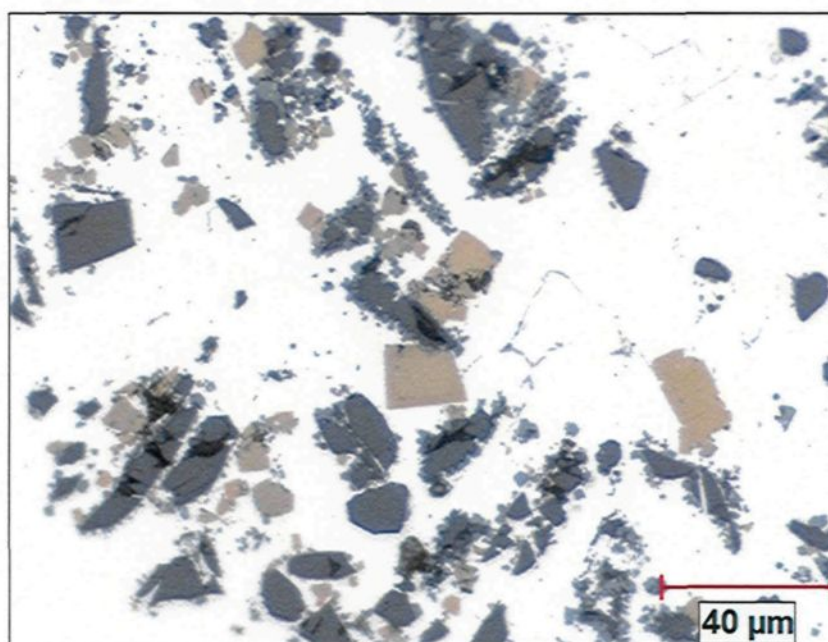


Figure 177 : Morphologie de la phase Al_3BC dans le composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C (500X)

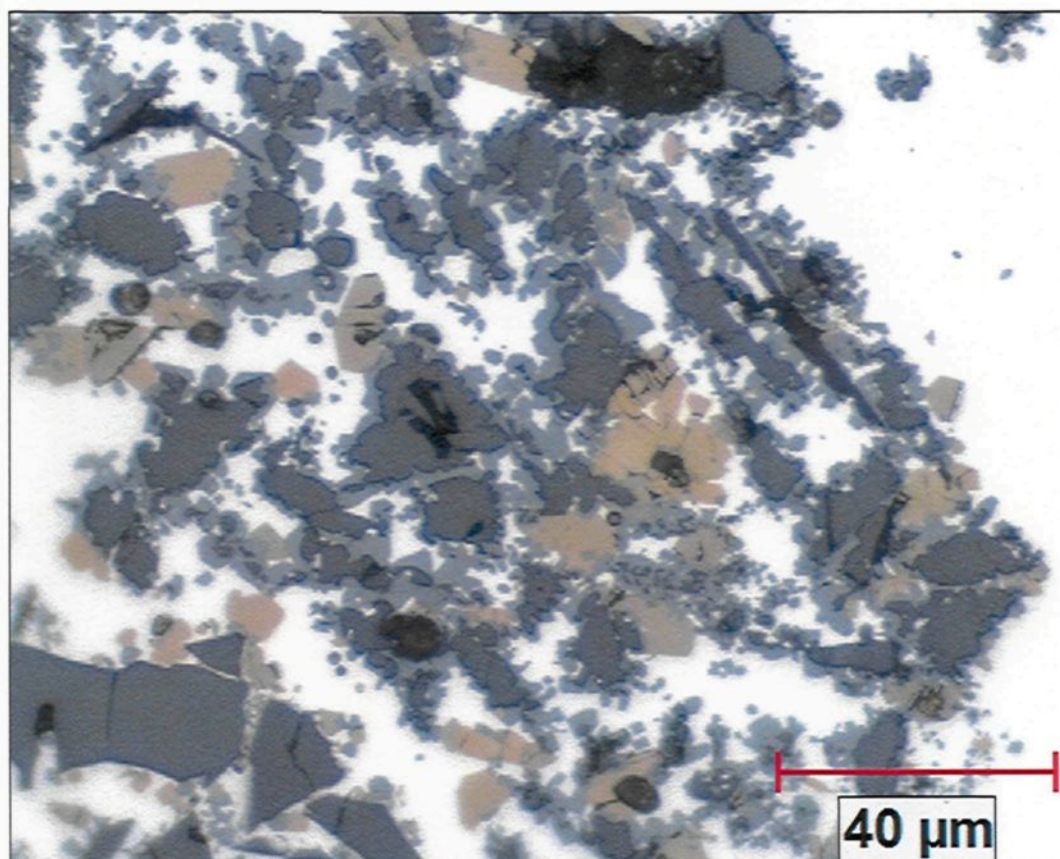
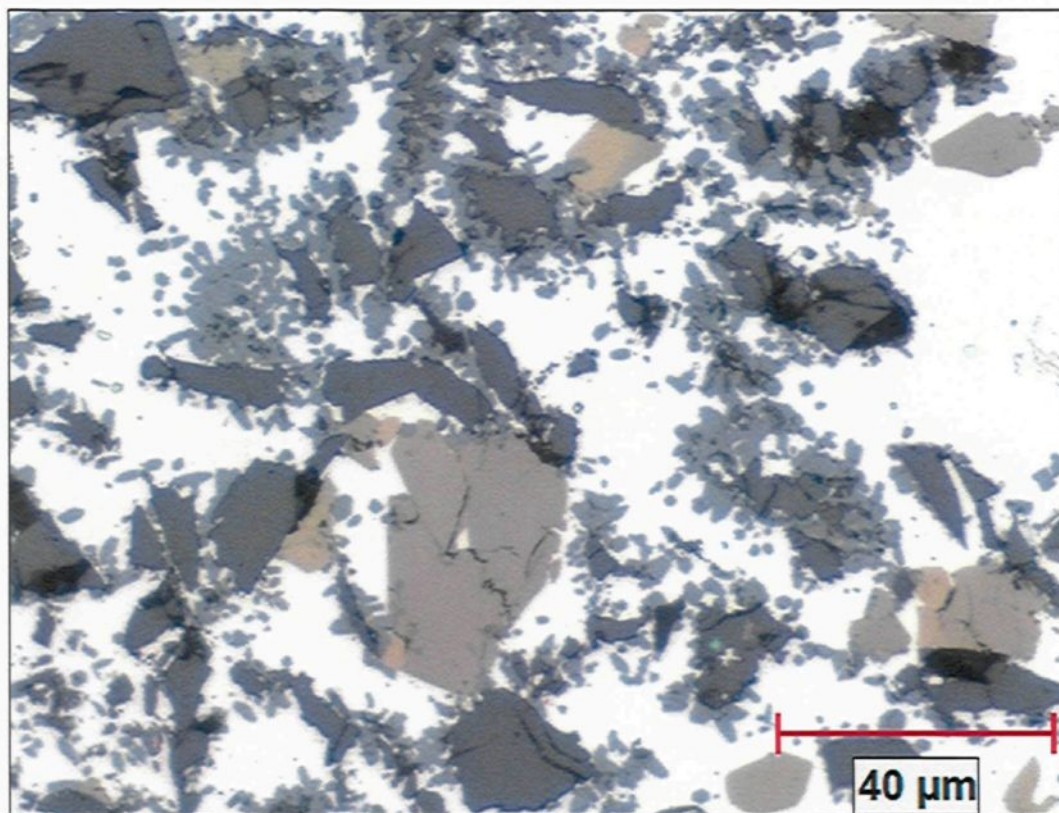


Figure 178 : Morphologie de la phase Al_3BC dans le composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ avec 0,5% Ti après 127 minutes de maintien à 750°C (500X)



Le composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg a aussi été observé au MEB afin de vérifier s'il n'y avait pas d'autres produits de réaction qui n'auraient pas été apercevables au microscope optique. La figure 179 montre ce qui est typiquement observable dans ce composite avec un MEB. La phase jaune, AlB_2 , apparaît sur la figure 179 en gris foncé, le B_4C en noir et la phase Al_3BC en gris pâle. La figure 180 permet de bien apercevoir la phase Al_3BC et sa morphologie polygonale à la surface d'une particule de B_4C passablement attaquée. L'observation au MEB du composite contenant 0,5% Ti et 0,5%

Mg n'a rien révélé de nouveau par rapport à ce qui avait été observé avec le microscope optique.

Figure 179 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C observée au MEB (1040X)

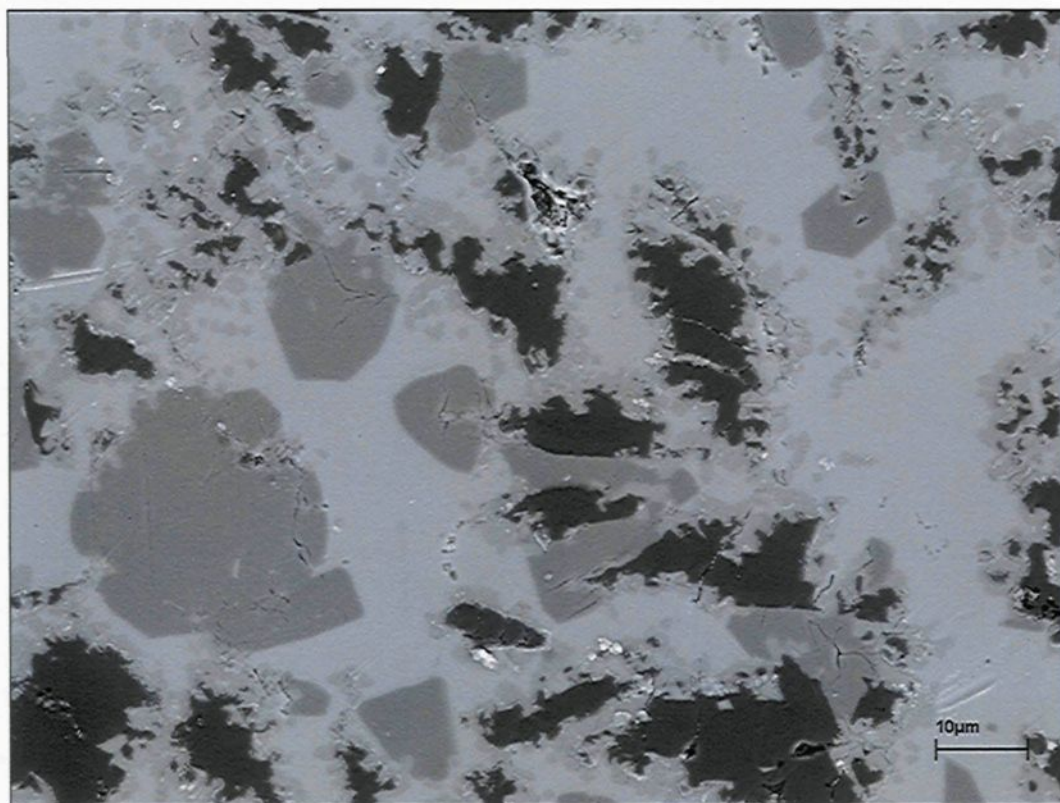
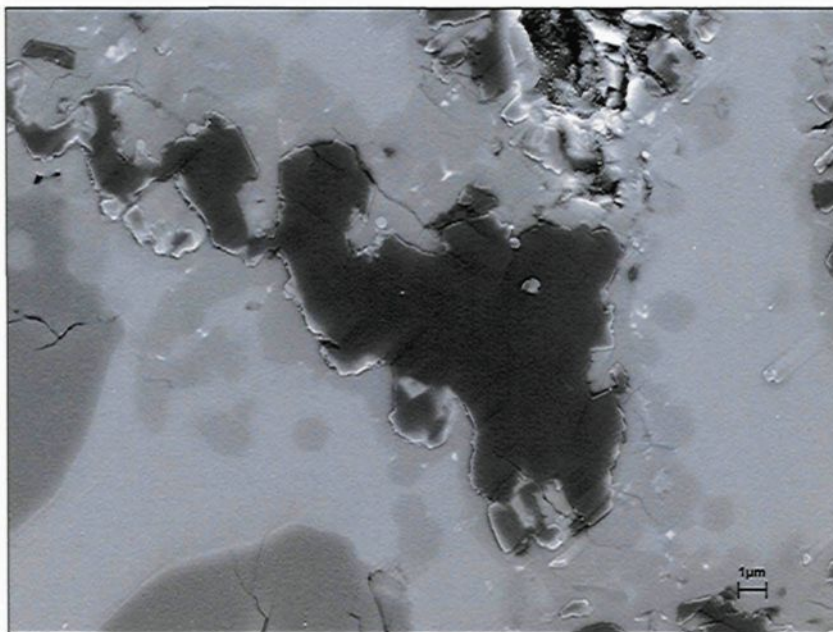
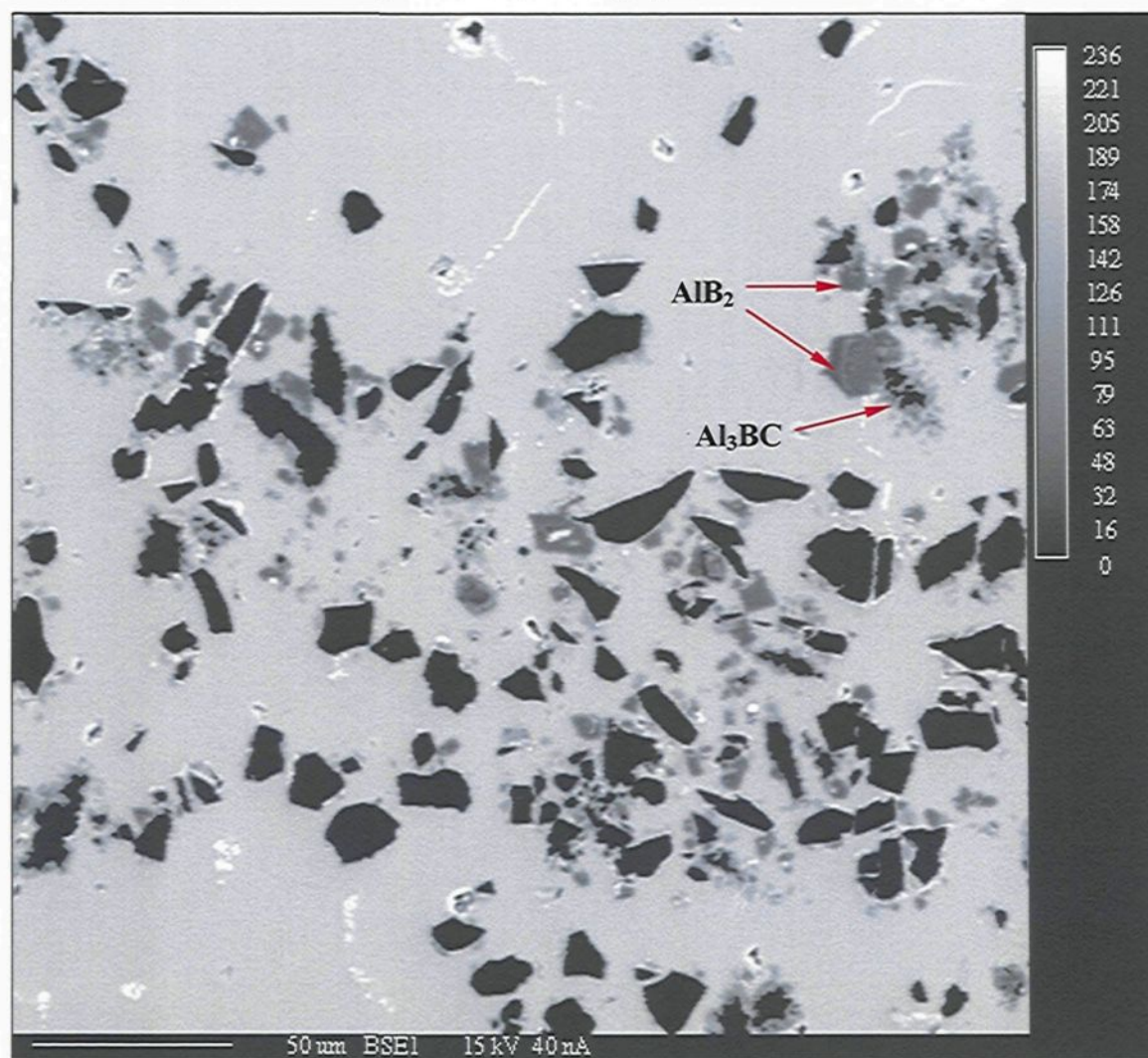


Figure 180 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 0,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C observée au MEB (1040X)



Afin de déterminer à quel endroit le magnésium se situe dans le composite avec 0,5%Ti, une cartographie des éléments (Al, B, Ti, Mg) fut effectuée à la microsonde. La cartographie du carbone n'a pas été effectuée à cause du problème de détection de cet élément, tel qu'expliqué dans la section 4.2.3.3. La figure 181 montre une photo prise avec la microsonde de la zone qui fut cartographiée pour déterminer la distribution des éléments. Les particules de B₄C y apparaissent en noir, la phase AlB₂ en gris foncé et la phase Al₃BC en gris légèrement plus pâle.

Figure 181 : Zone étudiée pour la cartographie des éléments dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C



La figure 182 montre la distribution de l'aluminium dans cette zone. En plus de la matrice, la figure montre que l'aluminium se retrouve aussi dans les produits de réaction qui apparaissent en vert ou en bleu. La distribution du bore est présentée à la figure 183. Celle-ci montre que le bore se situe principalement dans le B₄C, mais aussi dans les produits de réaction qui sont AlB_2 et Al_3BC . La figure 184 indique quant à elle que le titane

se situe à la surface des particules de B_4C . Finalement, la distribution du magnésium dans le composite contenant 0,5%Ti est montrée à la figure 185. Celle-ci indique que le magnésium se retrouve à deux endroits. La plus forte concentration de magnésium se retrouve dans se qui était considéré comme étant la phase AlB_2 . Cependant, il est maintenant évident que cette phase jaune, pourtant identique au microscope optique à la phase AlB_2 du composite ne contenant pas de magnésium, n'est pas AlB_2 mais plutôt $(Al, Mg)B_2$. D'autres auteurs [5, 11, 25] ont aussi observé la présence du magnésium dans la phase AlB_2 . Les borures MgB_2 et AlB_2 cristallisent sous le même type de structure hexagonale et la substitution des éléments Al et Mg est possible⁵⁹, ce qui explique que le magnésium puisse se retrouver dans la phase jaune (AlB_2) et substituer l'aluminium pour former une phase $(Al, Mg)B_2$. En comparant les nombres de comptes des éléments Al et Mg contenu dans la phase $(Al, Mg)B_2$, le ratio obtenu indique qu'il y a environ 7 fois plus d'aluminium que de magnésium dans cette phase, les nombres de comptes respectifs approximatifs, déterminés à partir de l'échelle des couleurs, étant de 700 pour Al et 100 pour Mg. Donc, la formule pour la phase jaune dans ce composite est approximativement $(Al_{0,86}, Mg_{0,14})B_2$.

Le magnésium se retrouve aussi, mais à plus faible concentration, dans la matrice d'aluminium. C'est d'ailleurs à cet endroit qu'il est d'intérêt d'avoir du magnésium puisque que celui-ci est ajouté au composite pour augmenter sa limite d'élasticité, ce qui se fait grâce à la présence du magnésium dans la matrice.

Figure 182 : Cartographie de l'aluminium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C

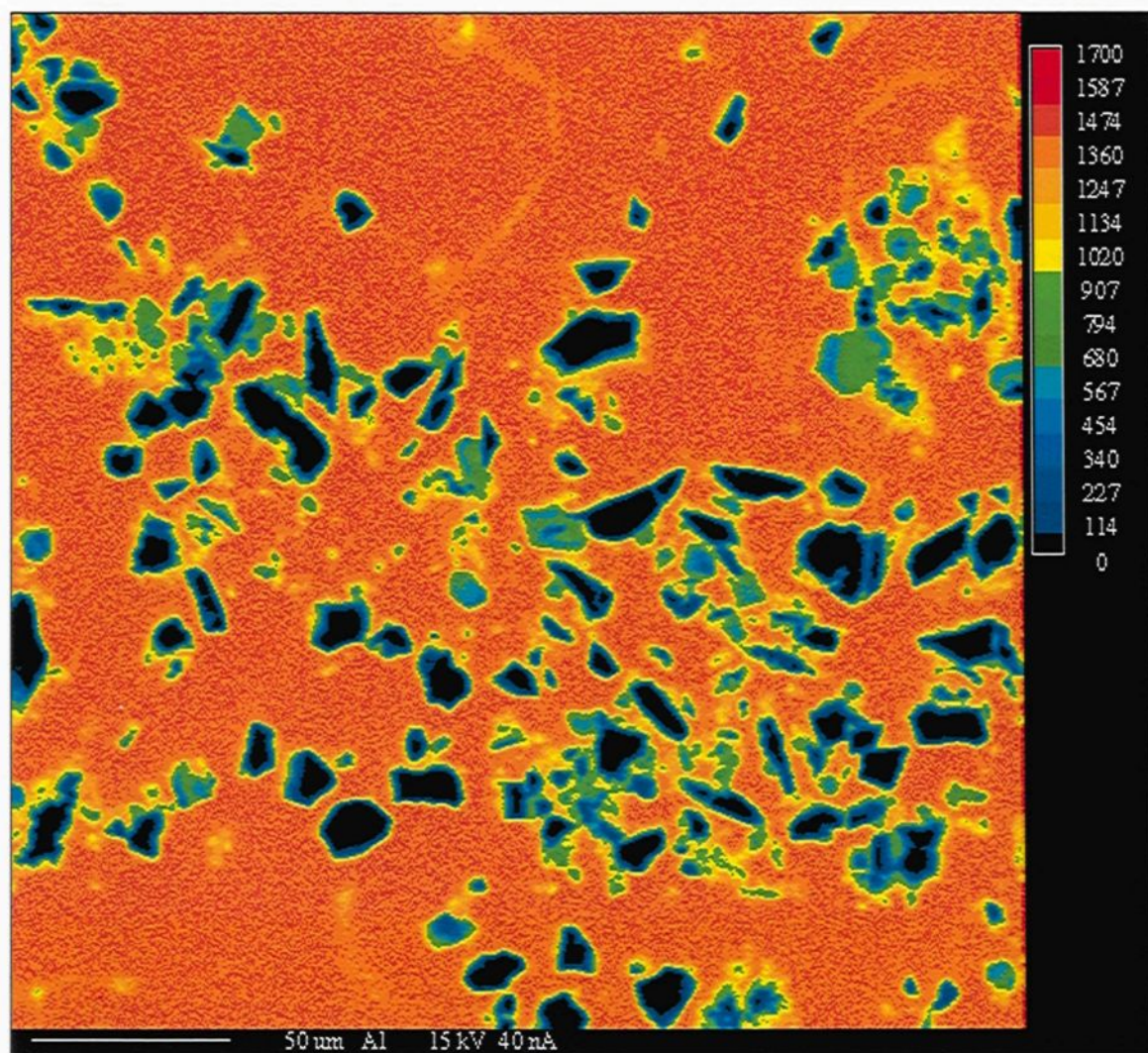


Figure 183 : Cartographie du bore dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C

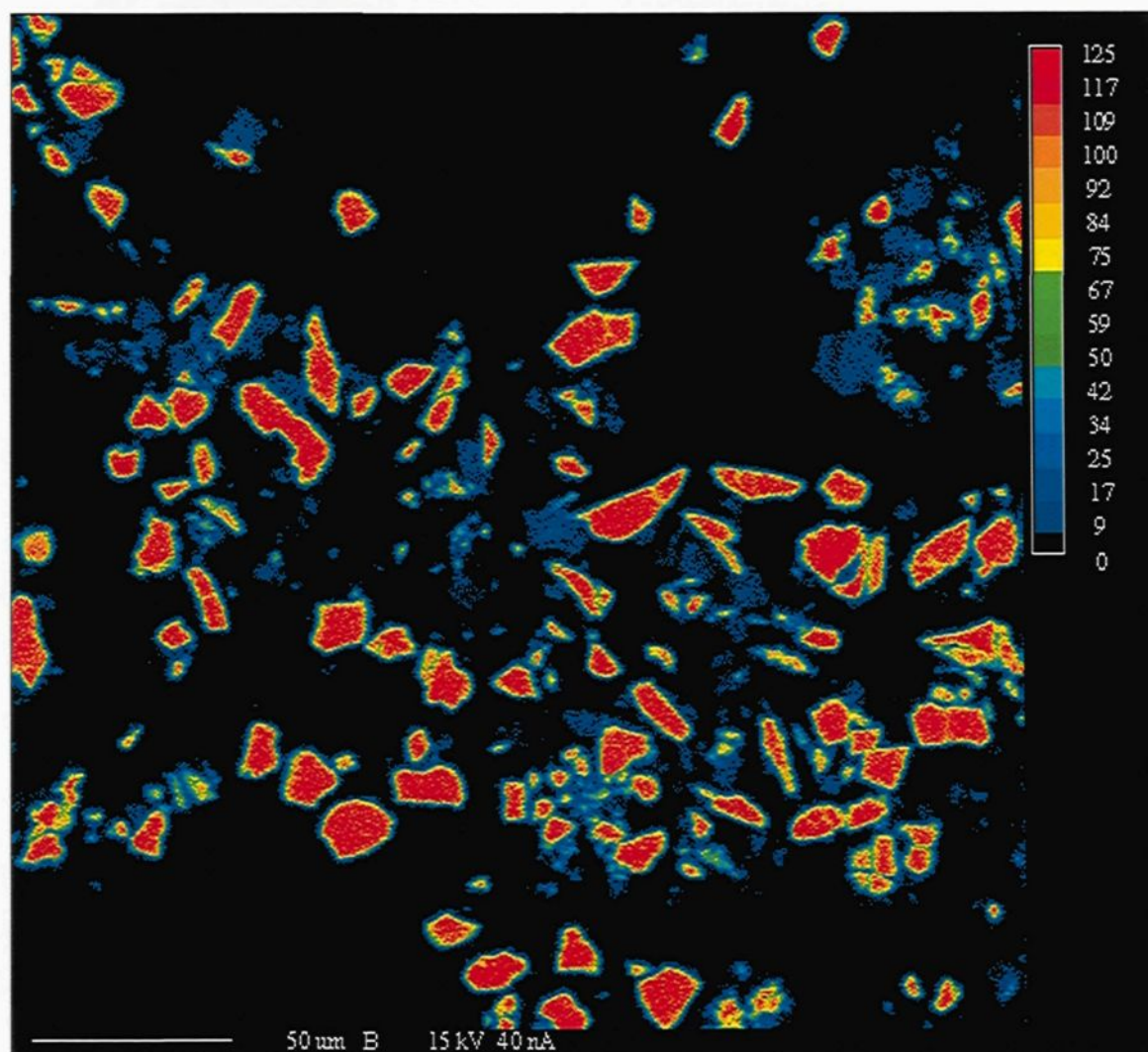


Figure 184 : Cartographie du titane dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C

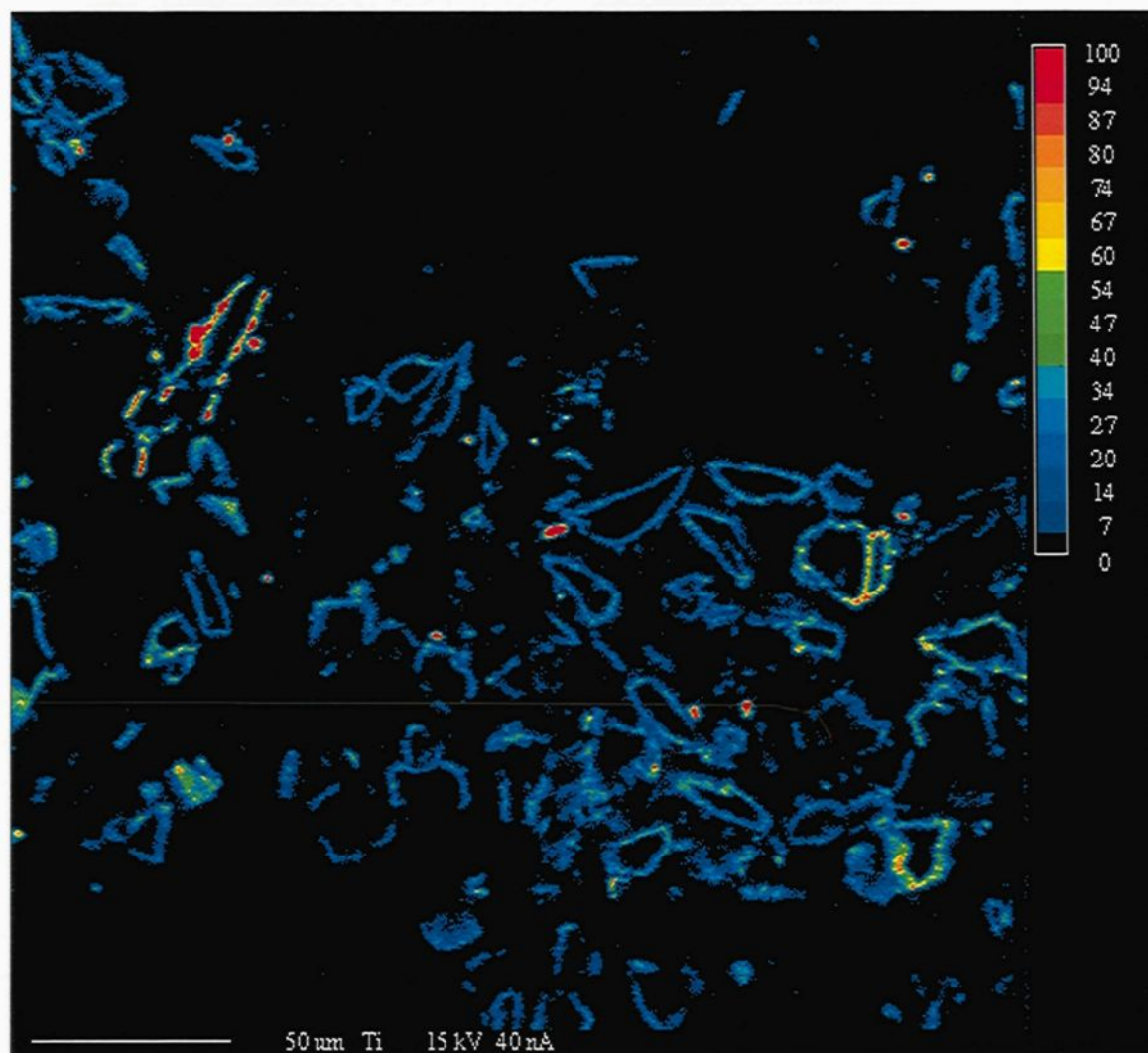
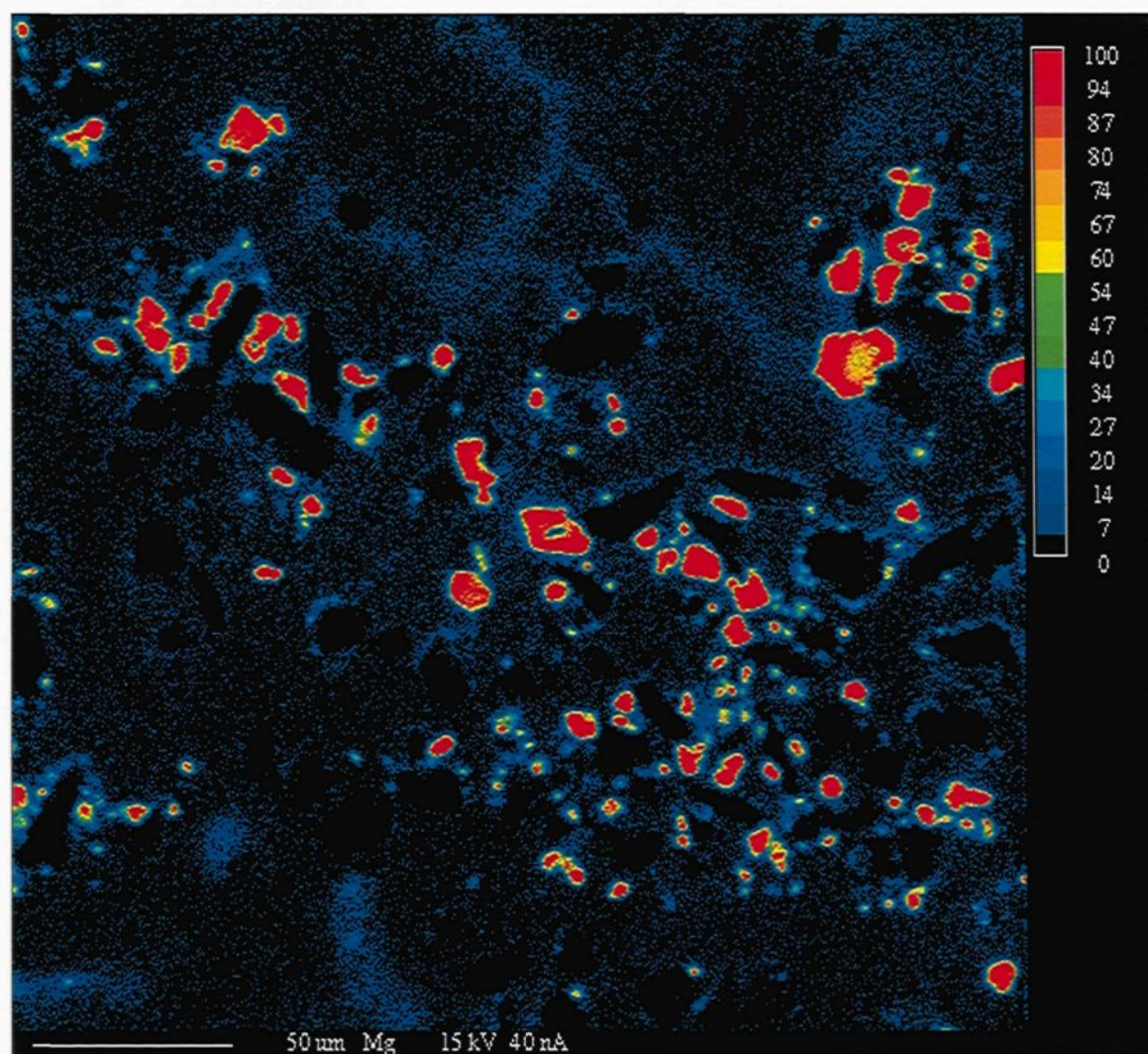


Figure 185 : Cartographie du magnésium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C



4.2.6.2 Microstructure du composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg

Les figures 186 à 191 montrent l'évolution de la microstructure du composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg. L'ajout de 0,5% Mg au composite contenant 1,5% Ti n'a pas causé de changement majeur au niveau de la microstructure. Contrairement au composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg, le titane a été, dans ce cas-ci, efficace pour limiter la formation des produits de réaction. Au début de l'expérience, peu de phases jaunes, AlB_2 ou $(\text{Al,Mg})\text{B}_2$, sont présentes et les principaux produits de réactions sont Al_3BC et TiB_2 (figures 186 et 187). Les figures 188 et 189 montrent aussi qu'après 45 minutes, la phase jaune est toujours très peu présente. Après 105 minutes, il est notable sur les figures 190 et 191 qu'il y a plus de phases jaunes et plus de phases grises. L'évolution de la microstructure semble donc être semblable à celle de l'essai avec 1,5% Ti sans magnésium, mais seuls les résultats d'analyse d'images pourront confirmer s'il y a eu formation de plus ou moins de produits de réaction.

Figure 186 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (200X)

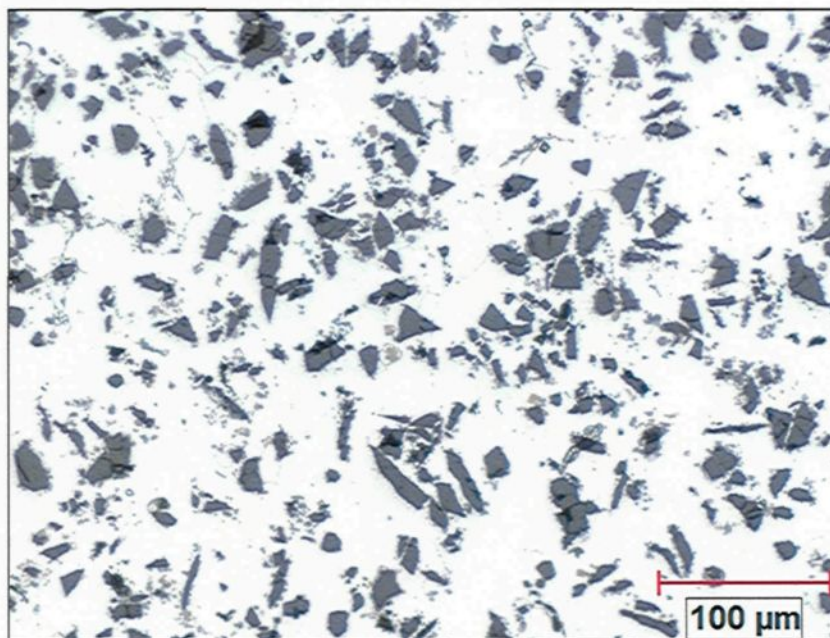


Figure 187 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 0 minute de maintien à 750°C (500X)

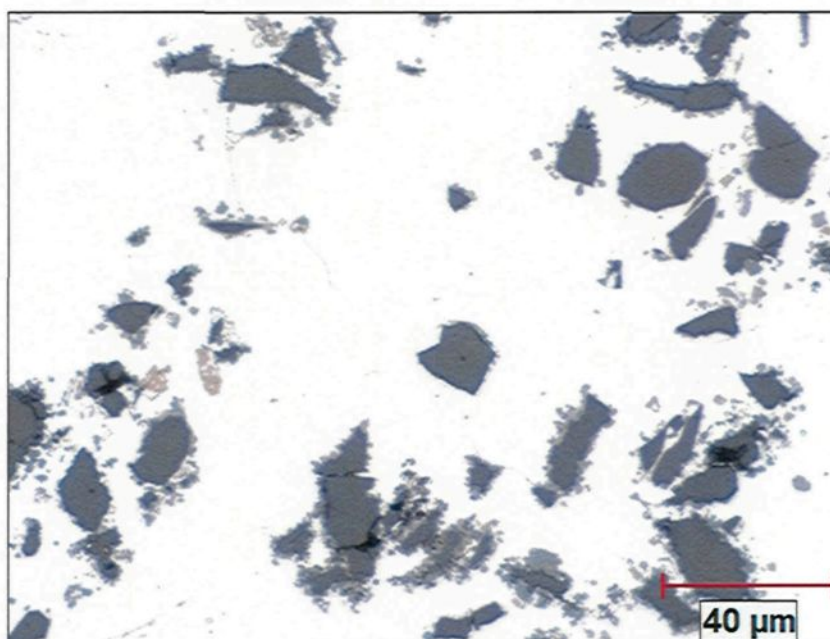


Figure 188 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 45 minutes de maintien à 750°C (200X)

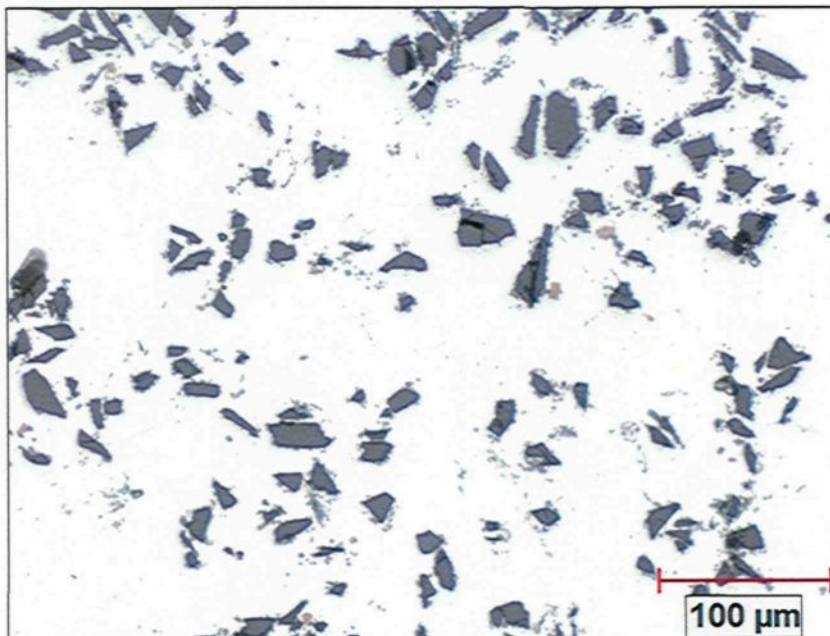


Figure 189 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 45 minutes de maintien à 750°C (500X)

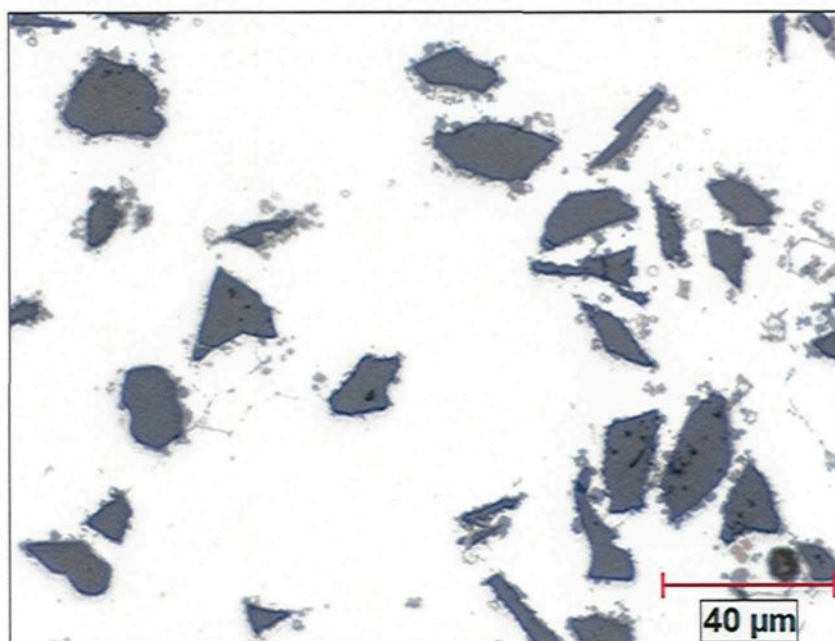


Figure 190 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C (200X)

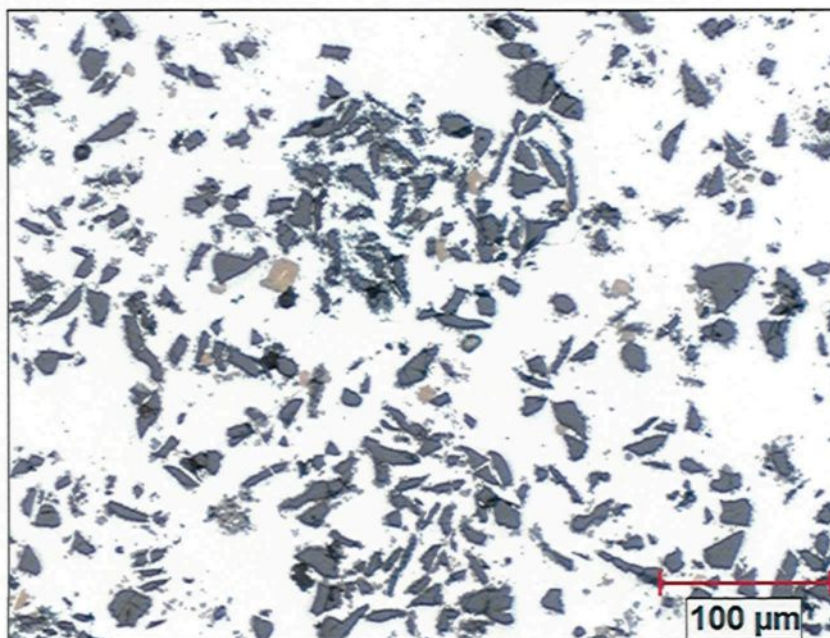
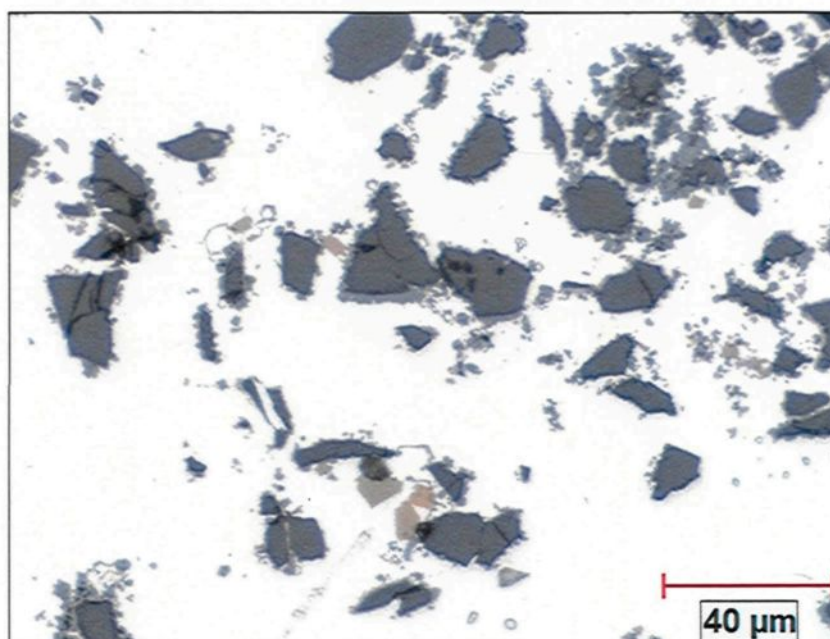


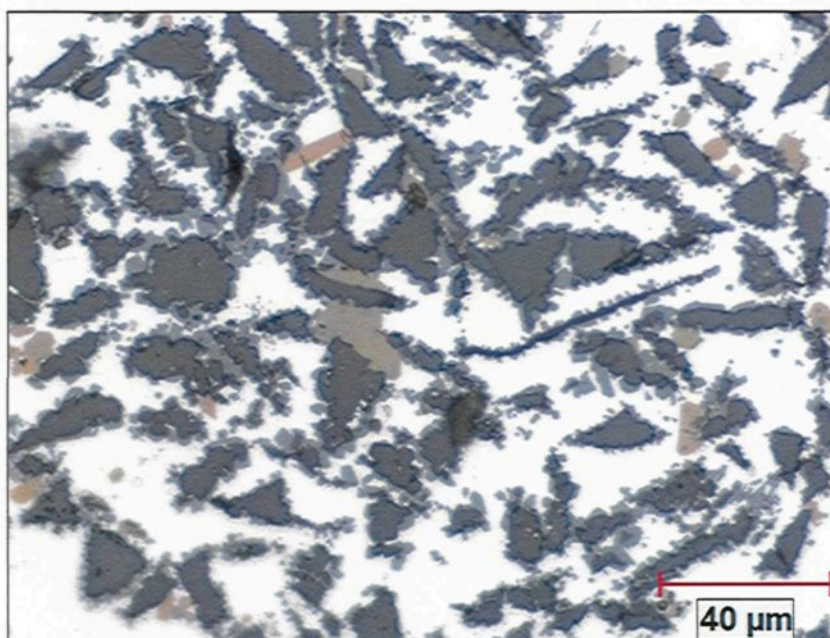
Figure 191 : Microstructure du composite Al-B₄C avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C (500X)



Il y a tout de même un changement par rapport à l'essai avec 1,5% Ti sans magnésium. Comme il le fut observé dans les échantillons du composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg, le magnésium affecte la morphologie de la phase Al_3BC . La figure 192 montre la microstructure au cœur d'une agglomération du composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C. La phase Al_3BC a la morphologie caractéristique des échantillons contenant du magnésium. La microstructure au cœur de l'agglomération révèle aussi que le titane ne semble pas avoir pénétré au cœur de celle-ci, puisque aucune phase TiB_2 n'y est apparente, contrairement à ce qui est observé à l'extérieur de cette agglomération. Ce phénomène avait aussi été observé dans le composite sans magnésium. Ainsi, le titane ajouté lors de cette expérience n'a pas pénétré au cœur de cette agglomération, qui a probablement été formée lors de la production des billettes, alors que la teneur en titane n'était que de 0,75%. Le magnésium a quant à lui réussi à pénétrer au cœur de l'agglomération, tel qu'en témoigne la morphologie de la phase Al_3BC . Une hypothèse pour tenter d'expliquer pourquoi le magnésium réussit à pénétrer au cœur des agglomérations alors que le titane n'y parvient pas est que la grande affinité du titane pour le bore cause la précipitation de ce dernier à la surface des agglomérations, à cause de la concentration en bore supérieure à l'intérieure de l'agglomération. En effet, si l'agglomération fut formée lors du processus de fabrication des billettes, et que celle-ci agisse par la suite comme un ensemble presque fermé, la concentration en bore dans l'aluminium contenu dans l'agglomération, à cause de la concentration supérieure en B_4C et de la teneur moindre en titane dans celle-ci, est probablement supérieure à celle de la matrice du composite contenant 1,5% Ti. Le magnésium réussirait à pénétrer au cœur de

l'agglomération grâce à son affinité moindre pour le bore que le titane, ce qui lui éviterait de précipiter sous forme de MgB_2 à la surface de l'agglomération, contrairement au titane.

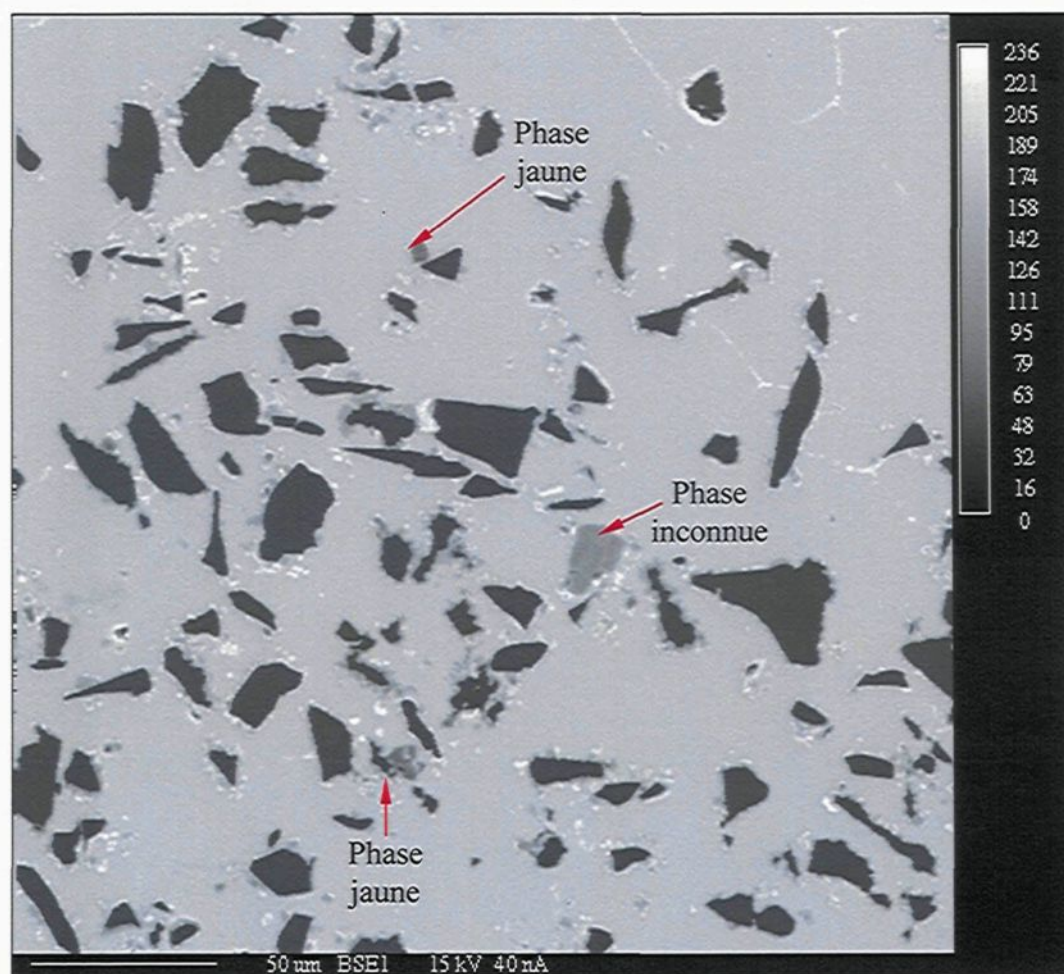
Figure 192 : Microstructure dans une agglomération dans le composite $Al-B_4C$ avec 1,5% Ti et 0,5% Mg après 105 minutes de maintien à 750°C (500X)



Lors de l'expérience avec 0,5% Ti et 0,5% Mg, le magnésium se retrouvait dans les phases jaunes $(Al,Mg)B_2$ et en solution dans la matrice d'aluminium. Avec le composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg, la quantité de phases jaunes est beaucoup moindre et cela permet de croire qu'il y aura donc plus de Mg en solution dans la matrice d'aluminium. La figure 193 montre la zone où une cartographie des éléments (Al, B, Ti, Mg) fut effectuée pour vérifier cet affirmation. Comme pour l'échantillon contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg, la cartographie du carbone n'a pas été effectuée à cause du problème de détection de cet

élément. La figure 193 indique la présence de beaucoup de phases TiB_2 (phase blanche à la surface des particules de B_4C), quelques phases jaunes et la phase Al_3BC à la surface des particules de B_4C . La cartographie des éléments semble aussi révéler une phase qui n'avait pas été observé jusqu'à présent, celle-ci sera nommée phase « inconnue ».

Figure 193 : Zone étudiée pour la cartographie des éléments dans le composite Al-12,4%vol. B_4C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C



La distribution de l'aluminium est montrée sur la figure 194. En dehors de la matrice, l'aluminium est présent dans la phase jaune, Al_3BC ainsi que dans la phase inconnue. La cartographie du bore, présentée à la figure 195 indique que celui-ci se situe principalement dans le B_4C mais aussi, à plus faible concentration dans les produits de réaction que sont la phase jaune et les phases grises. Cependant, le bore n'est pas présent dans la phase inconnue, qui se situe dans la zone encerclée en rouge à la figure 195. En comparant les figures 186 et 196, il est évident que la plus grande présence de titane résulte en une quantité supérieure de la phase riche en titane à la surface des particules de B_4C . D'ailleurs, même la phase inconnue, pointée par la flèche rouge sur la figure 196, est entourée de titane.

Finalement, la figure 197 montre la distribution du magnésium. La figure 197 indique qu'encore une fois, le magnésium se retrouve à plus forte concentration dans les phases jaunes et, à une concentration moindre, dans la matrice. Aussi, la distribution du magnésium dans la matrice n'est pas homogène, le magnésium se retrouvant à plus forte concentration dans les espaces interdendritiques, donc dans le dernier métal à solidifier. D'ailleurs, les particules de B_4C semblent aussi faire partie du dernier métal à solidifier, ce qui expliquerait pourquoi la concentration en magnésium soit légèrement supérieure autour des particules de B_4C qu'ailleurs dans la matrice. En comparant la figure 197 à la figure 185, qui montre la distribution du magnésium dans le composite contenant 0,5%Ti et 0,5% Mg, il est notable que comme il y a moins de phases jaunes $(\text{Al,Mg})\text{B}_2$ dans le composite contenant plus de titane, il en résulte qu'il demeure plus de magnésium dans la matrice

d'aluminium. Donc, le titane, en plus de limiter la formation des produits de réaction, permet par le fait même de conserver une concentration supérieure de magnésium dans la matrice d'aluminium, ce qui est désirable afin d'obtenir l'effet de durcissement de la matrice. Aussi, en comparant les nombres de comptes pour les éléments Al et Mg dans la phase (Al,Mg)B₂, le ratio obtenue cette fois ci est qu'il y a environ 6 fois plus d'aluminium que de magnésium dans cette phase. Il semble donc qu'il y ait un peu plus de magnésium dans ces phases jaunes que dans celles du composite avec 0,5% Ti où le ratio était alors de 7. Cela pourrait être causé par la quantité moindre de la phase jaune dans le composite contenant plus de titane, qui résulte en une concentration supérieure de magnésium dans la matrice et donc en une force motrice supérieure favorisant une concentration de magnésium plus grande dans la phase jaune. Cependant, la technique utilisée pour déterminer le ratio Al / Mg dans la phase jaune est très approximative et cela ne permet donc pas de supporter sans équivoque cette affirmation.

Quant à la phase inconnue, selon la cartographie des éléments effectuée, celle-ci contient de l'aluminium mais non du bore, ni du titane et ni du magnésium. Il s'agit peut-être d'un oxyde ou d'un carbure d'aluminium mais comme ces éléments n'ont pas été cartographiés, il n'est pas possible de confirmer la nature de cette phase inconnue. Comme cette phase n'a pas été remarquée au microscope optique, cela signifie que la quantité de celle-ci est probablement très faible et c'est d'ailleurs par pur hasard que celle-ci se retrouve dans la zone cartographiée.

Figure 194 : Cartographie de l'aluminium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C

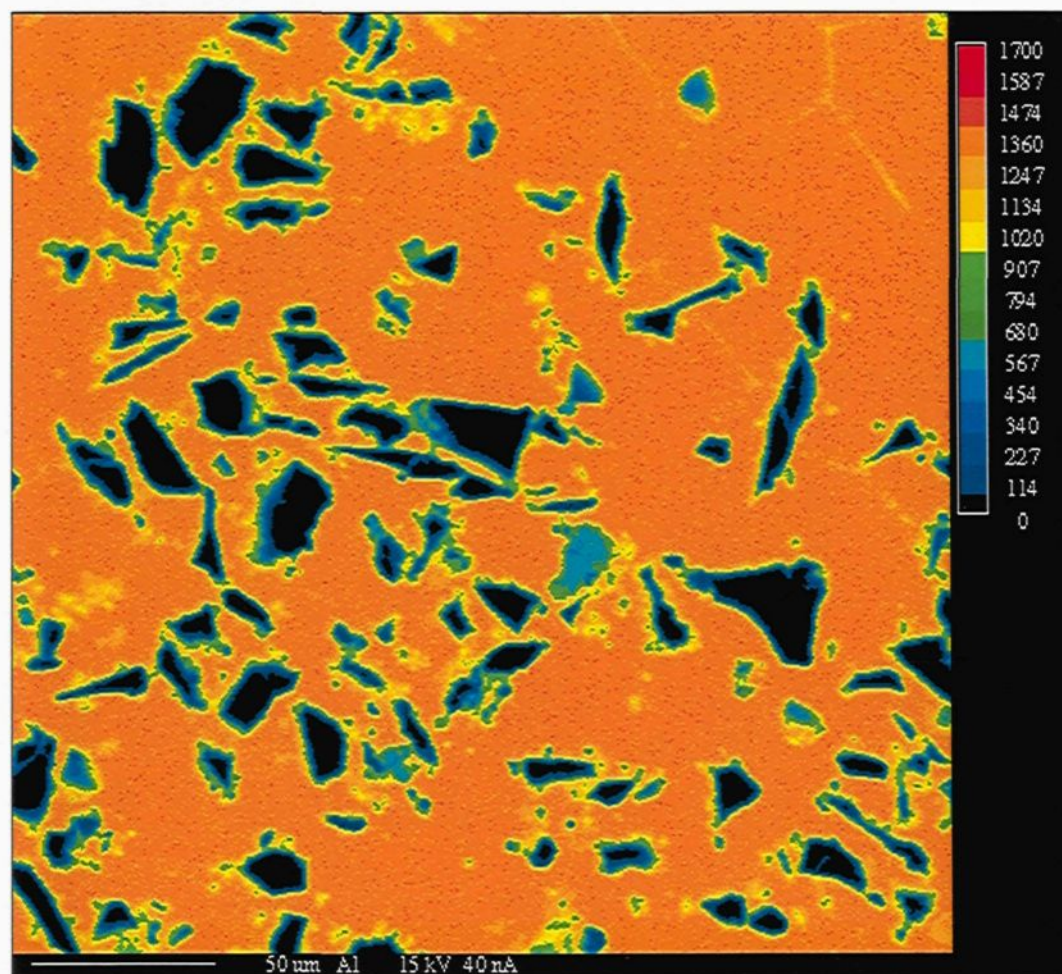


Figure 195 : Cartographie du bore dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C

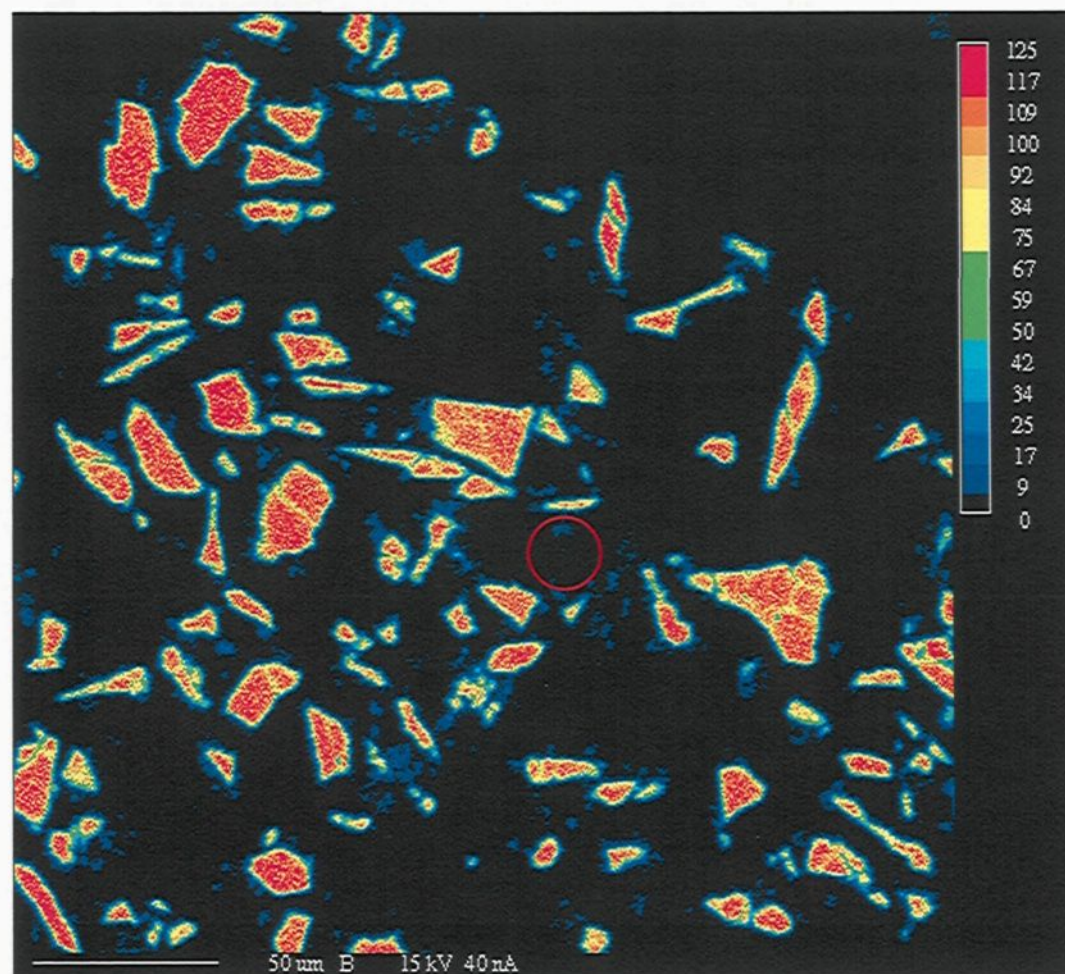


Figure 196 : Cartographie du titane dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C

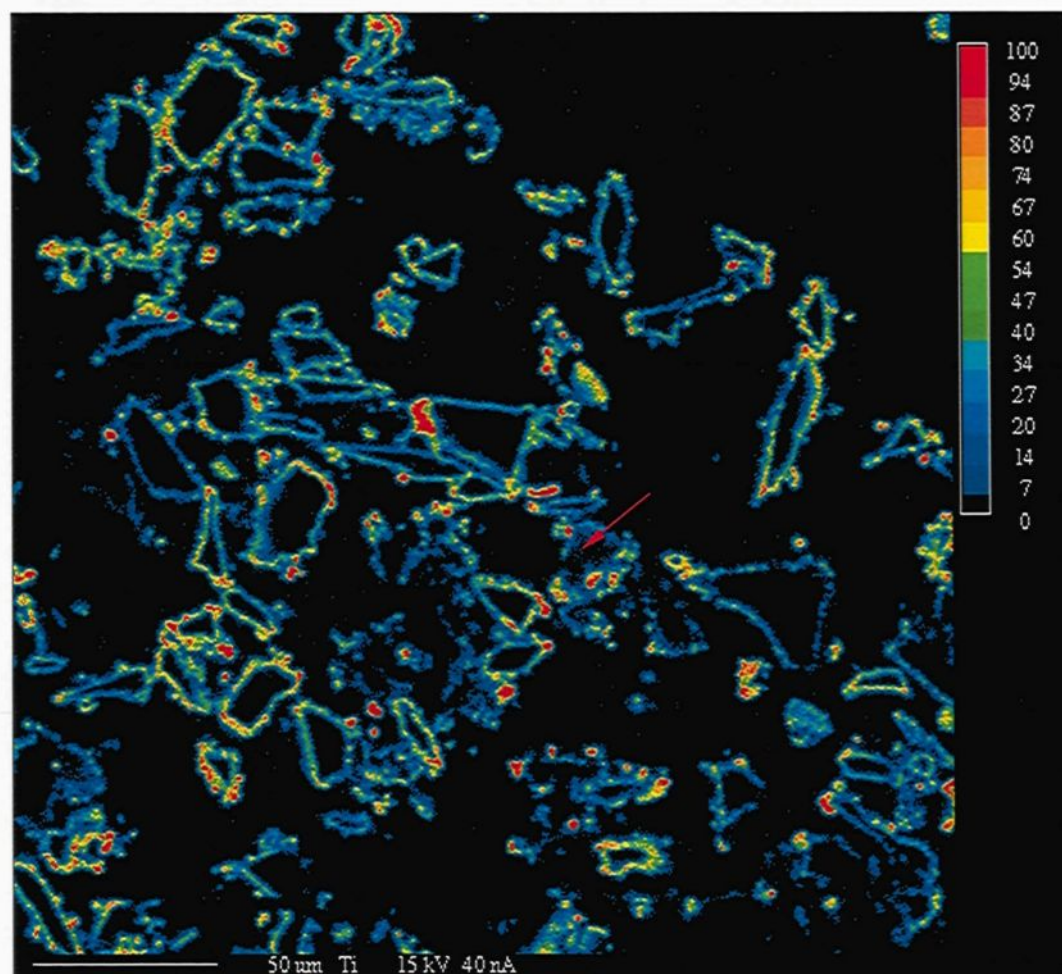
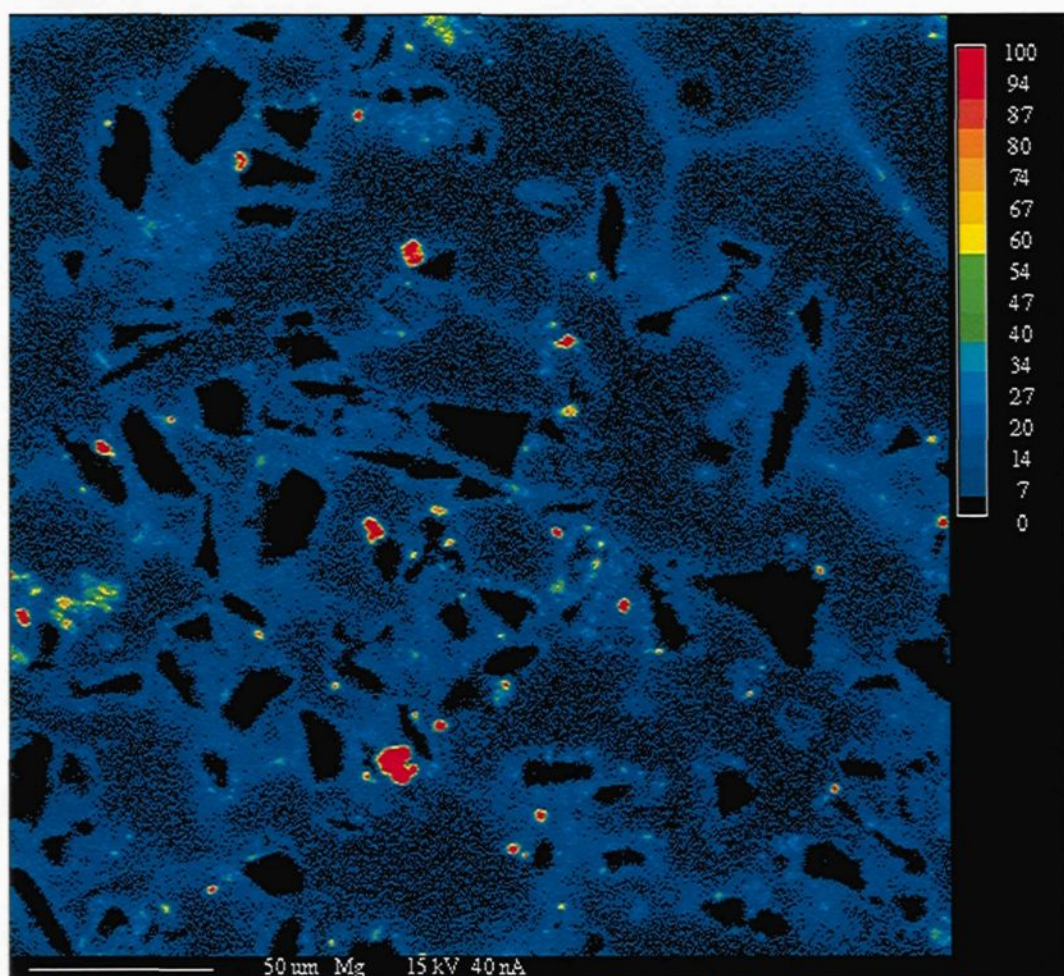


Figure 197 : Cartographie du magnésium dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5%Ti et 0,5% Mg après 60 minutes de maintien à 750°C



Dans la microstructure du composite contenant du magnésium, il avait été remarqué que le magnésium était capable de pénétrer au coeur des grosses agglomérations mais pas le titane. La figure 198 montre une photo prise au MEB de la microstructure au coeur d'une agglomération dans le composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg après 90 minutes de maintien à 750°C. Celle-ci consiste en du B₄C passablement attaqué, en la phase Al₃BC (gris pâle), avec la morphologie typique associée à la présence du magnésium, ainsi que des

phases jaunes. Une cartographie des éléments a été effectuée avec le MEB dans la zone encadrée en rouge sur la figure 198 et les résultats sont présentés à la figure 199. Cela confirme bien que le magnésium pénètre au coeur de l'agglomération, celui-ci se retrouvant dans la matrice d'aluminium et dans la phase jaune, tandis que le titane est absent du coeur de l'agglomération.

Figure 198 : Microstructure au coeur d'une agglomération dans le composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg après 90 minutes de maintien à 750°C (1300X)

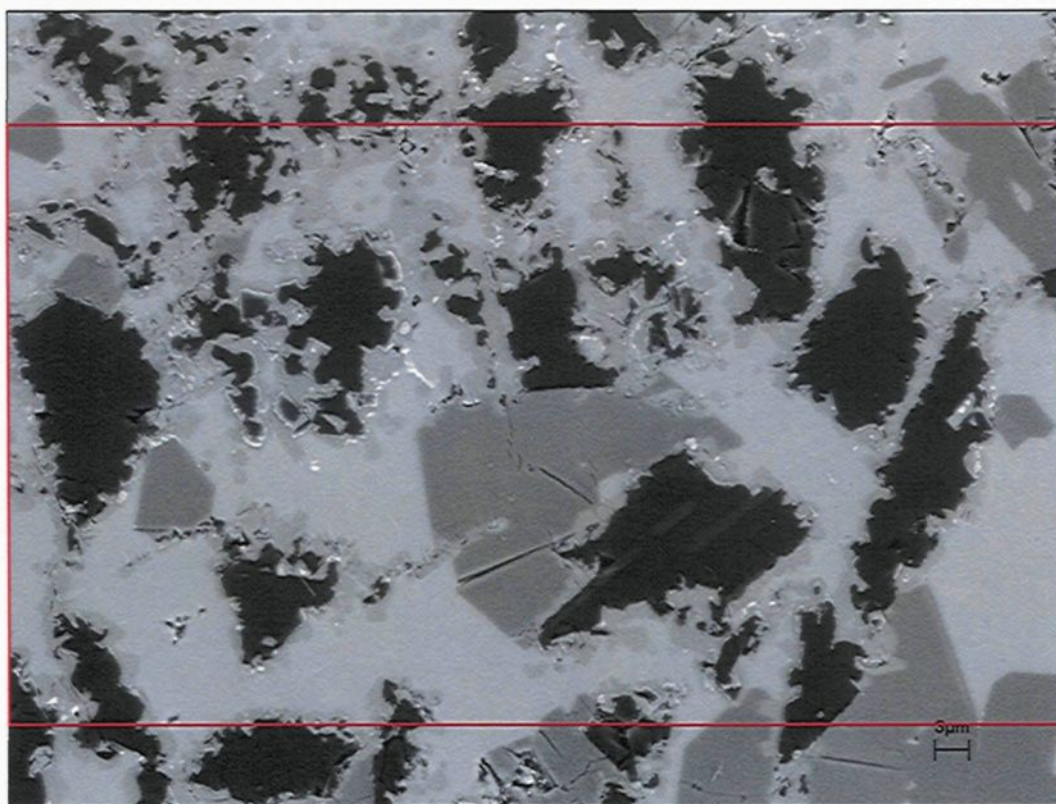
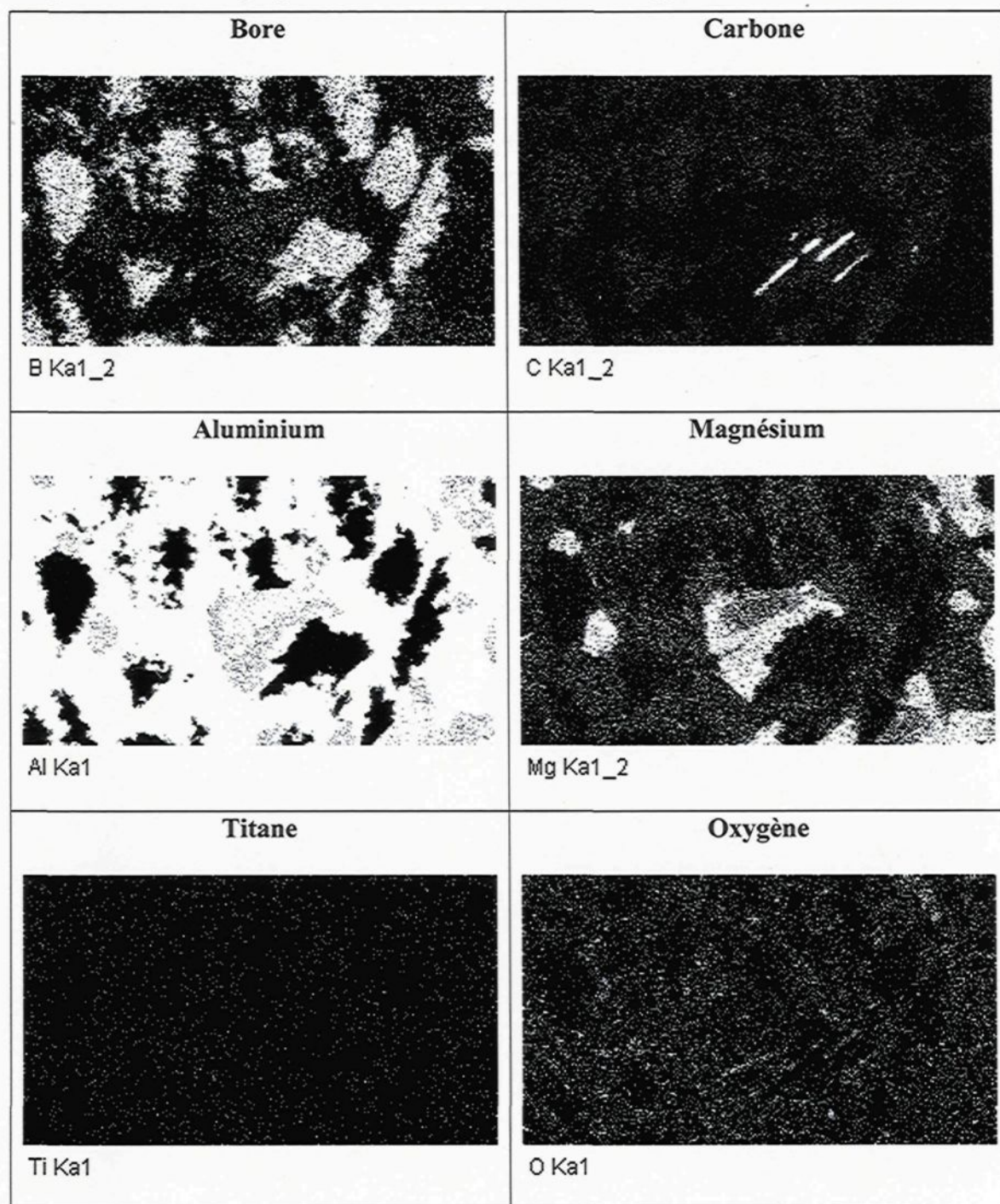


Figure 199 : Cartographie des éléments au cœur de l'agglomération de la figure 203



4.2.7 Analyse quantitative de l'influence du magnésium sur la microstructure du composite

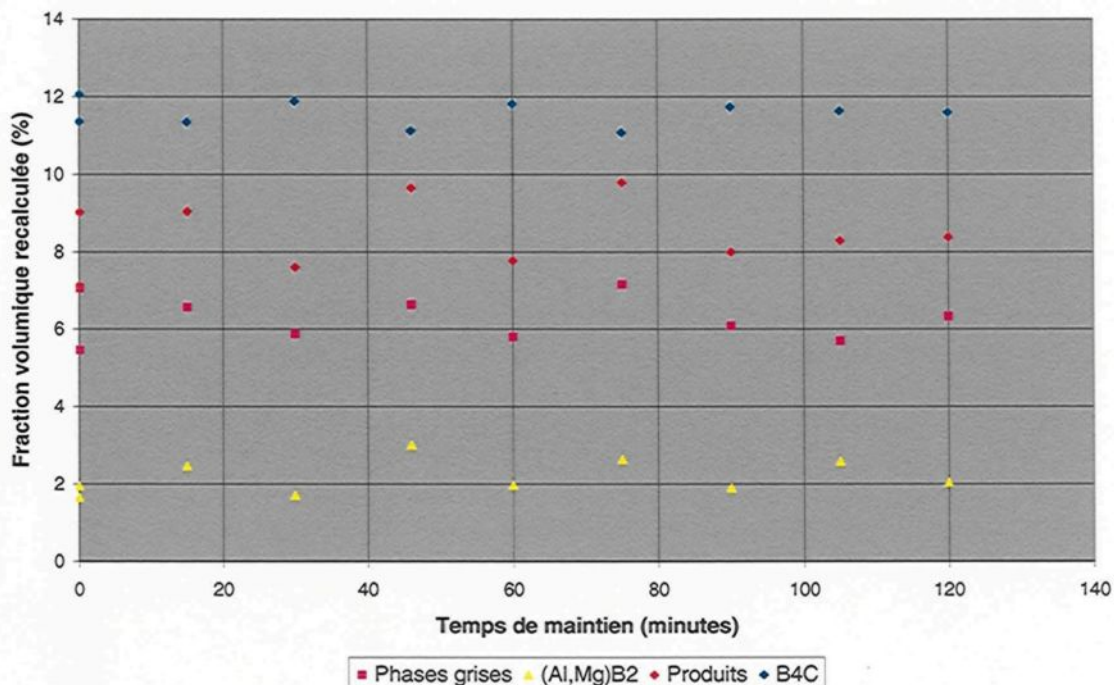
L'analyse d'images de la microstructure des échantillons recueillis pour les expériences effectuées avec du magnésium a permis de quantifier l'évolution des différentes phases en fonction du temps de maintien. Pour les deux composites, les valeurs des fractions volumiques recalculées ont été obtenues avec les équations 29, 30 et 31 présentées en Annexe 7.5, considérant ainsi que les produits de réaction formés sont Al_3BC et AlB_2 . La formation de TiB_2 et la présence du magnésium dans la phase jaune ont été négligées. Cette négligence n'a pas un effet significatif sur les résultats puisque comme le démontreront les résultats d'analyse d'images, la quantité de produits de réaction sur la période étudiée est pratiquement constante tout au long des expériences, ce qui signifie que la quantité de B_4C consommée durant cette période est faible et donc que l'erreur sur le calcul fait avec l'équation 29 (Annexe 7.5) est aussi faible.

L'évolution de la fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite 0,5% Ti et 0,5% Mg est présentée à la figure 200. La figure 200 indique d'abord qu'il y a beaucoup de variabilité dans les résultats comparativement aux autres résultats d'analyse d'images présentés précédemment. Cela semble avoir été causé par des échantillons mal polis. En effet, les résultats pour les temps de maintien suivants : 0, 30, 60, 90, 105, 120 minutes sont plus faibles que pour les autres temps : 0, 15, 45, 75 minutes et sont les résultats d'échantillons qui étaient mal polis, même après deux séances de polissage. Lorsque la microstructure d'échantillons mal polis est analysée, les saletés présentes dans la

microstructure résultent en des valeurs de la fraction volumique de B_4C et de porosités surévaluées. Comme les résultats bruts sont relatifs sur la fraction volumique de B_4C avant d'être recalculés, cela résulte en des fractions volumiques recalculées de produits de réaction moindres. Ainsi, les résultats les plus fiables dans la figure 200 sont ceux qui donnent les valeurs de fractions volumiques les plus élevées, soient pour les temps de maintien suivants : 0, 15, 45 et 75 minutes. Ces quatre échantillons possédaient un excellent polissage.

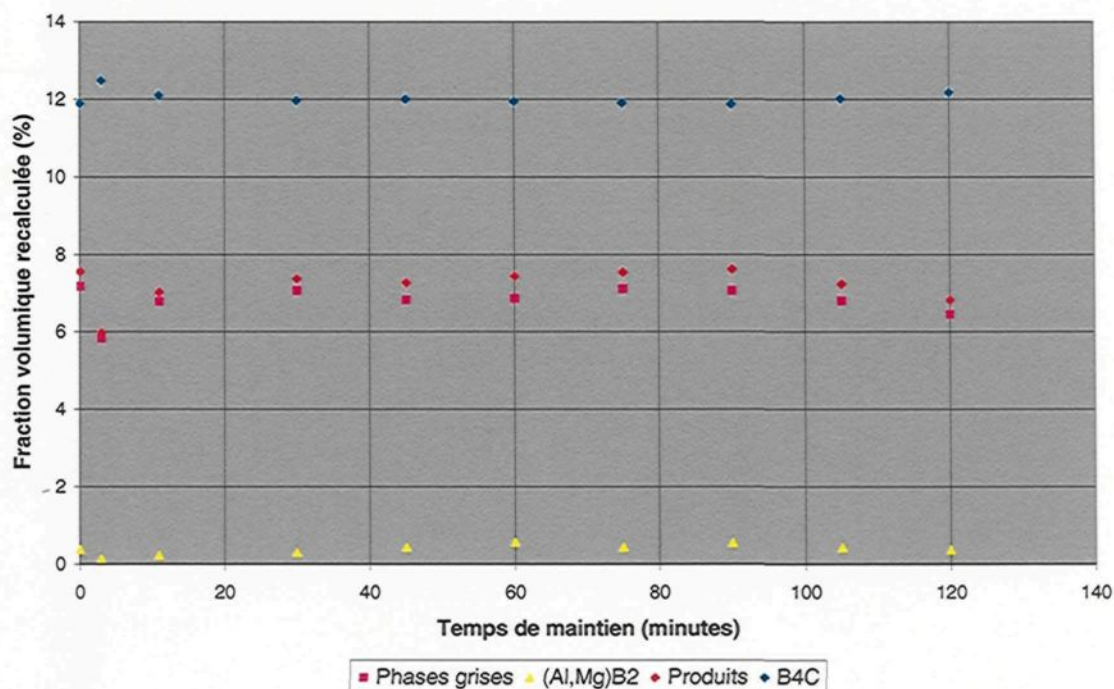
Malgré cette variabilité, la figure 200 montre que la production des phases grises, qui dans ce cas est principalement Al_3BC , et de la phase $(Al,Mg)B_2$ n'est pas très importante durant la période étudiée. Au moment de l'incorporation des billettes, il y avait 5,53% de Al_3BC et 0,663% de AlB_2 . Au début des mesures de fluidité, il y avait 7,06% de phases grises et 1,95% de phases $(Al,Mg)B_2$. Après 75 minutes de maintien à $750^{\circ}C$, il y a 7,16% de phases grises et 2,63 % de phases $(Al,Mg)B_2$. Même en extrapolant les résultats les plus fiables à 120 minutes, il semble bien que les résultats ne seraient pas très différents de ceux à près 75 minutes. C'est donc dire que près de 90 % de la phase grise et 65% de la phase AlB_2 ont été formé durant la période montée en température.

Figure 200 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 0,5% Ti et 0,5% Mg à 750°C



Les résultats d'analyse d'image pour le composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg sont présentés à la figure 201. Dans ce cas aussi, les résultats indiquent que la majeure partie des produits de réaction s'est formée lors de la montée en température puisque la quantité de produits de réaction montrée à la figure 201 est pratiquement constante tout au long de l'expérience. Aussi, la figure 201 indique que les phases grises, Al_3BC et TiB_2 , sont les principaux produits de réaction et que la phase $(\text{Al,Mg})\text{B}_2$ ne s'y trouvait qu'en quantités minimes.

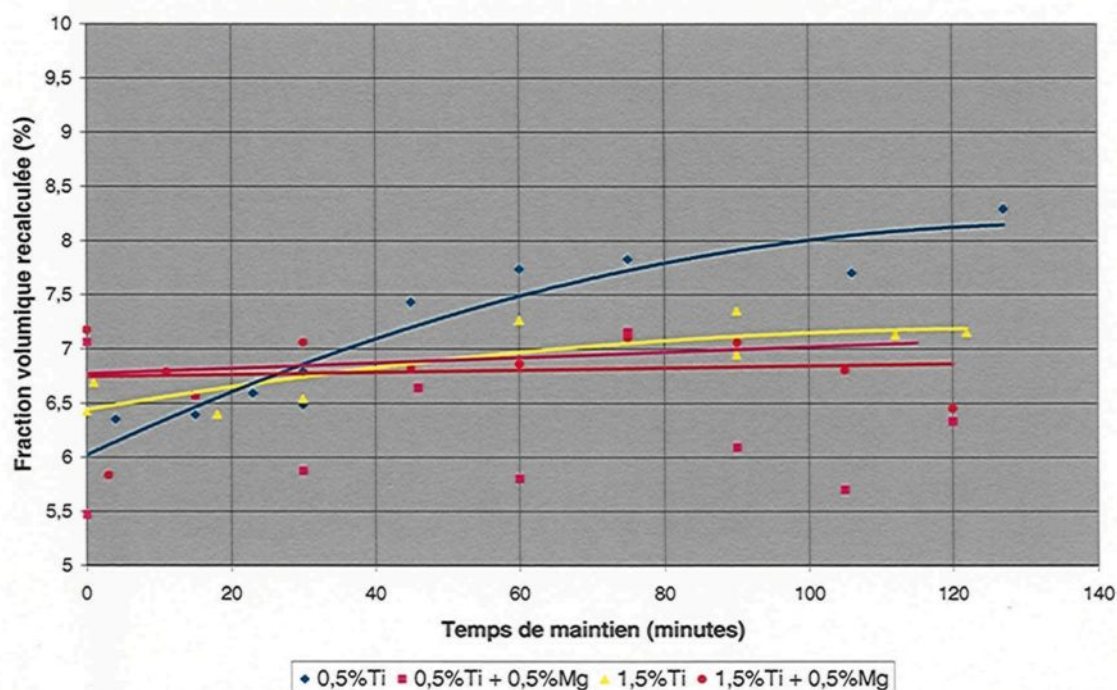
Figure 201 : Fraction volumique recalculée des différentes phases dans le composite contenant 1,5% Ti et 0,5% Mg à 750°C



La figure 202 permet de comparer l'évolution des phases grises entre les essais avec 0,5% Mg et sans Mg pour les composites contenant 0,5% et 1,5% Ti. Les résultats les plus élevées pour l'essais avec 0,5% Ti et 0,5% Mg ont été les seuls utilisés pour tracer la droite décrivant l'évolution de la phase grise pour cet expérience, et ce, à cause du problème de polissage qui a entraîné des résultats aux valeurs moindres tel que décrit précédemment. Ainsi pour le composite contenant 0,5% Ti, l'ajout de 0,5% Mg a accéléré la formation de la phase Al_3BC lors de la montée en température, ce qui explique pourquoi l'essai avec du magnésium contient plus de phases Al_3BC au début de l'expérience. Cependant, par la suite, la quantité de phase Al_3BC pour le composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg n'augmente

que légèrement et donc, après 30 minutes de maintien à 750° C, il y a plus de Al_3BC dans le composite sans magnésium qu'avec magnésium.

Figure 202 : Influence du magnésium sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C

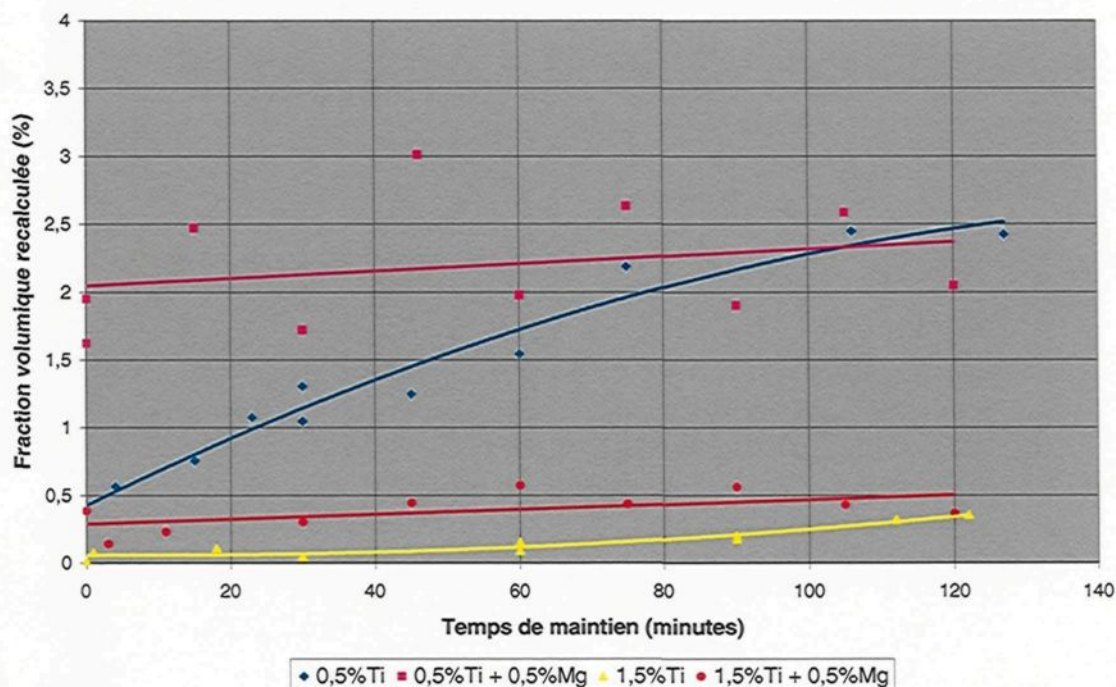


L'ajout de magnésium au composite contenant 1,5% Ti n'a pas influencé de façon importante la production des phases grises tel que montré sur la figure 202. Pour l'essai avec le magnésium, il y a un peu plus de phases grises au début de l'expérience, mais comme la quantité de phases grises n'augmente pratiquement pas par la suite, il se retrouve avec un peu plus de phases grises dans le composite sans magnésium à la fin de l'expérience. Il est aussi notable que la production des phases grises avec la présence de

0,5% Mg a été presque la même pour les deux teneurs en titane, 0,5% et 1,5% Ti. Cependant, la nature des phases grises n'est pas la même dans les deux cas car pour le composite avec 0,5% Ti, la phase grise est constituée presque entièrement de Al_3BC tandis que pour le composite avec 1,5% Ti, il y a un bon pourcentage de TiB_2 dans la phase grise.

L'influence du magnésium sur la phase jaune est présentée à la figure 203. Pour le composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg, la quantité de la phase jaune est importante au début de l'expérience et augmente lentement par la suite. Ainsi, après 120 minutes de maintien, la quantité de phase jaune est semblable pour les deux composites contenant 0,5% Ti, avec ou sans magnésium. La présence de magnésium semble donc accélérer la formation de la phase jaune lors de la période de montée en température mais pour finalement apporter peu de changement, quant à la quantité de celle-ci, après 120 minutes de maintien à 750 °C. Pour le composite contenant 1,5% Ti, la présence de magnésium a favorisé une formation plus importante de la phase jaune. Malgré tout, la présence de 1,5% Ti a tout de même limité la quantité de la phase jaune qui est beaucoup plus faible que celle du composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg. La production de la phase jaune pour le composite avec 1,0% Ti et 0,5% Mg s'est elle aussi passée en grande partie lors de la montée en température, la vitesse de formation de celle-ci étant faible par la suite.

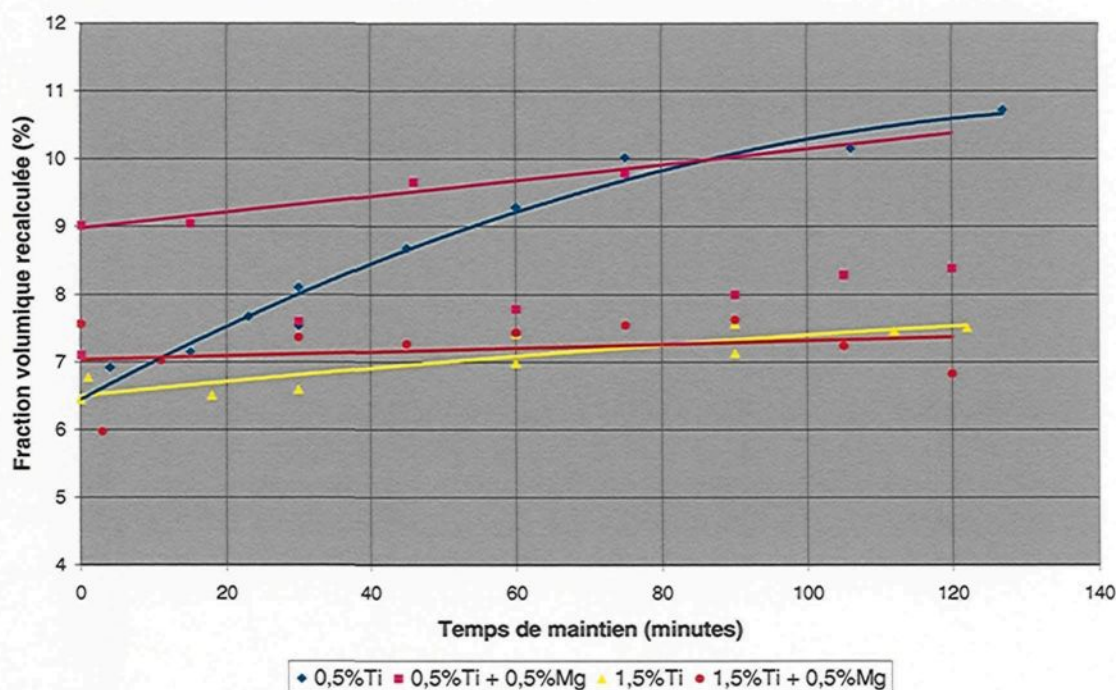
Figure 203 : Influence du magnésium sur l'évolution de la phase jaune dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C



L'évolution de la fraction volumique de l'ensemble des produits de réaction (phases grises et phases jaunes) est montrée à la figure 204. Celle-ci indique que pour les deux composites, 0,5% Ti et 1,5% Ti, l'ajout de 0,5% Mg a accéléré la formation des produits de réaction lors de la montée en température pour ainsi avoir une quantité supérieure de produits de réaction au début de l'expérience. Lors de l'expérience en tant que telle, alors que la température de maintien a atteint 750°C, la vitesse de formation des produits de réaction pour les deux composites avec magnésium est faible. Celle pour le composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg est cependant un peu plus élevée que celle du composite avec 1,5% Ti et 0,5% Mg. Après 80 minutes, pour les deux teneurs en titane, les quantités de produits de

réaction formés dans les composites sans magnésium rejoint celles des composites avec magnésium.

Figure 204 : Influence du magnésium sur l'évolution des produits de réaction dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C



En comparant les résultats d'analyse d'images de la figure 204 avec les mesures de fluidité de la figure 169, il est maintenant possible d'expliquer l'allure des courbes de fluidité des expériences contenant du magnésium. Dans le cas du composite contenant 0,5% Ti, la plus grande quantité de produits de réaction au début de l'expérience pour le composite contenant du magnésium expliquerait pourquoi la fluidité de ce dernier est plus faible que pour celui sans magnésium. Comme la quantité de produit de réaction dans le

composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg n'augmente que légèrement par la suite et que la quantité de magnésium en solution diminue probablement, celui-ci s'insérant dans la phase jaune, cela expliquerait pourquoi la fluidité du composite avec 0,5% Ti et 0,5% Mg est constante tout au long de la période étudiée. Pour le composite contenant 1,5% Ti, l'ajout de magnésium a résulté en une diminution de la fluidité d'environ 23%. Cette perte de fluidité ne semble pas pouvoir s'expliquer par un changement de la quantité de produits de réaction puisque celle-ci est pratiquement la même avec ou sans magnésium. Cette différence de fluidité est probablement causée par la présence du magnésium en solution dans la matrice, car la présence de ce dernier dans l'aluminium à de faibles teneurs a pour effet de réduire significativement la fluidité de l'aluminium⁶⁰. La fluidité pour ce composite à elle aussi été constante tout au long de l'expérience. La courbe de l'évolution de la quantité de produits de réaction permet d'expliquer la fluidité constante puisque la quantité de produits de réaction est aussi presque constante sur toute la période étudiée.

La figure 205 suivante affiche les résultats de l'évolution de la densité surfacique de l'ensemble des particules solides pour les essais réalisés avec et sans magnésium ayant une teneur de 0,5 et 1,5% Ti. Il est à noter que seul les résultats des temps de 0, 15, 45 et 75 minutes de l'essai avec 0,5% Ti et 0,5% Mg ont été utilisés pour tracer la courbe rose de la figure 205, et ce, à cause des problèmes de polissage des échantillons des autres essais tel que décrit précédemment. Selon la figure 205, les essais contenant du magnésium, pour une concentration équivalente en titane, obtiennent en général une densité surfacique des particules solides moindre que les essais sans magnésium. Cela vient supporter les

observations précédentes au niveau de la morphologie des phases grises. En effet, il avait alors été observé que la phase Al_3BC des essais avec magnésium possédait un pourtour différent de la phase Al_3BC des essais sans magnésium, ce pourtour étant plutôt constitué de segments de droites et semblant être moins sinueux que celui de la phase Al_3BC des essais sans magnésium, dont le pourtour était plutôt constitué de segments de courbes. Ceci devrait donc résulter en une densité surfacique de la phase grise moindre pour les essais avec magnésium, ce qui est confirmé par les résultats de la figure 206, qui indique que pour un même pourcentage de titane, la phase grise des essais avec 0,5% magnésium a une densité surfacique inférieure. Il est à noter que sur la figure 206, la densité surfacique recalculée correspond à la valeur de densité surfacique recalculée de l'ensemble des particules moins celle des phases jaunes, ce qui correspond donc à la valeur de densité surfacique des solides constitués de B_4C et des phases grises, la surface des particules de B_4C étant en général recouverte par les phases grises. Quant à la densité surfacique de la phase jaune, celle-ci ne semble pas être influencée de façon significative par la présence de magnésium comme le montre la figure 207. Les résultats avec ou sans magnésium y sont semblables, à l'exception des 40 premières minutes de l'expérience avec 0,5% Ti, où la quantité plus importante de phases jaunes a résulté en une densité surfacique supérieure.

Figure 205 : Influence du magnésium sur l'évolution de la densité surfacique des produits de réaction dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C

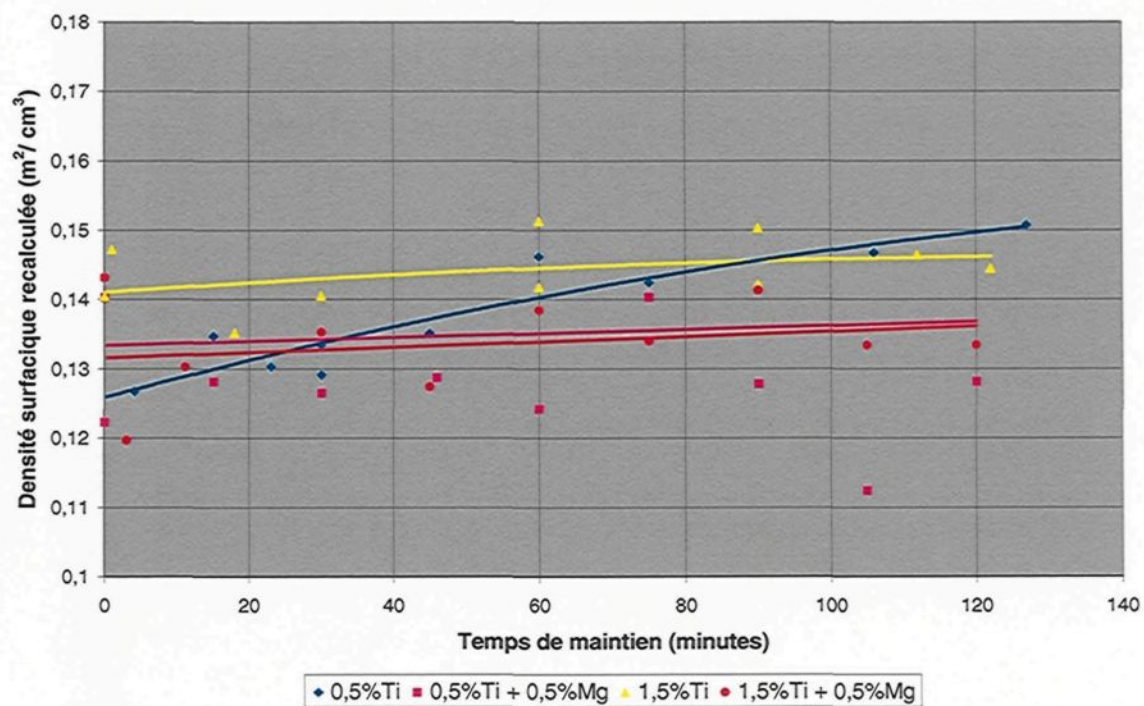


Figure 206 : Influence du magnésium sur l'évolution de la densité surfacique de la phase grise dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C

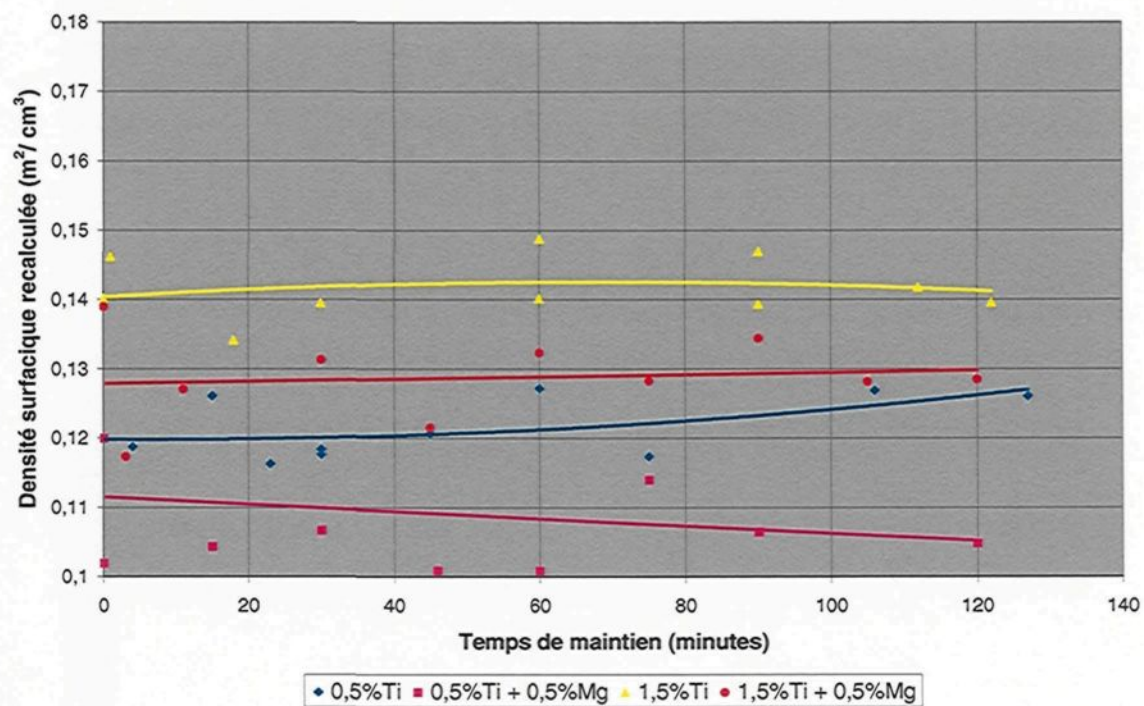
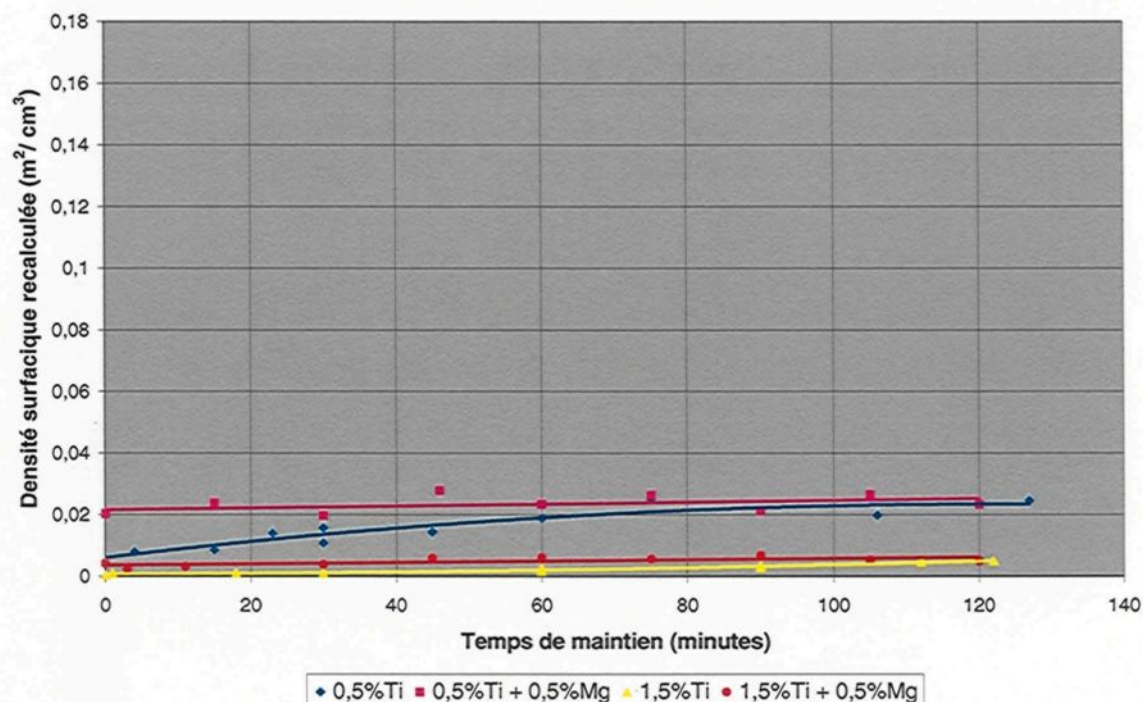


Figure 207 : Influence du magnésium sur l'évolution de la densité surfacique de la phase jaune dans le composite Al-12,4%vol.B4C à 750°C



Tout comme pour les essais sans magnésium, il est difficile d'établir une corrélation logique entre les résultats de densité surfacique, de fraction volumique et de fluidité. En effet, même si les essais avec 1,5% Ti ont obtenu des fractions volumiques de produits de réaction moindres que celles des essais avec 0,5% Ti, les essais avec 1,5% Ti obtiennent des valeurs de densité surfacique supérieures aux essais avec 0,5% Ti. Il aurait été raisonnable de s'attendre au contraire. De plus, il est en général reconnu qu'une augmentation de la densité surfacique des particules solides dans un composite résulte en une diminution de la fluidité de ce dernier. Ce n'est cependant pas ce qui a été observé dans ce cas-ci. Le lien entre la densité surfacique et la fluidité du composite n'est donc pas aussi

évident que dans le cas de la quantité de produit de réaction, ce qui laisse croire que la densité surfacique des particules solides n'a pas joué pas un rôle majeur dans ces essais.

4.2.8 Influence de la température sur la fluidité du composite Al-B₄C

La température du métal est un paramètre important influençant la fluidité. La relation entre la température d'un alliage et sa fluidité est normalement proportionnelle. Ainsi, une augmentation ou une baisse de température de x degrés, devrait résulter en augmentation ou une baisse de la fluidité de y unités respectivement. Pour les composites à matrice métallique stables, i.e. où il n'y a pas de réaction chimique entre le renfort et la matrice liquide, cela devrait aussi être respecté. Pour le composite Al-B₄C, à cause de l'importante réaction interfaciale, cette relation proportionnelle entre la température et la fluidité risque de ne pas être respectée.

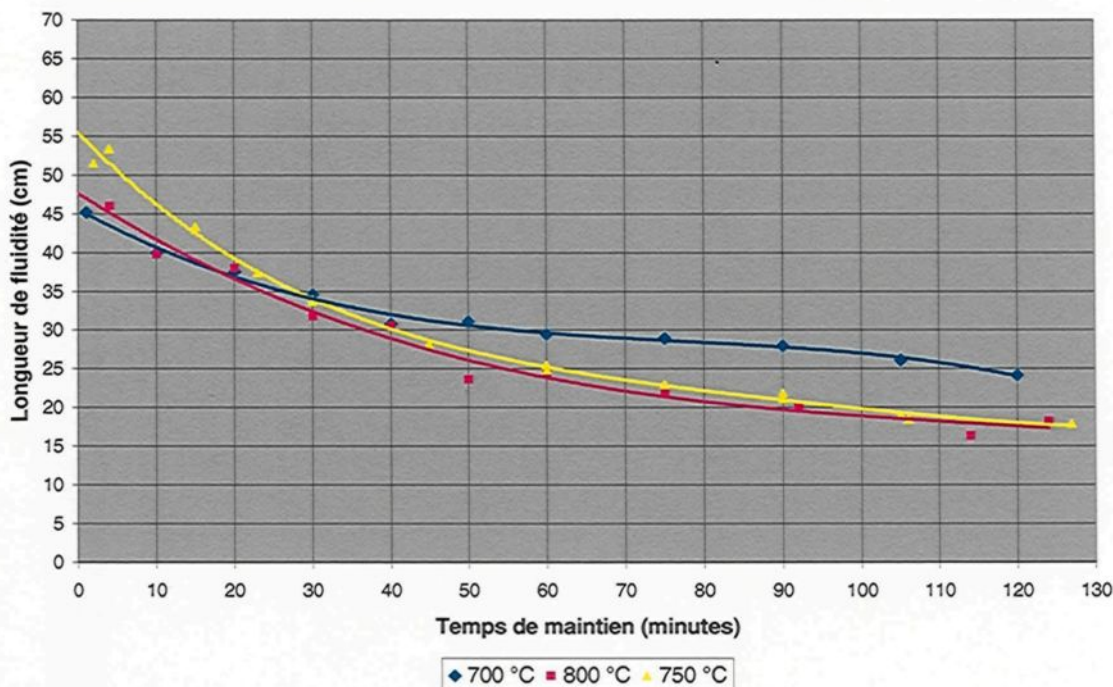
Pour vérifier l'influence de la température, deux composites avec des teneurs en titane différentes, 0,5%Ti et 1,0%Ti, furent expérimentés à des températures de 700 °C et 800 °C, soit ± 50 °C de la température utilisée pour tous les autres essais. Le choix de ces teneurs en titane a été fait afin de vérifier l'influence de la température pour deux composites ayant un comportement passablement différent en terme de fluidité.

La figure 208 présente les mesures de fluidité du composite contenant 0,5% Ti effectuées à des températures de 700, 750 et 800 °C. Dans ce cas-ci, la figure 208 montre qu'il n'y a pas de proportionnalité entre la température de maintien et la fluidité du

composite. Ainsi, une augmentation de la température de maintien de 750 à 800 °C a plutôt résulté en une baisse de la fluidité au début de l'expérience. Mais après 30 minutes, la fluidité à 800 °C est semblable à celle à 750°C. Deux facteurs peuvent expliquer cette fluidité moindre à 800 °C. D'abord, ce type de réaction chimique est normalement favorisé par une augmentation de la température, celle-ci favorisant la diffusion des éléments. Aussi, le temps de montée en température pour atteindre 800 °C a été de près du double de temps nécessaire pour atteindre la température de 750 °C. Durant cette période de temps supplémentaire, il s'est probablement formé des produits de réaction qui ont réduit la fluidité. Donc, il est possible que si le temps de montée en température jusqu'à 800 °C ait été le même que celui pour atteindre 750 °C, que la fluidité du composite à 800 °C aurait été supérieure à celle qui fut mesurée.

L'essai à 700 °C a lui aussi fourni une fluidité moindre au début de l'expérience. Cela semble logique puisqu'une baisse de température devrait normalement résulter en une baisse de fluidité. Après 30 minutes de maintien, la fluidité du composite maintenu à 700 °C devient cependant supérieure aux deux autres. Il est probable que la plus basse température ait ralenti la cinétique de réaction et que cela ait résulté en une quantité moindre de produits de réaction, et par le fait même, en une fluidité supérieure. L'analyse quantitative de la microstructure permettra de confirmer ou non cette affirmation.

Figure 208 : Influence de la température de maintien sur la fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti

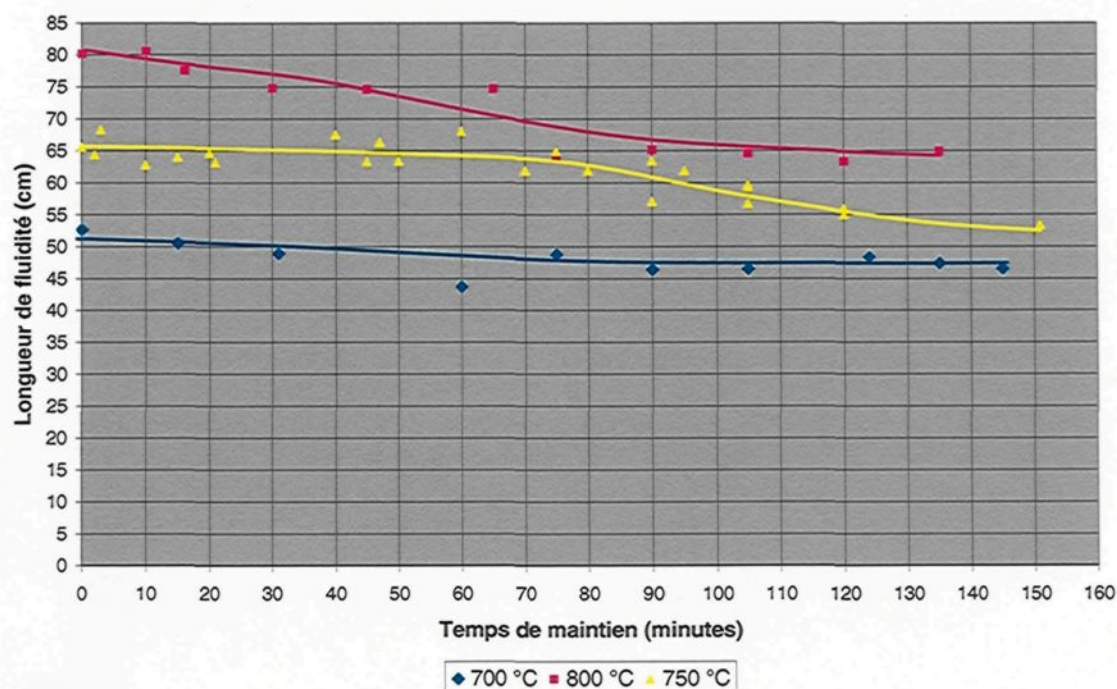


La figure 209 présente les mesures de fluidités du composite contenant 1,0% Ti pour des températures de 700, 750 et 800 °C. Il est possible de conclure avec cette figure qu'une augmentation de la température de maintien, pour ce composite, résulte en une augmentation de la fluidité et ce, pour toute la période étudiée, soient 150 minutes. Cependant, la relation température – fluidité n'est pas toujours proportionnelle. Pour les courbes de fluidité à 700 et 750 °C, une différence de 50 °C résulte en une différence de fluidité d'environ 15 cm sur les 70 premières minutes de l'expérience. Ainsi, la relation de proportionnalité semble respectée sur cette période pour ces deux températures. Après 70 minutes cependant, la fluidité à 750 °C chute plus rapidement que celle à 700 °C, cette

dernière n'expérimentant qu'une légère baisse de fluidité sur toute la durée de l'expérience. La formation plus importante de produits de réaction à 750 °C est probablement la cause de cette différence avec l'essai à 700 °C.

Pour l'essai à 800 °C, une augmentation de 50 °C, par rapport à l'expérience réalisée à 750 °C, a aussi résulté en une différence de fluidité, cette fois positive, d'environ 15 cm au début de l'expérience. Ainsi, il semble bien y avoir une relation proportionnelle entre la température de maintien et la fluidité pour des températures se situant entre 700 et 800°C, mais seulement pour un très bref moment. En effet, pour l'essai à 800°C, la chute de fluidité se produit très rapidement, soit après 10 minutes, comparativement à l'essai effectué à 750°C où la baisse de fluidité n'a commencé à se manifester qu'après 75 minutes. La température plus élevée a probablement accélérée la réaction entre le B_4C et l'alliage, réduisant ainsi la période de stabilité du composite contenant 1,0% Ti. De plus, la perte de fluidité sur une période de deux heures a été plus importante pour l'essai à 800 °C, celle-ci étant d'environ 15 cm, tandis que pour l'essai à 750°C, elle fut d'environ 10 cm. Malgré cela, une température de 800 °C permet tout de même d'obtenir de plus grandes fluidités.

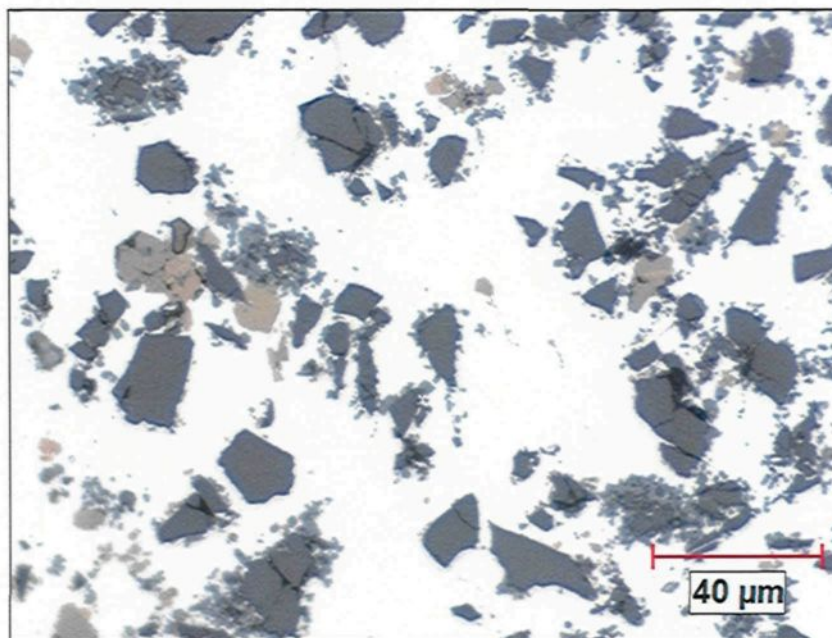
Figure 209 : Influence de la température de maintien sur la fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti



4.2.9 Influence de la température sur la microstructure du composite Al-B₄C

Les expériences réalisées à des températures différentes de 750 °C n'ont pas causé de changement important dans la microstructure du composite contenant 0,5% Ti, du moins qualitativement. D'abord, à 700 °C, les produits de réaction sont les mêmes qu'à 750 °C, soient principalement Al₃BC et AlB₂ comme le montre la figure 210. La seule différence avec l'expérience à 750 °C est qu'il semble y avoir un peu moins de produits de réaction pour l'essai effectué à 700 °C.

Figure 210 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 120 minutes de maintien à 700°C (500X)



La microstructure du composite maintenu à 800 °C, montrée sur la figure 211, ne révèle pas non plus de différence importante par rapport à ce qui avait été observé dans le même composite maintenu à 750°C. Cependant, un phénomène qui n'avait pas été observé auparavant est présent et la zone encadrée de rouge sur la figure 211 a été agrandie (figure 212) et permet d'observer ce phénomène. Pour certaines particules de B₄C, il y a une mince bande composée de deux couches différentes, celle la plus près du B₄C étant généralement blanche tandis que la couche externe est gris pâle. Cette couche gris pâle semble représenter le pourtour initial de la particule de B₄C avant que celle-ci ne fut trop attaquée par l'aluminium. Ainsi, il semble que la couche gris pâle soit en fait la couche de TiB₂ initialement présente à la surface du B₄C et que la couche blanche soit de l'aluminium ou

un produit de réaction qui aurait franchi cette « barrière » pour continuer l'attaque du B_4C . Selon la revue de littérature, pour la période de temps étudiée, il n'y aurait pas de nouveau produit de réaction possible à moins d'atteindre la température de $868\text{ }^{\circ}\text{C}$, à laquelle les phases $Al_3B_{48}C_2$ et $AlB_{12}C_2$ commencent à apparaître¹. Donc, la formation d'un nouveau produit ne semble pas la cause de ce phénomène. Cette bande n'était pas présente dans les échantillons des expériences de fluidités réalisées à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ recueillis avant 40 minutes de maintien et la présence de ces bandes se fait de plus en plus importante avec le temps de maintien qui augmente. La figure 213, représentant la microstructure du composite après 124 minutes, montre bien la présence plus importante de cette bande. Sur cette figure, la phase Al_3BC semble avoir germée sur la couche gris pâle, qui était initialement à la surface du B_4C . La phase Al_3BC a par la suite avoir continué sa croissance seulement à l'extérieure de cette bande.

Figure 211 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 92 minutes de maintien à 800°C (500X)

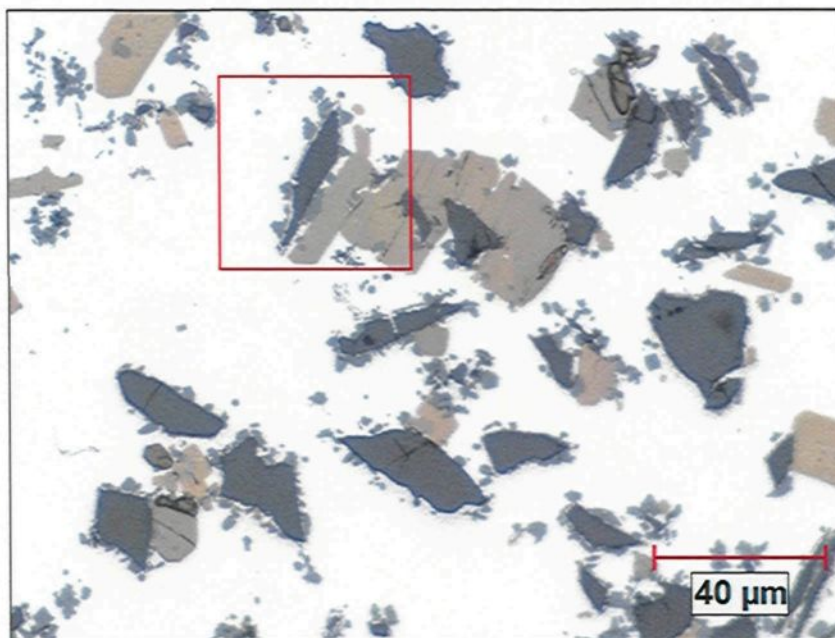


Figure 212 : Bande de produits à la surface d'une particule de B₄C dans le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti après 92 minutes de maintien à 800°C

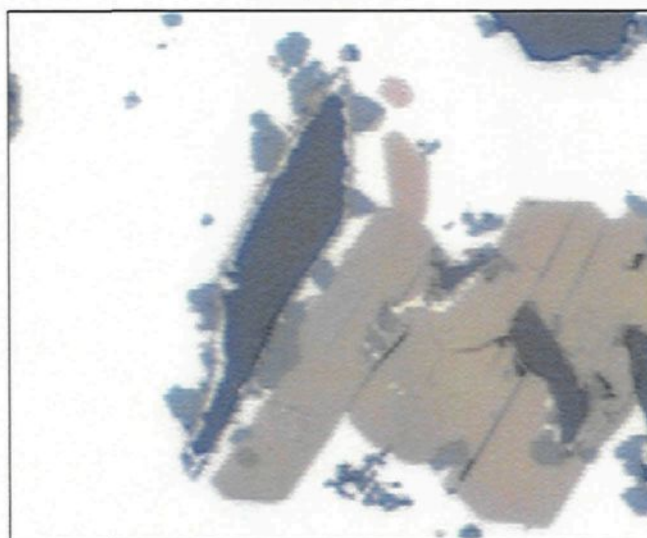
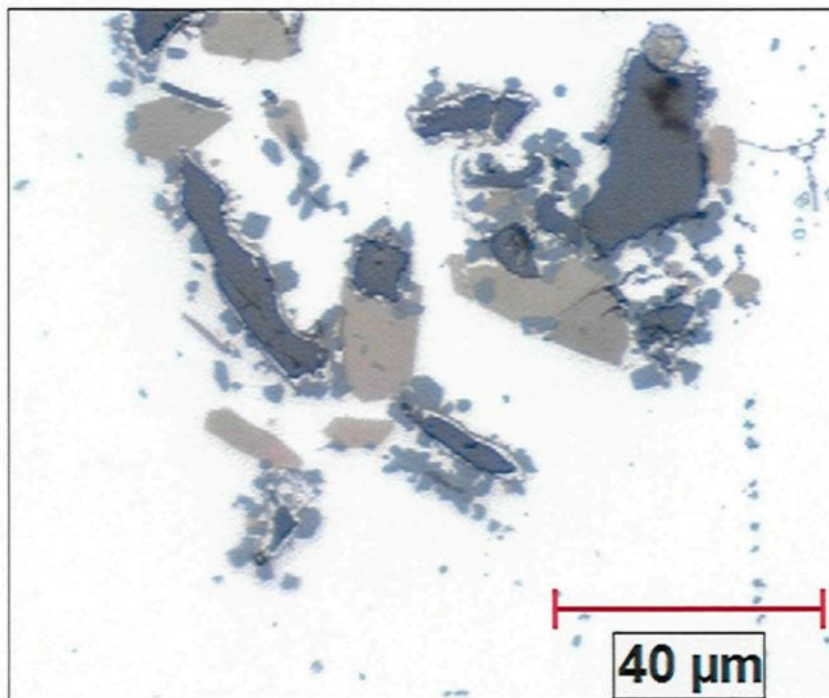


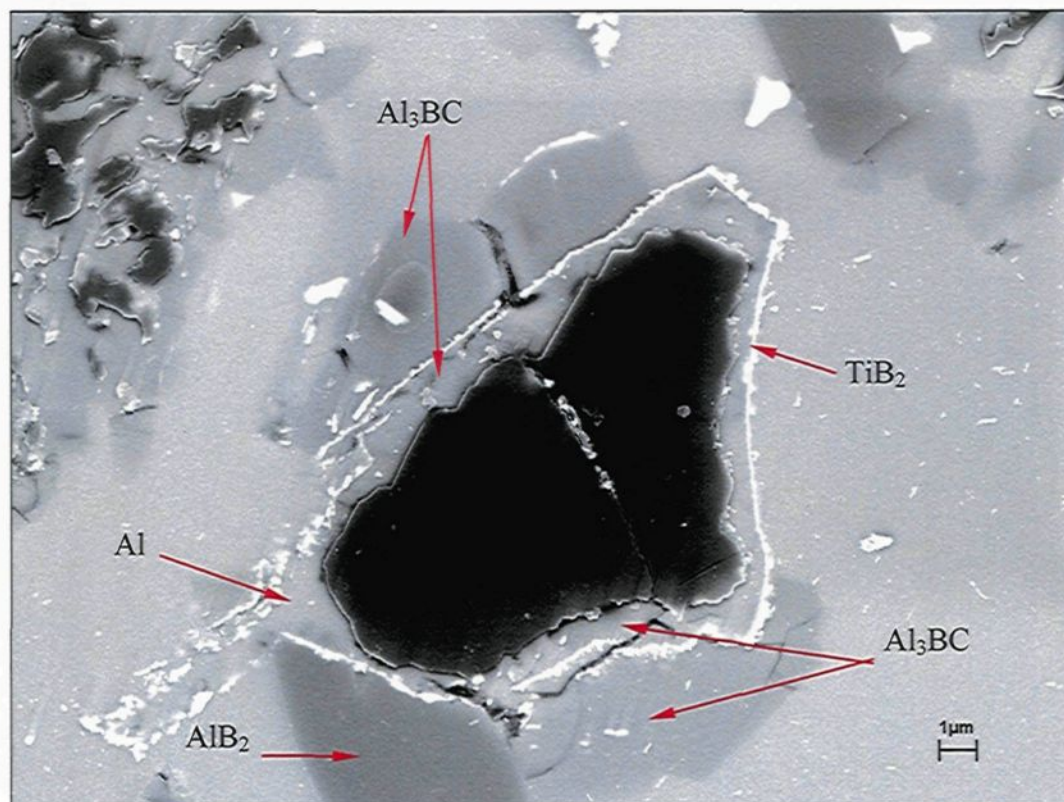
Figure 213 : Bande de produits à la surface d'une particule de B_4C dans le composite Al-12,4%vol. B_4C avec 0,5% Ti après 124 minutes de maintien à 800°C (500X)



Afin d'en apprendre plus au sujet de cette bande, l'échantillon du composite contenant 0,5% Ti et chauffé à 800 °C a été observé au MEB. La figure 214 montre une particule de B_4C entourée de cette bande. La mince couche blanche sur la figure 214 correspond à la couche gris pâle observée sur les figures 212 et 213. Avec le MEB, il a été possible d'identifier le titane comme élément contenu dans cette couche, il s'agit donc fort probablement de TiB_2 . En effet, Zhang et al⁵⁷ ont identifié les petits cristaux contenus dans la mince couche riche en titane à la surface des particules de B_4C comme étant TiB_2 . Zhang et al⁵⁷ ont aussi observé une couche riche en aluminium, composée de cristaux de Al_3BC entre le B_4C et la couche de TiB_2 . Au microscope optique (figures 212 et 213), la phase entre la couche de TiB_2 et le B_4C apparaît comme étant blanche tout comme la matrice

d'aluminium, ce qui laisse croire que cette phase est de l'aluminium. Sur la photo prise au MEB (figure 214), il semble y avoir possiblement deux phases dans la couche située entre le B_4C et la couche de TiB_2 . À certains endroits, la phase Al_3BC semble être présente, tandis qu'en d'autres endroits, il semble y avoir de l'aluminium. Il est difficile de faire la distinction entre la phase Al_3BC et l'aluminium à cet endroit car la différence de gris entre les deux phases n'est pas très grande.

Figure 214 : Bande de produits à la surface d'une particule de B_4C dans le composite Al-12,4%vol. B_4C avec 0,5% Ti après 124 minutes de maintien à 800°C (4270X)



Pour le composite avec 1,0 % Ti, l'essai à 700 °C n'a pas causé de changement notable au niveau de la microstructure comparativement à l'essai à 750 °C, comme le montre la figure 215. Comme pour l'essai à 800 °C avec le composite contenant 0,5% Ti, l'expérience effectuée à 800°C avec le composite contenant 1,0% Ti a eu pour seul changement dans la microstructure de former ces bandes blanches et gris pâle autour de certaines particules de B_4C , tel que montré à la figure 216. Pour ce composite aussi, la présence de ces bandes s'est fait plus importante avec un temps de maintien plus élevé.

Figure 215 : Microstructure du composite Al-12,4%vol. B_4C avec 1,0% Ti après 117 minutes de maintien à 700°C (500X)

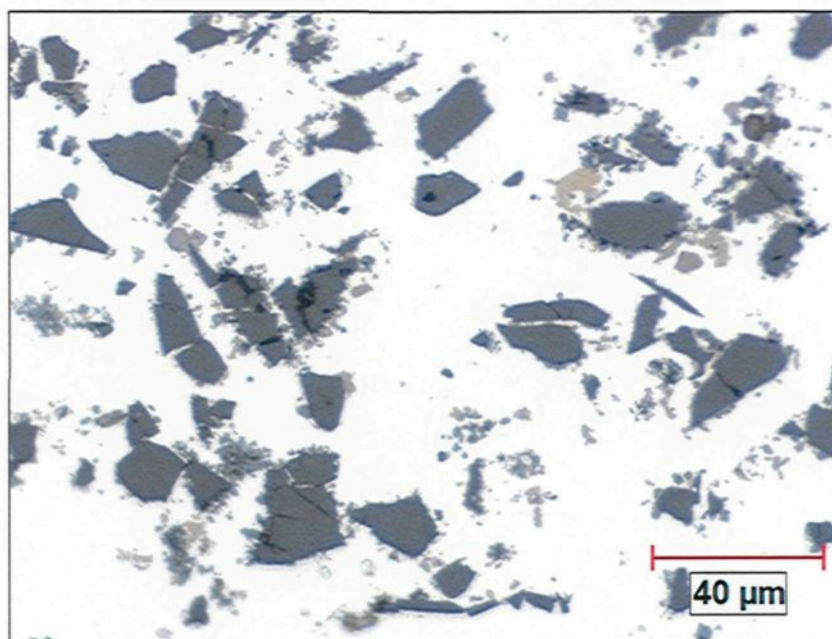
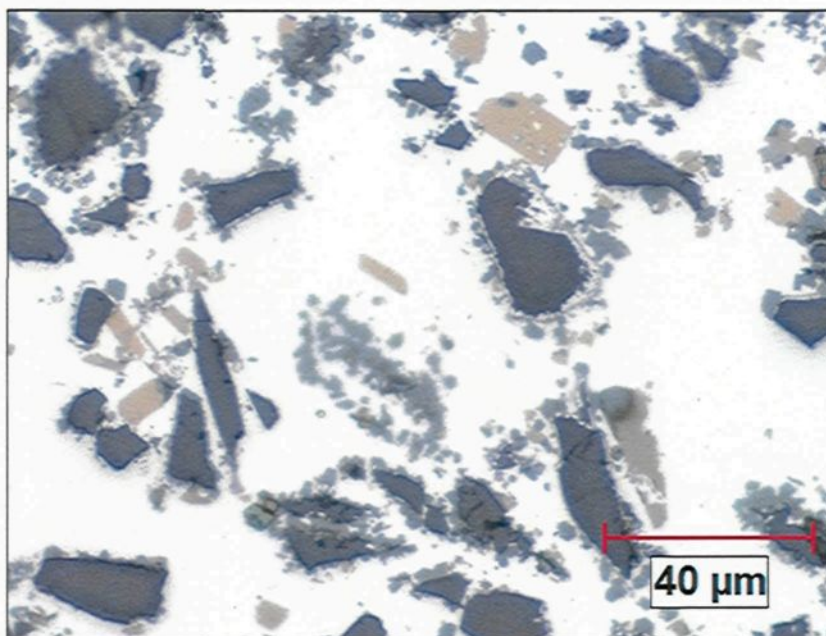


Figure 216 : Microstructure du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,0% Ti après 135 minutes de maintien à 800°C (500X)



Il est donc possible de conclure qu'au niveau de l'observation qualitative de la microstructure, le changement de la température de maintien a eu pour principale conséquence, lorsque la température a été montée à 800 °C, de causer une dégradation plus importante des particules de B₄C et par conséquent, de créer sur certaines particules des bandes qui semblent être composées d'une couche d'aluminium ou de Al₃BC et d'une couche de TiB₂ à l'extérieur. Cette bande semble avoir été formée suite à une dissolution importante de la particule de B₄C qui aurait réduit considérablement de volume suite à cette réaction. La couche de TiB₂ qui était initialement à la surface de la particule de B₄C, se retrouva alors distante de la particule B₄C lorsque celle-ci diminua de volume.

L'aluminium ou Al_3BC occuperait alors l'espace entre cette couche de TiB_2 et la particule de B_4C de taille réduite.

4.2.10 Analyse quantitative de l'influence de la température de maintien sur la microstructure du composite Al- B_4C

L'influence de la température sur l'évolution des produits de réaction pour les composites contenant 0,5 et 1,0% Ti est résumée sur les figures 217 à 222. La figure 217 montre l'évolution des phases grises, principalement Al_3BC , pour le composite contenant 0,5% Ti à des température de 700, 750 et 800 °C. Comme il était envisageable, l'augmentation de la température a résulté en une plus grande quantité de la phase Al_3BC dans le composite. La différence est particulièrement importante entre 700 et 750 °C. Entre 750 et 800 °C, il est plutôt étrange que la quantité de la phase Al_3BC soit plus grande dans le composite maintenu à 750°C pour 30 premières minutes de l'expériences. En effet, la température plus élevée et le période de temps plus longue pour atteindre 800 °C auraient normalement due résulter en une quantité de la phase Al_3BC plus grande pour le composite maintenu à 800 °C et ce, à partir du début de l'expérience. Néanmoins, la figure 217 confirme qu'une température plus élevée accélère la formation de la phase Al_3BC . D'ailleurs, cette conclusion s'applique aussi à la phase AlB_2 , tel que le montre la figure 218, celle-ci indiquant clairement qu'une température plus élevée mène à une production plus importante de la phase AlB_2 .

Figure 217 : Influence de la température sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B4C contenant 0,5% Ti

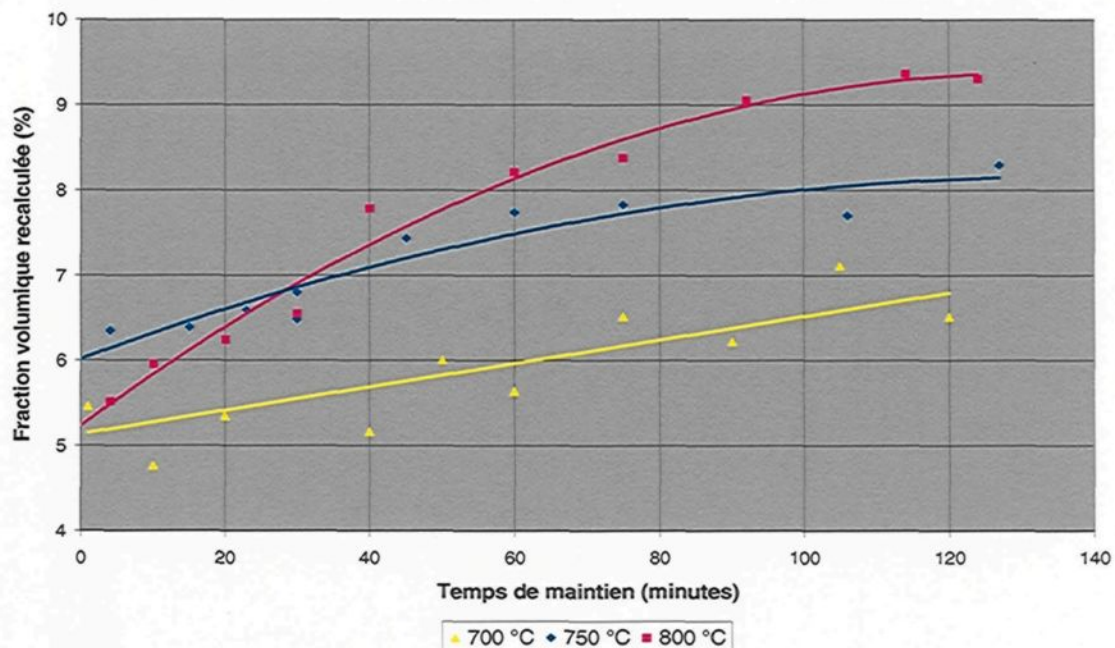
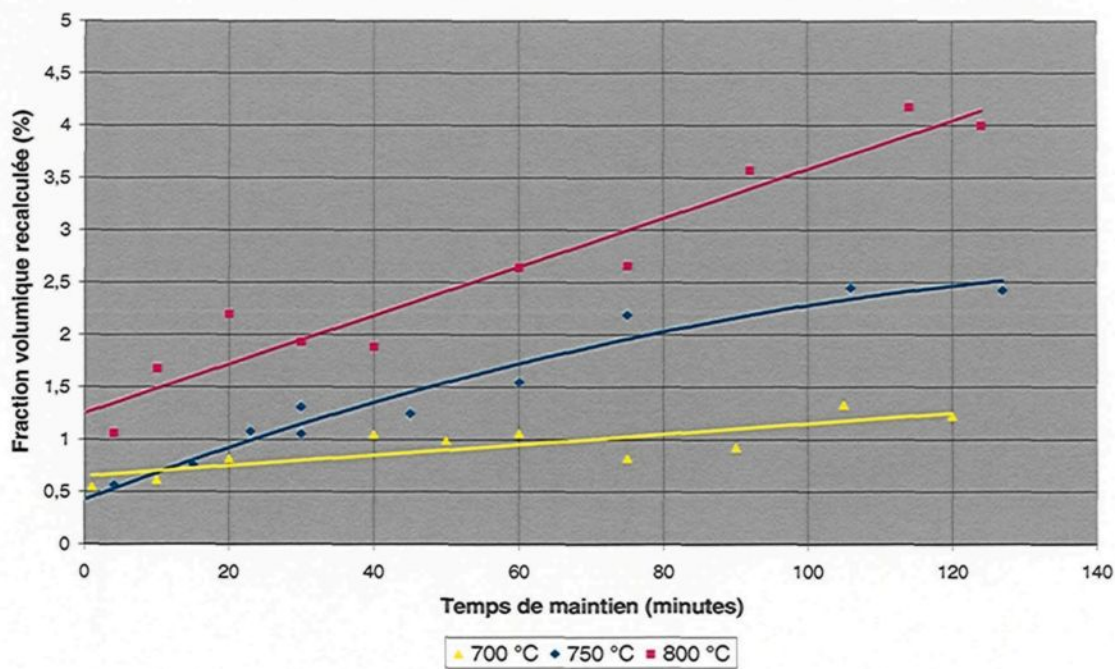
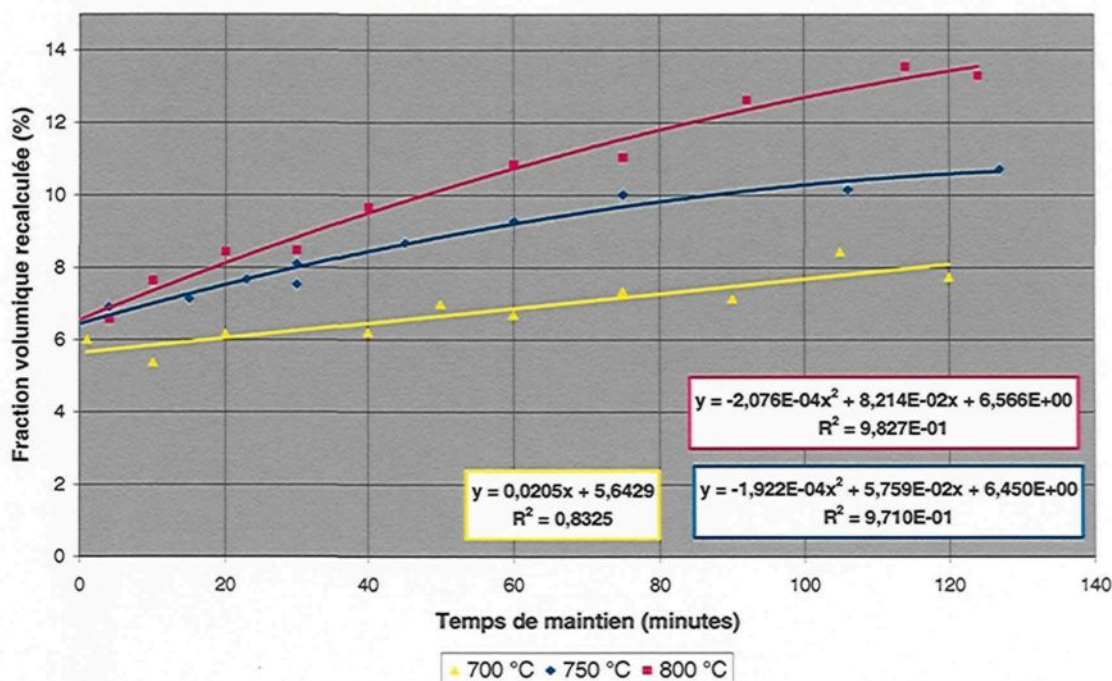


Figure 218 : Influence de la température sur l'évolution de la phase AlB_2 dans le composite Al-12,4%vol.B4C contenant 0,5% Ti



L'évolution de l'ensemble des produits de réaction (AlB_2 et phases grises) pour le composite avec 0,5% Ti est présentée à la figure 219. Sur cette figure, les équations dans les encadrés de couleurs correspondent aux équations des courbes de mêmes couleurs et ont été utilisées pour calculer les vitesses moyennes de réaction. Les résultats de la figure 219 indique qu'une augmentation de la température de maintien du composite contenant 0,5% Ti résulte en une cinétique de réaction plus grande, menant à une quantité plus importante de produits de réaction. La vitesse moyenne de réaction du composite maintenu à 750° C dans les 60 premières minutes de l'expérience est de 0,0461% par minute, pourcentage basé sur le volume total du composite. Une diminution de 50 °C par rapport à 750 °C a réduit la vitesse de réaction à 0,0205% / minute pour cette même période, soit une diminution de près de 56%. En augmentant la température de 50 °C par rapport à 750 °C, il en a résulté une augmentation de la vitesse moyenne de réaction, durant les 60 premières minutes, de 15,5% pour une vitesse de 0,0532% / minute. Ainsi, la relation entre la température de maintien et la vitesse de réaction n'est pas linéaire pour le composite contenant 0,5% Ti.

Figure 219 : Influence de la température sur l'évolution des produits de réactions dans le composite Al-12,4%vol.B4C contenant 0,5% Ti



Lors de l'analyse de l'effet de la température sur les courbes de fluidités, l'hypothèse d'une quantité moindre de produits de réaction pour expliquer la fluidité supérieure du composite avec 0,5% Ti maintenu à 700°C fut émise. Il est maintenant possible de confirmer que l'essai à 700 °C a résulté en une quantité moindre de produit de réaction et que cela est probablement ce qui explique que la fluidité fut meilleure à 700°C, après 30 minutes, malgré la température plus basse du composite liquide. Pour le composite avec 0,5% Ti et maintenu à 800 °C, la fluidité était légèrement moindre, lors de 20 premières minutes, que celle du composite maintenu à 750°C et semblable par la suite. Il semble donc que malgré la quantité d'énergie supérieure contenue dans le composite maintenu à 800 °C,

cela ne fut pas suffisant pour surpasser l'effet négatif sur la fluidité de la quantité plus importante de produits de réaction. Ainsi, afin de minimiser la quantité de produits de réaction et de maximiser la fluidité du composite avec 0,5% Ti sur un période de deux heures, il est préférable d'utiliser une température de maintien plus basse, soit 700 °C comparativement aux deux autres, 750° et 800 °C. Même si cela indique que de diminuer la température de maintien du composite permette d'en améliorer la fluidité, cette relation ne pourra certainement pas être extrapolée jusqu'à la température de fusion du composite, soit environ 660 °C. En effet, il existe possiblement une température entre 660 °C et 700 °C à laquelle il ne sera plus avantageux de diminuer la température de maintien, la perte d'énergie de surchauffe étant alors plus importante que l'effet bénéfique de la quantité moindre de produits de réaction.

L'effet de la température sur l'évolution des phases grises et de la phase AlB_2 dans le composite contenant 1,0% est présenté sur les figures 220 et 221 respectivement. Les phases grises dans ce cas-ci sont Al_3BC et TiB_2 . La phase Al_3BC compte pour la majorité des phases grises, mais la présence de TiB_2 n'est tout de même pas négligeable. Cependant, comme le titane semble réagir très rapidement, soit durant la période de montée en température pour ce pourcentage (selon les observations qualitatives de la microstructure), il est raisonnable de croire que la variation de la quantité de phases grises en fonction de la température sur la figure 220 sera principalement liée à la variation de la quantité de la phase Al_3BC .

Figure 220 : Influence de la température sur l'évolution des phases grises dans le composite Al-12,4%vol.B4C contenant 1,0% Ti

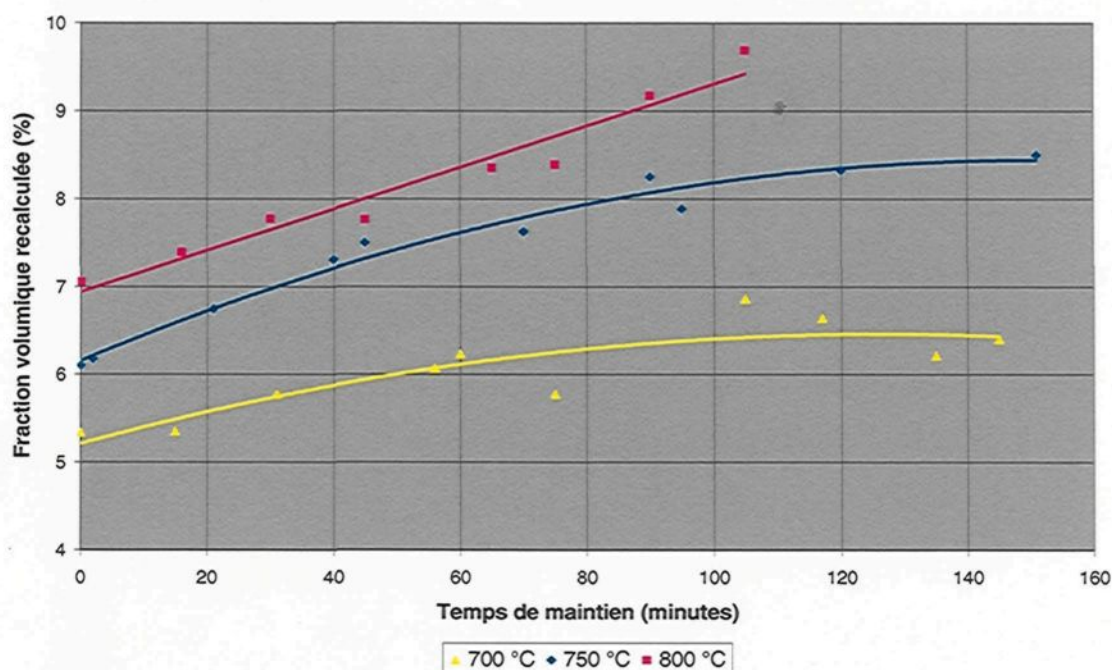
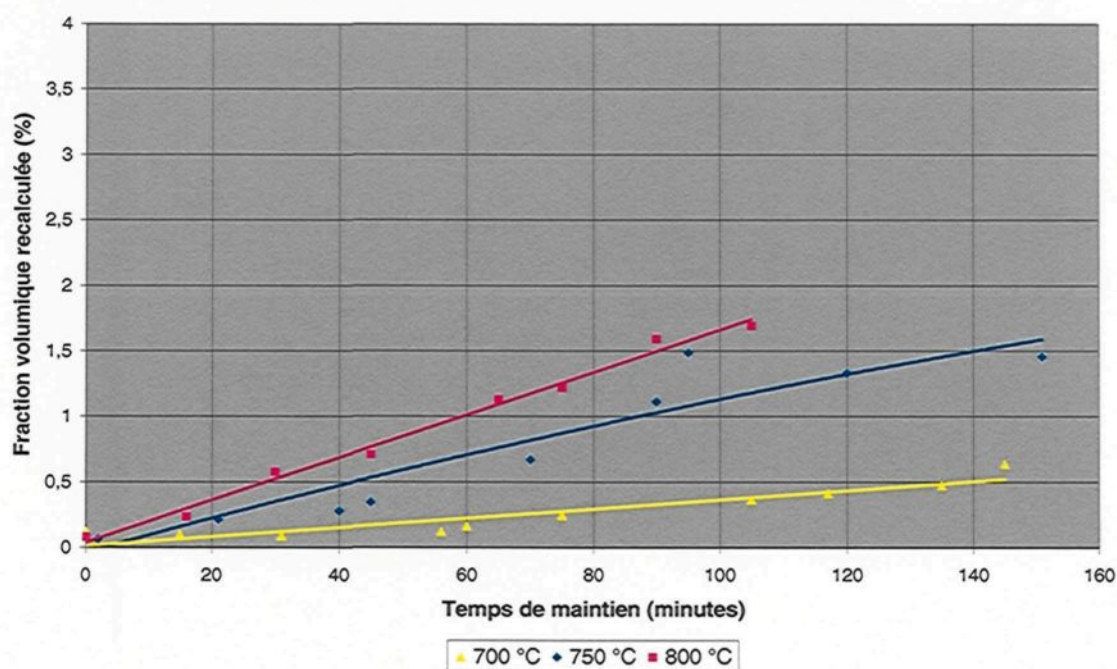


Figure 221 : Influence de la température sur l'évolution de la phase AlB₂ dans le composite Al-12,4%vol.B4C contenant 1,0% Ti



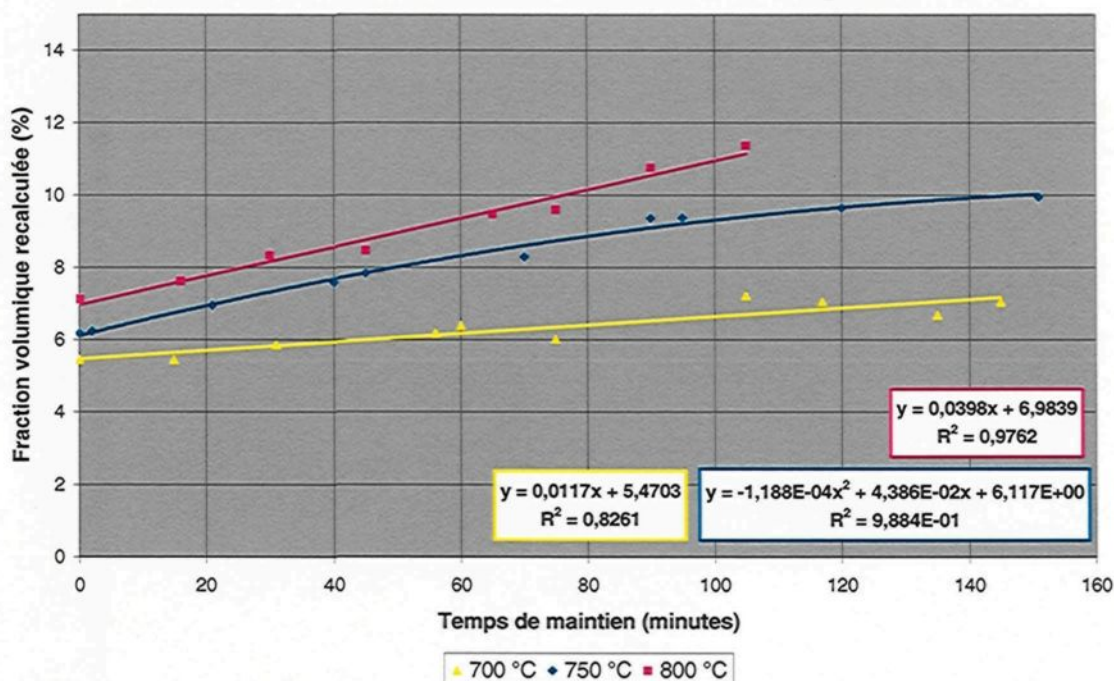
Comme il était possible de s'y attendre, les résultats de la figure 220 indiquent que l'augmentation de la température de maintien résulte en une quantité supérieure des phases grises. Cependant, la différence est plus grande entre 700 et 750 °C qu'entre 750 et 800 °C. Ces remarques s'appliquent aussi à la phase AlB_2 , tel que le montre la figure 221.

L'évolution de l'ensemble des produits de réaction (AlB_2 et phases grises) en fonction de la température pour le composite contenant 1,0% Ti est présentée à la figure 222. Sur cette figure, les équations dans les encadrés de couleurs correspondent aux équations des courbes de mêmes couleurs et ont été utilisées pour calculer la vitesse moyenne de réaction. Après observation de la figure 222, il est évident qu'une diminution de la température de maintien permette de minimiser la formation des produits de réaction. À 750 °C, la vitesse moyenne de formation des produits de réaction, pour les 60 premières minutes de l'expérience, est de 0,0367 % par minute. En augmentant la température à 800 °C, cela a causé une augmentation de la cinétique de réaction de 8,4%. En baissant la température à 700 °C, cela a résulté en une diminution de la vitesse de réaction de 68% par rapport à celle de 750 °C. Ainsi, comme pour le composite avec 0,5% Ti, un changement de température de 50 °C entre 700 et 750 °C cause une variation beaucoup plus importante de la vitesse de réaction qu'un changement de 50 °C entre 750 et 800 °C.

Même si une température de maintien plus basse permet de diminuer la quantité de produits de réaction, pour le composite avec 1,0% Ti cela ne permet pas d'obtenir une meilleure fluidité, comme démontré sur la figure 209. Sur toute la période étudiée, une

température supérieure a permis d'obtenir une meilleure fluidité. C'est donc que pour le composite avec 1,0% Ti, contrairement au composite contenant 0,5% Ti, l'effet bénéfique sur la fluidité de la réduction de la quantité de produits de réaction ne compense pas pour la perte d'énergie de surchauffe associée à la baisse de température et cela résulte en une fluidité moindre. Donc, en se basant uniquement sur la fluidité, il est préférable d'avoir une température de maintien élevée du composite contenant 1,0% Ti, du moins jusqu'à 800 °C, afin de maximiser la fluidité. Cependant, une température de maintien plus basse permet de minimiser la quantité de produits de réaction et d'offrir tout de même une fluidité acceptable.

Figure 222 : Influence de la température sur l'évolution des produits de réactions dans le composite Al-12,4%vol.B4C contenant 1,0% Ti



4.3 Modèle de fluidité

Un des objectifs de ce projet de maîtrise est d'essayer d'établir un modèle de prédiction de la fluidité du composite Al-B₄C. Des modèles développés par Flemings³¹ permettent présentement de prédire la fluidité des métaux pour différents modes de solidification du métal. L'idée est d'utiliser un de ces modèles et de le modifier pour l'adapter au composite Al-B₄C. Pour ce, il est d'abord primordial de connaître le mode de solidification du composite afin de choisir le modèle développé par Flemings³¹ qui correspondra à ce mode de solidification.

4.3.1 Mode de solidification du composite Al-B₄C

Tels que présentés dans la section 2.7 de la Revue de la Littérature, deux modèles de fluidité ont été développés pour représenter deux modes de solidification passablement différents. Le premier mode de solidification est associé aux métaux purs, soit un mode de solidification planaire. Ce type de solidification mène à une macrostructure du type qui est présentée à la figure 223. Deux caractéristiques notables sont associées à ce mode de solidification. D'abord, la macrostructure est caractérisée par des grains colonnaires croissant à partir de la surface du tube vers le centre de celui-ci. Ensuite, le bout d'écoulement solidifié possède un creux, résultat du fait que cette partie est la dernière à solidifier. L'autre mode de solidification, associé au deuxième modèle de fluidité développé pour les alliages riches en éléments d'alliage, est présenté à la figure 224. La principale caractéristique de cette macrostructure est une distribution de grains equiaxes, les

plus gros à l'entrée du tube et les plus petit au bout de l'écoulement, cette partie étant soumise a une vitesse de refroidissement supérieure. Aussi, le bout de l'écoulement ne possède pas le creux caractéristique des métaux purs puisque cette partie est dans ce cas-ci la première à solidifier. C'est d'ailleurs cette partie qui cause l'arrêt de l'écoulement. Une autre évidence que l'arrêt de l'écoulement se fait par le bout de l'écoulement pour les alliages fortement alliés est que lors de certaines mesures de fluidité, il est arrivé à Flemings et al³³ que le tube de verre utilisé brise et alors, le métal liquide se mettait à couler en dehors du tube alors que le bout de l'écoulement demeurait dans le tube, celui-ci étant à l'état semi-solide.

Figure 223 : Macrostructure d'une tige de fluidité d'aluminium pur à 99,99% attaquée chimiquement; l'écoulement du métal fut de gauche a droite; l'entrée du métal dans le tube est située en haut [31]

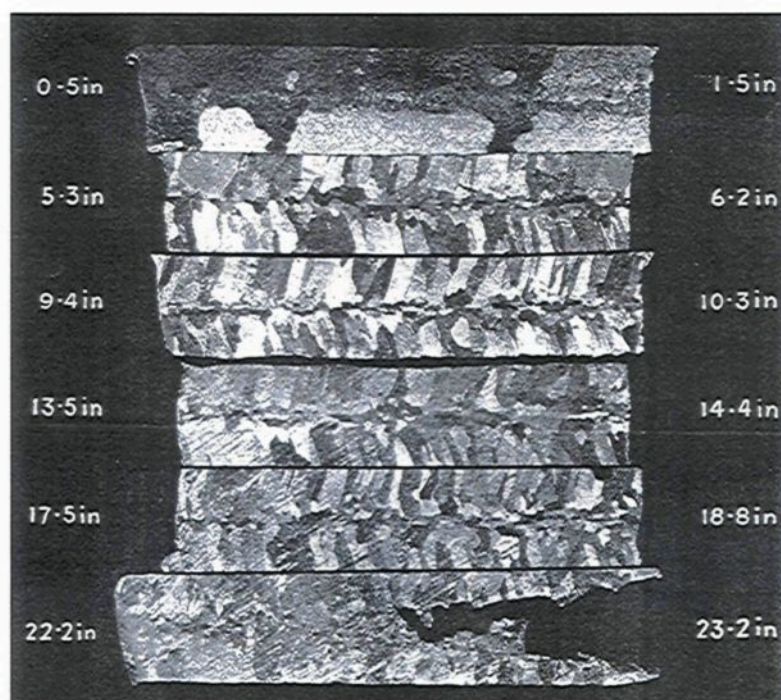
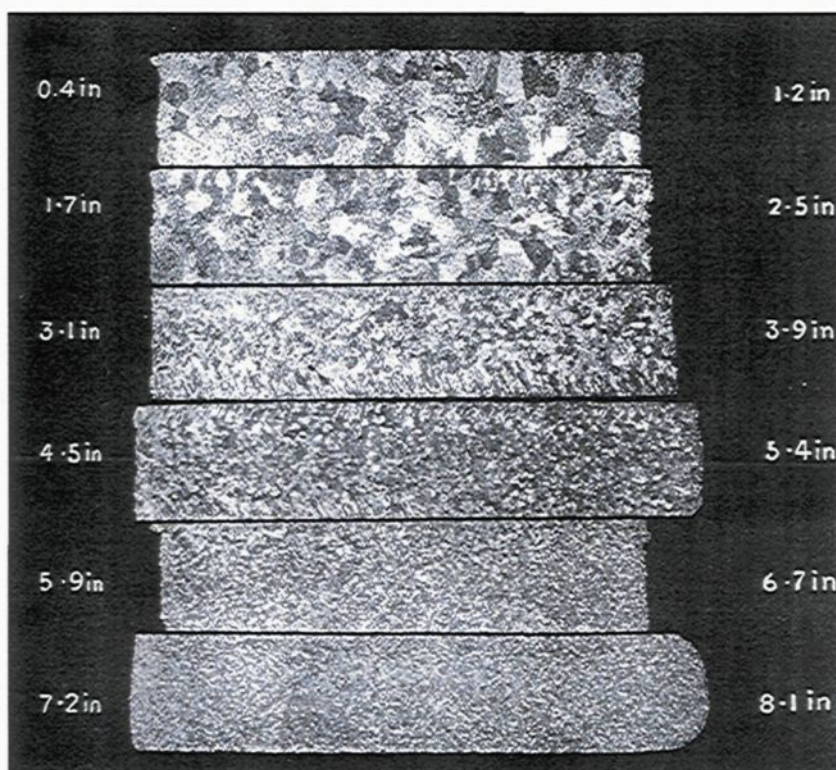


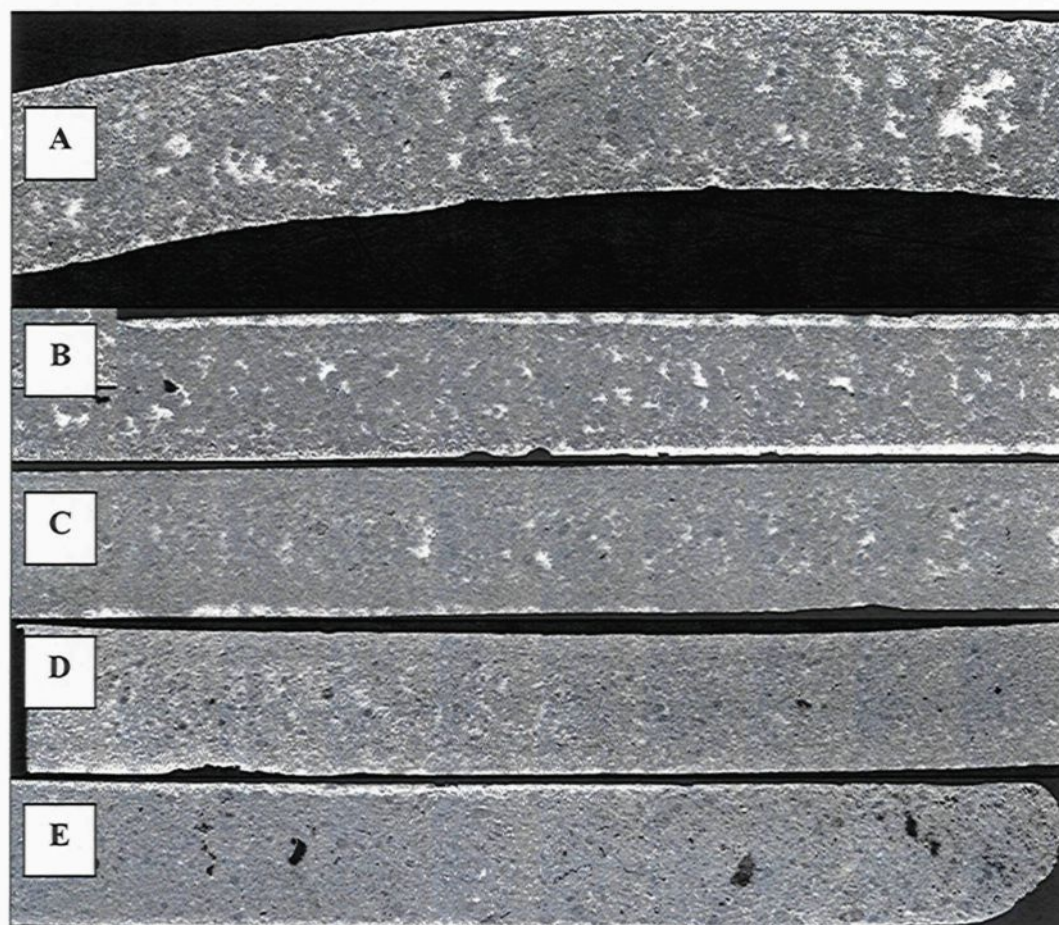
Figure 224 : Macrostructure d'une tige de fluidité d'aluminium – 5,0% étain, attaquée chimiquement; l'écoulement du métal fut de gauche a droite; l'entrée du métal dans le tube est située en haut [31]



Afin de déterminer le mode de solidification du composite $\text{Al-B}_4\text{C}$, la macrostructure du composite fut observée à l'état poli ainsi qu'à l'état attaqué afin de comparer la macrostructure obtenue avec celle des figures 223 et 224. La figure 225 présente cinq sections (A, B, C, D, E) de la tige de fluidité obtenue pour le composite avec 0,5% Ti après 2 minutes de maintien à 750 °C. La tige de fluidité a été polie jusqu'à son centre afin d'obtenir une vue de coupe de la tige. Le métal circulait de gauche à droite dans ces sections, l'entrée du métal dans le tube étant à gauche de la section A et le bout de l'écoulement étant à la droite de la section E. Le centre de la section A se situe à environ 9

cm de l'entrée du tube de verre, le centre de la section B à 23 cm, le centre de la section C à 34 cm et le centre de la section D à 43 cm. La longueur totale de cette tige de fluidité est de 51,6 cm. Les sections A et B de la figure 225 montrent que la distribution des particules de B_4C est plus ou moins homogène. Les zones blanches se composent d'aluminium qui ne contient pas ou peu de particules de B_4C . Ce phénomène est particulièrement évident dans la section B, où des bandes contenant peu de B_4C sont présentes près de la surface de la tige. Il semble qu'à ces endroits, l'aluminium qui se solidifiait alors sur les parois du tube ait poussé les particules de B_4C vers le centre de la tige. En avançant plus loin dans la tige, les sections C, D et E montrent que la distribution des particules de B_4C devient plus homogène. Cependant, des bandes blanches contenant peu de B_4C à la surface de la tige sont toujours présentes près du bout de l'écoulement. Ce type de macrostructure, observée à l'état poli, correspond à ce qui a été observé dans toutes les tiges de fluidités, peu importe la teneur en titane.

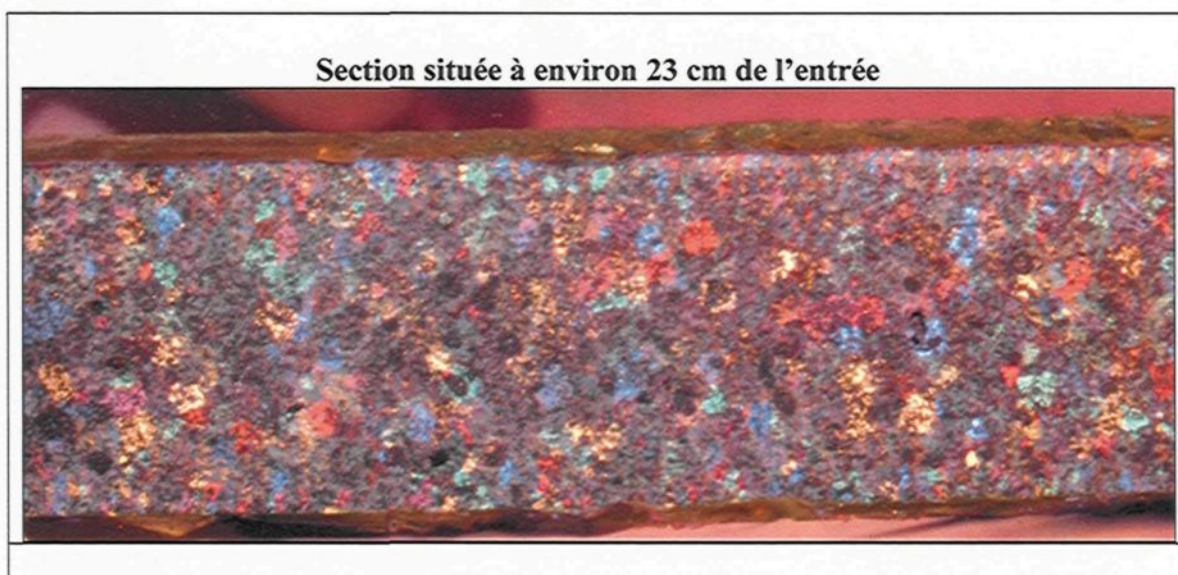
Figure 225 : Macrostructure à l'état poli de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5%Ti après 2 minutes de maintien à 750 °C



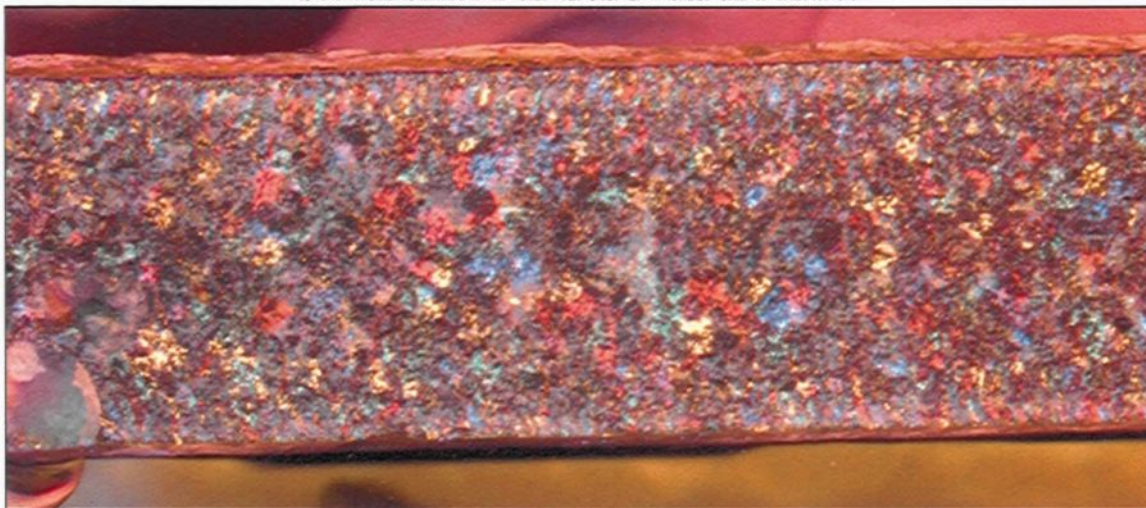
Pour connaître le mode de solidification, il est nécessaire de pouvoir observer la structure des grains. La tige de fluidité du composite avec 0,5% Ti montrée à la figure 225 a donc été attaquée chimiquement par une solution de HCl et CuSO₄. Le résultat est présenté à la figure 226. Celle-ci montre une distribution de grains equiaxes sur toute la longueur de la tige de fluidité. La structure des grains n'est pas aussi facile à observer que celle d'un alliage à cause de la présence des particules de B₄C, mais l'observation de la

macrostructure sous les différentes lampes colorées permet tout de même de confirmer la forme équiaxe des grains. Les grains sont plus gros près de l'entrée du tube de verre, cette partie étant exposée à une plus grande quantité de chaleur, tout le métal liquide passant par cet endroit. La taille des grains diminue par la suite pour être de plus en plus petite vers le bout de l'écoulement. Ceci peut s'expliquer par le fait que le bout de l'écoulement est toujours exposé à une parois du tube de verre froide lors de son déplacement, ce qui résulte en de plus grandes vitesses de refroidissement et donc en des grains plus petits. Dans la section située à environ 34 cm de l'entrée, des petits grains colonnaires ayant poussé à partir de la surface du tube sont présents. Il semble bien que la croissance de ces petits grains colonnaires soit responsable des bandes blanches à la surface des tiges de la section B de la figure 225.

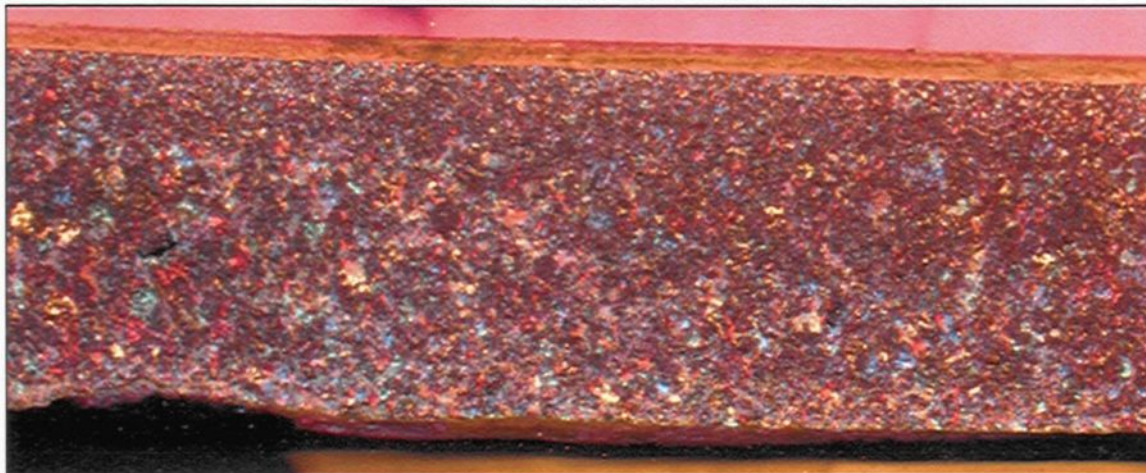
Figure 226 : Macrostructure à l'état attaquée de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5%Ti après 2 minutes de maintien à 750 °C, observée sous des lampes colorées



Section située à environ 34 cm de l'entrée



Section située à environ 45 cm de l'entrée



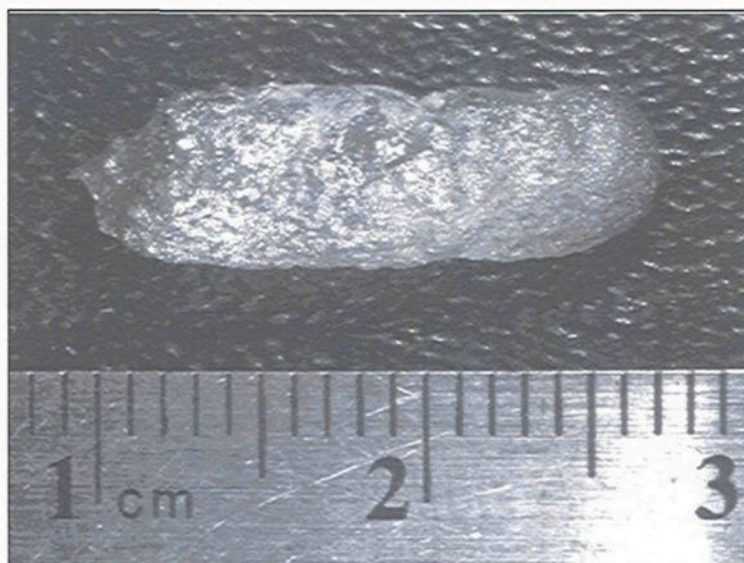
En comparant la macrostructure du composite contenant 0,5% Ti (figure 226) à celle d'un alliage riche en éléments d'alliage (figure 224), il est clair que c'est le même type de macrostructure et il est donc possible de conclure que le mode de solidification est le même. Dans le cas d'un alliage riche, Flemings et al³³ expliquent que lorsque le métal atteint la température du liquidus, des particules de solide se forment, et comme l'intervalle

de solidification est grand, ces particules peuvent se déplacer avec l'écoulement au lieu d'adhérer à la surface du tube. Au bout de l'écoulement, comme les vitesses de refroidissement y sont les plus grandes, c'est à cet endroit qu'il y a le plus de particules solides se déplaçant avec l'écoulement. À un moment donné, la concentration de particules dans le bout de l'écoulement atteint une concentration critique à laquelle la viscosité devient tellement grande que cela cause l'arrêt de l'écoulement. Pour le composite étudié, celui-ci ne contient pas une grande quantité d'élément d'alliage en solution, même si des quantités minimes de bore, de carbone et de titane s'y retrouvent. Cependant, comme c'est un composite, il y a une importante quantité de particules solides se déplaçant avec le métal liquide : B_4C , AlB_2 , Al_3BC , TiB_2 et probablement quelques impuretés. Ainsi, il semble que l'une ou quelques-unes de ces particules agissent à titre de sites de germination pouvant mener à une macrostructure de grains équiaxes. TiB_2 et AlB_2 sont probablement les sites de germinations menant aux grains équiaxes. En effet, une étude exhaustive de Easton et StJohn⁶¹ sur les mécanismes d'affinage de grains dans les alliages d'aluminium a démontré que TiB_2 , ainsi que les autres borures, sont d'effectifs sites de germination pour l'aluminium α . De plus, AlB_2 serait encore un meilleur site de germination que TiB_2 , et cela à cause de la plus petite différence de réseau entre AlB_2 et l'aluminium (3,5%) qu'entre TiB_2 et l'aluminium (4,3%)⁶¹.

De plus, des observations semblables à celles que Flemings et al³³ ont eues pour les alliages riches ont aussi été faites pour le composite Al- B_4C lorsque des tubes de verres se sont brisés, à cause du choc thermique, lors de la prise de mesures de fluidité. Grâce à la

caméra haute vitesse, il a en effet été remarqué que lorsque le tube de verre brisait après que l'écoulement se soit arrêté, souvent juste après la zone courbée du tube, que le composite liquide s'écoulait alors en dehors du tube. Cela confirme donc que l'arrêt de l'écoulement ne s'est pas produit à cause d'une solidification près de l'entrée du tube, comme c'est normalement le cas pour les métaux purs ou faiblement alliés. Aussi, lors d'un autre bris de tube, alors que l'écoulement n'était pas encore arrêté, le bout de l'écoulement, apparemment à l'état semi-solide, s'est détaché du reste du composite encore liquide. Le vacuum fut assez puissant pour détacher le bout semi-solide, qui agissait alors comme un bouchon. La figure 227 permet d'observer le bout d'écoulement qui s'est détaché dans ces conditions.

Figure 227 : Bout de l'écoulement s'étant détaché lors d'une mesure de fluidité du composite Al-B₄C

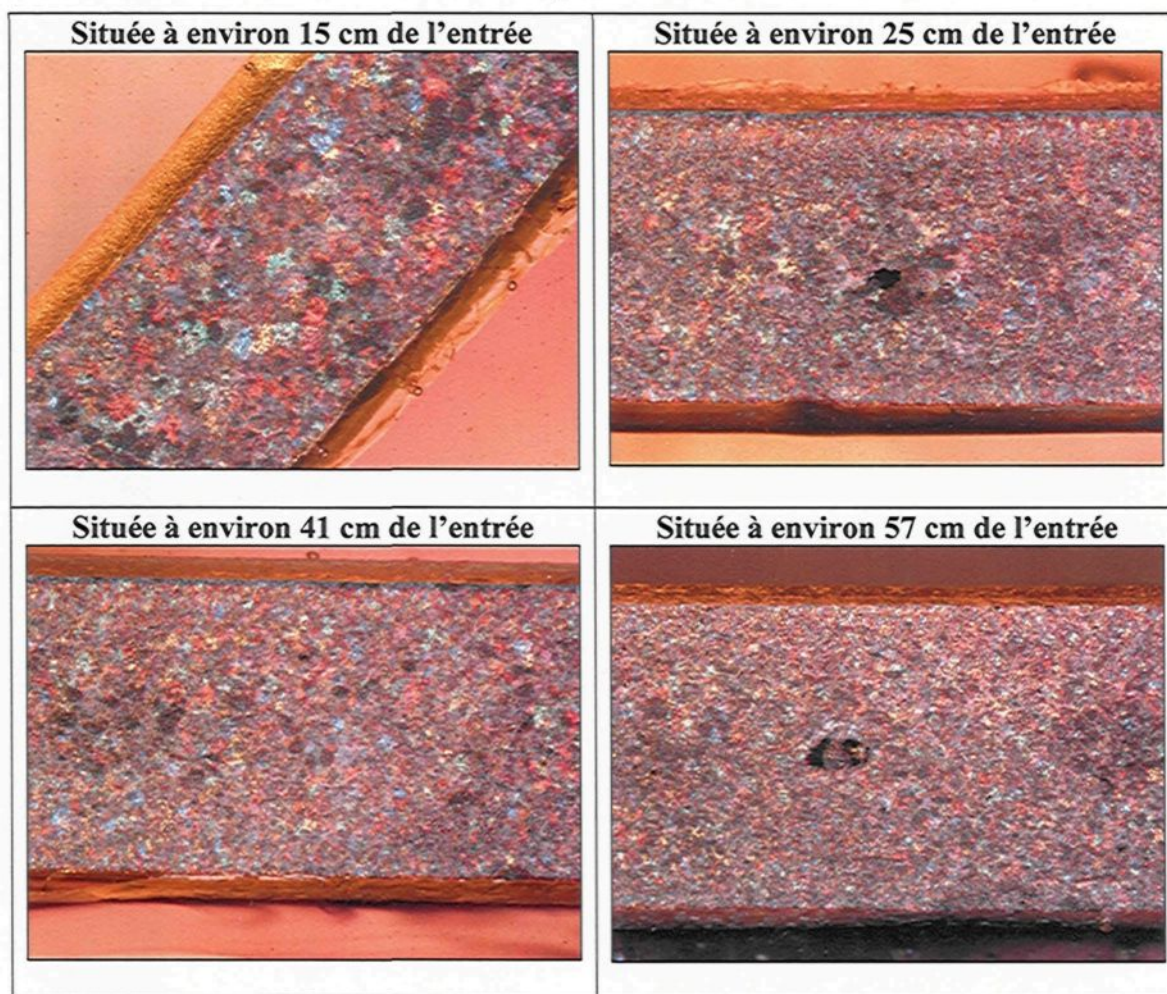


L'observation de la macrostructure ainsi que de ces phénomènes lors de bris de tubes de verre durant des mesures de fluidité permettent de proposer un mode de solidification pour le composite Al-B₄C lors d'une mesure de fluidité : Lorsque la température du composite atteint la température de solidification de l'aluminium, la solidification débute sur des particules solides contenues dans le composite, probablement TiB₂ et AlB₂, et les particules solides, comprenant celles où la croissance de l'aluminium solide se produit et celles où cela ne se produit pas, se déplacent avec l'écoulement. Comme les vitesses de refroidissement sont supérieures dans le bout de l'écoulement, c'est dans cette zone que la solidification progresse le plus rapidement. Lorsque la concentration critique de solide est atteinte dans cette zone, la viscosité y devient tellement importante que cela cause l'arrêt de l'écoulement.

Comme les composites avec une teneur en titane supérieure à 0,5% Ti ont obtenu des courbes de fluidité passablement différentes du composite contenant 0,5% Ti, il a été décidé d'observer la macrostructure de l'un de ces composites à teneur en titane élevée pour vérifier s'il possédait ou non le même mode de solidification. La figure 228 montre la macrostructure du composite contenant 1,5% Ti après 37 minutes de maintien. La longueur de fluidité obtenue pour cette condition fut de 61,4 cm. La macrostructure présentée à la figure 228 est semblable à celle du composite contenant 0,5% Ti et cela confirme donc que le composite avec 1,5% Ti possède aussi le même mode de solidification que celui du composite contenant 0,5% Ti. Comme les phénomènes observés lors de bris de tube de verre durant des mesures de fluidité ont été observés pour toutes les teneurs en titane

étudiées, cela confirme que le mode de solidification a été le même pour toutes les expériences réalisées.

Figure 228 : Macrostructure à l'état attaquée de la tige de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,5%Ti après 34 minutes de maintien à 750 °C, observée sous des lampes colorées



4.3.2 Choix du modèle de fluidité de base

Suite à la détermination du mode de solidification du composite Al-B₄C, le modèle de fluidité approprié qui servira de base pour le développement du modèle de fluidité du composite Al-B₄C et celui qui fut développé afin de prédire la fluidité alliages riches en éléments d'alliage. Rohatgi⁴⁷ avait quant à lui adapté le modèle de fluidité des métaux purs pour les composites tel que décrit dans la *Revue de la littérature* (section 2.8). Cependant, pour le composite Al-B₄C, ce modèle de fluidité ne serait pas une base de développement appropriée étant donné le mode de solidification différent.

Le modèle de base qui sera utilisé pour développer un modèle pour le composite Al-B₄C est celui développé par Flemings et al³³ pour les alliages fortement alliés et qui tient compte de la résistance au transfert de chaleur à l'interface moule / métal et de la résistance au transfert de chaleur dans le moule, qui est ici un tube de verre. Flemings et al³ ont utilisé ce modèle pour calculer la fluidité des alliages d'aluminium riches et pour comparer les résultats avec ceux des expériences de fluidité réalisées dans des conditions semblables à celle du présent projet, soit l'aspiration du métal liquide dans un tube de verre positionné à l'horizontal. D'ailleurs, la technique expérimentale du présent projet a été développée en essayant de reproduire le plus possible les conditions expérimentales utilisées par Flemings et al³³ afin de pouvoir utiliser l'un de leurs modèles. L'équation 11 est le modèle développé par Flemings et al³³ qui servira de modèle de base pour le développement du modèle pour le composite Al-B₄C.

$$Lf = \frac{\rho r V [K H_m + C (T - T_m)] \left(1 + \frac{B}{2}\right)}{2h(T - T_t)} \quad [11]$$

Où :

$$B = \frac{h\sqrt{\pi\Delta X}}{\sqrt{C' \rho' k' V}} \quad [12]$$

$$Lf = V\theta_f \quad [13]$$

L_f : Longueur de fluidité, cm

ρ : Densité du métal liquide, g/cm³

r : Rayon du tube, cm

V : Vitesse de l'écoulement du métal, cm/s

K : Concentration critique de solide (fraction massique)

H_m : Enthalpie de fusion du métal, J/g

C : Capacité calorifique du métal liquide, J/(g°C)

T : Température du métal liquide, °C

T_m : Température de fusion du métal, °C

h : Coefficient de transfert de chaleur à l'interface tube/ métal, J/(s·cm·°C)

T_t : Température du tube, °C

ΔX : Longueur du bout de l'écoulement qui arrête l'écoulement, cm

C' : Capacité calorifique du tube, J/(g°C)

ρ' : Densité du tube, g/cm³

k' : Conductivité thermique du tube, J/(s·cm·°C)

θ_f : Vie de fluidité, s

Les suppositions associées à ce modèle (équation 11) sont :

- 1) Tout le solide formé dans le tube de fluidité se déplace avec l'écoulement;
- 2) L'écoulement s'arrête lorsque la concentration de solide dans le bout de l'écoulement atteint une valeur critique (K);
- 3) La vitesse de l'écoulement est constante jusqu'à ce que l'écoulement arrête;
- 4) En considérant le transfert de chaleur, les parois du tube sont considérées comme planes et infiniment épaisses. La résistance au transfert de chaleur à l'interface métal / tube et dans le tube est considérée.

Les assumptions 1, 2 et 4 sont aussi acceptables pour le composite Al-B₄C. Pour l'assumption 4, Flemings et al³³ ont démontré que l'erreur faite en considérant les parois du tube comme étant planes et infiniment épaisses est petite et par conséquent cette assumption sera aussi conservée pour le composite Al-B₄C. Une assumption faite par Flemings et al³³ qui pourrait cependant ne pas être acceptable pour le composite Al-B₄C est celle qui considère que la vitesse de l'écoulement est constante jusqu'à ce que l'écoulement

arrête. Pour les alliages d'aluminium, la viscosité est faible et l'hypothèse d'une vitesse constante dans ce cas était acceptable, surtout que les données que Flemings et al³³ ont récupérées avec la caméra haute vitesse montraient que cela était vrai sur presque toute la longueur de fluidité. Pour le composite cependant, les viscosités sont plus importantes, particulièrement dans le cas du composite avec 0,5% Ti, et il est possible que la vitesse de l'écoulement ne soit pas constante et ce d'autant plus que le temps de maintien augmentera. Les résultats obtenus avec la caméra haute vitesse permettront de vérifier si l'assomption 3 est aussi applicable pour le composite Al-B₄C. L'hypothèse de la vitesse constante de l'écoulement permet d'écrire l'équation 13. La vie de fluidité, i.e. la période de temps entre l'entrée du métal dans le tube et l'arrêt de l'écoulement, ainsi que la vitesse de l'écoulement sont deux des données qu'il est possible d'obtenir à partir des films captés par la caméra haute vitesse.

4.3.3 Influence du titane sur l'écoulement du composite liquide lors des mesures de fluidité

Lors des expériences de fluidité, il a été possible de filmer l'écoulement du composite dans le tube de verre avec une caméra haute vitesse, permettant de filmer à un taux de 500 images par seconde. Cependant, la disponibilité limitée de la caméra haute vitesse n'a permis que de filmer une expérience sur deux, soit une expérience pour chaque condition. Les expériences filmées ont été effectuées à 750 °C avec les teneurs en titane suivantes : 0,5% Ti, 0,75% Ti, 1,0% Ti, 1,5% Ti et 2,0% Ti. Ces films ont permis d'obtenir comme mesures la distance parcourue dans le tube par le bout de l'écoulement en fonction du

temps ainsi que la vie de fluidité du composite. À partir de ces mesures, il a été possible de calculer la vitesse ponctuelle du bout de l'écoulement ainsi que la vitesse moyenne de l'écoulement lors d'une mesure de fluidité. Les résultats de ces films sont présentés sur les figures 229 à 238. Il est à noter qu'il n'a pas été possible de filmer l'écoulement du métal dans le tube de verre à partir de l'entrée dans ce dernier puisque qu'une partie du tube, environ 12 cm, était à l'intérieur du four. Cependant, il a tout de même été possible de déterminer le moment à lequel le métal s'est mis à entrer dans le tube puisque que le déclenchement du vacuum créait un léger mouvement du tube de verre qui était perceptible à la caméra. Donc, le moment correspondant au début du mouvement du tube est considéré comme le moment à lequel le vacuum démarre l'écoulement du composite liquide dans le tube.

La distance parcourue par le bout de l'écoulement dans le tube de verre lors des mesures de fluidité du composite contenant 0,5% Ti et maintenu à 750 °C est présentée sur la figure 229. Les courbes pour les mesures de fluidité prises à des temps de maintien de 2, 15, 23, 45, 75 et 105 minutes sont présentées sur cette figure. La figure 229 permet de constater qu'il y a des changements significatifs au niveau des pentes des courbes et des vies de fluidité en fonction du temps de maintien. La vie de fluidité a diminué de 55% en passant d'un temps de maintien de 2 minutes à 105 minutes. L'évolution des vitesses pour chacune des courbes de la figure 229 est présentée à la figure 230. Les vitesses ont été calculées à partir des mesures de la distance parcourue par le bout de l'écoulement en évaluant la pente entre les points obtenues. La figure 230 révèle que la vitesse du bout de l'écoulement n'est

pas constante tout au long du test de fluidité. La vitesse diminue constamment en fonction du temps et la décélération est plus importante en fonction du temps de maintien. Cette décélération plus importante avec le temps de maintien qui augmente est probablement le résultat de la viscosité supérieure du composite résultant de la réaction entre le B_4C et l'aluminium. De plus, il y a un changement important de pente dans les courbes de vitesses vers la fin de l'écoulement. Ce changement de pente est le résultat de l'approche de la fraction critique de solide résultant en une augmentation significative de la friction dans l'écoulement, ce qui mène à l'arrêt de l'écoulement.

Figure 229 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol. B_4C contenant 0,5% Ti à 750 °C

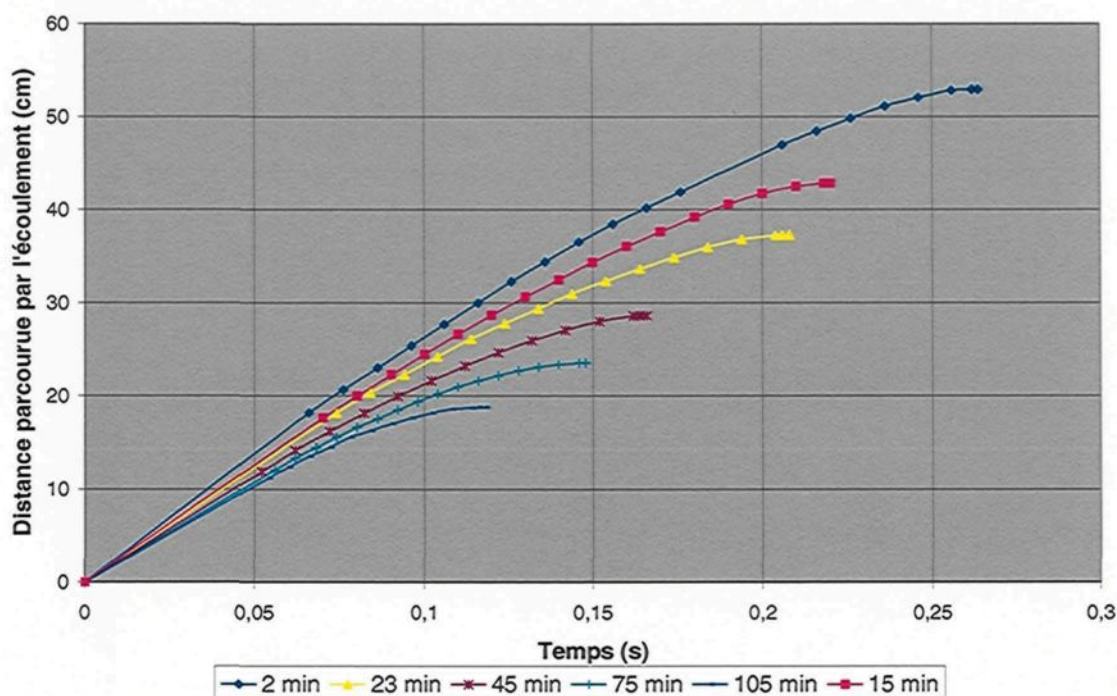
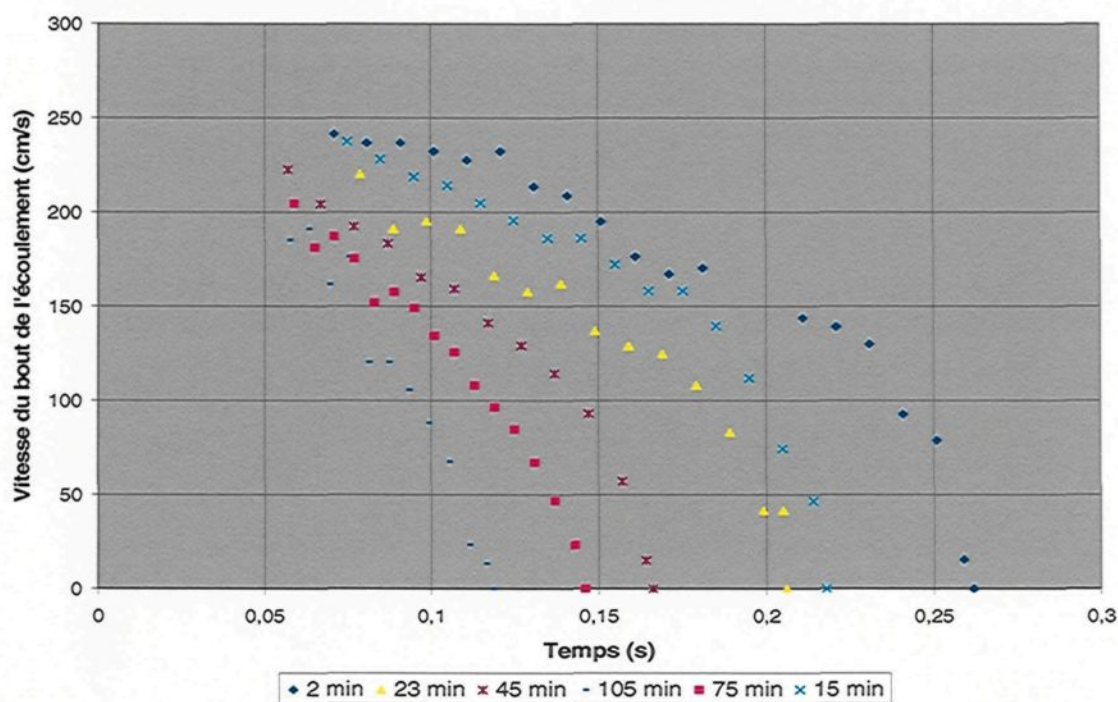


Figure 230 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,5% Ti à 750 °C



Les figures 231 et 232 montrent le déplacement de bout de l'écoulement ainsi que la vitesse de ce dernier pour le composite avec 0,75% Ti maintenu à 750°C. Pour ce composite, les évolutions de la distance parcourue et de la vitesse sont assez semblables pour les différents temps de maintien. Seules les courbes pour des temps de 90 et 120 minutes se distinguent des autres. À ces temps de maintien, la fluidité du composite a diminué significativement à cause de la quantité de produits de réaction qui est plus importante, ce qui explique ces résultats.

La figure 232 indique aussi qu'il y a eu des fluctuations importantes de la vitesse du bout de l'écoulement au cours de son déplacement et ce, particulièrement pour la mesure de

fluidité prise au temps de maintien de 45 minutes. Les vidéos des écoulements ont permis d'observer que parfois, le bout de l'écoulement semblait « accrocher » à un endroit sur la paroi, causant alors une séparation de l'écoulement. Ceci résultait en un ralentissement de l'écoulement et puis soudain, la partie de l'écoulement qui semblait accrochée redémarrait son mouvement pour finalement rattraper la partie qui n'avait pas arrêté. Parfois ce phénomène avait un effet minime tandis que dans d'autre cas, cela a résulté en des fluidités nettement moindres et ces résultats ont donc été écartés de la présente analyse. Ces fluctuations de vitesses de l'écoulement ont résulté en des mesures de fluidité possédant une plus grande variabilité pour les essais contenant 0,75, 1,0 et 1,5% Ti.

Les figures 231 à 238 obtenues pour les composites ayant une teneur en titane comprise entre 0,75 et 2,0% inclusivement sont assez semblables. Dans tous les cas, les courbes décrivant la distance parcourue sont similaires entre elles, pour une même teneur en titane, et les courbes de vitesses indiquent toutes que la vitesse de l'écoulement diminue tout au long du parcours de l'écoulement. Pour ces composites, la quantité de produits de réaction était moindre et la manipulation du composite liquide ne révélait pas d'augmentation significative de la viscosité du composite, contrairement à celui contenant 0,5% Ti. C'est donc probablement pourquoi, que pour une même teneur en titane, les résultats tirés des vidéos sont semblables peu importe le temps de maintien. Une analyse plus approfondie de ces résultats dans la section 4.2.5 traitant du modèle de fluidité permettra d'établir un meilleur lien avec les résultats de fluidité.

Il est à noter que dans le cas des figures 233 et 234, décrivant l'écoulement du composite contenant 1,0% Ti, le cadrage de la caméra ne permettait pas de voir la fin de l'écoulement pour les temps de maintien suivants :15, 45, 75 et 105 minutes. Ce qui explique que les courbes décrivant la distance parcourue pour ces temps de maintien sur la figure 233 n'atteignent pas la longueur finale de fluidité et que les courbes de vitesses, sur la figure 234, ne descendent pas jusqu'à une vitesse de 0 cm/s.

Figure 231 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,75% Ti à 750 °C

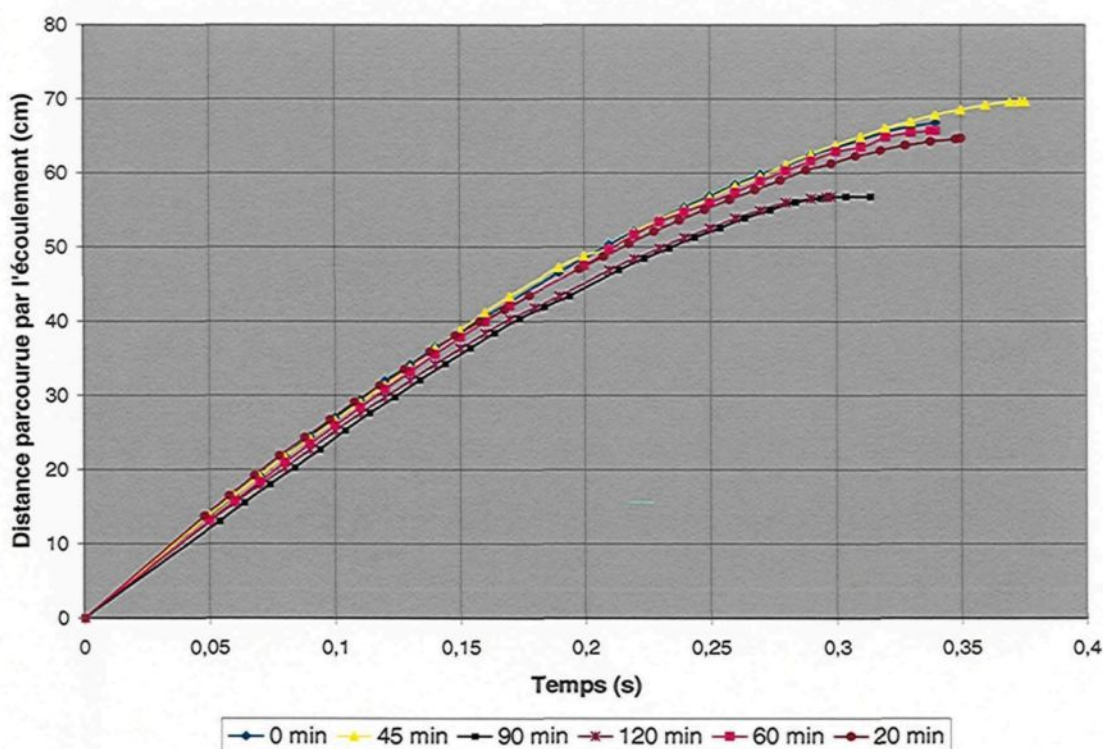


Figure 232 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 0,75% Ti à 750 °C

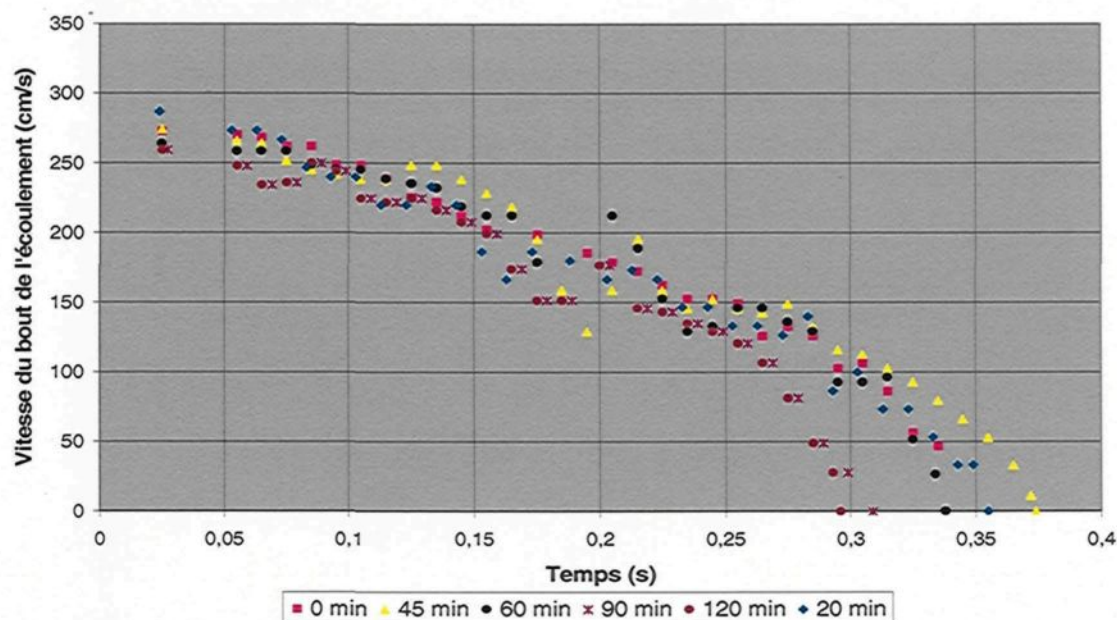


Figure 233 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti à 750 °C

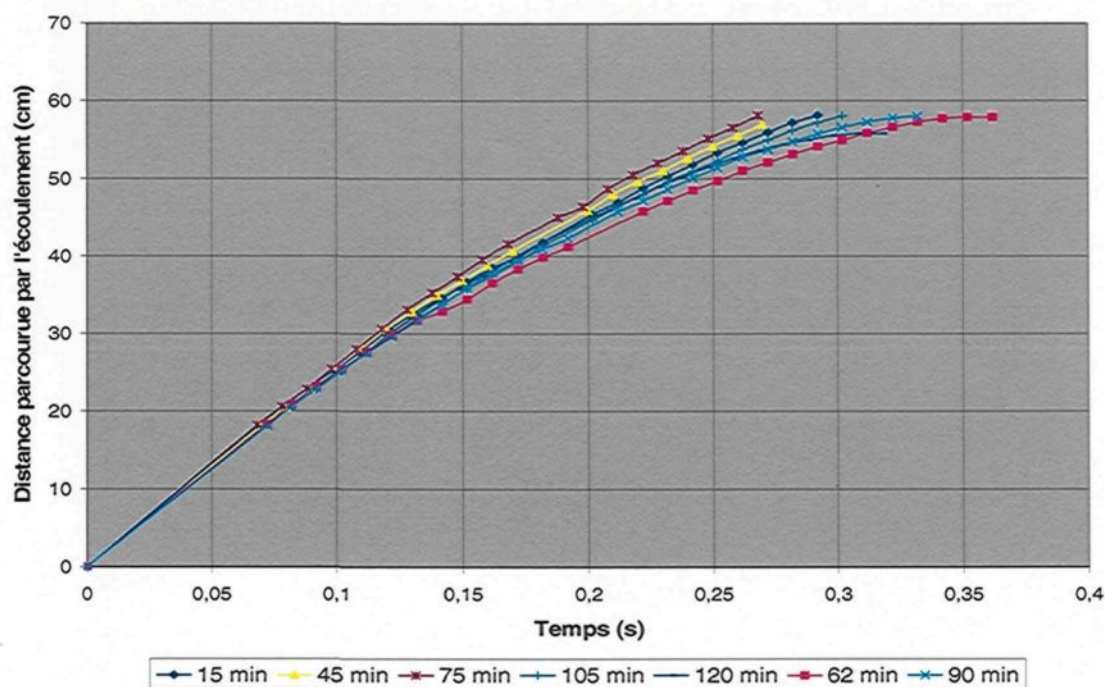


Figure 234 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,0% Ti à 750 °C

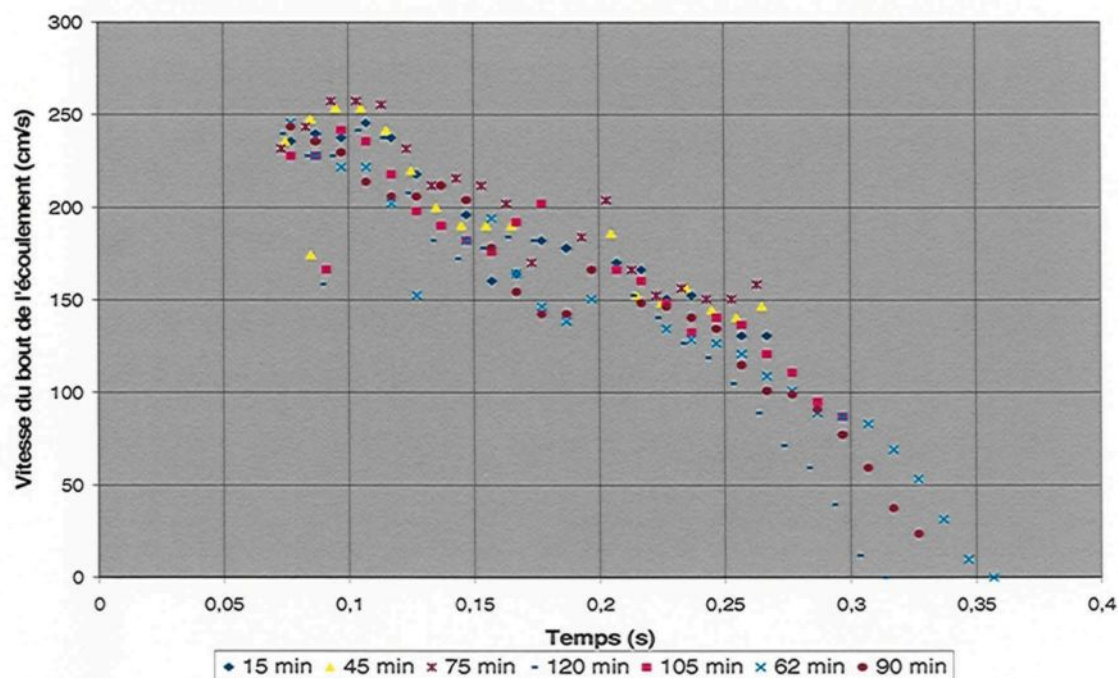


Figure 235 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5% Ti à 750 °C

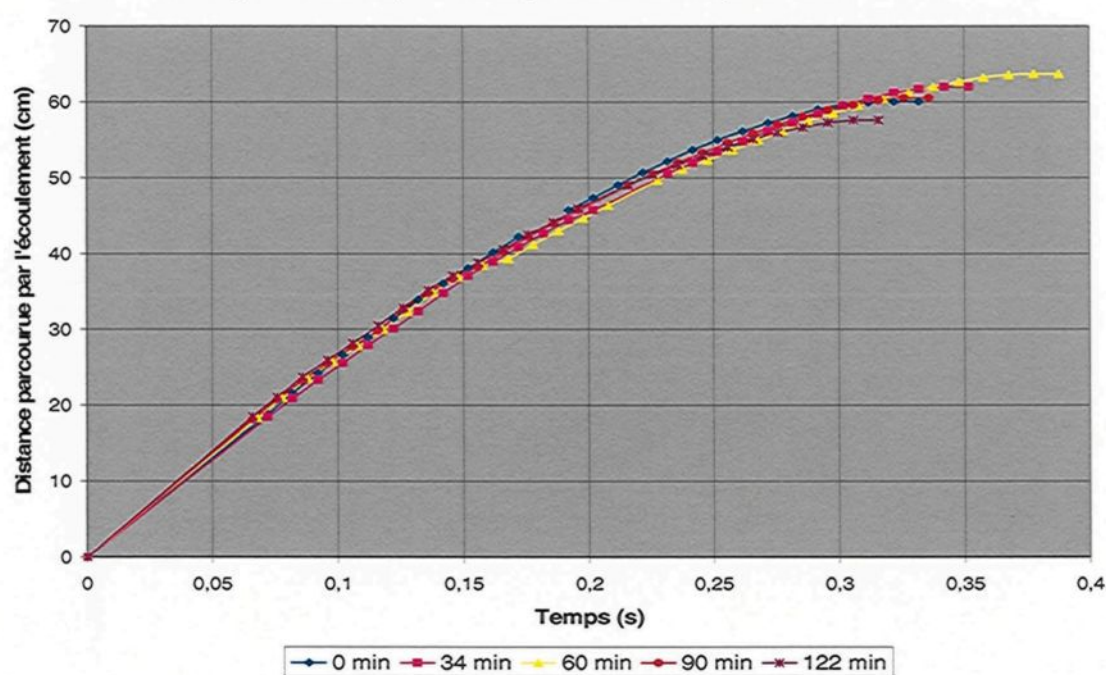


Figure 236 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 1,5% Ti à 750 °C

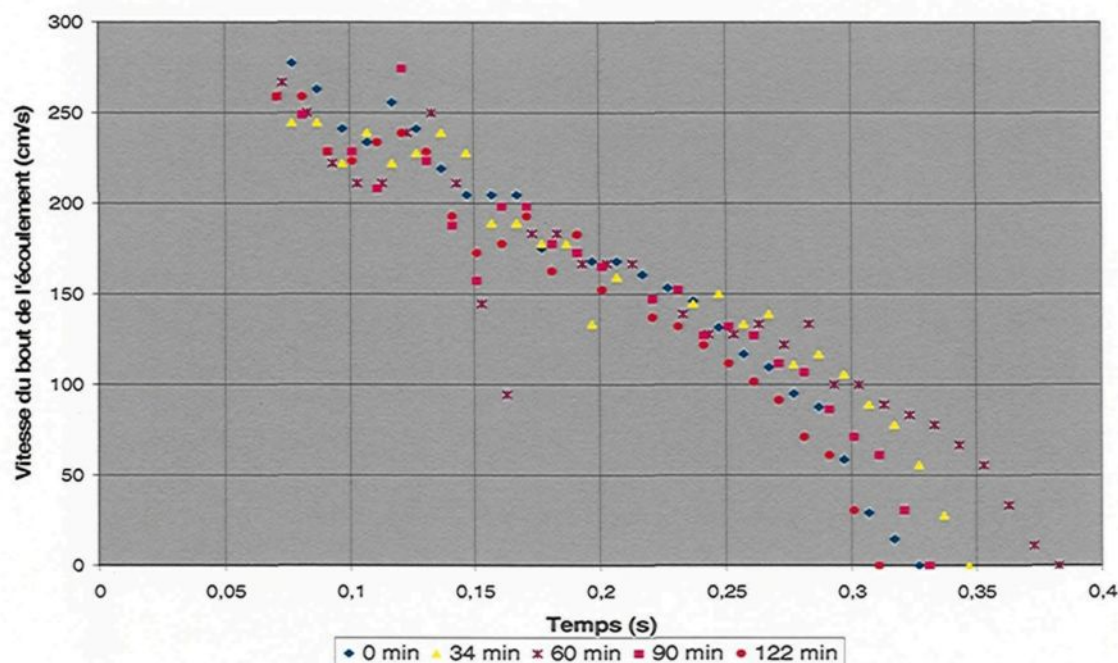


Figure 237 : Déplacement du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 2,0% Ti à 750 °C

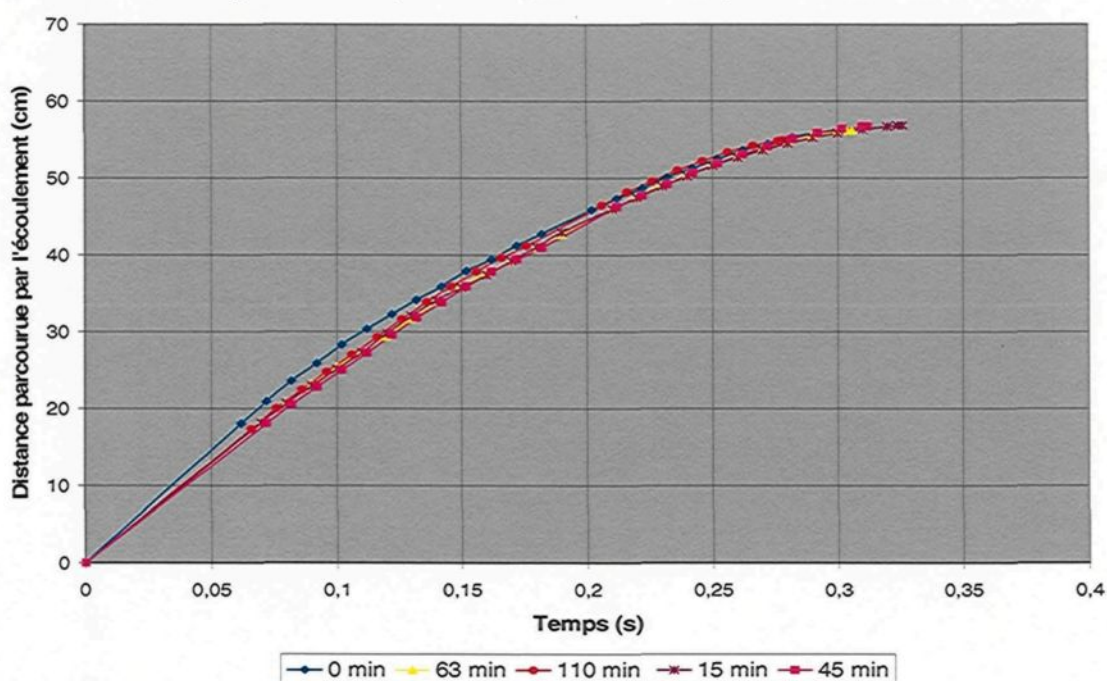
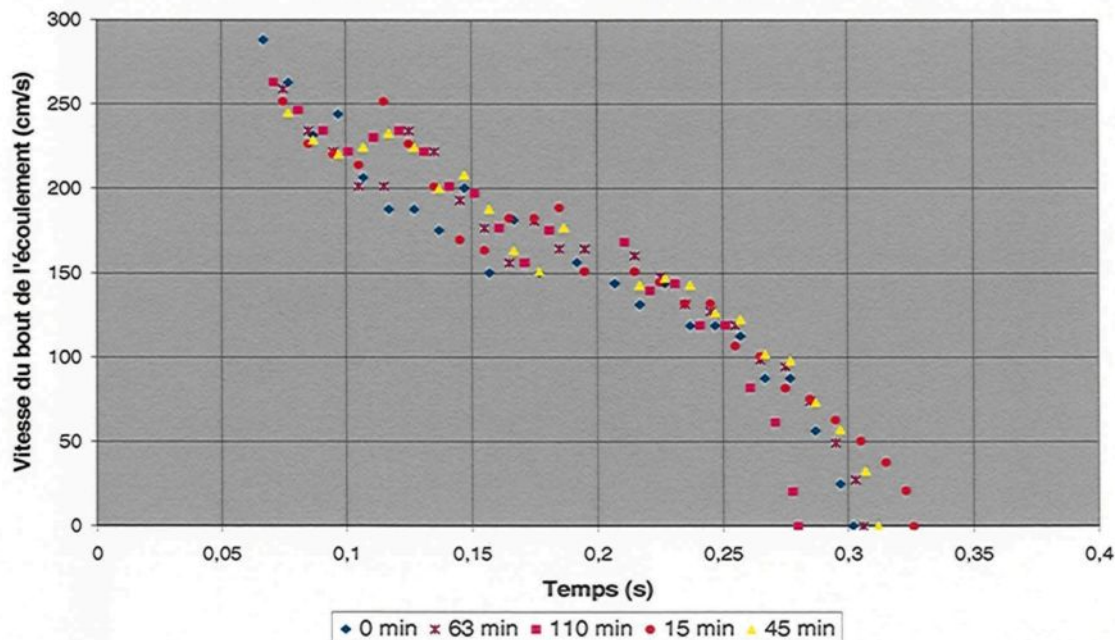


Figure 238 : Évolution de la vitesse du bout de l'écoulement lors des mesures de fluidité du composite Al-12,4%vol.B₄C contenant 2,0% Ti à 750 °C



4.3.4 Modèle de fluidité pour le composite Al-B₄C

Le modèle que Flemings et al³³ ont développé pour les alliages riches en éléments d'alliage servira de base pour le modèle de fluidité du composite Al-B₄C. La principale modification nécessaire à ce modèle est de faire en sorte de tenir compte de la présence des particules solides, soient le B₄C et les produits de réaction qui affectent plusieurs paramètres. D'abord, la présence de ces solides affecte la densité du composite puisque chacune des différentes phases possède sa propre densité. Aussi, ces solides possèdent des capacités calorifiques propres. De plus, la présence de particules solides dans le composite réduit la quantité d'énergie associée à l'enthalpie de fusion par rapport à un alliage ne contenant aucune particule solide et où 100 % de la masse de l'alliage libèrera son

enthalpie de fusion. Ces effets associés à la présence des particules solides dans un composite avaient bien été intégrés par Rohatgi⁴⁷ qui avait adapté le modèle de fluidité pour les métaux purs aux composites (voir équation 4, section 2.8). L'équation 11 sera donc modifiée de façon similaire à ce qu'avait fait Rohatgi⁴⁷ avec le modèle de fluidité des métaux purs. La différence est que dans ce cas-ci, la réduction de l'enthalpie de fusion associée à la présence des particules solides (B_4C et produits) se fait sur la fraction critique de solide K et non sur la valeur 1 de l'équation 4, qui représentait la fraction massique du métal pur à solidifier pour l'arrêt de l'écoulement. Dans le cas du composite Al- B_4C , l'énergie qui sera libérée par le métal solidifiant est celle qui est fournie la fraction critique de solide nécessaire à arrêter l'écoulement moins la quantité de solide déjà présente, soit la fraction massique de B_4C et des produits de réaction.

De plus, une autre modification doit être apportée à l'équation 11 suite à l'observation des résultats des vidéos obtenus avec la caméra haute vitesse qui démontrent que la vitesse du bout de l'écoulement n'est pas constante jusqu'à l'atteinte de la fraction critique de solide, contrairement à ce que Flemings et al³³ avaient assumé pour les alliages d'aluminium. Ainsi, la vitesse V de l'écoulement présente dans les équations 11, 12 et 13 doit être remplacée par la vitesse moyenne (V_{moy}) de l'écoulement. Toutes ces modifications résultent donc en l'équation 14, qui représente le modèle de fluidité adapté aux présentes conditions.

Équation [14] :

$$Lf = \frac{(\rho_m \phi_m + \rho_p \phi_p) r V_{moy} [(K - \Phi_p) H_m + (C_m \Phi_m + C_p \Phi_p)(T - T_m)] (1 + \frac{B}{2})}{2h(T - T_i)}$$

$$B = \frac{h\sqrt{\pi\Delta X}}{\sqrt{C' \rho' k' V_{moy}}} \quad [15]$$

$$Lf = V_{moy} \theta_f \quad [16]$$

$$K = \frac{2\theta_f h(T - T_i)}{(\rho_m \phi_m + \rho_p \phi_p) r (1 + \frac{B}{2}) H_m} - \frac{(C_m \Phi_m + C_p \Phi_p)(T - T_m)}{H_m} + \Phi_p \quad [17]$$

Où:

Indice m : propriété de la matrice

Indice p : propriété des particules solides

L : Longueur de fluidité (cm)

ρ : Densité (g/cm³)

C : Chaleur spécifique (J/(g°C))

Φ : Fraction massique

ϕ : Fraction volumique

V_{moy} : Vitesse moyenne du bout de l'écoulement (cm/s)

Plusieurs des paramètres de l'équation 14 peuvent être trouvés dans la littérature et d'autres sont fixés par les conditions d'opérations. Cependant plusieurs d'entre eux sont obtenus expérimentalement et les expériences de fluidité effectuée dans la présente étude ont permis d'obtenir la longueur de fluidité (L_f), les fractions volumiques et massiques des différentes phases (φ et Φ), la vie de fluidité (θ_f) et la vitesse moyenne (V_{moy}) par l'équation 16. Les expériences réalisées n'ont cependant pas permis de déterminer avec certitude les valeurs du coefficient de transfert de chaleurs à l'interface moule – métal (h) et de la longueur du bout de l'écoulement où se produit l'arrêt de l'écoulement (ΔX). Dans le cas de ΔX , Flemings et al³³ ont assumé que cette longueur était de 1 cm. Pour le composite Al-B₄C, les observations lors des expériences de fluidité laissent croire que cette zone serait plutôt d'environ 1,5 cm, telle que le montre la figure 227. La valeur de ΔX a donc été assumée comme étant 1,5 cm. Pour le coefficient de transfert de chaleur à l'interface moule – métal (h), Flemings et al³³ avaient obtenu des valeurs variant entre 0,63 et 1,26 J/(cm·s·°C) pour leurs expériences de fluidité avec des alliages d'aluminium aspirés dans des tubes de verre. La valeur du coefficient de transfert de chaleur à l'interface moule – métal (h) a donc été choisie de façon à obtenir des valeurs de la fraction critique de solide (K) raisonnables, soit un K inférieur à 1 et supérieur à la fraction massique des particules solides (B₄C + produits) contenues dans le composite, tout en étant à l'intérieur du domaine des valeurs de coefficients de transfert de chaleur à l'interface moule – métal (h) obtenu par Flemings et al³³. Un coefficient de transfert de chaleur à l'interface moule – métal (h) d'une valeur de 0,75 J/(cm·s·°C) donne des résultats satisfaisant. La valeur de la fraction critique de solide peut être calculée en regroupant les équations 14 et 16 pour obtenir l'équation 17.

Le tableau 13 montre les valeurs des constantes utilisées dans les équations 14 et 16. Comme la phase Al_3BC est peu connue, la capacité calorifique de cette phase n'est pas disponible dans la littérature. Il a donc été décidé d'utiliser la capacité calorifique du carbure d'aluminium Al_4C_3 , qui possède une structure cristalline semblable à celle de Al_3BC ⁶⁶, pour valeur de capacité calorifique de la phase Al_3BC . De plus, comme il n'a pas été possible de différencier la phase Al_3BC de la phase TiB_2 lors de l'analyse d'images et qu'il est donc difficile de savoir quelle est la proportion exacte de chacune des deux phases, il a été décidé d'utiliser la capacité calorifique et la densité de la phase Al_3BC pour représenter l'ensemble des phases grises puisque que la phase Al_3BC est en quantité nettement supérieure à TiB_2 pour les composites contenant 2,0% Ti et moins. La température du tube de Pyrex ® utilisé pour aspirer le composite liquide est exprimée par une équation dans le tableau 13. Comme la partie courbée du tube, une section d'environ 18 cm, était préchauffée approximativement à 100 °C pour éviter le bris du tube lors de l'aspiration du métal, il est nécessaire de tenir compte de cet effet sur la fluidité, particulièrement pour les courtes mesures de fluidité qui ne dépassaient parfois pas cette section de 18 cm. Ainsi, la température T_t dans les équations 14 et 17 est calculée comme étant la température moyenne du tube d'une longueur égale à celle parcourue par l'écoulement, soit L_f .

Tableau 13 : Constantes et paramètres utilisés pour le calcul de la fluidité et de la fraction critique de solide du composite Al-B₄C maintenu à 750 °C

Constante	Symbole	Valeur	Référence
Densité de la matrice (Al)	ρ_m	2,35 g/cm ³ à 750°C	56
Densité du B ₄ C	ρ_{B_4C}	2,51 g/cm ³	3
Densité de Al ₃ BC	ρ_{Al_3BC}	2,83 g/cm ³	11
Densité de AlB ₂	ρ_{AlB_2}	3,19 g/cm ³	11
Rayon du tube de Pyrex ®	r	0,3 cm	-----
Chaleur de fusion de l'aluminium	H _m	399,9 J/g	62
Capacité calorifique de l'aluminium	C _m	1,086 J/(g°C) à 750 °C	63
Capacité calorifique de B ₄ C	C _{B₄C}	2,083 J/(g°C)	63
Capacité calorifique de Al ₃ BC*	C _{Al₃BC}	1,25 J/(g°C)	63
Capacité calorifique de AlB ₂	C _{AlB₂}	0,958 J/(g°C)	64
Température de fusion de l'aluminium	T _m	660, 452 °C	56
Capacité calorifique du Pyrex ®	C'	0,775 J/(g°C)	65
Densité du Pyrex ®	ρ'	2,23 g/cm ³	62
Conductivité thermique du Pyrex ®	k'	0,0125 J/(cm·s·°C)	62
Température de maintien du composite	T	750 °C	-----
Coefficient de transfert de chaleur composite – tube de Pyrex ®	h	0,75 J/(cm·s·°C)	-----
Longueur du bout de l'écoulement où se produit l'arrêt de l'écoulement	ΔX	1,5 cm	-----
Température moyenne du tube de Pyrex ®	T _t	$T_t = 18 / L_f * 100$ $+ (L_f - 18) / L_f * 22$ (°C)	-----

* La valeur de la capacité calorifique de Al₃BC a été assumée égale à celle de Al₄C₃.

4.3.4.1 Détermination de la fraction critique de solide dans le composite Al-B₄C

Afin de vérifier si le modèle de fluidité pouvait reproduire les valeurs de fluidité, les valeurs de la fraction critique de solide (K) ont d'abord été calculées puis les valeurs de fluidité recalculées avec ces nouvelles données. Comme le composite Al-B₄C ne comporte pas qu'une seule phase solide à l'état liquide, à cause des produits de réaction, les termes $\rho_p\phi_p$ et $C_p\Phi_p$ des équations 14 et 17 ont été remplacés par les suivants :

$$\rho_p\phi_p = \rho_{B_4C}\phi_{B_4C} + \rho_{Al_3BC}\phi_{Al_3BC} + \rho_{AlB_2}\phi_{AlB_2} \quad [18]$$

$$C_p\Phi_p = C_{B_4C}\Phi_{B_4C} + C_{Al_3BC}\Phi_{Al_3BC} + C_{AlB_2}\Phi_{AlB_2} \quad [19]$$

Pour calculer la valeur de la fraction critique de solide pour les différentes conditions expérimentées, l'équation 17 ainsi que les valeurs présentées dans le tableau 13 ont été utilisées. La valeur de fraction volumique des différentes phases (B₄C, phases grises et AlB₂) obtenues lors de l'analyse d'images ainsi que les temps pour les vies de fluidité et les vitesses moyennes obtenus grâce à la caméra haute vitesse sont d'autres données qui ont servi à ce calcul.

Le tableau 14 présente les valeurs de vie de fluidité et de la vitesse moyenne mesurées ainsi que la fraction critique de solide nécessaire pour arrêter l'écoulement pour le composite avec 0,5% Ti. Il y a une importante chute de toutes ces valeurs en fonction du temps de maintien, comme l'indique d'ailleurs les figures 239 et 240, celles-ci montrant

l'évolution de la vitesse moyenne et de la fraction critique de solide respectivement. Les valeurs de la fraction critique de solide pour le composite avec 0,5% Ti passent de 0,618 à 0,244 sur une période de 105 minutes. À titre de comparaison, Flemings et al³³ avaient obtenu une fraction critique de solide de 0,33 pour un tube de verre de 5 mm de diamètre et une hauteur de métal de 23,5 pouces d'aluminium, soit l'équivalent d'un vacuum de 104,2 mm Hg. Compte tenu du diamètre du tube légèrement plus grand (6 mm) et du vacuum appliqué près de deux fois supérieur (200 mm Hg), des valeurs de fraction critique de solide entre 0,618 et 0,244 pour les présentes conditions expérimentales semblent raisonnables. Les courbes noires sur les figures 239 et 240 sont des courbes polynomiales permettant de représenter au mieux les résultats expérimentaux de ces figures. Les valeurs tirées des équations de ces courbes seront utilisées pour recalculer les courbes de fluidité, présentées plus loin.

Tableau 14 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% B₄C avec 0,5% Ti et maintenu à 750 °C

Temps de maintien (min)	Vie de fluidité (s)	Vitesse moyenne (cm/s)	Fraction critique de solide
2	0,262	196,8	0,618
15	0,218	198,6	0,504
23	0,206	181,6	0,465
30	0,194	174,7	0,431
45	0,166	169,9	0,359
60	0,148	168,2	0,316
75	0,146	157,5	0,309
90	0,132	160,6	0,278
105	0,118	160,6	0,244

Figure 239 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 0,5% Ti et maintenu à 750 °C

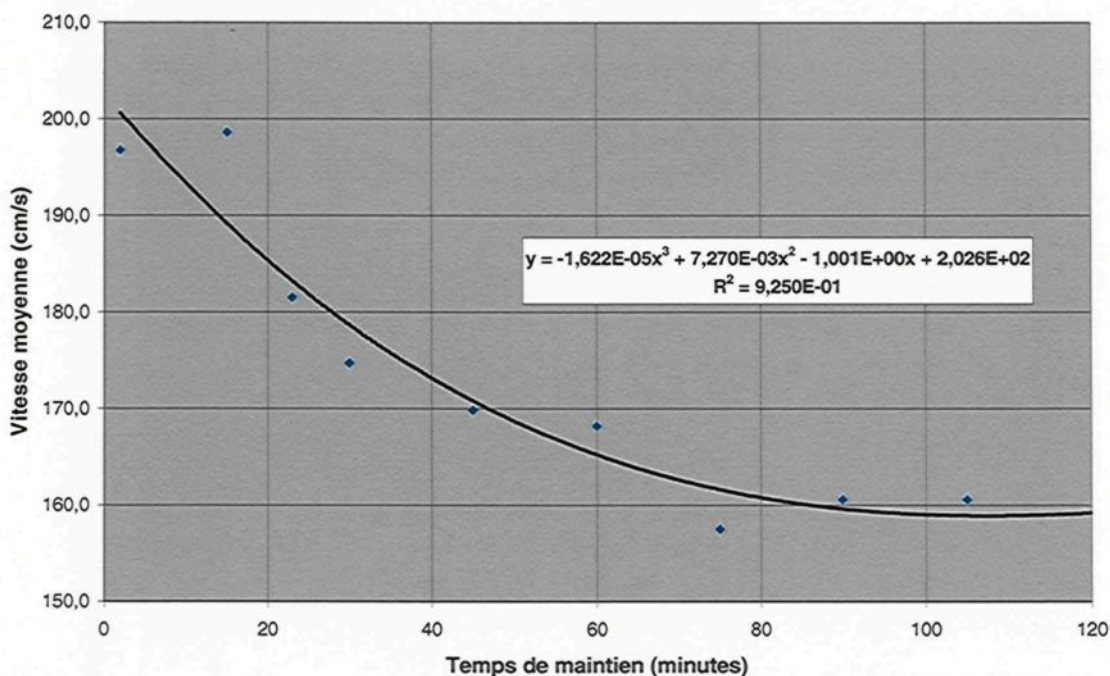
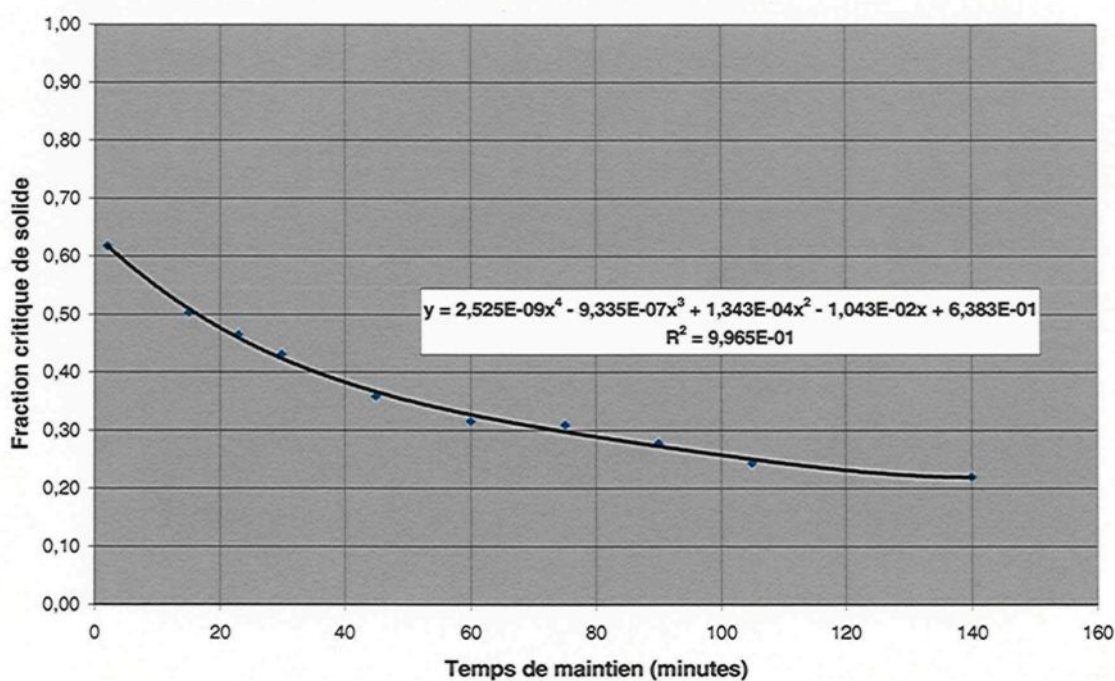


Figure 240 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 0,5% Ti et maintenu à 750 °C



L'augmentation apparente de la viscosité du composite avec 0,5% Ti est probablement en grande partie responsable des décroissances des valeurs de vies de fluidité, de vitesses moyennes et de fractions critiques de solide. En effet, une viscosité plus grande du composite signifie une friction plus importante de l'écoulement dans le tube de verre et, pour un même vacuum appliqué, cela résulte en une vitesse moyenne moindre de l'écoulement et aussi en des décélérations plus rapides de la vitesse de l'écoulement. C'est bien ce qui a été observé pour ce composite tel que l'indique la figure 230.

La fraction critique de solide, quant à elle, représente la quantité maximale de solide qu'un écoulement peut contenir dans des conditions données avant de causer une friction si importante dans l'écoulement que cela résultera en l'arrêt de celui-ci. Cette friction maximale, ou friction critique, est constante pour un vacuum appliqué puisque qu'il n'y a que cette force de friction qui puisse équilibrer la force du vacuum et permettre l'arrêt de l'écoulement. Donc, s'il y a une augmentation de la viscosité du composite, suite à la réaction entre le B_4C et l'aluminium, la friction dans l'écoulement sera supérieure et ce avant même que la solidification n'ait commencé, ce qui nécessitera une formation moindre de nouveaux solides (résultant de la solidification) pour atteindre la valeur de la friction critique. Ainsi, une augmentation de la viscosité du composite résulterait nécessairement en une fraction critique de solide moindre. Cette fraction critique de solide n'est pas seulement affectée par la viscosité du composite liquide avant qu'il n'entre dans le tube. La présence de particules solides favorisant la germination du métal solide, tel un affineur de grain, va causer la formation d'un plus grand nombre de particules solides dans l'écoulement pour

une même quantité de métal solidifiée, ce qui résultera en une friction supérieure dans l'écoulement par rapport à un métal qui ne contiendrait pas d'affineur de grains. Ainsi, cela résulterait en une fraction critique de solide moindre, la quantité de métal solidifié pour atteindre la friction critique étant diminuée. C'est d'ailleurs ce qu'ont expérimenté Flemings et al³³ qui ont noté une diminution de plus de 17% de la valeur de la friction critique de solide lorsque du titane fut ajouté à l'alliage 195. Il est donc possible que la présence et la quantité des phases TiB_2 et AlB_2 , qui sont des sites de germinations préférentiels pour l'aluminium⁶¹, dans le composite Al- B_4C affectent aussi la fraction critique de solide et non seulement pour leur effet d'augmentation de la viscosité du composite liquide avant que la solidification ne débute, tout simplement à cause de leur présence en tant que particules solides, mais aussi pour leur effet en tant que site favorisant la germination de l'aluminium solide.

Pour le composite contenant 0,75% Ti, il n'y a pas eu de tendance significative dans l'évolution des vitesses moyennes et de la fraction critique de solide en fonction du temps de maintien comme le montrent le tableau 15 et les figures 241 et 242. La vitesse moyenne pour ce composite oscille autour d'une valeur moyenne de 182,2 cm/s. La fraction critique de solide ne semble pas non plus évoluer dans une direction quelconque en fonction du temps de maintien, mais pour pouvoir calculer des valeurs de fluidité qui suivront celles obtenues expérimentalement, ce qui sera présenté un peu plus loin, il semble que la fraction critique de solide pour le composite contenant 0,75% Ti se doive d'avoir une légère

tendance décroissante, après un temps de maintien de 50 minutes, telle que décrite par la courbe polynomiale de la figure 242 représentant au mieux les résultats expérimentaux.

Tableau 15 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% B₄C avec 0,75% Ti et maintenu à 750 °C

Temps de maintien (min)	Vie de fluidité (s)	Vitesse moyenne (cm/s)	Fraction critique de solide
0	0,350	188,1	0,845
45	0,374	180,5	0,914
60	0,338	188,5	0,828
90	0,334	174,9	0,812
120	0,296	185,8	0,727
32	0,35	176,3	0,843
75	0,304	193,3	0,743
105	0,342	170,2	0,833
Moyenne	0,336	182,2	0,818

Il n'est pas possible d'associer directement cette légère diminution de la fraction critique de solide après 50 minutes de maintien à une augmentation de viscosité puisque celle-ci n'a pas été mesurée et qu'il n'a pas été possible de détecter un changement significatif de celle-ci, seulement en manipulant le composite, contrairement à l'essai contenant 0,5% Ti. Il est cependant clair que la viscosité du composite contenant 0,75% Ti à la fin de l'expérience était beaucoup moindre que celle du composite avec 0,5% Ti au même moment. Néanmoins, l'analyse quantitative de la microstructure a révélé une augmentation de la quantité de produits de réaction significative en fonction du temps de maintien et particulièrement après 100 minutes de maintien, ce qui a probablement affecté la viscosité

du composite et peut-être aussi la germination de l'aluminium solide lors de l'écoulement, la quantité de la phase AlB_2 étant alors importante, ce qui pourrait expliquer cette légère diminution de la fraction critique de solide avec le temps de maintien. Aussi, les figures 231 et 232 montrant l'évolution du déplacement et de la vitesse de l'écoulement du composite avec 0,75 Ti indiquent que la vitesse de l'écoulement étaient moindre pour des temps de maintien élevés (90 et 120 minutes) et ce, dès le début de l'écoulement du composite liquide dans la tube, suggérant ainsi une viscosité plus grande. Malgré tout, la fraction critique de solide du composite avec 0,75% Ti, étant en moyenne de 0,818, est bien supérieure à la fraction critique de solide maximale atteinte par le composite avec 0,5% Ti, soit 0,618, ce qui explique la fluidité supérieure du composite avec 0,75% Ti. Une quantité de produits de réaction ainsi qu'une viscosité apparente moindre du composite avec 0,75% Ti sont probablement responsable de cette fraction critique de solide supérieure.

Figure 241 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4%vol. B₄C avec 0,75% Ti et maintenu à 750 °C

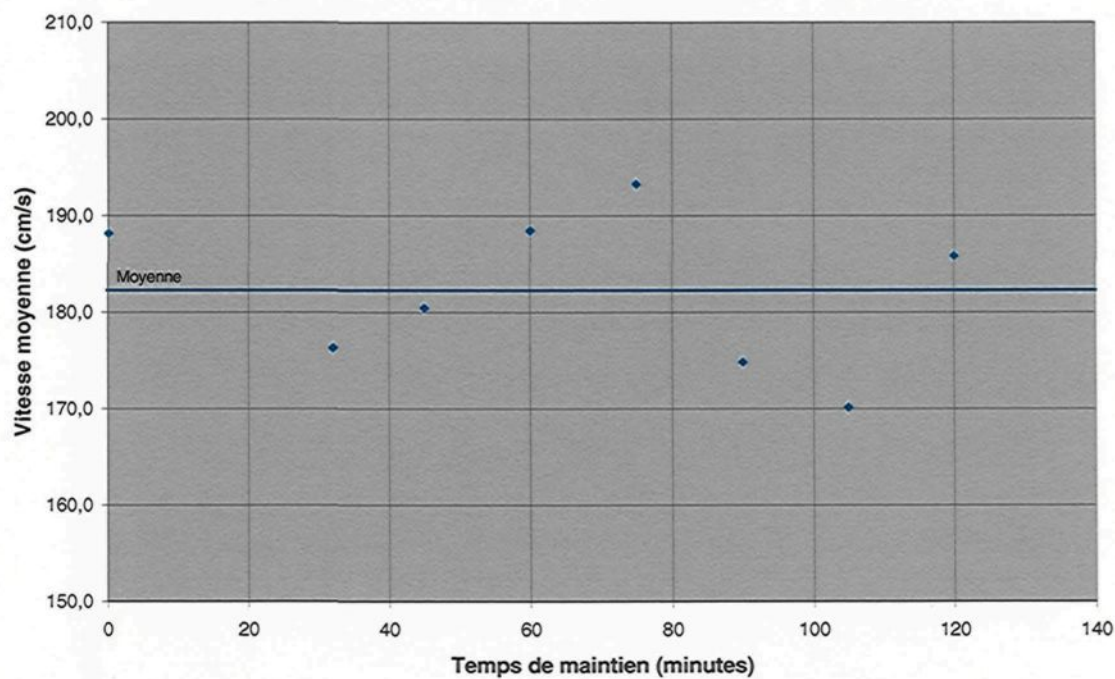
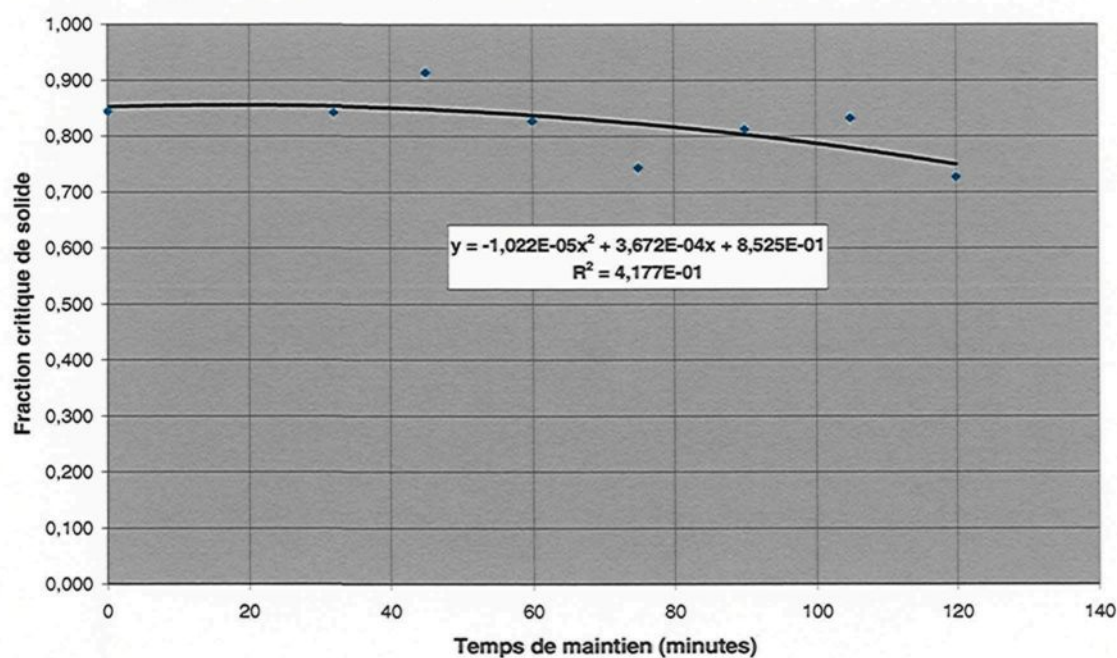


Figure 242 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4%vol. B₄C avec 0,75% Ti et maintenu à 750 °C



Pour les composites contenant 1,0, 1,5 et 2,0 % Ti, les valeurs de vitesses moyennes et de fractions critiques de solide ne semblent pas changer en fonction du temps de maintien, celles-ci oscillant plutôt autour de valeurs moyennes, variant légèrement selon la teneur en titane, tels que le montrent les tableaux 16 à 18 ainsi que les figures 243 à 248. Les fractions critiques de solide pour les composites avec 1,0 et 1,5 % Ti sont près de 0,8, tout comme pour le composite avec 0,75% Ti, avec 0,809 pour ces deux teneurs. La fraction critique de solide calculée pour le composite avec 2,0% Ti est plus basse à 0,736. Celui-ci possédait d'ailleurs une quantité plus importante de produits de réaction que les composites avec 1,0 et 1,5% Ti.

Tableau 16 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,0% Ti et maintenu à 750 °C

Temps de maintien (min)	Vie de fluidité (s)	Vitesse moyenne (cm/s)	Fraction critique de solide
15	0,337	189,8	0,805
30	0,335	173,0	0,787
62	0,352	191,8	0,854
90	0,335	170,3	0,793
105	0,337	176,9	0,806
120	0,313	175,7	0,741*
Moyenne	0,335	179,6	0,809

* Fraction critique de solide non incluse dans la moyenne

Figure 243 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,0% Ti et maintenu à 750 °C

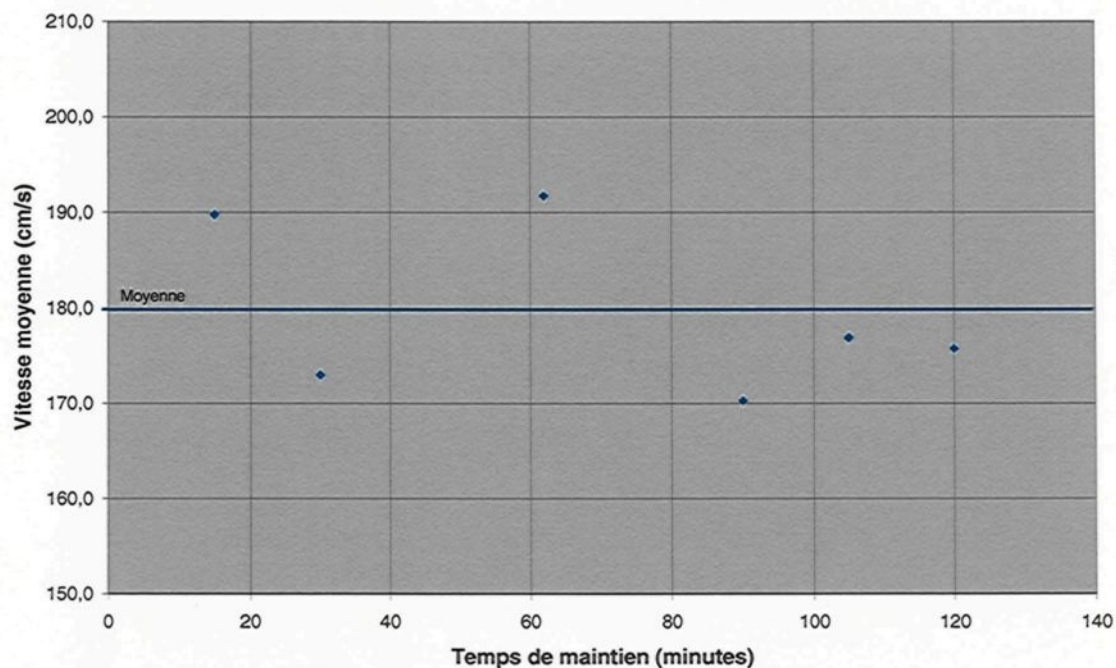


Figure 244 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,0% Ti et maintenu à 750 °C

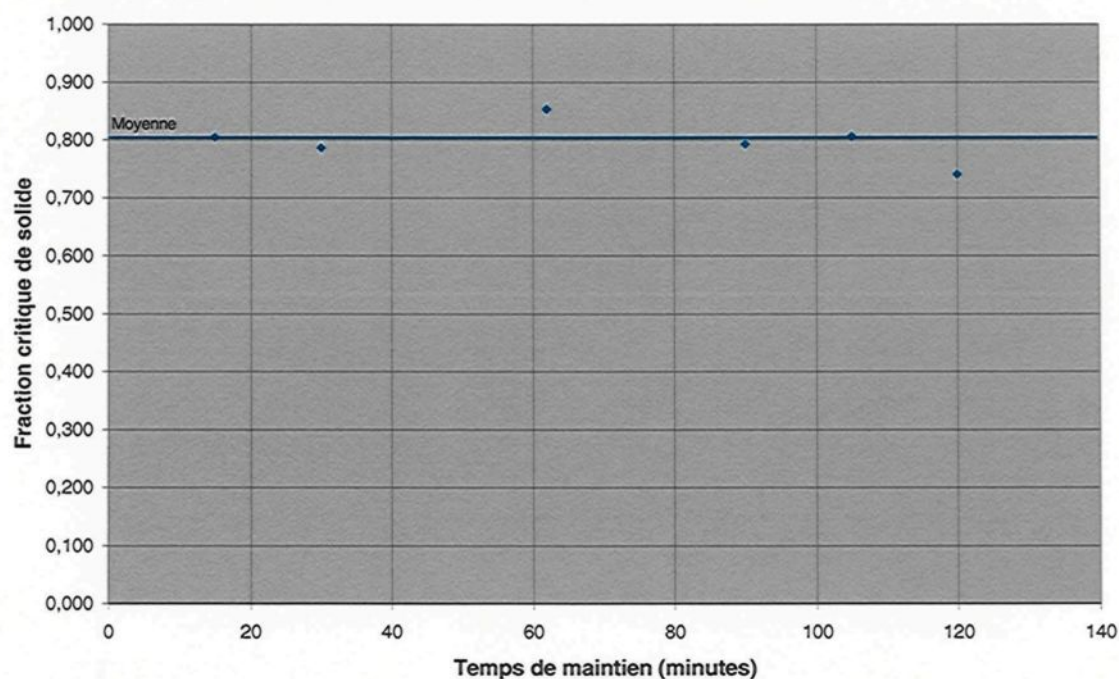


Tableau 17 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,5% Ti et maintenu à 750 °C

Temps de maintien (min)	Vie de fluidité (s)	Vitesse moyenne (cm/s)	Fraction critique de solide
0	0,322	181,1	0,768
18	0,338	175,4	0,806
34	0,342	179,5	0,822
55	0,336	178,6	0,807
60	0,378	165,1	0,906
75	0,338	184,9	0,820
90	0,326	184,4	0,789
113	0,34	178,8	0,822
122	0,306	187,3	0,738
Moyenne	0,336	179,4	0,809

Figure 245 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,5% Ti et maintenu à 750 °C

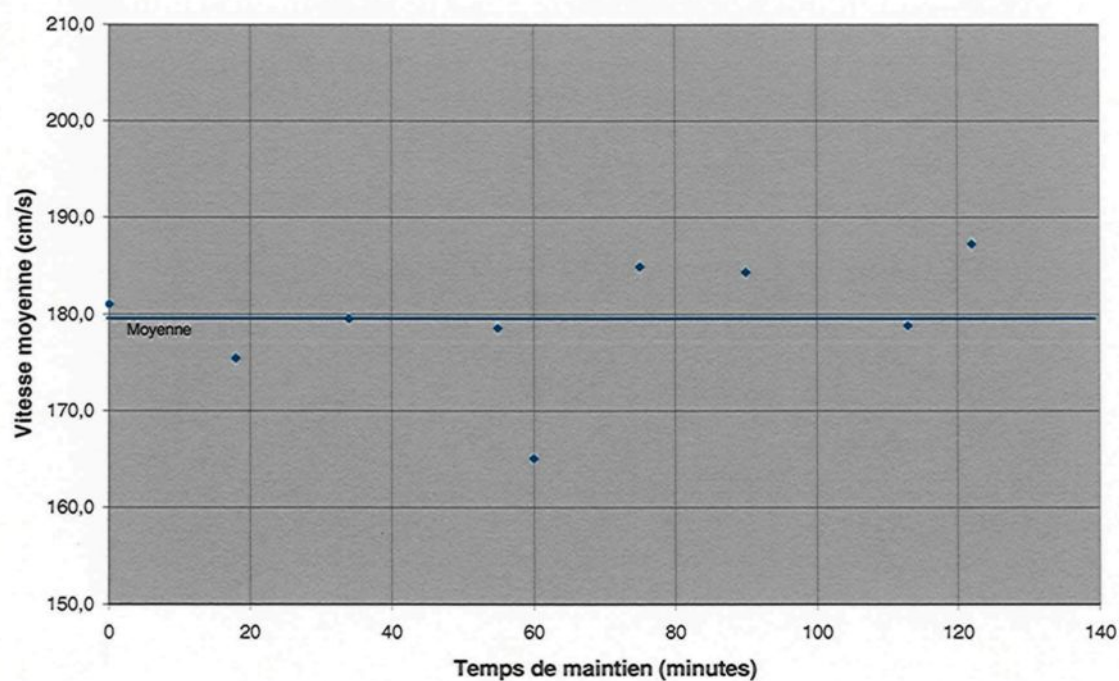


Figure 246 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 1,5% Ti et maintenu à 750 °C

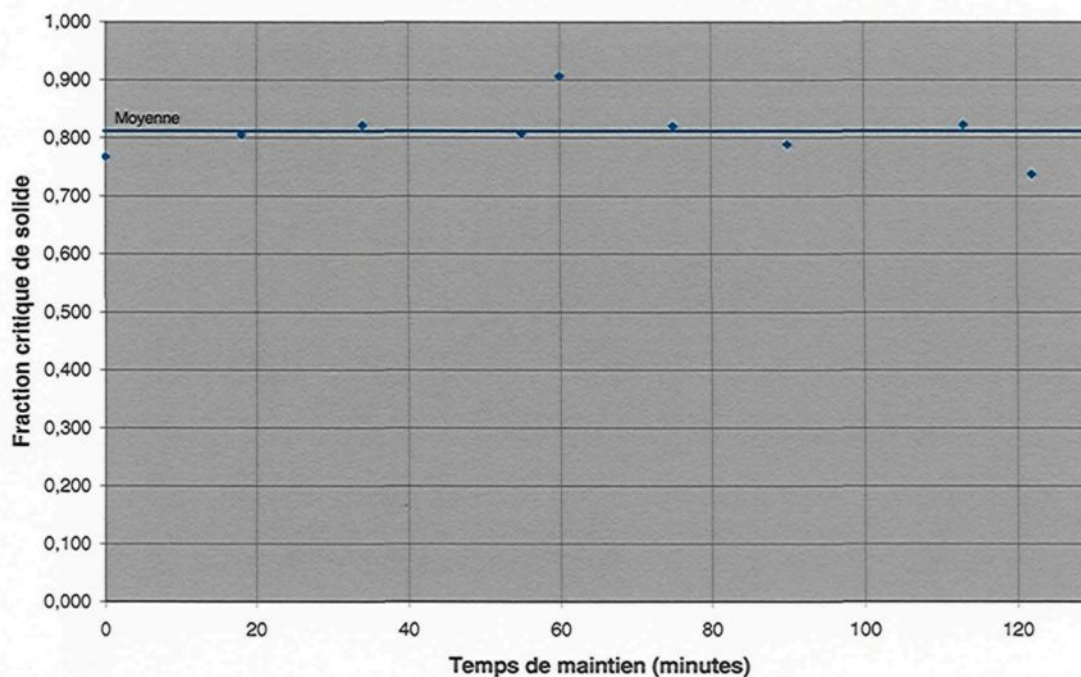


Tableau 18 : Vitesse moyenne et fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 2,0% Ti et maintenu à 750 °C

Temps de maintien (min)	Vie de fluidité (s)	Vitesse moyenne (cm/s)	Fraction critique de solide
0	0,302	186,1	0,713
8	0,318	172,3	0,803
15	0,326	173,9	0,772
30	0,352	154,5	0,826
45	0,312	178,5	0,746
63	0,306	178,9	0,733
75	0,282	176,8	0,669
91	0,323	180,2	0,784
110	0,28	192,3	0,680
120	0,264	182,4	0,631
Moyenne	0,307	177,6	0,736

Figure 247 : Évolution de la vitesse moyenne pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 2,0% Ti et maintenu à 750 °C

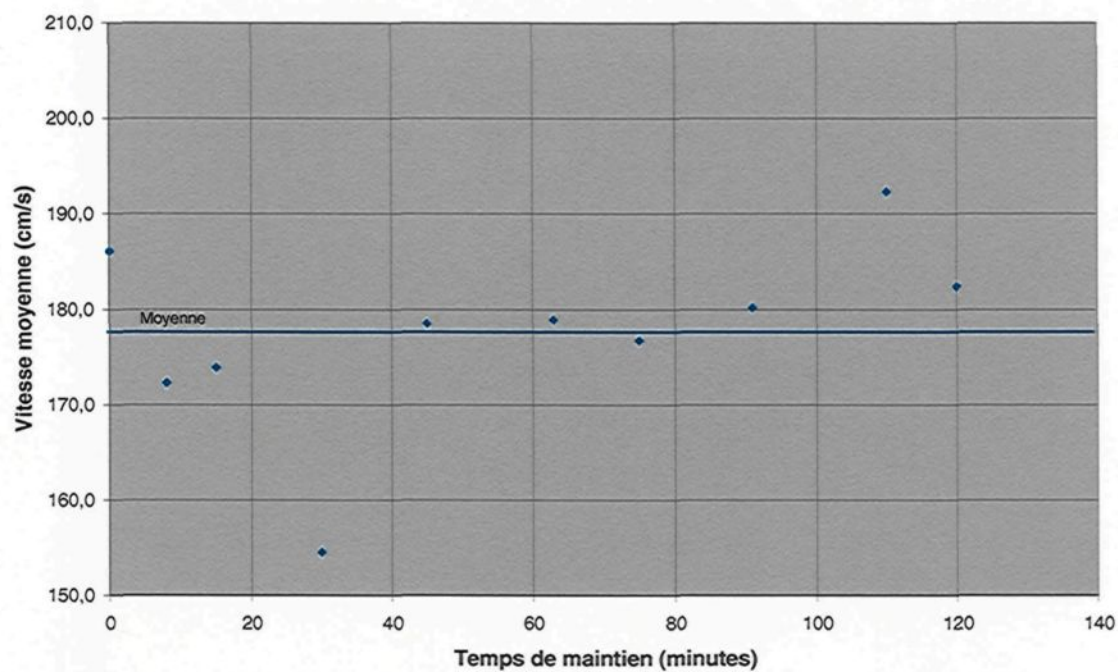


Figure 248 : Évolution de la fraction critique de solide pour le composite Al-12,4% vol. B₄C avec 2,0% Ti et maintenu à 750 °C

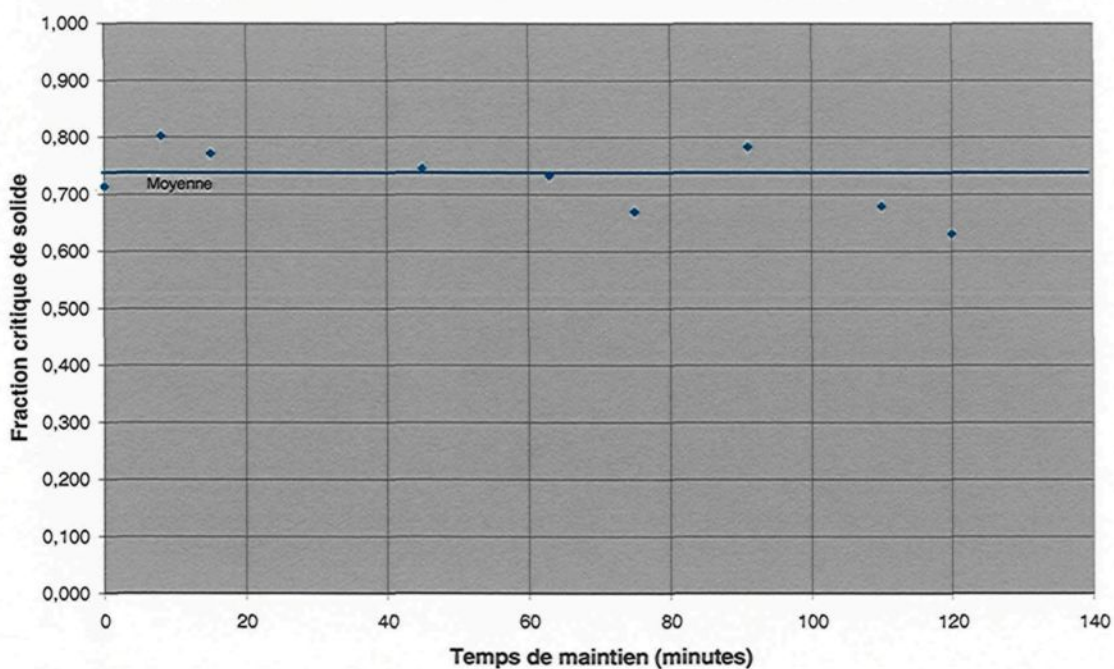
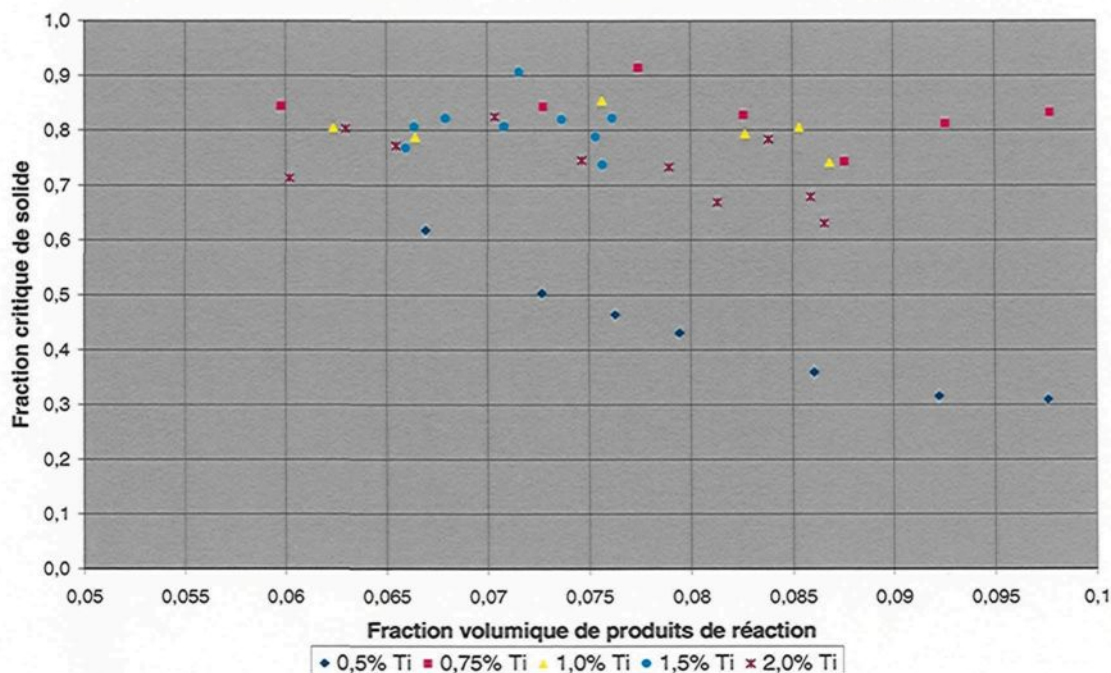


Figure 249 : Évolution de la friction critique de solide en fonction de la quantité de produits de réaction formés dans le composite Al-12,4%vol.B₄C maintenu à 750 °C



La figure 249 montre l'évolution de la fraction critique de solide pour les diverses teneurs en titane étudiées en fonction de la fraction volumique de produits de réaction formés. La figure 249 suggère qu'il y a en lien entre la fraction critique de solide et la quantité de produits de réaction pour le composite avec 0,5% Ti mais qu'il n'y en a pas pour les autres composites. Il est surprenant que la fraction critique de solide semble directement fonction de la quantité de produits de réaction pour le composite avec 0,5%, alors qu'elle ne l'est pas pour le composite avec 0,75% Ti, qui possède pourtant les mêmes produits de réaction et qui en contient une quantité semblable à la fin de l'expérience.

Ce qui pourrait expliquer le fait que la concentration critique de solide semble dépendante de la fraction volumique de produits de réaction uniquement pour le composite avec 0,5% Ti est que le composite avec 0,5% Ti est le seul à avoir subi une augmentation importante de sa viscosité alors que le temps de maintien augmentait. Cette augmentation de viscosité, observée qualitativement, pourrait expliquer la diminution de la fraction critique de solide avec le temps de maintien tel qu'expliqué précédemment. Il existe certainement un lien entre la viscosité du composite et la quantité de produits de réaction, cependant la mesure de la fraction volumique de produits dans le composite Al-B₄C ne permet pas, à elle seule, d'expliquer l'augmentation de la viscosité du composite. Si la relation entre la fraction volumique de produits de réaction et la viscosité était directe, les composites avec 0,5 et 0,75% Ti auraient eu une viscosité similaire à la fin des expériences puisque qu'ils contenaient une quantité semblable de produits de réaction à ce moment, mais ce ne fut pas le cas. Il a de plus été observé lors des expériences avec le composite contenant 0,5% Ti qu'un dépôt se formait à la surface du creuset, vers la fin des expériences. Il est possible que le phénomène d'agglomération ait causé ce dépôt, et comme cela fut observé uniquement pour le composite avec 0,5% Ti, cela signifierait que le phénomène d'agglomération ait été plus important dans ce composite, ce qui pourrait expliquer son importante augmentation de viscosité. Le phénomène d'agglomération n'a cependant pas été étudié de façon à le quantifier précisément, ce qui ne permet pas de confirmer l'hypothèse d'un phénomène d'agglomération supérieur dans le composite avec 0,5%.

4.3.4.2 Calcul de la fluidité du composite Al-B₄C avec le modèle de fluidité développé

Il est d'abord important de rappeler que les valeurs des fractions critiques de solide ont été calculée en utilisant un coefficient de transfert de chaleur à l'interface métal – moule de valeur arbitraire, mais tout de même basée sur des expériences réalisées par Flemings et al³³, ce qui signifie que les valeurs réelles de celles-ci sont peut-être différentes. Les valeurs obtenues sont néanmoins raisonnables et la façon dont celles-ci évoluent pour les diverses teneur en titane est valable. Flemings et al³ expliquent qu'il est possible de déterminer la fraction critique de solide par une autre technique qui ne demande pas de connaître les vies de fluidité ni le coefficient de transfert de chaleur à l'interface métal – moule, ce qui permettrait peut-être de vérifier les valeurs de fractions critiques de solide obtenues dans la présente étude. Pour ce, il est nécessaire d'effectuer une série de mesures de fluidité à diverses températures, dont une à la température de fusion du métal (zéro degré de surchauffe). Comme la microstructure du composite Al-B₄C évolue avec le temps de maintien et à des rythmes différents en fonction de la température, essayer de déterminer la fraction critique de solide en fonction du temps de maintien par cette technique serait un travail laborieux et produirait possiblement des résultats difficiles à interpréter. Chercher à confirmer la valeur du coefficient de transfert de chaleur à l'interface métal - moule semble être la piste à suivre pour éventuellement confirmer les valeurs de la fraction critique de solide pour le composite Al-B₄C telles que déterminées à partir des vies de fluidités.

La figure 250 montre les longueurs de fluidité mesurées pour les teneurs en titane comprises entre 0,5 et 2,0% Ti à 750 °C ainsi que les courbes de fluidité calculées pour ces

mêmes teneurs avec le modèle de fluidité (équation 14). Les figures 251 à 255 permettent de voir individuellement les courbes de fluidité calculées ainsi que les valeurs expérimentales pour chaque teneur en titane. Les données du tableau 13, les quantités de B_4C et de produits de réaction déterminées suite à l'analyse d'images (section 4.2.4) ainsi que les valeurs des vitesses moyennes et des fractions critiques de solides obtenues avec l'analyse des vidéos des écoulements (section 4.3.4.1) ont été utilisées pour le calcul des courbes de fluidité de la figure 250. Pour le composite avec 0,5% Ti, l'équation de la courbe polynomiale de la figure 239 décrivant l'évolution de la vitesse moyenne a été utilisée pour calculer la vitesse moyenne utilisée dans l'équation 14 afin de calculer la fluidité de ce composite. Pour les autres composites, la moyenne des vitesses moyennes pour chaque teneur en titane fut utilisée puisque qu'il n'y avait pas de tendance évidente. Les valeurs des fractions critiques de solide pour les composites avec 0,5 et 0,75% Ti nécessaires pour le calcul de la fluidité ont aussi été obtenues à partir de courbes polynomiales, celles des figures 240 et 242 respectivement. Pour les autres teneurs en titane, les fractions critiques de solide moyennes ont été utilisées.

Les courbes de fluidité calculées présentées à la figure 250 démontrent que le modèle de fluidité (équation 14) permet de bien reproduire les résultats expérimentaux et ce même pour des comportements en fluidité très différents, comme pour les essais avec 0,5 (figure 251) et 0,75% Ti (figure 252) par exemple. La courbe calculée pour le composite avec 1,0% Ti (figure 253) est légèrement en dessous des mesures expérimentales, mais cela peut s'expliquer par le fait que peu de valeurs de vies de fluidité pour cette composition étaient

disponibles puisque le cadrage de la caméra n'avait pas permis de voir la fin de tous les écoulements. De plus, parmi les vies de fluidité du tableau 16, trois d'entre elles ont été estimées à partir des courbes de vitesses, soient pour les temps de maintien de 15, 30 et 105 minutes.

Figure 250 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C à 750 °C

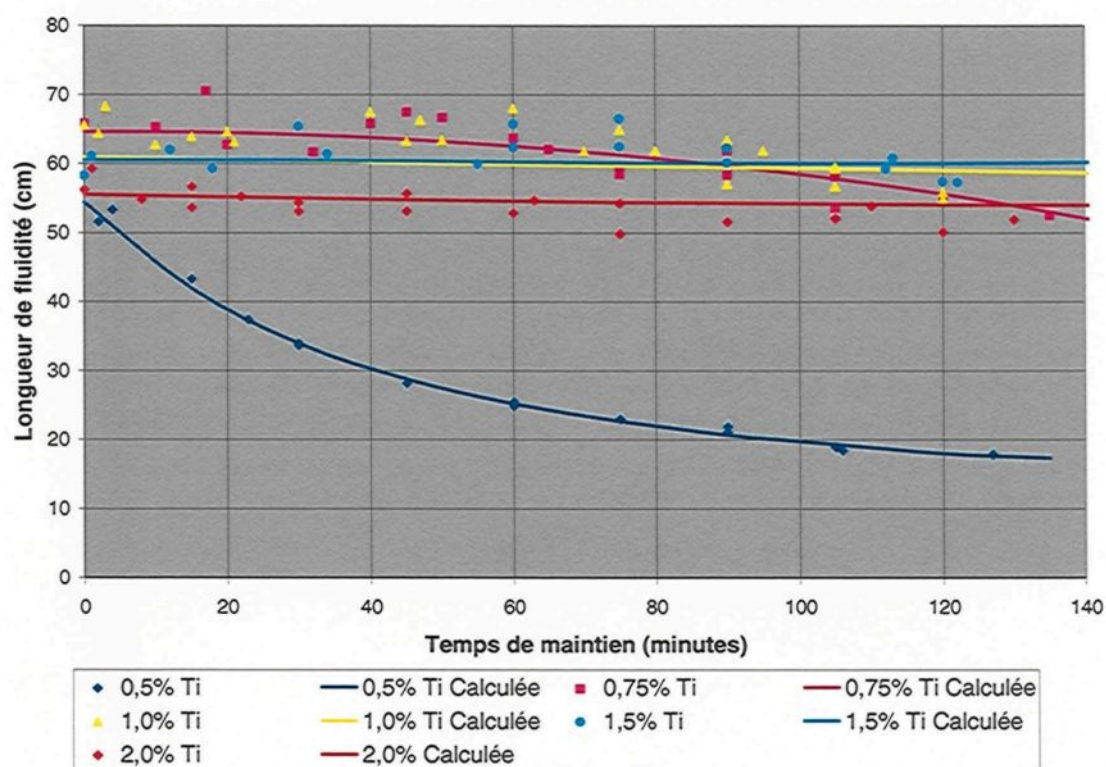


Figure 251 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,5% Ti à 750 °C

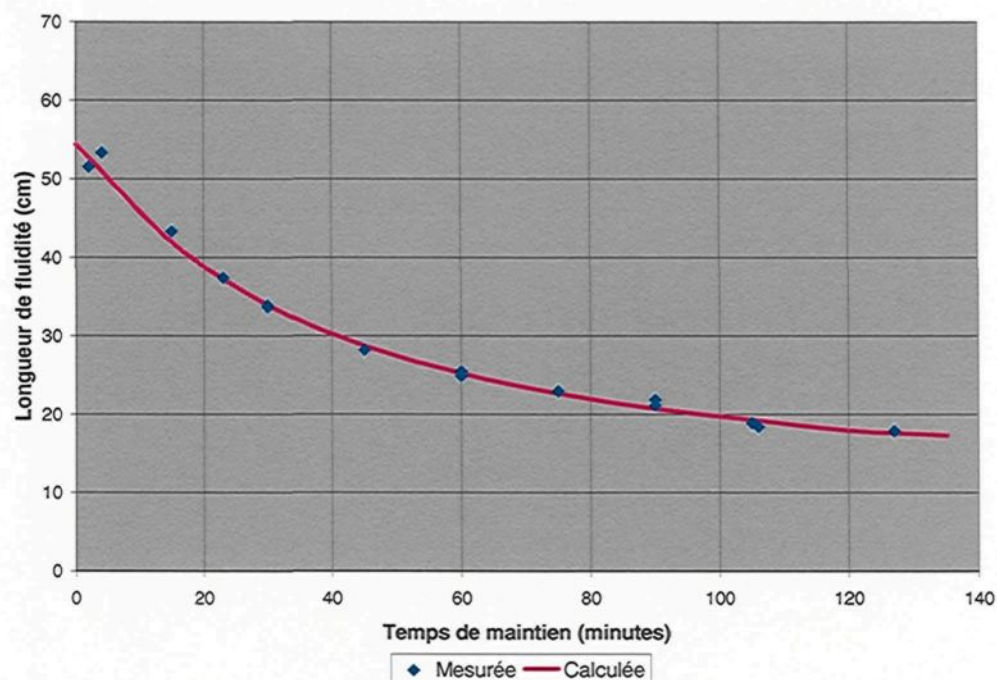


Figure 252 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 0,75% Ti à 750 °C

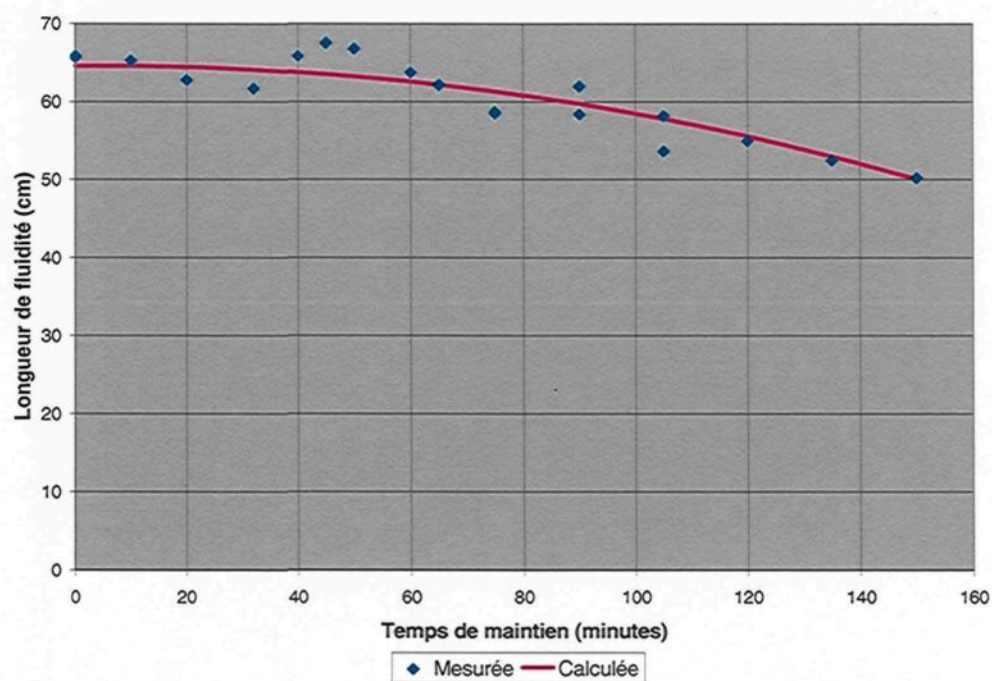


Figure 253 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,0% Ti à 750 °C

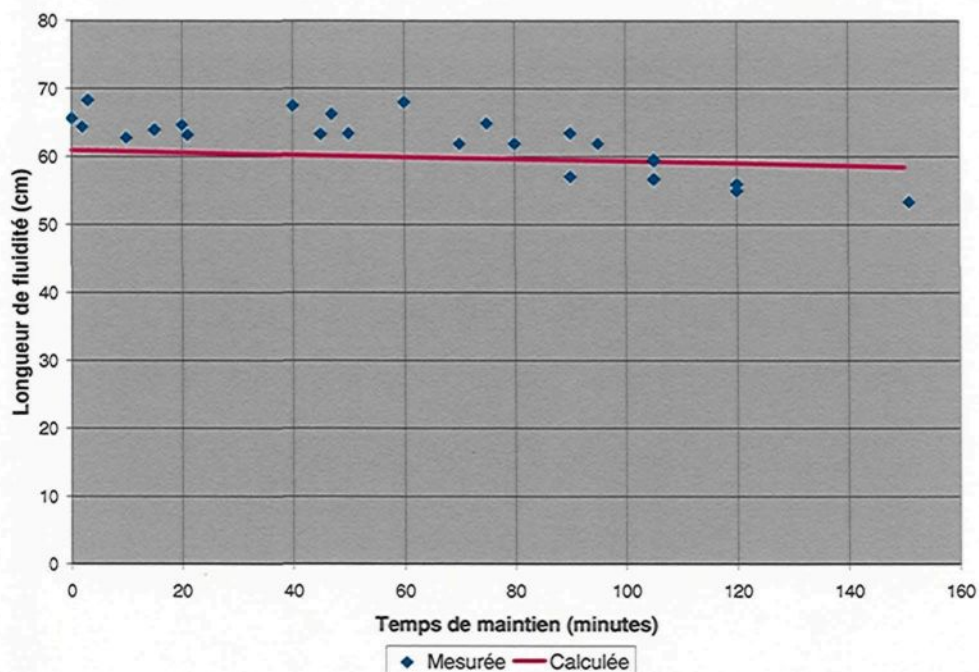


Figure 254 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 1,5% Ti à 750 °C

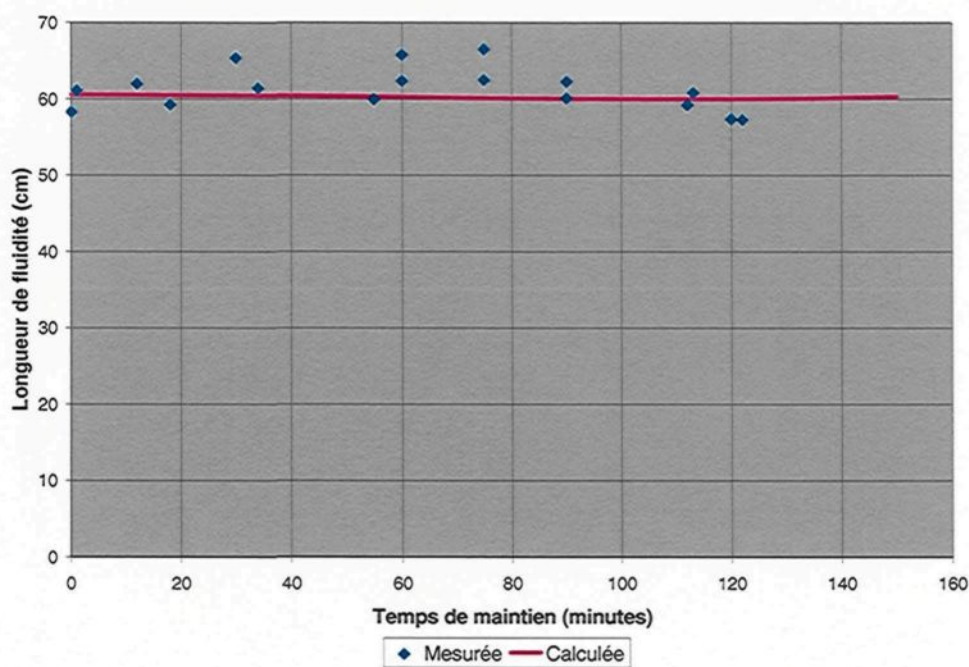
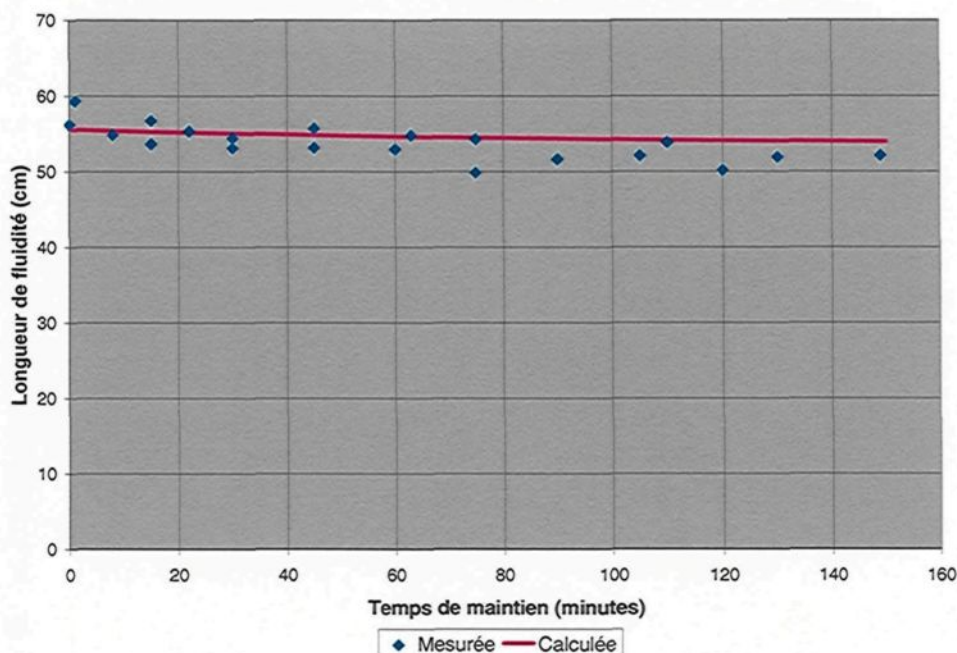


Figure 255 : Fluidité calculée avec le modèle de fluidité (équation 14) pour le composite Al-12,4%vol.B₄C avec 2,0% Ti à 750 °C



Pour les expériences réalisées avec 0,75% Ti et plus, la variabilité des vitesses moyennes et des fractions critiques de solide est importante à causes des fluctuations de la vitesse du bout de l'écoulement lors de son déplacement dans le tube et cela n'a pas probablement pas permis de déterminer les valeurs exactes de la vitesse et de la fraction critique de solide. S'il avait été possible de filmer toutes les expériences, plus de valeurs de fractions critiques de solide et de vitesses moyennes auraient été obtenues et cela aurait possiblement permis de raffiner les valeurs moyennes de vitesses moyennes et des fractions critiques de solide ou encore d'observer une tendance en fonction du temps de maintien de s'il y en a une. Cela aurait peut-être permis d'obtenir une meilleure correspondance entre les courbes de fluidités calculées et les résultats expérimentaux des essais avec 1,0, 1,5 et

2,0 % Ti (figure 253, 254 et 255 respectivement), où l'utilisation des moyennes des vitesses moyennes et des fraction critiques de solide ne semble pas permettre de parfaitement reproduire les légers changements de fluidité en fonction du temps, causés par l'évolution de la microstructure. Il serait en effet logique que s'il y a un changement au niveau de la quantité de produits de réaction en fonction de temps de maintien que cela affecte la vitesse de l'écoulement et possiblement la fraction critique de solide. Pour les composites avec 0,75, 1,0, 1,5 et 2,0% Ti, ces changements qui sont probablement de faible envergure n'ont peut-être pu être observés à cause de la variabilité des vitesses moyennes et des fractions critique de solides et du nombre peu élevé de valeurs expérimentales.

L'utilisation de la vitesse moyenne du bout de l'écoulement pour calculer les fluidités fut utile dans le présent cas car ces calculs furent effectuée après avoir réaliser les mesures de fluidité. Cependant, l'utilisation de la vitesse moyenne du bout de l'écoulement, telle que déterminée dans la présente étude, pour prédire des fluidités n'est pas possible puisque la longueur de fluidité n'est alors pas connue, ni la vie de fluidité. Pour les alliages métalliques, la façon d'estimer la vitesse de l'écoulement par Flemings³¹ est d'utiliser l'équation 20, développée à partir de l'équation d'énergie pour les écoulements en régime permanent (équation 21). L'équation 20 permet de calculer la vitesse initiale de l'écoulement à l'entrée du tube de fluidité et la vitesse de l'écoulement est assumée constante jusqu'à l'arrêt de l'écoulement pour les alliages métalliques. Cependant, cette dernière assomption n'est pas valide pour représenter ce qui se passe lors d'un essai de fluidité avec le composite Al-B₄C tel que démontré dans la section 4.3.4.1.

L'équation 26, aussi développée à partir de l'équation d'énergie pour les écoulements en régime permanent (équation 21), tient quant à elle compte de la friction (f) dans l'écoulement. Le coefficient de friction (f) peut être calculé, en connaissant la viscosité du fluide, par les équations 24 ou 25 dépendamment du type d'écoulement, soit laminaire ou turbulent. Pour pouvoir prédire adéquatement la vitesse de l'écoulement, il est donc nécessaire de connaître la viscosité du composite pour les diverses teneurs en titane et cela en fonction du temps de maintien. De plus, il est possible que la solidification se produisant au fil du déplacement de l'écoulement ajoute à la friction causée par la viscosité du composite et cela devrait être vérifié et considéré afin de prédire adéquatement la vitesse de l'écoulement. La caractérisation de la viscosité du composite Al-B₄C serait donc la prochaine étape nécessaire afin de développer un modèle permettant de déterminer la vitesse de l'écoulement en fonction des diverses conditions expérimentales, ce qui permettrait de prédire la fluidité du composite Al-B₄C. L'équation 26 pourrait servir de modèle de base afin de développer le modèle permettant de calculer la vitesse de l'écoulement.

$$V_0 = \left[\frac{\frac{p_1 - p_2}{\rho} + g(z_1 - z_2)}{1 + \frac{K_e}{2}} \right]^{1/2} \quad [20]$$

Où :

V_0 : Vitesse initiale de l'écoulement

p_1 : Pression atmosphérique

p_2 : Pression dans le tube de fluidité (vacuum appliqué)

ρ : Densité de l'alliage métallique

z_1 : Hauteur de l'entrée du métal dans le tube de fluidité

z_2 : Hauteur de la section horizontale du tube de fluidité

K_e : Coefficient de perte de charge à l'entrée du tube de fluidité

g : Constante gravitationnelle

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2} + gz_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{\alpha_2 V_2^2}{2} + gz_2 + gh_f + gh_{ent} \quad [21]$$

Où l'équation 21 est utilisée pour représenter le schéma de la figure 256, ainsi :

V_1 : Vitesse de la surface du composite liquide dans le creuset

V_2 : Vitesse du bout de l'écoulement

p_1 : Pression atmosphérique

p_2 : Pression dans le tube de fluidité (vacuum appliqué)

ρ : Densité du composite liquide

z_1 : Hauteur de l'entrée du métal dans le tube de fluidité

z_2 : Hauteur de la section horizontale du tube de fluidité

α_1 : Facteur de correction de l'énergie cinétique de la surface du composite

liquide dans le creuset

α_1 : Facteur de correction de l'énergie cinétique du bout de l'écoulement

g : Constante gravitationnelle

h_f : Perte de charge associée à la friction dans le tube (équation 22)

h_{ent} : Perte de charge associée à l'entrée du tube (équation 23)

Calcul des pertes de charge :

$$h_f = \frac{fLV^2}{d2g} \quad [22]$$

$$h_{ent} = (K_{ent}) \frac{V^2}{2g} \quad [23]$$

Où :

f : Coefficient de friction

d : Diamètre du tube de fluidité

K_{ent} : Coefficient de friction à l'entrée du tube de fluidité

Pour l'écoulement laminaire :

$$f = \frac{64}{Re} = \frac{64\mu}{\rho Vd} \quad [24]$$

Où :

Re : Nombre de Reynolds

μ : Viscosité du composite

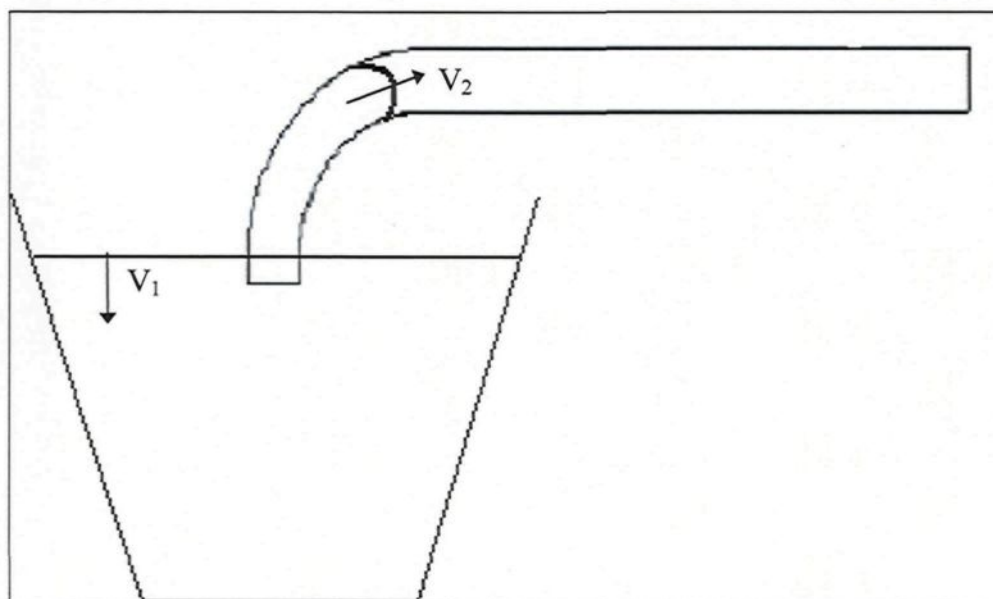
Pour l'écoulement faiblement turbulent ($4000 < Re < 10^5$):

$$f = 0.316 Re^{-1/4} = 0.316 \times \left(\frac{\mu}{\rho V d} \right)^{1/4} \quad [25]$$

Calcul de la vitesse de l'écoulement en tenant compte de la friction :

$$V_2 = \left[\frac{\frac{p_1 - p_2}{\rho} + g(h_1 - h_2)}{1 + \frac{fL}{2d} + \frac{K}{2}} \right]^{1/2} \quad [26]$$

Figure 256 : Schéma des écoulements lors d'une mesure de fluidité



5

CONCLUSION ET SUGGESTIONS POUR TRAVAUX FUTURS

L'objectif premier du présent ouvrage était de déterminer l'influence du titane sur la réaction entre le carbure de bore et l'aluminium liquide ainsi que sur la fluidité de ce composite. À cette fin, les sous-objectifs étaient de quantifier l'évolution des produits de réactions selon la teneur en titane, la présence de magnésium et l'influence de la température, de mesurer l'impact de ces mêmes paramètres sur la fluidité, d'identifier et de comprendre les mécanismes de réactions ainsi que d'essayer d'établir un modèle de fluidité permettant de prédire la fluidité du composite Al-B₄C.

Pour quantifier l'évolution des produits de réaction, deux techniques expérimentales furent développées. La première, qui consistait à faire réagir des plaques de B₄C avec de l'aluminium pur, n'a pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Les difficultés à obtenir les mêmes produits de réaction que ceux apparaissant dans le composite ainsi que les problèmes de polissage des échantillons ont mené à l'arrêt des essais avec cette technique. Cependant, celle-ci a tout de même permis d'observer un phénomène intéressant, soit la formation d'un produit de réaction à la surface du B₄C qui se dégradait au contact de l'air ambiant. L'analyse à la microsonde ainsi que le comportement de cette phase exposée à l'air ambiant permettent de croire que celle-ci est probablement Al₄C₃. Cette phase n'est

cependant pas un des principaux produits de réaction normalement retrouvés dans le composite Al-B₄C et il semble que l'apparition de cette phase au lieu des produits normaux (Al₃BC et AlB₂) à la surface de la plaque de B₄C fut causée par la non saturation de la matrice d'aluminium en bore. Le phénomène de dégradation de cette phase, possiblement Al₄C₃, observé lors des expériences avec les plaques de B₄C a aussi été observé, tout en étant un phénomène marginal, à certains endroits dans le composite Al-B₄C.

Un deuxième montage fut développé afin d'effectuer les mesures de fluidité du composite Al-B₄C et celui-ci allait aussi permettre d'obtenir des échantillons pour en observer la microstructure. La technique utilisée pour quantifier l'évolution des produits de réaction consistait à déterminer, grâce à un logiciel analysant les photos de la microstructure, la fraction volumique de chacune des phases présentes dans les échantillons recueillis. Cette technique a permis de déterminer l'évolution des fractions volumiques du B₄C et des produits de réaction en fonction des différents paramètres étudiés.

L'observation de la microstructure du composite Al-B₄C sans titane et maintenu à 750 °C a révélé la présence de deux différents produits de réaction : Al₃BC et AlB₂. La phase Al₃BC se retrouve majoritairement à la surface du B₄C tandis que la phase AlB₂ est plutôt présente dans la matrice d'aluminium. Ceci correspond avec ce qui est publié dans la littérature^{1, 5, 6, 7, 57}. Les mécanismes associés à ces produits de réaction sont la dissolution de la particule de B₄C dans l'aluminium et lorsque celle-ci est saturée, le bore précipite

sous forme de AlB_2 ou encore se combine au carbone en solution pour précipiter sous la forme de Al_3BC ¹.

L'ajout de titane au composite $\text{Al-B}_4\text{C}$ a une influence significative sur la nature et l'évolution des produits de réaction, tout comme sur la fluidité. Des expériences réalisées avec 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 et 3,0 % Ti ont permis de quantifier cette influence. D'abord, l'ajout de titane au composite contenant déjà les phases Al_3BC et AlB_2 , telles que les billettes utilisées, résulte en une diminution importante de la quantité de la phase AlB_2 , l'importance de cette diminution augmentant avec la quantité de titane ajoutée. Il a été observé que le titane ajouté au composite réagissait avec la phase AlB_2 pour former TiB_2 . Le titane réagit aussi avec le B_4C pour former la phase TiB_2 à sa surface. Les petits cristaux de TiB_2 formés à la surface des particules de B_4C protègent celles-ci des attaques subséquentes de l'aluminium et cela permet ainsi de ralentir la formation des produits de réaction. Cependant, cette protection n'est pas infaillible puisque qu'il a été observé dans certains échantillons que la réaction entre le B_4C et l'aluminium s'est poursuivie malgré cette barrière de TiB_2 , celle-ci se retrouvant alors distancée de la particule de B_4C réduite de taille suite à la réaction. De plus, cette couche de TiB_2 n'est pas toujours continue à la surface du B_4C , ce qui peut permettre à la réaction de se produire dans les zones non recouvertes.

Il a aussi été observé que dans certains cas, le titane semblait réagir avec la phase Al_3BC . Cela aurait résulté en la formation de la phase TiB_2 ainsi qu'en une phase qui

semble être Al_4C_3 . Le titane pompant le bore pour former TiB_2 , l'aluminium et le carbone sont donc libres de former Al_4C_3 . Dans tous les cas qui ont été observés, ce phénomène s'est produit dans des zones qui contenaient une quantité anormalement importante de la phase TiB_2 . Ceci semble donc se produire seulement lorsqu'il y a une concentration élevée de titane dans un endroit, cela résultant possiblement d'une distribution non homogène du titane dans le composite. Cependant, pour le composite avec une teneur de 3,0% Ti, ce phénomène n'était pas qu'une exception. À cette plus forte teneur en titane, les zones contenant ce qui semble être Al_4C_3 étaient assez fréquentes.

L'analyse d'images de la microstructure du composite suite aux expériences de fluidité a permis de quantifier l'influence du titane sur l'évolution des fractions volumiques des différentes phases, soient le B_4C , AlB_2 ainsi que les phases grises. Cette technique n'a cependant pas permis de différencier la phase TiB_2 de la phase Al_3BC à cause de la légère différence d'intensité de gris entre ces deux phases. Ainsi, c'est l'évolution des phases grises ($\text{Al}_3\text{BC} + \text{TiB}_2$) qui fut quantifiée. L'ajout de titane pour passer de 0,5 à 0,75% Ti, puis à 1,0 % Ti et finalement à 1,5% Ti a permis de diminuer à chaque fois la vitesse de formation des produits de réaction, l'essai avec 1,5% Ti étant celui qui a formé le moins de produits de réaction parmi tous les essais effectués. L'ajout de titane a permis durant ces essais de diminuer drastiquement la quantité de AlB_2 , celle-ci étant pratiquement absente tout au long de la période étudiée (120 minutes) pour l'essai avec 1,5% Ti. Aux niveaux des phases grises, une diminution significative de celles-ci n'a été mesurée que pour l'essai avec 1,5% Ti. Il a été observé qualitativement qu'une plus grande quantité de titane dans le

composite résultait en une quantité plus grande de TiB_2 , comme le veut la logique. Aussi, comme la vitesse de formation de phases grises a diminué avec 1,5% Ti, cela signifie que la vitesse de formation de la phase Al_3BC a aussi diminuée par rapport aux essais avec des teneurs en titane moindres.

Ajouter plus de titane au composite pour obtenir des teneurs supérieures à 1,5% Ti ne semble pas permettre de diminuer encore plus la quantité de produits de réaction. Cela a même au contraire résulté en des augmentations de la quantité de produits de réaction par rapport à l'expérience réalisée avec 1,5% Ti. Les essais avec 2,0 et 3,0% Ti ont permis de maintenir la fraction volumique de la phase AlB_2 près de zéro tout au long de la période étudiée mais la quantité de phases grises a augmenté, et ce, de façon considérable pour l'essai avec 3,0% Ti. En effet, l'expérience avec 3,0% Ti est celle qui a mené à la formation de la plus grande quantité de produits de réaction, ceux-ci étant principalement Al_3BC et TiB_2 , mais aussi ce qui semble être Al_4C_3 en une quantité moindre. Ainsi, la teneur optimale pour minimiser la quantité de produits de réaction est de 1,5%.

L'analyse qualitative de la microstructure a aussi permis d'observer des agglomérations de particules de B_4C dans le composite. Il s'agissait parfois que de quelques particules de B_4C soudées ensembles par les produits de réaction tandis que parfois il pouvait s'agir de regroupements de plusieurs dizaines de particules de B_4C . Le processus exact de formation de ces agglomérations n'est pas connu, mais divers scénarios sont possibles. D'abord, des agglomérations ont été observées alors qu'il n'y avait pas encore beaucoup de produits de

réaction formés, comme dans les billettes et les échantillons récupérés après un court temps de maintien, et les particules de B_4C dans ces agglomérations n'étaient pas soudées entre elles par les produits. Il est possible que certaines de ces agglomérations aient été formées par un manque de mouillabilité des particules de B_4C par l'aluminium et que d'autres furent formées par rejet des particules de B_4C par le front de solidification. À des temps de maintien plus élevées, il semble que la formation des produits de réaction puisse souder ensemble les particules de B_4C . Ces agglomérations contenaient une quantité beaucoup plus importante de produits de réaction (Al_3BC et AlB_2) que le reste du composite et ces produits maintenaient entre elles les particules de B_4C .

Il a aussi été observé que les plus grosses agglomérations ne contenaient pas de TiB_2 ni de titane en solution à l'intérieure de celles-ci, et ce même pour le composite contenant 3,0% Ti. Cependant, beaucoup de phases TiB_2 pouvaient de se retrouver à la surface de ces agglomérations qui semblent se comporter comme un ensemble fermé, imperméable au titane. Le fait qu'il n'y avait pas de titane dans les grosses agglomérations se trouvant dans les composites contenant des teneurs élevées en titane, comme 2,0 et 3,0% Ti, signifie donc que celles-ci furent formées avant qu'il y ait eu rajout de titane dans le composite, donc que ces agglomérations furent formées lors du processus de fabrication des billettes. Cela suggère aussi qu'une teneur élevée en titane prévient la formation des agglomérations formées par les produits de réaction, puisque qu'il n'y avait pas de grosses agglomérations avec des phases TiB_2 à l'intérieur de celles-ci. Comme les billettes ont été fabriquées avec un alliage contenant 0,75% Ti, c'est donc que cette teneur n'est pas suffisante pour éviter la

formation des agglomérations formées par les produits de réactions. Il n'a pas été possible de déterminer à quelle teneur en titane la formation des agglomérations formées suite à la réaction interfaciale ne se produit plus, mais cela semble être à quelque part entre 0,75 et 1,5% Ti.

L'influence du titane sur la fluidité du composite Al-B₄C a été étudiée pour des teneurs en titane variant entre 0 et 3,0% Ti. Les composites avec 0 et 0,5% Ti ont un comportement semblable, soit une décroissance rapide de la fluidité selon une allure parabolique, menant à une chute de fluidité de plus de 50% après seulement 60 minutes de maintien à 750 °C pour le composite avec 0,5% Ti. Cette chute de fluidité importante est causée par la formation d'une quantité importante de produit de réaction et d'une augmentation significative de la viscosité du composite liquide, résultant alors en des vitesses d'écoulement et des fraction critique de solides moindres, donnant alors de plus petites longueurs de fluidité. Les essais avec 0,75, 1,0 et 1,5% Ti ont permis d'obtenir les meilleures fluidités. L'essai avec 0,75% Ti offrant une fluidité supérieure dans les 60 premières minutes de maintien tandis que la teneur de 1,5% Ti offrait une fluidité plus grande après 60 minutes de maintien. Le gain de fluidité à ces teneurs, comparativement aux essais avec 0 et 0,5% Ti, semble être causé par une réduction de la quantité de produits de réaction et par une viscosité moindre du composite liquide. Cela a permis à l'écoulement de maintenir une vitesse d'écoulement ainsi qu'une fraction critique de solide plus élevées. Les expériences réalisées avec des teneurs en titane supérieures, soient 2,0 et 3,0%Ti, ont résulté en des fluidités moindres que celles avec 0,75, 1,0 et 1,5% Ti. Ces diminutions de fluidité sont le résultat direct d'une

augmentation de la quantité de produit de réaction, la concentration plus importante en titane menant à la formation d'une quantité plus grande de TiB_2 . Ainsi, la teneur en titane optimale pour minimiser la formation des produits de réaction et pour maximiser la fluidité sur la période étudiée, soient 120 minutes de maintien à 750 °C, est de 1,5% Ti.

Le lien entre la fluidité du composite Al- B_4C , pour les diverses concentrations de titane expérimentées, et la quantité de produit de réaction n'est pas toujours direct. Par exemple, l'essai avec 3,0% Ti est celui qui a produit le plus de produits de réaction mais il a tout de même une fluidité moyenne, sur la période étudiée, 1,55 fois supérieure à celle du composite avec 0,5% Ti qui contenait un peu moins de produits de réaction. Les essais avec les composites contenant 0 et 0,5% Ti ont connu une augmentation importante de viscosité qui n'a pas été observée dans les autres essais. Il y a donc un phénomène qui semble se produire uniquement à basse teneur en titane et qui serait responsable de l'importante augmentation de viscosité avec le temps de maintien. L'hypothèse la plus probable est le phénomène d'agglomération des particules de B_4C qui semble être favorisé à une plus faible concentration en titane. Cependant, il n'y a pas eu d'analyse quantitative de faite sur le phénomène d'agglomération pour valider cette hypothèse. La densité surfacique des particules solides, obtenue avec l'analyse d'images de la microstructure, a aussi été étudié afin d'établir un lien avec la fluidité. Cependant, il n'a pas été possible d'établir une corrélation directe entre la densité surfacique des particules et la fluidité. Il semble donc que d'autres paramètres aient joué un rôle plus important, par rapport à la fluidité, que la densité surfacique des particules solides durant les essais réalisés.

L'étude de l'influence du magnésium sur le composite Al-B₄C s'est fait par l'ajout de 0,5% Mg aux composites contenant 0,5 et 1,5% Ti. L'observation de la microstructure a révélé que le magnésium en solution dans la matrice tend à s'accumuler dans les phases jaunes, qui étaient AlB₂ pour les composites sans magnésium et qui deviennent (Al,Mg)B₂ lors de l'ajout du magnésium dans le composite. Une teneur plus élevée en titane permet de garder le magnésium en solution dans l'aluminium puisque qu'une teneur en titane supérieure permet de diminuer la quantité de phases jaunes présentes dans le composite. Le magnésium n'a pas pénétré dans la phase Al₃BC mais il a cependant modifié la morphologie de celle-ci, lui donnant une allure plus prismatique que lorsqu'il n'y a pas de magnésium dans le composite. Cela a d'ailleurs résulté en une densité surfacique des particules solides moindre que pour les essais sans magnésium. Il a aussi été observé que le magnésium réussissait à pénétrer au cœur des grosses agglomérations alors que ce n'est pas le cas pour le titane. La présence de magnésium a aussi affecté la fluidité du composite. Le magnésium a accéléré la formation des produits de réaction, qui s'est alors produite principalement lors de la période de montée en température, et cela a résulté en des courbes de fluidité pratiquement constantes tout au long de la période étudiée, la plus grande partie de la réaction s'étant produite avant le début des mesures de fluidité. Cela a aussi résulté en une fluidité moindre (- 24 %) pour le composite avec 1,5% Ti tandis que pour le composite avec 0,5% Ti, la fluidité fut inférieure au début de l'essai mais légèrement supérieure après 60 minutes.

Des expériences furent aussi réalisées à 700 et 800 °C pour les composites avec 0,5 et 1,0 % Ti afin de vérifier l'influence de la température sur la microstructure et la fluidité du composite Al-B₄C. Cela a démontré que la température de maintien avait une influence significative sur la quantité de produits de réaction, une augmentation de la température accélérant la réaction entre le B₄C et l'aluminium. La relation entre la température et la quantité de produits de réaction n'est cependant pas linéaire, l'augmentation de température de 700 à 750 °C causant une augmentation de la fraction volumique de produits nettement supérieure à celle causée par une augmentation de température de 750 à 800 °C. Il n'y a pas eu de nouvelle phase observée en changeant la température de maintien, mais un nouveau phénomène est tout de même apparu à 800 °C. Il semble en effet que la plus haute température ait accéléré la réaction au point que l'attaque de B₄C s'est continué au delà de la couche de TiB₂ à la surface de certaines particules de B₄C, permettant alors d'observer la bande de TiB₂, espacée de la particule de B₄C par une bande qui semble être de l'aluminium et parfois Al₃BC. Au niveau de la fluidité, la variation de la température de maintien a produit l'effet inverse sur l'un et l'autre des composites étudiés. Pour le composite avec 0,5% Ti, une augmentation de la température de maintien, entre 700 et 800 °C, a réduit la fluidité du composite tandis que pour le composite avec 1,0% Ti, une augmentation de la température de maintien, entre 700 et 800 °C, a augmenté la fluidité. Il semble donc que l'augmentation de la quantité de produits de réaction pour le composite avec 0,5% Ti ait surpassé l'effet bénéfique sur la fluidité d'une quantité plus grande d'énergie calorifique associée à la température plus élevée. Pour l'essai avec 1,0 % Ti, l'effet protecteur du titane a permis à l'effet bénéfique sur la fluidité d'une quantité plus

grande d'énergie calorifique associée à la température plus élevée de surpasser l'effet négatif de l'augmentation de la quantité de produits de réaction.

L'observation de la macrostructure du composite Al-B₄C ainsi que de certains phénomènes lors des mesures de fluidité, comme des bouts d'écoulement semi-solides se détachant de l'écoulement suite à des bris de tubes de fluidité ainsi que le déversement du composite liquide par le tube brisé près le l'entrer de ce dernier après que l'écoulement fut arrêté, permettent de confirmer que le composite Al-B₄C possède le même mode de solidification que celui des alliages métallique riches en éléments d'alliage. C'est-à-dire que lors d'une mesure de fluidité, le solide qui se forme dans l'écoulement se déplace avec ce même écoulement, qui contient aussi les particules de B₄C et les produits de réaction, et que l'arrêt de l'écoulement se produit lorsque que la concentration de solide dans le bout de l'écoulement atteint une valeur critique, appelée fraction critique de solide, la friction étant alors trop élevée pour permettre à l'écoulement de continuer à avancer. Ainsi, le modèle de fluidité développé par Flemings et al³³ pour les alliages riches en élément d'alliage et tenant compte de la résistance au transfert de chaleur à l'interface métal – moule ainsi que dans le moule a été utilisé comme modèle de base pour développer celui du composite Al-B₄C.

Les changements apportés au modèle de Flemings et al³³ pour l'adapter au composite Al-B₄C ont été de remplacer la vitesse, assumée constante par Flemings et al³³, par la vitesse moyenne, la vitesse de l'écoulement du composite diminuant avec une augmentation de la distance parcourue par l'écoulement; de réduire l'enthalpie associée à

la fraction critique de solide par la quantité de solide déjà présente dans le composite à l'état liquide, soit le B_4C et les produits de réaction; et bien sûr de tenir compte de l'effet de la présence des différentes phases sur la densité et la capacité calorifique du composite. Presque toutes les constantes utilisées dans le modèle de fluidité du composite Al – B_4C ont pu être trouvées dans la littérature. Cependant, le coefficient de transfert de chaleur à l'interface métal - tube a du être estimé, la détermination de sa valeur ayant été faite en se basant sur les valeurs expérimentales obtenues par Flemings et al³³ pour les alliages d'aluminium et en s'assurant d'obtenir des valeurs raisonnables de fraction critique de solide.

Les films des écoulements lors des mesures de fluidité ont permis de déterminer la vitesse du bout de l'écoulement au fil de son déplacement dans le tube de fluidité pour les essais avec 0,5, 0,75, 1,0, 1,5 et 2,0% Ti maintenus à 750°C. Cela a permis de confirmer que la vitesse du bout de l'écoulement diminue avec son avancement dans le tube de fluidité et d'obtenir les valeurs de vie de fluidité qui ont permis de calculer les vitesses moyennes et les fractions critiques de solide. Pour le composite avec 0,5% Ti, l'augmentation significative de la viscosité, suite à la réaction entre le B_4C et l'aluminium, est probablement la cause de la décroissance de la friction critique de solide et de la vitesse moyenne de l'écoulement en fonction du temps de maintien. Pour les autres teneurs en titane (0,75, 1,0, 1,5 et 2.0% Ti), l'importante variabilité de la vitesse moyenne n'a pas permis de distinguer aucune tendance et celle-ci a été assumée constante en fonction du temps de maintien pour effectuer les calculs de fluidité. Cependant, il est raisonnable de

croire qu'à la suite d'une augmentation de la quantité de produits de réaction, il pourrait y avoir une certaine augmentation de la viscosité résultant en une réduction de la vitesse moyenne. La variabilité sur la fraction critique de solide pour le composite avec 0,75% Ti est aussi importante mais il y a tout de même une légère tendance à la baisse en fonction du temps de maintien et celle-ci est d'ailleurs nécessaire afin de reproduire les mesures de fluidité expérimentales. Les fractions critiques de solide pour les composites avec 1,0, 1,5 et 2,0% Ti semblent quant à elles être constantes en fonction du temps de maintien. Il a aussi été observé que la fraction critique de solide en fonction de la fraction volumique de produits de réaction évoluait de façon totalement différente pour le composite avec 0,5% Ti des autres composites. C'est en effet le seul composite dont la fraction critique de solide diminue de façon notable avec l'augmentation de la fraction volumique de produits de réaction, celle-ci semblant demeurée constante pour les autres composites et ce même si la quantité de produit de réaction atteinte pour l'une de ces expériences, celle avec 0,75% Ti, fut presque la même que celle de l'essai avec 0,5% Ti. Il y a donc un phénomène qui se produit de façon plus importante dans le composite avec 0,5% que dans les autres et qui est responsable de ce comportement. L'hypothèse la plus probable serait le phénomène d'agglomération des particules de B_4C qui semble être favorisé à de plus faibles concentrations de titane, tel que mentionné précédemment.

Le modèle de fluidité développé par Flemings et al³³ et adapté au composite Al- B_4C a permis de calculer les fractions critiques de solides et de reproduire avec satisfaction les mesures de fluidité expérimentales. Cependant, les calculs de fluidité pour les essais avec

1,0 et 1,5% Ti ne correspondent pas parfaitement avec les résultats expérimentaux. Comme seulement une expérience sur deux ont pu être filmées et que la variabilité dans les mesures de fluidité fut assez importante pour les composites avec 1,0 et 1,5% Ti, il est possible que certaines variations de la fraction critique de solide pour ces deux teneurs en fonction du temps de maintien n'aient pas été détectées, ce qui pourrait expliquer le léger écart entre les fluidités calculées et les valeurs expérimentales pour ces conditions. Un inconvénient associé au modèle de fluidité du composite Al-B₄C est qu'il utilise la vitesse moyenne de l'écoulement. Ainsi, il n'est pas possible de prédire la fluidité du composite puisque que pour calculer la fluidité avec ce modèle, cela demande de connaître la longueur de fluidité ainsi que la vie de fluidité, deux données qui ne sont pas connues avant d'effectuer les mesures de fluidité. Cependant, ce modèle permet tout de même de reproduire les valeurs de fluidité mesurées, d'interpoler et possiblement d'extrapoler avec une certaine limite. Pour pouvoir prédire la fluidité du composite Al-B₄C il sera nécessaire de développer un modèle qui permettra de calculer la vitesse du bout de l'écoulement en se basant sur les conditions expérimentales et tenant compte de la viscosité du composite et possiblement de l'augmentation de la friction dans l'écoulement causée par la solidification du métal liquide au cours de son déplacement.

Le présent projet de recherche a apporté des réponses mais a aussi produit de nombreuses questions qui demanderont la réalisation d'autres expériences afin d'y répondre. Ainsi, l'étude de la viscosité du composite Al-B₄C et du phénomène d'agglomération des particules de B₄C semble être nécessaire afin d'améliorer la

compréhension du comportement en fluidité de ce composite. Aussi, en plus d'un modèle pour calculer la vitesse de l'écoulement, un modèle pour déterminer la fraction critique de solide en fonction du temps de maintien et des diverses conditions expérimentales pourrait s'avérer fort utile pour éventuellement prédire la fluidité du composite Al-B₄C selon les diverses conditions d'opération possible.

6.0

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Viala, J.C., Bouix, J., Gonzalez, G., Esnouf, C., *Chemical reactivity of aluminium with boron carbide*, Journal of Materials Science, 32, p.4559-4573, 1997.
- 2- Beidler, C.J., Hauth III, W.E., Goel, A., *Development of a B₄C/Al Cermet use as an improved structural neutron absorber*, Journal of testing and evaluation, p.67-70, 1992.
- 3- Smith, C.A., *Discontinuous reinforcements for metal matrix composites*, (Materials Park, Ohio: ASM International), volume 21, Composites, p.51-55, 2001.
- 4- Campbell, J., *Castings*, (Oxford, Great Britain: Butterworth-Heinemann), p.74, 1999.
- 5- Chen, X.-G., *Interface reaction of boron carbide in aluminum matrix composites and its control*, EDP Congress 2005, Mark Schlesinger, Ed., TMS, p.101-106, 2005.
- 6- Zhang, Z., Chen, X.-G., Charette, A., Ghomashchi, R., *Effect of titanium on solidification microstructure of Al-16%B₄C composites*, 44th annual conference of metallurgists of CIM, J.-P. Martin, Ed., Light metals 2005, Calgary, Canada, p.447-456, 2005.
- 7- Zhang, Z., Chen, X.-G., Charette, A., *Microstructure characterization of Al-7%Si-10%B₄C die casting composites*, Solidification Processing of metal matrix composites – Rohatgi honorary symposium, Gupta, N. and Hunt, W.H., Ed., TMS, 2006.

- 8- Kennedy, A.R., *The microstructure and mechanical properties of Al-Si-B₄C metal matrix composites*, Journal of Materials Science, 37, p.317-323; 2002.
- 9- Chernyshova, T.A., Rebrov, A.V., *Interaction kinetics of boron carbide and silicon carbide with liquid aluminum*, Journal of the less-common metals, 117, p.203-207, 1986.
- 10- Chernyshova, T.A., Rebrov, A.V., Kobela, L.I., *Products of interaction in contact of molten aluminum with boron fibers with a B₄C coating*, Metal Science and Heat Treatment, 27 (3-4), p.320-324, 1985.
- 11- Lee, K.B., Sim, H.S., Cho, S.Y., Kwon, H., *Reaction products of Al-Mg/B₄C composite fabricated by pressureless infiltration technique*, Material Science and Engineering, A302, p.227-234, 2001.
- 12- Jung, J., Kang, S., *Advances in manufacturing boron carbide-aluminum composites*, J. Am. Ceram. Soc., 87 (1), p.47-54, 2004.
- 13- Kouzeli, M., San Marchi, C., Mortensen, A., *Effect of reaction on the tensile behaviour of infiltrated boron carbide-aluminum composites*, Material Science and Engineering, A337, p.264-273, 2002.
- 14- Pysik, A.J., Beaman, D.R., *Al-B-C phase development and effects on mechanical properties of B₄C/Al-derived composites*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (2), p.305-312, 1995.
- 15- Halverson, D.C., Pysik, A.J., Aksay, I.A., Snowden, W.E., *Processing of boron carbide-aluminum composites*, Journal of the American Ceramic Society, 75 (5), p.775-780, 1989.

- 16- Shorowordi, K.M., Laoui, T., Haseeb, A.S.M.A., Celis, J.P., Froyen, L., *Microstructure and interface characteristics of B_4C , SiC and Al_2O_3 reinforced Al matrix composites: a comparative study*, Journal of Materials Processing Technology, 142, p.738-743, 2003.
- 17- Arslan, G., Kara, F., Turan, S., *Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites*, Journal of the European Ceramic Society, 23, p.1243-1255, 2003.
- 18- Arslan, G., Kara, F., Turan, S., *Phase studies of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites by quantitative XRD*, Key Engineering Materials, Vols 206-213, p.759-762, 2002.
- 19- Frage, N., Levin, L., Frumin, N., Gelbstein, M. Dariel, M.P., *Manufacturing B_4C -(Al-Si) composite materials by metal alloy infiltration*, Journal of Materials Processing Technology 143-144, p.486-490, 2003.
- 20- Arslan, G., Kara, F., Turan, S., *Reaction model for the boron carbide/aluminium system*, Key Engineering Materials, Vols 264-268, p.1059-1062, 2004.
- 21- Arslan, G., Kara, F., Turan, S., *Microstructural characterisation of melt infiltrated boron carbide-aluminium composites*, Electron Microscopy and Analysis Group Conf. 2001, Institute of Physics Conference Series, No 168, p.311-314, 2001.
- 22- Zhang, F., Trumble, K.P., Bowman, K.J., *Low – Temperature infiltrated of boron carbide – aluminum composites*, Advances in Ceramic Matrix Composites VIII, 139, p.27-38, 2002.

- 23-Pysik, A.J., Aksay, I.A., *Microdesigning of B₄C-Al cermets*, Proceedings of the international symposium on advances in processing of ceramic and metal matrix composites, Halifax, August 20-24, p.269-280, 1989.
- 24-Kennedy, A.R., Brampton, B., *The reactive wetting and incorporation of B₄C particles into molten aluminium*, Scripta mater., 44, p.1077-1082, 2001.
- 25-Lucas, J.P., Stephens, J.J., Greulich, F.A., *The effect of reinforcement stability on composition redistribution in cast aluminum metal matrix composites*, Materials Science and Engineering, A131, p.221-230, 1991.
- 26-Mogilevsky, P., Gutmanas, E.Y., Gotman, I., Telle, R., *Reactive formation of coatings at boron carbide interface with Ti and Cr powders*, Journal of the European Ceramic Society, 15, p.527-535, 1995.
- 27-Lee, B.-S., Kang, S., *Low-temperature processing of B₄C-Al composites via infiltration technique*, Materials Chemistry and Physics, 67, p.249-255, 2001.
- 28-Kevorkijan, V. Kosmac, T., Kristoffer, K., *Spontaneous reactive infiltration of porous ceramic performs with Al-Mg in the presence of both magnesium and nitrogen – new experimental evidence*, Materials and manufacturing processes, 17 (3), p.307-322, 2002.
- 29-Lee, K.B., Sim, H.S., Cho, S.Y., Kwon, H., *Tensile properties of 5052 Al matrix composites reinforced with B₄C particles*, Metallurgical and materials transactions A, Vol. 32A, p.2142-2147, 2001.
- 30-Flemings, M C; *Solidification processing*, McGraw-Hill, USA, 1974.

- 31-Flemings, M.C., *Fluidity of metals – techniques for producing ultra-thin section castings*, The British Foundryman, 57, p.312-325, 1964.
- 32-Niesse, J.E., Flemings, M.C., Taylor, H.F., *Application of theory in understanding fluidity of metals*, Transaction of the American foundryman's society, 67, p.685-697, 1959.
- 33-Flemings, M.C., Niiyama, E., Taylor, H.F., *Fluidity of aluminium alloys: An experimental and quantitative evaluation*, Transaction of the American foundryman's society, 69, p.625-635, 1961.
- 34-Rohatgi, P.K. ., Sathyamoorthy, R., Narendranath, C.S., Nath, D., *Studies on casting characteristics and settling behaviour of Al-base SiC-particle metal matrix composites*, AFS transaction, 121, p.579-604, 1993.
- 35-Yarandi, F.M., Rohatgi, P.K., Ray, S., *Settling, casting fluidity and solidification behaviour of aluminum-SiC particle composite*, Key Engineering Materials, 79-80, p.91-104, 1993.
- 36-Rohatgi, P., *Cast metal-matrix composites*, Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 15: Casting, (Metals Park, Ohio: ASM International), 1978.
- 37-Ravi, V.A., Frydrych, D.J., Nagelberg, A.S., *Effect of particle size, shape and loading on fluidity of SiC-Reinforced aluminum MMCs*, AFS transactions, 177, p.891-895, 1994.
- 38-Surappa, M.K., Rohatgi, P.K., *Fluidity of aluminium-silicon-alumina composite*, Metallurgical transactions B, 12B, p.327-332, 1981.

- 39- Lloyd, D.J., *The solidification microstructure of particulate reinforced aluminium/SiC composites*, Composites Science and Technology, 35, p.159-179, 1989.
- 40- Wang, J., Guo, Q., Nishio, M., Ogawa, H., Shu, D., Li, K., He, S., Sun, B., *The apparent viscosity of fine particle reinforced composite melt*, Journal of Materials Processing Technology, 136, p.60-63, 2003.
- 41- Lloyd, D.J., *Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites*, International Materials Reviews, 39 (1), p.1-23, 1994.
- 42- Hashim, J., Looney, L., Hashmi, M.S.J., *Particle distribution in cast metal matrix composites – Part I*, Journal of Materials Processing Technology, 123, p.251-257, 2002.
- 43- Kolsgaard, A., Brusethaug, S., *Fluidity of aluminium alloy AlSi7Mg-SiC particulate composite melts*, Materials Science and Technology, 10 (6), p.545-551, 1994.
- 44- Lin, C.B., Hung, Y.W., Liu, W.-C., Kang, S.-W., *Machining and fluidity of 356Al/SiC_(p) composites*, Journal of Materials Processing Technology, 110, p.152-159, 2001.
- 45- Yarandi, F.M., Rohatgi, P.K., Ray, S., *Fluidity and microstructure formation during flow of Al-SiC particle composites*, Journal of materials engineering and performance, 2 (3), p.359-364, 1993.
- 46- Lloyd, D.J., Jin, I., *Melt processed aluminum matrix particle reinforced composites*, Alcan International Limited, Kingston, ON, Canada, p.555-577, Année de publication inconnue.

- 47-Rohatgi, P., Asthana, R., *Solidification science in cast MMCs: The influence of Merton Flemings*, JOM, 53 (9), p.9-13, 2001.
- 48-Samuel, A.M., Samuel, F.H., *On the castability of Al-Si / SiC particle-reinforced metal-matrix composites: Factors affecting fluidity and soundness*, Composites Science and Technology, 47, p.1-12, 1993.
- 49-Lloyd, D.J., Jin, I., Weatherly, G.C., *Controlling the interface reaction in alumina reinforced aluminum composites*, Scripta Metallurgica et Materialia, 31 (4), p. 393-396, 1994.
- 50-Lloyd, D.J., Jin, I., *A method of assessing the reactivity between SiC and molten Al*, Metallurgical Transactions A, 19A, p. 3107-3109, 1988.
- 51-Shahverdi, H.R., Ghomashchi, M.R., Shabestari, S., Hejazi, J., Kinetics of interfacial reaction between solid iron and molten aluminium, Journal of Materials Science, 37, p.1061-1066, 2002.
- 52-Ragone, D.V., Adams, C.M., Taylor, H.F., *A new method for determining the effect of solidification range on fluidity*, Transaction of the American Foundryman's Society, 64, p.653-657, 1956.
- 53-Gokhale, A.M., *Quantitative characterization and representation of global microstructural geometry*, ASM Handbook, Volume 9, p.429, 2004.
- 54-Smith, C.S., Guttman, L., *Measurement of internal boundaries in three-dimensional structures by random sectioning*, Transaction AIME, vol. 97, p.81-87, 1953.

- 55- Schuster, J.C., *A reinvestigation of thermal decomposition of aluminium carbide and the constitution of the Al-C system*, Journal of phase equilibria, 12 (5), p.546-549, 1991.
- 56- Van Horn, K.R., *Aluminium Vol.1 Properties, physical metallurgy and phase diagrams*, American society for metals, Metals Park, Ohio, p.368, 1968.
- 57- Zhang Z., Chen X.-G., Charette, A. *Particle distribution and interfacial reactions of Al-7%Si-10%B4C die casting composite*, À être publié.
- 58- FactSage 5.4, © 1976-2005 Thermfact Ltd, Montréal, Canada, www.crct.polymtl.ca.
- 59- Ribeiro, R.A., Bud'ko, S.L., Petrovic, C., Canfield, P.C., *Carbon doping of superconducting magnesium diboride*, Physica C, 384, p.227-236, 2003.
- 60- Mollard, F.R., Flemings, M.C., Niyam, E.F., *Understanding aluminum fluidity, the key to advanced cast products*, Transaction of the American Foundrymen's Society, 95, p.647-652, 1987.
- 61- Easton, M., StJohn, D., *Grain refinement of aluminium alloys: Part II. Confirmation of, and mechanism for, the solute paradigm*, Metallurgical and materials transactions A, Vol. 30A (6), p. 1625-1633, 1999.
- 62- Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition, CRC Press LLC, 2003.
- 63- Gale, W.F., Totemeier, T.C., *Smithells Metals Reference Book*, 8th edition, Elsevier Inc, 2004.
- 64- Xiao-Lin, Z., Ke, L., Xiang-Rong, C., Jun, Z., *Structural and thermodynamic properties of AlB_2 compound*, Chinese Physics Society, Vol 15 (12), 2006.

- 65- Raznjevic, K., *Handbook of Thermodynamic tables and charts*, McGraw-Hill Book Company, 1976.
- 66- Meyer, F.D., Hillebrecht, H., *Synthesis and crystal structure of Al_3BC , the first boridecarbide of aluminium*, Journal of alloys and compounds, vol. 252, p. 98-102, 1997.

7.0

ANNEXES

Annexe 7.1 : Caractéristique des plaques de B₄CAnalyse de Feldco International :

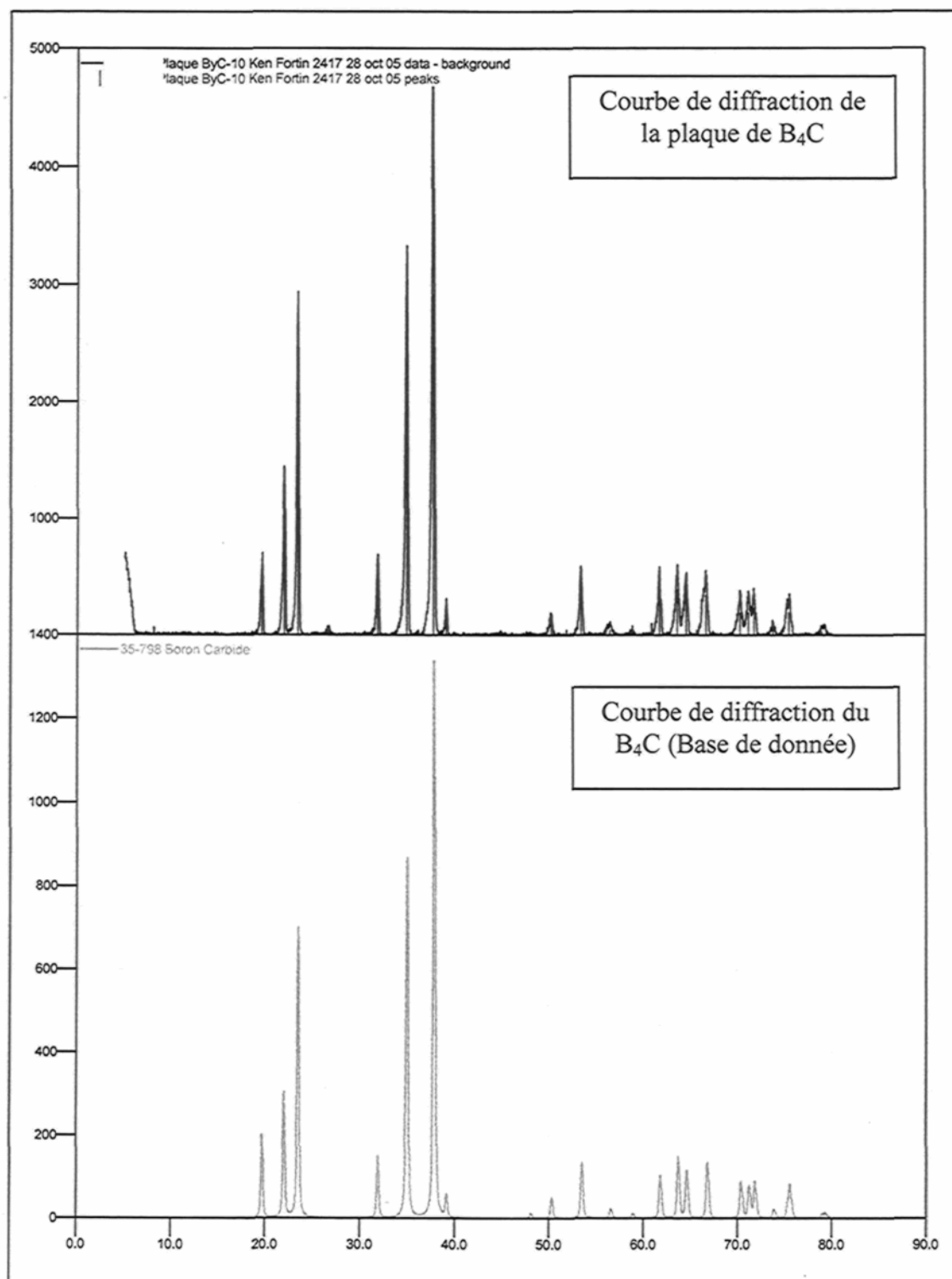
FELDCO INTERNATIONAL
2000 CORPORATE DR., # 512
LADERA RANCH, CA 92694
949 240-8151 949 240-4055 FX

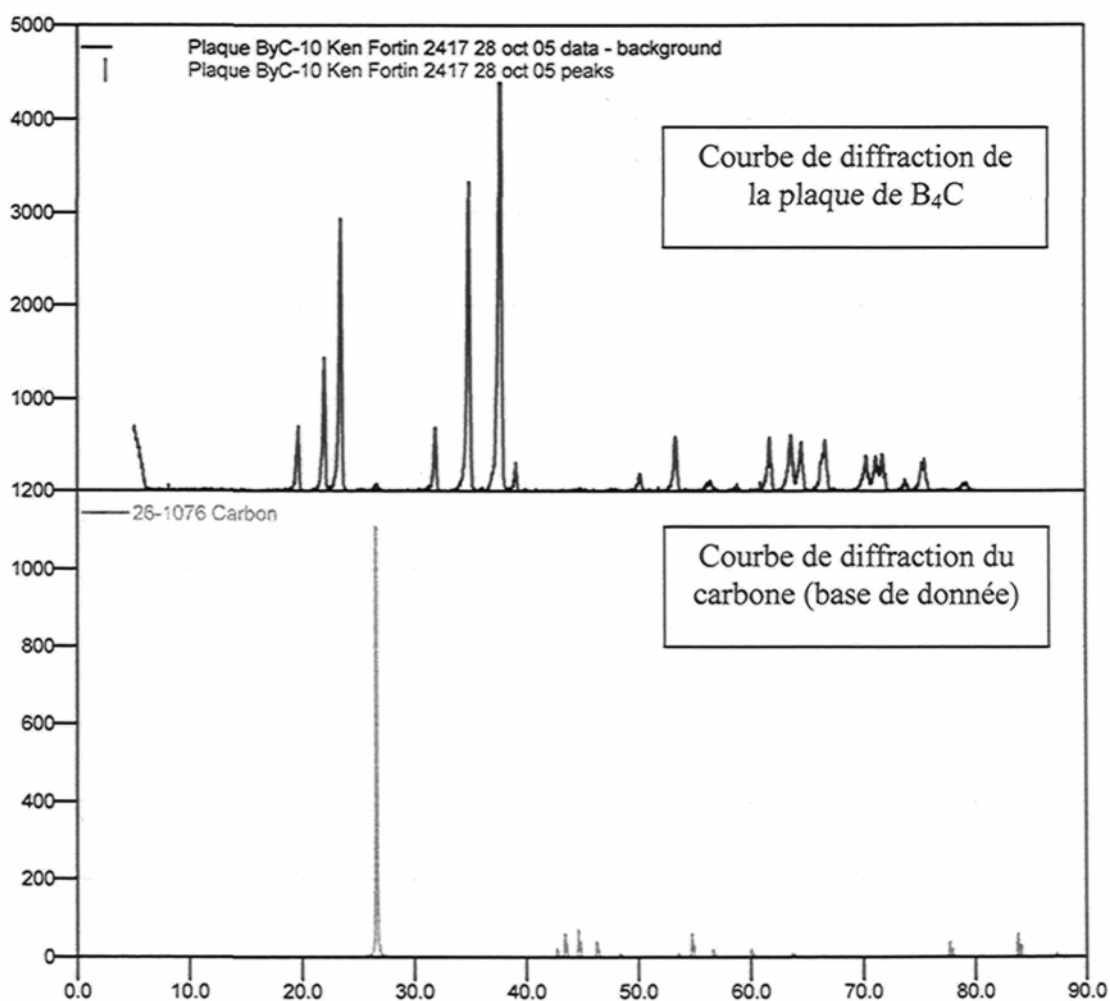
MATERIAL CERTIFICATION

DATE SHIPPED	
MATERIAL	BORON CARBIDE POWDER
COMPOSITION	99.15%
CUSTOMER	
P.O. #	
AV. PARTICLE SIZE	7 MIC.
LOT #	255BC
JOB # REF.	

SEMIQUANTITATIVE ANALYSIS

BORON CARBIDE	99.15%
BORON	80.44%
B-10(NON-DEPLETED)	19.85%
CARBON	18.71%
B ₂ O ₃	0.196%
IRON	0.202%
OXYGEN	0.107%
NITROGEN	0.115%
CALCIUM	0.084%
SILICON	0.065%

Annexe 7.2 : Analyse par diffraction des rayons X des plaques de B₄C

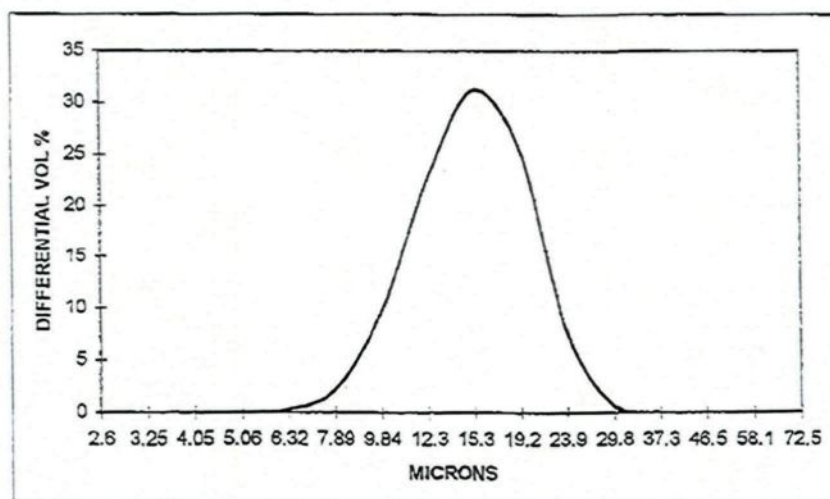


Annexe 7.3 : Caractéristiques de la poudre de B₄C (BC 400) :

COULTER MULTISIZER 6/9/2004 11:42
 Filename: bc400.#03
 Group ID: BC400
 Sample ID: TYPICAL
 Sample Number: 0
 Operator:
 Comment:
 Aperture Size: 140
 Raw Count: 150000
 Acquired: 5/1/1996 13:06

From 2.601
 To 90.46

- Mean: 16.86
 - Median: 17.14
 Mean/Median Ratio: 0.984
 - Mode: 17.99
 95% Conf. Limits: 16.84
 S.D.: 5.119
 Variance: 26.21
 C.V.: 30.36
 Skewness: -0.352
 Kurtosis: 0.274
 Specific surface area: 0.369
 % >
 3 % > 26.58
 25 % > 20.4
 50 17.14
 75 14.13
 94 10.99

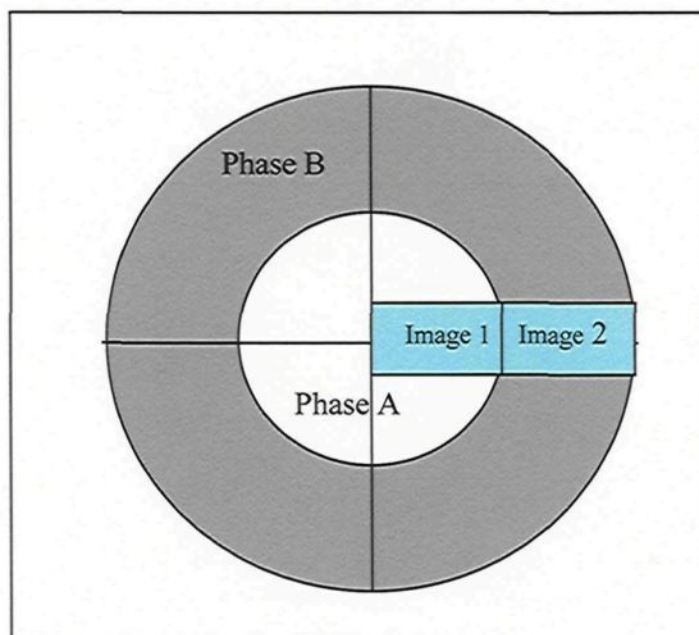


Annexe 7.4 : Distributions des poids donnés aux images analysées

La figure 253 permet d'expliquer la logique derrière la distribution des poids donnés aux images. Dans cet exemple, l'échantillon de section circulaire est composé de deux phases, A en blanc et B en gris. La phase A occupe toute l'espace à l'intérieur du demi-rayon de l'échantillon tandis que la phase B occupe le reste de la surface de l'échantillon. Si l'analyse d'images se fait sur une bande horizontale avec 2 images de surface S couvrant la moitié de l'échantillon, le résultat est que l'image 1 contient 100% de phase A et que l'image 2 contient 100% de phase B (en négligeant le fait que comme l'image est rectangulaire, une partie de l'image contiendrait normalement un peu de phase B car l'interface de transition est circulaire (cette négligence a un impact de plus en plus minime avec de plus petites images par rapport au diamètre de l'échantillon)). Si aucune pondération n'est donnée aux images, et que le pourcentage volumique de chaque phase dans l'échantillon est calculé à partir de ce résultat, il en résulte que l'échantillon serait composé à 50 % volumique de A et 50% volumique de B (Calcul 1). Ce qui ne correspond pas à la réalité puisque le calcul 2 démontre qu'il y a 25 % de phase A et 75 % de phase B dans l'échantillon. Pour obtenir une fraction volumique représentative de la réalité, il aurait fallu avoir un patron d'échantillonnage représentatif de la surface que représente chaque échantillon. Ainsi, il aurait fallu avoir 3 fois plus d'images analysées dans la phase B que dans la phase A. Ou encore, pour faciliter les manipulations lors de l'analyse d'images, donner un poids à chaque image, représentatif de la surface que représente chaque image. C'est d'ailleurs ce qui a été effectué pour l'analyse d'images des échantillons de composite.

Pour le même exemple, le poids attribué à chaque image analysée pour être représentatif serait de $1/3$ pour l'image 1 et de 1 pour l'image 2 (Calcul 3). Dans le cas du composite, un poids de 1 a aussi été donné à l'image se trouvant près de la surface de l'échantillon, et un poids moindre en allant vers le centre de l'échantillon. Poids bien évidemment basé sur la surface que chaque image représente en fonction de sa position selon la logique présentée dans le calcul 3. Pour l'échantillon de composite, deux lignes de 30 images ont été prises à l'horizontale et deux colonnes de 40 images à la verticale. Les deux lignes d'images à l'horizontale étaient situées de part et d'autre de l'axe horizontal du centre de l'échantillon mais le poids qui leur a été attribué a été celui de l'image correspondante située au centre de ce même axe. Ceci ajoute une certaine erreur un poids, mais étant donnée la distance de ce décalage ($75\text{ }\mu\text{m}$ (image = $200 \times 150\mu\text{m}$)) par rapport au diamètre de 6 mm de l'échantillon, cette erreur a été jugée acceptable. Cette erreur sur le poids devient de plus en plus importante vers le centre de l'échantillon car le diamètre de la bande correspondante diminue, mais comme le poids de ces images diminue de plus en plus vers le centre, l'effet de l'erreur s'en retrouve lui aussi de plus en plus amenuisé. La même chose s'applique pour la série d'images prise à la verticale, sauf que pour celles-ci, le décalage par rapport au centre de l'axe vertical est de $100\mu\text{m}$.

Figure 253 : Échantillon circulaire composé de la phase A et de la phase B



Calcul 1 :

Surface de A dans image 1 = 100 % * S = S

Surface de B dans image 2 = 100 % * S = S

Fraction volumique de la phase A = Surface de A / Surface totale analysée

Fraction volumique de la phase A = S / 2S = 0.50

Fraction volumique de la phase B = S / 2S = 0.50

Calcul 2 :

Surface de la phase A dans l'échantillon = $\pi \times \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{\pi R^2}{4}$

Où R est le rayon de l'échantillon

$$\text{Surface de la phase B dans l'échantillon} = \pi \times (R)^2 - \pi \times \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{3\pi R^2}{4}$$

$$\text{Surface totale de l'échantillon} = \pi R^2$$

$$\text{Fraction volumique de la phase A dans l'échantillon} = \frac{\pi R^2}{4} / \pi R^2 = 0.25$$

$$\text{Fraction volumique de la phase B dans l'échantillon} = \frac{3\pi R^2}{4} / \pi R^2 = 0.75$$

Calcul 3 :

$$\text{La surface représentée par l'image 1 est un cercle de rayon } R/2 = \frac{\pi R^2}{4}$$

$$\text{La surface représentée par l'image 2 est un anneau d'aire} = \frac{3\pi R^2}{4}$$

Si le poids accordé à l'image 2 est = 1, le poids accordé à l'image 1 est :

$$= \frac{\pi R^2}{4} / \frac{3\pi R^2}{4} * 1 = \frac{1}{3}$$

$$\text{Fraction volumique de la phase A} = \frac{\text{Surface de la phase A} \times \text{poids}}{\text{Surface totale analysée pondérée}}$$

$$\text{Fraction volumique de la phase A} = \frac{\frac{1}{3}S}{\left(S + \frac{1}{3}S\right)} = 0.25$$

$$\text{Fraction volumique de la phase B} = \frac{S}{\left(S + \frac{1}{3}S\right)} = 0.75$$

Annexe 7.5 : Obtention des fractions volumiques recalculées à partir des données relatives

Cas 1 : réaction menant à la formation de AlB_2 et Al_3BC :

En connaissant l'équation de la réaction chimique se produisant et les fractions volumiques initiales des différentes phases au moment de l'ajout du composite dans le creuset, il est possible de recalculer les fractions volumiques des différentes phases dans le composite lors de l'expérience à partir des fractions volumiques relatives dérivées des résultats de l'analyse d'images. Pour ce faire, il est assumé que l'équation chimique 9 (section 4.2.3.3) est celle qui s'y est produite lors de l'expérience et que le ratio volumique des produits (Al_3BC et AlB_2) par rapport au B_4C calculé à partir des masses molaires et densités théoriques fut respecté.

Ratio volumique (volume B_4C / volume produits) :

Densités :

- B_4C : 2,51 g/cm³
- Al_3BC : 2,83 g/cm³
- AlB_2 : 3,19 g/cm³

Selon l'équation chimique 9, 2 moles de B_4C donnent 2 moles de Al_3BC et 3 moles de AlB_2 et le ratio volumique est donc:

$$\frac{Volume\ B_4C}{Volume\ Al_3BC + Volume\ AlB_2} = \frac{44,028\ cm^3}{73,333\ cm^3 + 45,7086\ cm^3} = 0,37$$

Ainsi, pour un intervalle de temps donné, la production de 1 unité de volume de produits (Al_3BC et AlB_2) consomme 0.37 unité de volume de B_4C . Ceci peut se traduire par l'équation 27 suivante, se produisant sur un intervalle de temps ($t_2 - t_1$) :

$$\frac{[Vol.B_4C]_{t1} - [Vol.B_4C]_{t2}}{[Vol.Produits]_{t1} - [Vol.Produits]_{t2}} = -0,37 \quad [27]$$

Comme les quantités initiales de $B_4C = 12,4\%$ et produits = $6,193\%$ sont connues, alors :

$$[Vol. B_4C]_{t1} = 12,4 \quad \text{et} \quad [Vol. Produits]_{t1} = 6,193$$

Aussi, les fractions volumiques relatives obtenues à partir des résultats d'analyse d'images pour les divers intervalles de temps fournissent un lien entre la fraction volumique des produits et de B_4C au temps 2, ce qui s'exprime par l'équation 28:

$$\frac{[Vol.Produits]_{t2}}{[Vol.B_4C]_{t2}} = [Fraction\ vol.\ relative\ Produits]_{t2} \quad [28]$$

En combinant les équations 27 et 28 ainsi que les quantités initiales de B_4C et de produits, cela donne l'équation 29 qui permet de calculer l'évolution de la fraction volumique de B_4C en fonction du temps de maintien ($[\% \text{ Vol. } B_4C]_{t2}$), se basant sur le fait que celle-ci était de 12,4% au début de l'expérience :

$$[\% \text{ Vol. } B_4C]_{t2} = \frac{(-0,37) \times (6,193) - (12,4)}{(-1 - 0,37 \times [\text{Fraction vol. relative Produits}]_{t2})} \quad [29]$$

L'équation 29 permet donc d'estimer l'évolution de la fraction volumique du B_4C pour une teneur en B_4C initiale de 12,4% en fonction du temps de maintien, se basant alors sur la quantité totale de produits de réaction formés (Fraction volumique relative des produits). Connaissant l'évolution de la fraction volumique recalculée du B_4C , il est possible d'obtenir les fractions volumiques recalculées pour les différents produits à partir des fractions volumiques relatives :

Al_3BC :

$$[\% \text{ Vol. } Al_3BC]_{t2} = [\text{Fraction vol. relative } Al_3BC] \times [\% \text{ Vol. } B_4C]_{t2} \quad [30]$$

AlB_2 :

$$[\% \text{ Vol. } AlB_2]_{t2} = [\text{Fraction vol. relative } AlB_2] \times [\% \text{ Vol. } B_4C]_{t2} \quad [31]$$

Cas 2 : réaction menant à la formation de TiB_2 et Al_3BC :

L'hypothèse est que la réaction suivante se produit :



La démarche est la même que dans celle du Cas 1, sauf que le ratio volumique change à cause de la densité différente de TiB_2 comparativement à AlB_2 :

- Densité TiB_2 : $4,500\text{g/cm}^3$

$$\frac{\text{Volume } \text{B}_4\text{C}}{\text{Volume } \text{Al}_3\text{BC} + \text{Volume } \text{AlB}_2} = \frac{44,028 \text{ cm}^3}{73,333 \text{ cm}^3 + 150,067 \text{ cm}^3} = 0,197$$

L'équation 29 peut être réécrite pour le cas où TiB_2 est formé en compagnie de Al_3BC :

$$[\% \text{Vol. } \text{B}_4\text{C}]_{i2} = \frac{(-0,197) \times (6,193) - (12,4)}{(-1 - 0,197 \times [\text{Fraction vol. relative Produits}]_{i2})} \quad [33]$$