

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

**THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN INGÉNIERIE**

**PAR
HICHAM TAHIRI**

AFFINEMENT DES GRAINS DES ALLIAGES Al-(0-17%)Si

2007



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

Grâce à leurs caractéristiques de basse masse volumique, de bas point de fusion, d'excellente coulabilité et de bonne résistance à la corrosion, les alliages aluminium-silicium Al-Si sont intensivement employés dans diverses applications d'automobiles et même dans l'aérospatiale. Les pièces produites à partir de ces alliages s'étendent à plusieurs usages, à savoir, des blocs de moteur, des culasses et des roues.

De nombreux facteurs définissent la microstructure, les propriétés et la qualité de l'alliage. D'importance primaire sont la taille des grains, la dimension des cellules dendritiques ou encore l'espace interdendritique, et la forme et la distribution du mélange eutectique, qui est constitué principalement de silicium.

Une structure granulaire fine et équiaxe est toujours désirée puisque une taille de grain plus fine favorise une solidité améliorée de moulage en réduisant au minimum le phénomène de rétrécissement, le craquage à chaud et la porosité d'hydrogène. Pour réaliser l'affinage des grains, la manière la plus largement pratiquée est de présenter des noyaux de germination efficaces dans le métal liquide à l'aide des raffineurs de grain d'Al-Ti-B qui contiennent habituellement des germes actifs comme le $TiAl_3$, TiB_2 , AlB_2 ou encore $(Al,Ti)B_2$. Quant à la modification de la morphologie du silicium eutectique de sa forme brute aciculaire à une forme fibreuse ou globulaire, elle est habituellement réalisée par l'addition du strontium (Sr), et ce dans le but d'améliorer la ductilité de l'alliage.

Cependant, lors de la réalisation de l'affinage des grains et de la modification du silicium eutectique, de fortes interactions s'établissent entre certains éléments de l'affineur de grain (principalement le bore) et l'agent de modification (Sr). Cette affinité mutuelle entre le strontium et le bore affecte directement le degré d'affinage des grains d'aluminium et le degré de modification des particules eutectiques de silicium.

L'objectif du travail actuel est d'établir, d'une part les mécanismes conventionnels de l'affinage des grains, et d'autre part, l'effet de l'interaction affinage-modification dans les alliages Al-Si sur la réalisation d'affinage des grains et la modification du silicium eutectique. Pour ce but, de l'aluminium pur, l'alliage hypoeutectique A356 (~ 7%Si) et l'alliage hypereutectique A390 (~ 17%Si) ont été utilisés tout au long de ce travail de recherche. Divers alliages mères (affineurs de grain) ont été utilisés, à savoir, Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B, Al-2.5%Ti-2.5%B, Al-1.7%Ti-1.4%B et Al-4%B. Après la préparation du métal liquide, diverses concentrations de ces alliages mères ont été ajoutées au bain liquide selon l'objectif désiré. Quant à l'ajout du strontium (Sr), l'addition de cet élément a été effectuée par l'alliage mère Al-10%Sr. Les différentes coulées ont été réalisées dans un moule en graphite préchauffé avec un taux de refroidissement de l'ordre de 0.8 °C/s. Le métal liquide a été porté à deux températures de surchauffe, 750 °C & 950 °C.

Les effets de ces variables sur la température de nucléation et la morphologie de la phase dendritique α -Al, et sur la modification du silicium eutectique ont été examinés en

détail. Afin d'examiner le matériau obtenu, plusieurs techniques ont été employées pour la caractérisation microstructurale et l'identification des phases. Ces techniques incluent l'analyse thermique, la microscopie optique, la métallographie quantitative à l'aide de la technique d'analyse d'images, l'analyse par microsonde, la cartographie par rayons X, la spectroscopie de longueur d'onde (WDS), ainsi que les rayons X à énergie dispersive (EDX) en plus de l'électron diffusé.

L'introduction de titane sous forme Al-10%Ti ou de poudre mène à la formation d'intermétalliques ultrafins de type $(Al,Si)_3Ti$. Ces derniers constituent des emplacements de nucléation pour la phase α -Al. Lorsqu'il est ajouté au métal liquide, l'alliage mère Al-4%B montre une puissance remarquable en comparaison avec d'autres affineurs de grain. Pour cet alliage mère, le titane résiduel dans l'alliage A356 réagit avec le bore B pour former TiB_2 qui, par la suite, agit comme un germe actif à côté de AlB_2 pour la phase α -Al.

L'addition du strontium et de l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B montre une certaine affinité entre le modificateur et le bore. Cette affinité, limitée par la surface extérieure des TiB_2 , désactive partiellement l'effet de l'affineur puisque la taille granulaire minimum est obtenue pour une teneur en Ti de 0.2 à 0.3% en poids, comparativement à celle obtenue lors de l'addition de Al-10%Ti et du strontium. La microstructure de l'eutectique est constituée à la fois de flocons et des particules fibreuses.

La présence du strontium et du bore affecte complètement la microstructure de l'alliage. En effet, un atome de Sr s'unit avec 6 atomes de B pour former un composé dont la formule stoechiométrique est de type SrB_6 , désactivant par conséquent la modification et la réduction de la taille des grains. Une forte relation existe entre l'addition en B et le niveau de récupération du Sr. En général, ce niveau décroît considérablement avec l'augmentation progressive en B dans le métal liquide.

L'introduction de AlB_2 sous forme Al-4%B dans les alliages contenant des traces en titane mène à la réaction entre le bore et le titane pour former des TiB_2 . L'affinage des grains est réalisé principalement grâce à TiB_2 plutôt qu'à AlB_2 , ou bien les deux, dépendamment de la teneur en titane dans l'alliage donné. Dans la présence du strontium, le bore réagit avec le strontium pour former des composés de type SrB_6 qui est supposé un affineur très faible. L'affinité entre le titane et le bore est plus élevée que l'affinité existant entre le bore et le strontium. Notons aussi que le B ne réagit pas avec le Si à l'opposé du titane, cependant, il mène à de meilleurs résultats.

Des additions plus élevées de chaque affineur et des temps de maintien longs du bain liquide mènent à l'agglomération et la décantation des particules intermétalliques primaires, provoquant des effets délétères sur l'affinage et sur la modification, et par conséquent sur les propriétés mécaniques.

Après addition 0.1%Ti en poids sous forme Al-10%Ti, la taille granulaire dans l'alliage A356, coulé après 10 min de temps de maintien, diminue d'environ 1850 μm à ~

600 μm , équivalent à un pourcentage de réduction de 67%. La même addition en Ti dans l'alliage hypereutectique 390, coulé après 10 min, réduit sa taille initiale variant de 1450 à 1600 μm , à environ 1200 μm , équivalent à un pourcentage de réduction de 25% seulement.

La présence du silicium en excès dans les alliages Al-Si entraîne une forte interaction entre le titane et le silicium. Cette importante affinité mène à la formation des phases de type $(\text{Al,Si})_2\text{Ti}$ affaiblissant les opportunités de nucléation de la phase dendritique et diminuant par conséquent le degré d'affinage des grains. Cette phase de disiliciure de titane a tendance à se former davantage quand le métal liquide est maintenu pour de longues périodes.

Comme les sites de nucléation (Al_3Ti) changent en composition en fonction du pourcentage du Si dans l'alliage, le terme "empoisonnement" rencontré fréquemment dans diverses études et recherches, pour expliquer la perte ou affaiblissement du pouvoir d'un tel affineur, est mal employé. Puisque ces sites subissent une transformation phasique $(\text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow (\text{Al,Si})_3\text{Ti} \rightarrow (\text{Al,Si})_2\text{Ti})$, leur efficacité pour nucléer la phase préeutectique $\alpha\text{-Al}$ s'affaiblit. Cet affaiblissement est dû principalement à une nouvelle structure cristalline adoptée par ces germes actifs. D'où l'écartement du terme "empoisonnement" est sollicité dans la description d'un affaiblissement ou effacement du pouvoir d'affineur de grain.

À l'opposé des observations concernant les paramètres caractérisant le silicium eutectique dans l'alliage hypoeutectique A356, l'addition combinée en Sr et en B semble avoir un meilleur impact sur les paramètres de la phase eutectique du silicium dans l'alliage hypereutectique. Ceci a été remarqué puisque les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique sont basses avec une surfusion importante. Ce qui laisse à prédire qu'une addition progressive en B dans les alliages à haute concentration en Si, en augmentant le temps de maintien du métal liquide, peut occasionner une certaine modification en présence du strontium.

REMERCIEMENTS

Je désire remercier et témoigner ma gratitude à mon directeur de recherche Monsieur Fawzy Hosny Samuel, Professeur à l'université du Québec à Chicoutimi et directeur de la Chaire industrielle TAMLA, "Technologie Avancée des Métaux Légers pour les Applications automobiles", d'avoir accepté de diriger ce travail. Je lui suis reconnaissant de la confiance et du soutien qu'il m'a témoignés.

Je tiens à remercier Madame Agnès Marie Samuel, Professeure à l'université du Québec à Chicoutimi d'avoir accepté de co-diriger ce travail. Je la remercie pour son appui et ses conseils. Ma profonde gratitude pour son encadrement et son soutien efficace.

Je remercie également Messieurs Alain Bérubé, Régis Boucher et Mathieu Paradis pour leur travail de fonderie et pour la réussite des expériences. Je remercie aussi Monsieur Lang Shi (laboratoire des microanalyses, sciences de la terre et des planètes), de l'université McGill, pour l'analyse des alliages au moyen de la microsonde électronique, ainsi que Monsieur Denis Blackburn pour son aide pour la prise des photos des échantillons.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux organismes promoteurs de ce projet de recherche: le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG). Je tiens à remercier finalement la corporation General Motors Powertrain (États-unis et Canada) et la corporation Nemak (Mexique).

LISTE DES PUBLICATIONS

Divers articles de recherche sont préparés de ce travail pour soumission à la Revue de Métallurgie, revue française à diffusion internationale traitant de sujets techniques et apportant des informations générales dans le domaine de la sidérurgie, de la métallurgie, de la science et du génie des matériaux.

- 1 J.F. Guo, H. Tahiri, F.H. Samuel et A.M. Samuel, "Detection of grain refiners using ultrasonic technique", *Cast Metals*, 2007, préparé pour soumission.
- 2 H. Tahiri, A.M. Samuel, F.H. Samuel et H. Doty, "Effet du titane sous forme d'alliage mère ou de poudre sur le degré d'affinement des grains en alliages de fonderie Al-Si", *Revue de Métallurgie*, 2008, préparé pour soumission.
- 3 H. Tahiri, A.M. Samuel, F.H. Samuel et H. Doty, "Affinage des grains dans l'alliage A356 par Al-5%Ti-1%B et Al-4%B", *Revue de Métallurgie*, 2008, préparé pour soumission.
- 4 H. Tahiri, A.M. Samuel, F.H. Samuel et H. Doty, "Interaction Sr-B dans l'alliage hypoeutectique Al-Si", *Revue de métallurgie*, 2008, préparé pour soumission.
- 5 H. Tahiri, A.M. Samuel, F.H. Samuel et H. Doty, "Influence du Sr, Ti et du B sur l'affinement des grains et sur la morphologie du silicium dans l'alliage A356", *Revue de Métallurgie*, 2008, préparé pour soumission.
- 6 H. Tahiri, A.M. Samuel, F.H. Samuel et H. Doty, "Impact de la phase $TiSi_2$ et phénomène d'empoisonnement du Si dans les alliages hypereutectiques", *Revue de Métallurgie*, 2008, préparé pour soumission.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	II
REMERCIEMENTS	V
LISTE DES PUBLICATIONS.....	VI
TABLE DES MATIÈRES.....	VII
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XX
CHAPITRE 1	1
1.1 INTRODUCTION.....	2
1.2 OBJECTIFS.....	4
CHAPITRE 2	7
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
2 INTRODUCTION	7
2.1 PHÉNOMÈNE DE SOLIDIFICATION	8
2.2 IMPORTANCE DE L'ANALYSE THERMIQUE	9
2.3 PHÉNOMÈNE DE NUCLÉATION.....	12
2.4 EFFET DE LA SURCHAUFFE	16
2.5 ALLIAGES MÈRES	18
2.5.1 Al-Ti-B	22
2.5.2 Al-Ti.....	24
2.5.3 Al-B	29
2.5.3.1 Effet de l'affinage sur la phase α -Al	31
2.5.3.2 Effet de l'affinage sur le silicium.....	31
2.5.3.3 Morphologie des particules AlB_2	32
2.5.4 Effet des alliages mères	37
2.6 MÉCANISMES D'AFFINAGE DES GRAINS.....	41
2.6.1 Théorie des particules nucléantes.....	42
2.6.2 Théories de diagramme de phase	44
2.6.3 Théorie péritectique.....	46
2.6.4 Théorie de l'hypernucléation	48
2.6.5 Théorie duplexe de nucléation.....	49
2.7 EFFET DU SILICIUM.....	52
2.7.1 Influence sur la taille des grains.....	53
2.7.2 Effet du silicium sur la dureté.....	55
2.8 EFFET DU STRONTIUM	56
2.8.1 Influence sur le silicium	56
2.8.2 Interaction Sr-affineur de grain.....	59
CHAPITRE 3	70
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	70

3.1 ALLIAGES ET PROCÉDURE DE COULÉE	70
3.1.1 Affineurs des grains.....	70
3.1.1.1 Alliage binaire Al-7%Si	71
3.1.1.2 Alliage A356	71
3.1.2 Injection de poudre.....	74
3.1.3 Interaction Sr-affineur de grain (Ti ou/et B).....	77
3.2 MÉTALLOGRAPHIE.....	78
CHAPITRE 4	83
EFFET DES AFFINEURS DES GRAINS	83
4.1 SPÉCIFICATIONS DES ALLIAGES MÈRES	84
4.1.1 Alliage mère Al-10%Ti	84
4.1.2 Alliage mère Al-5%Ti-1%B	86
4.1.3 Alliage mère Al-2.5%Ti-2.5%B	86
4.1.4 Alliage mère Al-1.7%Ti-1.4%B	87
4.1.5 Alliage mère Al-4%B	88
4.2 AFFINEMENT DES GRAINS DE L'ALLIAGE A356.....	89
4.2.1 Addition du titane avec Al-10%Ti	89
4.2.2 Addition du titane et du bore	100
4.2.3 Addition du bore avec Al-4%B.....	107
4.3 DÉCANTATION ET AGGLOMÉRATION DES PARTICULES NUCLÉANTES.....	114
4.4 EFFET DE LA SURCHAUFFE	119
4.5 MORPHOLOGIES DE LA PHASE α -AL.....	121
4.6 EFFET DE L'AFFINAGE SUR LES CARACTÉRISTIQUES EUTECTIQUES DU Si.....	123
4.7 EFFET DU Ti ET/OU B EN FAIBLE CONCENTRATION	127
4.8 RÔLE DU Si DANS L'AFFINEMENT DES GRAINS	136
4.9 TAUX DE SOLIDIFICATION	142
4.10 INJECTION DE POUDRE.....	152
CHAPITRE 5	163
INTERACTIONS Sr-B ET Ti-Si.....	163
5.1 SPÉCIFICATION DU MODIFICATEUR.....	164
5.2 ALUMINIUM PUR	165
5.2.1 Effet du titane, du bore et du strontium.....	165
5.2.2 Addition de Al-4%B et du Sr.....	168
5.3 INTERACTION SR-AFFINEUR DE GRAIN DANS L'ALLIAGE A356.....	170
5.3.1 Effet combiné du Ti et du Sr.....	171
5.3.2 Addition de Al-5%Ti-1%B et du Sr.....	176
5.3.3 Interaction Sr-B.....	184
5.3.4 Caractéristiques du silicium eutectique.....	197
5.4 ALLIAGE HYPEREUTECTIQUE 390.....	201
5.4.1 Analyse thermique.....	203
5.4.2 Influence du traitement combiné dans l'alliage 390	206

5.4.2.1 Effet sur la taille des grains.....	206
5.4.4.2 Effet sur les particules du Si eutectique.....	212
5.4.3 Interaction Ti-Si.....	222
5.5 PHÉNOMÈNE D'EMPOISONNEMENT DU SI	229
5.6 MÉCANISMES D'EMPOISONNEMENT DU SILICIUM.....	231
5.6.1 Mécanisme de perfectionnement de vitesse de croissance des dendrites.....	231
5.6.2 Mécanisme d'aluminide ternaire.....	233
5.6.3 Mécanisme de tension superficielle	234
5.6.4 Mécanisme de ségrégation de siliciure.....	234
CHAPITRE 6	237
CONCLUSIONS	237
RECOMMANDATIONS POUR UN TRAVAIL FUTUR.....	242
RÉFÉRENCES	243
ANNEXES.....	257

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Diagramme de phase du système Al-Si	7
Figure 2	(a) Première partie d'une courbe de refroidissement et sa dérivée obtenue de métal liquide près au mur du moule de coulée. (b) Courbe de refroidissement et sa dérivée d'un échantillon auquel des particules de borure de titane ont été ajoutées. La température de nucléation est au dessous de la température de croissance du métal liquide. Le phénomène de recalescence montre une valeur très basse de $(dT/dt)_{max}$, indiquant un échantillon dont les grains sont affinés.....	11
Figure 3	Évolution de l'énergie libre associée à la formation d'un germe de taille r .	13
Figure 4	Représentation schématique montrant (a) la formation d'un mouillage sphérique d'un solide S sur un substrat, angle de contact et les tensions surfaciques, (b) la variation de $f(\theta)$ avec θ où $f(\theta)$ est égale à $(2 - 3 \cos\theta + \cos^3 \theta)/4$	15
Figure 5	Énergie libre de Gibbs de TiB_2 , AlB_2 , et Al_3Ti en fonction de la température.	16
Figure 6	Effet de la température de la surchauffe sur la taille des grains dans l'aluminium pur	17
Figure 7	(a) Courbe montrant la taille moyenne des grains dans un alliage A356 non-raffiné, (b) effet de l'addition de Al-4%B sur la taille des grains d'un alliage A356 avec 15 °C de surchauffe	18
Figure 8	Comportement de la taille des grains après l'addition de raffineur de grain.	20
Figure 9	Affinage des grains de l'alliage 356 avec différents alliages mères	21
Figure 10	Section isothermique calculée du système ternaire Al-Ti-B à 500 °C	23
Figure 11	Projection du liquidus du système Ti-Si-B dans la partie riche en Ti. Le symbole Δ marque la composition de la phase Ti_6Si_2B	24
Figure 12	Nombre de grains par unité de longueur en fonction de la teneur en Ti dans l'aluminium pur	25
Figure 13	Microstructures des alliages mères Al-Ti.	27
Figure 14	Température de croissance T_c et taille des grains en fonction du Ti.....	29

Figure 15	[a] Taille moyenne des particules de AlB_2 en fonction du contenu du B en Al-B, [b] Courbe de refroidissement de l'alliage Al-9,6%Si en fonction du B ajouté.....	30
Figure 16	Représentation schématique des morphologies de AlB_2	33
Figure 17	Section du système Al-B-Si calculée à 0.1%B. La composition de l'eutectique liquide ternaire est 12%Si et seulement 0,01%B; la température est 0,1 °C au dessous de 577 °C du système eutectique binaire Al-Si	36
Figure 18	Effet du titane sur [a] la taille des grains et [b] DAS.....	38
Figure 19	Effet du bore sur [a] la taille des grains et [b] DAS	39
Figure 20	Effet du rapport Ti/B sur (a) la taille des grains, (b) sur DAS.....	39
Figure 21	Microstructures montrant différentes formes de l'alliage.....	39
Figure 22	Effet des additions de Ti et de B sur la taille de grain moyenne de la soudure	41
Figure 23	Structure cristalline de AlB_2 et TiB_2	43
Figure 24	Digramme de phase du système Al-Ti (partie riche en Al)	44
Figure 25	Représentation schématique de la réaction péritectique	47
Figure 26	Modèle de la théorie d'hypernucléation. (a) excès en Ti ($Ti/B > 2.21$) en solution, (b) Ti ségrège à l'interface TiB_2 -métal liquide, (c) formation de couches $TiAl_3$ sur TiB_2 , (d) nucléation de α -Al par réaction péritectique	48
Figure 27	[a] Taille des grains en fonction du titane pour six concentrations en silicium, [b] taille des grains en fonction du silicium pour six niveaux d'affinage de grain par addition de l'alliage mère $Al5Ti1B$	55
Figure 28	Effet du silicium sur la dureté combiné avec d'autres conditions.....	56
Figure 29	Suppression de la température eutectique due à la modification	59
Figure 30	Forme du silicium dans un alliage Al-10%Si : (a) Alliage non-modifié, (b) Alliage modifié avec Sr, (c) Alliage surmodifié avec Sr.....	59
Figure 31	Analyse de la taille des grains dans un alliage Al-7%Si traité par l'affineur de grain Al-1%Ti-3%B (1.0%) et le Sr (200 ppm) après trois différentes séquences d'addition.....	60

Figure 32	Changement d' α -Al dendritique dans Al-13%Si. (a) sans Sr. (b) avec 0.03% Sr.....	61
Figure 33	Phase aciculaire aux frontières des cellules eutectiques en Al-13%Si modifié par 0,03%Sr : [a] avec 0,62 % d'Al-5Ti-1B, [b] avec 1,02 % d'Al-5Ti-1B. 63	63
Figure 34	Variation de la quantité de la phase dendritique α -Al en fonction du Sr dans l'alliage Al-11,6%Si tel que coulé.....	65
Figure 35	Concentrations en Sr en fonction du temps après que des raffineurs de grain d'AlTiB aient été ajoutés pour réaliser 0.15% Ti dans le bain liquide. La ligne pointillée se rapporte au cas de la modification en Sr sans addition de n'importe quel raffineur de grain.	66
Figure 36	Variation de la taille des grains dans un alliage A356 en fonction du temps de maintien avant la coulée	68
Figure 37	Moule graphite.....	72
Figure 38	Courbes moyennes dans le but d'estimer les valeurs d'analyse chimique des échantillons. (a) spécimens traités par les quatre alliages mères contenant du titane Ti, (b) spécimens traités par l'alliage mère Al-4%B seulement.	74
Figure 39	(a) Schéma et (b) vue générale du système d'injection de poudre.	77
Figure 40	Montage de prise des photos.	79
Figure 41	Photo de la microsonde électronique utilisée.	81
Figure 42	Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-10%Ti.....	85
Figure 43	Analyse par rayons-X à dispersion ou «EDX» d'une plaquette de Al ₃ Ti dans un alliage binaire Al-10%Ti.	85
Figure 44	Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B.....	86
Figure 45	(a), (b) et (c) Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-2.5%Ti-2.5%B (coexistence de deux types de germination TiB ₂ et AlB ₂).	87
Figure 46	Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-1.7%Ti-1.4%B.....	88
Figure 47	Photographies montrant la structure de l'alliage mère Al-4%B.....	88

Figure 48	Évolution de la température de germination T_{N1} en fonction du titane ajouté dans l'alliage A356.	92
Figure 49	Taille des grains de l'alliage A356 en fonction du titane ajouté.....	93
Figure 50	Cartographie obtenue par la microsonde électronique montrant la distribution de l'aluminium, du titane et du silicium dans les phases $(Al,Si)_3Ti$ riches en titane.....	94
Figure 51	Analyse par rayons X à énergie dispersive prouvant la présence d'Al, Ti et Si dans un alliage A356 coulé à 750 °C et contenant 1%Ti en poids.	95
Figure 52	Localisation des intermétalliques $(Al,Si)_3Ti$ au centre des dendrites dans un alliage A356 contenant 1% en poids en titane et coulé à 750 °C.	96
Figure 53	Première partie de la courbe de solidification de l'aluminium en présence des aluminures de titane Al_3Ti	99
Figure 54	Évolution de la taille des grains de l'alliage A356 : (a) aucune addition, (b) Al-10%Ti, (c) Al-5%Ti-1%B, (d) Al-4%B	100
Figure 55	Désintégration de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B dans un échantillon F2 coulé à 750 °C après 60 min de temps de maintien	101
Figure 56	Désintégration de l'alliage mère Al-2.5%Ti-2.5%B dans un échantillon F15 coulé à 750 °C après 30 min de temps de maintien	101
Figure 57	Localisation des aluminures de titane Al_3Ti au centre des dendrites dans un alliage F1 traité par Al-5%Ti-1%B.....	102
Figure 58	Distribution des particules TiB_2 aux zones interdendritiques dans un alliage F1 auquel 0.1%Ti est ajouté sous forme d'Al-5%Ti-1%B	102
Figure 59	Agglomération des particules nucléantes dans un alliage 356 lorsque 1% en poids en Ti y est ajouté sous forme d'Al-5%Ti-1%B.....	103
Figure 60	Cartographie montrant la présence du silicium Si avec le titane et le bore	104
Figure 61	Évolution de la température de nucléation T_{N1} dans l'alliage A356 en fonction de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B ajouté.....	106
Figure 62	Variation de la taille des grains de l'alliage A356 en fonction de Al-5%Ti-1%B ajouté.	106
Figure 63	Température de nucléation T_{N1} dans l'alliage A356 en fonction du bore ajouté pour deux températures de coulée.....	109

Figure 64	Surfusion observée dans l'alliage A356 en fonction du bore ajouté pour deux températures de coulée.....	110
Figure 65	Taille des grains de l'alliage A356 en fonction du bore ajouté et de la température de coulée	111
Figure 66	Degré de récupération du bore dans l'alliage A356 coulé à deux températures différentes.....	111
Figure 67	Précipitation de AlB_2 en présence de TiB_2 dans un alliage A356 contenant 240 ppm B et coulé à 750 °C.....	112
Figure 68	(a) et (b) Cartographie réalisée par la microsonde électronique montrant l'aluminium, le titane et le bore dans un alliage A356 contenant 240 ppm B et coulé à 750 °C.....	113
Figure 69	Micrographe montrant un grand nombre des particules TiB_2 dans la microstructure d'un alliage Al-Si traité par TiB_2	117
Figure 70	Morphologies de la phase dendritique α -Al en fonction de l'alliage mère ajouté dans l'alliage A356 coulé à 750 °C et contenant 0.6%Ti en poids : (a) sans addition (alliage de base), (b) Al-10%Ti, (c) Al-5%Ti-1%B, (d) Al-2.5%Ti-2.5%B, (e) Al-1.7%Ti-1.4%B, (f) Al-4%B.....	122
Figure 71	Effet de l'addition du titane et du bore sous forme Al-5%Ti-1%B sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique dans un alliage A356.....	124
Figure 72	Effet de l'addition du titane et du bore sous forme Al-2.5%Ti-2.5%B sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique dans un alliage A356.....	125
Figure 73	Effet de l'addition du titane et du bore sous forme Al-1.7%Ti-1.4%B sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique dans un alliage A356.....	125
Figure 74	Taille des grains de l'alliage A356 en fonction du titane et du bore.....	129
Figure 75	Évolution de la taille des grains dans un alliage A356 après addition du Ti et du B en faible concentration : (a) Alliage de base, (b) 0.08% Ti, (c) 0.08% Ti + 0.016% B, (d) 0.08% B.....	129
Figure 76	Forme du Si eutectique dans un alliage Al-7%Si : (a) sans addition, (b) 80 ppm Ti (Al-10%Ti), (c) 80 ppm Ti + 16 ppm B (Al-5%Ti-1%B), (d) 80 ppm B (Al-4%B)	134

Figure 77	Zone élargie montrant la température de nucléation et la croissance du Si eutectique dans un alliage binaire expérimental Al-7%Si traité par des quantités croissantes en (a) Al-10%Ti et (b) Al-4%B.....	135
Figure 78	Côté riche en Al du digramme de phase du système Al-B	137
Figure 79	Courbes d'analyses thermiques de l'aluminium ultra pur comparées à celles de l'alliage binaire Al-7%Si (traitement avec du bore)	138
Figure 80	Coexistence de AlB_{12} et AlB_2 dans l'aluminium ultra pur (décomposition de AlB_{12} en AlB_2).....	139
Figure 81	Présence du bore et du silicium dans l'aluminium ultra pur traité par le B	140
Figure 82	Distribution du (a) bore et du (b) silicium dans un échantillon Al-7%Si traité par 80 ppm B	140
Figure 83	Image agrandie montrant la présence simultanée du Ti et du B dans l'aluminium ultra pur	141
Figure 84	Distribution du (a) titane et du (b) bore dans l'aluminium ultra pur traité par 80 ppm B et 80 ppm Ti	141
Figure 85	Macrostructures de l'aluminium pur traité par deux types d'affineurs : (a) Al pur (aucun traitement), (b) Al pur + Al_3Ti (600 ppm), (c) Al pur + Al_3Ti (1000 ppm), (d) Al pur + TiB_2 (15 ppm), (e) Al pur + TiB_2 (30 ppm)	148
Figure 86	Macrostructures de l'aluminium pur traité par des doses progressives en bore : (a) 30 ppm B, (b) 60 ppm B, (c) 120 ppm B, (d) excès en B	149
Figure 87	Variation de la taille des grains de l'alliage A356 : (a) A356 (sans addition), (b) A356 traité par Al-10%Ti, (c) A356 traité par Al-5%Ti-1%B (15 ppm), (d) A356 traité par Al-5%Ti-1%B (30 ppm), (e) A356 traité par 60 ppm B par Al-4%B, (f) A356 traité par excès de bore.....	151
Figure 88	Taille des grains dans l'alliage A356 en fonction de la poudre Al_3Ti injectée.	153
Figure 89	(a) Température de nucléation T_{NI} et (b) surfusion dans l'alliage A356 en fonction de Al_3Ti injectée	153
Figure 90	Taille des grains dans des échantillons A356 injectés par Al_3Ti : (a) Alliage de base (sans traitement), (b) 5 g d' Al_3Ti , (c) 20 g d' Al_3Ti , (d) 50 g d' Al_3Ti	154

Figure 91	Taille des grains dans l'alliage A356 après divers temps d'injection de la poudre TiB_2	155
Figure 92	Surfusion observée après divers temps d'injection des particules TiB_2	155
Figure 93	Cartographie réalisée par la microsonde électronique dans un échantillon A356 injecté par Al_3Ti en poudre montrant la distribution de l'aluminium, du titane et du silicium dans une phase riche en titane.....	159
Figure 94	Zone élargie représentant la partie où la lecture a été faite (sur une distance de 21 μm séparant les bords A et B, 8 lectures effectuées)	160
Figure 95	Pourcentage du silicium analysé dans les composés $(Al,Si)_3Ti$	160
Figure 96	Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-10%Sr.....	165
Figure 97	Variation de la taille des grains dans l'aluminium pur : (a) addition du Ti et du Sr, (b) addition du Ti, B et du Sr.	166
Figure 98	Partie riche en titane du diagramme de phase du système binaire Al-Ti....	167
Figure 99	(a) Taille des grains dans l'aluminium pur en fonction du strontium et du bore, (b) digramme de phase du système binaire Al-B.....	169
Figure 100	(a) Taille des grains dans l'alliage A356 en fonction du Ti ajouté, (b) variation de la température de nucléation de la phase dendritique après addition du strontium et du titane.....	173
Figure 101	Température eutectique dans l'alliage A356 après addition du Sr et addition progressive en Ti à divers temps de maintien (30, 60, 90 min)	173
Figure 102	Micrographes optiques montrant l'effet combiné du modificateur et de l'affineur sur la forme dendritique et la forme du silicium : (a) aucune addition, (b) 0.1% Ti, 200 ppm Sr.....	174
Figure 103	Cartographie obtenue par la microsonde électronique montrant la dispersion du titane et du strontium dans un alliage A356 traité par 0.4%Ti, 200 ppm Sr et coulé après 120 minutes de temps de maintien	175
Figure 104	Courbes de solidifications avant et après additions : (a) début de solidification, (b) zone de la réaction eutectique.....	177
Figure 105	Courbes d'analyse thermique décrivant la zone du silicium eutectique dans l'alliage A356 traité par 200 ppm Sr et deux additions différentes en Ti et en B grâce à l'alliage mère Al-5%Ti-1%B.....	179

- Figure 106 (a) Variation de la taille des grains dans l'alliage A356 après addition du strontium et de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B, (b) variation de la température de nucléation dendritique après addition d'Al-5%Ti-1%B et du strontium 181
- Figure 107 Micrographes optiques montrant l'effet du traitement combiné sur la forme dendritique et sur la forme du silicium : (a) sans aucune addition, (b) 0.1%Ti, 200 ppm B, 200 ppm Sr avec un temps de maintien de 10 minutes..... 182
- Figure 108 Cartographie réalisée dans l'aluminium pur traité par 200 ppm Sr et la poudre TiB₂ montrant la distribution des particules TiB₂ et du strontium.. 183
- Figure 109 (a) Début de solidification avec traitement combiné par Sr + B, (b) réaction eutectique dans l'alliage A356 185
- Figure 110 Évolution de la taille des grains dans l'alliage A356 en fonction du strontium (200 ppm) et des additions progressives en B à l'aide de Al-4%B 186
- Figure 111 Variation de la température du silicium eutectique dans l'alliage A356 en fonction du strontium (200 ppm) et des additions différentes en bore à l'aide de Al-4%B..... 187
- Figure 112 Analyse par rayons X à dispersion (EDX) de la phase SrB₆ prouvée par des pics d'intensité élevée dans l'aluminium pur traité par 200 ppm Sr et 0.4%B (Al-4%B)..... 190
- Figure 113 Cartographie réalisée par la microsonde électronique montrant l'association du strontium et du bore dans l'aluminium pur formant par conséquent des phases de type SrB₆..... 191
- Figure 114 Micrographes représentant l'effet simultané du traitement du métal liquide sur la forme dendritique et sur la forme du silicium dans un échantillon d'alliage A356: (a) aucune addition, (b) 200 ppm Sr + 0.1%B 193
- Figure 115 (a) et (b) Agglomération des intermétalliques basés en bore dans un alliage contenant 0.4%B et coulé après 120 min. 194
- Figure 116 Courbes de récupération du strontium après son addition dans (a), (c), (e) Al pur traité respectivement par Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B, et dans (b), (d), (f) A356 traité respectivement par Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B 197
- Figure 117 Caractéristiques des particules de la phase silicium eutectique : (a) surface moyenne (μm^2), (b) longueur moyenne (μm), (c) rondeur, (d) rapport longueur/largeur, (e) densité (No./mm²)..... 201

- Figure 118 Micrographie optique décrivant la microstructure riche en phases d'un alliage 390 traité par 0.4%Ti (Al-10%Ti) et 200 ppm Sr (Al-10%Sr) 202
- Figure 119 Courbe d'analyse thermique d'un alliage A390 (17%Si) tel que coulé à un taux de refroidissement de ~ 0.8 °C/s dans un moule en graphite..... 205
- Figure 120 Microstructure de l'alliage 390 montrant la forme de la phase dendritique : (a) structure allongée ou étirée, (b) structure cellulaire après addition du titane et du strontium (flèches montrant le Si primaire et le Si eutectique) 206
- Figure 121 Variation de la taille granulaire dans des échantillons 390 traités par 200 ppm Sr et des additions progressives en Ti sous forme Al-10%Ti..... 210
- Figure 122 Variation de la taille granulaire dans des échantillons 390 traités par 200 ppm Sr et des additions progressives en Ti et en B à l'aide de Al-5%Ti-1%B .. 210
- Figure 123 Évolution de la taille des grains dans des spécimens relatifs à l'alliage hypereutectique 390 traité par 200 ppm Sr et des additions croissantes en bore sous forme d'alliage mère Al-4%B..... 211
- Figure 124 Variation de la taille des grains dans l'aluminium pur (0%Si), dans l'alliage hypoeutectique 356 ($\sim 7\%$ Si) et dans l'alliage hypereutectique 390 ($\sim 17\%$ Si) en fonction du Si en pourcentage en poids..... 211
- Figure 125 Forme des grains dans un alliage hypereutectique 390 traité par trois additions différentes en affineur de grain : Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B 212
- Figure 126 Microstructure de l'alliage A390 : (a) non modifié (alliage de base), (b) forme après grossissement (alliage de base), (c) alliage traité par 200 ppm Sr, mélange d'un silicium aciculaire et assez fibreux en présence de Si primaire, forme dendritique arrondie ou de rosettes..... 213
- Figure 127 Courbes d'analyse thermique montrant la zone de la température de nucléation du silicium eutectique dans une série d'alliage 390 ($\sim 17\%$ Si) coulée après deux temps de maintien, traitée par 200 ppm Sr et du titane dont le pourcentage ajouté allant de 0.1 à 0.4% (Al-10%Ti)..... 216
- Figure 128 Courbes d'analyse thermique montrant la zone de la température de nucléation du silicium eutectique dans une série d'alliage 390 ($\sim 17\%$ Si) coulée après deux temps de maintien, traitée par 200 ppm Sr, du bore et du titane dont le pourcentage ajouté allant de 0.1 à 0.4% (Al-5%Ti-1%B) 217

- Figure 129 Courbes d'analyse thermique montrant la zone de la température de nucléation du silicium eutectique dans une série d'alliage 390 (~17%Si) coulée après deux temps de maintien, traitée par 200 ppm Sr, du bore dont le pourcentage ajouté va de 0.1 à 0.4% (Al-4%B) 218
- Figure 130 Paramètres du silicium eutectique dans l'alliage hypereutectique A390 traité par différents agents d'affinage et de modification. (a) surface moyenne (μm^2), (b) longueur moyenne (μm), (c) densité des particules (No./ mm^2). 221
- Figure 131 Micrographe optique identifiant la formation des phases TiSi_2 dans un alliage 390 (~ 17%Si) traité par 200 ppm Sr, 0.4%Ti et coulé à 750 °C après 120 minutes de temps de maintien 223
- Figure 132 Distribution de l'aluminium, du titane et du silicium dans un alliage 390 traité par Al-10%Ti, 200 ppm Sr, montrant la phase TiSi_2 et coulé après 120 minutes de temps de maintien 224
- Figure 133 Analyse par rayons X à dispersion (EDX) de la phase TiSi_2 prouvée par des pics d'intensité élevée 224
- Figure 134 Variation de la fraction surfacique de la phase TiSi_2 dans deux alliages hypereutectiques 390 coulés après deux temps de maintien différents (balayage sur 15 images)..... 225
- Figure 135 Variation de la composition de la phase Al_3Ti en fonction du silicium..... 227
- Figure 136 Formation des oxydes de type Sr-O dans un alliage 390 traité par 200 ppm Sr et Al-4%B, et coulé après 120 minutes de temps de maintien..... 229

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Quelques caractéristiques des affineurs de grain	19
Tableau 2	Paramètres microstructuraux caractérisant les particules Al_3Ti dans l'alliage mère Al-Ti.....	27
Tableau 3	Rapports d'orientations entre TiB_2 , Al_3Ti et $\alpha-Al$	50
Tableau 4	Composition chimique de l'alliage A356 utilisé dans ce travail.....	72
Tableau 5	Composition chimique des alliages utilisés.	77
Tableau 6	Analyse chimique en % atomique des particules intermétalliques dans l'alliage mère Al-10%Ti	85
Tableau 7	Analyse chimique en % atomique des particules intermétalliques dans Al-4%B	89
Tableau 8	Effet du titane sous forme Al-10%Ti sur la température de nucléation des particules eutectiques de silicium (échantillons coulés après 30 min de temps de maintien).....	123
Tableau 9	Variation de la température eutectique du Si en fonction du B dans l'alliage A356.....	126
Tableau 10	Résultats de l'analyse chimique montrant les pourcentages des différents éléments dans la matrice d'aluminium dans un alliage A356 non traité et non modifié	158
Tableau 11	Identification de la phase riche en titane dans un alliage A356 traité par l'alliage mère binaire Al-10%Ti.....	161
Tableau 12	Analyse chimique en % atomique des particules intermétalliques dans Al-10%Sr.....	164
Tableau 13	Réactions dans l'alliage hypereutectique 390 (17%Si)	204
Tableau 14	Identification de la phase $(Al,Si)_2Ti$ dans un alliage hypereutectique 390 (éléments en pourcentage atomique)	226

CHAPITRE 1
INTRODUCTION

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 INTRODUCTION

L'affinage des grains dans les alliages de fonderie d'Al-Si est habituellement évalué par la présence de titane Ti et de bore B. Depuis les années 1980, l'analyse thermique s'est imposée comme une alternative importante pour déterminer le degré d'affinage de grain et prévoir aussi le degré de modification du silicium eutectique. L'affinage de grain est considéré comme l'un des processus de traitement du métal liquide les plus importants pour les alliages d'aluminium. Trois types différents de morphologie de grain sont possibles : colonnaires, colonnaires jumelés et équiaxes. Il est bien connu qu'une structure équiaxe de grain assure des propriétés mécaniques uniformes, une déchirure chaude réduite, une distribution des deuxième phases et une microporosité sur une échelle fine.

L'affinage des grains dans les alliages d'aluminium a pour but d'augmenter le nombre de sites de cristallisation de la phase proeutectique (phase α -Al) et éviter la croissance colonnaire. Afin d'avoir une taille de grain à l'échelle fine, la manière la plus largement pratiquée est de présenter des noyaux efficaces dans le métal liquide à l'aide des raffineurs de grain d'Al-Ti-B qui contiennent habituellement des germes actifs comme le TiAl_3 , TiB_2 , AlB_2 ou encore $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$. Des études thermodynamiques suggèrent que ces dernières particules se convertissent en TiB_2 , de sorte que le titane se répandrait dans les particules $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ tandis que l'aluminium se répand dehors, ayant pour résultat la formation de TiB_2 .

Un des problèmes principaux en obtenant l'affinage des grains est le temps de contact entre les sites de nucléation et le métal liquide qui ne doit pas dépasser un seuil critique. Si ce temps de contact est trop court, une taille de grain plus fine ne peut être réalisée. D'autre part, si ce temps est trop long, l'efficacité du raffineur de grain sera abaissée. L'agglomération et l'arrangement des particules $TiAl_3$ et TiB_2 sont la raison principale d'un tel effacement. Une agitation pourrait aider à surmonter des problèmes d'effacement. Si la taille des grains dépend fortement de divers facteurs : taille, quantité et morphologie des substrats nucléants, nature de l'alliage mère, temps de maintien avant la coulée, température de surchauffe, taux de refroidissement, type de moule utilisé, teneur en silicium, elle joue également un grand rôle dans la détermination de la taille des grains. En effet, lorsque le silicium est ajouté en faible quantité à l'aluminium, il réduit la taille de grain par ce qu'on l'appelle des effets constitutionnels ou de croissance de restriction. Cependant, au-dessus d'environ 3 % en poids de silicium, l'augmentation de la taille de grain se produit. On a suggéré que l'interface TiB_2 constitue un emplacement énergétiquement favorable pour des atomes de silicium, comparé aux frontières de la matrice subgrain/grain. Un autre facteur, qui pourrait être d'importance, est que la solubilité du titane en aluminium solide diminue avec la présence du silicium.

Si le système d'alliage Al-Si est largement répandu dans l'industrie en constituant environ 85 à 90 % de pièces d'aluminium produites, le silicium eutectique dans les alliages non traités est souvent très brut, menant à des propriétés mécaniques faibles, en particulier la ductilité. Ces propriétés sont fortement influencées par la morphologie du silicium eutectique. Cette dernière change de sa structure brute originale de plaquettes en structure fibreuse moins nocive et plus fine, connue sous le nom de modification

eutectique, ce qui mène à une amélioration significative des propriétés mécaniques des produits. La modification du silicium eutectique est habituellement accomplie en ajoutant certains agents de modification comme le strontium Sr. Cependant, une surmodification peut mener à la formation de porosités et au retour du silicium à sa forme initiale en affaiblissant de nouveau les caractéristiques de l'alliage.

L'addition du strontium dans les alliages Al-Si mène à une augmentation considérable de la quantité de la phase dendritique α -Al et change la forme des dendrites. En présence d'un affineur de grain comme Al-Ti-B, la réduction du modificateur est considérable puisque l'interaction Sr-Ti change alternativement la fraction volumique de la phase dendritique d' α -Al et la morphologie de la phase de silicium.

1.2 OBJECTIFS

Cette étude vise d'une part, à établir des mécanismes convenables d'affinage des grains dans les alliages Al-Si en procédant soit par l'addition de différents alliages mères ou en appliquant une injection de poudre dans le métal liquide avant la coulée, et d'autre part, à étudier les conséquences de l'interaction affinage-modification dans les alliages Al-Si. Différents paramètres de temps et de température sur les courbes d'analyse thermique sont analysés. Ces variables présentent les meilleures corrélations avec la taille des grains. En effet, cette recherche a pour but de :

1. Déterminer l'effet de différents alliages mères (Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B, Al-2.5%Ti-2.5%B, Al-1.7%Ti-1.4%B, Al-4%B,) sur la taille des grains et sur la morphologie de la phase α -Al en variant les temps de maintien avant la coulée (30 min, 60 min et 90 min).

2. Étudier les conséquences de l'addition des raffineurs de grains (Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-%B) en faibles quantités sur l'affinage de grains en utilisant l'alliage binaire expérimental Al-7%Si et comparer ses résultats à ceux de l'alliage A356.
3. Déterminer l'influence de l'addition de la poudre (TiB_2 et Al_3Ti) sur la réalisation de l'affinage des grains avec des temps d'injection différents et comparer sa puissance à celle des alliages mères ajoutés.
4. Étudier l'impact de deux températures de surchauffe (750 °C et 950 °C) sur le degré d'affinage des grains.
5. Identifier l'effet de l'interaction entre le modificateur Sr et le raffineur de grain (Al-10Ti, Al-5Ti-1B, Al-4B), l'interaction entre le silicium et le titane, et leur compétition sur la morphologie du silicium eutectique, sur la taille des grains et sur la forme de la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$.
6. Étudier l'effet de l'augmentation du contenu du silicium sur le degré d'affinement des grains en utilisant l'aluminium pur et deux alliages de la famille Al-Si, à savoir, l'alliage A356 (~ 7%Si) et l'alliage 390 (17%Si).

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2 INTRODUCTION

Les alliages aluminium-silicium (Al-Si) sont souvent utilisés dans les applications automobiles en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, bonne coulabilité, bonne résistance à la corrosion, températures de fusion peu élevées, absence de fissuration à chaud et bonne répartition des porosités due au retrait lors de la solidification [1]. Les pièces produites à partir de ces alliages s'étendent à plusieurs utilisations, comme par exemple, des blocs de moteur, des culasses et des roues. Selon le niveau du silicium, les alliages aluminium-silicium peuvent être classés en trois catégories : hypoeutectiques (5-10% Si), eutectiques (11-13% Si) et hypereutectiques (14-20% Si). Comme le montre le diagramme de phases du système Al-Si (figure 1), le point eutectique E est à la température de 577 °C contenant 11,7% en poids de silicium. À ce point E, la phase liquide est en équilibre avec deux phases solides.

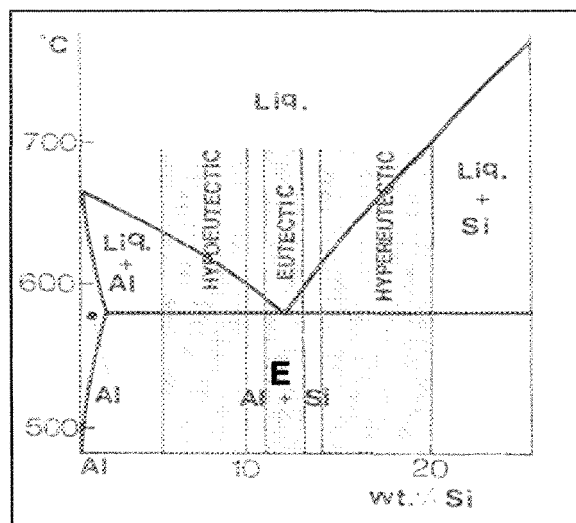


Figure 1 Diagramme de phase du système Al-Si [2].

2.1 PHÉNOMÈNE DE SOLIDIFICATION

La solidification d'un métal liquide peut procéder à partir du bord du bâti vers l'intérieur par l'extraction de la chaleur sur les surfaces du bâti. L'extraction de la chaleur produit des gradients thermiques dans le bâti par lequel la chaleur peut être extraite à partir des régions centrales du bâti. Le comportement de solidification est fortement influencé par le gradient thermique dans le liquide et la vitesse avec laquelle l'avant de solidification se déplace par le bâti.

La morphologie des grains dans des alliages tels que moulés peut être classée par catégorie comme équiaxe ou colonnaire. Les grains d'une structure équiaxe sont nucléés dans le bain liquide en l'avant du front de solidification sur des particules délibérément ajoutées comme inoculants ou présentes comme impuretés. Dans les alliages industriels, la surfusion exigée pour lancer un grain sur une particule d'inoculant est produite par des effets constitutionnels : la division du corps dissous entre le liquide et le solide crée un profil de corps dissous en l'avant du front de solidification, abaissant la température locale de liquidus. En l'absence des grains équiaxes, la croissance est typiquement colonnaire; les grains colonnaires se développent approximativement perpendiculaires à la direction de l'écoulement de la chaleur et ont un allongement élevé. La croissance des grains colonnaires est bloquée s'il y a suffisamment de grains équiaxes. Étant donné l'importance de la morphologie de grain pour les propriétés d'un alliage coulé, il est important de prévoir les conditions qui causent la transition d'une croissance colonnaire à équiaxe [3].

Pendant leur croissance, des grains équiaxes peuvent adopter diverses morphologies, selon le taux de refroidissement et la teneur en corps dissous dans le métal

liquide et le degré où un grain peut se développer avant un impact ou une collision avec d'autres grains. Les grains équiaxes se développent au commencement comme sphéroïdes, mais une interface douce de solide-liquide devient instable à mesure que le rayon du grain augmente. Le grain devient globulaire et puis adopte une structure dendritique fortement embranchée. Cette évolution est accélérée par des taux élevés de refroidissement et la teneur de corps dissous.

La morphologie des grains colonnaires est influencée par un refroidissement réalisé constitutionnellement en avant du front de solidification. Dans les situations où la surfusion est plus grande en avant de ce front qu'au front lui-même, l'interface de solide-liquide est instable et a comme conséquence des structures dendritiques. Plus le refroidissement constitutionnel est grand, plus les dendrites sont pointues et embranchées. En l'absence d'une région refroidie constitutionnellement, l'interface de solide-liquide reste plane. La microstructure observée peut être influencée par grossissement des bras de dendrite après que la solidification soit complétée; la structure d'un front de solidification qui a été éteint pour préserver sa structure est souvent nettement différente de celle-là formée sans éteindre dans des conditions autrement identiques de solidification.

2.2 IMPORTANCE DE L'ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique pourrait fournir une méthode fiable pour la détermination de la taille des grains, la modification du silicium eutectique et même la quantification de la teneur en fer de l'alliage si cette dernière est égale ou supérieure à 0.6 % en poids [4]. L'analyse thermique consiste à enregistrer l'évolution de la température d'un alliage en fonction du temps durant la solidification. Pendant le refroidissement, de la chaleur est dégagée et la

température monte jusqu'à une valeur voisine de la valeur d'équilibre. Ce processus de réchauffement est appelé recalescence. La surfusion qui représente une force thermodynamique apparaît sur la courbe de solidification comme une baisse de température située sous la température d'équilibre de la réaction [5].

L'affinage de grain est un résultat de deux processus séparés : nucléation de nouveaux cristaux de l'aluminium liquide, suivie par une croissance avec une taille limitée. Ces deux processus ont besoin d'une force motrice qui doit être assurée au système par l'intermédiaire d'une surfusion et d'une sursaturation par rapport aux conditions d'équilibre du système réel. La figure 2 (a) montre que pendant toute la première période du procédé de solidification, seulement les parties du métal liquide qui sont en contact avec les murs de moule sont refroidies à un degré tel que la nucléation de nouveaux grains d'aluminium puisse se produire. La figure 2 (b) prouve que la nucléation commence au-dessus de la température de croissance d'état d'équilibre. Ceci signifie que les nouveaux cristaux peuvent être formés, non seulement au premier contact du bain liquide avec les murs froids du moule, mais également dans le liquide.

Ce phénomène est dû aux particules ayant un pouvoir de nucléation élevé (borures de titane). Ces dernières deviennent actives à une surfusion allant seulement de 0.1 à 0.2 °C lorsqu'elles sont ajoutées au métal liquide. Les particules d'inoculation ajoutées au métal liquide doivent être des substrats efficaces pour la nucléation hétérogène afin de réaliser l'affinage de grain. Cependant, la nucléation peut se produire seulement si l'alliage liquide est suffisamment refroidi. Dans un système de solidification, le bain liquide restant peut être refroidi seulement s'il y a un certain corps dissous dans ce bain liquide pour limiter la croissance du solide ou une concurrence colonnaire avec la

Autres paramètres de température vues sur la figure 2 correspondent à :

T_E = La température d'équilibre du liquidus.

T_G = La température de croissance d'état d'équilibre du métal en fusion.

T_N = Le début de température de nucléation. T_N est appelé le pouvoir de nucléation des particules présentes dans le métal liquide. Ce point est plus facilement reconnu par un changement soudain sur la dérivée, comme indiqué sur la figure.

T_{MIN} = La température à laquelle les cristaux nouvellement nucléés se sont développés à tel point que la chaleur latente libérée balance des équilibres. Après ce moment, le métal en fusion chauffe réellement jusqu'à la température de croissance d'état d'équilibre. La période de temps requise pour ce chauffage est appelée période de recalescence (t_{Rec}).

2.3 PHÉNOMÈNE DE NUCLÉATION

L'affinement de grain est réalisé par l'addition des alliages mères de type Al-5Ti-1B et/ou Al-Ti sous une forme gauffrée. Le taux d'addition de 1 kg/1000 kilogramme donne des additions en Ti et en B de 0.005% et de 0.001% respectivement. Une telle addition produirait typiquement des grains de structure équiaxe avec une taille de grain allant de 100 à 150 μm dans un petit lingot d'aluminium pur commercial. Le phénomène d'affinage de grain est directement lié au processus de nucléation et de croissance des grains d'aluminium. Ceci est basé sur les idées de nucléation de Volmer et de Weber [9] (1925). La théorie implique la nucléation homogène et hétérogène. Dans un métal pur solidifié, la taille critique de noyau pour la survie est donnée par :

$$r_{\text{homogène}}^* = \frac{-2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad \text{Équation 1}$$

La barrière d'énergie libre est donnée par :

$$\Delta G_{\text{homogène}}^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_v^2} \cong \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad \text{Équation 2}$$

où γ_{sl} est l'énergie surfacique de l'interface séparant le germe solide du liquide en J/m^2 .

En substituant $\Delta G_v = \frac{L_v \Delta T}{T_s}$ dans l'équation 2, on obtient la relation suivante :

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{sl}^3 T_s}{3L_v^2} \right) \left(\frac{1}{\Delta T^2} \right) \quad \text{Équation 3}$$

où L_v est la chaleur latente de solidification par unité de volume, ΔT est la surfusion ($T_s - T$) et T_s est la température de surfusion.

La figure 3 illustre bien l'évolution de l'énergie libre en fonction du rayon du germe. Il est clair que le rayon critique r^* et l'énergie libre totale ΔG^* sont inversement proportionnels à la surfusion ΔT . Un germe dont le rayon est supérieur au rayon critique r^* a tendance à croître, puisqu'une augmentation de son rayon entraîne une diminution de l'énergie libre du système. Par contre, si $r < r^*$, le germe aura tendance à se dissoudre dans le liquide.

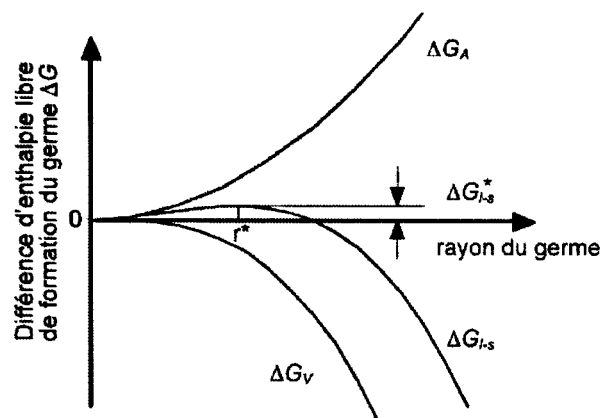


Figure 3 Évolution de l'énergie libre associée à la formation d'un germe de taille r .

Quant à la nucléation hétérogène, la taille critique d'un noyau est donnée par :

$$r_{\text{hétérogène}}^* = \frac{-2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad \text{Équation 4}$$

Les équations (1) et (4) sont identiques pour les deux types de nucléation homogène et hétérogène. La barrière de potentiel que le germe doit franchir pour atteindre sa taille critique est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}}^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_v^2} \right) f(\theta)$$

où $f(\theta)$ est une fonction de l'angle de contact θ sur le substrat sur lequel la nucléation a lieu. La figure 4 (a) montre un solide nucléé sur un substrat dans un liquide. La figure 4 (b) montre la variation de $f(\theta)$ avec θ et puisque $f(\theta)$ est toujours ≤ 1 , l'énergie libre critique pour la nucléation hétérogène est toujours inférieure ou égale à celle pour la nucléation homogène. Cependant, il est clair que les substrats hétérogènes efficaces sont ceux avec θ de près de zéro [10]. Les valeurs de surfusion ΔT sont de l'ordre 0.1 à 0.2 °C pour des taux de nucléation observables en alliages d'aluminium commerciaux avec des raffineurs de grain. Par conséquent, la nucléation clairement hétérogène a lieu. L'expression simplifiée pour le taux de nucléation hétérogène par volume unitaire en $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ est la suivante :

$$I_{\text{hétérogène}}^v = 10^{18} N_v^p \exp \left[\frac{-16\pi\gamma_{sl}^3 f(\theta)}{3K_B \Delta S^2 \Delta T^2} \right]$$

où K_B est la constante de Boltzmann J/°C, N_v^p est le nombre des nucléants/ m^3 et $I_{\text{hétérogène}}^v$ est le taux de nucléation hétérogène des nucléants/ m^3s .

Par conséquent, on peut voir que si l'angle de contact est de près de zéro, le mouillage du substrat pour la nucléation est favorisé et le taux de nucléation est augmenté.

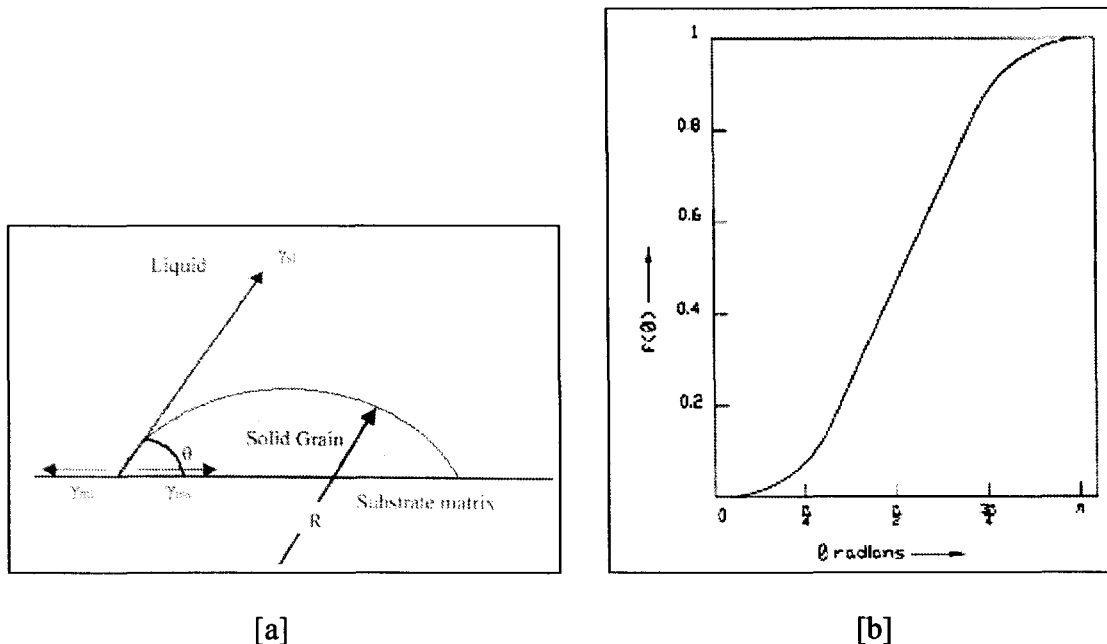


Figure 4 Représentation schématique montrant (a) la formation d'un mouillage sphérique d'un solide S sur un substrat, angle de contact et les tensions surfaciques, (b) la variation de $f(\theta)$ avec θ où $f(\theta)$ est égale à $(2 - 3 \cos\theta + \cos^3 \theta)/4$ [10].

Quand les sites de germination sont dispersés d'une façon homogène dans le bain liquide, une structure granuleuse fine résulte. Les sujets importants pour comprendre les phénomènes de nucléation sont récapitulés comme suit : l'angle de contact entre le métal fondu et les particules nucléation, l'énergie d'interface entre le métal fondu et les nucléants et la cohérence des mailles des nucléants et métal liquide. La présence des phases possibles à des différentes T dans le bain liquide peut être évaluée en comparant l'énergie libre ΔG des réactions. Basé sur des données thermodynamiques, les résultats calculés sont illustrés dans la figure 5. On peut observer que ΔG_{TiB_2} est bien plus négative que ΔG_{Al_3Ti} et ΔG_{AlB_2} dans l'intervalle de T allant de 700 à 1200 °K, tandis que ΔG_{Al_3Ti} est moins négative que ΔG_{AlB_2} . En d'autres termes, il est plus facile former la phase TiB_2 que les phases Al_3Ti et AlB_2 . Avec l'augmentation de la température, les changements de l'enthalpie libre de Gibbs de TiB_2 et AlB_2 sont presque constants tandis que celui d' Al_3Ti

est devenu petit. En fait, la prévision théorique indique que les particules Al_3Ti deviennent instables quand la température de réaction est augmentée. Du point de vue cristallographique, et pour expliquer de plus la haute stabilité des sites de nucléation TiB_2 , l'hybridation de l'orbitale 3d du titane et de l'orbitale 2p du bore est la raison principale de la forte liaison entre ces deux éléments. Le comportement de liaison entre les couches de Ti et de B est une combinaison de nature covalente et ionique.

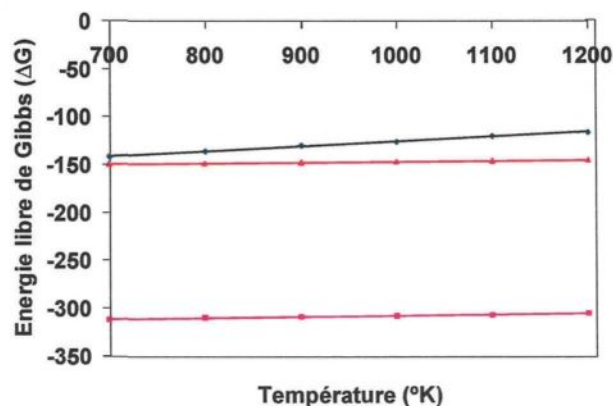


Figure 5 Énergie libre de Gibbs de TiB_2 , AlB_2 , et Al_3Ti en fonction de la température [11]

2.4 EFFET DE LA SURCHAUFFE

Comme le rapport Ti/B est décisif pour avoir un meilleur affinage des grains, la température de la coulée, elle aussi, joue un rôle très important lors de la détermination de la taille des grains. Li et *al.* [12] ont étudié l'effet de la surchauffe sur l'aluminium pur avant de couler. La figure 6 montre bien la relation entre la température de surchauffe et le diamètre moyen des grains. Il est clair qu'à mesure que la température est augmentée de 725 à 950 °C, les tailles moyennes de grain augmentent linéairement. La température de coulée est un facteur significatif pendant la réalisation de l'affinage de grain. Si la température tenante est trop haute après inoculation, quelques effacements ou

dégradations se produisent. Ceci peut être attribué à la croissance et à l'arrangement des particules de TiB_2 , laissant un alliage liquide épuisé des particules nucléantes pour un affinage efficace de grain. On sait que la taille des particules TiB_2 qui se forment à l'intérieur de l'aluminium dépend de la température du métal liquide; à des températures élevées, les particules étant formées sont si grosses qu'elles peuvent s'arranger au fond du bain liquide en vertu de leur plus grande densité. En général, la surchauffe augmente la taille des grains [13,14], mais dans certains cas elle la réduit [15].

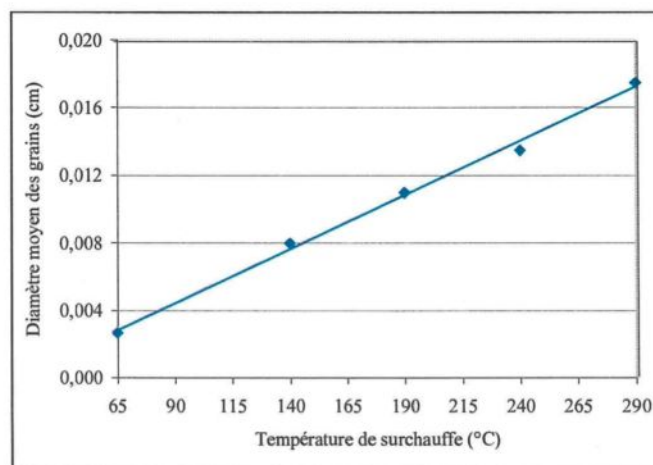


Figure 6 Effet de la température de la surchauffe sur la taille des grains dans l'aluminium pur [12].

Taylor et *al.* [16] ont étudié l'influence de la surchauffe sur la taille des grains dans les alliages de type A356 sans et avec addition de raffineurs de grain. En effet, des coulées ont été réalisées dans un moule cylindrique préchauffé à 200 °C. Les résultats montrent bien que les grains adoptent une taille large et ils ont tendance à être plus dendritiques ou plus colonnaires quand les échantillons sont surchauffés (45 à 60 °C) par rapport à ceux surchauffés de 15 °C de plus, voir figure 7 (a). L'effet de la température de la surchauffe est plus important dans la région extérieure que dans la région intérieure de la toile métallique. À basse température de surchauffe, les grains prennent une forme de

rosette comparée à une structure complètement dendritique obtenue à haute température de surchauffe. En ajoutant l'alliage mère Al-4%B comme raffineur de grain à l'alliage A356 avec 15 °C comme température de surchauffe, les grains grossissent pour des additions faibles en bore, particulièrement à 0,005% B avant que leurs tailles commencent à diminuer avec l'augmentation du B, mais les grains restent toujours à l'état non-raffiné, voir figure 7 (b). Le grossissement est observé dans les deux régions mais il est plus important dans la zone intérieure que dans la zone extérieure de la toile métallique.

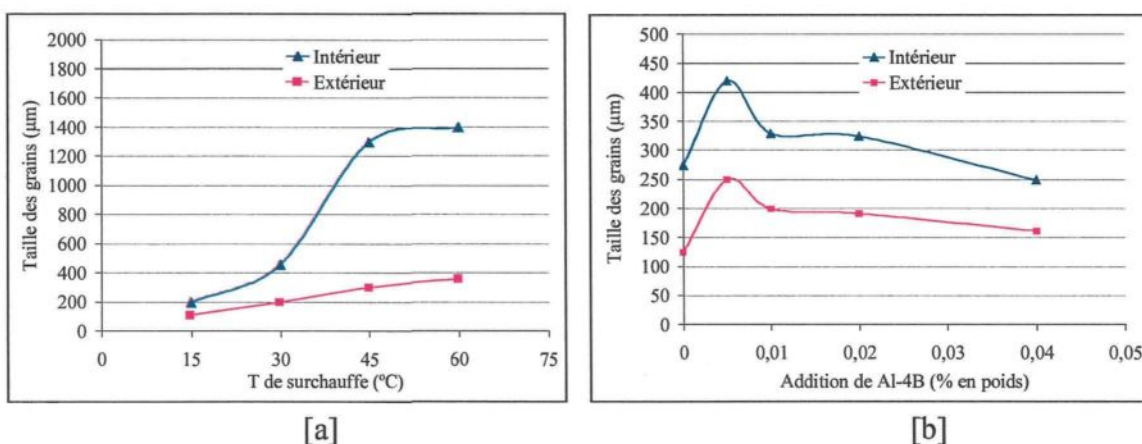


Figure 7 (a) Courbe montrant la taille moyenne des grains dans un alliage A356 non-raffiné, (b) effet de l'addition de Al-4%B sur la taille des grains d'un alliage A356 avec 15 °C de surchauffe [16].

2.5 ALLIAGES MÈRES

L'affinage de grain est un traitement du métal liquide qui consiste à ajouter au bain des éléments qui modifient le processus de solidification du métal liquide. L'affinage qui est généralement réalisé par l'addition d'un alliage mère de type Al-Ti-B est obtenu par l'augmentation de sites de cristallisation de la phase proeutectique en évitant la croissance colonnaire. Ce traitement a beaucoup d'avantages sur les propriétés [17] : Caractéristiques d'alimentation améliorées et vitesse de moulage accrue, distribution

uniforme des éléments et homogénéité améliorée, porosité réduite et élimination de la déchirure chaude, réponse augmentée à un traitement thermique ultérieur, propriétés mécaniques supérieures et usinabilité accrue.

Sigworth et Guzowski [18] ont conclu que le silicium a un effet remarquable sur l'efficacité des alliages mères de type Al-B (type AlB_2) et Al-Ti-B (riche en bore). Le bore ne raffine pas les grains dans les alliages à basse teneur en Si, mais il est un bon raffineur de grain dans les alliages où le Si est présent (5-7% en poids). La présence d'autres éléments dans les alliages de fonderie Al-Si (comme par exemple, le Cu, Zn, Fe, Mn, Ti et Sr) paraît avoir le même effet sur la performance de l'affinage des grains des AlB_2 et $(Al,Ti)B_2$. Cooper *et al.* [19] ont présumé les caractéristiques d'une gamme de raffineurs de grain (voir tableau 1). Ceci permet de mieux comprendre le phénomène de nucléation de la phase α -Al, l'agglomération, la tendance de l'empoisonnement et l'affaiblissement des emplacements de germination.

Tableau 1 Quelques caractéristiques des affineurs de grain [19].

Particule	Densité (g/cm ³)	Stabilité	Affaiblissement	Alliage mère
TiB ₂	4.52	Tf=2952 °C Haute stabilité	Significatif après plusieurs heures dû à l'agglomération	Al5Ti1B Al3Ti1B
Al ₃ Ti	3.35	Dissolution rapide dépendant du Ti en solution	Pas applicable comme phase, se dissout rapidement dans le bain liquide	Al5Ti1B Al3Ti1B AlXTi
AlB ₂	2.55	Tendance à former TiB ₂ si Ti existe en solution	Seulement si Ti existe, il serait rapide et change à TiB ₂	Al4B
(Al,Ti)B ₂	2.55 < X < 4.52	Tendance à former TiB ₂ si Ti existe en solution	Affaiblissement léger dû à la petite taille des particules et à une densité faible	TiBloy

La figure 8 montre une variation classique de la taille de grain en fonction du temps de contact après l'addition d'un raffineur de grain. La courbe est caractérisée par un décroissement rapide de la taille de grain jusqu'à une valeur minimale à un temps de contact t_c , suivi par une élévation de taille à des temps plus longs. Cette perte de raffinage est nommée effacement. Ce dernier peut être amélioré en partie par une agitation du métal liquide bien que le degré de récupération dépende de la composition de du métal en fusion. Il est bien connu que l'affinage de grain peut être perdu si le métal est tenu au-dessus de 750 °C, mais ceci peut être regagné si plus de titane est ajouté et si le métal liquide est agité.

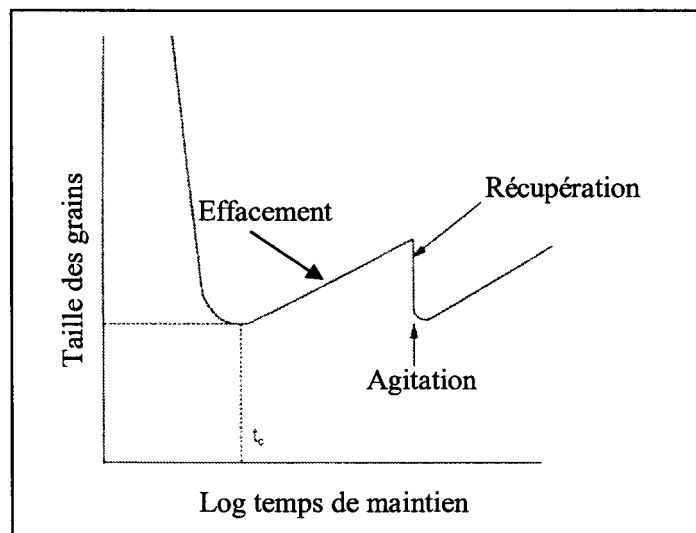


Figure 8 Comportement de la taille des grains après l'addition de raffineur de grain [20].

L'affinage des grains a beaucoup d'intérêt sur les propriétés mécaniques puisque ces dernières sont améliorées grâce à la réduction de la taille des grains. Pour certains métaux et alliages, la limite d'élasticité est inversement proportionnelle à la taille des grains, qui est déterminée par la relation de Hall-Petch [21] : $R_{e0,2} = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, où $R_{e0,2}$ est la limite d'élasticité conventionnelle, σ_0 une constante dont les dimensions sont celle

d'une contrainte, k est un paramètre dont la valeur dépend du matériau, et d la taille moyenne des grains.

En ajoutant trois alliages mères de type Al-Ti-B, Al-Ti et Al-B avec un excès de TiB_2 ($Ti/B = 2.22$), Lu et *al.* [22] ont examiné la taille des grains dans un alliage Al-7%Si (composition proche de celle de l'alliage A356 hypoeutectique). La performance de ces alliages mères est présentée à la figure 9. En effet, l'alliage binaire Al-Ti s'avère moins efficace, tandis que l'alliage Al-B est le raffineur de grain le plus puissant dans les alliages Al-Si, puisque la taille de grain change de 2000 μm à 200 μm seulement. À partir d'un certain niveau (0,1% en poids), la taille des grains reste constante même si la quantité d'alliage mère est augmentée, d'où le plateau obtenu lors de la sursaturation en alliage mère. À l'opposé, les alliages Al-B ont un comportement inefficace dans l'aluminium pur [22]. Des observations semblables ont été faites par Guzowski et *al.* [23]. Chaowalit et *al.* [24] ont prouvé que l'efficacité des nucléants résiduels de type TiB_2 et Al_3Ti diminue avec le nombre de recyclages des alliages Al-Si, ce qui explique l'augmentation de la taille des grains en fonction du nombre de répétitions des coulées.

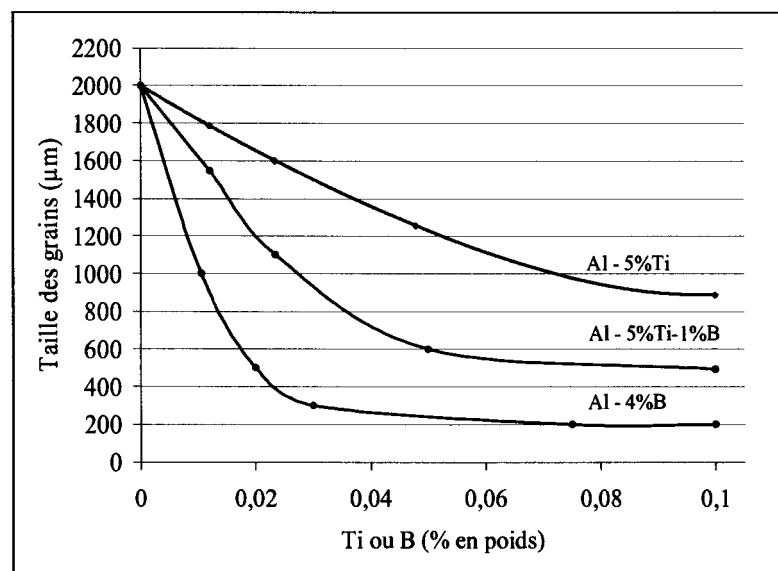


Figure 9 Affinage des grains de l'alliage 356 avec différents alliages mères [22].

2.5.1 Al-Ti-B

Le seul point controversé dans le système ternaire d'Al-Ti-B est lié aux deux borures TiB_2 et AlB_2 . Tous les deux se cristallisent dans la même structure cristalline (forme hexagonale) avec des paramètres de maille semblables. La question est de déterminer s'ils forment un composé continu monophasé $(Al,Ti)B_2$ ou s'ils coexistent dans un équilibre biphasé $AlB_2 + TiB_2$. Un monophasé a été précédemment assumé par Hayes et *al.* [25] en considérant toutes les données expérimentales disponibles à ce moment-là.

Rogl et *al.* [26] ont étudié une section isotherme à 1000 °C dans la région riche en titane en utilisant l'analyse quantitative de phase de microsonde de trois alliages ternaires fondus. Ils ont trouvé que TiB_2 est en équilibre avec toutes les phases binaires Al-Ti riches en Al. Le coin riche en aluminium du diagramme de phase ternaire a été calculé d'abord par Hayes et *al.* [25]. Aucun paramètre ternaire n'a été employé dans ce travail. La question si TiB_2 et AlB_2 existent en deux phases séparées ou comme solution pleine continue n'a pas été résolue. Zupanic et *al.* [27] ont étudié les alliages fondus par arc dans la composition triangulaire Al- AlB_2 - TiB_2 et ont trouvé quatre phases pleines : (Al), AlB_{12} , AlB_2 et TiB_2 . La phase AlB_{12} , qui est stable à des températures très élevées dans le système binaire Al-B, se décompose pendant le recuit sous 900°C. Les deux borures AlB_2 et TiB_2 se sont avérés pour coexister même après 1000 h à 800°C. Une formation de diborure mélangé $(Al,Ti)B_2$ n'a pas été observée [28,29]. Fjellstedt et *al.* [30] ont produit des alliages riches en Al par plusieurs méthodes différentes de fabrication d'échantillon. Ils ont conclu que seulement la solubilité maximale de l'aluminium dans TiB_2 (jusqu'à 0.15 % poids d'Al) et le titane dans AlB_2 (jusqu'à 0.2 % poids de Ti) existe à 800°C, par conséquent une phase continue $(Al,Ti)B_2$ n'est pas stable.

Basé sur l'entité de ces données, les phases AlB_2 et TiB_2 ont été modélées dans le travail de Gröbner et *al.* [31] en tant que deux phases séparées sans n'importe quelle solubilité. Aucune phase ternaire ou solubilité ternaire n'existe dans ce système, aucun paramètre ternaire n'est nécessaire pour le calcul. Le diagramme de phase complet pour le système Al-Ti-B peut être calculé à partir des données binaires et de l'extrapolation. Une section isotherme à 500 °C est donnée dans la figure 10. Il est important de noter que les équilibres de phase dans le coin riche en aluminium ne sont pas changés sensiblement si une gamme idéale homogène de solution $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ n'a pas été assumée. La raison pour ceci est la stabilité thermodynamique beaucoup plus élevée de TiB_2 comparée à celle de AlB_2 .

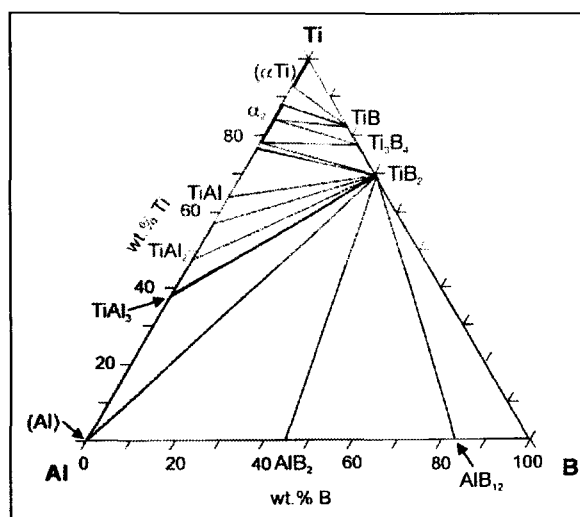


Figure 10 Section isothermique calculée du système ternaire Al-Ti-B à 500 °C [31].

Quand un alliage mère de type Al-Ti-B est ajouté à un alliage tel que A356 (~7%Si), plusieurs phases intermétalliques prennent naissance. Parmi celles-ci, on cite les intermétalliques de type $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ [32,33] et $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ [34]. Ramos et *al.* [34] ont réalisé une recherche détaillée sur la phase ternaire $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ qui appartient au système Ti-Si-B. Grâce aux rayons X, cette phase est caractérisée par une structure cristalline hexagonale

avec des paramètres de maille $a = 0.68015$ nm et $c = 0.33377$, et elle se forme du liquide à travers la réaction péritectique suivante : $L + \text{TiB} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$.

Comme le montre la figure 11, qui présente une projection du liquidus de la partie riche en Ti du système Ti-Si-B, cinq régions de solidification primaire coexistent, à savoir, Ti_{ss} , Ti_5Si_3 , $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, TiB et TiB_2 . À 1200 °C, la phase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ se forme dans des champs biphasés : Ti_{ss} , Ti_5Si_3 et TiB . La solidification se termine avec un eutectique ternaire invariable $\text{Ti}_{\text{ss}} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, qui devrait correspondre à la plus basse température de liquidus dans la région représentée dans la figure. Basé sur les températures invariables de réaction dans le côté riche en Ti des systèmes de Ti-Si [35] et de Ti-B [36], cette température eutectique ternaire devrait être inférieure à 1330 °C.

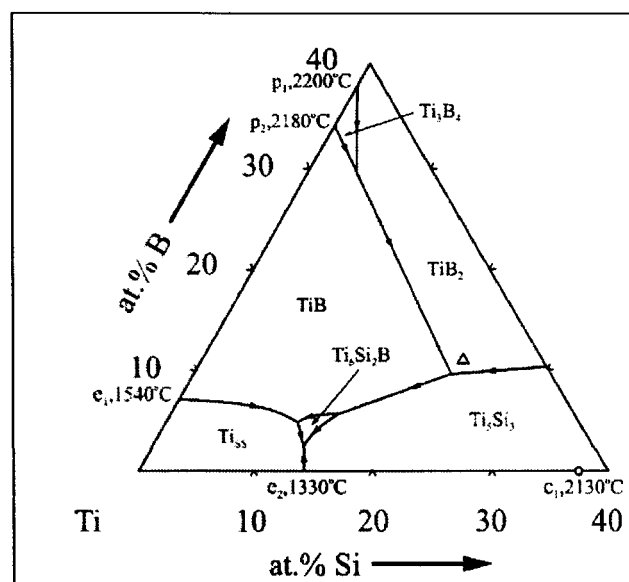


Figure 11 Projection du liquidus du système Ti-Si-B dans la partie riche en Ti. Le symbole Δ marque la composition de la phase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ [34].

2.5.2 Al-Ti

Un des effets de la présence de titane Ti dans un alliage d'aluminium est la réduction de la taille des grains. Cependant, cette réduction n'est plus réalisable dans l'aluminium pur

puisque le nombre des grains par unité de longueur augmente, et par conséquent, la taille des grains croît aussi comme le présente la figure 12. Cette taille devient presque constante lorsque la teneur en titane se situe entre 0.08% et 0.13% avant qu'elle commence à augmenter de nouveau avec accroissement du pourcentage du titane.

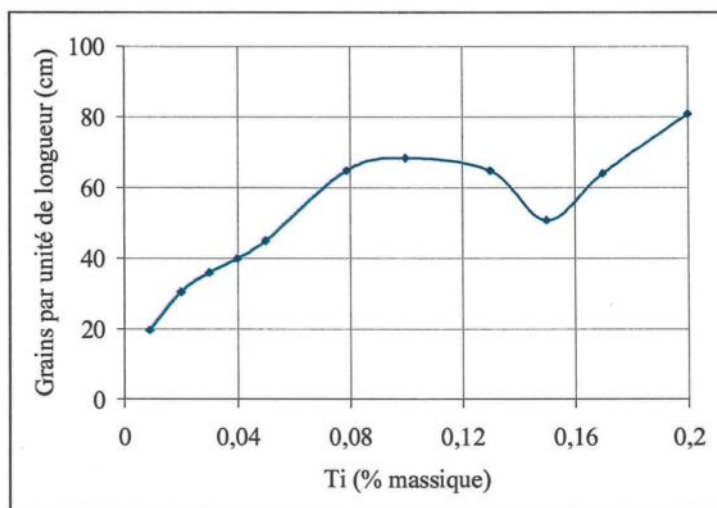


Figure 12 Nombre de grains par unité de longueur en fonction de la teneur en Ti dans l'aluminium pur [37].

L'affinement de grain dans les alliages d'aluminium par l'addition des alliages mères de type Al-Ti a été largement appliqué et étudié au cours des dernières années. Le mécanisme d'affinage de grain par Al-Ti n'est pas beaucoup douté et peut être expliqué par l'action des particules Al_3Ti en tant que centres nucléants hétérogènes [23] aussi bien que par la théorie péritectique. La taille, la morphologie et la quantité des noyaux des différentes microstructures de l'alliage mère Al-Ti semblent être des facteurs importants afin de déterminer le degré d'affinage de grain. L'efficacité de l'affineur de grain dépend de sa composition chimique et de ses paramètres de traitement tels que le maintien à une telle température, le temps de contact, l'agitation mécanique et le taux des refroidissement. Pour montrer l'effet d'augmentation du pourcentage du titane, Simensen [38] a effectué une recherche sur une série d'alliages d'Al-7%Si avec un taux de

refroidissement de l'ordre de 1 °C/s. Des tiges d'Al-10%Ti ont été ajoutées au métal liquide faisant des alliages dans la gamme de 0.01 à 0.18 %Ti. Les courbes de refroidissement ont prouvé qu'au début, les grains ont commencé à se développer à une certaine surfusion. L'addition progressive en titane a fait augmenter la température de croissance des alliages selon l'équation suivante : $T_{\text{croissance}} = 613.2 \text{ °C} + 30.2 \% (\text{Ti en poids})$.

Quant à la taille de grain des alliages, elle a été réduite d'environ 2000 μm à 250 μm lorsque la teneur du titane augmente de 0.01 % à 0.12 %. Les meilleurs résultats ont été obtenus quand les phases $\text{Al}_3(\text{Ti,Si})$ sont nucléées sur les particules TiB_2 pendant le refroidissement, alors que les grains d'aluminium qui sont formés sur les intermétalliques $\text{Al}_3(\text{Ti,Si})$ rapportent le matériel à grain fin.

D'autre part, Li et *al.* [39] ont examiné l'effet de diverses microstructures sur l'affinage de grain par des alliages mères Al-Ti synthétisés à haute température en mixant l'aluminium au titane. Les résultats de leurs travaux montrent que la variation dans des paramètres expérimentaux, tels que le rapport stoechiométrique des poudres initiales, les dimensions particulières des poudres, l'utilisation des flux, etc., a mené à la formation de diverses structures des alliages mères, en particulier de tailles, morphologies et quantités de particules Al_3Ti . Les particules intermétalliques ont montré une morphologie aciculaire dans le manque de poudre en aluminium dans le mélange initial qui a été relié à la température plus élevée de réaction (figure 13 (a)). Les mêmes particules ont eu des aspects aciculaires et de blocs en même temps (morphologie mélangée) qui ont résulté de la température inférieure de réaction (figure 13 (b)). Les cristaux Al_3Ti sous forme de

blocs ont été formés à plus basse température de réaction quand l'excès de la poudre en aluminium a été ajouté au mélange initial (figure 13 (c)).

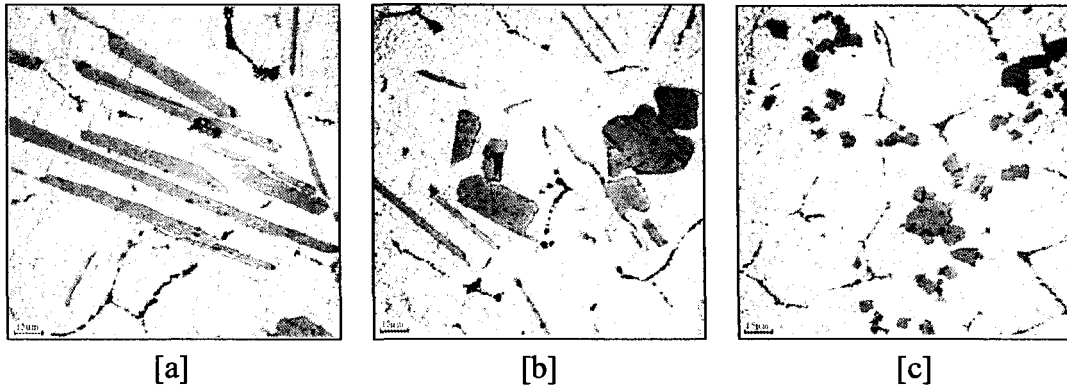


Figure 13 Microstructures des alliages mères Al-Ti.

- (a) Alliage mère A avec des particules aciculaires TiAl₃.
- (b) Alliage mère B avec des particules TiAl₃ mixtes.
- (c) Alliage mère C avec des particules TiAl₃ en blocs [39].

Le tableau 2 montre bien les caractéristiques de chacune de ces différentes formes.

Tableau 2 Paramètres microstructuraux caractérisant les particules Al₃Ti dans l'alliage mère Al-Ti [39].

Alliage	Morphologie	Longueur moyenne (μm)	Quantité (cm ⁻²)
A	Aciculaire	115	12 300
B	Mélangée	50	29 450
C	Blocs	17	31 500

Dans le but de bien mettre en évidence l'effet de l'augmentation du titane sur la taille des grains et sur la température de croissance T_c , Tøndel et Arnberg [40] ont étudié le comportement d'un alliage binaire de type Al-10%Si avec des additions en Ti par le biais d'un alliage mère Al-6%Ti. Deux séries d'alliages ont été préparées : série A coulée dans un moule froid (0.02 à 1.5% Ti) et série B coulée dans un moule préchauffé (0.02 à 0.2% Ti). Il était essentiel de compenser l'effet des différences dans le contenu du

silicium sur la température de liquidus avant d'étudier l'effet des additions en titane sur la température de croissance T_c enregistrée. Des données de température ont donc compensé la déviation réelle dans le contenu du Si d'une composition basse choisie, 9.6 %Si, dans la prétention que les additions en Ti ne changent pas la pente de la ligne du liquidus du système Al-Si dans des petits intervalles de la température. Le calcul a été fait avec un polynôme qui décrit la température de liquidus en fonction de la teneur en Si dans des alliages binaires hypoeutectiques Al-Si : $T_{liq} (^{\circ}C) = 660 - 5.59Si - 0.14Si^2$.

Ce polynôme a été déterminé expérimentalement en mesurant la température de croissance des deux séries d'alliages binaires Al-Si. En effet, l'effet du titane sur la température de croissance T_c des deux séries est donné à la figure 14 qui montre que 0.05% en Ti augmente la T_c par 4 °C, ce qui est comparable à l'effet de 0,15% en Ti dans l'alliage binaire Al-Ti. Ceci peut être dû à un déplacement du point péritectique d'environ 0,05%Ti à 9.6%Si. Pour des pourcentages du Ti supérieurs à 0.05%, il y a de légères diminutions de T_c . Comme l'il est vu à la figure 14, la taille des grains des alliages de la série A est réduite continuellement en augmentant la teneur en titane jusqu'à environ 0,2%Ti. Au delà de ce point, la taille des grains reste relativement stable. Un effet semblable a été observé dans les alliages de la série B, bien que la taille de grain ait été grande, dû au refroidissement plus lent. Le titane réduit la taille de grain dans les alliages binaires hypoeutectiques, cette réduction est due à l'entropie accrue de nucléation et, de ce fait, au taux élevé de nucléation.

L'identification de phase prouve clairement que quand le contenu en Ti est augmenté, des particules intermétalliques apparaîtront dans le matériel solidifié. Un exemple d'un cristal large de type $Ti(Al, Si)_3$ (~ 250 μm) est trouvé dans un échantillon de

la série B. Des analyses de microsonde de différents échantillons prouvent que $TiAl_3$ prend naissance quand le silicium varie de 12 et de 13% dans la solution. Ceci peut, en fait, être une indication que les particules $TiAl_3$ de l'alliage mère ont survécu dans le métal liquide Al-Si qui atteint de ce fait la composition d'équilibre. L'illustration dans la figure 14 suggère que la composition péritectique à 0.15% Ti soit déplacée vers des concentrations inférieures en Ti quand le silicium est présent parce que la particule est trop grande pour être un résultat en dépassant la limite de 0.15% Ti par seulement 0.023% Ti.

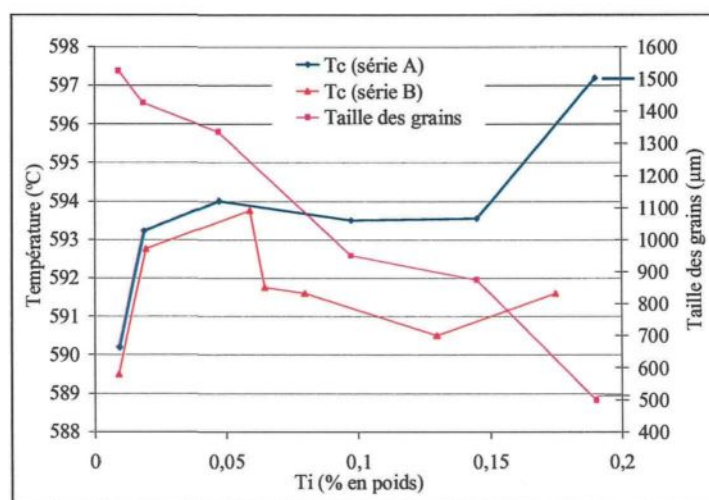


Figure 14 Température de croissance T_c et taille des grains en fonction du Ti [40].

2.5.3 Al-B

L'utilisation des alliages mères de type Al-B (avec 1-4%B) pour réaliser l'affinage des grains dans les alliages Al-Si est très fréquente puisque ce type de raffineur est le plus puissant dans ce type d'alliages [22]. Les particules principales qui favorisent des sites de germination sont AlB_2 (plus stable dans les Al-Si) et AlB_{12} . La taille moyenne des particules AlB_2 varie selon la teneur du B dans l'alliage mère comme le présente la figure 15 (a). Il est évident que les petites additions en B ont un effet remarquable sur le

processus de solidification de l'alliage. La figure 15 (b) montre l'effet des additions du bore sur la première partie de solidification d'un alliage Al-9,6%Si. La courbe de refroidissement a augmenté d'environ ~ 2 à 3 °C quand 161 ppm en B ont été ajoutées. L'addition du B élimine le phénomène de surfusion et de recalescence sur la courbe de solidification.

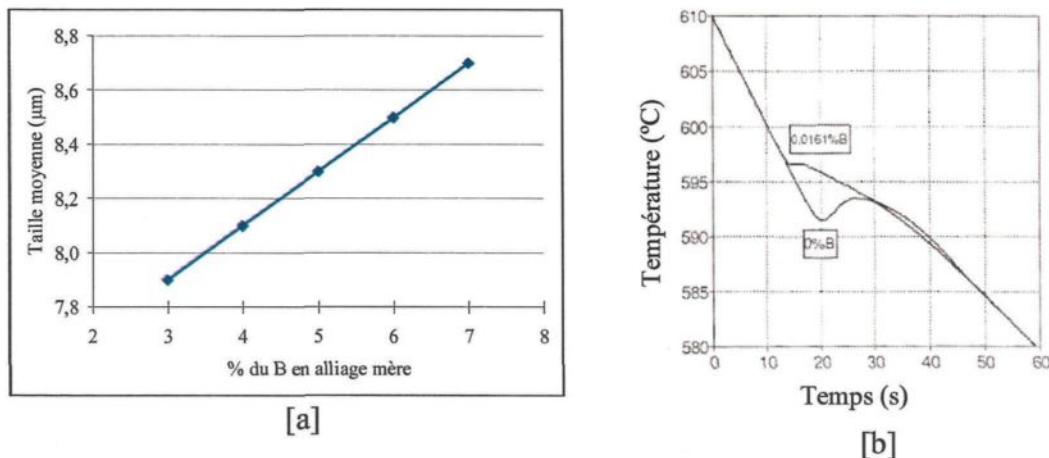


Figure 15 [a] Taille moyenne des particules de AlB₂ en fonction du contenu du B en Al-B [41], [b] Courbe de refroidissement de l'alliage Al-9,6%Si en fonction du B ajouté.

Plusieurs concepts du mécanisme d'affinage de grain de B sur les alliages Al-Si hypoeutectiques ont été adoptés : l'effet de raffinement de B sur la phase α -Al et sur le silicium eutectique avec différentes additions des alliages mères à 850 °C a été étudié par Wang et Bian [42]; les alliages mères formés dans des conditions différentes de température ont été étudiés pour explorer les morphologies des particules AlB₂; l'échantillon lentement refroidi avec l'addition du raffineur de grain a été fait pour explorer le mécanisme d'affinage. L'alliage mère peut raffiner non seulement la phase dendritique α -Al, mais le silicium eutectique. L'analyse théorique indique que, bien que les particules AlB₂ ne participent pas directement au processus de nucléation en Al pur en présence du silicium, elles fournissent un substrat pour la précipitation d'une petite teneur

de silicium sur laquelle α -Al se développera sans surfusion. Quand la température diminue à la ligne eutectique, AlB_2 nucléée plus tard le silicium eutectique; les particules AlB_2 apparaissent dans deux morphologies différentes, à savoir une morphologie de plaquette hexagonale et de tétradièdre qui dépendent des conditions de traitement de température.

2.5.3.1 Effet de l'affinage sur la phase α -Al

Les particules AlB_2 sont poussées dans des régions interdendritiques par l' α -Al, suggérant qu'elles ne nucléent pas les grains d' α -Al. Bien que la particule AlB_2 ne nucléée pas l'aluminium pur, elle n'élimine pas la possibilité des alliages mères Al-B comme étant de bons affineurs. La différence principale entre l'Al pur et l' α -Al est l'existence d'une petite teneur de silicium, ce dernier semblant avoir un rôle spécial quelconque sur le comportement de substrat. Évidemment, les particules AlB_2 nucléent le silicium. Il semble que les atomes de silicium sont inclinés pour se regrouper autour d' AlB_2 après l'ajout de l'alliage mère Al-B aux alliages d'Al-7%Si sur la proximité du liquidus, on peut donc conclure qu' AlB_2 agira en tant que substrat étranger de petite teneur de silicium et formera des particules duplex dans le liquide, et, avec la diminution de la température, les atomes d'aluminium s'accumuleront facilement autour du silicium dissous sans surfusion. Bien que AlB_2 ne participe pas directement au processus de nucléation d' α -Al, il fournit un substrat pour la précipitation du silicium.

2.5.3.2 Effet de l'affinage sur le silicium

Les propriétés des alliages Al-Si hypoeutectiques dépendent fortement de la taille, de la morphologie et de la répartition du silicium eutectique. Cependant, dans la mesure où les

auteurs s'en rendent compte, l'effet de B sur la taille du silicium eutectique n'a pas été trouvé à ce jour en littérature. La taille du silicium eutectique est devenue plus petite avec l'augmentation du contenu de B, et ceci confirme l'effet de l'affinage de B sur le silicium eutectique. C'est la particule AlB_2 qui agit en tant que noyau de silicium eutectique, et le silicium est raffiné ainsi. La particule AlB_2 dans les alliages mères appartient au système hexagonal avec les plans $\{0001\}$ en tant que sa face principale; quant au silicium, il a une cellule cubique avec les plans $\{111\}$ en tant que sa face principale. Bien que les deux plans ne soient pas assortis, l'espace du plan cristallin de $\{111\}_{Si}$ est 0.3144 nm et ressemble à celui de $\{0001\}_{AlB_2}$ qui est autour de 0.3262 nm.

Quand les deux plans sont parallèles, la nucléation du silicium sur le bord des particules AlB_2 peut avoir lieu avec une certaine déformation de la maille. Peut-être est ce la raison pour laquelle AlB_2 ne peut pas affiner l'aluminium pur mais plutôt les alliages Al-Si. Quand les atomes de silicium se rassemblent autour de la particule AlB_2 , une petite teneur de silicium et AlB_2 sont précipités quand la température atteint le liquidus, puis l' α -Al développe du silicium sans surfusion. Quand la température diminue à la ligne eutectique, des particules AlB_2 nucléent le silicium eutectique qui limitent la croissance d' α -Al eutectique en même temps.

2.5.3.3 Morphologie des particules AlB_2

Comme l'affinage de grain est un processus important dans la pratique industrielle et a été le sujet de beaucoup d'études, la caractérisation microstructurale des alliages mères est utile en surveillant leur production pour assurer l'uniformité de leur performance [43]. Les particules AlB_2 apparaissent dans les alliages mères dans deux morphologies différentes, à savoir, sous forme de plaquettes hexagonales ou sous forme de tétradièdre

régulier. Cette différence dans la morphologie dépend de l'état de traitement. La morphologie hexagonale des plaquettes est favorisée par la production à basse température, la réaction entre Al et KBF_4 est inactive, et la solubilité de B dans l'aluminium liquide est plutôt basse.

La formation de la phase AlB_2 est affectée par la diffusion de longue distance des atomes de B, qui fait la tendance évidente de la croissance du cristal. La croissance de la particule AlB_2 procède par la diffusion des atomes de B le long de $\langle 1120 \rangle$ au bord de la plate-forme du cristal, la vitesse de diffusion de B le long de $\langle 0001 \rangle$ est négligeable. La représentation schématique est montrée par la figure 16.

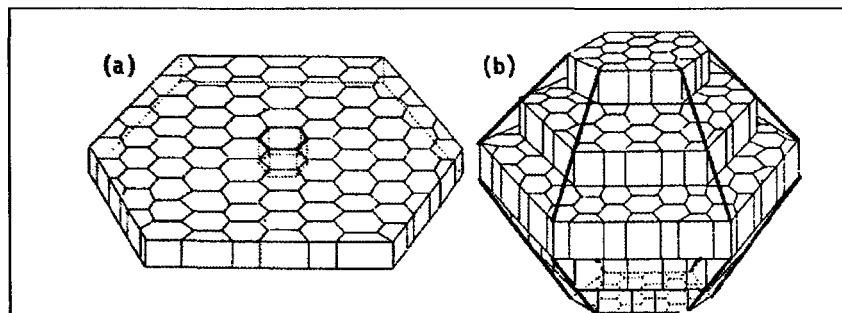


Figure 16 Représentation schématique des morphologies de AlB_2 .
[a] Plaquette hexagonale, [b] tétradièdre [42].

La morphologie en tétradièdre est inclinée pour être formée à température élevée. La réaction chimique d'Al et de KBF_4 fonctionne rapidement à température élevée, donc, la teneur de B dans le bain liquide d'aluminium est plus élevée à température élevée que celle à basse température. La diffusion des atomes de B a relativement peu d'influence sur la croissance du cristal, chaque plan d' AlB_2 se développe avec presque la même vitesse. La vitesse de diffusion de B le long de $\langle 0001 \rangle$ ne peut pas être négligée. Quand la vitesse

de diffusion de B le long de $\langle 1120 \rangle$ est un peu plus haute que celle le long de $\langle 0001 \rangle$, la morphologie en tétradièdre sera formée comme montré à la figure 16 (b). Aucune évidence que la morphologie ait une influence sur l'efficacité de l'affineur n'a été trouvée, cependant, il semble que la plaquette hexagonale se situe toujours au centre de deux flocons de silicium. La morphologie de tétradièdre est inclinée pour se situer au centre de α -Al.

Des additions très petites du bore aux alliages Al-Si mènent à la précipitation des borures en aluminium. Au liquide eutectique Al-Si, une addition d'environ 0.01 % poids en B est suffisante pour cet effet. C'est le dispositif dominant de la section calculée de diagramme de phase Al-B-Si à 0.1%B en poids, comme le montre la figure 17. Il ressemble au diagramme binaire Al-Si avec juste AlB_2 comme phase d'équilibre additionnelle. L'autre borure, AlB_{12} , précipite du liquide à haute température et à haute teneur en Si. Afin de dissoudre complètement 0.1%B en poids, le liquide doit être chauffé au-dessus de 775°C.

Le calcul de diagramme de phase réalisé par Gröbner et *al.* [31] peut être corrélé avec les résultats de Tondel et *al.* [44]. Ils ont prouvé que les grains des alliages hypoeutectiques de fonderie Al-Si sont les plus efficacement raffinés par de petites additions de bore au-dessus de 0.01%B en poids. L'expérience qu'en de tels alliages, l'efficacité de raffinage de trois additions différentes Ti, Ti-B, ou de B augmente dans cet ordre et elle est bien documentée par Hoefs et *al.* [45], et Tondel et *al.* [44].

Le problème avec l'addition conventionnelle de l'alliage mère d'Al-4%B est que les particules AlB_2 ou AlB_{12} introduites se dissolvent lentement et tendent à l'agglomération, réduisant l'efficacité (phénomène d'effacement). Tondel et *al.* [44] ont

ajouté le bore au moyen de l'alliage mère Si-1%B et n'ont observé aucun tel inconvénient, puisque le bore est considéré comme élément dissous complètement dans le bain liquide. Ce qui est en accord parfait avec le calcul complet de la surface de liquidus du système Al-Si-B, montrant la saturation avec les phases Si-B seulement près de ce bord binaire, au-dessous d'environ 10% poids d'Al. Par conséquent une dissolution rapide dans l'alliage de fonderie avec une teneur supérieure à 88 % en poids d'Al est prévue. C'est peu important si le bore en Si-1%B est en solution solide avec du silicium ou présent comme SiB₃. En revanche, la figure 17 prouve que la température typique d'homogénéisation de 800°C [44] est près de la limite de saturation des borures, ayant pour résultat une petite force motrice pour la dissolution des borures présentés avec un alliage mère et, donc, une dissolution lente.

En utilisant l'alliage mère Si-B, toutes les particules de borures doivent être formées in-situ pendant la solidification, vraisemblablement en distribution fine et en agissant en tant que nucléants forts. Seule la réaction péritectique binaire dans la direction inverse, $L + AlB_{12} \leftarrow AlB_2$ est observée lors de la surchauffe à $T = 972 \pm 5 \text{ °C}$ [46]. Si la formation d' AlB_2 est également supprimée par le refroidissement des alliages liquides Al-Si-B, le diagramme de phase métastable doit être considéré. Un tel calcul prouve que les frontières appropriées de phase sur la figure 17 sont pratiquement inchangées, simplement la phase de saturation AlB_2 est remplacée par AlB_{12} . Cette différence mineure est également démontrée par les eutectiques ternaires calculés :

L Stable = (Al) + (Si) + AlB_2 à 576,9 °C et L avec 12.5% Si, 0.010% B en poids,

L Métastable = (Al) + (Si) + AlB_{12} à 576,89 °C et L avec 12.5% Si, 0.011% B en poids.

2.5.4 Effet des alliages mères

Afin de montrer les effets du titane et du bore sur la taille de grain et sur l'espacement de bras dendritique, Hu et Li [49] ont étudié l'addition des raffineurs de grain à l'alliage DIN226S qui fait partie de la famille des alliages 380 (8 à 9.5% en poids de Si). En effet, plusieurs échantillons à divers rapports Ti/B ont été coulés dans un moule en graphite à 750 °C après un temps de contact particulier et une période d'agitation. Dans la gamme examinée, les alliages Al-Ti et Al-B ont démontré une tendance semblable dans l'affinage de grain. Avec une augmentation du contenu de Ti ou de B, la taille de grain a diminué. Cependant, le contenu inférieur de Ti ou de B a donné un espacement plus fin de bras de dendrite (DAS). La teneur du Ti dans les alliages Al-Ti étudiés s'étend de 0.11 à 0.17 % en poids, le contenu de B dans les alliages Al-B est dans la gamme de 0.01 à 0.07 % en poids et les rapports atomiques de Ti:B changent de 1:6 à 6:1.

La figure 18 illustre les effets des additions de Ti sur les tailles de grain et le DAS. Les résultats indiquent clairement que les tailles de grain diminuent rapidement à mesure que l'addition de Ti augmente jusqu'à 0.13 % en poids; avec l'addition du Ti au-dessus de 0.13 % en poids, la taille de grain n'est pas affectée à un degré significatif. Les valeurs de DAS montrées dans la figure 18 (b) indiquent qu'une quantité optimale de Ti est de 0.11 % en poids pour la réduction de DAS, des additions de Ti au delà de la quantité optimale menant à moins d'effet sur la réduction de DAS. La figure 19 montre les effets des additions de B sur les tailles de grain et sur le DAS. Les tailles de grain diminuent avec une augmentation d'addition de B, cependant, peu d'additions de B (0.01-0.03 % en poids) donnent un DAS plus fin.

Quant aux figures 20 (a) et 20 (b), elles indiquent les effets des rapports atomiques de Ti:B des alliages mères ternaires d'Al-Ti-B sur les tailles de grain et le DAS, les quantités totales de Ti supplémentaires au métal liquide étant de 0.11 et 0.13 % en poids, respectivement. En comparaisant avec les tailles de grain (1.1 mm) sans inoculation, l'affinage de grain est réalisé pour tous les rapports atomiques de Ti:B étudiés. Une augmentation d'addition de Ti de 0.11 à 0.13 % en poids aboutira à une autre réduction de taille de grain. Les points optimums d'affinage de grain pour 0.11 et 0.13 % en poids de Ti sont à 1:4 de rapports atomiques de Ti:B et la taille de grain la plus fine est de 0.4 mm. L'espace de bras dendritique (figure 21 (a)) est également raffiné par rapport aux alliages sans inoculation (35 mm) (figure 21 (b)). Quand le rapport atomique de Ti:B est supérieure à 2:1, alors l'addition de 0.11 % en poids de Ti est plus efficace dans l'amélioration de DAS que celle de 0.13 % en poids de Ti. Cependant, quand le rapport atomique de Ti:B est inférieur à 2:1, alors l'addition de 0.13 % en poids de titane est plus efficace. Le point optimum pour l'amélioration de DAS est le rapport atomique 2:1 de Ti:B à 0.13 % en poids de Ti, où le DAS est de l'ordre de 15 μm , voir figure 21 (c).

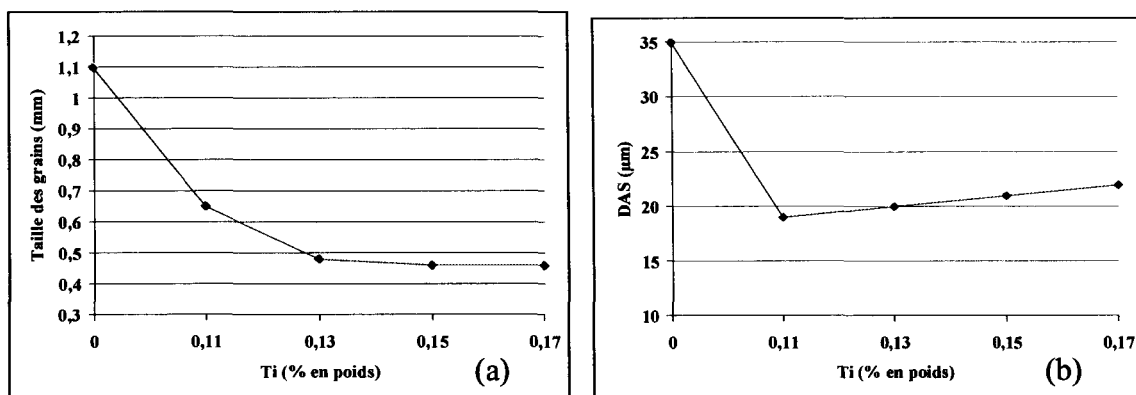


Figure 18 Effet du titane sur [a] la taille des grains et [b] DAS [49].

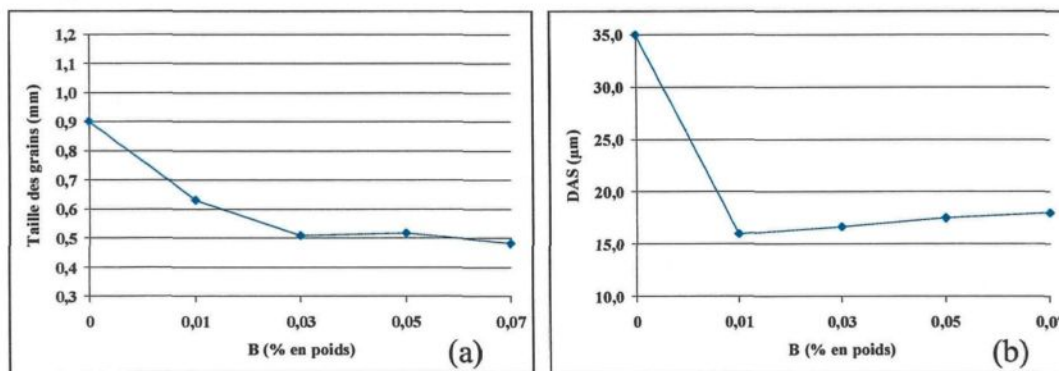


Figure 19 Effet du bore sur [a] la taille des grains et [b] DAS [49].

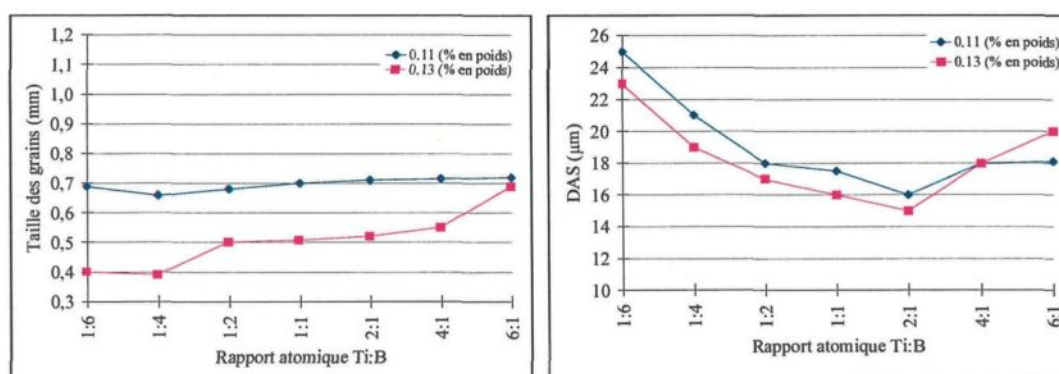


Figure 20 Effet du rapport Ti/B sur (a) la taille des grains, (b) sur DAS [49].

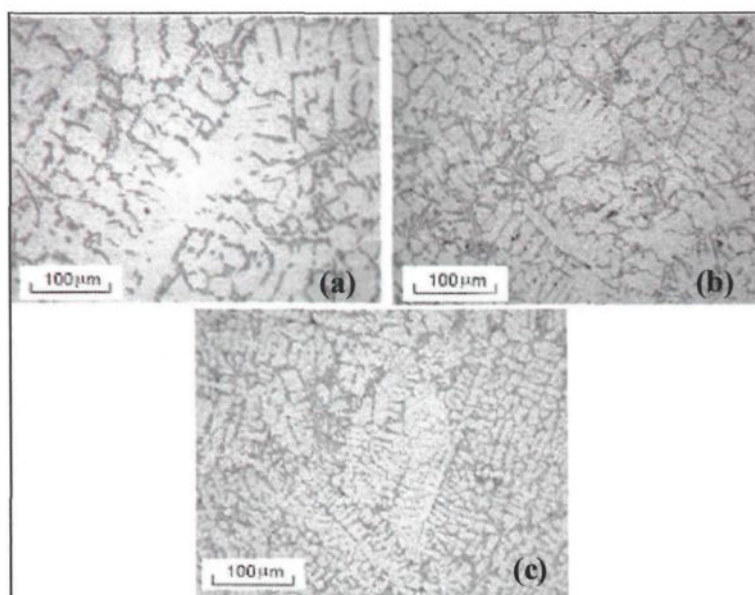


Figure 21 Microstructures montrant différentes formes de l'alliage.

[a] Sans addition, attaque chimique avec 0.5% HF.

[b] Addition de 0.13% Ti avec Ti:B = 1:4, attaque chimique avec 0.5% HF.

[c] Addition de 0.13% Ti avec Ti:B = 2:1, attaque chimique avec 0.5% HF [49].

La littérature concernant l'influence de l'addition des alliages mères Al-Ti et Al-B sur le raffinage de grain est très volumineuse. Li et *al.* [50] ont étudié l'effet du rapport de Ti:B sur la structure de solidification d'un arc en aluminium fondu qui est semblable au procédé d'arc de soudure. Des blocs en Al sont préparés, un trou de 3.5 mm de diamètre et un autre de 7.5 mm de profondeur ont été forés au centre de chaque bloc en aluminium afin de tenir les deux types de poudre utilisées (Al-Ti et Al-B). Des mesures de taille de grain ont été effectuées en utilisant la méthode linéaire d'interception, et ont été conduites au bord, au milieu et aux positions centrales de chaque soudure. Les résultats sont tracés sous une forme conventionnelle dans la figure 22. Cette parcelle de terrain montre une taille de grain minimum à environ 0.07 % de Ti. Un tel minimum n'a jamais été rapporté précédemment dans la soudure ou dans les coulées. Cependant, on doit faire attention en interprétant de tels graphiques parce que le rapport de Ti:B affecte également l'exécution des raffineurs de grain.

Les points de repères montrés dans la figure 22 sont obtenus pour différents rapports de Ti:B. Le minimum se produit quand le rapport de Ti:B s'approche d'un rapport atomique de 2:1, qui correspond au rapport stoechiométrique pour la formation de TiB_2 et au nombre le plus élevé mole de TiB_2 dans la soudure. Ainsi, on conclut de ces données qu'un TiB_2 stoechiométrique est le composé le plus efficace pour un bon affinage de grain de l'aluminium dans ces conditions d'expériences. Ceci est en désaccord avec quelques rapports précédents [51] qui soulignent que le Ti excessif est nécessaire pour un bon affinage de grain dans les conditions de coulées.

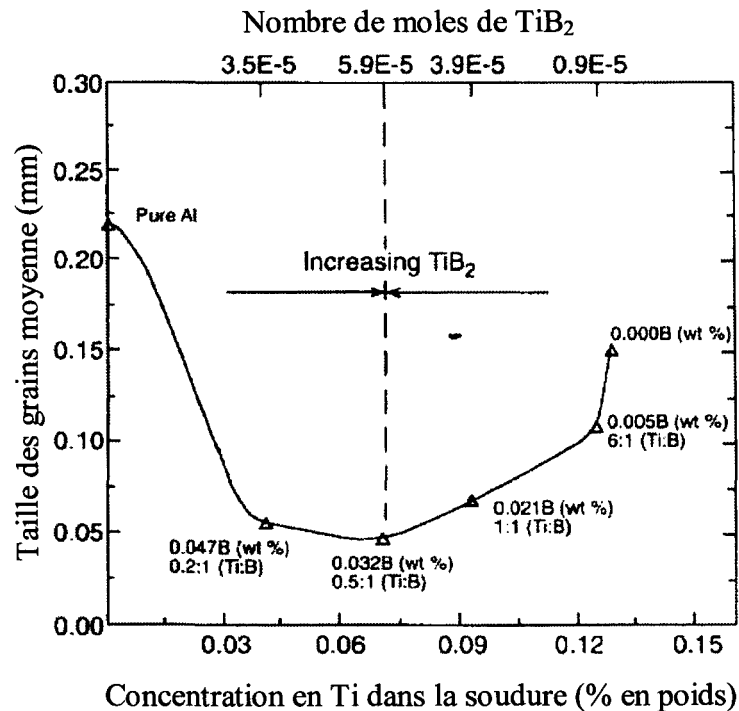


Figure 22 Effet des additions de Ti et de B sur la taille de grain moyenne de la soudure [50].

2.6 MÉCANISMES D’AFFINAGE DES GRAINS

L'affinage de grain est une technique importante pour améliorer les propriétés des produits en aluminium. L'addition des affineurs de grains, habituellement réalisée par des alliages mères contenant des particules nucléantes efficaces, favorise la formation d'une microstructure équiaxe uniforme en éliminant la croissance colonnaire et colonnaire jumelée des grains. Les alliages coulés avec des grains grands ou de structure colonnaire ont une coulabilité et des propriétés mécaniques faibles comparées avec celles des alliages dont les grains sont de structure équiaxe. Une taille de grain plus fin réduit la taille des défauts tel que des particules de microporosité et de deuxième phase, ce qui produit de bonnes propriétés mécaniques. Tandis qu'il est clair que Al_3Ti soit le nucléant aux concentrations du titane hyperpéritectiques (c-à-d, plus que 0.15 % en poids de Ti), le

mécanisme ou les mécanismes se produisant aux compositions hypopéritectiques sont toujours une question ou un sujet à discuter.

Diverses explications ont été présentées afin de donner un mécanisme convenable à propos de l'affinage des grains. Comme par exemple, les théories de particules nucléantes et les théories de diagramme de phases. Les deux rives des théories sont au sujet des deux types de particules actuelles dans les alliages mères Al-Ti-B. Les théories de particules ou la théorie de borure suggèrent que la nucléation se produit sur les borures dans l'alliage mère (TiB_2 , AlB_2 et $(Ti,Al)B_2$), alors que les théories de diagramme de phases expliquent l'affinage de grain par nucléation sur la phase propéritectique $TiAl_3$.

2.6.1 Théorie des particules nucléantes

Les théories des particules nucléantes ont été postulées la première fois par Cibula [52] et ont été soutenues par d'autres [53]. Cibula [52] a proposé que la nucléation soit produite sur les borures ou les carbures quand ces derniers sont présents. Les borures sont ajoutés par un alliage mère, alors que les carbures sont constitués par une réaction du carbone résiduel actuel dans le métal liquide avec du titane supplémentaire qui mène à une forme de type TiC . Le comportement de nucléation de tous les borures peut être discuté concurremment, puisque TiB_2 et AlB_2 sont connus pour être isomorphe et hexagonal, avec des paramètres de maille qui changent seulement légèrement, ayant $a = 0.30311$ nm et $c = 0.32291$ nm, et $a = 0.3009$ nm et $c = 0.3262$ nm respectivement. La phase mixte en bore est formée par le remplacement des atomes du titane dans la maille par les atomes en aluminium. La stabilité de la phase $(Al,Ti)B_2$ n'est pas connue; cependant, on pense que cela se convertirait en TiB_2 après un temps de maintien long. La figure 23 montre la structure cristalline de ces deux emplacements.

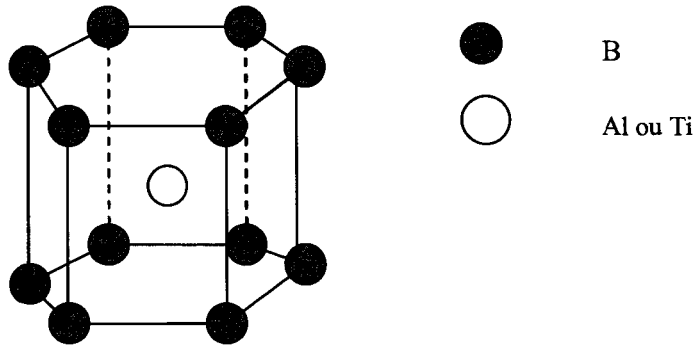


Figure 23 Structure cristalline de AlB_2 et TiB_2 [54].

Quand l'alliage mère Al-Ti-B est ajouté, de sorte que le titane soit présent avec des quantités hypopéritectiques (moins de 0.15% Ti, voir figure 24), souvent des particules de bore sont trouvées aux centres des grains, avec des dendrites enrichies en titane croissant en dehors de celles-ci. Cette évidence suggère que les borures nucléent dans la phase α -Al. Cependant, pour d'autres raisons, les borures ont été pensés pour être des nucléants moins efficaces que les Al_3Ti . Dans les alliages mères, les borures sont poussés ou rejetés vers les joints de grain tandis que les aluminides sont aux centres des grains [23]. Récemment, Samuel et Kosto [55] ont confirmé que des borures sont poussés aux frontières de grain et qu'aucune amélioration de grain n'est observée quand il n'y a aucun titane dissous. En plus, les borures sont connus pour en avoir besoin d'une certaine surfusion pour nucléer l'aluminium, alors que les aluminides n'en ont besoin d'aucune.

Les particules Al_3Ti sont connues pour être des corps nucléants puissants. Si le titane est présent aux concentrations hyperpéritectiques, une amélioration dramatique de grain est observée. Les Al_3Ti sont trouvées au centre des grains aux concentrations où elles sont stables, et des rapports multiples d'orientation ont été connus entre le Al_3Ti et la matrice d'aluminium [6]. De toute évidence, on peut conclure que Al_3Ti est un meilleur

nucléant que TiB_2 . Les théories des digrammes de phase ont été développées pour expliquer comment Al_3Ti pourrait être un nucléant actif aux compositions hypopéritectiques.

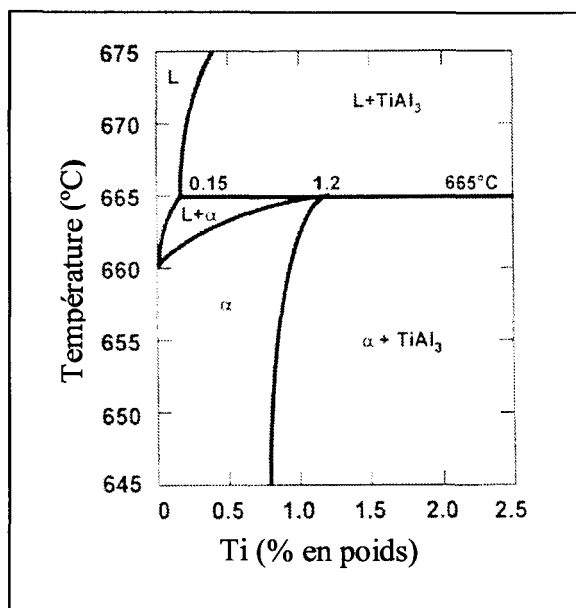
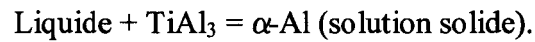


Figure 24 Digramme de phase du système Al-Ti (partie riche en Al) [10].

2.6.2 Théories de diagramme de phase

Ces théories sont regroupées sous cette rubrique parce que chaque théorie suggère que l'affinage de grain soit causé par une réaction péritectique sur les particules primaires Al_3Ti . En général, on a suggéré qu'un décalage du point péritectique aux basses concentrations en titane (par exemple 0,05% Ti) soit provoqué par l'addition du bore, et que c'est la raison de l'amélioration de grain [56]. Par conséquent, on a généralement supposé qu'il y avait un ternaire Al-Ti-B péritectique, et des spéculations et des théories ont été fondées sur cette hypothèse. La première tentative d'expliquer le mécanisme de l'affinage de grain date de 1951. Crossley et Mondolfo [57] ont proposé une théorie

péritectique basée sur la réaction péritectique dans le diagramme de phase du système Al-Ti en tant que :



Il est raisonnablement clair que les cristaux du titane d'aluminium, ajoutés par l'alliage mère, soient des nucléants actifs et que l'effacement observé est dû à la dissolution de ces nucléants avec le temps. Davies et *al.* [58], et Maxwell et Hellawell [59] ont observé des particules de TiAl_3 au centre des grains de la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$. Les courbes de refroidissement éditées par Arnberg et *al.* [60] soutiennent également l'ordre de la nucléation, c'est-à-dire qu'elles ne montrent aucune surfusion mais une température de nucléation (T_n) au-dessus du point de fusion (T_f) du métal liquide. Cette observation implique que la nucléation se produit par une réaction péritectique autour de la température péritectique (665°C) qui est plus haute que le point de fusion de l'aluminium pur.

Bien que la théorie péritectique explique avec succès le comportement des alliages mères de type Al-Ti, aucun consensus n'a émergé pour expliquer l'efficacité augmentée des raffineurs de grain commerciaux contenant du titane Ti et du bore B. Les auteurs de la théorie péritectique [57] suggèrent que la performance améliorée du bore est due au déplacement de la composition péritectique de 0.15% Ti vers l'extrémité d'aluminium du diagramme de phase, ce qui assure la stabilité thermodynamique de TiAl_3 aux niveaux bas d'addition de Ti ($\sim 0.02\%$). Cependant, cette proposition semble être incompatible avec le diagramme de phase d'Al-Ti-B prévu par divers chercheurs [61] aussi bien qu'avec les expériences de ségrégation réalisées par Finch [62].

Des relations phasiques déterminées montrent que la solubilité de $TiAl_3$ est pratiquement inchangée par la présence du bore B. Cependant, contrairement à ces prévisions thermodynamiques, Mondolfo et *al.* [56] ont obtenu des données expérimentales indiquant l'effet du bore en déplaçant le péritectique vers l'extrémité riche en Al. On a également suggéré que lorsque tout le bore B se transforme à la forme TiB_2 , son effet disparaît et l'affinage de grain semble être loin d'être réalisé. La figure 24 présente la partie riche en aluminium du diagramme du système Al-Ti qui montre bien le domaine d'existence des différentes phases avec leurs températures de formation.

2.6.3 Théorie péritectique

Cette théorie était très populaire vers la fin des années 1980 et le début des années 1990 soutenue par Vader et Noordegraaf [63], et Bäckerud et *al.* [64]. Cette théorie suppose que $TiAl_3$ est un nucléant plus puissant que TiB_2 . Par conséquent, elle essaye d'expliquer comment les borures pourraient ralentir le taux de dissolution de $TiAl_3$ quand un alliage mère Al-Ti-B est ajouté au bain liquide d'aluminium, de sorte que les noyaux plus puissants demeurent actifs plus longtemps. Elle suggère que les borures forment une coquille autour des aluminides et par conséquent ralentissent la dissolution des aluminides pendant que la diffusion doit procéder par la coquille de borure. L'aluminide finalement dissout laisse une cellule de liquide à l'intérieur de la coquille de borure, approximativement de composition péritectique. La réaction péritectique a lieu pour former l' α -aluminium et la croissance se produit de là. Une représentation schématique de la réaction péritectique est illustrée par la figure 25.

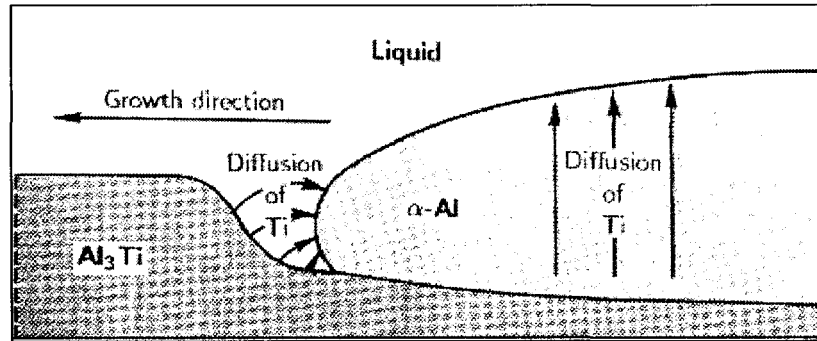


Figure 25 Représentation schématique de la réaction péritectique [65].

Bien que cette théorie semble adapter des résultats expérimentaux, il y a de fortes évidences à son encontre, particulièrement celle décrite par Johnson et *al.* [66]. Les borures sont très stables dans les alliages liquides d'aluminium, comparées aux particules $TiAl_3$, aux compositions en titane hypopéritectiques ($\ll 0.15\%$ Ti en poids). La théorie péritectique suggère que les borures soient plus solubles que les $TiAl_3$, car les borures doivent se dissoudre dans le bain liquide de sorte qu'ils puissent reprécipiter sur les particules plus lentement dissoutes $TiAl_3$ dans la région riche en titane produite par sa dissolution. Ceci ne semble pas possible. Même avec du bore dans l'alliage mère, $TiAl_3$ se dissout toujours après quelques minutes à des températures élevées.

Johnson [67] a fondu et solidifié de nouveau un alliage hypopéritectique et a constaté que l'efficacité de l'affinage de grain ne change pas avec le nombre de cycles. Si le mécanisme péritectique se produisait, on s'attendrait à ce que l'efficacité de l'affinage de grain diminue avec le nombre de répétitions, car ceci permettrait de plus la diffusion du titane; par conséquent, la réaction péritectique cesserait de se produire. Des coquilles de borures ont été trouvées dans les grains de l'aluminium, bien qu'il soit peu concluant qu'elles aient été l'emplacement de nucléation. S'ils agissaient en tant que nucléants, ce n'était pas le mécanisme dominant, comme, plus souvent, des particules de borures ont

été trouvées au centre de grain aux concentrations hypopéritectiques du titane. Par conséquent, l'évidence suggère que le mécanisme péritectique ne fonctionne pas.

2.6.4 Théorie de l'hypernucléation

Jones et Pearson [53] ont présumé le concept de la théorie de l'hypernucléation à l'interface de TiB_2 /métal liquide. Ils ont prouvé que quand le titane est en excès, les atomes du titane ségrègent à l'interface de TiB_2 /métal liquide, fournissant une couche stabilisée d'atomes sur la surface des cristaux TiB_2 . Cette couche, étant une solution pleine en Ti et en Al, a été prévue pour demeurer stable au-dessus du point de fusion d'aluminium pur, c'est-à-dire qu'elle existe dans le métal liquide avant la coulée. Pendant le refroidissement, une telle couche permettra la croissance de la phase primaire α -Al sans aucune surfusion. Bien que ce concept semble le plus prometteur, aucune évidence expérimentale n'est là pour le soutenir. La figure 26 présente un modèle de la théorie de l'hypernucléation.

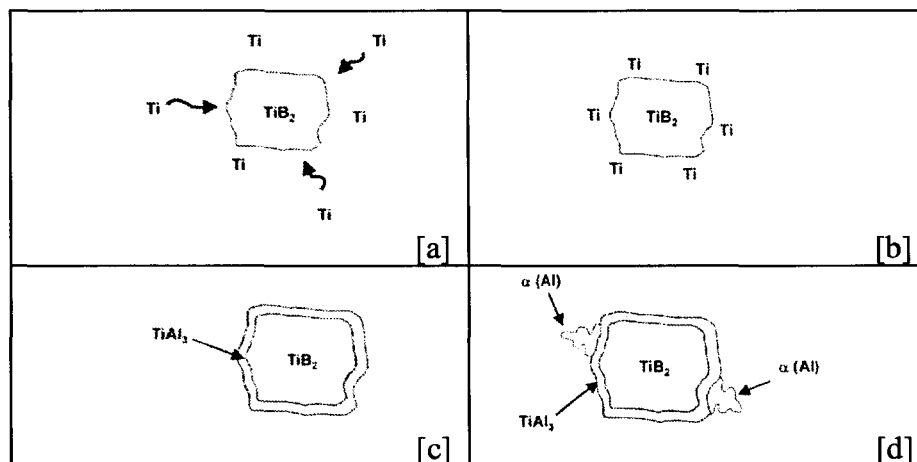


Figure 26 Modèle de la théorie d'hypernucléation. (a) excès en Ti ($Ti/B > 2.21$) en solution, (b) Ti ségrège à l'interface TiB_2 -métal liquide, (c) formation de couches $TiAl_3$ sur TiB_2 , (d) nucléation de α -Al par réaction péritectique [68].

2.6.5 Théorie duplexe de nucléation

De tous les mécanismes d'affinage des grains proposés jusqu'ici, la théorie duplexe de nucléation est la plus récente et elle est la plus attrayante bien qu'elle soit encore problématique. Cette théorie a été proposée par Guthrie [69] bien qu'une évidence plus persuasive ait été fournie par Schumacher et Greer [70,71].

Mohanty et *al.* [55,69] ont ajouté des particules synthétiques de type TiB_2 d'environ $5\ \mu m$ de diamètre à un métal liquide d'aluminium, avec diverses concentrations en titane dissous. Quand il n'y avait aucun titane excessif, on n'a observé aucun affinage de grain, ce qui signifie que TiB_2 est un nucléant pauvre; de plus, les particules TiB_2 ont été observées aux frontières de grain. Cependant, quand le titane a été ajouté en excès, on a observé une amélioration significative d'affinage de grain et des borures ont été trouvés aux centres de grain. Aux concentrations hyperpéritectiques en titane, une couche d' Al_3Ti a été formée sur la surface des particules TiB_2 , autour desquelles était une couche d' $\alpha-Al$. Mais même aux additions hypopéritectiques, il semble qu'une couche entre les TiB_2 et l' $\alpha-Al$ se forme et donc, Mohanty et *al.* [55,69] ont conclu qu'il s'agit d' Al_3Ti . Leur évidence pour ce qui se produit aux concentrations hypopéritectiques est basée sur une extrapolation des observations aux concentrations hyperpéritectiques et sur l'observation de ce qui peut être une couche formée sur une particule TiB_2 , qui a semblé avoir une concentration en titane accrue.

Concurremment, Schumacher et Greer [70,71] ont également constaté lors de leurs expériences que des borures ont été entourés par une couche d' Al_3Ti qui, alternativement, a été entourée par l' $\alpha-Al$; par conséquent, ils ont proposé le même ordre de nucléation que Mohanty et *al.* [55,69]. Ils ont trouvé aussi qu'après un recuit, la

couche d' Al_3Ti est parfois demeurée avec la même taille mais à d'autres fois s'est développée, alors que les cristaux $\alpha\text{-Al}$ se développaient de manière significative dans tous les cas. Les rapports d'orientation entre les phases ont été également caractérisés et sont présentés dans le tableau 3 qui suit :

Tableau 3 Rapports d'orientations entre TiB_2 , Al_3Ti et $\alpha\text{-Al}$ [70].

Nombre	TiB_2	Al_3Ti	$\alpha\text{-Al}$
1	$\langle 1120 \rangle \{0001\}$	$\langle 110 \rangle \{112\}$	$\langle 110 \rangle \{111\}$
2	$\langle 1120 \rangle \{0001\}$	$\langle 210 \rangle \{112\}$	$\langle 110 \rangle \{111\}$

Une des suggestions les plus intéressantes dans le travail de Schumacher et de Greer [70,71] est que la couche d'aluminide se forme dans l'aluminium liquide aux températures de 1300 °C et qu'elle se développe en soutenant cette température. Ceci signifie que, à environ 740 °C de surchauffe et aux compositions au-dessous desquelles Al_3Ti est stable, ils proposent qu'une couche d'aluminide se forme sur la surface des particules TiB_2 dans le métal en fusion. Les résultats et les conclusions de Schumacher et de Greer [70,71] ont été récemment soutenus par Kearns et *al.* [20]. AlB_2 s'est avéré un bon nucléant en alliages de fonderie sans présence de titane. Des expériences en utilisant TiB_2 ou AlB_2 sans titane excessif devraient être effectuées pour déterminer si elles sont en mesure de nucléer l' $\alpha\text{-Al}$ sans qu'une couche d' Al_3Ti soit présente.

Mohanty et *al.* [69] suggèrent que la formation d' Al_3Ti soit provoquée par un gradient de concentration de titane vers les particules de borures, constitué par un gradient d'activité vers les borures. En raison de l'équilibre local près des borures, l' Al_3Ti serait stable et pourra nucléer par la suite à la phase l' $\alpha\text{-Al}$, comme pour les alliages dont le titane se trouve en concentrations hyperpéritectiques. Jones [72] a soutenu cette théorie du gradient du titane de ségrégation, mais il n'y a aucune évidence concluante qu'un

gradient du titane existe. Dès 1977, Naess et Berg [73] ont essayé de suggérer qu'il y aurait eu une concentration élevée de titane autour des borures dans le bain liquide, mais leur évidence n'a montré rien de plus que le profil prévu de corps dissous sur la solidification d'un alliage d'Al-Ti.

Un autre problème principal avec la théorie duplexe de nucléation est que Johnsson et *al.* [64] ont mesuré les températures de nucléation et de croissance à travers le diagramme de phase d'Al-Ti pour des additions d'Al-5Ti-B et ont constaté que, aux concentrations hypopéritectiques, la température de nucléation suit la courbe de liquidus d'Al-Ti. La théorie de Mohanty et *al.* [69] ne peut pas expliquer ceci, car le principe de l'équilibre local (le liquide adjacent de l' Al_3Ti doit avoir 0.15% Ti en poids), signifierait que la température de nucléation devrait correspondre à la température de nucléation à la concentration péritectique. Pour un alliage contenant 0.05% Ti en poids, ceci signifierait une température de nucléation de l'ordre de 3 °C environ plus haut que la température de liquidus.

Mohanty et Gruzleski [74] ont essayé d'appliquer leur théorie aux alliages de fonderie, suggérant que les TiB_2 nucléent les $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$, qui, alternativement, vont nucléer la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$. Encore une fois, l'évidence est présentée des particules TiB_2 qui se trouvent à l'intérieur de $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ et ces dernières se trouvent au centre des grains de l' $\alpha\text{-Al}$, mais les additions de Ti sont bien au-dessus de la concentration péritectique de nouveau. Ceci également n'explique pas pourquoi les additions des borures sont des raffineurs de grain beaucoup plus efficaces que des additions des borures avec du titane excessif en alliages de fonderie.

La théorie duplexe de nucléation n'est pas totalement nouvelle. En 1971, Bäckerud [75] a prétendu avoir observé Al_3Ti sur des particules de borures et avoir proposé une série de réactions pour expliquer ceci. Elle a également été mentionnée par Cornish [51], qui a proposé que le rôle des borures est de faciliter la formation d' Al_3Ti aux concentrations hypopéritectiques dues à une variation dans la composition péritectique, qui induit alors la nucléation par l'intermédiaire de la réaction péritectique. Ils ont employé certains des mêmes arguments que Mohanty et *al.* [69] au sujet de la ségrégation du titane aux borures. Si les particules TiB_2 nucléent les particules Al_3Ti , qui, alternativement, nucléent l' α -Al, alors le mécanisme est encore non expliqué, d'autant plus que la différence dans les températures prévues de nucléation et la non application de la théorie aux alliages de fonderie sont toujours un problème. Si les particules Al_3Ti se forment sur la surface des particules TiB_2 qui font augmenter la nucléation, alors ce sont les borures qui agissent directement ou indirectement en tant qu'emplacements de nucléation.

2.7 EFFET DU SILICIUM

L'effet de composition de l'alliage semble être tout à fait complexe. Il a été documenté pour le système Al-Si [76] que la taille de grain diminue d'abord avec l'augmentation de la concentration en alliage et puis, après atteinte d'un minimum, la taille de grain augmente avec d'autres additions d'alliage. Le minimum est obtenu près de la limite maximale de solubilité et quelques chercheurs ont donc rapporté le minimum dans la taille de grain à une gamme maximale de solidification, et donc au temps maximal de solidification, proposant qu'un alliage avec une gamme étendue de solidification accorde une plus longue durée pour la nucléation. Cependant, Bäckerud et Johnsson [77] ont

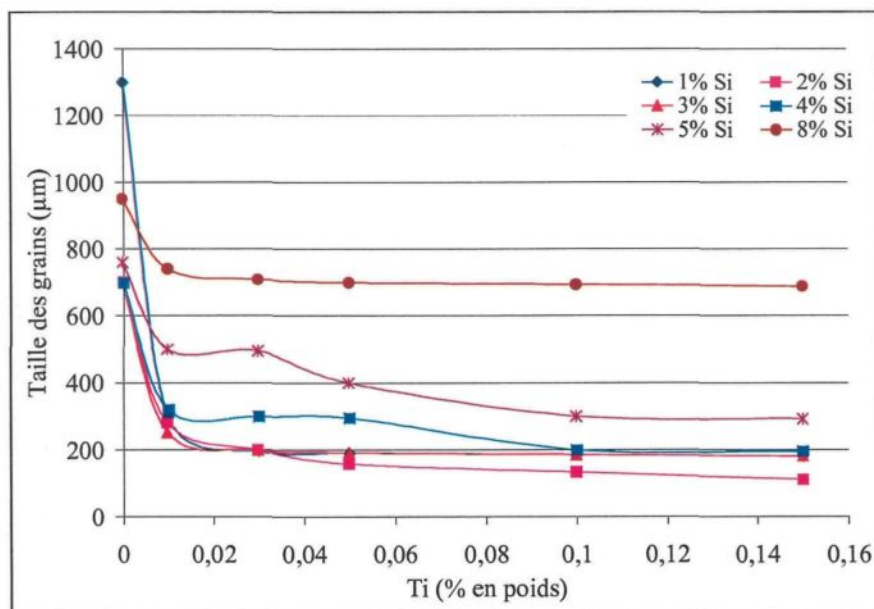
récemment suggéré qu'une transition de structure cellulaire aux dendrites avec des bonnes branches orthogonales développées soit responsable de la transition, c'est-à-dire une transition cellulaire-dendritique pendant la croissance des cristaux équiaxes. Ils ont proposé que la transition se produise à un facteur de restriction de croissance de 20. Ce facteur est égal à $\sum_i m_i C_{0,i} (k_i - 1)$ où m est la pente de la ligne de liquidus, C_0 est la composition du liquide et k est le coefficient de distribution d'équilibre pour tous les éléments i .

2.7.1 Influence sur la taille des grains

Dans le but d'identifier l'effet du contenu accru du silicium sur la morphologie et la taille de grain dans les alliages hypoeutectiques Al-Si, Lee et *al.* [78] ont utilisé six concentrations en silicium, 1, 2, 3, 4, 5 et 8 (% en poids) combinés avec cinq niveaux d'alliage mère (affineur de grain) d'Al-5%Ti-1%B. Les différents échantillons ont été solidifiés dans un creuset cylindrique de graphite préchauffé avec un taux de refroidissement de 0.7 °C/s. En effet, Sans additions de raffineur de grain, on a observé un minimum dans la taille de grain à 3 % en poids de silicium. Il n'y a pas une transition claire dans la morphologie de croissance de structure cellulaire à une forme dendritique équiaxe des grains près de la teneur de silicium correspondant au minimum dans la taille de grain. La transition morphologique semble plutôt être une fonction de la taille de grain.

L'addition de l'affineur de grain s'est avérée diminuer la taille de grain pour tout le contenu de silicium étudié. La première addition d'affinage de grain (0.01 % en poids de Ti) a donné la plus grande diminution de la taille de grain. D'autres additions d'affineur de grain (0.03, 0.05, 0.10, 0.15 % Ti en poids) ont eu un effet plus léger sur l'affinage de

grain. La taille de grain suit un rapport de racine de cube avec le contenu de l'affineur de grain. L'addition du raffineur de grain était plus efficace avant qu'après le point de transition. La taille de grain a été très réduite pour des concentrations inférieures à 3 % en poids de silicium. Le point de transition est demeuré constant à environ 3 % en poids de silicium, indépendamment de la quantité de raffineur de grain supplémentaire. La pente de la taille de grain en fonction du contenu de silicium après que le point de transition ait été essentiellement le même pour tous les niveaux du raffineur supplémentaire de grain indique que le contenu de silicium commande la quantité d'amélioration réalisée au-dessus de la transition. Ces résultats indiquent que la taille de grain est commandée par une combinaison de pouvoir nucléant et de conditions constitutionnelles à l'interface croissante en cristal. Les figures 27 (a) et 27 (b) illustrent l'évolution de la taille des grains suivant les concentrations en silicium Si et en titane Ti.



(a)

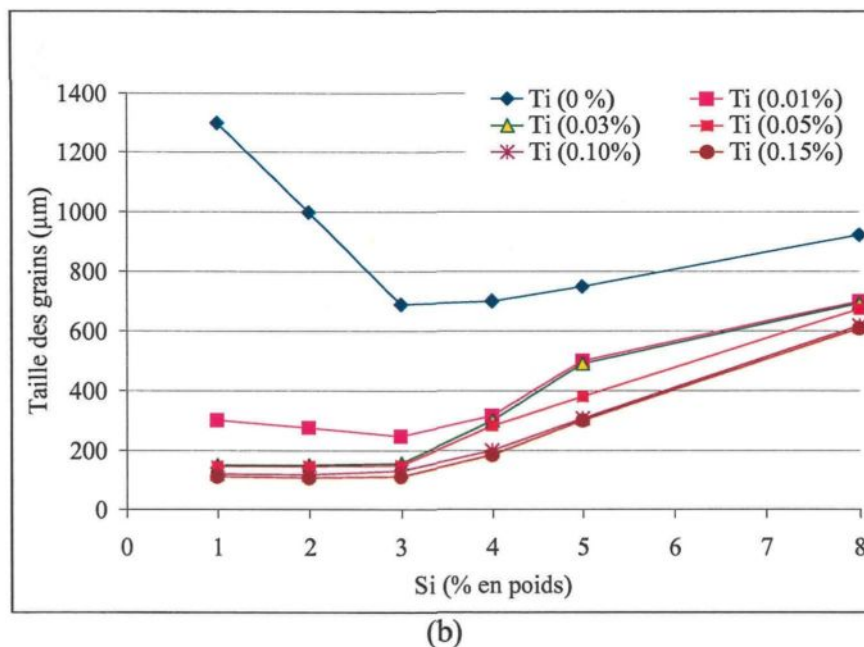


Figure 27 [a] Taille des grains en fonction du titane pour six concentrations en silicium, [b] taille des grains en fonction du silicium pour six niveaux d'affinage de grain par addition de l'alliage mère Al5Ti1B [78].

2.7.2 Effet du silicium sur la dureté

Des études réalisées par Dwivedi et *al.* [79] sur l'effet de l'augmentation de la teneur du silicium combiné à l'affinage de grain ont montré une influence significative sur les propriétés mécaniques telles que la dureté et la ténacité. En effet, la figure 28 prouve que l'affineur de grain augmente le pic de la dureté, et que l'addition du silicium fait croître davantage la dureté (capacité à résister à la déformation). Les alliages non modifiés tels que coulés présentent un silicium eutectique aciculaire autour des dendrites de la phase α -Al et dans la région interdendritique. Une fois modifié, le silicium subit une sphéroïdisation menant par la suite à une amélioration de la dureté et de la ténacité des alliages hypoeutectiques et eutectiques.

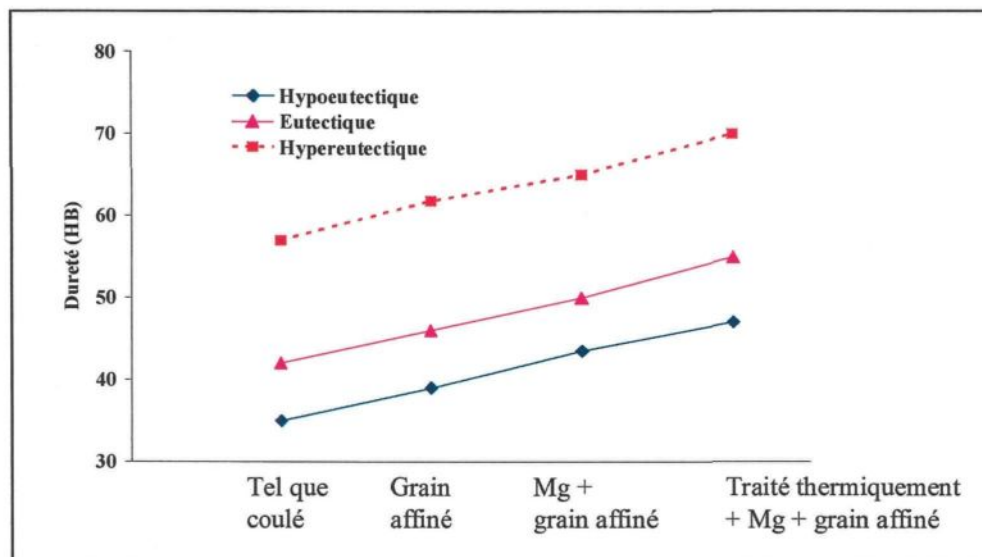


Figure 28 Effet du silicium sur la dureté combiné avec d'autres conditions [79].

2.8 EFFET DU STRONTIUM

2.8.1 Influence sur le silicium

Une modification complète est difficile à réaliser en augmentant seulement le taux de solidification. En général, les alliages Al-Si sont modifiés chimiquement en utilisant des agents modifiants [80]. Ces derniers sont normalement ajoutés au métal liquide sous forme d'alliage mère en quantités désirées afin d'obtenir une structure eutectique bien modifiée. Traditionnellement, le strontium Sr est utilisé pour modifier la morphologie du silicium eutectique dans les alliages de fonderie Al-Si. Dans les alliages non-modifiés, la phase eutectique est fragile, ce qui explique la faible résistance à la traction et la ductilité peu élevée des pièces coulées. En effet, le silicium non-modifié présente une morphologie aciculaire; l'addition du strontium dans le métal liquide permet de modifier cette morphologie : le silicium devient alors globulaire ou fibreux [81].

La morphologie du silicium eutectique joue un rôle essentiel dans la détermination des caractéristiques d'une pièce. La grosseur, la forme des particules et

l'espace qui les sépare sont des facteurs qui caractérisent la forme de la phase eutectique. Dans les conditions normales de refroidissement, les particules de silicium sont présentes sous forme d'aiguilles grossières qui favorisent l'amorce de la rupture et qui diminuent les propriétés mécaniques de la pièce. La morphologie de la phase de silicium peut être modifiée à l'aide de l'addition de petites quantités de strontium ou par un traitement prolongé à haute température. Étant un agent actif de modification, le strontium Sr est absorbé par le silicium, ce qui améliore la limite élastique (L.É.), la limite ultime (L.U.) et plus particulièrement l'allongement à la rupture (A%) en dispersant finement le silicium dans les alliages Al-Si [82]. L'addition du strontium ou du sodium amène aussi à une amélioration de la ductilité dans ce type d'alliages [83,84,85]. Les particules du silicium eutectique peuvent être soumises à une sphéroïdisation rapide lors d'un traitement thermique par mise en solution [86], et une redistribution générale de porosité qui passe d'un macro-rétrécissement localisé à une microporosité plus uniformément dispersée [87].

Quant un modificateur est ajouté au métal liquide, la température eutectique peut diminuer jusqu'à 10 °C en bas de la température normale. Comme le montre la figure 29, la modification supprime la température eutectique de transformation sans changer la température de liquidus dans les alliages de hypoeutectiques [88]. Ceci a comme conséquence une augmentation de la gamme et de la longueur de congélation de la zone détrempee, ce qui cause des difficultés d'alimentation et une augmentation suivante du microrétrécissement.

Si la modification du silicium eutectique est habituellement accomplie en ajoutant certains agents de modification comme le strontium Sr ou le sodium Na, une addition en

excès de ces modificateurs peut amener à une surmodification à laquelle deux phénomènes distincts sont associés. Un de ces deux phénomènes est le grossissement de la structure du silicium et le retour du silicium fibreux à une forme de plaquettes interconnectées, comme l'illustre la figure 30. Une deuxième évidence de la surmodification est l'aspect du strontium contenant des phases intermétalliques dans la microstructure tel que les particules Al_2SrSi_2 . Ces dernières sont de forme polygonale et sont incohérentes avec la matrice. Il est clair que les deux effets réduiront les propriétés de l'alliage en le faisant retourner aux valeurs plus typiques d'un matériel non traité. Le taux et le degré de modification dépendent essentiellement de la cinétique et des interactions de l'alliage mère Al-Sr avec l'alliage Al-Si en fusion [89,90]. Parmi celles-ci, on cite :

- Taux de dissolution des particules Al_4Sr dans le métal liquide.
- Formation d'une nouvelle phase de type Al_2Si_2Sr .
- Dissolution successive de cette phase produisant du Sr en solution (Sr_L).
- Sr en solution affecte le comportement de croissance des cristaux de Si et, par conséquent, cause la modification.
- Réaction partielle avec le phosphore P en formant du phosphore de strontium, ce qui mène à un effacement de l'activité de la modification.

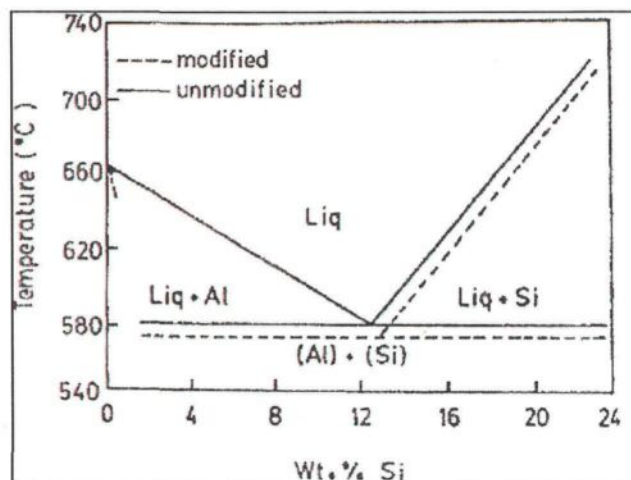


Figure 29 Suppression de la température eutectique due à la modification [88].

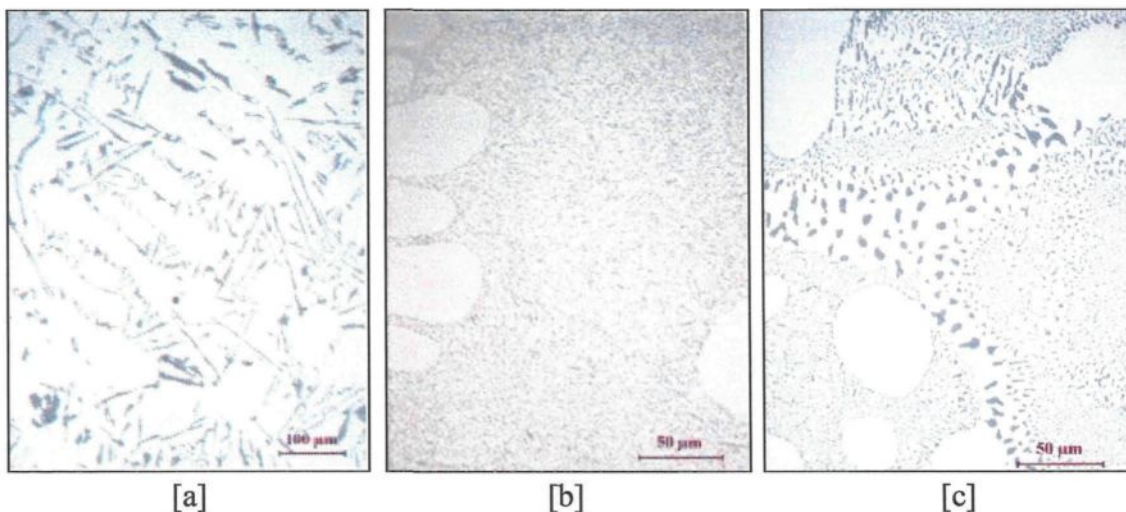


Figure 30 Forme du silicium dans un alliage Al-10%Si : (a) Alliage non-modifié, (b) Alliage modifié avec Sr, (c) Alliage surmodifié avec Sr.

2.8.2 Interaction Sr-affineur de grain

L'addition du strontium comme un modificateur dans les alliages Al-Si cause une transition de la morphologie du silicium eutectique qui passe d'une forme aciculaire à une forme fibreuse et fine. Cependant, le strontium peut également mener à la formation d'une phase dendritique α -Al longue et colonnaire. L'alliage mère Al-5Ti-1B est souvent employé comme un raffineur de grain pour réaliser une structure des grains fine et

équiaxe en aluminium et ses alliages. Les particules TiB_2 ou/et $TiAl_3$ de l'alliage mère Al-5Ti-1B sont pensées pour être capables d'agir en tant que noyaux pour la phase primaire α -Al. Cependant, dans les alliages d'Al-Si de haut niveau de silicium (%Si plus que 7% en poids), la puissance de raffinage de grain de l'alliage mère d'Al-5Ti-1B est inférieure par rapport à celle des alliages mères Al-3B et Al-3Ti-3B [18,91,92]. On a donc pensé que le silicium a empoisonné les noyaux de nucléation. Ceci est lié principalement à la formation du silicium et titane au-dessus des particules $TiAl_3$, et Kori et *al.* [93] ont précisé que cet effet d'empoisonnement pourrait être neutralisé en augmentant le niveau d'addition de l'alliage principal d'Al-5Ti-1B. La séquence de l'addition de l'affineur de grain et du modificateur a une influence significative sur le degré des grains de la phase dendritique α -Al lorsqu'elle est comparée à l'addition combinée comme l'illustre la figure 31.

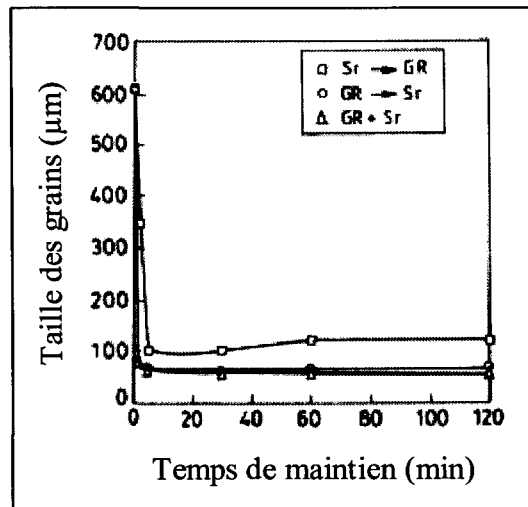


Figure 31 Analyse de la taille des grains dans un alliage Al-7%Si traité par l'affineur de grain Al-1%Ti-3%B (1.0%) et le Sr (200 ppm) après trois différentes séquences d'addition [41].

Des études faites par Liao et *al.* [94] pour montrer l'effet des additions d'affineur de grain sur la microstructure des alliages Al-Si (~ 13%Si) modifiés avec du strontium

ont prouvé que quand l'addition de l'alliage mère d'Al-5Ti-1B est en dessous de 0.82 (% en poids), la phase dendritique α -Al change d'une forme longue en équiaxe, et qu'il n'y a aucun changement apparent de la morphologie et de la taille du silicium eutectique, alors que la taille des cellules eutectiques diminue légèrement. Cependant, quand l'addition est au dessus de 0.82 (% en poids), l'influence délétère de l'alliage mère d'Al-5Ti-1B sur l'effet de modification du strontium émerge et, avec des accroissements plus ultérieurs de l'affineur de grain, une microstructure entièrement non modifiée est finalement produite. Les résultats indiquent que le strontium, efficace dans le métal liquide, diminue avec la plus grande addition d'Al-5Ti-1B. La figure 32 montre bien le changement de la forme de la phase dendritique α -Al en présence de Sr. L'événement d'empoisonnement de l'alliage mère d'Al-5Ti-1B sur la modification du strontium est censé être relié à l'interaction entre le Sr et le Ti, d'une part, et d'autre part, entre le Sr et le B.

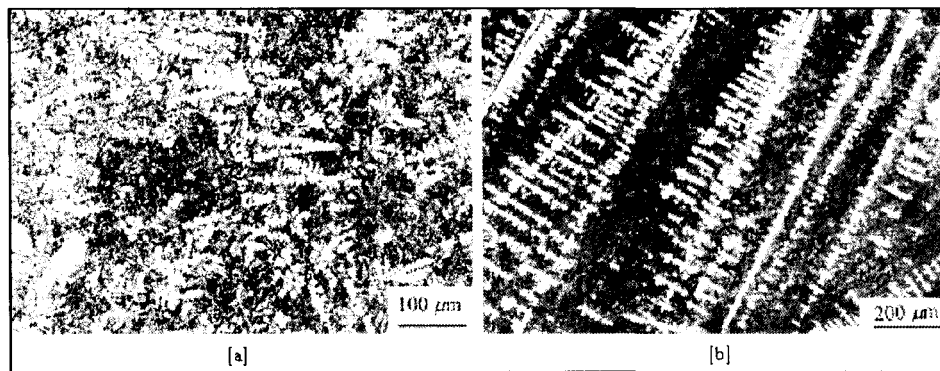


Figure 32 Changement d' α -Al dendritique dans Al-13%Si. (a) sans Sr. (b) avec 0.03% Sr [94].

L'effet "d'empoisonnement" de l'alliage mère d'Al-5Ti-1B sur la modification de strontium est censé être lié à la réduction du contenu efficace de Sr dans le métal en fusion qui change alternativement la quantité de phase dendritique d' α -Al et la morphologie de la phase de silicium. Ceci est encore soutenu par des observations de la

quantité et de la taille des phases aciculaires aux frontières de cellules eutectiques, comme le montre la figure 32. Quand l'addition d'Al-5Ti-1B est 0.62 % en poids, une phase aciculaire très agréable est présente aux frontières des cellules eutectiques, comme illustré par la figure 33 (a), qui augmente dans la taille et dans la quantité au fur et à mesure d'une addition plus élevée, comme montré par la figure 33 (b).

L'analyse par énergie dispersive de rayon X (EDX) de cette phase aciculaire indique qu'elle contient de l'Al, Si, Fe et du Sr. L'augmentation de la quantité de la phase de Fe contenant le Sr mène à une réduction du contenu efficace de Sr dans le métal liquide. Ceci est consistant avec l'observation de Shabestari [95] que le Sr dans les alliages Al-Si pourrait avoir comme conséquence une transition dans une phase de fer de forme aciculaire de type Al_5FeSi à une forme dite "écriture chinoise" de type $\alpha-Al_{15}Fe_3Si_2$ accompagnée d'une diminution considérable de la taille et de la quantité de phase de fer. La réduction du Sr efficace est supposée comme résultat d'une interaction entre le modificateur et le raffineur de dendrite. Les particules TiB_2 de l'alliage mère sont pensées être stables dans un alliage liquide Al-Si [92,96], et une interaction entre le B et le Sr est peu probable de sorte qu'aucune interaction entre TiB_2 et Sr n'a été rapportée. Ainsi, une interaction probable entre le strontium et le titane se produit, bien qu'aucune réaction n'ait été observée. Cependant, le changement de la morphologie du silicium eutectique—peut fournir l'évidence indirecte pour une réaction. On a pensé que la formation d'un silicium eutectique aciculaire en alliages non modifiés pourrait être liée au phosphore présent dans le métal liquide comme les particules AlP, agissant en tant que potentielles pour servir d'emplacement de nucléation pour la phase de silicium [97,98,99].

Dans le cas où le phosphore est très bas, le silicium eutectique est présent en tant que sous forme de lamelles ou fibres, sans ou avec modification au strontium, respectivement, comme rapporté par Heusler et Schneider [97]. Avant que l'alliage mère d'Al-5Ti-1B ne soit présenté, il y a assez de temps pour que le strontium enlève les emplacements de nucléation des cristaux de silicium (particules d'AlP). Si le résultat de l'interaction entre le Ti et le Sr n'était pas capable de fournir des emplacements de nucléation pour la phase de silicium, le silicium eutectique serait présent en tant que lamelles même avec le rétablissement très bas du Sr dans l'aluminium liquide, au lieu de la phase aciculaire brute observée. Une explication peut être que l'interaction entre le Ti et le Sr a pu s'être produite et que le produit de réaction a le potentiel d'agir en tant que noyau pour les cristaux eutectiques de silicium. En conséquence, le strontium est consommé et le Sr efficace résiduel dans le bain liquide est diminué.

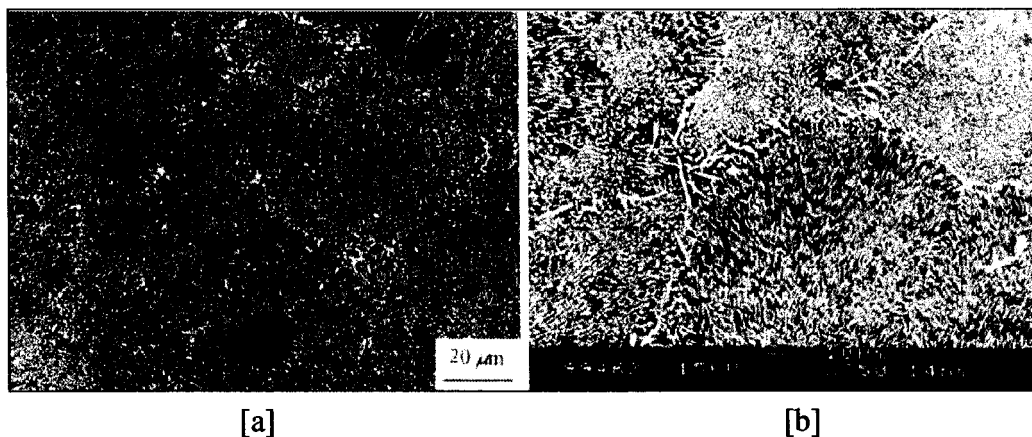


Figure 33 Phase aciculaire aux frontières des cellules eutectiques en Al-13%Si modifié par 0,03%Sr : [a] avec 0,62 % d'Al-5Ti-1B, [b] avec 1,02 % d'Al-5Ti-1B [94].

Dans une autre investigation concernant l'effet du strontium sur la morphologie et la quantité de la phase dendritique α -Al, Liao et *al.* [100] ont conclu une variation au niveau de la forme de la phase α -Al, selon la quantité de strontium ajoutée dans un alliage

étudié de type Al-11,6%Si. Dans l'alliage non modifié, la morphologie et l'orientation de la phase α -Al ne sont pas uniformes. Il y a quelques particules primaires de silicium, tandis que le silicium eutectique est présent en tant que plaquettes ou aiguilles. Avec un contenu de 0,015% en Sr, la phase dendritique α -Al devient plus colonnaire. Quand le Sr augmente à 0,020%, elle devient complètement colonnaire et mince. Les particules du silicium eutectique sont présentes comme des fibres fines. Avec une autre addition en Sr, l'espace de bras dendritique primaire et secondaire diminue. En se basant sur ces observations, il est bien raisonnable de conclure que le Sr favorise la croissance des dendrites colonnaire dans les alliages Al-Si. La quantité de la phase α -Al varie elle aussi suivant la teneur en Sr présent dans l'alliage. La figure 34 illustre cette variation. En effet, quand le pourcentage en Sr est moins de 0,015%, il n'y a pas de changement significatif dans la quantité de la phase α -Al. À partir de ce pourcentage, cette quantité augmente considérablement en fonction du Sr ajouté.

D'autre part, un "empoisonnement" mutuel entre le strontium et le bore peut avoir lieu si le modificateur et l'affineur de grain atteignent une certaine limite. En utilisant un alliage Al-11,6%Si et en ajoutant des alliages mères de type Al-10Sr et Al-1B, Lioa et Sun [101] ont prouvé la transition de la phase dendritique de dendrites étirées minces à des dendrites équiaxes et fines. Certains composés de type (Sr,B) prennent naissance lorsque le rapport Sr:B atteint une valeur de 3:4. Ce rapport entraîne la formation du Sr et du B sous forme large dans le métal liquide, et par conséquent, la puissance de l'affineur de grain et l'efficacité du modificateur diminuent.

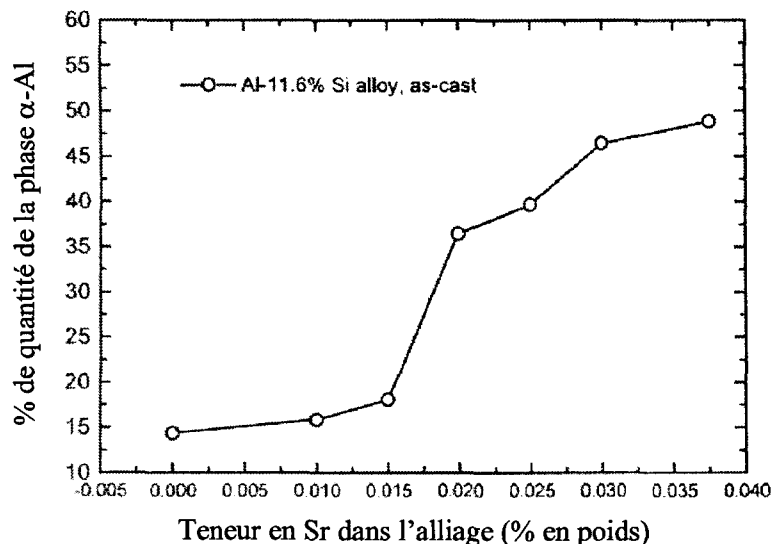


Figure 34 Variation de la quantité de la phase dendritique α -Al en fonction du Sr dans l'alliage Al-11,6%Si tel que coulé [100].

Lorsque le bain liquide est traité à la fois par un affineur de grain et un modificateur, l'évolution de la concentration en Sr dans le métal liquide dépend grandement du temps pour des niveaux plus élevés d'addition des raffineurs de grain d'Al-Ti-B. La figure 35 présente ce phénomène. La concentration au temps zéro est le niveau de Sr dans l'aluminium liquide avant l'addition de l'un ou l'autre des raffineurs de grain d'Al-Ti-B. Après addition, on observe un affaiblissement de Sr pour les deux alliages liquides; le bain liquide traité avec l'alliage mère Al-1.5Ti-1.5B perd son Sr beaucoup plus rapidement, en particulier à l'étape initiale après l'addition, comparé au bain liquide traité avec Al-5Ti-1B. Ceci explique la perte rapide de modification eutectique dans l'alliage liquide traité par Al-1.5Ti-1.5B, cela veut dire qu'il y a du Sr libre insuffisant dans l'aluminium liquide pour modifier tout le silicium eutectique. La perte rapide du strontium peut être expliquée par une oxydation et une vaporisation extérieures.

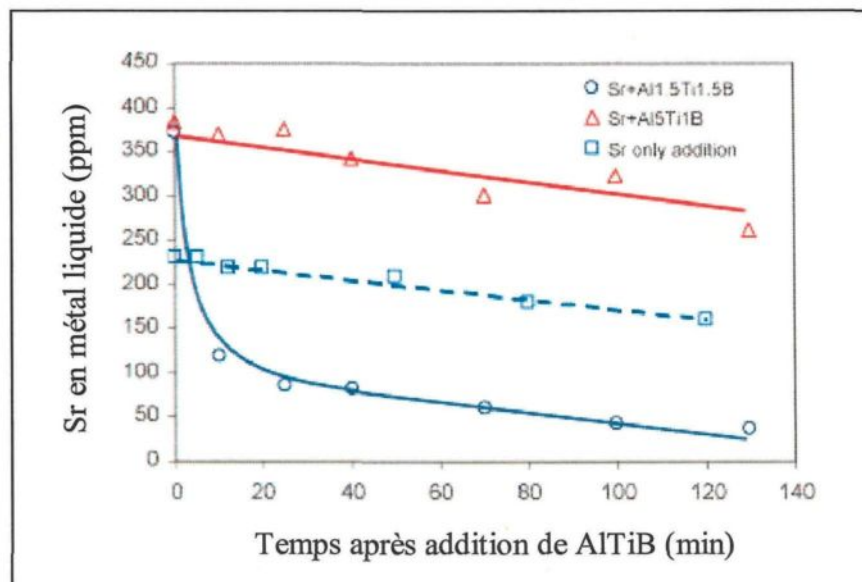


Figure 35 Concentrations en Sr en fonction du temps après que des raffineurs de grain d'AlTiB aient été ajoutés pour réaliser 0.15% Ti dans le bain liquide. La ligne pointillée se rapporte au cas de la modification en Sr sans addition de n'importe quel raffineur de grain [102].

Si l'alliage mère Al-5%Ti-1%B est fréquemment utilisé pour fin d'affinage de grain dans les alliages hypoeutectiques Al-Si, le strontium en présence des particules TiB_2 a un effet non seulement sur la taille des grains et la morphologie de la phase dendritique, mais aussi sur la formation de la porosité et sur les propriétés de fatigue de l'alliage. Dans ce cadre, Lee et Lindley [103] ont ajouté 250 ppm Sr et le raffineur de grain Al-5Ti-1B à un alliage de type Al-7%Si en présence du titane dissous. En comparant l'alliage de base avec celui du Sr ajouté, on peut conclure que le Sr ne cause aucun changement évident de la morphologie de pore, il augmente le nombre de pores fins et augmente aussi le nombre de bulles préexistantes dans le liquide. L'addition de TiB_2 produit plus de pores arrondis. L'affinage de grain change la forme de morphologie de solidification des dendrites colonnaires à des grains équiaxes où les pores se développent aux frontières de grain.

L'addition du Sr et du TiB_2 augmente sensiblement le nombre de bulles préexistantes. Les additions du Sr et du TiB_2 ont l'influence la plus dramatique sur la morphologie des pores. Il y a plus de pores puisque leur taille diminue et leur nombre passe de $0,7 \text{ mm}^{-3}$ à $1,9 \text{ mm}^{-3}$, et ils sont plus petits et plus arrondis. En conclusions, seul le strontium a augmenté la taille moyenne de pore et a diminué la densité de pore ayant pour résultat une fatigue faible comparée à celle de l'alliage de base. La combinaison du Sr plus TiB_2 a produit les pores les plus sphériques à des temps longs de solidification avec la plus petite longueur maximum de pore, ayant pour résultat une résistance relativement bonne à la fatigue.

L'introduction d'un alliage mère qui sert à la fois comme raffineur de grain et comme modificateur pour les alliages hypoeutectiques Al-Si a beaucoup d'avantages, parmi lesquels, des économies comparées à l'utilisation du raffineur de grain et de modificateur individuellement, contrôle chimique meilleur et excellente performance de modification et d'affinage de grain. Un alliage mère de type Al-10%Sr-2%B est prouvé pour sa puissance sur la taille des grains et sur la forme du silicium eutectique. Les phases intermétalliques principales présentes dans ce genre d'alliage mère sont $SrAl_4$ et SrB_6 . Une fois ajoutée, la phase $SrAl_4$ entre dans la solution. Concurrément, la phase SrB_6 se dissocie, du strontium entrant dans la solution et le bore réagissant avec du titane présent dans le bain liquide pour former TiB_2 , qui sert alors comme nucléant pour l'affinage de grain pendant la solidification. La performance typique de raffinage de grain est illustrée sur la figure 36 pour l'alliage mère (10%Sr-2%B) comparée avec celle de l'alliage mère traditionnel Al-5Ti-1B. Les résultats donnés sont des résultats typiques obtenus pour l'alliage A356 (7%Si-0,21%Fe-0,33%Mg-0,10%Ti) pour des spécimens

solidifiés à un taux de refroidissement bien précis. Comme il est montré par les tailles de grain observées, les deux alliages mères sont les affineurs de grain efficaces et produisent essentiellement la même taille de grain. Après une addition de 0.2% en poids de StroBor, la phase eutectique de silicium a été entièrement modifiée et a montré une structure fibreuse finement dispersée.

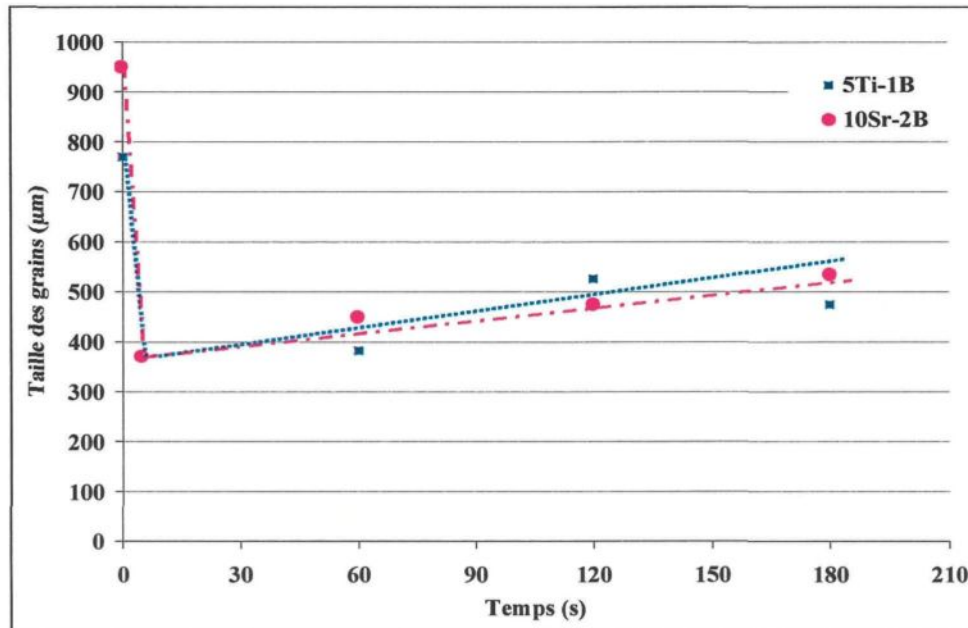


Figure 36 Variation de la taille des grains dans un alliage A356 en fonction du temps de maintien avant la coulée [104].

CHAPITRE 3
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La nature des alliages utilisés et les additions des alliages mères employés dans ce travail, ainsi que la méthode de coulée, les diverses techniques utilisées pour la caractérisation de la microstructure et l'identification des différentes phases tel que la microsonde électronique et les rayons X à énergie dispersive sont toutes détaillées dans ce chapitre.

Dans cette recherche, l'aluminium pur, l'alliage binaire expérimental Al-7%Si et deux alliages de la famille Al-Si sont utilisés, à savoir, le A356 (~7%Si) et le 390 (17%Si) qui sont souvent retrouvés dans la fabrication des têtes de cylindre des moteurs à essence et dans d'autres applications où l'on demande une bonne coulabilité et une bonne soudabilité. Toutes les expériences réalisées se divisent en deux parties distinctes. La première partie concerne les additions de divers alliages mères (affineurs de grain) afin de trouver des mécanismes conventionnels de l'affinage des grains. Quand à la deuxième partie, elle étudie l'effet de l'interaction strontium-affineur de grain ainsi que son impact sur la réalisation de l'affinement de grain et la modification du silicium eutectique.

3.1 ALLIAGES ET PROCÉDURE DE COULÉE

3.1.1 Affineurs de grains

Les deux alliages utilisés dans cette division sont l'alliage binaire expérimental Al-7%Si et l'alliage A356. Afin de réaliser l'affinage de grain et d'étudier la puissance de chacun des affineurs de grain, cinq alliages mères sont utilisés dans ce but, soit donc : Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B, Al-2.5%Ti-2.5%B, Al-1.7%Ti-1.4%B et Al-4%B.

3.1.1.1 Alliage binaire Al-7%Si

Afin d'étudier le rôle du titane Ti résiduel (0.08% en poids) dans l'alliage A356, l'alliage binaire expérimental Al-7%Si a été choisi. Pour ce dernier, seuls les alliages mères Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B ont été ajoutés de façon à ce que le pourcentage en poids du titane Ti ou du bore B soit 0.02, 0.04, 0.04, 0.06, 0.08 et 1%. La même chose a été respectée pour l'alliage A356. Comme ces deux alliages présentent presque la même composition chimique sauf la petite quantité en titane qui se trouve dans l'alliage A356 (0,08%), les résultats de l'affinage de grain obtenus pour ces alliages concluent positivement à la présence du titane comme élément de trace dans l'alliage A356. Toutes les coulées ont été réalisées après un temps d'agitation convenable. Une seule température de coulée, 750 °C, a été appliquée.

3.1.1.2 Alliage A356

Contrairement à l'alliage binaire Al-7%Si, tous les alliages mères cités précédemment ont été ajoutés à l'alliage A356 dont la composition chimique est donnée par le tableau 4. Concernant les additions des alliages mères contenant du titane à l'alliage A356, elles ont été effectuées de sorte que la teneur en Ti ajoutée prenne les valeurs suivantes : 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 et 1.0% (toutes les valeurs sont en % en poids) afin de respecter les normes d'additions habituelles et de répondre au besoin industriel. Après l'addition du raffineur de grain, trois temps différents (30, 60 et 90 min) ont été respectés avant de couler le métal liquide dans un moule en graphite préchauffé à 600 °C. Les données relatives à l'analyse thermique ont été mesurées grâce à des thermocouples de type K, de 0.3 mm de diamètre. Pendant le refroidissement, les données ont été enregistrées au moyen d'un ordinateur permettant une acquisition de données à haute vitesse, à raison de

cinq mesures par seconde. Pour l'alliage Al-4%B, les additions ont été faites selon une suite allant de 0 ppm jusqu'à 1000 ppm B. Le temps de contact entre le métal liquide et les sites de nucléations en bore AlB_2 avant la coulée est d'une $\frac{1}{2}$ h avec une période de brassage convenable. Vu la quantité du bain liquide (800 g), cette période d'agitation ne dépassant pas 5 à 10 minutes.

Tableau 4 Composition chimique de l'alliage A356 utilisé dans ce travail.

Élément	Al	Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Ti	Sr
% en poids	Bal	6,78	0,02	0,33	0,11	0,04	0,04	0,08	0

Concernant la température de coulée, deux températures de surchauffe ont été utilisées, 750 °C et 950 °C. Afin de respecter les pourcentages des éléments d'un alliage hypoeutectique (~7 %Si), de l'aluminium pur et du silicium pur ont été ajoutés à l'alliage. La figure 37 montre la position des thermocouples dans le moule graphite où tous les alliages sont coulés.

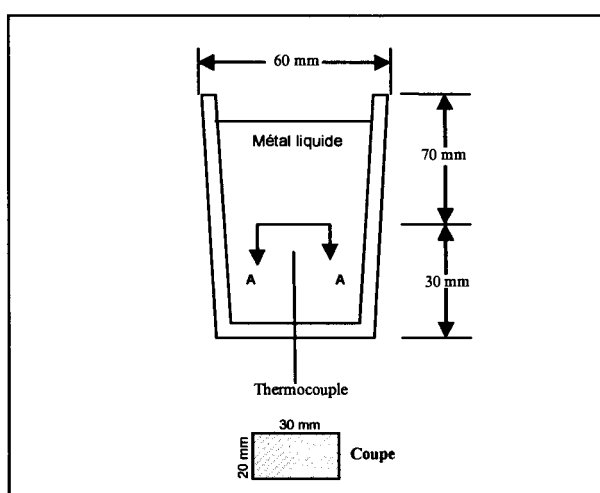
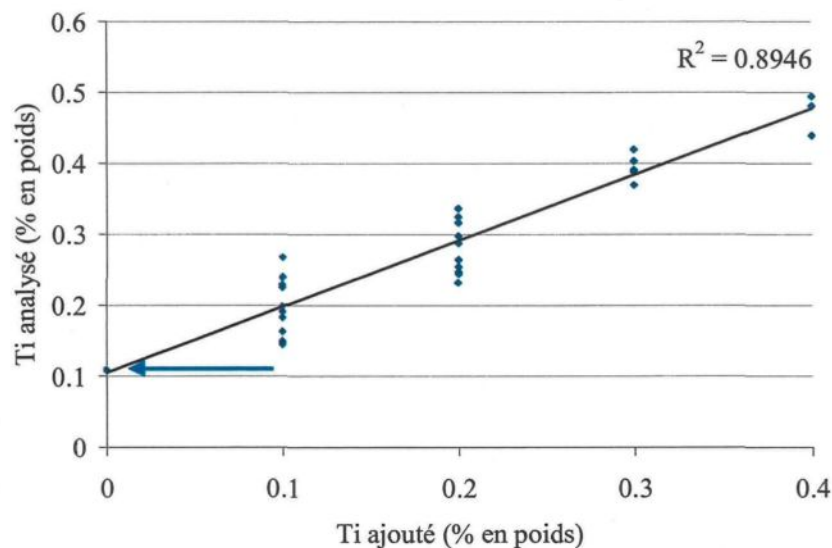


Figure 37 Moule graphite.

Comme le nombre d'expériences d'analyse thermique est assez important, deux courbes moyennes ont été établies pour estimer les valeurs d'analyse chimique en titane

et en bore des échantillons. La tendance de ces courbes moyennes est basée bien évidemment sur des valeurs obtenues réellement dans le cas des premières additions (de 0 à 0.4% en Ti ajouté). En effet, la première courbe, figure 38 (a), représente des valeurs estimées d'analyse chimique lorsque les échantillons sont traités par des alliages mères contenant du titane et/ou du bore, la deuxième courbe, voir courbe 38 (b), correspond aux échantillons lorsque ces derniers sont traités par l'alliage mère Al-4%B seulement. D'après les analyses chimiques, les valeurs ciblées après addition ne s'éloignent pas de celles réellement obtenues. D'où, le reste des valeurs d'analyse chimique relatives aux additions élevées peut donc être obtenu par extrapolation et projection des points sur les deux courbes. Cette méthode paraît fiable puisque le coefficient de régression des deux courbes est assez élevé (0.8304 et 0.9486). Notons aussi que les flèches en bleu indiquent les teneurs initiales en titane et en bore dans l'alliage de base. Sans aucune addition, L'analyse chimique prouve des teneurs de 0.10% Ti et 23 ppm B respectivement. Toutes les lectures ont été effectuées par un spectromètre ICP (*inductively coupled plasma*) pour l'analyse chimique élémentaire.



(a)

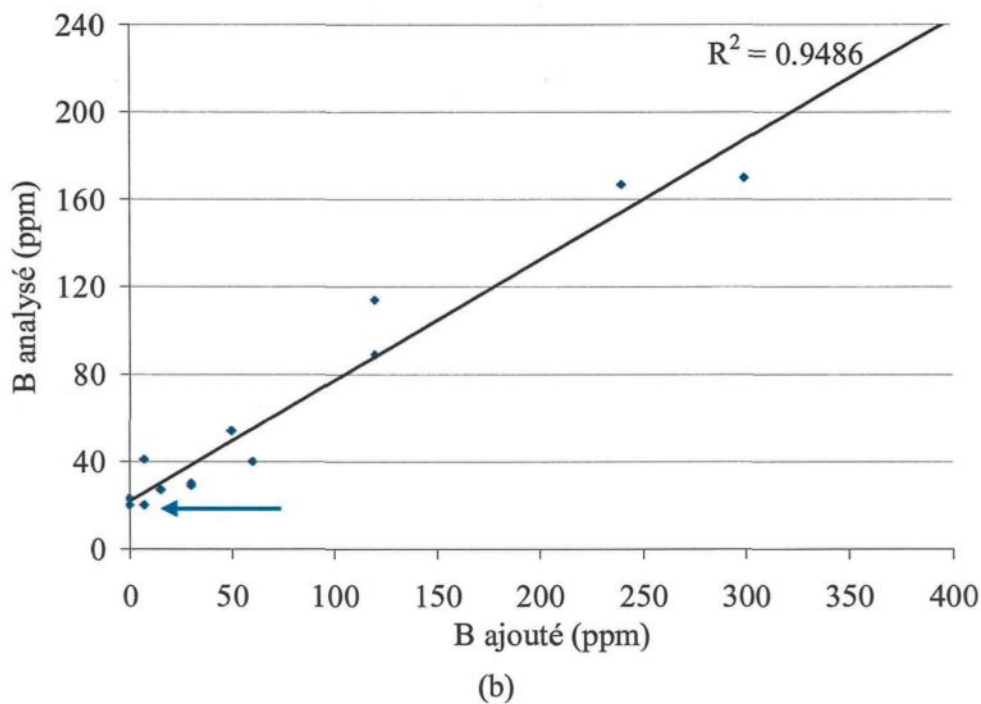


Figure 38 Courbes moyennes dans le but d'estimer les valeurs d'analyse chimique des échantillons. (a) spécimens traités par les quatre alliages mères contenant du titane Ti, (b) spécimens traités par l'alliage mère Al-4%B seulement.

3.1.2 Injection de poudre

La technique employée ici pour introduire de la poudre dans les alliages liquides d'aluminium a été développée par notre groupe [105]. Bien que l'injection des poudres dans le métal fondu ne soit pas un nouveau processus, différentes techniques ont été employées précédemment. Le principe de la méthode courante consiste à chauffer une quantité suffisante de particules solides (poudre) dans une atmosphère inerte (argon) pour ensuite souffler un jet continu de ces particules (portées par le gaz inerte) dans le métal en fusion. Dans le métal liquide, les bulles de gaz sont cassées continuellement à l'aide d'une roue motrice.

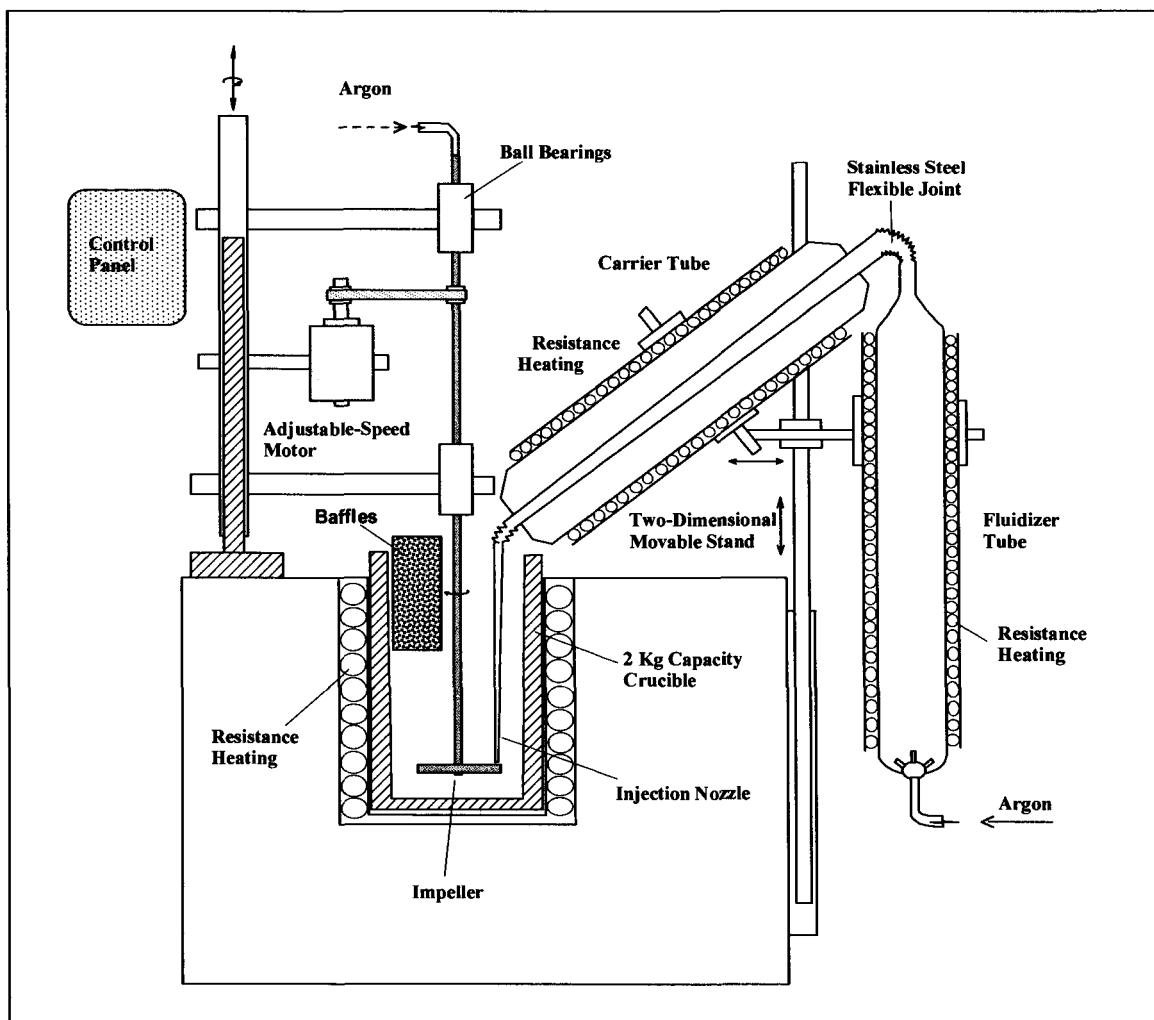
Le procédé d'injection peut être décrit comme suit : pendant le voyage par le bain, les forces flottantes ralentissent les bulles de gaz sans affecter la vitesse des particules. Plus tard, les particules solides entrent en contact avec l'interface gazeuse liquide. Une plus grande particule, ayant l'énergie cinétique suffisante, peut pénétrer l'interface gazeuse/ liquide et entrer dans le bain; une plus petite particule ne peut pas pénétrer la barrière et elle est portée sur la surface du bain.

Un schéma du système d'injection de poudre et une vue générale sont montrés à la figure 39. Ce système se compose (a) d'un tube de fluidiseur, (b) d'un tube porteur et d'un bec éjecteur en quartz, (c) d'un enroulement à résistance électrique, (d) d'une direction mobile bidimensionnelle réglable, (e) d'une unité de creuset à résistance électrique, et (f) d'une roue motrice (agitateur) avec une vitesse de rotation réglable.

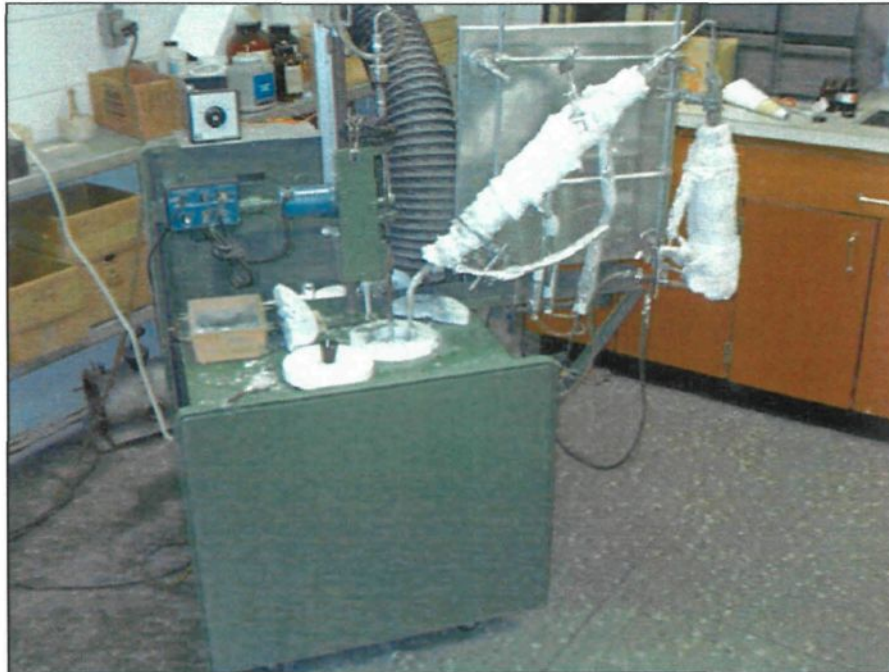
L'unité de fluidiseur est un tube cylindrique en quartz (45 mm en diamètre et 300 mm en hauteur) chauffé en utilisant des enroulements à résistance électrique. Le système de réception de gaz est situé à une extrémité et une sortie conique adaptée au tube porteur se retrouve à l'autre extrémité. Le système d'admission de gaz a quatre becs (chacun ayant un diamètre de 1 mm); ils sont placés dans un dôme hémisphérique pour éviter la formation d'une zone morte connue sous le nom de "*Channeling Phenomenon*" [106]. Le tube porteur, qui est également chauffé par des enroulements à résistance électrique pour compenser la perte de chaleur pendant le soufflement, converge uniformément dans un bec d'immersion d'un diamètre de 2 mm. Le système de roue motrice est composé d'un tube en alumine recouvert d'acier inoxydable avec trois lames d'un diamètre de 60 mm, inclinées sous un angle de 45°. Ce système est adapté à la sortie du cylindre d'argon de sorte qu'il puisse être employé comme système de décarburation avant l'étape d'injection.

La partie d'injection du système est montée sur un support ou chariot mobile bidimensionnel de sorte que la position du bec puisse être ajustée en conséquence.

Pendant la procédure d'injection, deux types de poudre sont ajoutés à l'alliage A356, soit $TiAl_3$ et TiB_2 . Après une bonne période de contact, le métal liquide est coulé dans le moule graphite à la température de 750 °C. Grâce à l'analyse thermique, les données de températures sont enregistrées.



[a]



[b]

Figure 39 (a) Schéma et (b) vue générale du système d'injection de poudre.

3.1.3 Interaction Sr-affineur de grain (Ti ou/et B)

Dans le but d'étudier l'interaction entre le strontium comme agent modificateur pour la phase du silicium eutectique et le raffineur de grain, deux alliages de la famille Al-Si sont employés à cet effet en plus de l'aluminium pur. Les compositions chimiques de ces alliages sont données dans le tableau 5 suivant (tous les éléments sont en % en poids).

Tableau 5 Composition chimique des alliages utilisés.

Alliage	Al	Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Ti	Sr
Al pur	99.998	0	0	0	0	0	0	0	0
A356.2	bal.	6.78	0.02	0.33	0.11	0.04	0.04	0.07	0
A390.1	bal.	17.30	4.33	0.54	0.32	0.06	0.06	0.07	0

Comme pour l'alliage binaire Al-7%Si, trois alliages mères ajoutés aux alliages A356 et 390, soit donc: Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B. Concernant l'ajout du strontium au moyen de l'alliage mère de type Al-10%Sr, une quantité constante de l'ordre de 200 ppm Sr est respectée pour les deux alliages d'Al-Si, A356 (~7%Si) et 390 (~17%Si). Quant à l'addition de l'alliage mère (raffineur de grain contenant du titane), l'ajout est effectué de sorte que le titane prenne des valeurs croissantes tel que 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4% (toutes les valeurs indiquent le pourcentage en poids du titane dans le bain liquide). D'autre part, l'alliage mère Al-4B a été ajouté de façon à ce que la teneur en B s'étende aussi de 0.1 à 0.4%B.

Tous les alliages préparés ont été coulés à une température de l'ordre de 750 °C avec une période d'agitation convenable avant la coulée. La nature du moule utilisé et la procédure de l'acquisition des données de température/temps sont les mêmes que celles décrites dans la première partie.

3.2 MÉTALLOGRAPHIE

Afin d'étudier la microstructure et les diverses phases qui ont été obtenues, correspondant aux différentes conditions de refroidissement, des échantillons d'une dimension 2x3 cm (comme le montre la figure 37) ont été coupés près du bout de thermocouple, puis pastillés et polis pour un examen métallographique. Grâce à un mélange d'acides avec des pourcentages appropriés (66% HNO₃, 33% HCl, 1% HF), la surface des échantillons de la série d'alliages A356 a été attaquée chimiquement afin de pouvoir mesurer la taille des grains. Pour avoir une attaque lente, on a ajouté une quantité d'eau au mélange d'acides. Une fois l'attaque chimique terminée, les spécimens sont photographiés à l'aide d'un montage spécial. La particularité de ce montage est l'utilisation de quatre

projecteurs de couleurs différentes : rouge, bleu, jaune et vert [107] comme le montre la figure 40. Les photographies sont numérisées et les mesures de la taille des grains sont effectuées avec un logiciel spécial (SigmaScan Pro 4.0). La méthode est similaire à celle de la ligne d'interception (*line intercept method*). Concernant l'attaque chimique pour les échantillons de la série d'alliages hypereutectiques 390, un mélange de 50% H₂O, 25% HNO₃, 15% HCl, 10% HF a été préparé pour donner un bon contraste pour la surface de ces échantillons. Cette dernière est rincée par l'acide nitrique afin de visualiser la coloration des grains d'aluminium [108].



Figure 40 Montage de prise des photos.

L'analyse quantitative a été effectuée à l'aide d'un microscope de type Clemex DM LM combiné à un logiciel analyseur d'images. Pour tous les alliages coulés en moule graphite et qui ont subi une modification, des échantillons d'une dimension de 2×3 cm ont été coupés dans le même plan de thermocouples, puis pastillés et polis de la même manière. Au moyen du microscope optique, les caractéristiques de la phase silicium eutectique sont déterminées :

- Surface moyenne (μm^2) des particules Si et son écart type,
- Longueur moyenne (μm) des particules Si et son écart type,

- Rapport de la rondeur des particules de silicium (%),
- Rapport longueur/largeur,
- Densité des particules de silicium (nombre de particules/mm²).

Le traitement des images indique différents niveaux de gris de la phase de silicium eutectique; un programme automatique a été effectué dans le but de faire une différence entre le silicium primaire (Si en blocs) et le silicium eutectique. Toutes ces mesures ont été faites sur plusieurs champs, traversés de façon régulière et systématique, à des agrandissements 200X ou 500X selon que l'alliage était modifié ou non. Pour bien couvrir cette étude et pour avoir de bons résultats, différentes techniques avancées ont été utilisées dans ce travail en plus du microscope optique. Parmi ces techniques, on cite : la microsonde électronique, les rayons X à énergie dispersive (EDX), la spectrométrie des rayons X par longueur d'ondes (WDS), l'électron rétrodiffusé (*backscatter*), le faisceau secondaire et la cartographie étudiant la distribution des éléments dans les phases.

La figure 41 montre la microsonde électronique (JOEL WD/ED combinée au microanalyseur, modèle JXA-8900R) utilisée dans ce travail. Comme l'illustre cette figure, les parties principales sont le microscope électronique, la source des rayons X, la chambre dans laquelle est placé l'échantillon et les cinq détecteurs électroniques. Les écrans de contrôle sont liés au système ainsi que le microscope optique. Pour identifier la distribution des différentes phases dans la microstructure, on utilise la technique des électrons rétrodiffusés en opérant avec une accélération du voltage de l'ordre de 20 kv, une intensité de 30 nA et une taille du faisceau électronique, qui varie de 0 à 1 µm. Pour obtenir la composition chimique de ces phases, on utilise la technique de la spectroscopie

des rayons X par longueur d'ondes. Les valeurs calibrées avec lesquelles on opère sont les mêmes que celles mentionnées dans la technique auparavant.



Figure 41 Photo de la microsonde électronique utilisée.

CHAPITRE 4
EFFET DES AFFINEURS DES GRAINS

CHAPITRE 4

EFFET DES AFFINEURS DES GRAINS

Les grains des alliages d'aluminium sont affinés en inoculant l'aluminium liquide avec des alliages mères spécialement préparés, appelés les alliages de "Tibor", qui contiennent des niveaux élevés en Ti et en B. De tels affineurs de grain de "Tibor" sont commercialement disponibles dans diverses compositions chimiques et sont largement répandus. Ce chapitre parle d'une étude systématique qui a été faite pour évaluer le pouvoir d'affinage de grain de plusieurs de ces alliages commerciaux de "Tibor" en spécifiant le mécanisme d'affinage des grains régissant après addition de chaque type d'affineur et les différents phénomènes associés.

La conclusion générale avait été que le niveau d'inoculation, c'est-à-dire le contenu du Ti et B dans la matrice après inoculation, a un effet marqué sur la taille de grain résultante. Le titane et le bore en solution se combinent aisément pour former TiB_2 dans ces conditions, et par conséquent, la présence du Ti libre et du B simultanément en solution est une perspective peu probable.

Les affineurs des grains commerciaux ont des rapports d'atomes de Ti/B supérieurs à 2/1, c'est-à-dire qu'ils contiennent un excès de Ti. Des évaluations des affineurs de grain ont prouvé qu'un excès de Ti est essentiel pour une amélioration efficace des grains. D'autre part, l'élimination totale du B des raffineurs de grain diminue aussi leur pouvoir. Par conséquent, le bore B joue un rôle important en améliorant le pouvoir d'affinage des affineurs de "Tibor" mais, une surdose en B peut diminuer l'effet. Un rapport optimum de Ti/B peut alors exister avec un mécanisme d'affinage des grains bien précis.

En plus de mettre en évidence le mécanisme correspondant à chaque classe d'affineur, cette partie met aussi la lumière sur l'effet de divers affineurs de type Al-Ti-B sur la taille et la morphologie des dendrites, ainsi que sur les températures de nucléation et de croissance des particules de silicium eutectique. L'influence de la surchauffe et les phénomènes rencontrés lors de l'addition du titane et/ou du bore, tels que la décantation et l'agglomération, sont aussi détaillés dans ce chapitre. D'un autre côté, la transition colonnaire équiaxe (TCE), le phénomène de sédimentation et l'effet du taux de solidification sont expliqués.

4.1 Spécifications des alliages mères

Dans ce chapitre, les diverses caractéristiques et spécifications des affineurs de grain utilisés dans ce travail de recherche sont données en détails. Le mécanisme d'affinage de grain relatif à chaque classe d'alliage mère ajouté est identifié en se basant sur les résultats obtenus. Les hautes additions en titane et en bore ont été réalisées juste dans l'alliage hypoeutectique A356. Afin d'éclaircir l'effet du titane résiduel dans l'alliage de base, de basses additions en titane et en bore étaient réalisées dans l'alliage A356 et dans l'alliage binaire expérimental Al-7%Si. Quant à l'ajout de la poudre, deux sortes d'intermétalliques TiB_2 et Al_3Ti ont été injectées dans le métal liquide.

4.1.1 Alliage mère Al-10%Ti

La microstructure de l'alliage mère Al-10%Ti montre des précipités qui prennent la forme d'aiguilles avec une longueur moyenne de $\sim 200 \mu m$, incorporés dans la matrice d'aluminium (voir figure 42). L'analyse par spectrométrie aux rayons X par énergie dispersive (EDX) a caractérisé ces précipités comme Al_3Ti en calculant le pourcentage

atomique du titane et de l'aluminium dans ces particules (voir tableau 6). L'analyse par diffraction aux rayons X a identifié les particules Al_3Ti par la présence des pics d'intensité élevée relatifs à cette phase comme présenté par la figure 43.

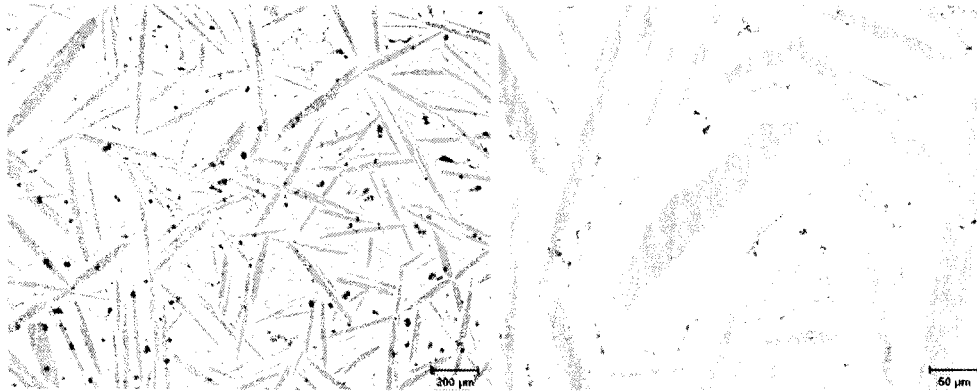


Figure 42 Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-10%Ti.

Tableau 6 Analyse chimique en % atomique des particules intermétalliques dans l'alliage mère Al-10%Ti

Al	Ti	Si	Fe	Sr
71,340	23,412	2,68	0,03	0,03
71,445	23,497	2,70	0,02	0,00
71,576	23,019	2,09	0,02	0,01
71,847	23,653	1,66	0,02	0,00

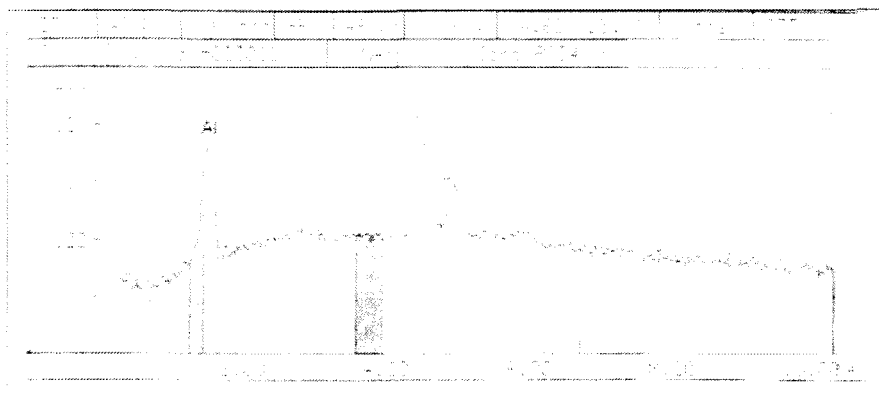


Figure 43 Analyse par rayons-X à dispersion ou «EDX» d'une plaquette de Al_3Ti dans un alliage binaire Al-10%Ti.

4.1.2 Alliage mère Al-5%Ti-1%B

La figure 44 illustre la microstructure de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B. Ce dernier contient des particules de type Al_3Ti ayant une morphologie en blocs avec un diamètre moyen de 50 μm . En présence de la phase Al_3Ti , une deuxième phase de type TiB_2 coexiste dans la microstructure, et elle est prouvée par l'analyse par diffraction aux rayons X. Les deux phases sont dispersées dans la matrice d'aluminium. La cartographie aux rayons X montre en évidence la dispersion du titane et du bore dans l'alliage mère Al-5%Ti-1%B.

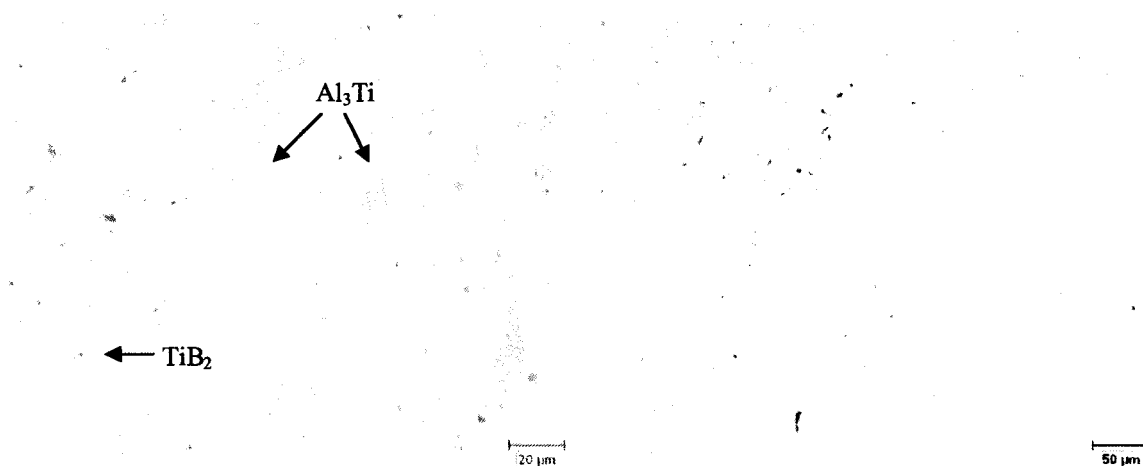


Figure 44 Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B.

4.1.3 Alliage mère Al-2.5%Ti-2.5%B

Dans cet alliage mère, l'identification des particules affinantes prouve que les particules sont agglomérées sous forme d'amas globulaires d'un diamètre moyen de $\sim 50 \mu\text{m}$. Une cartographie effectuée grâce à la microsonde électronique montre une haute concentration en titane et en bore dans ces amas, et l'analyse par diffraction aux rayons X prouve des pics relatifs aux intermétalliques AlB_2 et TiB_2 . Ceci suggère la présence d'un mélange de deux substrats dans ces précipités globulaires. La figure 45 montre en évidence la

microstructure de cet alliage mère. Le spectre de l'analyse par diffraction aux rayons X et la cartographie aux rayons X révèlent aussi la présence du titane et du bore.

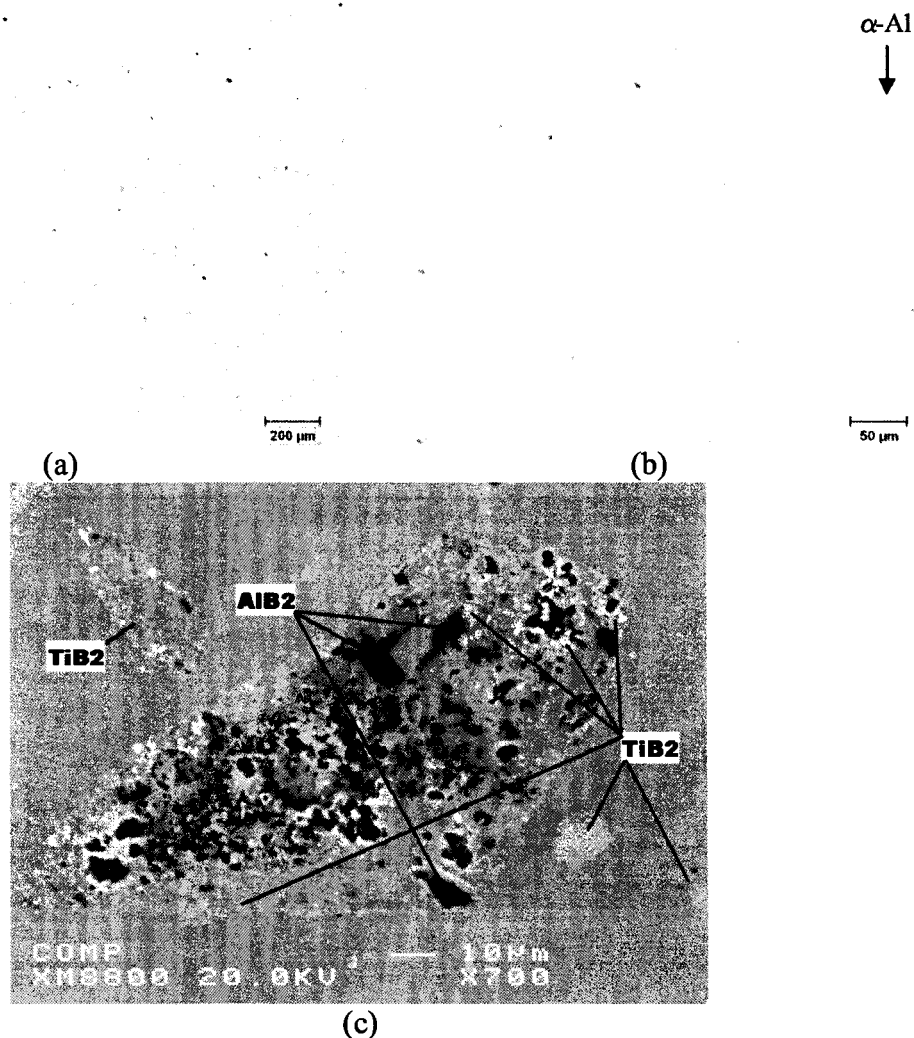


Figure 45 (a), (b) et (c) Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-2.5%Ti-2.5%B (coexistence de deux types de germination TiB_2 et AlB_2).

4.1.4 Alliage mère Al-1.7%Ti-1.4%B

La microstructure de l'affineur de grain Al-1.7%Ti-1.4%B est presque semblable à celle de l'alliage mère décrit dans la section 4.1.3. Les particules nucléantes qui se trouvent

sous forme d'amas paraissent moins nombreuses dans la matrice, comme le montre la figure 46. Les flèches indiquent la distribution des particules nucléantes dans la matrice.

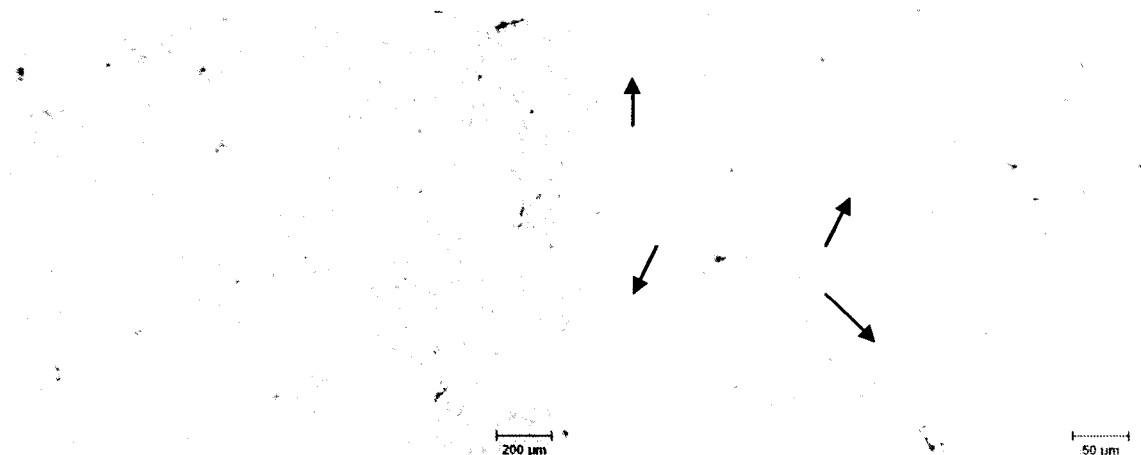


Figure 46 Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-1.7%Ti-1.4%B.

4.1.5 Alliage mère Al-4%B

La microstructure de l'alliage mère Al-4%B commercialement produit (figure 47) montre des particules fines et rondes avec une dimension particulière de $\sim 15 \pm 5 \mu\text{m}$. Ces particules sont dispersées dans la matrice avec quelques agglomérations observées dans la structure. L'analyse par diffraction aux rayons X et par l'électron rétrodiffusé a identifié la présence d'une phase de type AlB_2 comme il est prouvé dans le tableau 7.

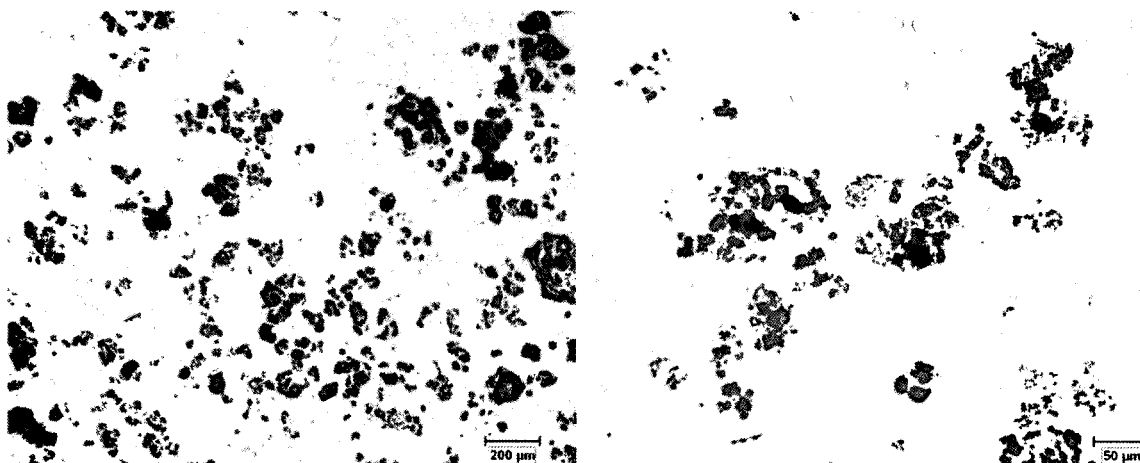


Figure 47 Photographies montrant la structure de l'alliage mère Al-4%B.

Tableau 7 Analyse chimique en % atomique des particules intermétalliques dans Al-4%B

Al	B	Si	Mg	Sr
34,148	63,190	0,28	0,0790	0,0120
31,471	66,642	0,00	0,0340	0,0040
33,616	65,509	0,00	0,0367	0,0000
35,403	64,467	0,00	0,0363	0,0041

4.2 Affinement des grains de l'alliage A356

4.2.1 Addition du titane avec Al-10%Ti

Quoiqu'une distribution assez uniforme des aluminures de titane Al_3Ti est vue sur les micrographies optiques relatives à l'alliage mère Al-10%Ti, on a également observé des particules Al_3Ti sous forme d'amas dans peu de régions. Généralement, la microstructure de ces particules contient des formes de flocons et des plaquettes irrégulières. Une explication possible pour la formation des aluminures en blocs ou en flocons est proposée par Lee et Grieveson [109]. En fait, ces particules ont un rapport élevé de volume/surface suggérant, par conséquent, que les particules aient été formées dans la région biphasée liquide + solide du diagramme de phases. La particule d'aluminure se développera donc afin de réduire au minimum son énergie surfacique, c'est-à-dire les blocs dont l'aspect ratio (rapport longueur/largeur) est bas vont être formés. Par conséquent, il peut être prévu que les particules d'aluminures formées dans la région biphasée liquide + solide du diagramme de phase adopteront une morphologie de blocs. L'inspection du diagramme de phase d'Al-Ti (voir figure 24, chapitre 2) indique qu'aux températures relativement basses la plupart des compositions en alliage sont dans cette région biphasée. Un argument semblable peut expliquer la formation des particules floconneuses.

Les particules sous forme de flocons ont un rapport volume/surface relativement bas, suggérant que la croissance de ces particules ait été influencée par considération d'énergie de tension. Une explication probable est que les flocons sont formés dans la phase solide par la précipitation d'une solution solide sursaturée de titane en aluminium. Ainsi, si un alliage se solidifie d'une région liquide monophasée, la formation des particules floconneuses sera prévue si le taux de refroidissement est suffisamment rapide et le liquide se solidifie pour donner une solution sursaturée d'Al-Ti. Les alliages qui tombent dans la région liquide monophasée sont généralement ceux produits à températures élevées.

Selon cette approche, le taux de refroidissement serait également prévu pour être important en déterminant la morphologie des aluminures de titane formé. Si ce taux de refroidissement est lent, le titane rejeté permettra aux particules d' Al_3Ti de se former dans le liquide et par conséquent un aluminure sous forme de blocs résultera. Aux taux de refroidissement intermédiaires, il devrait être possible que des aluminures en blocs et en flocons soient présents dans le même spécimen. D'autre part, si les alliages d'affinage de grain étaient produits à une plus basse température, une morphologie en blocs compacte serait formée.

L'ajout du titane aux alliages de fonderie Al-Si est une pratique courante grâce à son affinage de grain potentiel. Cependant, un excès en Ti peut causer des problèmes dans le processus du métal liquide et des défauts dans la microstructure. Ceci est dû généralement à la précipitation des phases primaires grossières TiAlSi au-dessus de la température du liquidus. Comme il est décrit dans la section 4.1.1, les intermétalliques susceptibles d'agir comme des sites de nucléation pour la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$ sont de

type Al_3Ti . La formation et la croissance de ces intermétalliques ont été étudiées par plusieurs auteurs [110,111]. Ces études sont principalement focalisées sur les possibilités d'affinement des grains par les aluminures de titane.

Dans sa forme binaire, l'alliage, composé par l'aluminium et le titane dans la partie riche en Ti, présente une réaction péritectique avec une composition approximativement de 1.2% Ti et à une température de 665 °C ($\text{L} + \text{Al}_3\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Al}$). Les intermétalliques Al_3Ti ont une gamme d'existence de 36.5 à 37.5 % en Ti (% en poids), et une densité de l'ordre de 3370 kg/m³. En raison de la grande différence de la densité avec l'aluminium, les particules Al_3Ti ont tendance à s'arranger au fond du bain liquide. D'autre part, la limite de la solubilité du titane dans le liquide d'aluminium est située entre 0.12 et 0.15%. Les intermétalliques Al_3Ti peuvent avoir différentes morphologies selon les conditions de solidification et la température de coulée. Le pourcentage usuel du titane dans les alliages de fonderie peut aller jusqu'à 0.2% en poids dans le but de favoriser l'affinage des grains. Dans ce cas, 15% d'aluminium peut être remplacé par le silicium dans la maille cristalline de Al_3Ti . Comme conséquence de cette insertion, la nouvelle phase résultante est de type $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$.

Pour mettre en évidence le mécanisme d'affinage de grain qui se produit lors de l'ajout du titane dans l'alliage hypoeutectique A356, différentes concentrations en Ti allant de 0.1 à 1% (% en poids), sous forme d'alliage binaire Al-10%Ti, sont ajoutées au métal liquide. Les coulées sont réalisées à deux températures, 750 °C et 950 °C, après divers temps de maintien du métal liquide (30 min, 60 min, 90 min).

Les données thermiques obtenues prouvent que les températures de nucléation (T_{N1}) et de recalescence (T_{N2}) sont fortement influencées par l'addition du titane à l'alliage

A356, sous forme d'alliage binaire d'Al-10%Ti. En général, ces deux températures augmentent avec l'accroissement du niveau du titane, indépendamment de la température de surchauffe du métal liquide. L'augmentation du niveau de titane à 0.3 % en poids dans les alliages coulés à 750 °C provoque une baisse dramatique des deux températures de nucléation et de croissance (T_{N1} & T_{N2}). Quant aux alliages coulés à 950 °C, l'augmentation du contenu en titane à 0.1% a le même effet sur ces températures. Ceci est suivi d'un intervalle d'abaissement des deux températures avec un accroissement ultérieur du contenu de Ti (voir figure 48). Ainsi, la série d'alliages A356 traités par le titane montre deux comportements distincts, dépendamment de la concentration du titane.

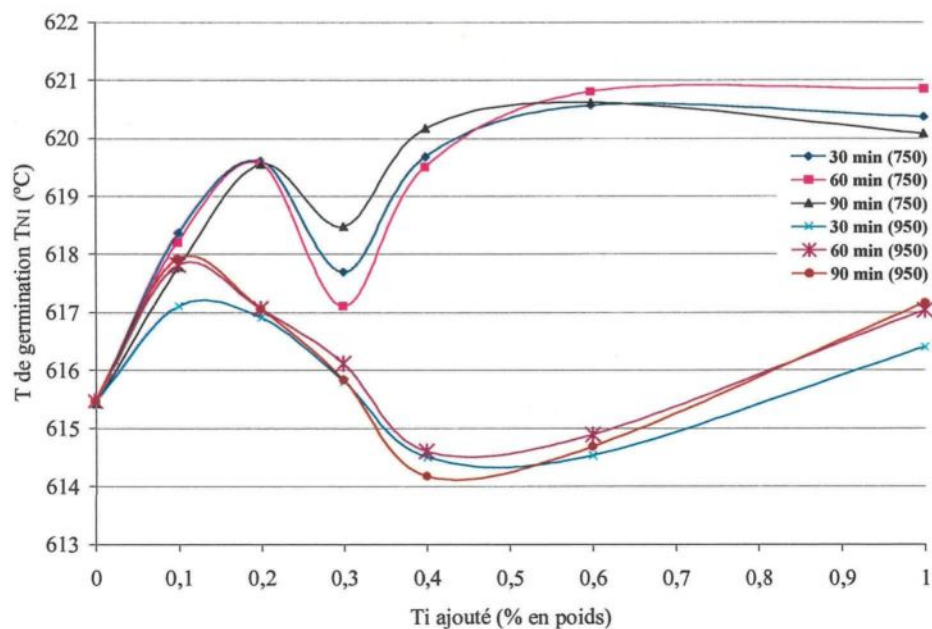


Figure 48 Évolution de la température de germination T_{N1} en fonction du titane ajouté dans l'alliage A356.

Quant à la surfusion, elle diminue également avec l'augmentation du contenu de Ti jusqu'à ~ 0.2 % en poids, et à partir de cette concentration, aucune surfusion n'est observée. De même, la taille de grain diminue également d'environ 1854 μm (alliage de

base) à $750 \mu\text{m}$ aux niveaux du titane de 0.2-0.25 % en poids (correspondant à une surfusion nulle, c'est-à-dire, $\Delta T = 0$). La figure 49 résume l'évolution de la taille granulaire des échantillons coulés à deux températures différentes. En ajoutant l'alliage binaire d'Al-Ti et conformément aux résultats obtenus par Youdelis et Yang [32], et à ceux obtenus par Gagné [112], les intermétalliques Al_3Ti se transforment en composés ternaires de type $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$, comme la microsonde électronique, les rayons X à énergie dispersive (EDX) et la spectrométrie des rayons X par longueurs d'ondes (WDS) le confirment (figure 50). La figure 51 montre des pics relatifs aux éléments de la phase $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ où le pourcentage du silicium est de 10% dans ces plaquettes riches en titane.

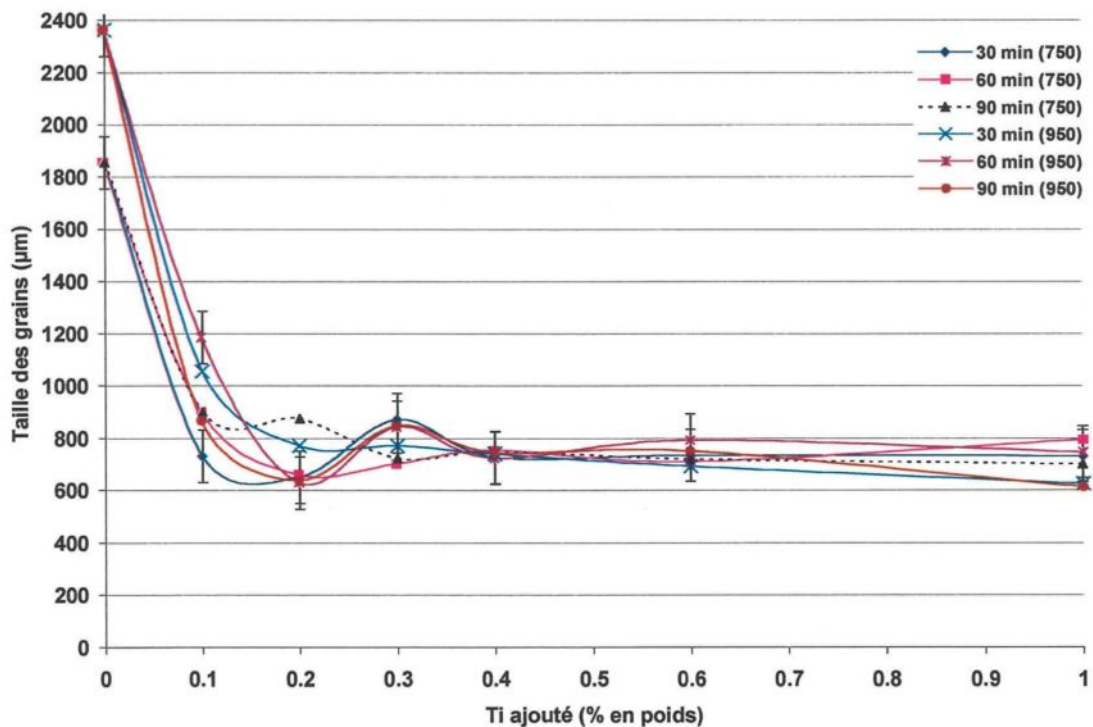


Figure 49 Taille des grains de l'alliage A356 en fonction du titane ajouté

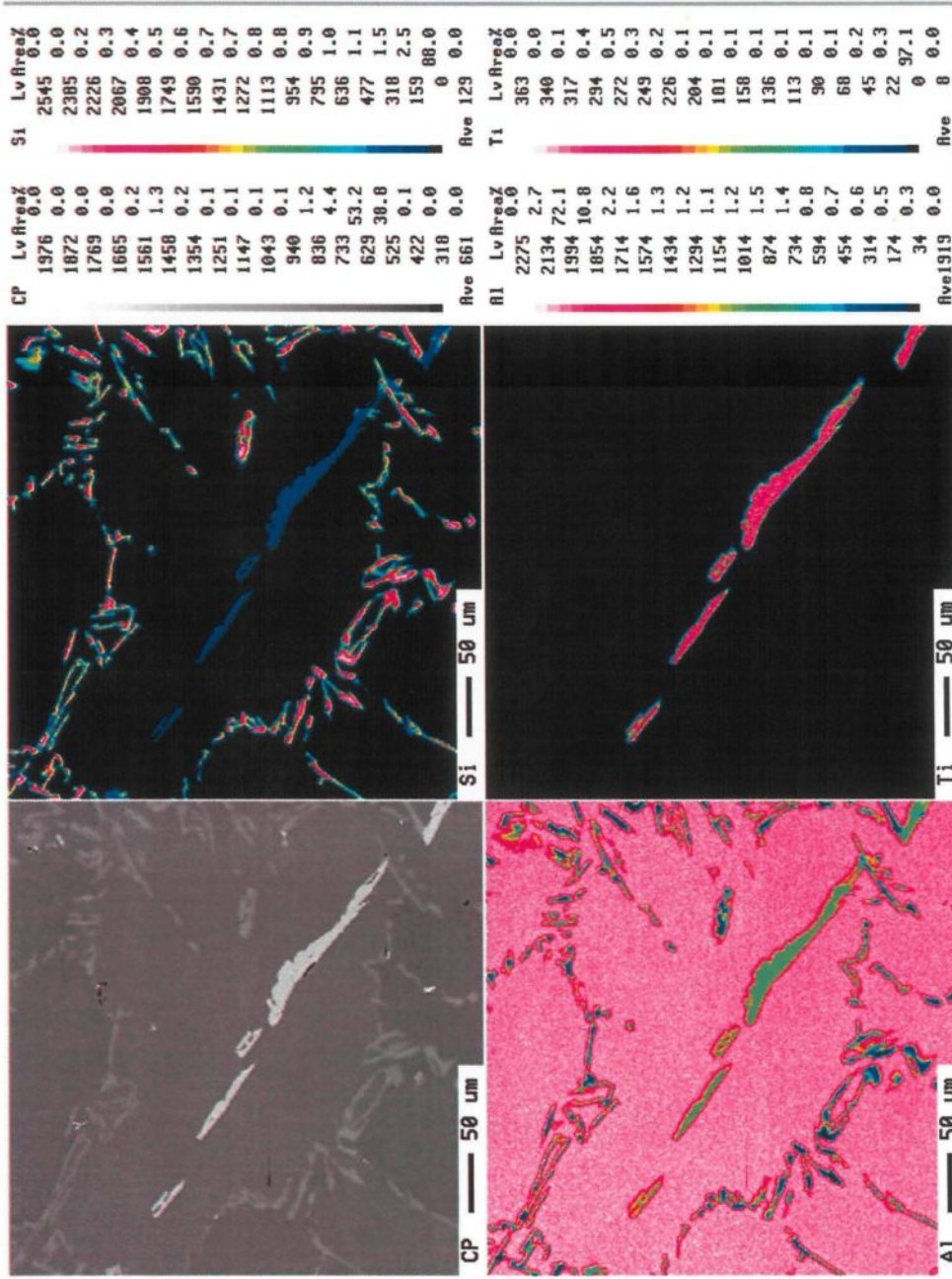


Figure 50 Cartographie obtenue par la microsonde électronique montrant la distribution de l'aluminium, du titane et du silicium dans les phases (Al,Si)₃Ti riches en titane

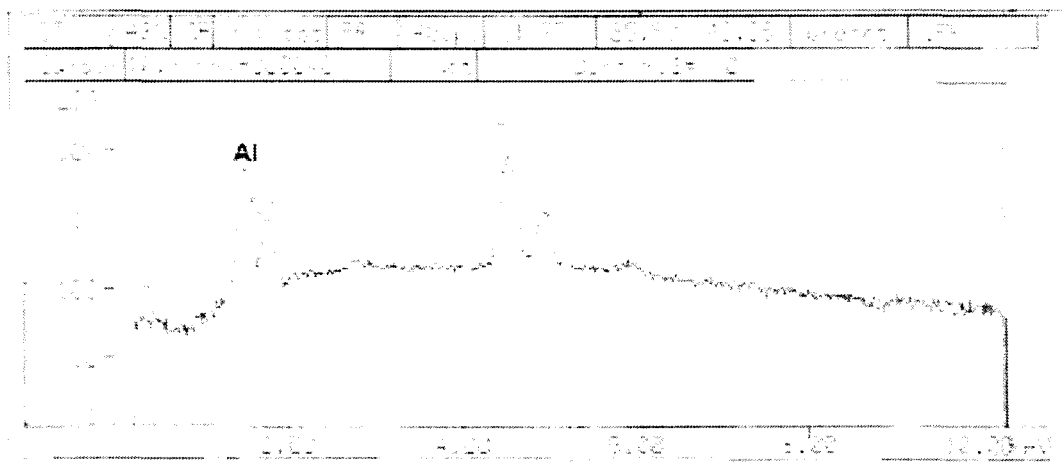


Figure 51 Analyse par rayons X à énergie dispersive prouvant la présence d'Al, Ti et Si dans un alliage A356 coulé à 750 °C et contenant 1%Ti en poids.

La morphologie des intermétalliques $(Al,Si)_3Ti$ peut avoir une forme de plaquettes quand l'alliage est surchauffé à 750 °C ou une forme de dendrites quand la température de surchauffe est de 950 °C. Comme le présente la figure 52, ces intermétalliques, qui sont le siège de la nucléation de la phase dendritique α -Al, sont localisés aux zones de dendrites. La fraction surfacique de ces intermétalliques augmente avec la quantité d'alliage d'Al-Ti ajoutée au métal liquide. Cependant, leur taille ne montre pas une tendance semblable. Ceci peut être lié directement à la taille de ces plaquettes dans l'alliage binaire original et aux conditions du métal liquide avant la coulée. Les grands agrandissements des micrographes électroniques indiquent la présence de particules ultrafines contenant Al, Si et Ti. On suppose que ces particules ($< 1 \mu m$ en taille) sont les sites de nucléation pour les grains d'aluminium. La densité de ces particules semble être liée à la quantité d'alliage binaire d'Al-Ti ajoutée au métal liquide.

D'autre part, l'analyse chimique de la série d'alliages A356, auxquels le titane est ajouté, est montrée par les tableaux 1 et 2 dans l'annexe A.

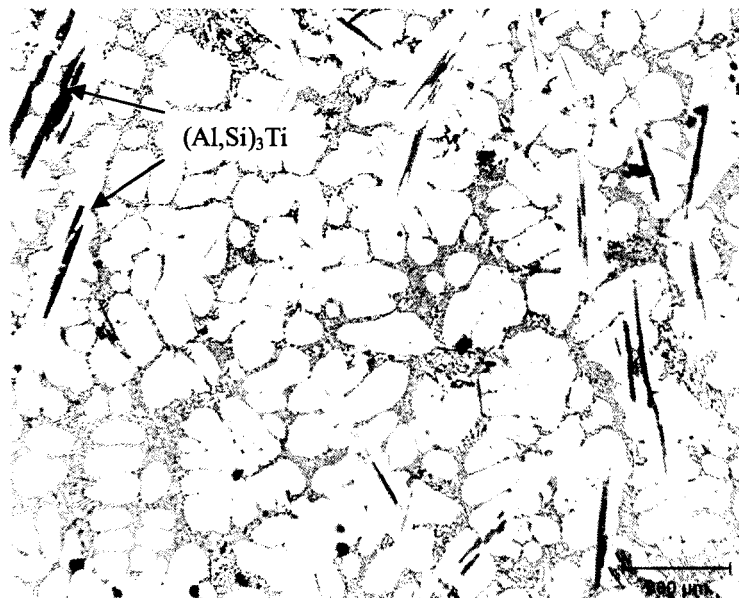


Figure 52 Localisation des intermétalliques $(Al,Si)_3Ti$ au centre des dendrites dans un alliage A356 contenant 1% en poids en titane et coulé à 750 °C.

En examinant le diagramme de phase du système binaire Al-Ti, on note la présence des particules Al_3Ti comme phase véridique seulement lorsque la teneur en Ti dépasse 0.15% en poids, ceci se produit à une température de l'ordre de 665 °C. Ayant une densité de 3.35 g/cm^3 et une structure cristalline de type tétragonale, ces emplacements sont connus pour leur instabilité, surtout à faible teneur en titane, d'où la rapidité de leur dissolution dans le bain liquide.

Un état plus favorable de croissance de grain peut être réalisé en ajoutant des particules nucléantes qui favorisent une réaction péritectique primaire. Une telle réaction se produit par exemple dans le système d'Al-Ti. Dans des conditions d'équilibre, la réaction péritectique se produit à environ 665 °C, en présence d'une phase de type Al_3Ti et d'un liquide contenant 0.15% Ti.

L'addition des particules Al_3Ti permet à la réaction et à la transformation péritectique de se produire dans le métal en fusion. L'ajout d' Al_3Ti au bain liquide sous

forme d'alliage mère contenant un nombre très grand de telles particules, mais avec une composition finale de titane loin au-dessous de la composition péritectique de 0.15%, les particules commenceront à se dissoudre mais le processus de dissolution est plutôt lent. L'alliage d'aluminium en fusion entourant les particules devient cependant enrichi en titane. Dans la proximité étroite à la surface de ces particules, la concentration excédera 0.15% en Ti, concentration requise pour que la réaction péritectique se produise dans le système Al-Ti.



La chaleur libérée est un résultat de la réaction péritectique. Ainsi, la réaction est exothermique, et, une fois commencée, elle continuera spontanément. La température à laquelle ceci se produit est entre la température péritectique (T_{PER}) et la température d'équilibre (T_E). Notons que ceci crée un état extrêmement favorable pour la nucléation, puisque la température pour le développement des nouveaux noyaux est au-dessus de la température d'équilibre (T_E) du métal liquide, ce qui réalise une structure affinée.

La solidification et la croissance du cristal en présence de la réaction péritectique peuvent être mieux comprises en se rapportant à la figure 53. Dans l'étape (1), la particule d' Al_3Ti commence à se dissoudre et la concentration du titane dans l'aluminium liquide à proximité de la particule est augmentée (2). Lorsque la composition péritectique et la température de nucléation sont atteintes, la réaction péritectique commence, comme il est montré dans l'étape (3), et a comme conséquence la formation de l'aluminium solide sur la surface de la particule. Notons que le premier solide formé contient du titane à environ 1.2% en poids. Le cristal solide relatif à la phase α -Al se développe en enveloppant la particule de Al_3Ti comme illustré par l'étape (4).

Concernant la description de la réaction péritectique, la phase d'aluminium se développe le long de la surface des cristaux d' Al_3Ti , qui est toujours en contact avec le liquide. Et bientôt la particule entière d'aluminium de titane sera couverte par l'aluminium solide. À ce stade, un autre épaissement de la couche d'aluminium peut se produire seulement par diffusion par la couche solide d'aluminium (étape 5). Ceci est un processus plutôt lent, désigné sous le nom de la transformation péritectique. À ce moment, toute autre croissance est pratiquement arrêtée et la particule devient un noyau dormant (étape 6) jusqu'à ce que la température de croissance soit approchée. Un développement spontané du nouveau cristal de forme dendritique ne commence donc pas jusqu'à ce que la température de croissance réelle ne soit atteinte (étape 7).

La croissance dendritique continuera alors, de ce fait établissant non seulement un réseau dendritique continu dans tout le matériel mais aussi, simultanément et essentiellement, une taille de grain de la pièce coulée petite. Pendant que la température diminue, les espaces interdendritiques sont remplis et solidifiés. Une forte densité des particules d' Al_3Ti accompagnée de bonnes caractéristiques de nucléation fournira un alliage dont les grains sont bien affinés. S'il y a un nombre insuffisant de particules d' Al_3Ti , alors les dendrites peuvent se développer plus grandes avant qu'elles ne soient bloquées par leurs voisins, et le résultat est un affinage de grain faible. Ceci va avoir un effet délétère sur les caractéristiques finales du matériel solidifié.

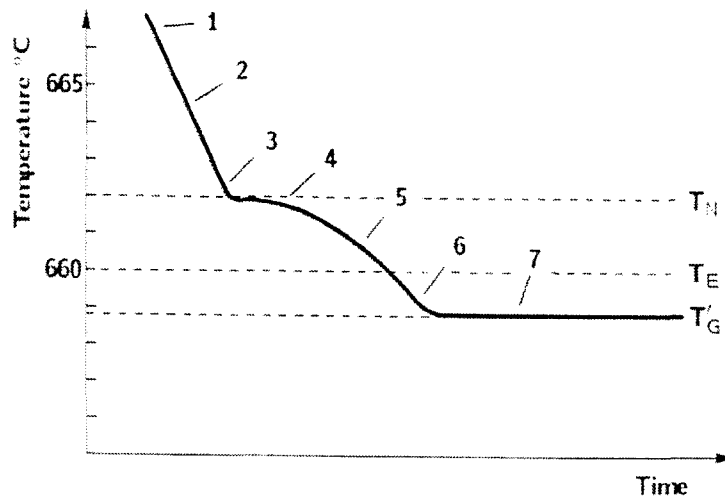


Figure 53 Première partie de la courbe de solidification de l'aluminium en présence des aluminures de titane Al_3Ti .

La figure 54 donne un aperçu sur la taille des grains lorsque l'alliage A356 est traité par trois affineurs de grain. En l'absence de toute addition, la taille granulaire s'élève à environ $1850 \mu m$ dans l'alliage de base, voir figure 54 (a). Après une addition de 0.08% en Ti à l'aide de l'alliage mère Al-10%Ti, la taille chute à $800 \mu m$ à peu près, voir figure 54 (b). La taille des grains d'aluminium continue à baisser lorsque 0.08% en Ti est ajouté à l'aide de Al-5%Ti-1%B, voir figure 54 (c). Une valeur minimale est obtenue grâce à l'affineur à base de bore (Al-4%B) puisque la dimension des grains est réduite à $200 \mu m$, voir figure 54 (d). L'ajout du titane ou du bore en excès n'a aucun effet sur la réduction de la taille des grains d'aluminium. Au contraire, une surdose en titane ou en bore peut entraîner des effets délétères sur la microstructure de l'alliage, et par conséquent sur les propriétés mécaniques de l'alliage en question.

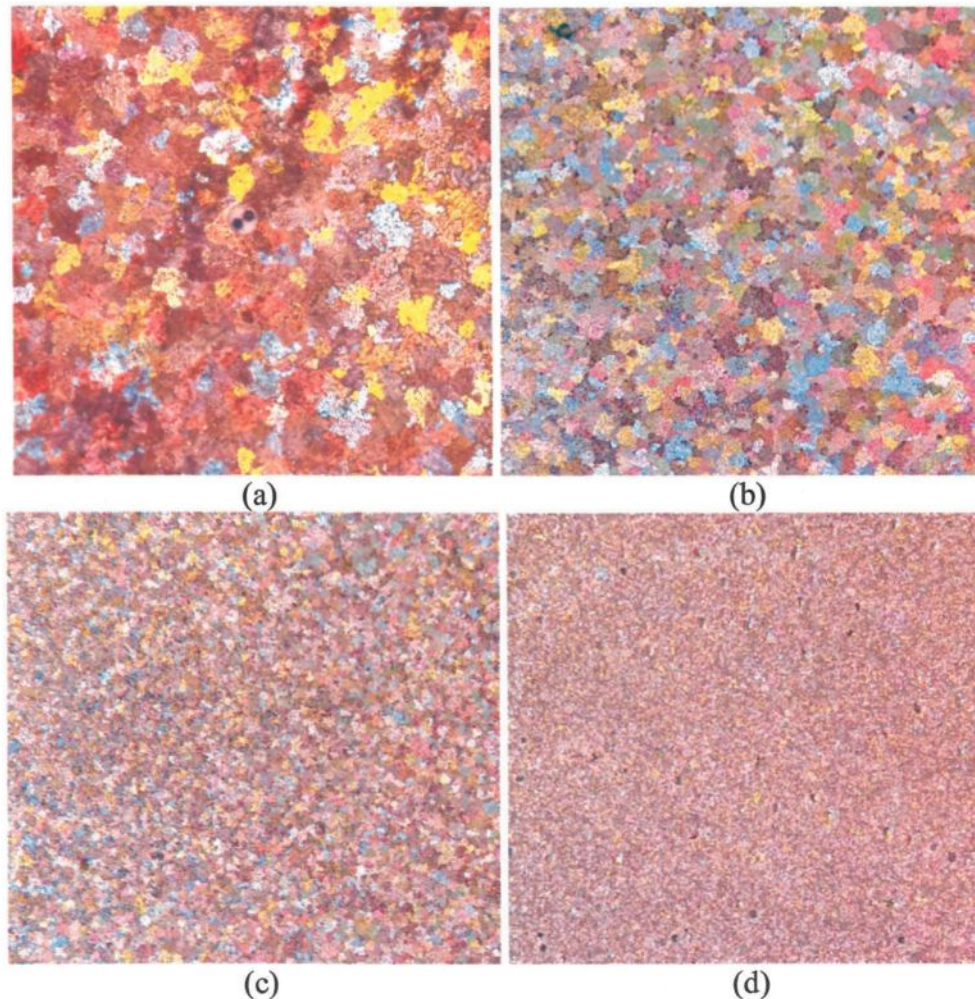


Figure 54 Évolution de la taille des grains de l'alliage A356 : (a) aucune addition, (b) Al-10%Ti, (c) Al-5%Ti-1%B, (d) Al-4%B

4.2.2 Addition du titane et du bore

Pour la classe des affineurs de grains d'Al-Ti-B, l'alliage mère de type Al-5%Ti-1%B est largement répandu. On s'attend à ce que le titane au-dessus de la stoechiométrie de TiB_2 entre dans la solution et se comporte d'une façon semblable à celle des alliages mères Al-Ti. Les deux sites de nucléation provenant de cet alliage mère sont bien évidemment TiB_2 et Al_3Ti . Des photos prises pour un échantillon F2 traité par l'alliage mère Al-5%Ti-1%B prouvent que les particules (TiB_2 et Al_3Ti) susceptibles d'agir comme des sites de nucléation pour la phase dendritique α -Al résultent de la

désintégration de cet alliage mère qui adopte une forme longue, comme le montre la figure 55, comparativement à l'alliage mère de type Al-2.5%Ti-2.5%B qui adopte une forme de boucles, comme l'illustre la figure 56. Les intermétalliques TiB_2 sont trouvés dans les zones interdendritiques, tandis que les intermétalliques $(Al,Si)_3Ti$ sont situés au niveau des dendrites. Ces distributions sont illustrées par les figures 57 et 58. Lorsque l'alliage mère est ajouté en excès au métal liquide, les emplacements de nucléation s'agglomèrent et s'arrangent en grande quantité. Ceci peut avoir un effet délétère sur la microstructure en affaiblissant les propriétés du matériel solidifié. Une telle agglomération est montrée à la figure 59.

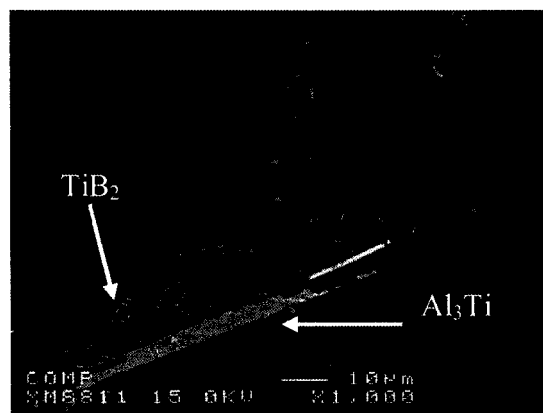


Figure 55 Désintégration de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B dans un échantillon F2 coulé à 750 °C après 60 min de temps de maintien

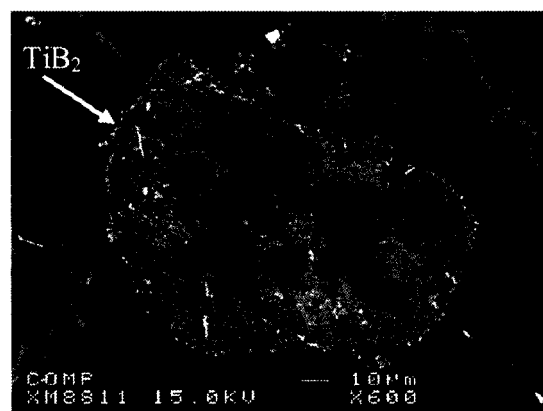


Figure 56 Désintégration de l'alliage mère Al-2.5%Ti-2.5%B dans un échantillon F15 coulé à 750 °C après 30 min de temps de maintien



Figure 57 Localisation des aluminures de titane Al_3Ti au centre des dendrites dans un alliage F1 traité par Al-5%Ti-1%B

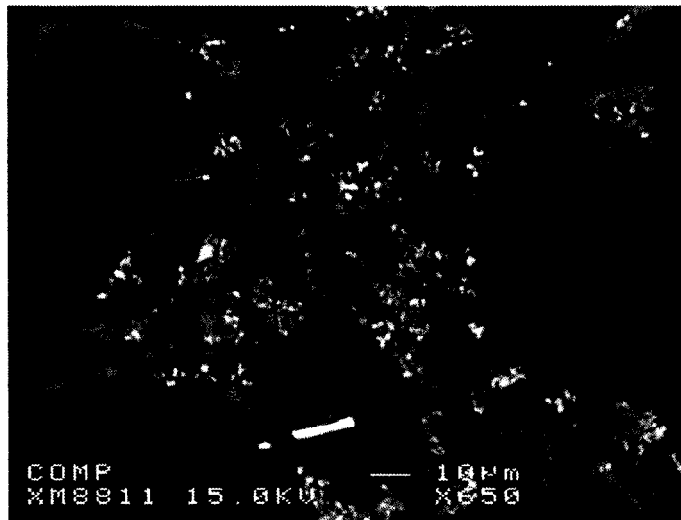


Figure 58 Distribution des particules TiB_2 aux zones interdendritiques dans un alliage F1 auquel 0.1%Ti est ajouté sous forme d'Al-5%Ti-1%B

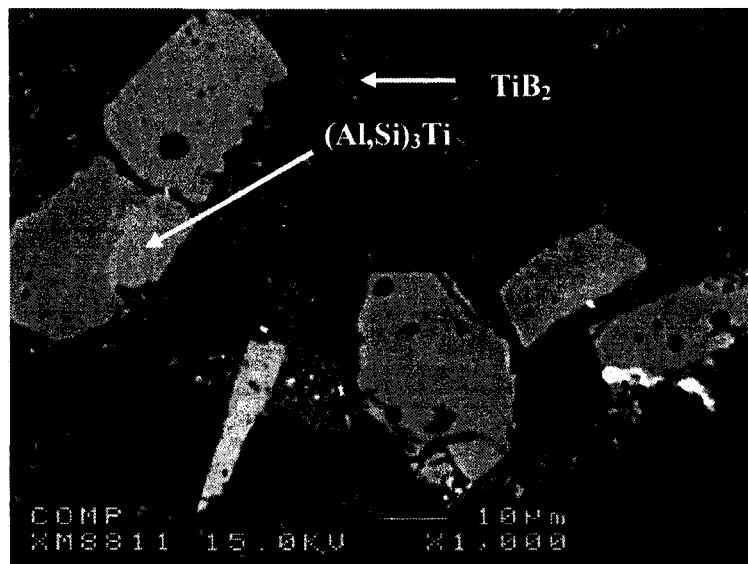
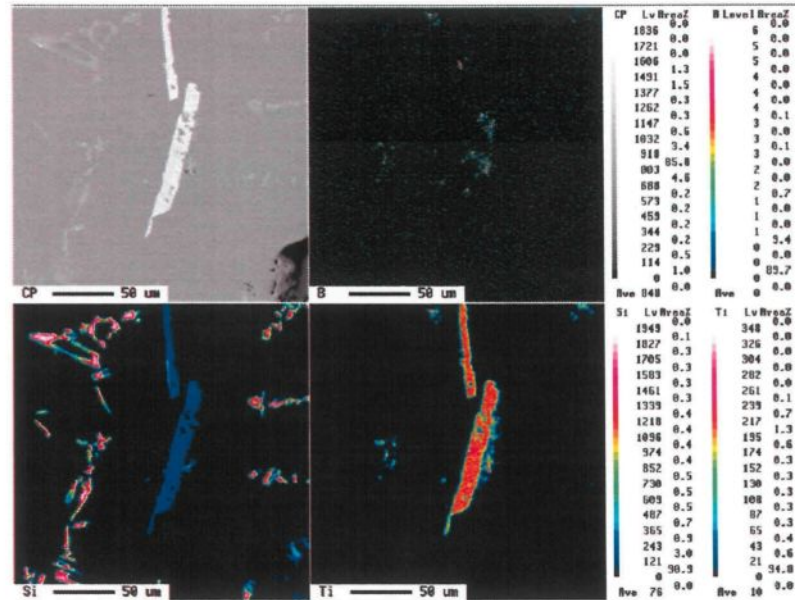
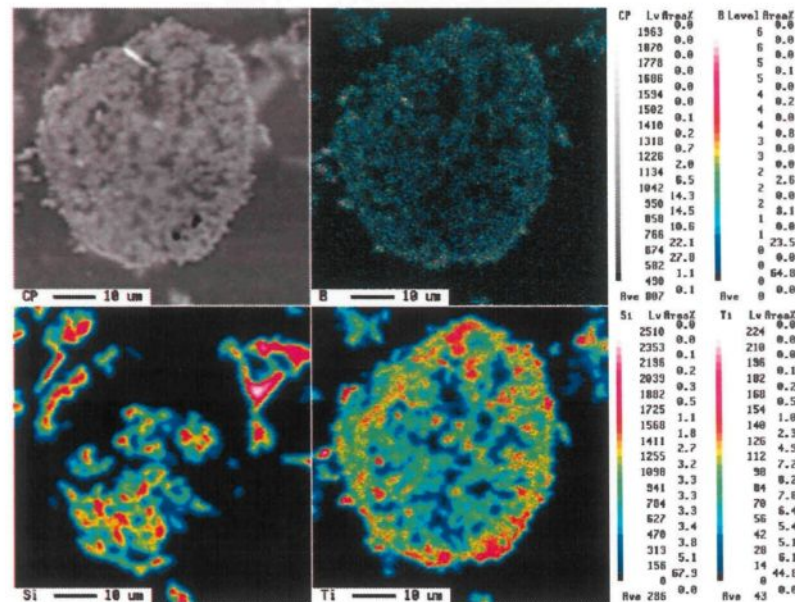


Figure 59 Agglomération des particules nucléantes dans un alliage 356 lorsque 1% en poids en Ti y est ajouté sous forme d'Al-5%Ti-1%B

Grâce à la microsonde électronique, l'examen des échantillons a également prouvé qu'une certaine quantité de silicium Si est située à l'intérieur des particules de TiB_2 , et tous les deux se trouvent à l'intérieur de l'aluminium. Fort probablement, il ne s'agit pas des particules TiB_2 toutes seules qui vont servir comme site de nucléation, mais plutôt accompagnées de silicium. La présence de ce dernier avec le titane et le bore mène donc à la formation des composés de types $TiSiB$. Les figures 60 (a) et 60 (b) montrent la présence du silicium accompagnant le titane et le bore. L'analyse chimique de la série d'alliages A356 traités par l'alliage mère Al-5%Ti-1%B est donnée par le tableaux 3, annexe A. Quant aux données thermiques (températures de nucléation et de croissance, surfusion, temps de surfusion) et à la taille des grains, elles sont regroupées dans le tableau 4, annexe A.



(a)



(b)

Figure 60 Cartographie montrant la présence du silicium Si avec le titane et le bore

Comparativement à l'effet de l'addition du titane sous forme Al-10%Ti à l'alliage A356, l'ajout de l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B au même alliage mène à une augmentation linéaire continue des deux températures de nucléation et de croissance (T_{N1} et T_{N2}). En effet, dans l'alliage de base, la température de germination de la phase

préeutectique est de l'ordre de ~ 615 °C. Après l'ajout de 1.0% Ti au bain liquide, cette même température atteint son maximum qui est équivalent à 620 °C. Ceci est relatif aux coulées réalisées à 750 °C. Lorsque le métal liquide est coulé à haute température (950 °C), on note aussi une augmentation de T_{N1} et de T_{N2} , mais avec un degré moins aigu (voir figure 61). L'accroissement de la température de nucléation permet à de nouveaux cristaux de se former au front de la solidification, laissant les grains adoptant une structure équiaxe. En outre, le taux auquel la température de croissance augmente est inférieur à celui pour la température de nucléation. En d'autres termes, il y a plus de noyaux, possédant moins de potentiel pour la croissance et l'affinage efficace de grain qui en résultent ainsi.

Concernant l'évolution de la taille des grains des échantillons A356 traités par l'affineur de grain Al-Ti-B, on remarque que l'affineur de grain de type Al-5%Ti-1%B montre une certaine supériorité comparativement aux deux classes d'affineurs (Al-2.5%Ti-2.5%B et Al-1.7%Ti-1.4%B). Cette supériorité est prouvée par la taille minimale des grains obtenue qui atteint une valeur d'environ 480 μm lorsque l'alliage est coulé à 750 °C (voir figure 62). Au niveau de la taille des grains, toutes les coulées effectuées à 750 °C montrent des valeurs meilleures que celles réalisées à haute température 950 °C. À l'échelle microscopique, l'espacement de bras dendritique (DAS) a diminué légèrement avec la surchauffe. Dans l'alliage 356 tel que coulé à 750 °C, le DAS est environ $63,6 \pm 39,9$ μm et il est équivalent à $56,4 \pm 38,9$ μm quand ce même alliage est coulé à 950 °C. ce résultat est confirmé par les travaux présentés par Jie et *al.* [113]. Parmi d'autres avantages de la surchauffe, les intermétalliques de fer comme la phase β -Fe change de sa forme d'aiguilles à une forme plaquettes fragmentées, et de son côté, le silicium devient

un peu modifié en adoptant une forme sphérique. La coulée du métal liquide à haute température accélère le processus de précipitation de la phase dendritique α -Al puisque des oxydes ou autres corps peuvent naître et germent les cristaux d'aluminium un peu tôt. C'est le cas remarqué sur les figures montrant l'évolution de la température de nucléation en fonction de l'addition des affineurs des grains et la température de coulée.

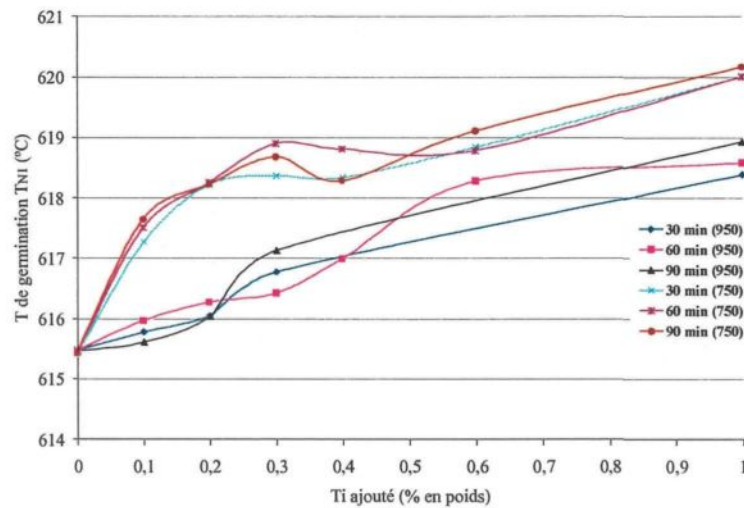


Figure 61 Évolution de la température de nucléation T_{N1} dans l'alliage A356 en fonction de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B ajouté

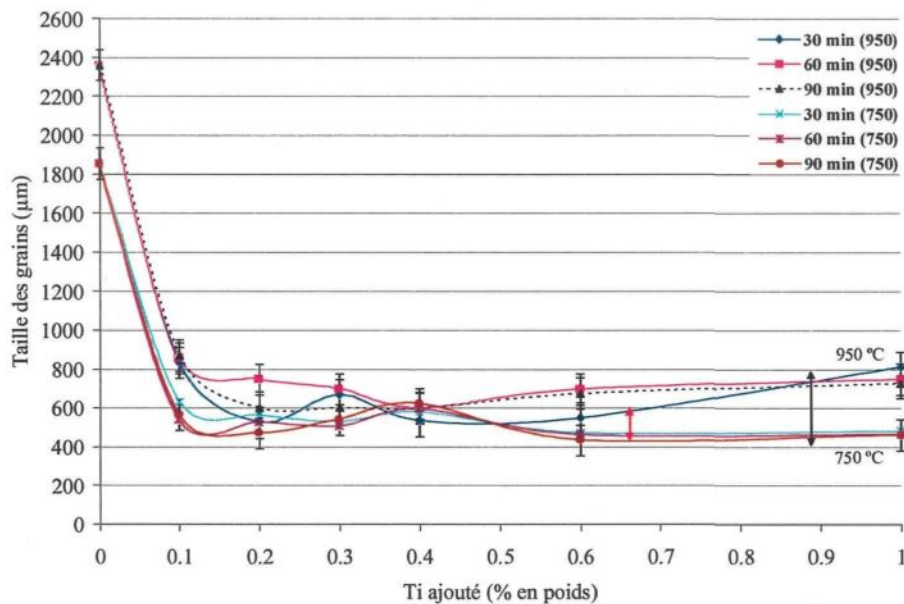


Figure 62 Variation de la taille des grains de l'alliage A356 en fonction de Al-5%Ti-1%B ajouté.

Dans la pratique, l'efficacité d'un substrat nucléant est liée aux facteurs tels que la stabilité chimique du substrat, la densité et la taille des substrats et la surfusion constitutionnelle disponible en raison de la composition d'alliage et de l'addition d'affineur de grain. Les résultats semblent confirmer les observations au sujet de l'efficacité des diverses particules de l'affineur de grain. Dans l'alliage mère de type Al-5%Ti-1%B, des particules d' Al_3Ti sont trouvées au centre de grain et les particules TiB_2 sont trouvées poussées dans les frontières de grains comme le confirment [58] et [23], ceci indique que quand les deux particules sont présents, ce sont les particules d' Al_3Ti qui sont les emplacements préférés de nucléation. On a également constaté que les particules AlB_2 sont légèrement plus efficaces au raffinage de grain que les particules isomorphes TiB_2 , qui ont une contrainte légèrement plus grande, même si elles ont la même structure cristalline [18]. Ceci est conforme à l'observation que les particules AlB_2 sont des nucléants légèrement meilleurs que les particules TiB_2 .

4.2.3 Addition du bore avec Al-4%B

En raison de ses capacités puissantes d'affinage de grain de la phase proeutectique $\alpha\text{-Al}$, l'alliage mère binaire Al-B est largement répandu en tant qu'agent d'affinage de grain dans les alliages Al-Si [41] et [114]. Le pourcentage typique en B est de 4 % en poids et le genre des particules dominantes dans ce type de raffineur est bien évidemment AlB_2 . Le mécanisme de raffinage de grain a été étudié par beaucoup de chercheurs. Mais il y a quelques publications discordantes au sujet des effets du bore sur les caractéristiques de la solidification de l'eutectique dans les alliages Al-Si hypoeutectiques.

Différentes concentrations en B ont été ajoutées à l'alliage A356 afin de mettre la lumière sur la performance de cet affineur et éclaircir le mécanisme d'affinage des grains qui se produit. Contrairement à l'effet de l'addition de l'affineur Al-5%Ti-1%B sur la variation de la température de nucléation T_{N1} , cette dernière augmente d'une façon très lente lors de l'addition du B sous forme d'Al-4%B (voir figure 63). Ce phénomène est très remarquable, surtout pour les spécimens coulés à haute température (950 °C), comme par exemple, l'échantillon H1000 qui donne une température de germination ne dépassant pas 616,4 °C, comparativement à celle de l'alliage de base H1 ($T_{N1} = 615,46$ °C). Les courbes d'analyse thermique relatives aux échantillons traités par une addition progressive en bore prouvent que cette dernière a décalé les températures de nucléation et de croissance de la phase primaire α -Al jusqu'aux températures plus élevées. Il est également clair que l'addition de bore au-dessus de 200 ppm B élimine le phénomène de surfusion et, de façon intéressante, il n'y a aucune évidence de recalescence où la température continue à chuter sans interruption après la nucléation. Du point de vue thermique, un affineur de grain idéal devrait enlever la recalescence [115] et [116], et donc, "plus la recalescence est petite, plus l'affinage est efficace".

L'abaissement de la recalescence a une grande influence sur la croissance des particules primaires α -Al. La température minimum (T_C) au début de la solidification montre la température où le taux de libération de la chaleur latente est équilibré avec la chaleur extraite à partir de l'échantillon. Dans l'alliage non traité, l'existence de recalescence signifie que la chaleur produite par le commencement de la solidification ne pourrait être transférée hors du moule complètement et donc l'équilibre thermique mène à l'aspect de recalescence. Cependant, ce n'est pas le cas pour un alliage dont les grains sont

affinés. Dans un tel alliage dont la surfusion est presque nulle, comme représenté à la figure 63, on note des augmentations de la température de nucléation et donc, contrairement à l'alliage non traité, il y a plus de particules primaires dans le même intervalle de temps pour un alliage affiné. Ces particules solides d' α -Al peuvent servir à absorber la chaleur libérée du liquide environnant et mènent donc à une recalescence basse comparée avec un alliage non traité.

Quant aux surfusions relatives à chaque alliage, elles sont importantes surtout pour les coulées réalisées à 950 °C (figure 64). Et comme le phénomène de surfusion est relié directement au degré d'affinement des grains d'aluminium, les échantillons surchauffés à 950 °C montrent une taille granulaire plus grande que celle des échantillons coulés à 750 °C.

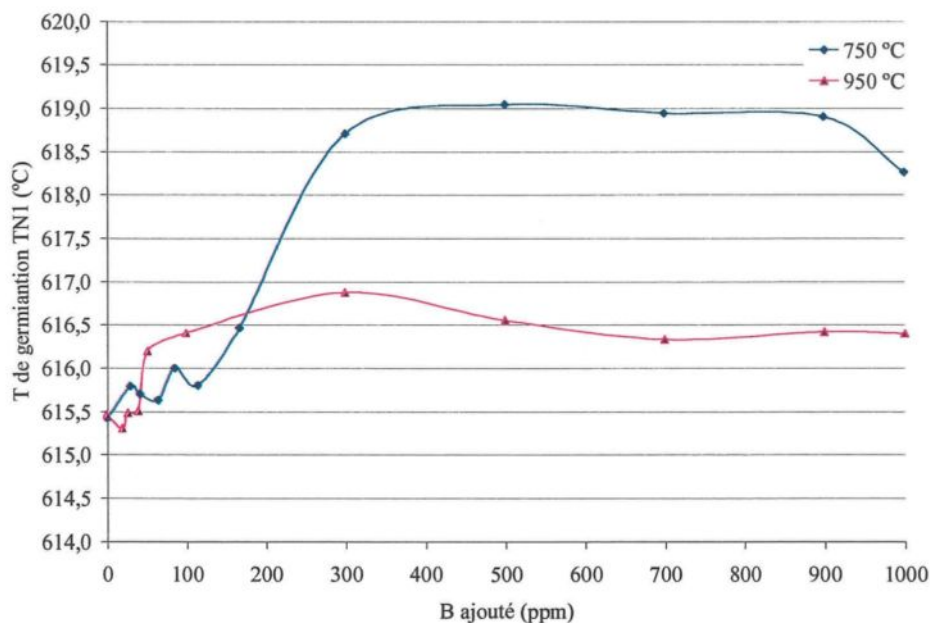


Figure 63 Température de nucléation T_{NI} dans l'alliage A356 en fonction du bore ajouté pour deux températures de coulée

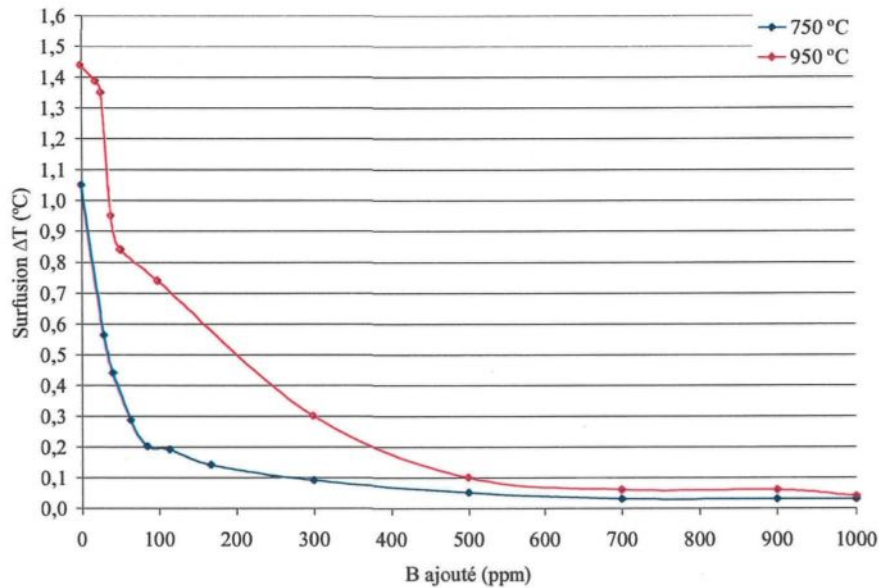


Figure 64 Surfusion observée dans l'alliage A356 en fonction du bore ajouté pour deux températures de coulée

La figure 65 montre la taille de grain en fonction de la teneur en bore. C'est évident qu'à un niveau plus bas de quantité de bore, la taille de grain de l'alliage A356 diminue rapidement et dramatiquement avec l'augmentation du contenu de bore, mais quand le contenu de bore est plus grand que 0.020 %, on note à peine les changements de taille des grains, ce qui explique la quasi stabilité de la courbe montrant la réduction des grains.

Un autre phénomène assez important à signaler est celui du degré de la récupération du bore ajouté. L'analyse chimique de tous les échantillons indique que le niveau de récupération du B dans la première série (coulée à 750 °C) est important comparativement à celui de la deuxième série (coulée à 950 °C), d'où l'effet de la température de coulée. La figure 66 résume la différence entre la quantité du bore ajouté et celle du bore récupéré pour les deux températures de surchauffe.

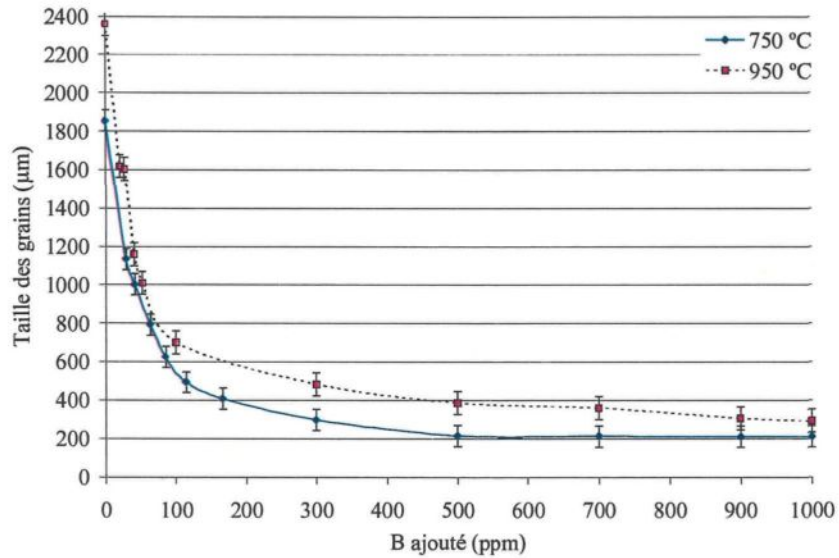


Figure 65 Taille des grains de l'alliage A356 en fonction du bore ajouté et de la température de coulée

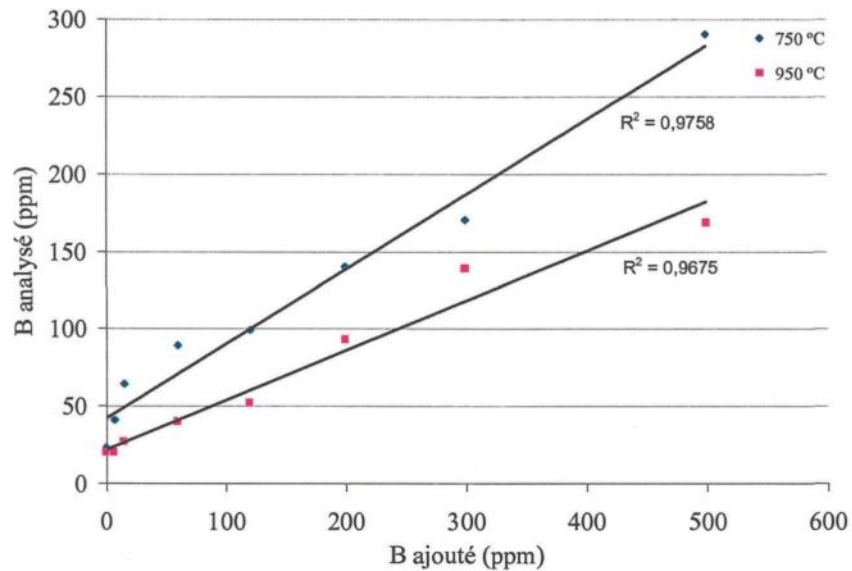


Figure 66 Degré de récupération du bore dans l'alliage A356 coulé à deux températures différentes

L'examen de la microstructure prouve que ces germes nucléants AlB_2 précipitent sur les intermétalliques d' Al_3Ti , le titane Ti existant déjà pendant que les impuretés dans l'alliage sont utilisées pour fabriquer l'alliage de base, voir figure 67. Ces germes

apparaissent sous forme de particules polyédrales de longueurs variant de 1 à 3 μm . Pour un échantillon coulé à 750 °C, contenant 240 ppm B, l'examen à l'aide de la microsonde affirme que les particules TiB_2 sont inférieures à 1 μm . En outre, leurs densités sont supérieures à celles des particules AlB_2 observées dans le même échantillon. Le raffinage de grain en utilisant l'alliage mère Al-4%B paraît être meilleur que les alliages mères contenant des particules TiB_2 . À des températures élevées, c'est-à-dire lorsque le même alliage est coulé à 950 °C, le titane Ti réagit avec le bore B provoquant plus de particules TiB_2 . Pour ce type de raffineur de grains, ce sont les particules de borures d'aluminium AlB_2 qui seront des sites de nucléation pour la phase d'aluminium $\alpha\text{-Al}$. Avant un tel développement de cette phase, les emplacements de germination AlB_2 sont entourés par des particules de type TiB_2 , comme le montre la figure 68, et la croissance des grains se produit conséquemment. Les données thermiques accompagnées de l'analyse chimique de la série d'échantillons A356 traités et coulés à deux températures différentes sont montrées dans le tableau 5, annexe A.

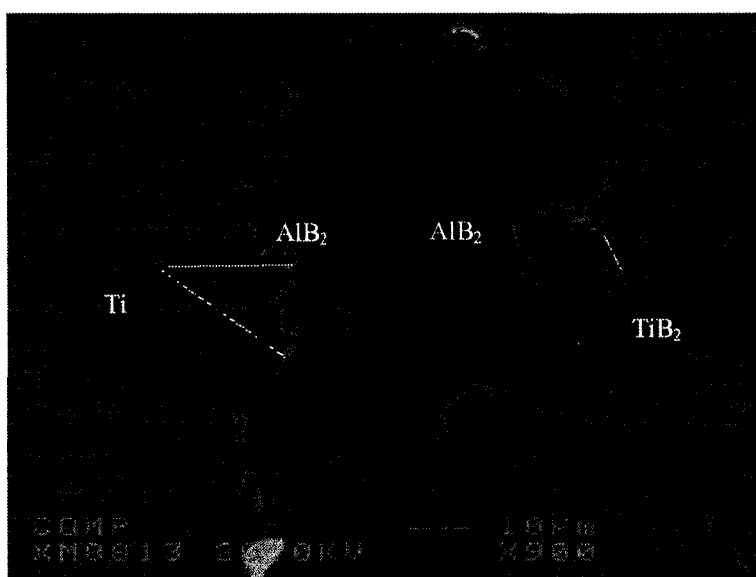


Figure 67 Précipitation de AlB_2 en présence de TiB_2 dans un alliage A356 contenant 240 ppm B et coulé à 750 °C

4.3 Décantation et agglomération des particules nucléantes

Les affineurs de grain sont ajoutés à l'aluminium liquide afin de présenter des particules qui sont des substrats nucléants efficaces pour la phase primaire d'aluminium. Les affineurs de grain les plus largement répandus sont basés sur le système d'Al-Ti-B. Selon la composition de l'alliage mère, des particules de type Al_3Ti , TiB_2 , $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ ou encore AlB_2 peuvent être présentes. Idéalement, les particules nucléantes devraient être distribuées d'une façon homogène dans tout le bain liquide pour assurer un grand nombre d'événements de nucléation et une microstructure uniforme. Cependant, une différence dans la densité existe entre les particules de l'affinage de grain (la densité de TiB_2 étant de $\sim 4.5 \text{ g/cm}^3$) et le métal liquide (la densité d'aluminium pur, de $\sim 2.3 \text{ g/cm}^3$), donc les particules descendent, ce qui rend une distribution homogène des particules affinant de grain difficile à maintenir. Les caractéristiques des particules (taille et densité) influencent fortement le comportement de décantation (*settling*) quand l'alliage mère est dilué dans le bain liquide d'aluminium.

À basse teneur en titane, les particules d' Al_3Ti se dissolvent rapidement et présentent le titane comme un corps dissous dans l'aluminium liquide. Les particules TiB_2 , quant à elles, sont tout à fait stables dans l'alliage liquide d'aluminium et ce sont ces particules qui agissent en tant que substrats de nucléation pour la phase primaire d'aluminium. Cependant, si le métal liquide demeure stagnant après l'addition de l'alliage mère, l'effet de l'affinage de grain s'affaiblit avec le temps [117]. Comme le définit la loi de Stokes [118], la taille et la densité de la particule ont un impact significatif sur le temps requis par la particule pour qu'elle descende à une distance indiquée S . Selon la loi de Stokes [118], une faible densité et des particules d'affinage de grain de petite taille

devraient avoir comme conséquence un plus long temps de décantation et donc, la résistance s'affaiblit :

$$t = \frac{18\mu}{gd^2(\rho_p - \rho_L)} S$$

où t est le temps de décantation, μ est la viscosité du liquide, g est l'accélération gravitationnelle ($g = 9.80 \text{ m/s}^2$), d est le diamètre de la particule, ρ_p et ρ_L sont les densités de la particule et du liquide respectivement, et S est le déplacement de la particule.

Notons que la loi de Stokes n'est valide que quand le métal liquide est en phase stationnaire et que ce dernier ne subit aucune agitation durant le contact des particules de nucléation avec l'aluminium liquide. Dans notre travail, et puisque le bain liquide a été brassé d'une façon permanente à l'aide d'un agitateur, les sites de nucléation n'ont aucune opportunité ou possibilité pour être sédimenté au fond du creuset. Même si le phénomène de sédimentation persiste, son influence sera minime puisque le bain liquide est directement coulé après une période d'agitation donnée. À titre d'exemple, si on considère les valeurs suivantes dans la loi de Stokes : viscosité de l'aluminium liquide à $T = 770 \text{ °C}$, $\mu = 1.07 \text{ mPa s} = \text{Kg/m.s}^2$, $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$ (taille des particules de TiB_2), $\rho_p = 4.52 \text{ g/cm}^3$ (densité de TiB_2), $\rho_L = 2.7 \text{ g/cm}^3$ (densité de l'aluminium), $S = 10 \text{ cm}$, une application numérique donne un temps équivalent de 2h 50 min comme un temps suffisant pour que la particule se déplace du haut du bain liquide pour se situer au fond du creuset. La hauteur de ce dernier est environ 10 cm. En conclusion donc, la considération de la sédimentation est très faible et elle n'a pas de sens significatif.

Contrairement cette situation, lorsque le métal liquide est coulé et la solidification a commencé, les particules de TiB_2 ont tendance à s'agglomérer et à se coller l'une avec l'autre pour former des résidus (*sludge*). Dans ce cadre, Khalifa [119] a réalisé une étude

approfondie à propos du rôle des inclusions TiB_2 provenant de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B dans la germination de la phase dendritique α -aluminium dans les alliages Al-Si, ainsi que les phénomènes impliqués lors de l'addition de ce type d'affineur de grain tel que la sédimentation et l'agglomération. Les résultats de cet auteur ont montré que dans les alliages dilués (faible teneur en silicium $\sim 1.5\%$ Si), les inclusions TiB_2 ont des pourcentages élevés d'occurrence à l'intérieur de la phase préeutectique α -Al, indiquant que la germination est promue sur la surface de ces particules TiB_2 . Dans un alliage hypoeutectique Al-Si contenant $\sim 7\%$ Si, les particules d'inclusions TiB_2 deviennent surtout des agents nucléants inactifs repoussés dans les régions interdendritiques à cause de l'effet empoisonnant dominant du silicium. En fait, le silicium est ségrégué préférentiellement aux interfaces Al liquide/inclusions de façon à réduire leur énergie libre. Une analyse théorique de l'effet empoisonnant du Si a montré que la ségrégation du Si à l'interface liquide/agents nucléants altère le bilan d'énergie interfaciale de manière que l'efficacité catalytique des particules de s est réduite de façon spectaculaire.

Le rôle du diborure de titane, TiB_2 , dans le processus de raffinage de grain est une question de différentes interprétations. L'information très valable et importante sur ce rôle a été obtenue à partir des expériences d'inoculation effectuées dans le travail de Khalifa [119]. L'introduction des particules de borure de titane dans les alliages d'aluminium fondus était considérablement facilitée et ceci est dû à leur bonne mouillabilité avec l'aluminium. Comme peut être vu sur la figure 69, un nombre énorme de particules peut être aisément présenté dans le métal fondu. La distribution uniforme de ces particules dans l'alliage est la clef pour une évaluation réussie de leur rôle dans le développement de la microstructure de solidification. Pour réaliser ou maximiser ce genre de distribution, la

coulée devrait être faite dès que l'étape d'injection sera accomplie. En outre, l'agitation devrait être maintenue au maximum jusqu'à l'heure de la coulée, ceci est dans l'objectif de réduire l'"effet de densité", qui peut avoir comme conséquence l'arrangement des particules lourdes telles que TiB_2 au fond du creuset. Il a été également prouvé que ces particules TiB_2 ont un coefficient de collage ou d'adhérence élevé. Les particules TiB_2 tendent à former des amas dans le métal liquide durant l'étape liquide. Le phénomène d'affaiblissement s'est relié aux raffineurs de grain dans les alliages en fusion peut donc être attribué à l'agglomération et à l'arrangement des particules TiB_2 comme a été précédemment interprété par quelques auteurs.

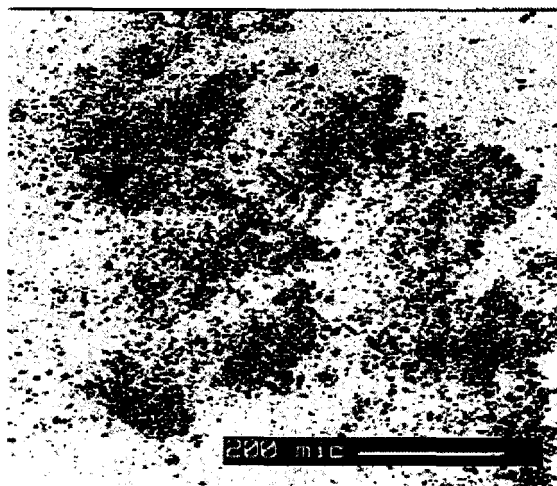


Figure 69 Micrographe montrant un grand nombre des particules TiB_2 dans la microstructure d'un alliage Al-Si traité par TiB_2 [119]

La formation de TiB_2 sous forme des amas pendant les expériences d'injection ou d'addition des alliages mères Al-Ti-B est évidente. Ce comportement peut être attribué au fait que l'énergie surfacique des particules fines est abaissée dans l'agglomération puisque le secteur exposé des particules est réduit en grande partie. Ceci implique que pour les particules collées (avec le coefficient d'adhérence élevé), plus la période d'agitation de la phase liquide est longue, plus l'occasion pour que ces particules fusionnent et forment des

amas est grande. La décantation des particules nucléantes a été décrit comme le mécanisme principalement responsable d'affaiblissement quand le métal liquide est en repos pendant des périodes prolongées. Tanaka et *al.* [120], Tanaka et *al.* [121], et Pearson et Cooper [122] proposent qu'une quantité significative d'affaiblissement peut être observée après approximativement 20 à 30 minutes. Selon la loi de Stokes, le comportement de décantation est commandé par les caractéristiques des particules, la taille et la densité. La taille des particules de l'affineur de grain influencera sur le taux de décantation et cette même loi prévoit que les particules de l'affineur de grain les plus grosses s'arrangent plus rapidement que les petites particules. La différence dans la densité entre les particules affinantes et le métal liquide influencera également le taux d'arrangement. Les particules TiB_2 ont une densité plus élevée que les particules $(Al,Ti)B_2$ [123], et donc on s'attendrait à ce que les particules TiB_2 se décantent plus rapidement une fois ajoutées au métal en fusion.

Un autre mécanisme, tel que l'agglomération, contribue au taux élevé de décantation de particules. L'agglomération des particules d'affinage de grain dans l'alliage liquide d'aluminium a été précédemment rapportée [53]. Si l'agglomération fonctionne dans les bains liquides traités par des affineurs de grain, la superficie des particules d'affinage de grain fournira une force d'entraînement pour l'agglomération. Par conséquent, il est probable que les alliages Al-Ti-B, qui présentent un plus grand nombre de particules de nucléation pour la phase primaire α -Al, et ainsi ont la plus grande superficie, ont une tendance plus élevée pour l'agglomération. Il doit être également tout à fait probable que l'agglomération se produise quand les alliages TiBor sont ajoutés. Il en résulte deux mécanismes probables pour l'agglomération, soit, des agglomérés sont

présentés de l'alliage mère, ou encore les agglomérés se forment après addition au métal liquide.

Il s'avère que des agglomérés sont présentés de l'alliage mère quand ce dernier est ajouté. Des particules sont observées au fond du métal liquide juste après que le raffineur a été ajouté (c'est-à-dire 0 minutes). Il est probable que cet aggloméré soit tout à fait fort et rigide car il a maintenu une forme arrondie pendant la solidification. Si les particules étaient faiblement liées, on s'attendrait à ce qu'elles soient réorganisées pendant la solidification et donc distribuées plus également dans toutes les régions interdendritiques

De plus petites particules sont susceptibles de devenir attachées quand une diminution associée à l'énergie surfacique peut se produire. Ceci peut exiger, ou non, des particules d'avoir un rapport d'orientation cristallographique. Dans ce cas, quand deux particules se heurtent (formant une plus grande particule), elles s'arrangent plus rapidement que les différentes particules isolées.

4.4 Effet de la surchauffe

Comme le rapport Ti/B est décisif pour avoir un meilleur affinage des grains, la température de coulée, elle aussi, joue un rôle très important lors de la détermination de la taille des grains. En effet, l'impact de la surchauffe sur la taille est très important. Il est clair qu'à mesure que la température augmente de 750 °C à 950 °C, la taille moyenne des grains augmente aussi. Comme le phénomène de surfusion varie inversement au degré de l'affinage des grains, les valeurs de la surfusion dans les alliages coulés à 950 °C sont plus importantes que celles des alliages coulés à basse température, 750 °C, ce qui signifie une taille plus grosse de l'alliage coulé à haute température.

Les variations dans la taille des grains et dans la surfusion sont semblables pour toutes les additions en alliage mère. La température de coulée est un facteur significatif dans l'affinage de grains. Elle joue aussi un rôle important sur la variation de la température de germination, T_{N1} , et sur la température de croissance, T_{N2} . Pour tous les alliages, ces deux températures sont en croissance linéaire avec l'ajout en titane ou en bore, conformément aux résultats obtenus par Tøndel et Arnberg [124]. La variation de ces températures est importante dans les alliages coulés à 750 °C lorsqu'elle est comparée avec ceux coulés à 950 °C. Tous les affineurs des grains d'aluminium contenant à la fois du titane et du bore mènent à une augmentation linéaire des températures T_{N1} et T_{N2} , contrairement au raffineur de grain de type Al-10%Ti qui laisse ces dernières passer par un minimum (puit) comme le présente la figure 48 (page 92).

Si la température tenante est trop élevée après inoculation, quelques effacements se produisent. Ceci peut être attribué à la croissance et à l'arrangement des particules nucléantes, à savoir, TiB_2 , Al_3Ti ou AlB_2 , laissant un métal liquide épuisé des particules germinantes pour un affinage efficace de grain. On sait que la taille de ces particules, qui se forment à l'intérieur d'aluminium, dépend de la température du métal liquide; à des températures élevées, les particules formées sont si grosses qu'elles peuvent s'arranger au fond du bain liquide en vertu de leur plus grande densité. Les analyses chimiques de tous les échantillons prouvent que les teneurs en Ti et en B ajoutés sont proches des additions réelles lorsque l'alliage est coulé à 750 °C; à haute température, 950 °C, les concentrations en Ti et en B sont un peu inférieures des valeurs théoriques. Des températures plus élevées, le maintien du métal liquide pour des périodes plus longues accompagnées d'une agitation mécanique mènent à une oxydation plus étendue du métal

liquide et ainsi à une certaine perte du Ti et du B qui affaiblit alternativement l'efficacité et le degré de l'affinage de grain. À l'opposé, des temps de maintien courts ont un impact significatif au niveau de la récupération du titane et du bore. Ces derniers sont présents en teneur importante dans l'alliage final et par conséquent, l'efficacité de l'affinage de grain est bonne. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Birol [125]. D'une manière générale, la surchauffe provoque une diminution légère du taux de refroidissement, et plus ce dernier est lent, plus la surfusion est importante, plus les grains sont grossiers. Cependant, la surchauffe peut amener à la fragmentation des aiguilles de la phase β -Fe et même les particules de silicium eutectique peuvent adopter une forme sphérique. de son côté, l'espacement de bras dendritique se réduit aussi.

4.5 Morphologies de la phase α -Al

Selon la nature de l'alliage mère ajouté, la phase dendritique α -Al se caractérise par une morphologie particulière. L'alliage de base A356 montre des dendrites qui prennent une forme allongée avec une microstructure non uniforme en général, figure 70 (a). Dans le cas de l'ajout de l'alliage mère Al-10%Ti, elles adoptent une morphologie longue et moins étroite avec une tendance de formation de rosettes, figure 70 (b). Ce qui laisse la microstructure plus ordonnée. Dans le cas de l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B, elles sont de forme arrondie qui tendent vers une forme de rosettes; les alliages mères de type Al-2.5%Ti-2.5%B et Al-1.7%Ti-1.4%B laissent la phase α -Al prendre une forme complète de rosettes, figures 70 (d) et (e). Ces observations sont en accord avec celles obtenues par Yan et Luo [126]. Quand l'affineur en B est ajouté au métal liquide, la phase α -Al prend une structure arrondie, figure 70 (f). Ce changement de la morphologie des dendrites entraîne une diminution de la viscosité apparente de l'alliage. Pour toutes les additions en

affineur de grains, la fraction volumique de la phase dendritique α -Al semble inchangée. L'affinage des grains joue un rôle important sur la déformabilité des alliages en réduisant la tension superficielle du liquide résiduel, ce qui réduit également la viscosité apparente de ces alliages. Ceci est cadré par les résultats obtenus par Lashkari [127].

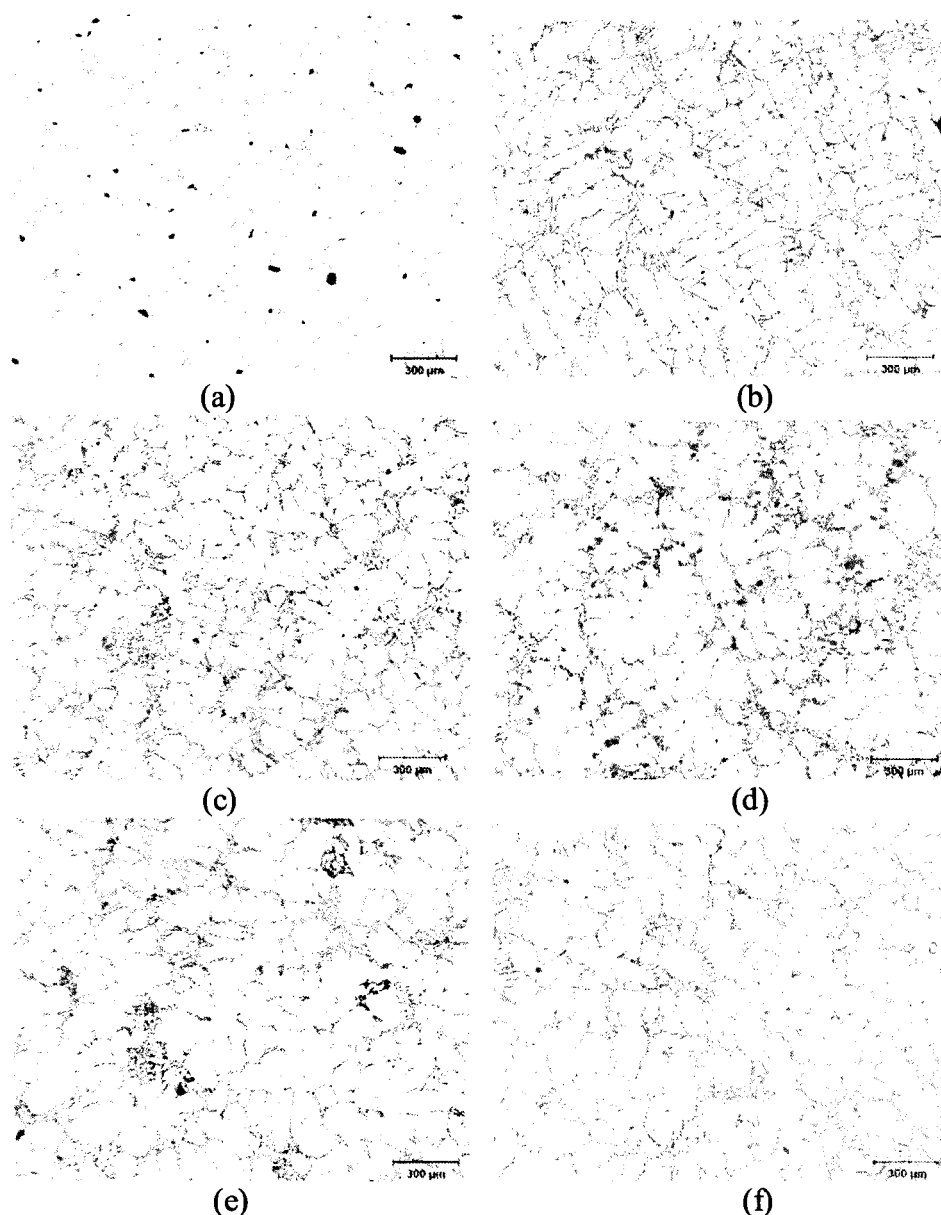


Figure 70 Morphologies de la phase dendritique α -Al en fonction de l'alliage mère ajouté dans l'alliage A356 coulé à 750 °C et contenant 0.6%Ti en poids : (a) sans addition (alliage de base), (b) Al-10%Ti, (c) Al-5%Ti-1%B, (d) Al-2.5%Ti-2.5%B, (e) Al-1.7%Ti-1.4%B, (f) Al-4%B.

4.6 Effet de l'affinage sur les caractéristiques eutectiques du Si

Les données thermiques extraites des courbes d'analyses thermiques relatives aux températures de nucléation des particules du silicium eutectique dans un alliage A356 traité par le titane sous forme Al-10%Ti sont regroupées dans le tableau 8. Ces données prouvent bel et bien que l'ajout progressif de titane au métal liquide n'a aucun effet sur la variation de la température de nucléation ou celle de croissance du silicium eutectique, et ce pour les deux températures de coulée, 750 °C et 950 °C. Dans un alliage de base (alliage non traité), la température de nucléation du Si eutectique avoisine ~ 572 °C. Même si la teneur en titane augmente, cette température reste presque stable et garde une valeur semblable à celle de l'alliage de base. Les différences entre les températures T_N montrées au tableau 8 ne sont pas significatives.

Tableau 8 Effet du titane sous forme Al-10%Ti sur la température de nucléation des particules eutectiques de silicium (échantillons coulés après 30 min de temps de maintien)

Alliages (750 °C)	Ti ajouté (% en poids)	T_N de Si (°C)	Alliages (950 °C)	Ti ajouté (% en poids)	T_N de Si (°C)
H1*	0.0	572,12	H2*	0.0	571,50
H3	0.1	572,83	H6	0.1	572,01
H15	0.2	572,18	H27	0.2	571,71
H18	0.3	572,15	H30	0.3	571,34
H21	0.4	571,34	H33	0.4	571,50
H24	0.6	571,12	H36	0.6	572,46
H9	1.0	571,32	H12	1.0	572,55

H1 et H2 étant les alliages de base de chaque série.

S'il y a une influence du titane, on s'attend à une dépression eutectique indiquant par conséquent une modification du silicium. La dépression de la température de croissance (T_C) comparée à celle d'un alliage non modifié est habituellement employée pour indiquer le niveau de modification eutectique. Aucune des caractéristiques

thermiques du silicium eutectique dans le tableau 8 n'indique qu'il y a une modification résultante après l'augmentation d'addition du titane.

De même, les courbes de solidification concernant la série d'échantillons A356 traités par les trois affineurs de grain de type Al-5%Ti-1%B, Al-2.5%Ti-2.5%B et Al-1.7%Ti-1.4%B montrent aussi le même résultat. Toutes les additions réalisées par ces trois alliages mères n'ont aucun impact sur le silicium laissant dire que ce dernier est modifié. Les fluctuations enregistrées sur les courbes suite à l'ajout du titane et du bore n'ont aucun sens significatif. Les zones des températures eutectiques sont agrandies et données par les figures 71, 72 et 73.

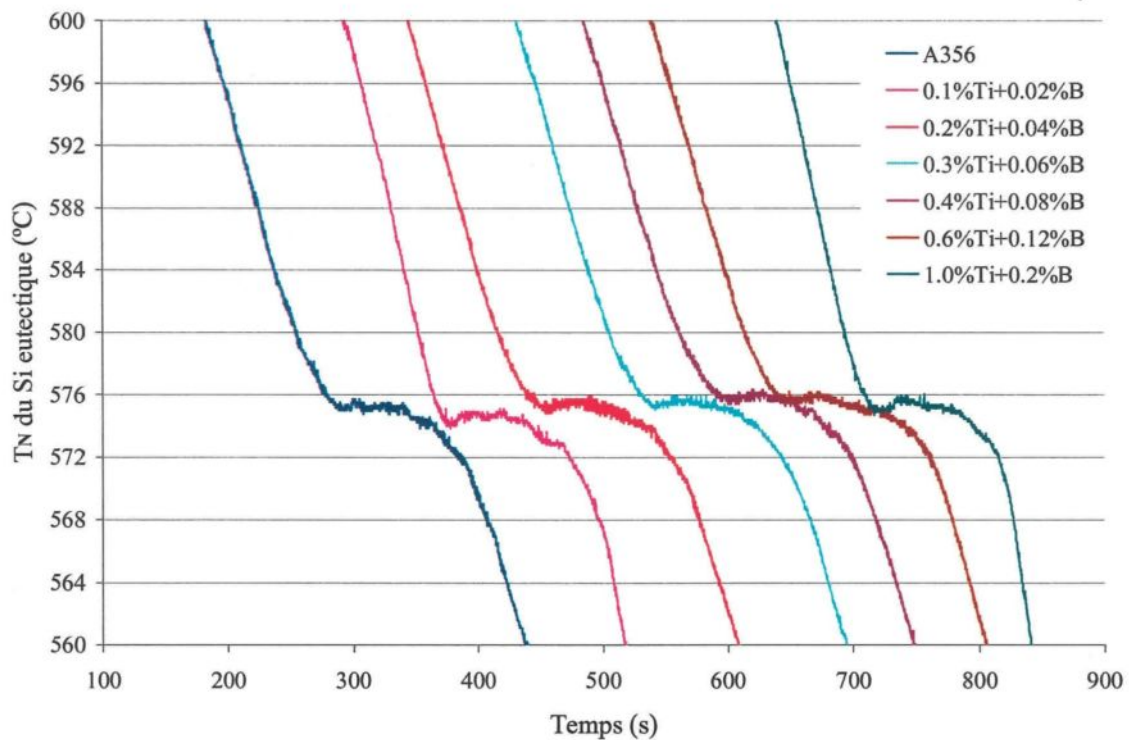


Figure 71 Effet de l'addition du titane et du bore sous forme Al-5%Ti-1%B sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique dans un alliage A356

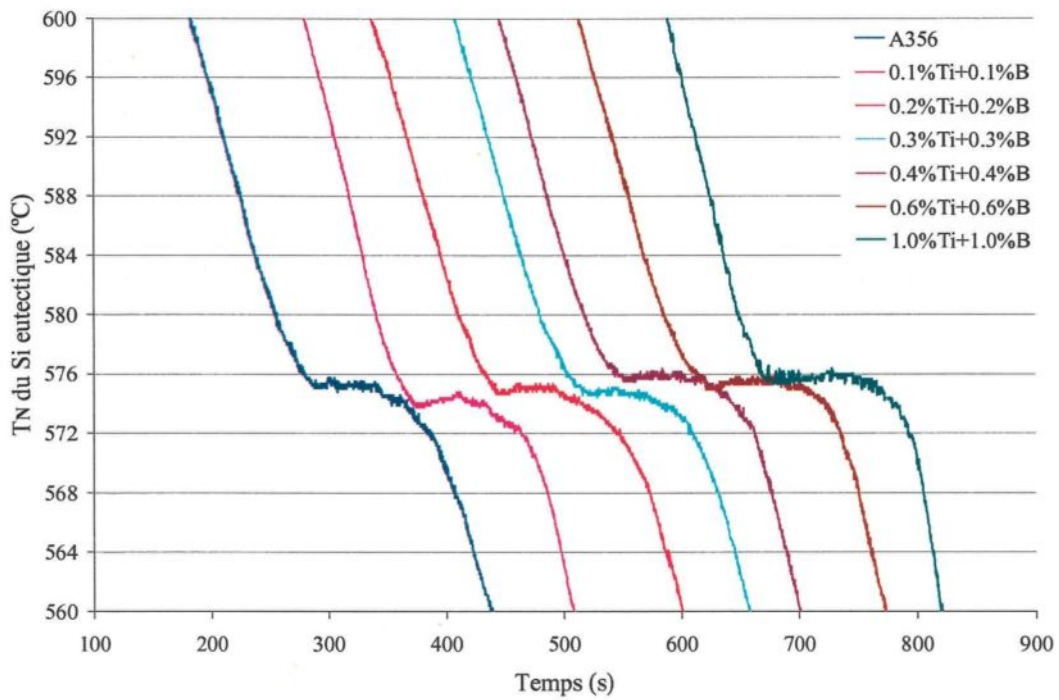


Figure 72 Effet de l'addition du titane et du bore sous forme Al-2.5%Ti-2.5%B sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique dans un alliage A356

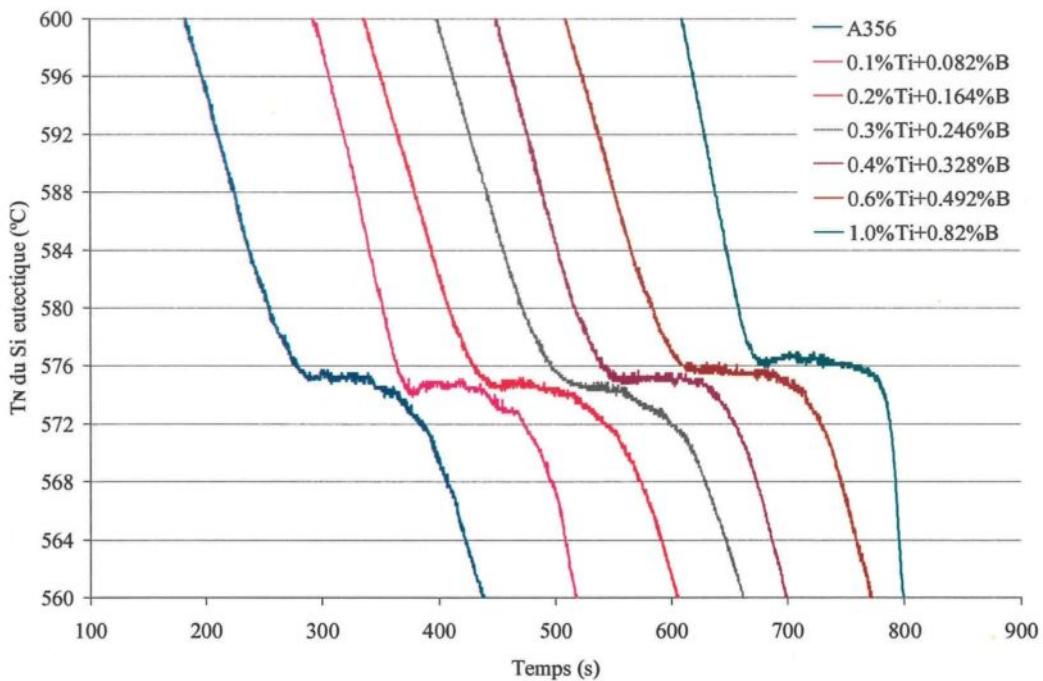


Figure 73 Effet de l'addition du titane et du bore sous forme Al-1.7%Ti-1.4%B sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique dans un alliage A356.

D'autre part, un sommaire des températures de nucléation (T_N) et de croissance (T_C) du silicium eutectique prélevées des courbes d'analyse thermique avec divers niveaux de bore est donné dans le tableau 9. Ce dernier montre que les températures T_N et T_C sont semblables pour tous les échantillons incluant même celui de base. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par Nogita et Dahle [128], et Huiyuan et *al.* [129]. En plus, les échantillons montrent que les particules eutectiques de silicium adoptent une morphologie similaire à celle d'un alliage sans aucun traitement (Si en forme aciculaire). Contrairement à ces conclusions, Wangs et *al.* [130] ont conclu que l'addition du bore a comme conséquence l'amélioration de la phase eutectique de silicium et que les particules AlB_2 agissent en tant que des sites ou des emplacements de nucléation pour la phase de silicium.

Tableau 9 Variation de la température eutectique du Si en fonction du B dans l'alliage A356

Alliages (750 °C)	B ajouté (ppm)	T_N de Si (°C)	Alliages (950 °C)	B ajouté (ppm)	T_N de Si (°C)
H1	0	572,12	H2	0	571,50
H007	7	572,83	H007	7	572,01
H015	15	572,18	H015	15	571,71
H060	60	572,15	H060	60	571,34
H120	120	571,34	H120	120	571,50
H240	240	571,12	H200	200	572,46
H300	300	572,49	H300	300	572,02
H500	500	572,90	H500	500	572,33
H700	700	572,90	H700	700	572,42
H900	900	572,90	H900	900	571,90
H1000	1000	572,80	H1000	1000	571,71

Ce phénomène peut être expliqué de la façon suivante. Le bore n'influence pas la croissance du silicium directement mais d'une manière indirecte. La taille du silicium eutectique est commandée par l'état de croissance de la phase de silicium. La croissance

de la phase eutectique de silicium est limitée à l'espace disponible entre les dendrites proeutectiques qui diminuent avec la diminution de la taille de grain. Dans le cas où il est non modifié, le silicium est présent en tant que grandes particules ayant une forme aciculaire. Avec l'addition de bore, la taille de grain et l'espace disponible entre les dendrites proeutectiques diminuent. Ainsi, la grande formation de silicium sous une forme grossière est restreinte. Cet effet de restriction n'augmenterait pas plus tard quand l'addition de bore dépasse un certain niveau.

Avec l'addition d'un tel affineur de grain aux alliages Al-Si hypoeutectiques, la taille des grains diminue dramatiquement jusqu'à obtention d'un minimum. Ce dernier dépend de la nature et la quantité des sites de nucléation provenant de l'affineur. À l'opposé, l'addition du titane et/ou du bore à ces alliages n'a aucune influence sur la température de croissance du silicium, qui diminue normalement avec la modification. Cependant, la surface moyenne du silicium eutectique diminue, mais rien ne porte à croire que les particules eutectiques sont modifiées. Cette diminution est indépendante de la nature de l'affineur de grain.

4.7 Effet du Ti et/ou B en faible concentration

Le résultat de l'effet de l'ajout du titane et du bore en faible teneur dans l'alliage hypoeutectique A356 est entièrement conforme avec celui obtenu par Lu et *al.* [22]. En effet, la taille des grains s'élève à 1854 μm dans l'alliage de base en absence de toute addition. La performance des trois affineurs de grain est présentée à la figure 74. L'alliage binaire Al-10%Ti s'avère moins efficace puisque la taille granulaire se stabilise approximativement à 800 μm , tandis que l'alliage en bore (Al-4%B) est plus puissant dans les alliages hypoeutectiques Al-Si puisque la taille chute pour atteindre une valeur

minimale de l'ordre de 250 μm . À un certain niveau, la taille des grains reste constante même si la quantité ajoutée en Ti et en B augmente, d'où le plateau observé sur la courbe de la figure 74. Des macrographies montrant un aperçu de la taille des grains dans un alliage A356 traité par les trois affineurs de grain cités auparavant sont données à la figure 75.

Cette différence dans l'efficacité de l'affinage de grain a pu être attribuée à la taille, à la distribution et à la morphologie des particules de nucléation actuelles dans les alliages mères comme discuté auparavant. La figure 74 montre qu'une meilleure efficacité d'affinement de grain est réalisée après l'addition de l'alliage mère Al-4%B. Ceci est dû à la présence des particules AlB_2 hexagonales actuelles dans cet alliage. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Auradi et Kori [131].

Les résultats d'analyses thermiques concernant l'alliage d'Al-7%Si prouvent qu'il est clair que la solidification de cet alliage exige une surfusion $\Delta T = T_{N2} - T_{N1}$ de l'ordre de 1.90 °C en l'absence du raffineur de grain. Cependant, l'addition de 0.02%Ti (Al-10%Ti) et de 0.02%B (Al-4%B) a eu comme conséquence la réduction de cette surfusion à 1.12 et 0.75 °C, respectivement. La surfusion basse ou presque nulle observée avec l'addition de 0.02%B montre clairement que l'alliage mère d'Al-4%B a comme conséquence une meilleure amélioration de grain en cas d'alliage d'Al-7%Si, une fois comparé aux alliages mères d'Al-10%Ti et Al-5%Ti-1%B à un niveau semblable d'addition. Ceci soutient les résultats de la macroscopie et de la microscopie. Une tendance semblable est remarquée pour l'alliage hypoeutectique A356.

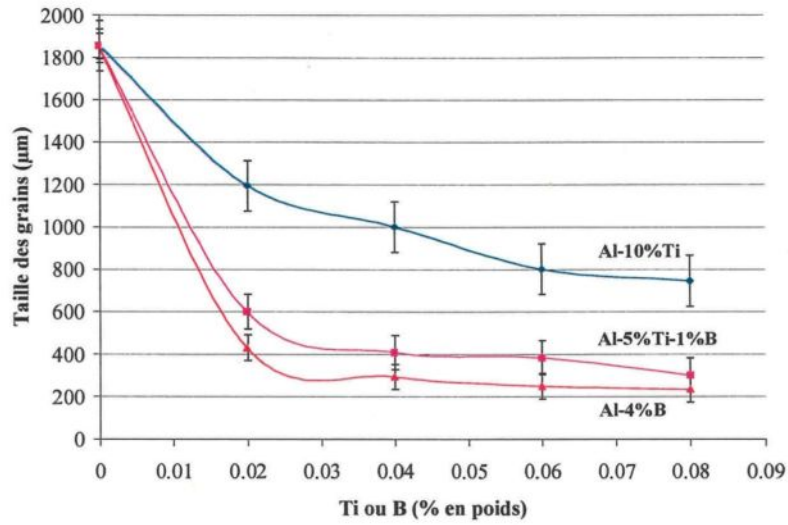


Figure 74 Taille des grains de l'alliage A356 en fonction du titane et du bore

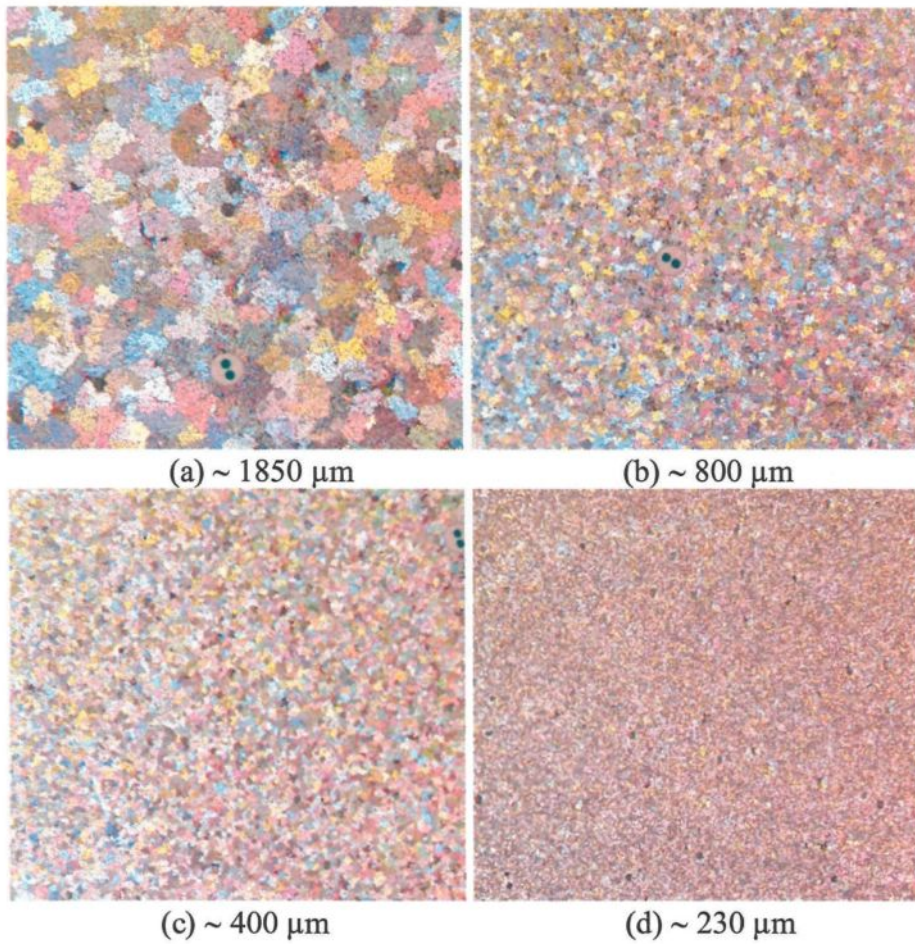


Figure 75 Évolution de la taille des grains dans un alliage A356 après addition du Ti et du B en faible concentration : (a) Alliage de base, (b) 0.08% Ti, (c) 0.08% Ti + 0.016% B, (d) 0.08% B

En l'absence de tout genre d'affineur de grain, il est clair que les deux alliages A356 et binaire Al-7%Si adoptent une structure dendritique colonnaire grossière. Cependant, avec une addition en Ti ou/et en B même en faible quantité, ces deux alliages montrent une réponse envers l'affinage des grains avec une transition structurale colonnaire grossière à une structure équiaxe. De tels changements structurels pourraient être dus à la présence des particules nucléantes présentes dans les alliages mères ajoutés, à savoir, Al_3Ti , AlB_2 ou encore TiB_2 . Ces dernières agissent en tant qu'emplacements de nucléation hétérogènes pendant la solidification.

Dans les alliages Al-Si, les particules AlB_2 se sont avérées des nucléants plus efficaces que les particules TiB_2 . Cependant, dans les alliages avec un contenu bas en corps dissous, le corps dissous est exigé pour un affinage de grain efficace pour fournir à la surfusion constitutionnelle une restriction ou une limite de la croissance de grain afin de faciliter davantage la nucléation [132]. Le titane comme corps dissous est très efficace à cet effet, et est donc un facteur important dans l'affinement de grain, en particulier des alliages de plus grande pureté. Les particules AlB_2 sont relativement instables dans l'aluminium liquide et tendent à former TiB_2 si n'importe quel titane est présent, ou d'autres borures, qui sont des substrats moins efficaces, montrant ainsi qu'à nouveau, les particules TiB_2 semblent être les particules nucléantes les plus efficaces.

L'effet du titane sur l'affinage de grain des alliages d'aluminium a été largement étudié. Quand la teneur en addition du titane est inférieure à 0.15% (la solubilité du titane en aluminium solide), il pourrait y avoir deux mécanismes de raffinement de grain. D'abord, parce que la solubilité du titane dans l'aluminium solide est tout à fait différente de celle dans l'aluminium liquide, des atomes de titane en soluté seront enrichis dans l'interface

presque liquide de solide-liquide pendant la solidification. Ceci aura comme conséquence une surfusion constitutionnelle. Beaucoup de noyaux cristallins qui peuvent agir en tant que noyaux pour l'aluminium seront produits de façon hétérogène. En conséquence, les grains d'aluminium seront affinés; en second lieu, le taux de croissance de grain aura une grande influence sur la taille de grain.

Des études précédentes ont prouvé que les éléments de corps dissous en métal liquide pourraient limiter la croissance des grains [133,48]. Le facteur limiteur de croissance (*Growth Restriction Factor*) $GRF = mC_0 (k_0 + 1)$ a été habituellement employé pour déterminer les capacités de la restriction de croissance de grain de différents éléments de corps dissous dans le bain liquide, avec m comme étant la pente de la ligne de liquidus, C_0 le contenu de corps dissous, et k_0 , le coefficient de partition d'équilibre pour l'élément de corps dissous. Plus le GRF d'un élément de corps dissous est grand, plus l'action de la limitation de croissance de grain est forte. De tous les éléments d'alliage de l'aluminium, le GRF du titane est le plus grand. Par conséquent, le titane est l'élément de corps dissous le plus efficace pour limiter la croissance de grain [133].

Puisque le contenu du titane dans les deux alliages d'aluminium est inférieur à 0.15% (alliages hypopéritectiques), il n'y aura aucune phase de surplus de Al_3Ti à former pendant la solidification. Le titane se présente dans les lingots principalement sous forme d'atome. Quand les lingots sont refondus, il n'y a pas non plus beaucoup de particules Al_3Ti dans le bain liquide. Les atomes du titane se dispersant même dans le métal en fusion. Les deux alliages d'aluminium à basse teneur en Ti sont affinés à une structure de grain équiaxe très fine. Cette efficacité d'affinage de grain pourrait être principalement attribuée à la distribution égale des atomes du titane de corps dissous dans le bain liquide.

Elle pourrait induire la surgélation constitutionnelle suffisante et limiter la croissance de grain plus efficacement.

Quand l'alliage mère Al-4%B est ajouté à l'aluminium liquide à basse concentration en titane, les atomes de bore qui viennent de la fusion de l'alliage mère réagiront avec les atomes du titane dans le bain liquide pour former des particules de type TiB_2 . L'équation de réaction peut être exprimée comme suit : $Ti + 2B \rightarrow TiB_2 (s)$. Selon des calculs thermodynamiques, le changement de l'énergie libre de Gibbs de cette réaction est $\Delta G = -73381 + 38.996T$. Il est bien clair que ΔG est un nombre négatif très grand à 720 °C (993 K), il est égal à -34657.97 kJ/mole. Ainsi, la réaction est un processus spontané aux environs de 720 °C et les particules TiB_2 formées dans la réaction devraient être très fines. Les particules TiB_2 ont une grande enthalpie de la formation, qui est de l'ordre de 326.41 kJ/mole [12], elles peuvent exister stablement dans le métal en fusion.

Puisque l'énergie interfaciale nette entre la particule TiB_2 et la phase α -Al est plus grande que celle entre la particule TiB_2 et l'aluminium liquide, et la différence au niveau des mailles entre la particule TiB_2 et la phase α -Al est également très grande [134] pendant la solidification de l'aluminium liquide, les particules TiB_2 tendent à être poussées aux frontières de grain, mais à ne pas être présentes au centre de la phase d' α -Al. Ainsi, les particules TiB_2 seules ne peuvent pas habituellement agir comme des noyaux actifs pour l'aluminium d'après Wang et al. [135].

Mais s'il y a assez d'atomes de titane libres dans le bain liquide, ces atomes pourraient ségréger sur l'interface de TiB_2 /liquide. Ceci pourrait mener à la précipitation d'une couche Al_3Ti sur la surface de la particule TiB_2 . Les particules TiB_2 , avec la couche

Al_3Ti , pourront agir comme des noyaux pour l'aluminium. En raison de l'apparition de nombreux noyaux hétérogènes dans le métal en fusion, l'affinage de grain pourrait se fonder principalement sur la nucléation du solide sur ces sites plutôt que la surfusion constitutionnelle et la croissance de grain à ce moment. En conséquence, l'efficacité de l'affinage de grain est améliorée. Mais on doit s'assurer d'ajouter exactement la bonne quantité de bore. Si la quantité de bore ajoutée est trop basse, il n'y aura pas assez de particules TiB_2 à se former dans l'aluminium liquide. Si la teneur en addition du bore est trop élevée, il y aura trop de particules TiB_2 à se former, qui consommeront les atomes de titane et il n'y aura pas assez d'atomes de titane (corps dissous) libres dans le bain liquide.

D'autre part, comme il est mentionné au paragraphe 4.6 décrivant l'effet de l'affinage sur les particules du silicium eutectique, les additions en Ti et/ou B en faible teneur n'ont aucun impact significatif, que ce soit sur la température de nucléation ou sur la température de croissance du silicium. Normalement, la chute de cette température indique si on est en présence d'une telle modification des particules du silicium. Ce n'est pas le cas lorsque le titane est ajouté à l'alliage binaire expérimental Al-7%Si avec une teneur allant de 0.02% à 0.1% en poids. La figure 76 montre la ressemblance au niveau de la forme du silicium après addition de trois types d'affineurs de grain dans un alliage Al-7%Si.

La zone de température élargie relative à la croissance du Si est illustrée par la figure 77. On observe clairement que la nucléation des cristaux de silicium se produit à des températures voisines l'une de l'autre, même si le titane ou le bore sont ajoutés. On remarque à peine un déplacement de la température vers des valeurs basses. Ceci peut être expliqué de la même manière qu'au paragraphe 4.5. Le titane ou le bore n'influence

pas la croissance du silicium directement mais d'une manière indirecte. En fait, la croissance des particules de silicium est limitée dans l'espace disponible entre les dendrites de la phase primaire. Ces dernières diminuent avec la diminution de la taille de grain. En absence de toute modification, le silicium est présent sous forme des particules aciculaires géantes. Après l'ajout du Ti ou/et du B, la taille granulaire et l'espace disponible entre les dendrites proeutectiques diminuent. Par conséquent, la grande formation de silicium grossier est limitée. Cet effet de restriction n'augmenterait pas plus tard, quand l'addition du titane ou du bore dépasse un certain niveau.

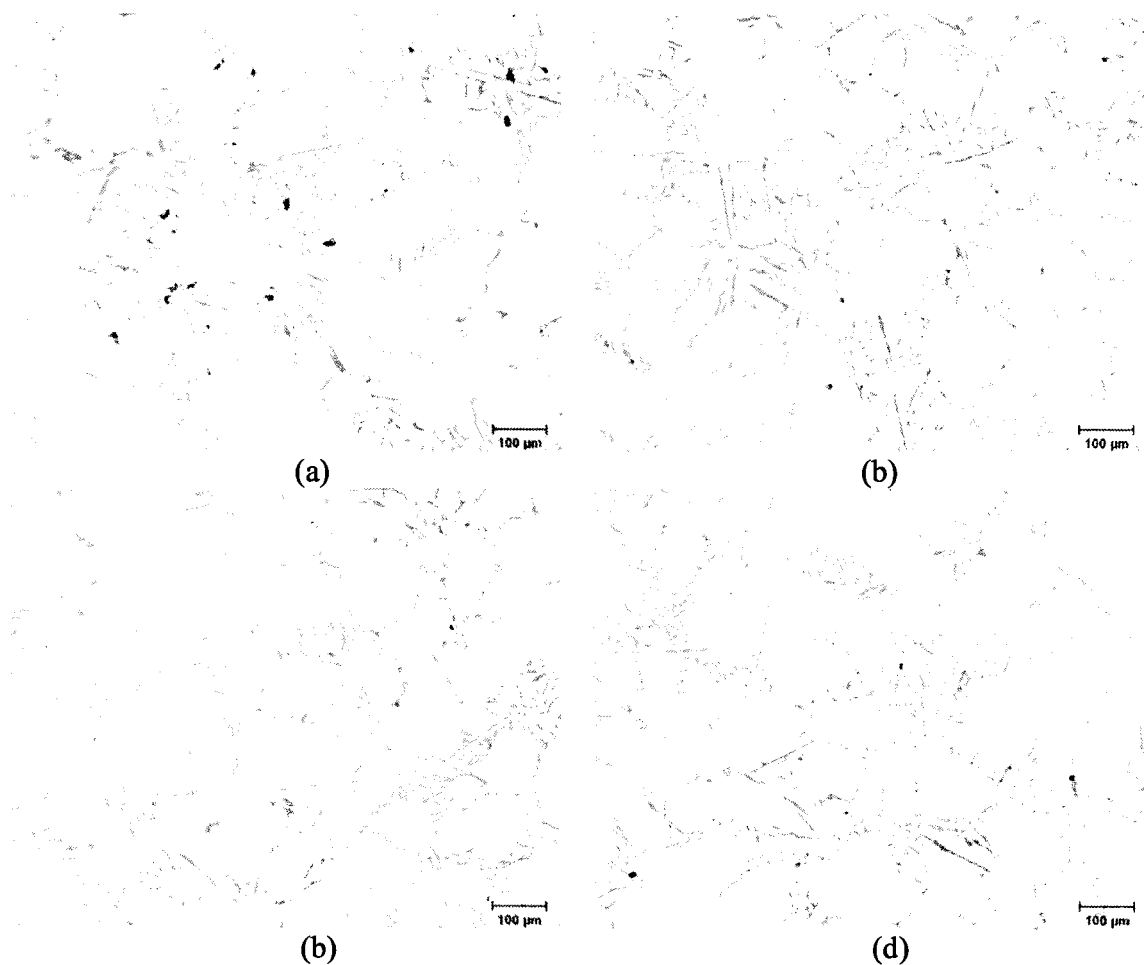
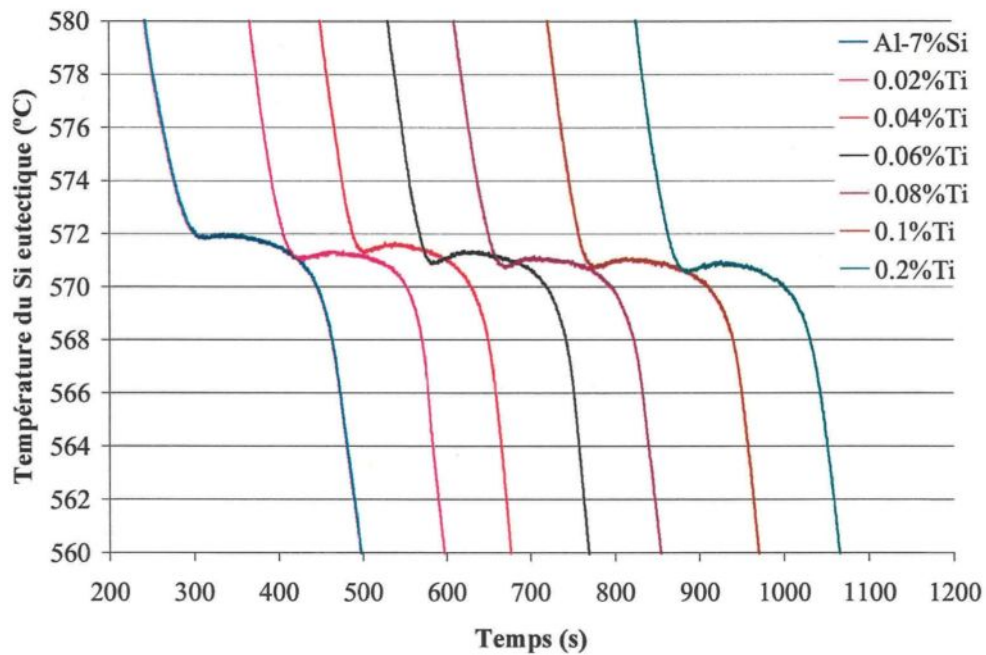
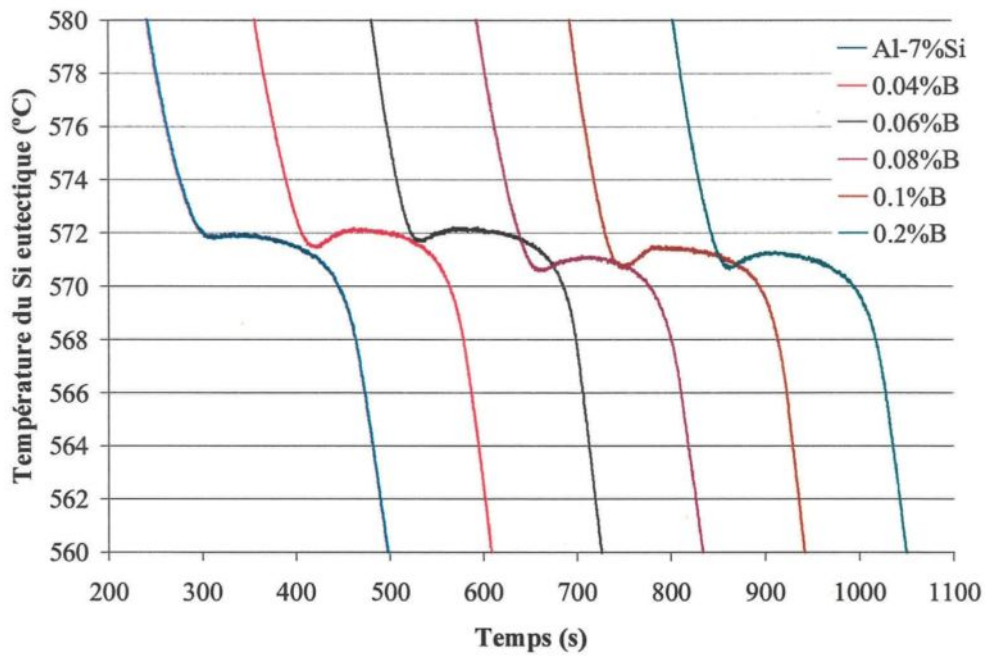


Figure 76 Forme du Si eutectique dans un alliage Al-7%Si : (a) sans addition, (b) 80 ppm Ti (Al-10%Ti), (c) 80 ppm Ti + 16 ppm B (Al-5%Ti-1%B), (d) 80 ppm B (Al-4%B)



(a)



(b)

Figure 77 Zone élargie montrant la température de nucléation et la croissance du Si eutectique dans un alliage binaire expérimental Al-7%Si traité par des quantités croissantes en (a) Al-10%Ti et (b) Al-4%B

D'autre part, et contrairement à ces observations, Wang et Bian [42] ont rapporté que des additions en B allant de 0% à 0.06% en poids dans un alliage de type Al-7%Si ont un effet significatif sur la morphologie du Si eutectique. En fait, et d'après eux, la taille de ce dernier devient plus petite avec l'augmentation de la teneur en B, et par conséquent, ceci confirme l'effet du B comme affineur du Si eutectique. Les atomes de Si se rassemblent autour de la particule AlB_2 , une petite teneur en Si et AlB_2 précipitent quand la température atteint le liquidus, et la phase primaire α -Al croît du Si sans surfusion. Lorsque la température diminue à la ligne eutectique, les particules AlB_2 nucléent le Si qui limitent la croissance de ce dernier. Cette observation n'a pas été pas soutenue par autres chercheurs, et en plus, Wang et Bian n'ont pas offert du tout une analyse chimique complète de l'alliage qui est supposé être modifié. Il se peut que leur alliage contienne certains éléments qui agissent comme le strontium. En plus, dans notre calcul de la longueur moyenne du Si dans un alliage de base A356 donne une valeur de $\sim 12.5 \mu\text{m}$, et dans celui traité par 0.1% en poids de B donne $12.1 \mu\text{m}$ comme valeur approximative.

4.8 Rôle du Si dans l'affinement des grains

Les alliages mères de type Al-B sont largement répandus dans la production de l'aluminium conducteur électrique (Al ultra pur) pour enlever des impuretés en métal de transition, tel que le titane, le vanadium, le chrome et le zirconium [136] et [137]. Comme mentionné auparavant, le bore n'agit pas comme un bon affineur de grain dans l'aluminium pur. Une fois que le silicium y est ajouté, l'affinement de grain est réalisé et la phase dendritique adopte une nouvelle morphologie. Deux types de borures coexistent normalement dans l'alliage mère Al-B, AlB_{12} et AlB_2 . AlB_{12} est une phase à hautes

températures, tandis qu' AlB_2 est stable à la température ambiante quand le contenu de bore est moins de 44.5 % en poids, selon le diagramme de phase de l'alliage binaire Al-B, présenté par la figure 78 [138,139,140]. Sur ce diagramme, une réaction péritectique de type $L + \text{AlB}_{12} \rightarrow \text{AlB}_2$ a lieu à 975 °C. Une réaction eutectique existe à 660 °C (Liquide $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{AlB}_2$), et puisque la solubilité du bore dans la matrice en aluminium est négligeable (20 ppm), la réaction eutectique mène à la formation d' $\alpha\text{-Al}$ primaire sur les particules AlB_2 . Concernant les morphologies de chaque cristal, AlB_2 a une structure cristalline hexagonale avec des paramètres de maille $a = 0.3006$ nm et $c = 0.3252$ nm, tandis qu' AlB_{12} a une structure cristalline tétragonale avec $a = 1.0161$ nm et $b = 1.4238$ nm comme paramètres de maille. Les points de fusion d' AlB_2 et d' AlB_{12} ont été rapportés en tant que 1655 ± 50 °C et 2163 ± 50 °C, respectivement [141].

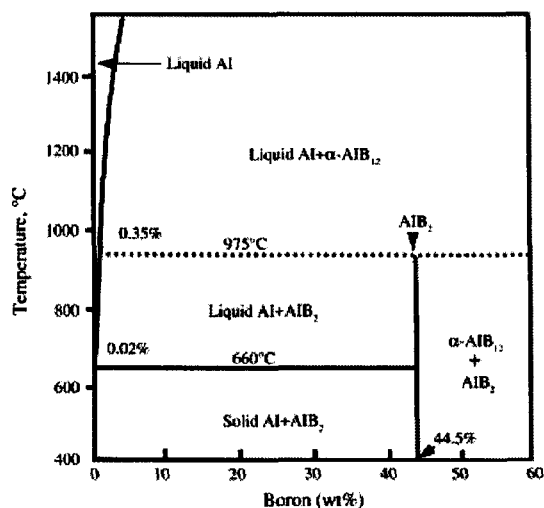


Figure 78 Côté riche en Al du diagramme de phase du système Al-B

Fondamentalement, l'addition d'un affineur de grain implique deux concepts différents : addition de substrats efficaces dans l'aluminium liquide à agir en tant que nucléants exogènes ou addition de certains éléments à réagir initialement avec le ou les élément (s) défini (s) dans l'alliage fondu pour produire des particules nucléants indigènes efficaces.

Dans le but de clarifier le rôle du Si pendant la réalisation de l'affinage de grain, diverses coulées ont été réalisées en ajoutant différentes quantités en B et/ou en Ti dans l'Al ultra pur (99,9999%) et dans l'alliage binaire Al-7%Si basé sur l'aluminium ultra pur et le silicium seulement. Les courbes des analyses thermiques sont regroupées dans la figure 79. Sur cette dernière, et puisqu'il s'agit d'un seul corps pur, sa température de nucléation est de l'ordre de ~ 656 °C avec une surfusion de ~ 1 °C. Quand on n'ajoute que le B à l'Al ultra pur, le phénomène de la surfusion est encore présent. Ceci confirme que le bore est impuissant en l'absence du silicium. Lorsque ce dernier est ajouté à l'aluminium ultra pur, on observe une chute au niveau de la température de nucléation de la phase dendritique (~ 612 °C), avec une surfusion de l'ordre de $1,2$ °C. Avec une addition d'à peine 30 ppm en B, grâce à Al-4%B, le phénomène de recalescence disparaît et les grains d'aluminium ne sont plus grossiers comme on l'observe dans l'alliage non affiné. Une seconde addition de 80 ppm en B n'entraîne pas une augmentation des températures de nucléation et de recalescence, tel que discuté auparavant.

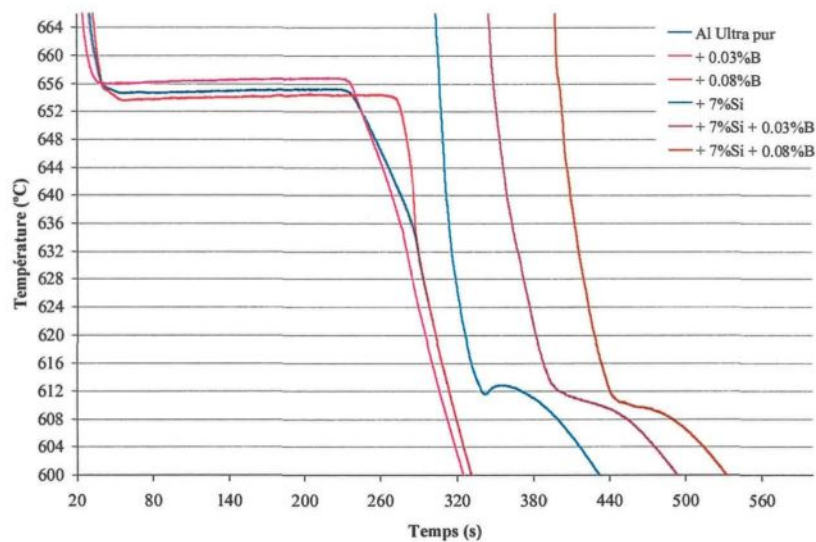


Figure 79 Courbes d'analyses thermiques de l'aluminium ultra pur comparées à celles de l'alliage binaire Al-7%Si (traitement avec du bore)

La transformation de AlB_{12} en une forme plus simple AlB_2 est la cause principale d'un tel affinage. La figure 80 montre la présence de AlB_{12} dans un échantillon d'Al ultra pur traité par l'alliage mère Al-4%B. Quant à la figure 81, elle présente une image agrandie montrant la présence du silicium et du bore lorsque ces deux éléments sont ajoutés à l'aluminium ultra pur. Cette figure est obtenue par la technique des électrons rétrodiffusés. Pour sa part, la figure 82 nous offre un aperçu de la distribution du bore et du silicium quand ce dernier est ajouté à l'aluminium ultra pur. Comme on peut l'observer, les deux éléments (bore et silicium) se répandent dans des régions différentes, l'une à côté de l'autre, repérées par les deux zones A et B. Ceci confirme, par conséquent, la non affinité entre eux. Quant à la présence du bore et du titane dans l'aluminium ultra pur (sans éléments de trace), elle est illustrée par la figure 83. On voit clairement que les deux éléments (titane et bore) s'allient entre eux en se répandant dans la même zone tout en formant des particules TiB_2 dont la température de fusion est de l'ordre de $2952\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui démontre leur haute stabilité et leur grande affinité. La figure 84 prouve ces observations en montrant les dispersions du titane et du bore.

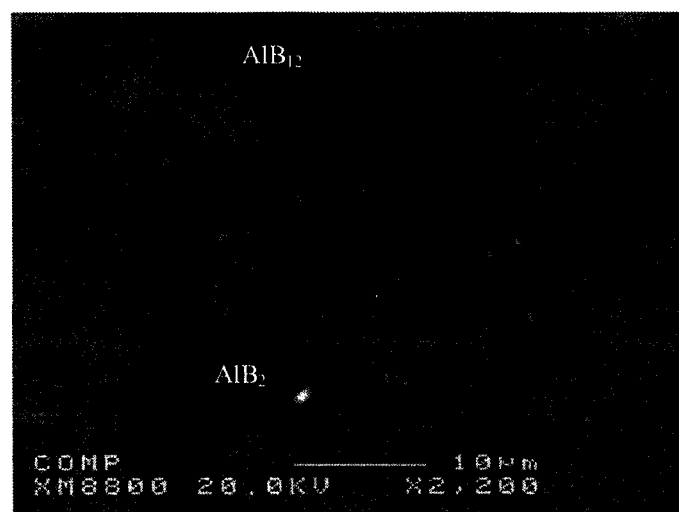


Figure 80 Coexistence de AlB_{12} et AlB_2 dans l'aluminium ultra pur (décomposition de AlB_{12} en AlB_2)

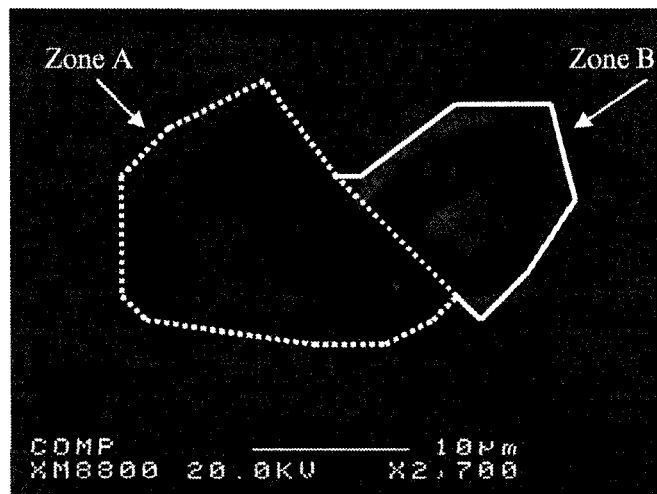
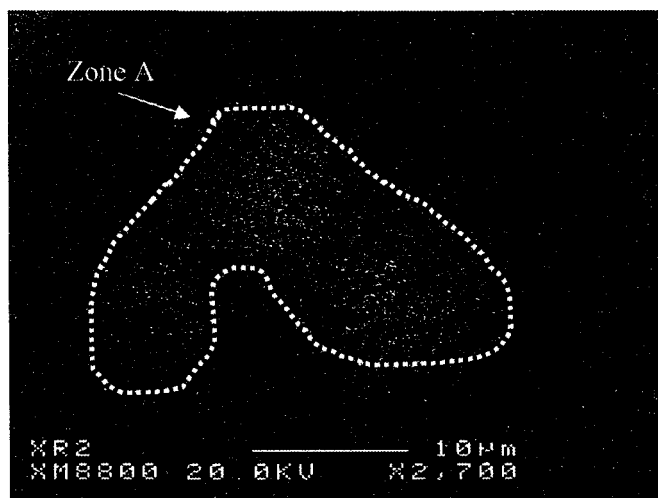
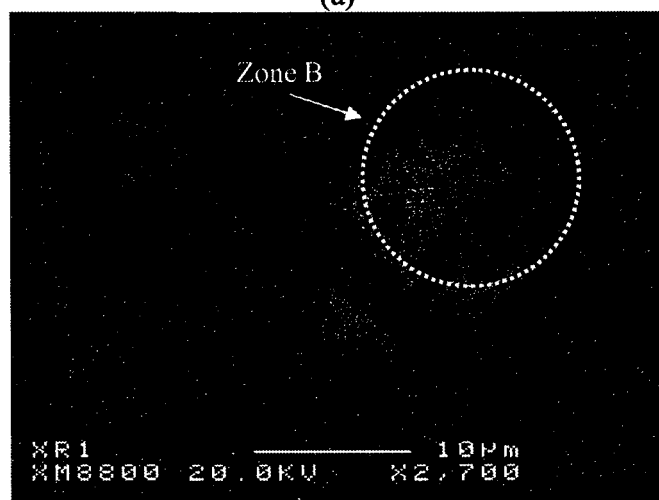


Figure 81 Présence du bore et du silicium dans l'aluminium ultra pur traité par le B



(a)



(b)

Figure 82 Distribution du (a) bore et du (b) silicium dans un échantillon Al-7%Si traité par 80 ppm B

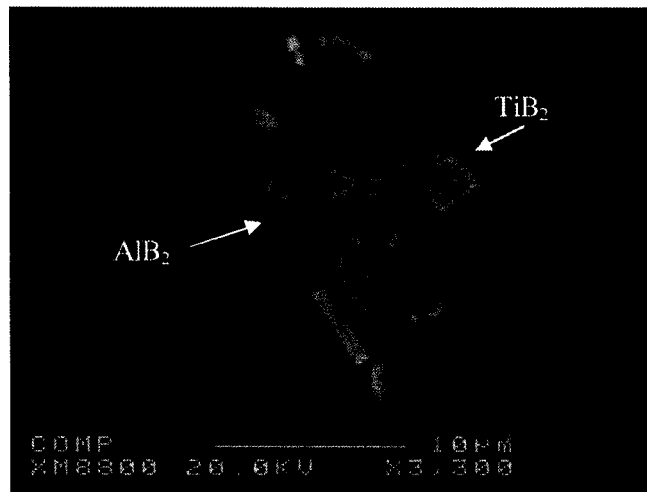
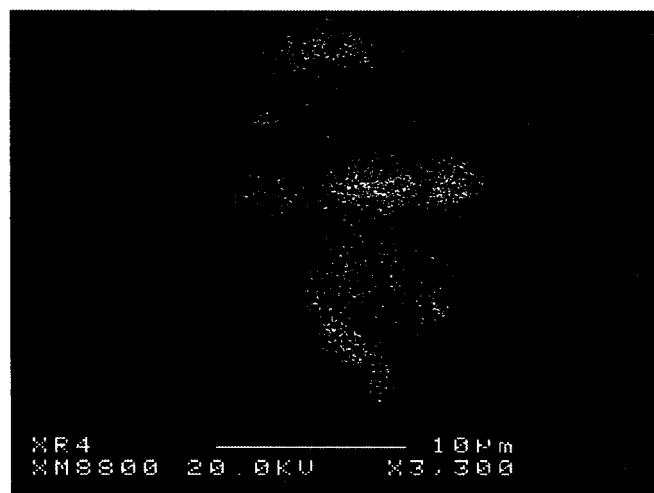
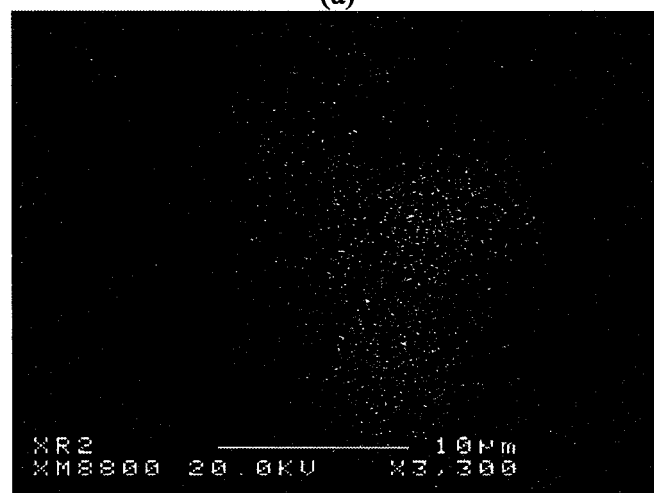


Figure 83 Image agrandie montrant la présence simultanée du Ti et du B dans l'aluminium ultra pur



(a)



(b)

Figure 84 Distribution du (a) titane et du (b) bore dans l'aluminium ultra pur traité par 80 ppm B et 80 ppm Ti

En conclusion donc, dans l'aluminium pur, le bore n'a pas d'effet en ce qui concerne la réduction de la taille de grain. Ceci se produit en absence de toute trace d'autres impuretés tel que le titane. Lorsque ce dernier se trouve même en faible quantité, le bore réagit avec le titane en formant des particules très fines de type TiB_2 , et par conséquent, on peut parler de différents types de nucléation qui coexistent, AlB_{12} , AlB_2 et TiB_2 . Ces particules jouent un rôle important en réduisant la taille de la phase dendritique.

Quand le silicium est ajouté à l'aluminium ultra pur avec une concentration hypoeutectique ($\sim 7\%Si$), que ce soit du bore, ou du titane ou les deux ensemble, l'affinement des grains est réalisé et les dendrites changent de morphologie et apparaissent sous une forme de rosettes. Aucune affinité entre le bore et le silicium n'est prouvée. Cependant, le bore mène à des résultats meilleurs puisque les particules AlB_2 sont plus efficaces que les TiB_2 . Par contre, lorsque la teneur du silicium augmente en atteignant 17% en poids (alliages hypereutectiques), le titane ne s'unit pas avec le bore comme cité auparavant, mais plutôt avec le silicium pour former des composés de type $TiSi_2$ appelés disiliciure de titane. Ces composés ont tendance à se former surtout lorsque le métal liquide est maintenu pour des périodes prolongées. La formation de cette phase et les phénomènes associés sont détaillés dans le chapitre qui suit.

4.9 Taux de solidification

Même en l'absence de tout genre d'affineur de grain, un taux de solidification très élevé peut mener à une structure granulaire très fine. Il est bien connu qu'un facié structural d'un produit métallurgique brut de coulée est constitué généralement de trois zones de cristallisation.

Une zone de peau, encore appelée zone trempée, constituée de grains de petite taille et d'orientation aléatoire, s'étend sur toute la périphérie du produit. Dans cette zone, le gradient thermique est le plus important. Le contact moule/métal provoque une surfusion importante et donc une solidification rapide. De nombreux petits cristaux se forment par germination hétérogène. La texture de la zone de peau est dite équiaxe. Cette zone n'occupe, en général, qu'une épaisseur de quelques millimètres, ce qui empêche d'observer la nature dendritique des cristaux.

Après la zone de peau, on trouve une zone colonnaire constituée de grains ramifiés et orientés parallèlement à la direction du gradient thermique. Ce dernier est plus faible que dans la zone de peau. Les grains se développent en dendrites dont l'orientation se fait souvent perpendiculairement à la surface du produit solidifié. Cette structure dendritique est fine, proche de la zone de peau et devient plus grossière vers le cœur du produit. La troisième et dernière zone, appelée la zone équiaxe, est constituée de grains à nouveau orientés aléatoirement, mais de taille plus grandes que les grains de la zone de peau.

La zone équiaxe peut être totalement absente dans le cas de produits de coulée de petite section. Mais en général, elle succède soit brutalement, soit progressivement à la texture colonnaire. Dans cette dernière zone, les grains sont équiaxes, orientés cristallographiquement au hasard et plus gros que ceux de la zone de peau. Ce sont généralement les fragmentations de bras de dendrites, entraînés par convection dans le liquide, qui sont à l'origine de ces grains. Il s'agit de la zone la plus propice à la formation d'une structure dite globulaire de par la géométrie des dendrites de solidifications. C'est également la zone la moins ségréguée.

Le remplacement des grands grains colonnaires lors des coulées par des grains fins et équiaxes peut mener à des améliorations significatives de la résistance, de la dureté et de l'usinabilité des alliages Al-Si. Le bore B a toujours été cité comme un affineur impuissant dans l'aluminium pur, mais il reste le meilleur dans les alliages Al-Si. D'où l'effet du silicium comme élément essentiel qui accélère le degré d'affinage des grains dans ces alliages.

Généralement la solidification mène à deux types de morphologies de grain : colonnaire et équiaxe. Après une telle nucléation des cristaux d'aluminium, la croissance est généralement équiaxe, c'est-à-dire qu'elle procède d'une façon égale dans toutes les directions, ce que fait également le flux de chaleur locale. En absence d'agents de nucléation, les morphologies eutectiques ou dendritiques formées dans un solide polycristallin sont brutes avec des grains orientés aléatoirement. Dans ce cas, la structure s'appelle colonnaire si le flux de la chaleur est orienté d'une manière directionnelle. La croissance dendritique colonnaire se développe dans un gradient positif de température. En raison de ce gradient, une orientation préférée des dendrites sous forme de rangées avec un espacement typique est obtenue [142]. D'autre part, l'effet de l'affinage des grains est un facteur dominant pour les qualités de l'alliage. Quand un alliage mère de type Al-5%Ti-1%B est ajouté dans le bain liquide, les intermétalliques Al_3Ti et TiB_2 coexistent tous les deux après leur formation. Comme la dissolution de Al_3Ti est rapide, ceci fournit un titane supplémentaire, et avec le silicium, des phases de type $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ avec $x < 0.15$. Ces dernières se forment sur la surface des particules TiB_2 . Par conséquent, la couche peut servir comme un substrat de nucléation de l'aluminium par

des réactions péritectiques. De ce fait, les effets combinés de Al_3Ti et de TiB_2 ont efficacement affiné la structure de l'alliage Al-Si.

La taille des grains équiaxes formés pendant la solidification est l'un des facteurs pris en considération pour évaluer la qualité des produits solidifiés. C'est parce qu'une structure constituée des grains fins et équiaxes est indicative d'un comportement pratiquement isotrope, en particulier au sujet de la déformation plastique [143]. D'ailleurs, la distribution des grains (équiaxes et colonnaires) influence certainement la distribution de la porosité. L'obtention des grains équiaxes dépend de plusieurs paramètres : composition de l'alliage, température de coulée, temps de maintien de coulée, nature des agents de nucléation et taux de refroidissement.

Dans le but de montrer l'influence de ces paramètres sur la forme des grains d'aluminium, diverses additions en alliages mères de type Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B ont été réalisées dans l'aluminium pur et dans l'alliage hypoeutectique A356. Les coulées ont été effectuées dans un moule métallique (RPT = *Reduce Porosity Test*) à l'air libre avec un taux de solidification équivalent à $10^\circ C/s$. Ce taux a été identifié en corrélant avec la valeur de l'espace interdendritique trouvée dans un alliage A356 non traité ($\sim 35 \mu m$) coulé dans les mêmes conditions [144]. Le temps de solidification est d'environ 200 secondes. La coupe des échantillons a été faite d'une façon verticale pour obtenir différentes zones de grains qui résultent de différents taux de solidification. Le haut des figures 85, 86 et 87 représente le haut de l'alliage refroidi à l'air. Quant au bas de ces figures, il indique son fond.

En effet, l'examen d'un spécimen en relation avec l'aluminium pur révèle des zones où les grains sont colonnaires et grossiers selon de le taux de solidification. Puisque

ce dernier diminue en s'éloignant du fond, la zone du bas est caractérisée par des grains colonnaires. Que ce soit la structure des grains, colonnaire ou grossière, les deux ont un effet délétère sur la qualité du produit solidifié. La région qui suit est caractérisée par des grains dont la grosseur augmente puisque le taux de refroidissement devient de plus en plus lent. Ces changements sont illustrés par la figure 85 (a). Une première addition (600 ppm Ti) de l'alliage mère Al-10%Ti à l'aluminium pur laisse les grains colonnaires et grossiers diminuer en taille. Une deuxième addition (1000 ppm Ti) entraîne une réduction importante au niveau de la taille granulaire comme le montre les figures 85 (b) et 85 (c). On observe le même phénomène lorsque l'aluminium pur est traité par deux teneurs différentes de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B, voir figures 85 (d) et 85 (e). Pour les cinq spécimens solidifiés, on note la présence des retassures observées en haut des échantillons. Ces retassures sont causées par la décompression du bain liquide en l'absence d'un élément augmentant la fluidité et la coulabilité tel que le silicium.

Il est bien connu que l'addition du bore dans l'aluminium pur n'affecte pas du tout la taille granulaire. Cependant, une application d'un taux de refroidissement rapide raffine les grains, comme on le voit à la figure 86. Une dose de 30 ppm B n'a presque aucun effet sur la structure des dendrites puisque ces dernières ont une forme similaire à celle d'un matériel non traité. Une deuxième dose de l'ordre de 60 ppm B élimine complètement la croissance des grains en forme colonnaire (figure 86 (a)), mais ceci n'élimine pas l'apparition des grains de forme grossière en haut du produit solidifié comme l'illustre les figures 86 (c) et 86 (d).

La formation d'une cavité de rétrécissement au dessus du lingot est d'importance majeure. On peut noter que les microstructures après solidification sont différentes l'une

de l'autre, particulièrement à la partie supérieure, c'est-à-dire qu'une structure grossière est formée. Ceci peut être expliqué par la concurrence entre la nucléation et la croissance de grain : pendant que le processus de refroidissement est favorisé au dessus du lingot, un taux plus élevé de solidification signifie que les grains équiaxes ont moins de temps pour se nucléer; ceci accélère alternativement le processus de croissance des grains équiaxes menant à la formation d'une microstructure plus grossière.

La nature, colonnaire ou équiaxe, des structures de solidification formées dans les alliages d'aluminium conditionne la qualité interne des produits. Une zone largement équiaxe est généralement liée à de faibles ségrégations à cœur alors qu'une structure colonnaire induit de fortes ségrégations à cœur. La diminution observée de la largeur de la zone colonnaire vers le bas du lingot peut s'expliquer par deux phénomènes physiques : la sédimentation des grains équiaxes vers la base du lingot, qui permet aux dendrites colonnaires d'avancer en haut du lingot sans rencontrer d'obstacle, et la convection thermique dans le liquide qui est traduite par la variation de densité du liquide induite par les gradients thermiques. Ainsi, dans un pied de lingot, le liquide se refroidit plus vite et entre plus tôt en surfusion, ce qui permet aux grains équiaxes de croître plus tôt et de bloquer plus tôt le front colonnaire.

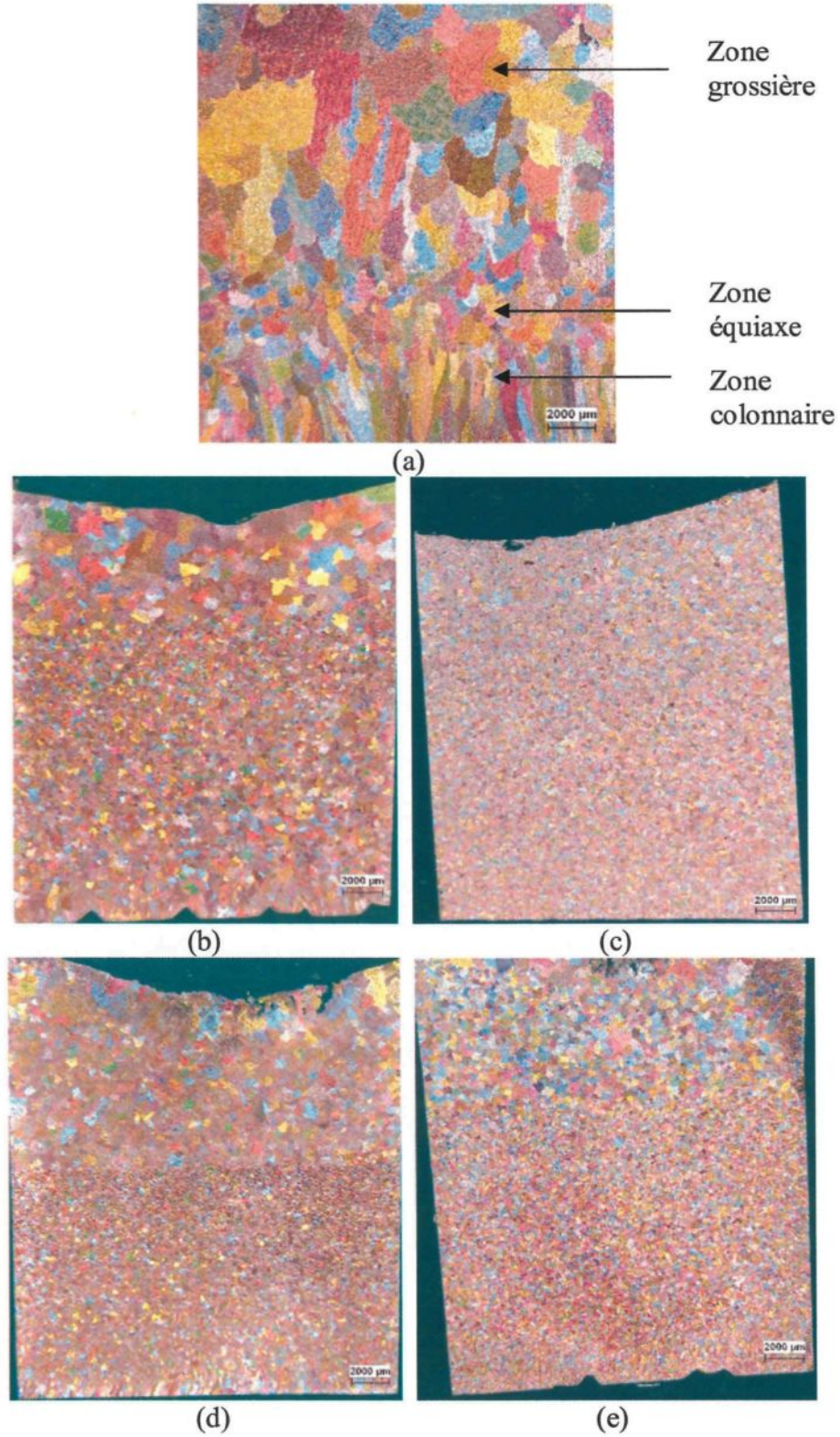


Figure 85 Macrostructures de l'aluminium pur traité par deux types d'affineurs : (a) Al pur (aucun traitement), (b) Al pur + Al₃Ti (600 ppm), (c) Al pur + Al₃Ti (1000 ppm), (d) Al pur + TiB₂ (15 ppm), (e) Al pur + TiB₂ (30 ppm)

Généralement, lorsque le bain liquide est soumis à une surchauffe, on note une diminution de la densité de grains équiaxes. Le mécanisme de "Big-Bang", proposé par Chalmers [145] fournit une base physique pour expliquer ce phénomène. En effet, dans ce mécanisme, des germes solides prédendritiques formés au contact de la paroi froide de la lingotière ou du moule lors du remplissage, sont entraînés par la circulation du liquide. En fonction de la surchauffe, un nombre plus ou moins grand de ces germes peut survivre dans le liquide jusqu'à ce que la surchauffe soit extraite, ils constituent alors autant de germes équiaxes.

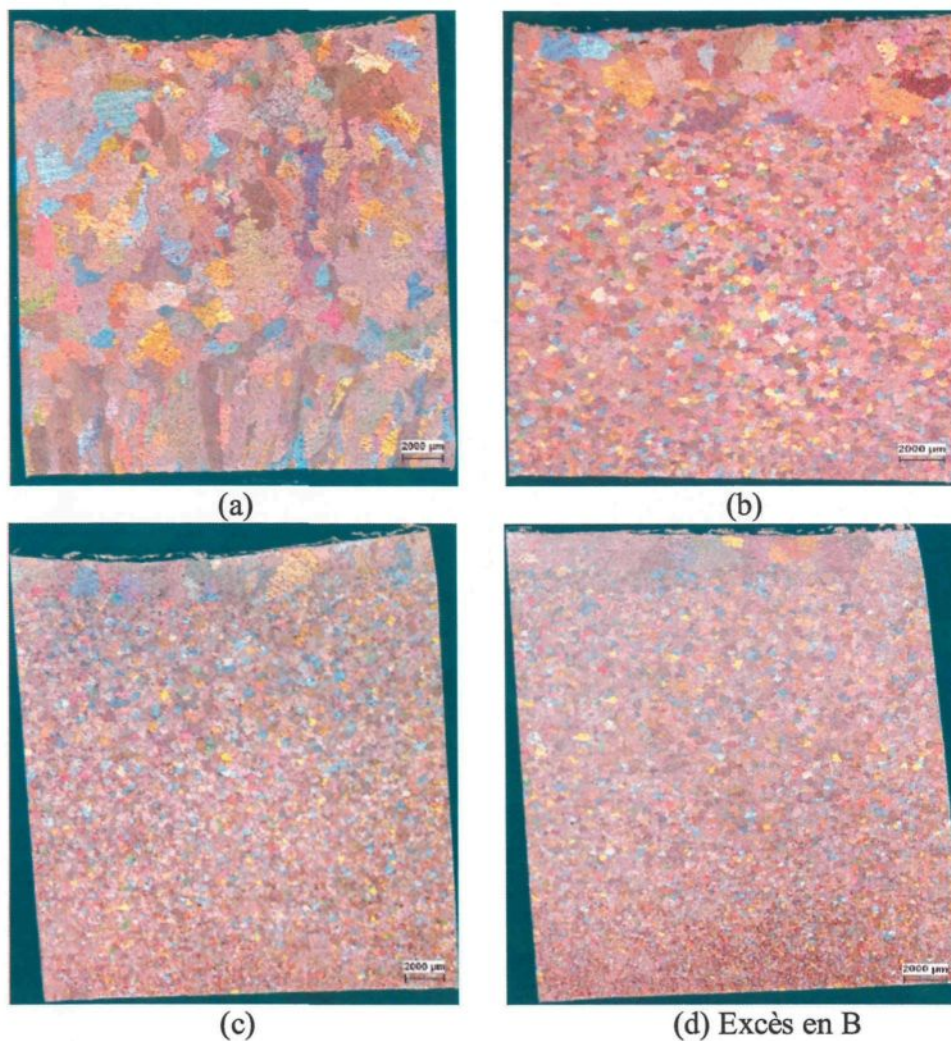


Figure 86 Macrostructures de l'aluminium pur traité par des doses progressives en bore : (a) 30 ppm B, (b) 60 ppm B, (c) 120 ppm B, (d) excès en B

Concernant l'alliage A356, sa structure n'est pas affectée par les phénomènes rencontrés dans l'aluminium pur. Un spécimen de cet alliage non traité montre des grains affinés même en l'absence de tout agent d'affinage. Cet affinage non complet est dû tout simplement à la vitesse de refroidissement qui est rapide. À mesure que l'on s'éloigne du fond du creuset, on note une certaine homogénéité au niveau de la grosseur des grains. Ce qui se traduit par l'absence de grains grossiers comparativement aux grains montrés dans les figures correspondant à l'aluminium pur. La figure 87 illustre la forme des grains dans un échantillon A356 traité par trois affineurs de grain, Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B, comparée à celle d'un alliage de base non traité.

La transition d'une structure colonnaire à équiaxe peut être pointue ou progressive, et peut dépendre, entre d'autres, du moule avec lequel la coulée est réalisée, de la direction et de la quantité de chaleur extraite, de la composition de l'alliage, de la densité des affineurs de grain, du flux de la fluidité, de l'interaction, de l'arrangement et de la sédimentation des grains. En général, la croissance des grains équiaxes est favorisée par des taux de solidification élevés, par des densités élevées en affineurs de grain et par des gradients de température plus basse. Le mécanisme de la formation des dendrites équiaxes est toujours une question en suspens [146]. La formation et la croissance des grains équiaxes peuvent être réalisées par une refonte et/ou la fragmentation des dendrites en croissance colonnaire et le transport dans des régions refroidies ou par une nucléation hétérogène en l'avant de la croissance colonnaire comme l'a mentionné Sturz et *al.* [147].

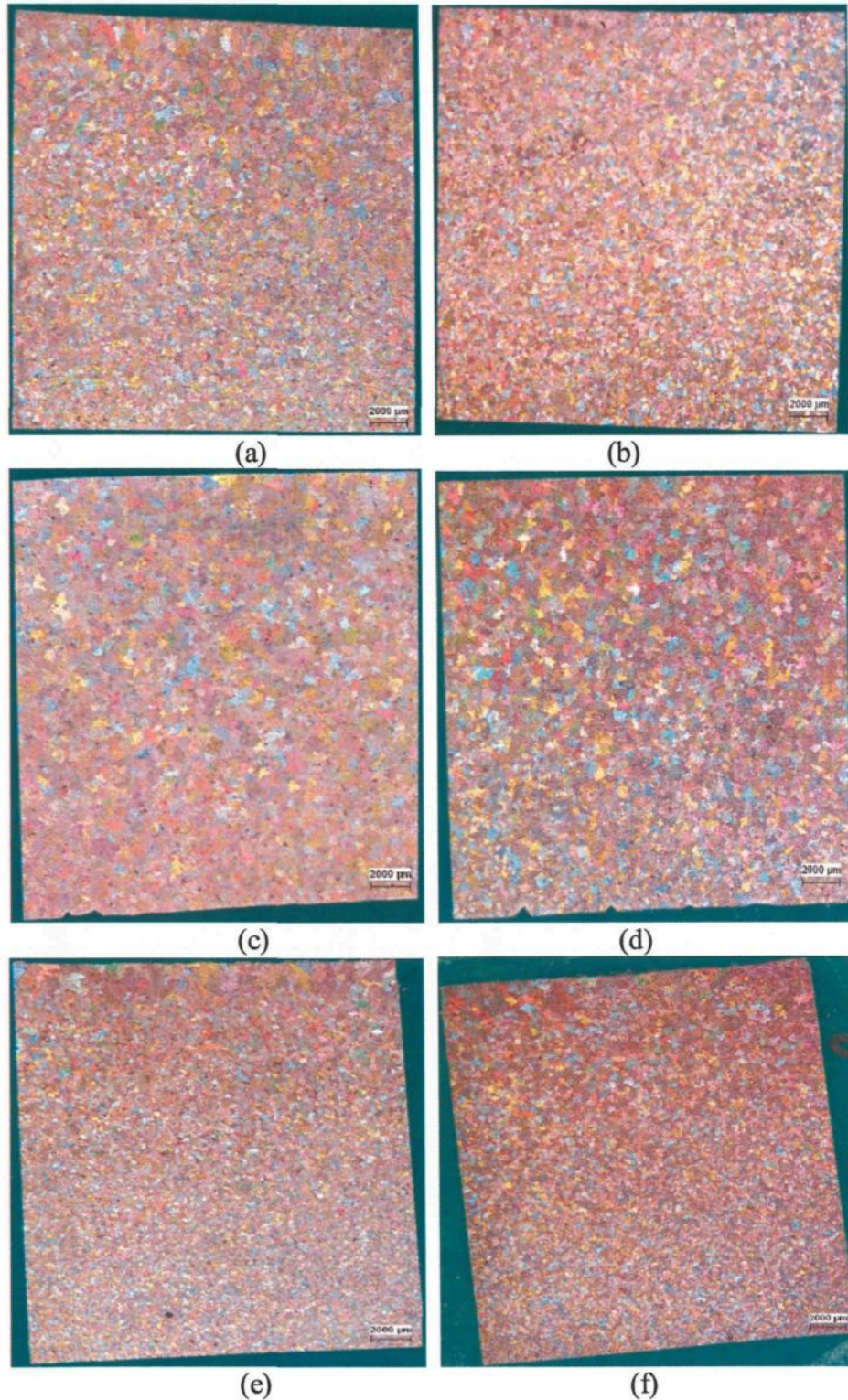


Figure 87 Variation de la taille des grains de l'alliage A356 : (a) A356 (sans addition), (b) A356 traité par Al-10%Ti, (c) A356 traité par Al-5%Ti-1%B (15 ppm), (d) A356 traité par Al-5%Ti-1%B (30 ppm), (e) A356 traité par 60 ppm B par Al-4%B, (f) A356 traité par excès de bore

Le critère de transition colonnaire à équiaxe (TCE) peut être proposé comme suit. Il est basé sur l'idée que le front colonnaire croît à une vitesse qui dépend de l'écart entre la composition à la pointe des dendrites et la composition loin des pointes des dendrites, écart appelé sursaturation. Or, lors de la germination et de la croissance d'une population de grains équiaxes en avant du front colonnaire, le liquide situé à l'extérieur de l'enveloppe des grains équiaxes voit sa composition augmenter. C'est cette composition qui doit être utilisée pour définir la composition loin des pointes des dendrites colonnaires. Si les grains équiaxes enrichissent suffisamment le liquide, la vitesse du front colonnaire diminue jusqu'à s'annuler. La TCE a alors lieu.

4.10 Injection de poudre

Les deux types de poudre injectée dans l'alliage A356 sont Al_3Ti et TiB_2 . En raison de la différence de densité des particules TiB_2 (4.52 g/cm^3) et leur taille fine (5 à $10 \mu\text{m}$) comparativement aux particules Al_3Ti dont la densité est 3.35 g/cm^3 et la taille variant entre 30 et $50 \mu\text{m}$, l'injection de TiB_2 a révélé certaines difficultés sur la précision de la quantité soufflée. C'est pour cette raison que l'on a considéré le temps pris après chaque injection au lieu de la quantité. En effet, les deux types de poudre ont mené à un bon affinage de grains. La figure 88 illustre bien le changement de la taille des grains d'une valeur élevée ($1850 \mu\text{m}$ dans l'alliage A356 non affiné) à des valeurs voisines de $400 \mu\text{m}$, selon de la nature de la poudre utilisée (Al_3Ti ou TiB_2). Par comparaison avec l'alliage mère équivalent (Al-10%Ti), l'injection de la poudre Al_3Ti a également donné la même allure concernant la variation des températures de nucléation T_{N1} et de croissance T_{N2} . Toutes les deux passent par un minimum à une teneur bien précise de sites de nucléation Al_3Ti . La figure 89 montre ce minimum accompagné du phénomène de

surfusion après différentes injections d' Al_3Ti . Un aperçu des tailles granulaires dans des spécimens injectés par des doses progressives en Al_3Ti est illustré par la figure 90.

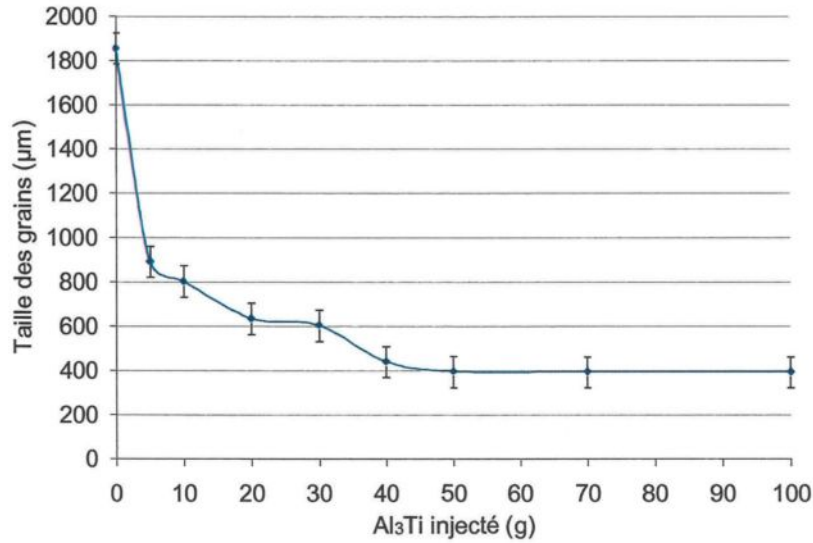


Figure 88 Taille des grains dans l'alliage A356 en fonction de la poudre Al_3Ti injectée

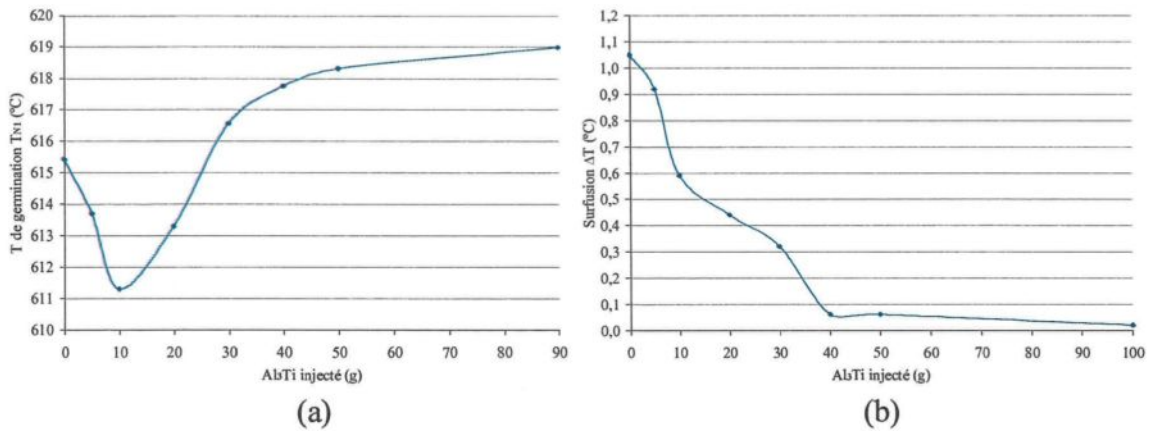


Figure 89 (a) Température de nucléation T_{N1} et (b) surfusion dans l'alliage A356 en fonction de Al_3Ti injectée

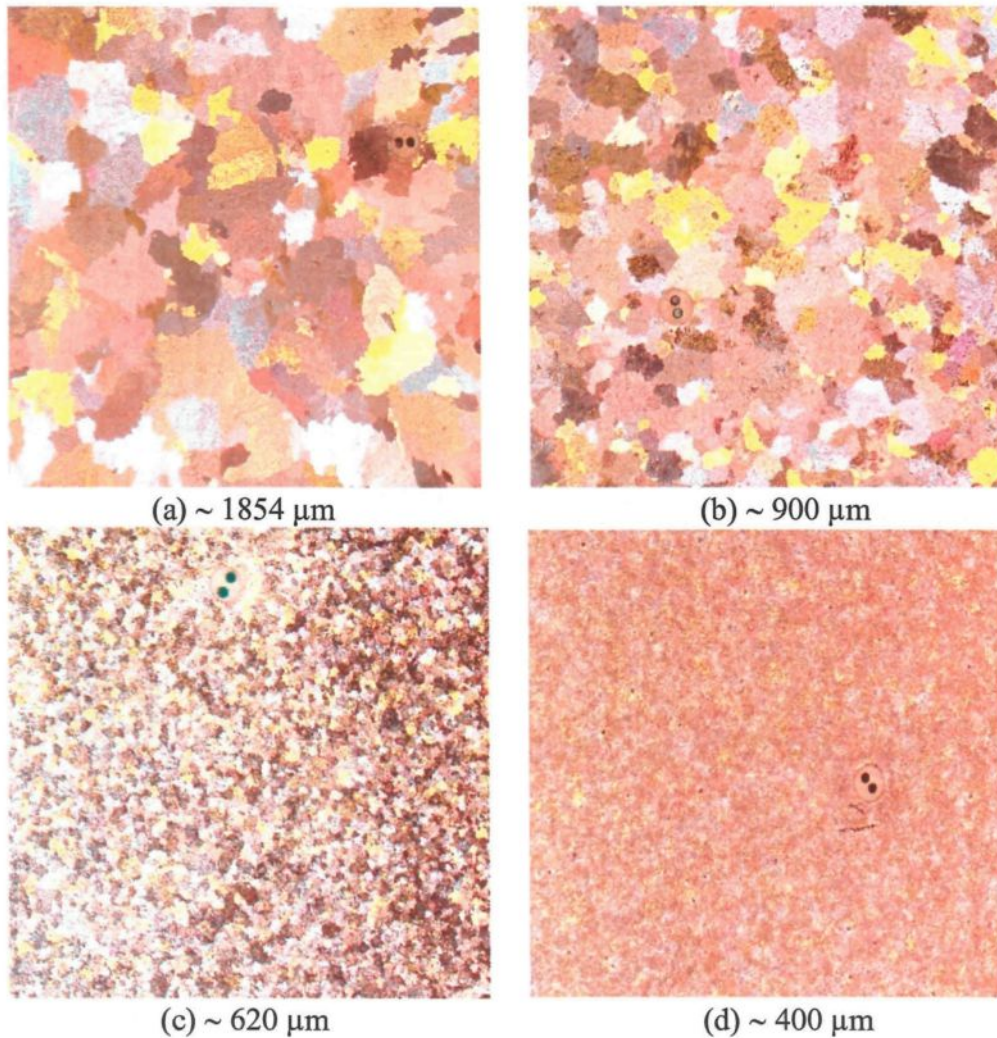


Figure 90 Taille des grains dans des échantillons A356 injectés par Al_3Ti : (a) Alliage de base (sans traitement), (b) 5 g d' Al_3Ti , (c) 20 g d' Al_3Ti , (d) 50 g d' Al_3Ti

Quant aux figures 91 et 92, elles montrent la taille granulaire et la surfusion observée après différents temps d'injection des particules TiB_2 dans une série d'échantillons relatifs à l'alliage hypoeutectique A356. Sur ces figures, et après un certain temps d'injection ~ 25 à 30 min, la taille granulaire atteint son minimum ($400 \mu\text{m}$). Ceci est traduit par le phénomène de surfusion qui devient presque nul ($\Delta T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) pour ce même temps. Toute addition progressive en TiB_2 après un temps d'injection de 25 à 30

minutes n'aura aucun effet sur la réduction des tailles de grain puisque cette dernière devient stable. D'où le plateau observé sur la courbe présentée par la figure 91.

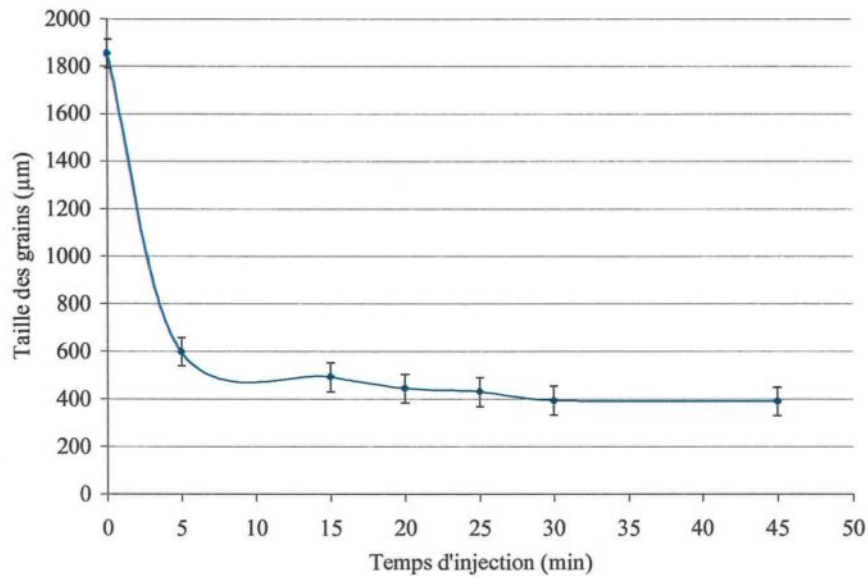


Figure 91 Taille des grains dans l'alliage A356 après divers temps d'injection de la poudre TiB_2

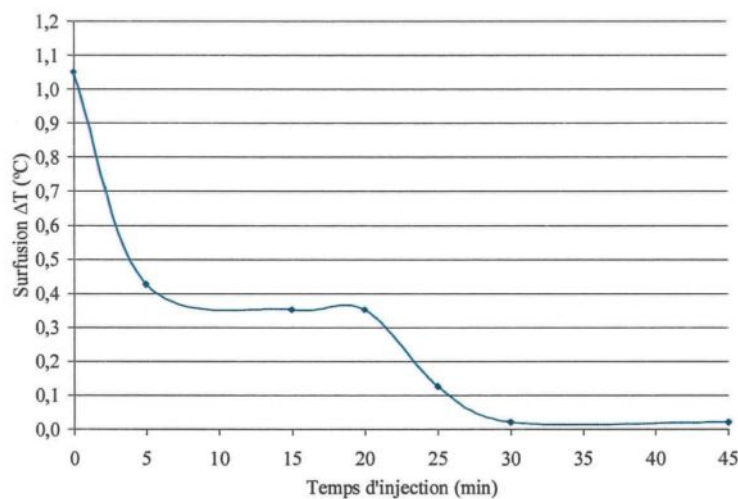


Figure 92 Surfusion observée après divers temps d'injection des particules TiB_2

D'autre part, l'addition de la poudre de type Al_3Ti mène à la formation des plaquettes contenant du silicium dont la formule stœchiométrique est $(Al,Si)_3Ti$. Ces dernières sont caractérisées par une température de formation de l'ordre de 740 °C.

Comme cette température est élevée, on s'attend à ce que ces plaquettes soient épaisses et aient une taille grossière puisque la diffusion des atomes dans le bain liquide est facile à cette température et les éléments peuvent s'arranger et s'unir en grande quantité presque sans obstacles pour former de telles plaquettes. Dans un alliage A356 injecté par les particules Al_3Ti en poudre, une cartographie réalisée par la microsonde électronique (voir figure 93) prouve l'existence du silicium in situ dans l'aluminium et le titane comme cela a été confirmé par Tahiri [148].

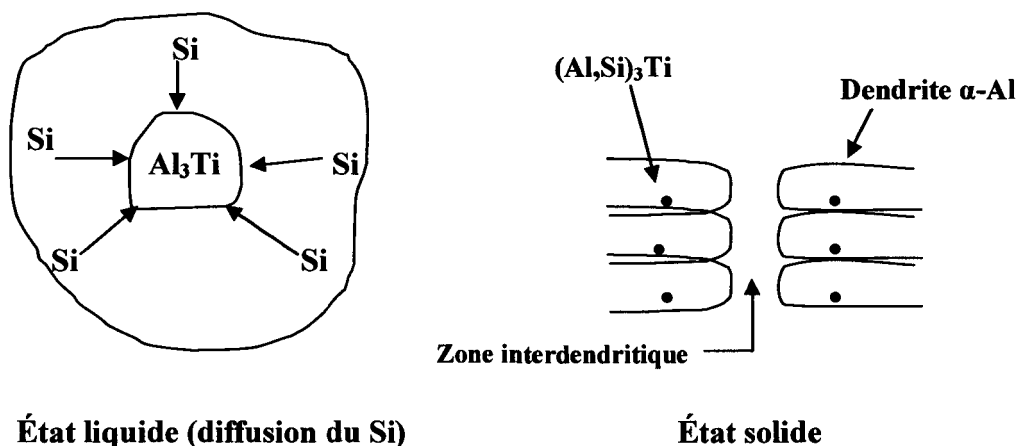
Dans un échantillon A356 traité par la poudre Al_3Ti , un balayage sur une distance de 42 μm dans une plaquette contenant du silicium et du titane a permis d'effectuer plusieurs lectures relatives au pourcentage en poids du silicium (voir figure 94). Toutes les lectures sont distantes de 3 μm . Le pourcentage du silicium, qui de l'ordre de 10% en poids, correspond exactement à celui du silicium dans un alliage A356 traité par l'alliage mère Al-10%Ti. Et par conséquent, que ce soit de la poudre Al_3Ti injectée ou l'ajout du titane sous forme d'alliage mère binaire Al-10%Ti, tous les deux donnent naissance aux plaquettes en titane et en silicium. La figure 95 représente le nombre de lectures réalisées et le pourcentage de silicium relatif à chaque lecture. Les deux zones où se trouve la matrice d'aluminium n'appartiennent pas à la particule $(Al,Si)_3Ti$, et par la suite, ces zones n'offrent pas une bonne lecture de silicium puisque ce dernier est diffusé dans la matrice d'aluminium. Le pourcentage dont la valeur moyenne est 10.1% est obtenu lors des lectures à l'intérieur de ce composé. C'est tout à fait normal et logique de trouver un ensemble de points dont la valeur l'une est proche de l'autre. À l'opposé, des lectures certainement réalisées à l'extérieur de ce composé ont prouvé un pourcentage en poids du silicium élevé par rapport à celui trouvé à l'intérieur de ce même composé. Ceci peut être

expliqué par le fait que le silicium a une tendance de diffusion dans l'aluminium plus grande que celle dans ce composé intermétallique. Puisque la matrice est constituée par de l'aluminium et du silicium, ce dernier se trouve en bon pourcentage par rapport au composé intermétallique $(Al,Si)_3Ti$.

En plus, il faut prendre en considération que la réaction menant au composé intermétallique $(Al,Si)_3Ti$ a été produite dans l'état liquide où les particules Al_3Ti ont été en contact direct avec l'aluminium liquide. Au cours du processus de la solidification, la matrice constituée principalement par la phase dendritique $\alpha-Al$ atteint la composition d'équilibre selon le diagramme de phase présenté à la figure 1. Notons aussi que cette dernière décrit un diagramme de phase d'un système binaire, et dans notre cas, il s'agit d'un système où plusieurs éléments (comme par exemple le Mg) sont présents à côté de l'aluminium et du silicium.

D'autre part, et selon la loi de conservation de la matière, le pourcentage en poids du silicium total dans l'alliage (= 7% en poids) est la somme du pourcentage du silicium présent les intermétalliques $(Al,Si)_3Ti$ et du pourcentage du silicium existant dans la matrice. Un schéma descriptif montre comment le silicium est inséré dans les particules Al_3Ti . Pendant l'état liquide, ces dernières particules sont en contact avec du silicium. Et grâce à la diffusion de cet élément, le silicium joint les particules Al_3Ti pour former des composés de type $(Al,Si)_3Ti$. Ces composés constituent des emplacements de nucléation pour la phase préeutectique $\alpha-Al$. De toute évidence, ces sites sont situés aux zones dendritiques et non dans les zones interdendritiques comme le montre le schéma suivant. Le gradient de silicium aux parois de la particule $(Al,Si)_3Ti$ est fort puisque la diffusion

du silicium est importante. Plus qu'on s'éloigne de l'interface entre la particule et la matrice d'aluminium, le pourcentage du silicium diminue avant qu'il se stabilise.



D'après diverses lectures concernant la matrice d'aluminium dans un alliage A356 avant toute addition en titane, les résultats de l'analyse chimique montrent bel et bien que même s'il s'agit d'une seule phase (phase dendritique), on retrouve toujours un petit pourcentage en silicium à côté de l'aluminium (voir tableau 10 suivant). Si on applique un taux de refroidissement extrêmement lent, on peut arriver à un pourcentage en poids de silicium qui tend vers zéro conformément au diagramme de phase montré à la figure 1 de la thèse.

Tableau 10 Résultats de l'analyse chimique montrant les pourcentages des différents éléments dans la matrice d'aluminium dans un alliage A356 non traité et non modifié

Élément	Al	Si	Mg	Fe	Cu	Sr	Ti
% en poids	97.42	1.32	0.44	0.00	0.08	0.02	0.04
	97.40	1.36	0.44	0.00	0.08	0.00	0.04

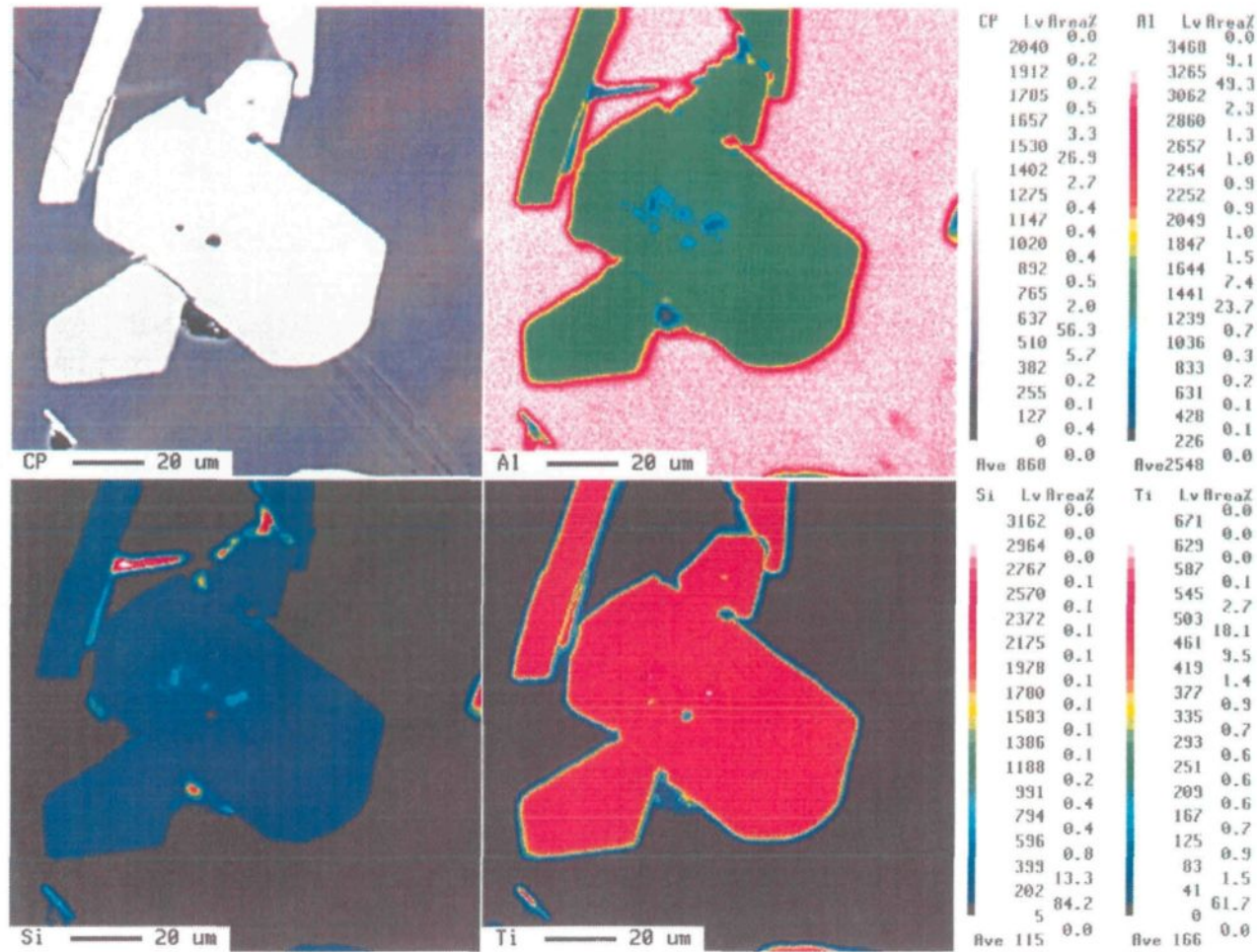


Figure 93

Cartographie réalisée par la microsonde électronique dans un échantillon A356 injecté par Al_3Ti en poudre montrant la distribution de l'aluminium, du titane et du silicium dans une phase riche en titane

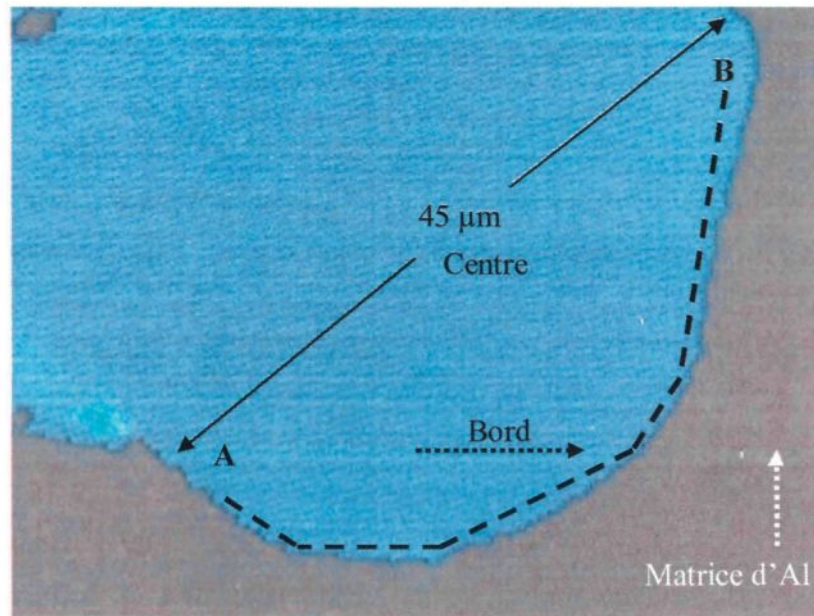


Figure 94 Zone élargie représentant la partie où la lecture a été faite (sur une distance de 21 μm séparant les bords A et B, 8 lectures effectuées)

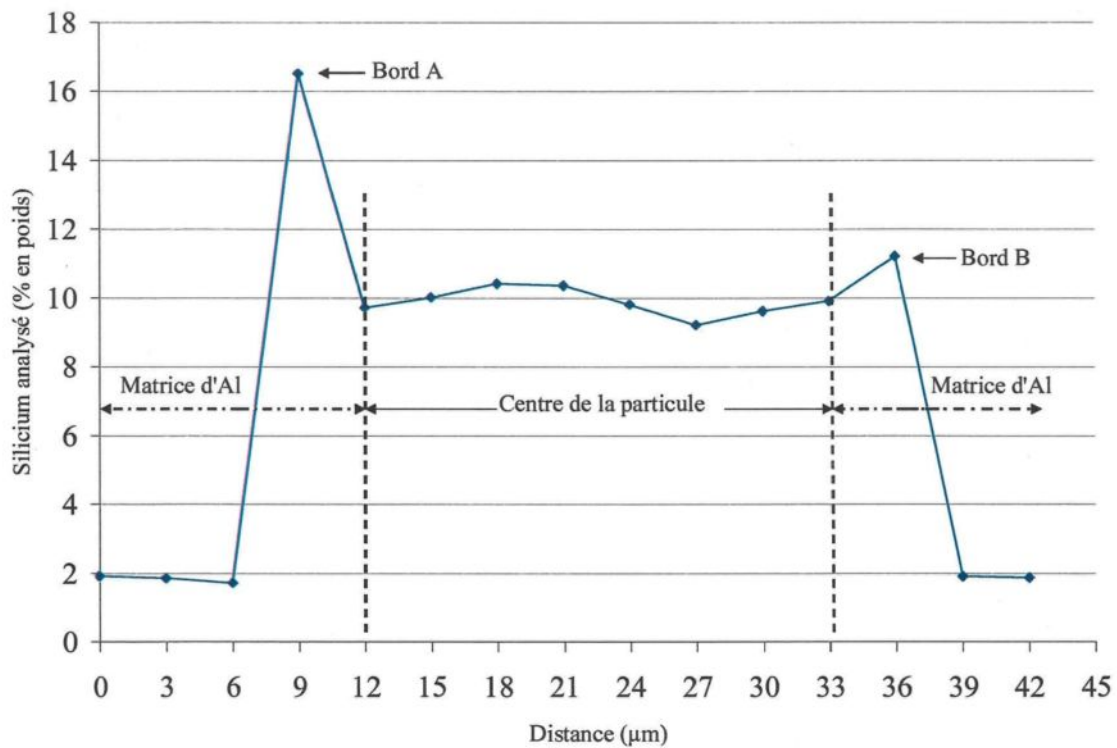


Figure 95 Pourcentage du silicium analysé dans les composés $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$

Quant au tableau 11, il donne les pourcentages atomiques de l'aluminium, du titane et du silicium accompagnés de la formule stœchiométrique correspondante. Ceci est réalisé dans un alliage de type A356 traité par l'alliage mère Al-10%Ti.

Tableau 11 Identification de la phase riche en titane dans un alliage A356 traité par l'alliage mère binaire Al-10%Ti

Points de lecture	Élément	% atomique	Formule stœchiométrique
1	Al	64,702	(Al,Si) ₃ Ti
	Ti	24,232	
	Si	10,101	
2	Al	63.935	(Al,Si) ₃ Ti
	Ti	24.094	
	Si	10.133	
3	Al	63.969	(Al,Si) ₃ Ti
	Ti	24.293	
	Si	10.005	
4	Al	64.868	(Al,Si) ₃ Ti
	Ti	24.117	
	Si	10.059	
5	Al	63.799	(Al,Si) ₃ Ti
	Ti	24.520	
	Si	10.201	

CHAPITRE 5
INTERACTIONS Sr-B et Ti-Si

CHAPITRE 5

INTERACTIONS Sr-B et Ti-Si

La qualité de la microstructure, comme la forme et la taille des grains, la morphologie des particules du silicium eutectique et la quantité de porosité présente là-dedans, détermine la santé et la qualité des alliages Al-Si coulés. Normalement, la microstructure est contrôlée par les processus de l'affinement de grain et de la modification des particules du silicium eutectique en utilisant de petites additions des alliages mères d'Al-Ti-B et d'Al-Sr, respectivement. Si l'affinage de grain réduit principalement la taille de grain et change la forme granulaire, la modification change la morphologie du silicium eutectique de sa forme habituelle fragile aciculaire à une forme fibreuse (dans le cas du Na et du Sr) en augmentant, par conséquent, les propriétés mécaniques, en particulier la ductilité. Le strontium est considéré parmi les modificateurs les plus utilisés. Bien qu'il soit plus facile à manipuler que le sodium Na ou l'antimoine Sb toxique, et plus résistant à se dégrader (c'est-à-dire perdant son effet de modification après un certain de temps), l'addition du strontium Sr est également associée à la formation de porosité dans ces alliages [149].

Cependant, le traitement combiné du métal liquide peut avoir comme conséquence dans certains cas un affaiblissement du pouvoir d'affinement des grains et de l'efficacité de la modification. Cet affaiblissement est dû principalement à l'interaction résultante entre certains éléments. Cette interaction est très remarquable dans le cas de la présence simultanée du strontium et du bore, par conséquent, elle diminue difficilement la taille granulaire de la phase dendritique σ -Al et augmente celle des particules du silicium eutectique.

De plus, pour élucider les différents phénomènes associés au traitement combiné du métal liquide, deux alliages de la famille Al-Si, en plus de l'aluminium pur, sont choisis pour l'étude de l'interaction entre le modificateur et l'affineur de grain, à savoir, les alliages A356 et 390. Trois types d'affineur sont employés à cet effet, Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B. La quantité ajoutée en Sr est de l'ordre de 200 ppm, quant à la quantité du titane ou du bore, elle varie entre 0,1 et 0,4% (% en poids). Tous les échantillons ont été coulés dans un moule en graphite à une température de l'ordre de 750 °C en appliquant un taux de refroidissement équivalent à ~ 0.8 °C/s. Dans ce chapitre, nous mettons également en évidence l'effet de la haute teneur en silicium sur la forme des grains et du silicium dans les alliages Al-Si en présence du strontium et des trois affineurs mentionnés auparavant.

5.1 Spécification du modificateur

Les micrographes optiques et électroniques associés à une cartographie aux rayons X montrent en clairement la microstructure de l'alliage mère commercialement produit, figure 96. Comme il est évident, la structure de cet alliage mère d'Al-10%Sr se compose des particules riches en Sr sous forme de blocs, distribuées dans la matrice d'aluminium. La dimension particulière moyenne est environ 100 μm et la composition chimique, donnée dans le tableau 12, suggère une stoechiométrie de type d' Al_4Sr .

Tableau 12 Analyse chimique en % atomique des particules intermétalliques dans Al-10%Sr

Al	B	Ti	Si	Mg	Sr	Fe
79,59	0,00	0,00	0,00	0,00	19,71	0,00
80,42	0,44	0,05	0,05	0,00	18,90	0,00
80,13	0,30	0,00	0,00	0,00	19,52	0,00

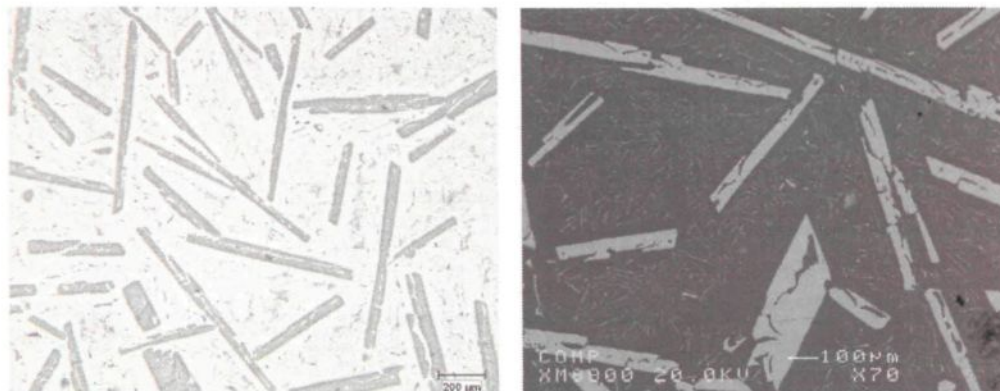
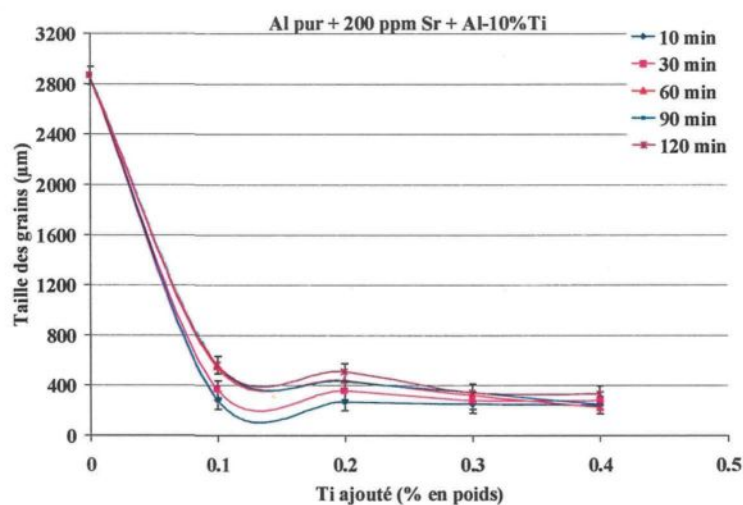


Figure 96 Micrographes optiques montrant la microstructure de l'alliage mère Al-10%Sr

5.2 Aluminium pur

5.2.1 Effet du titane, du bore et du strontium

Dans l'aluminium pur, l'effet de l'affineur Al-10%Ti et celui de l'affineur Al-5%Ti-1%B, accompagnés du modificateur Sr, sur le degré d'affinage des grains sont quasi pareils. La taille des grains atteint un minimum dans les deux cas avec une légère priorité en faveur de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B puisque la taille diminue jusqu'à 300 µm comparativement à l'alliage mère Al-10%Ti qui offre une taille minimale équivalente à 375 µm, et ce, après un temps de maintien de 10 minutes. La figure 97 présente ces variations dans l'aluminium pur traité par deux affineurs de grains et du strontium.



(a)

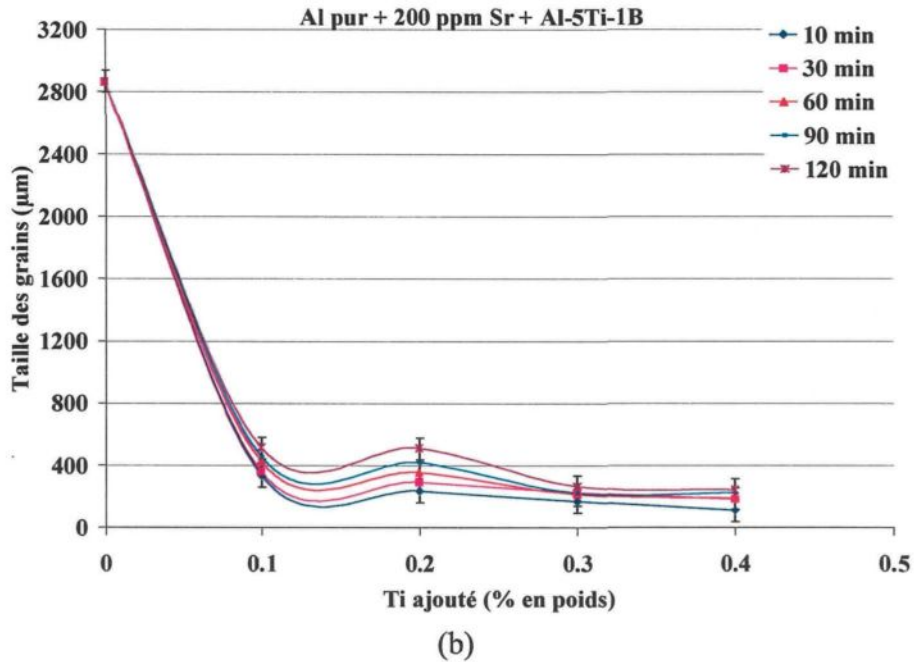
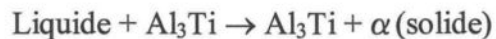


Figure 97 Variation de la taille des grains dans l'aluminium pur : (a) addition du Ti et du Sr, (b) addition du Ti, B et du Sr.

Concernant l'addition de l'alliage Al-10%Ti à l'aluminium pur, et comme montré dans le diagramme de phase d'Al-Ti (figure 98), la réaction péritectique est critique pour l'affinage des grains dans les alliages d'aluminium. Les particules Al_3Ti réagiront avec la phase liquide en dessous de 665 °C selon la réaction péritectique suivante :



Considérons une particule Al_3Ti en contact avec l'aluminium pur, ou un alliage commercial avec une teneur basse en titane, peu de temps après l'addition d'un alliage mère, un champ de diffusion sera établi à proximité du cristal Al_3Ti . Sur la surface de Al_3Ti , le contenu du titane dans le métal liquide est environ 0.15% (la concentration loin de la particule dans la majeure partie en métal liquide est beaucoup plus inférieure). Pendant que le métal en fusion est refroidi, le titane augmente le point de fusion du métal

liquide puisque les intermétalliques Al_3Ti sont considérés comme des sites de germination extrêmement efficaces, et l'aluminium solide se formera sur la surface de la particule Al_3Ti aux températures au-dessus du point de fusion du métal liquide.

Une fois le solide formé, la particule Al_3Ti devient engloutie dans la phase solide, et la croissance devient limitée par la diffusion du Ti de Al_3Ti . La croissance dendritique normale ne peut pas se produire parce que le noyau en métal solide est toujours au-dessus de la température de croissance (contenu en titane bas) du métal liquide. La phase d' α -Al est une solution solide diluée de titane en aluminium et elle a une structure cristalline de type cubique à faces centrées (cfc). Le nombre des noyaux et, par conséquent, la taille de grains finale sont directement liés à la microstructure de l'alliage mère. Les données thermiques et les analyses chimiques des échantillons traités par l'alliage mère Al-10%Ti sont montrées respectivement par les tableaux 1 et 2, annexe B, et celles des spécimens traités par le titane et le bore grâce à l'alliage mère Al-5%Ti-1%B sont données par les tableaux 3 et 4 respectivement, annexe B.

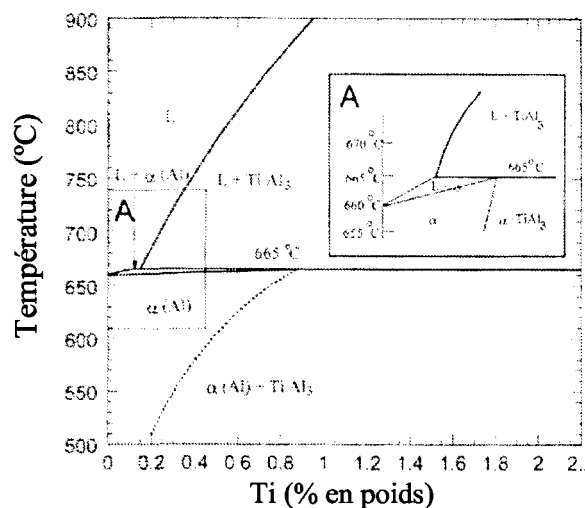


Figure 98 Partie riche en titane du diagramme de phase du système binaire Al-Ti

5.2.2 Addition de Al-4%B et du Sr

La figure 99 (a) met en évidence l'évolution de la taille des grains après addition du strontium et du bore à la fois. En absence de tout traitement, les grains sont grossiers et leur dimension s'élève à 2900 μm . Lorsque les deux agents sont ajoutés à l'aluminium pur avec un pourcentage en bore équivalent à 0.1%, la dimension particulière des grains chute pour atteindre une valeur minimale de l'ordre de 420 μm . Cette réduction peut être expliquées par la présence mineure du titane dans le bain liquide, voir tableau 6, annexe B. Une fois que ce pourcentage est dépassé, la taille des grains d'aluminium s'élève graduellement pour atteindre de grandes valeurs variant de 2400 μm à 3300 μm , selon le temps de maintien du métal liquide. Comme dans les autres cas, le temps d'attente avant la coulée joue un rôle important lors de la réalisation de l'affinage des grains. Si ce temps est trop court, l'affinage ne peut être réalisé, et si ce temps est très long, les grains adoptent une forme grossière à cause de l'arrangement ou de l'agglomération des particules nucléantes susceptibles d'agir comme emplacements pour la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$.

L'affineur à base de bore Al-4%B a été toujours cité comme étant un bon affineur dans les alliages hypoeutectiques Al-Si mais non dans l'aluminium pur [22]. La raison d'une telle capacité efficace de l'affinement des grains devrait être mieux comprise en examinant le diagramme binaire du système binaire Al-B comme présenté à la figure 99 (b). Comme il a été vu, une réaction eutectique mène à la formation de la phase $\alpha\text{-Al}$ plus AlB_2 , un nucléant actif pour les alliages d'aluminium : $\text{Liquide} \rightarrow \text{AlB}_2 + \alpha$ (solide). Les données thermiques et les analyses chimiques des échantillons traités par l'alliage mère Al-4%B sont montrées respectivement par les tableaux 5 et 6, annexe B.

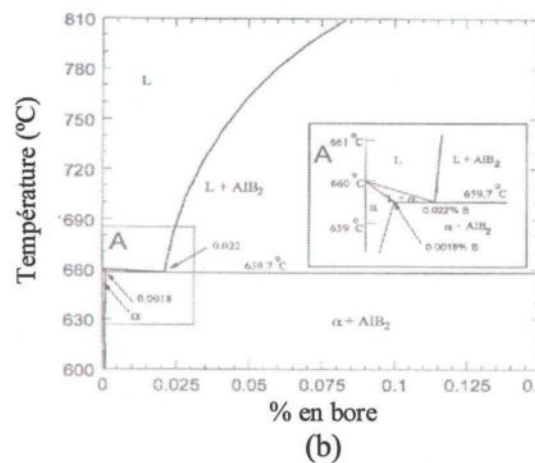
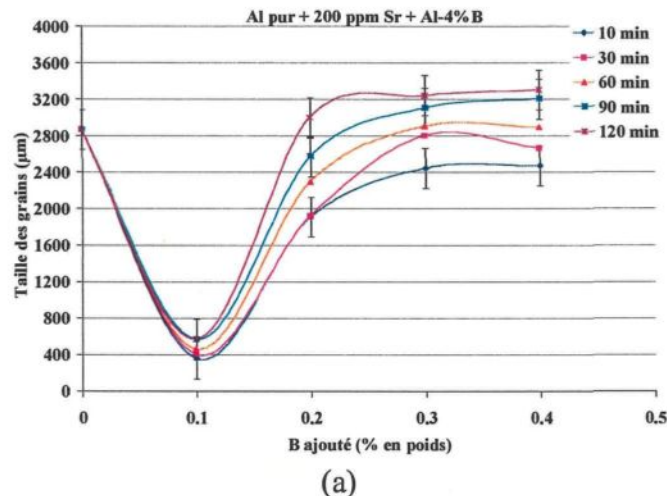


Figure 99 (a) Taille des grains dans l'aluminium pur en fonction du strontium et du bore, (b) digramme de phase du système binaire Al-B

La réaction eutectique a lieu à la température juste au-dessous de la température d'équilibre de congélation de l'aluminium pur (660.6°C), et les particules AlB₂ résultantes pourraient agir en tant que nucléants efficaces, particulièrement pour les alliages Al-Si hypoeutectiques avec des points de fusion bien au-dessous de 660°C. Il est important de noter que cette réaction ne pourra pas être en mesure de nucléer l'aluminium pur. Dans le cas des alliages Al-Si, ces nucléants sont efficaces puisque le point de fusion pour les alliages Al-Si hypoeutectiques est très inférieur à 660°C. Par conséquent, le facteur le plus important pour l'efficacité du bore est le silicium dissous dans l'alliage. D'un autre

côté, le procédé d'introduire le bore dans l'alliage, c'est-à-dire la taille et la forme des particules de bore, est très important. Quelques alliages mères ont de grandes particules et forment parfois une large agglomération d' AlB_2 ou des particules AlB_{12} qui ne pourraient pas être dissoutes rapidement dans l'aluminium liquide (vu la limite de solubilité), et l'autre raison est la considération des impuretés dans l'alliage mère.

5.3 Interaction Sr-affineur de grain dans l'alliage A356

Généralement, il y a des problèmes significatifs liés au processus d'inoculation réalisé en deux étapes différentes dans les alliages hypoeutectiques Al-Si, c'est-à-dire, des additions séparées en titane et/ou en bore pour l'affinement des grains, et en strontium pour la modification. L'introduction du bore à l'aide de l'alliage mère contenant 4 à 5% en B (présence de AlB_2 ou AlB_{12}) est habituellement accompagnée par des regroupements et des agrégations menant à des composés agglomérés. Ces derniers se produisent quand les borures se combinent avec le titane et autres éléments de transition pour former des composés intermétalliques comme $(\text{Al,Ti,V})\text{B}_2$ qui sont caractérisés par une densité plus grande que celle de l'alliage Al-Si en fusion.

Quand le strontium et le bore sont introduits séparément dans le bain liquide, le processus d'inoculation exige plus de temps, ce qui signifie que le métal en fusion doit être tenu dans le four pendant une période plus longue. Le résultat est que les particules des borures ont tendance à se précipiter, formant de ce fait des agglomérats au fond du moule. Des additions supplémentaires en affineurs de grains ou des agitations pourraient excentrer ce phénomène. Néanmoins, le processus d'inoculation effectué en une seule étape pourrait éliminer le besoin d'une agitation ou la réduction du temps de maintien de l'alliage hypoeutectique Al-Si inoculé.

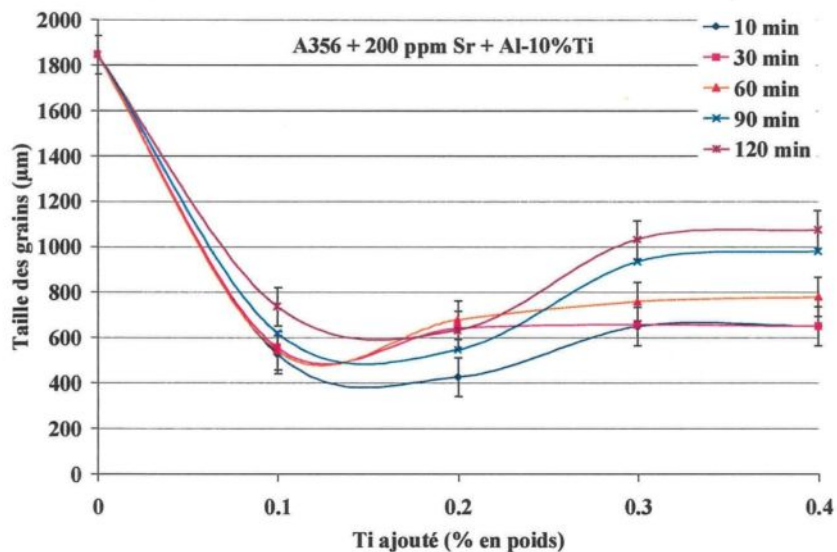
5.3.1 Effet combiné du Ti et du Sr

La figure 100 (a) illustre la variation de la taille des grains dans l'alliage A356 en fonction de l'effet combiné du titane et du strontium. En absence de toute addition, la taille de grain s'élève à $\sim 1850 \mu\text{m}$. Avec un ajout de 0.1% Ti et du strontium, cette même taille chute pour une valeur basse équivalente à $500 \mu\text{m}$. Pour la gamme de 0.1 à 0.2% Ti, on note un minimum au niveau de la taille des grains d'aluminium. Une fois cette fourchette dépassée, les grains adoptent une forme grossière ($\sim 1000 \mu\text{m}$) surtout pour des temps de maintien assez longs (90 min et 120 min). Plus le temps d'attente avant la coulée est long, plus la dimension des particules Al_3Ti susceptibles à être des sites de nucléation pour la phase dendritique augmente, et plus le degré d'affinage diminue.

L'examen de la microstructure prouve qu'il n'y a pas d'interaction entre le modificateur Sr et l'agent d'affinement des grains Ti, par conséquent, l'affinage et la modification sont réalisés en même temps, surtout pour un pourcentage en titane variant entre 0.1 et 0.2 (% en poids). En fait, le titane se diffuse dans la matrice d'aluminium en empêchant la formation de la phase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ et en favorisant la formation de la phase $\alpha\text{-Fe}$ qui est moins nocive comparativement à $\beta\text{-Fe}$.

Le silicium dissout dans le métal liquide réagit avec les particules Al_3Ti et pareillement, certaines des particules de silicium réagissent avec du Ti pris par le métal liquide, dû à la dissolution des particules d' Al_3Ti . La phase $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ existant dans ce système affecte négativement la performance de l'affineur de grain en changeant les paramètres favorables de la maille. Ceci est conforme avec les résultats obtenus par Cooper et *al.* [150]. L'évolution de la température de nucléation de la phase $\alpha\text{-Al}$ est présentée par la figure 100 (b), et la variation de la température eutectique dans l'alliage

A356 traité par du Sr et du Ti est donnée par la figure 101. Les courbes d'analyse thermique de cette figure montrent clairement que l'addition progressive en titane n'a pas d'effet sur les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique. Même si la teneur en Ti augmente en présence du strontium, l'effet combiné sur les caractéristiques thermiques du Si est le même que celui de l'addition du strontium seul. Pour mettre en évidence l'affinité existant entre les deux agents, un spécimen a été coulé après une période de deux heures afin de donner plus de chance à une réaction prévue entre le titane et le strontium. Ceci prouve l'absence d'interaction qui peut exister entre ces deux éléments et qu'il n'y a aucun effet "d'empoisonnement" sur la finesse de la phase Si eutectique. Par conséquent, l'affinage des grains et la modification par le strontium se réalisent presque entièrement comme on peut voir à la figure 102. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Asensio *et al.* [151]. Grâce à la cartographie étudiant la distribution des éléments dans les phases, le Sr se trouve dans des régions loin de celles où se trouve le titane, comme illustré par la figure 103. L'analyse chimique de la série d'alliage A356 traitée par le strontium et le titane est présentée par le tableau 7, annexe B.



(a)

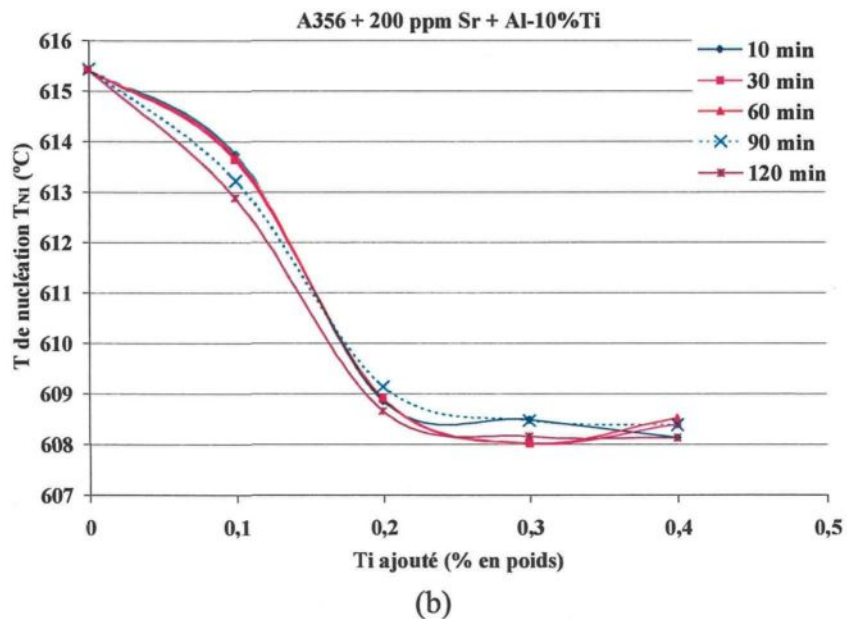


Figure 100 (a) Taille des grains dans l'alliage A356 en fonction du Ti ajouté, (b) variation de la température de nucléation de la phase dendritique après addition du strontium et du titane

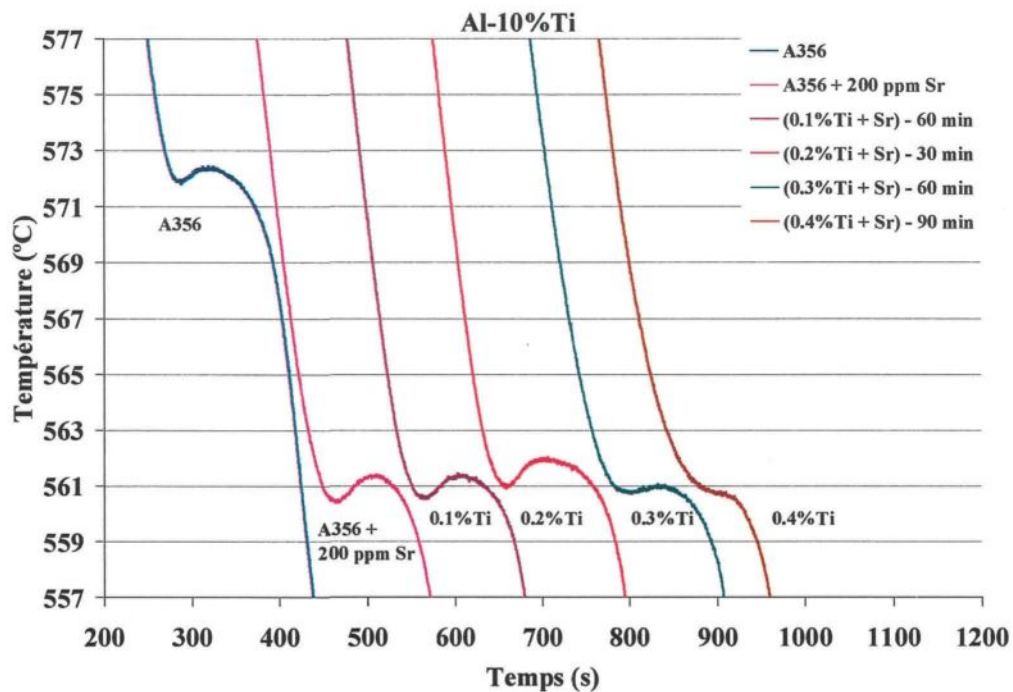


Figure 101 Température eutectique dans l'alliage A356 après addition du Sr et addition progressive en Ti à divers temps de maintien (30, 60, 90 min)

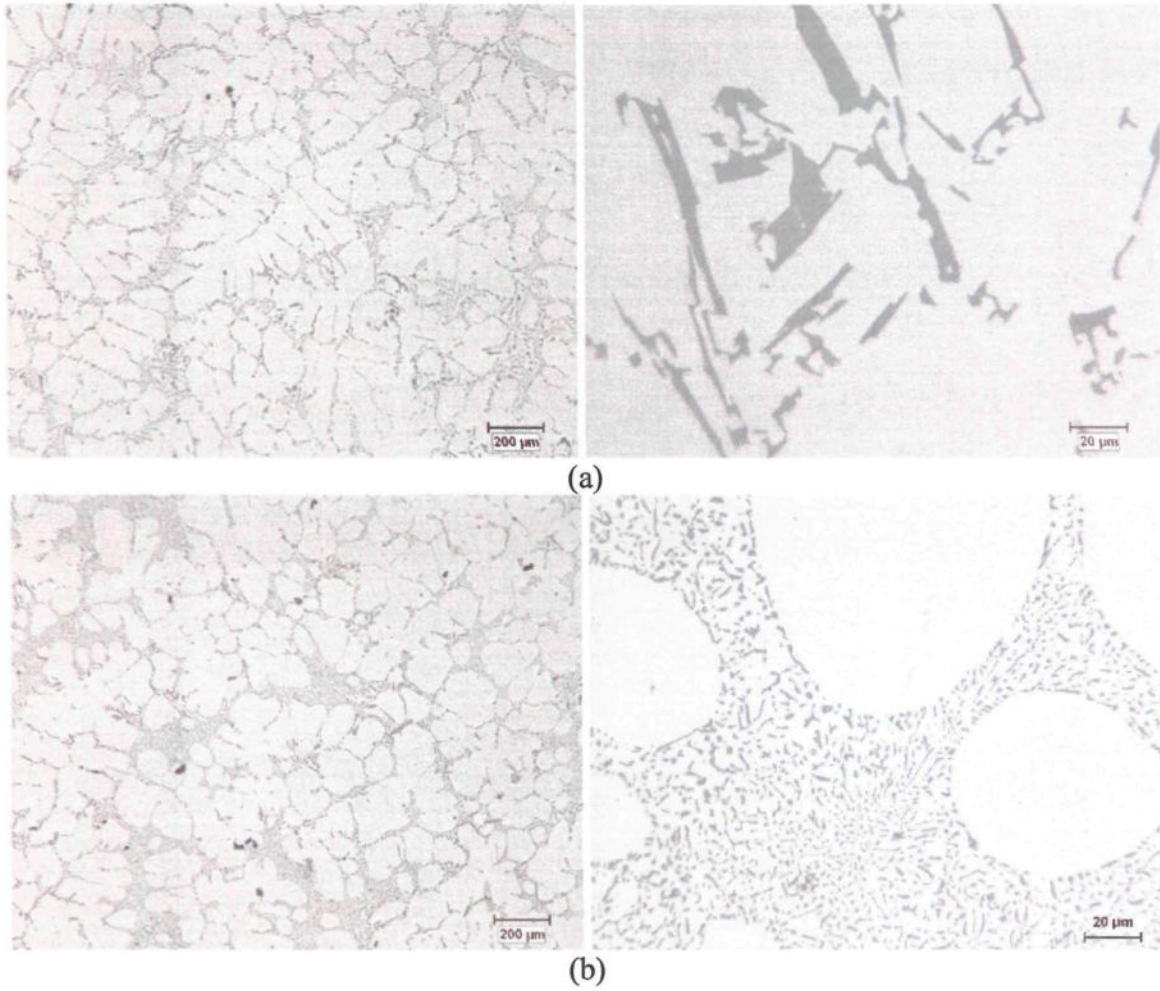


Figure 102 Micrographes optiques montrant l'effet combiné du modificateur et de l'affineur sur la forme dendritique et la forme du silicium : (a) aucune addition, (b) 0.1% Ti, 200 ppm Sr

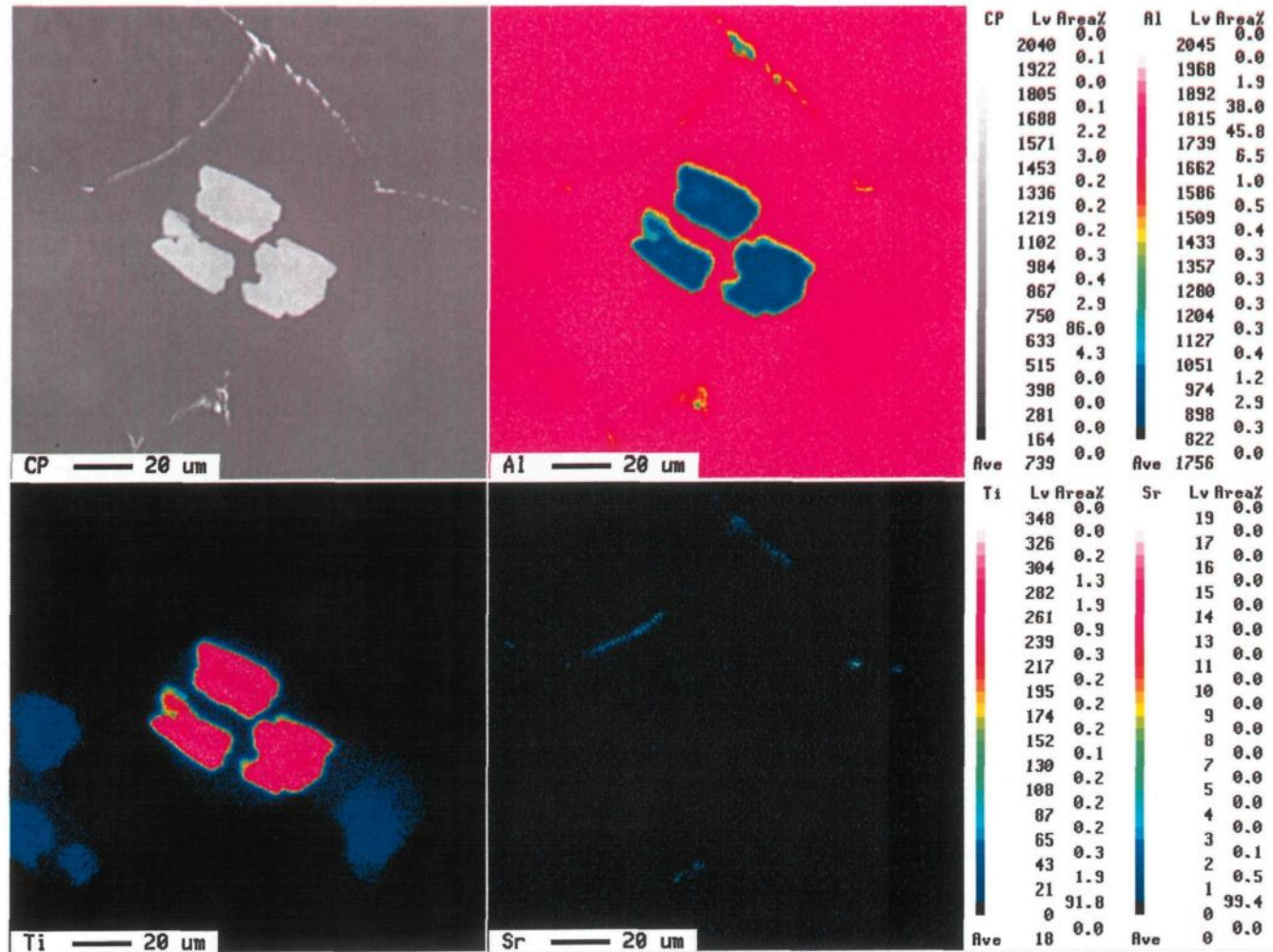
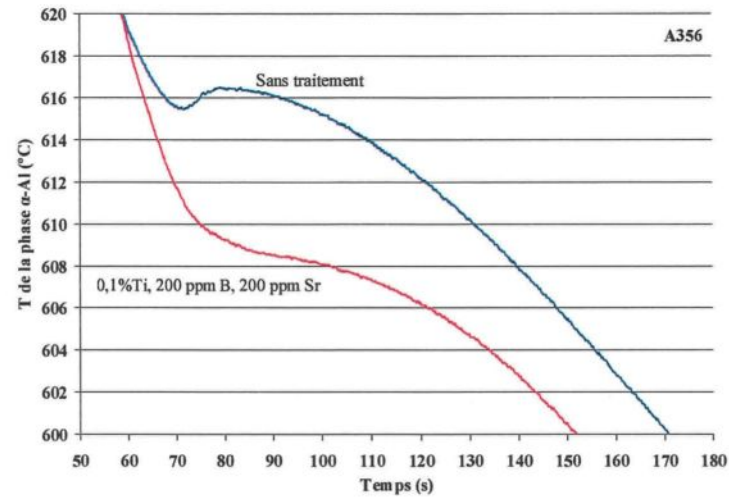


Figure 103 Cartographie obtenue par la microsonde électronique montrant la dispersion du titane et du strontium dans un alliage A356 traité par 0.4%Ti, 200 ppm Sr et coulé après 120 minutes de temps de maintien

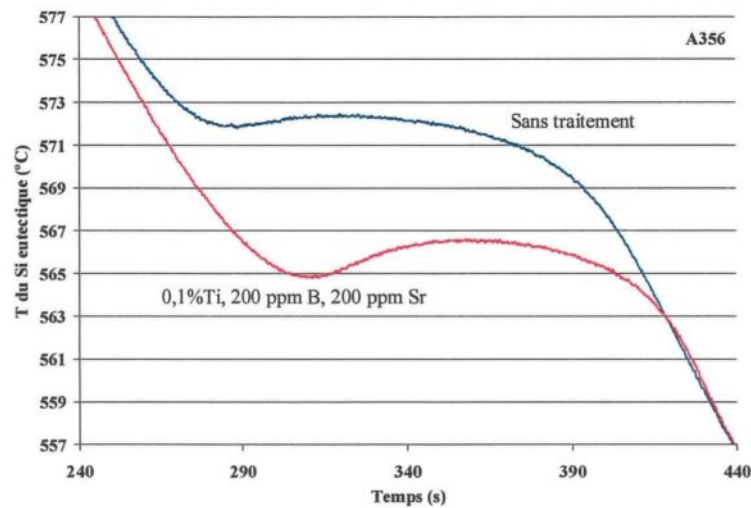
5.3.2 Addition de Al-5%Ti-1%B et du Sr

La figure 104 illustre la section de nucléation et de croissance des courbes de solidification concernant la phase proeutectique α -Al et la réaction eutectique pour un alliage traité et un autre non traité. Contrairement à l'effet de l'addition de Al-5%Ti-1%B seul sur les températures T_{N1} et T_{N2} de la phase α -Al, il est évident que les deux températures de nucléation et de croissance dendritique sont décalées vers des valeurs basses en comparaison avec l'alliage de base. Quant à la réaction eutectique, elle a connu le même sort. Les deux dépressions thermales résultent de la co-addition de l'affineur de grain et du modificateur avec une surfusion nulle relativement à la phase préeutectique.

Du point de vue de la solidification, à un taux de refroidissement donné, la température chute au-dessous de la température de nucléation, le taux de nucléation monte exponentiellement à un point tel que la chaleur latente de solidification est évacuée dans le liquide en surfusion et la dépasse par la suite après une température minimum. Autrement dit, l'évolution de la chaleur latente retarde le taux de refroidissement jusqu'à un minimum et ensuite l'aluminium liquide est réchauffé à la température de croissance, ceci est dû principalement à la croissance des noyaux primaires. Il est tout à fait important de noter qu'avant que la recalescence soit accomplie, toutes les opportunités de nucléation ont cessé et la densité finale des grains est prévisible. Comme mentionné auparavant, la petite addition du titane et du bore combinés avec du strontium a décalé les courbes vers le bas et la recalescence a diminué. Autrement dit, l'addition de l'affineur de grain a catalysé la nucléation de la phase α -Al plus tard et avec plus de noyaux dans l'aluminium liquide.



(a)



(b)

Figure 104 Courbes de solidifications avant et après additions : (a) début de solidification, (b) zone de la réaction eutectique

La figure 105 met en évidence, à la fois, l'effet de l'affineur et celui du modificateur sur la température de la phase silicium eutectique. En l'absence de tout traitement du métal liquide, les particules eutectiques prennent naissance à une température équivalente à 572 °C. Une fois que le strontium est ajouté, on note une chute de cette température de 12 °C pour atteindre ~ 560 °C. Après l'ajout de l'affineur, la température du silicium eutectique regagne des valeurs qui dépassent 560 °C (~565 °C). Le temps de maintien joue un rôle

important sur les températures de nucléation et de croissance des particules eutectiques. En effet, plus le temps de maintien du métal liquide est long, plus la température du silicium eutectique augmente jusqu'à atteindre une température ressemblant à celle d'un alliage non affiné. L'échantillon coulé après 120 minutes d'attente confirme cette augmentation. Ceci peut être expliqué comme suit : plus le métal liquide est maintenu à des temps longs, plus les particules de nucléation provenant de l'affineur s'installent au fond du creuset en s'agglomérant, et plus le bain liquide est appauvri en sites de germination qui peuvent rentrer en réaction avec le modificateur afin de faire monter la température de nucléation en haut. Cependant, les courbes de solidification illustrant la zone de la réaction eutectique montrent que plus la quantité de l'affineur augmente, plus la température des particules du silicium eutectique croît après être passée par un minimum comme on peut voir à la figure 105. L'augmentation de cette température est expliquée par la présence d'une bonne quantité d'emplacements de germination provenant de l'agent d'affinement réagissant par la suite avec le modificateur, par conséquent, ce dernier sera partiellement désactivé.

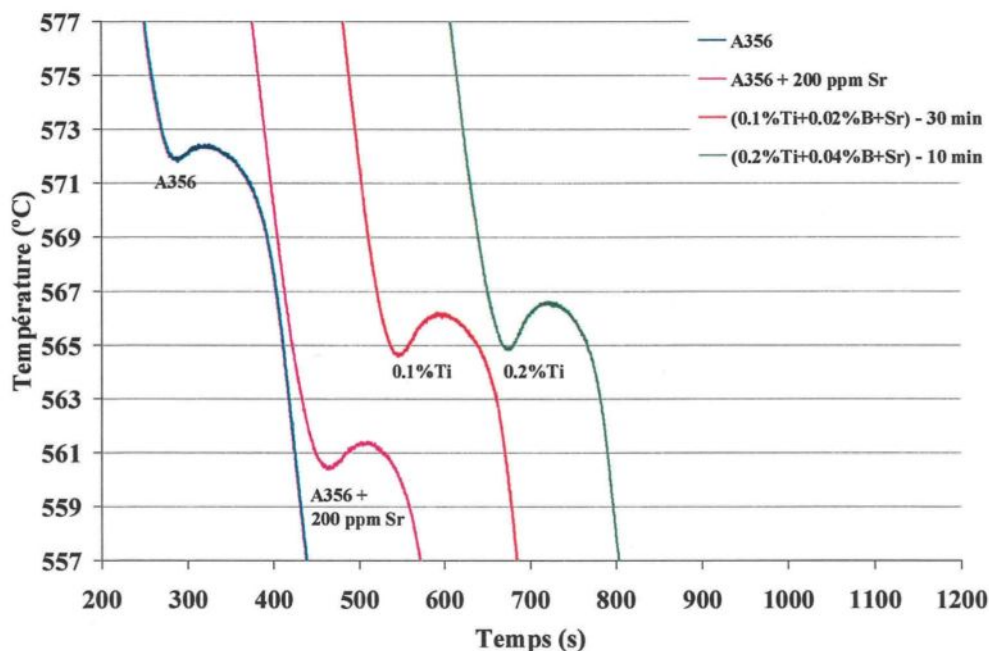
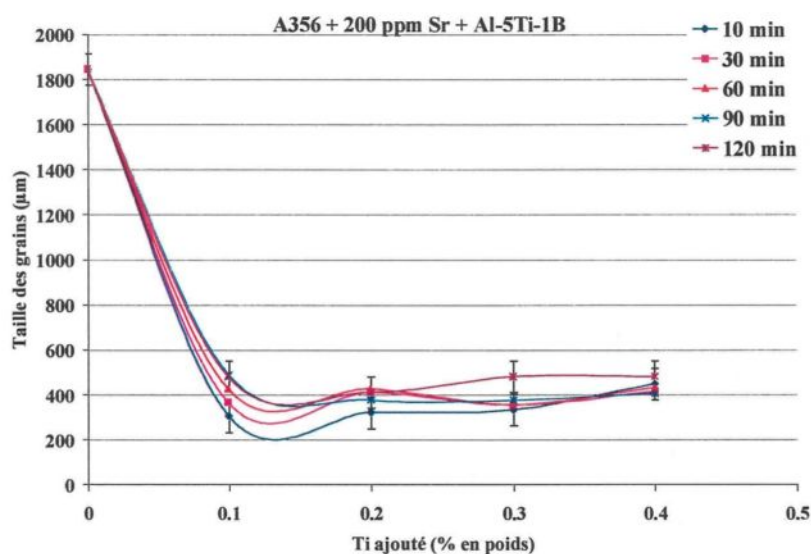


Figure 105 Courbes d'analyse thermique décrivant la zone du silicium eutectique dans l'alliage A356 traité par 200 ppm Sr et deux additions différentes en Ti et en B grâce à l'alliage mère Al-5%Ti-1%B

L'évolution de la taille des grains dans l'alliage A356 coulé soumis à l'effet combiné du strontium et de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B est illustrée à la figure 106 (a). Pour une addition de 0.1% Ti, 0.02% B et 200 ppm Sr, la taille des grains est minimale et elle atteint $\sim 300 \mu\text{m}$ après avoir maintenu le métal liquide pour une période de 10 minutes. Lorsque la période s'allonge et que le contenu en affineur augmente, la taille des grains commence à avoir des valeurs supérieures au minimum obtenu. Ceci est dû principalement à la pauvreté du métal liquide en sites de germination de la phase dendritique.

Contrairement à l'effet de l'addition de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B seul sur l'évolution de la température dendritique dans l'alliage A356, l'ajout de ce même alliage en présence du modificateur Sr laisse cette température en chute progressive jusqu'à

atteindre un minimum équivalent à ~ 607 °C pour un pourcentage en titane s'étalant de 0.2 à 0.3%. Une fois cette gamme dépassée, la température de la phase α -Al commence à augmenter d'une façon remarquable comme on peut le constater à la figure 106 (b). L'alliage mère Al-5%Ti-1%B présente deux emplacements de nucléation, TiB_2 se dispersant dans la zone interdendritique, et Al_3Ti dans la zone dendritique. Les particules diborures de titane TiB_2 sont supposément des sites de nucléation puissants. Comme il y a une interaction partielle entre ces sites et le strontium, c'est toujours le strontium qui l'emporte, surtout pour une gamme en titane inférieure à 0.3% en poids. Lorsque ce dernier pourcentage est dépassé, les particules TiB_2 qui se retrouvent en grand nombre désactivent l'effet du strontium. C'est la raison pour laquelle la température T_{N1} augmente au lieu de diminuer. Quant à l'Al-10%Ti, la taille des grains minimale a été obtenue pour une gamme en Ti variant entre 0.1 et 0.2 %, et pour l'Al-5%Ti-1%B, la taille minimale a été réalisée dans un intervalle en Ti allant de 0.2 à 0.3 %. Ceci prouve une certaine interaction partielle entre le dernier affineur et le strontium, puisqu'il fallait augmenter la quantité en sites de nucléation pour avoir des grains fins.



(a)

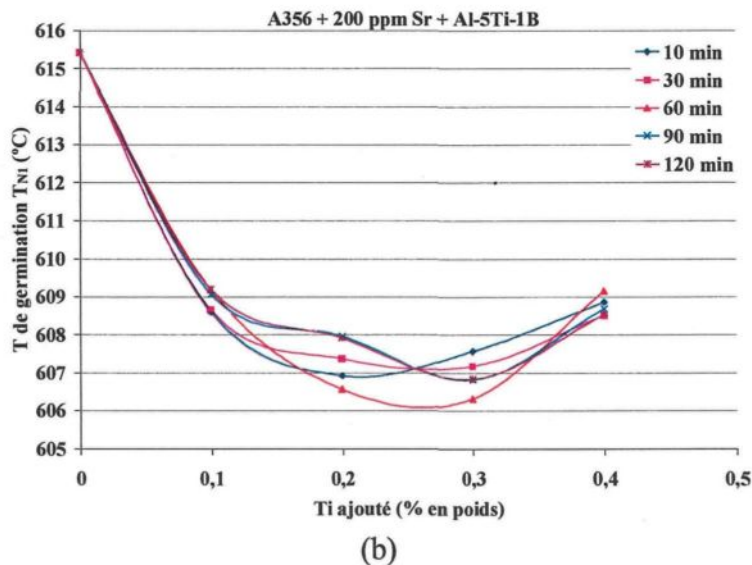


Figure 106 (a) Variation de la taille des grains dans l'alliage A356 après addition du strontium et de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B, (b) variation de la température de nucléation dendritique après addition d'Al-5%Ti-1%B et du strontium

Les micrographes optiques données à la figure 107 illustrent clairement le changement microstructural dû au traitement combiné. La phase primaire α -Al qui prend pleinement une structure dendritique allongée dans un spécimen non traité, se transforme en une morphologie équiaxe avec une addition combinée du modificateur et de l'affineur. Le mélange eutectique est également affecté par ce traitement puisque le silicium sous forme de flocons dans la figure 107 (a) ne s'est pas entièrement transformé en une forme fibreuse, figure 107 (b). Ceci est dû principalement au contenu du strontium restant dans le bain liquide qui rentre en réaction partielle avec les particules TiB_2 dans ce type d'alliage mère. La figure 108 prouve cette réaction partielle et montre que le titane joue un rôle important en empêchant l'affinité se produisant entre le bore et strontium. Ce dernier enveloppe les intermétalliques TiB_2 et reste dans le voisinage de celles-ci puisque

le titane fait une liaison solide avec le bore. Les analyses chimiques des échantillons traités par le strontium et Al-5%Ti-1%B sont données par le tableau 8, annexe B.

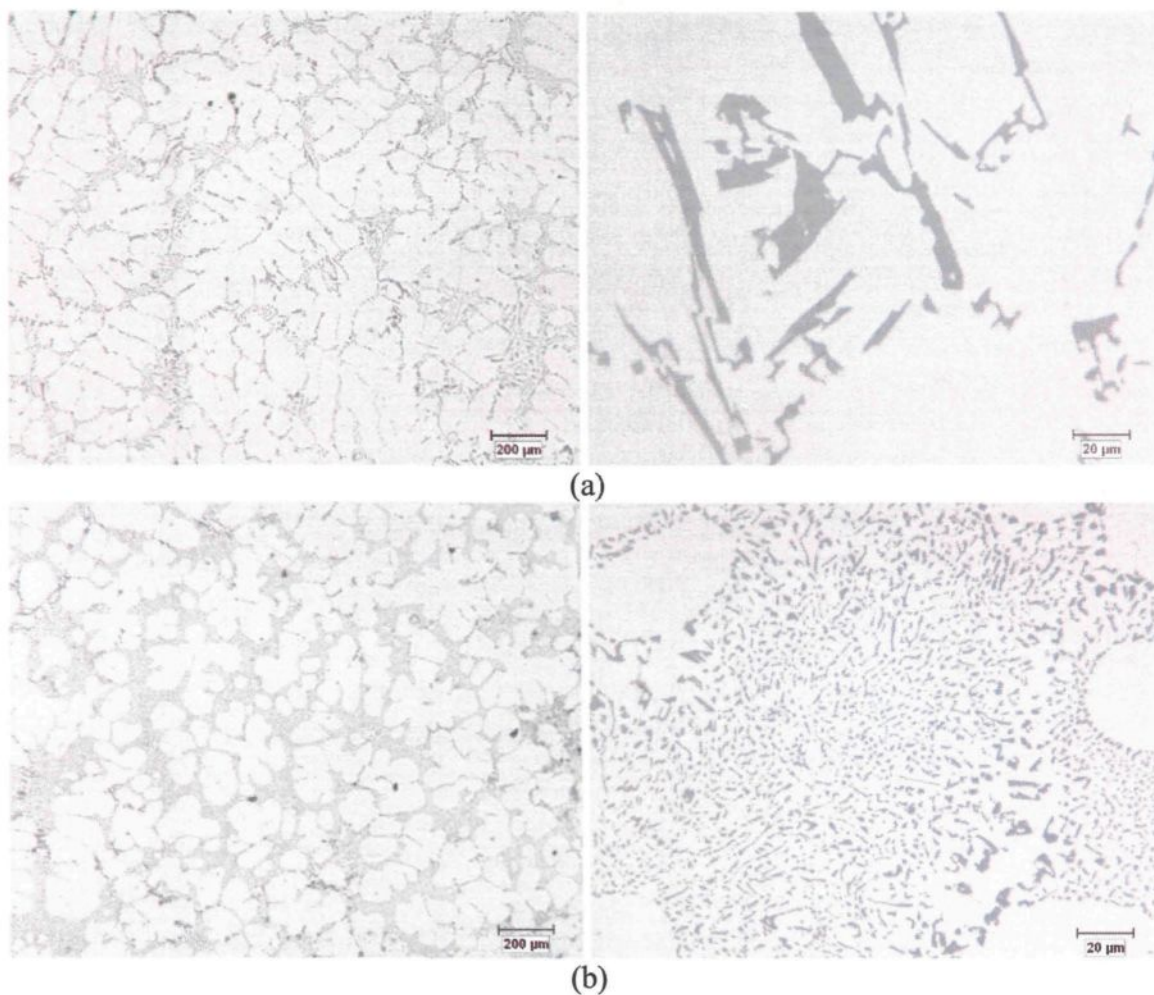


Figure 107 Micrographes optiques montrant l'effet du traitement combiné sur la forme dendritique et sur la forme du silicium : (a) sans aucune addition, (b) 0.1%Ti, 200 ppm B, 200 ppm Sr avec un temps de maintien de 10 minutes

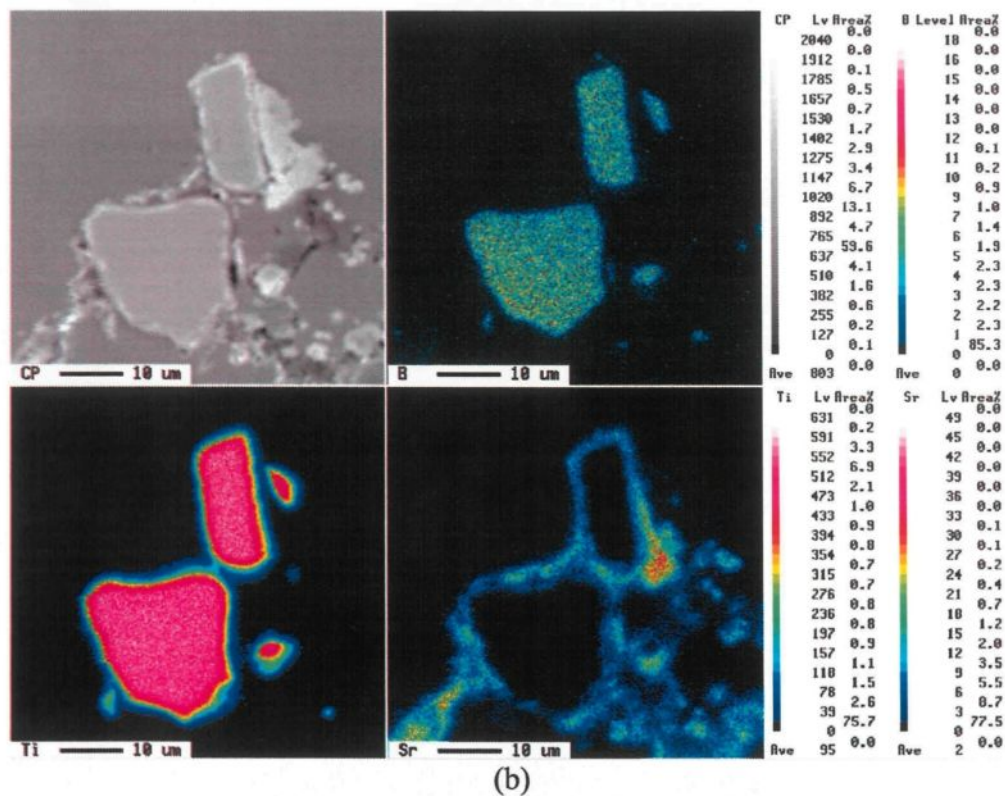
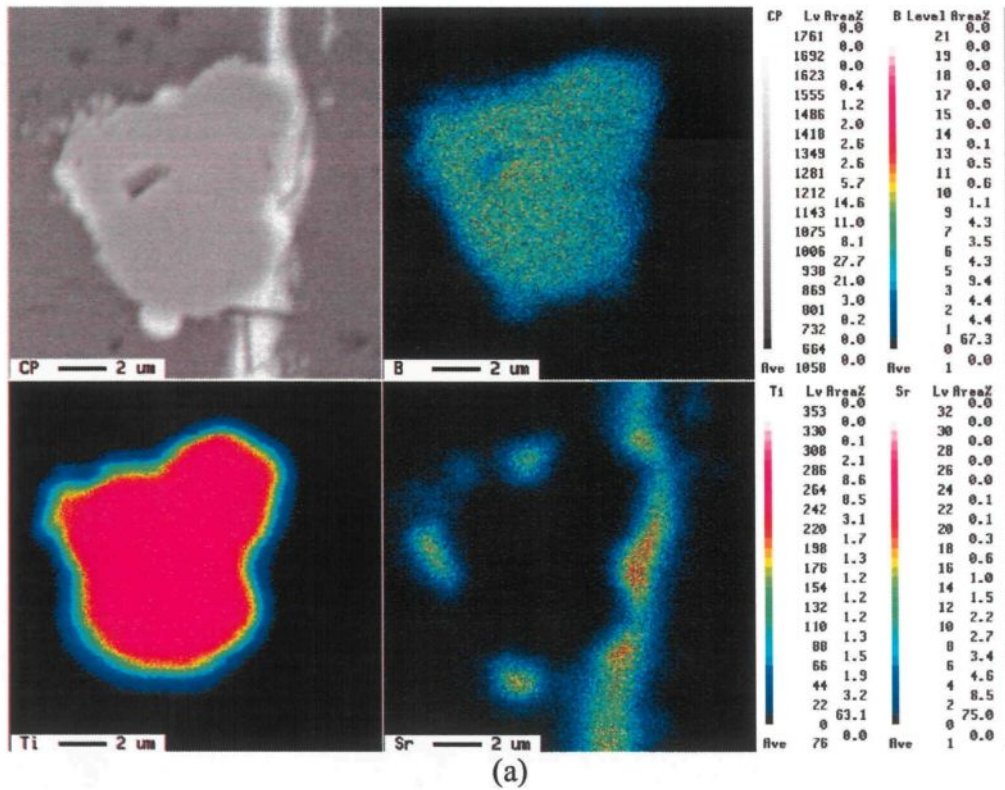


Figure 108 Cartographie réalisée dans l'aluminium pur traité par 200 ppm Sr et la poudre TiB_2 montrant la distribution des particules TiB_2 et du strontium

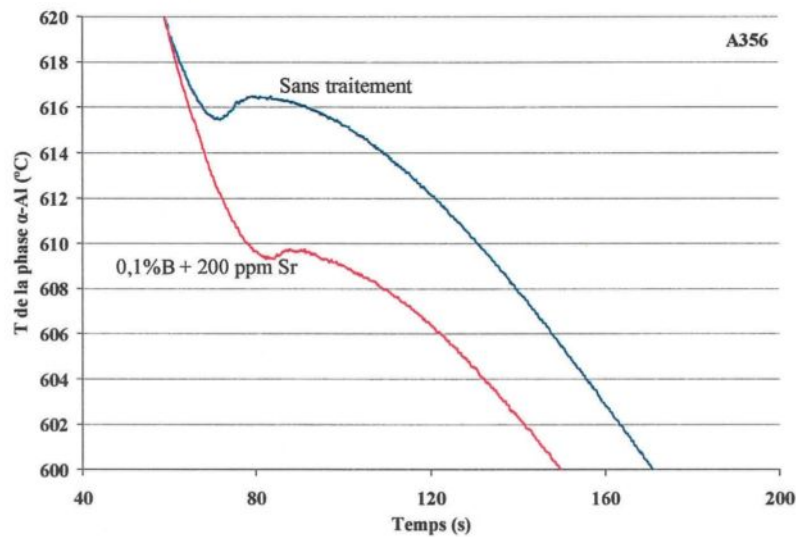
5.3.3 Interaction Sr-B

Le bore est souvent introduit pour affiner les grains d'aluminium primaires. Le mécanisme d'affinage est resté le sujet de plusieurs recherches [152,153], cependant, il est clair que l'affinage des grains de quelques alliages d'aluminium peut être réalisé avec succès par l'addition des alliages binaires Al-B. Dans cette étude, et conformément aux résultats obtenus par Nogita et *al.* [154], le bore seul additionné au métal liquide n'a aucune influence sur la microstructure de l'eutectique, c'est-à-dire que la taille et la morphologie du silicium demeurent inchangées ou alors, il n'y a seulement qu'un changement très petit à un silicium aciculaire plus court qui se produit. L'addition du B n'a pas d'effet sur la température de croissance du Si eutectique, qui est habituellement abaissée avec la modification. En outre, l'addition en bore à l'alliage non modifié ne change pas la nucléation eutectique et les caractéristiques de croissance; autrement dit, la nucléation eutectique se produit près ou derrière des bouts des dendrites.

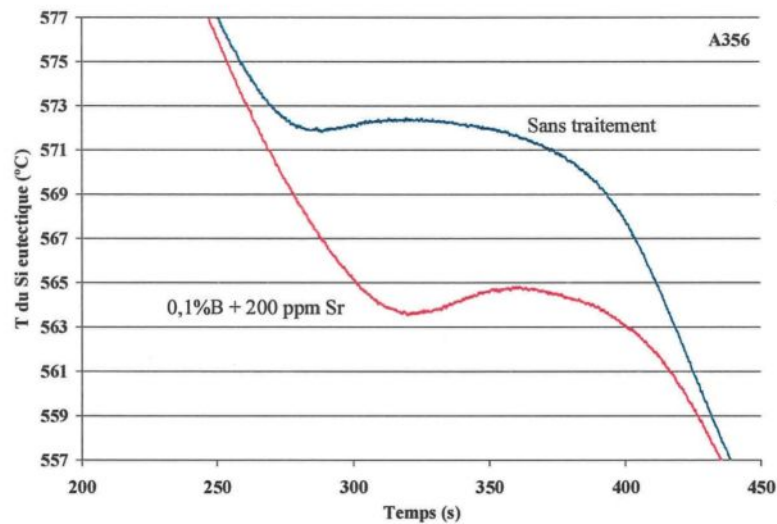
L'effet des additions individuelles de l'affineur Al-4%B à l'alliage A356 a été illustré précédemment au chapitre 4. La figure 109 (a) compare les premières parties des courbes de solidification pour un alliage non traité et un autre traité par l'addition du strontium et du bore. Le traitement combiné du métal liquide laisse le phénomène de nucléation et de recalescence se produire à des températures plus basses que la normale, ceci est accompagné par un abaissement de la température de la réaction eutectique dû à l'addition du strontium comme présenté à la figure 109 (b).

Dans l'alliage non traité, la surfusion ou encore la recalescence est de 1.44 °C, et les températures de nucléation et de croissance de la phase primaire α -Al sont de l'ordre de 615 ~ 616 °C, voir la figure 109 (a); dans le cas de l'addition du strontium seul, ces

dernières ne dépassent pas 611 °C, tandis qu'avec l'effet de l'affineur, les deux températures diminuent encore pour atteindre 607 °C. Dans la zone de la réaction eutectique, voir la figure 109 (b), la modification par le strontium abaisse les températures eutectiques de nucléation et de recalescence. Dans l'alliage non modifié, ces deux dernières sont environ de 572 °C. Une fois que le strontium est ajouté, elles diminuent par 10 °C pour atteindre ~ 562 °C.



(a)



(b)

Figure 109 (a) Début de solidification avec traitement combiné par Sr + B, (b) réaction eutectique dans l'alliage A356

Quant à la figure 110, elle décrit l'évolution de la taille granulaire dans l'alliage A356 soumis à un traitement combiné de 200 ppm Sr et des additions progressives en bore à l'aide de l'alliage binaire Al-4%B. Le minimum obtenu est de $\sim 400 \mu\text{m}$, correspondant à 0.1%B. Cette valeur minimale augmente avec l'ajout du bore et le maintien du métal liquide pour des périodes prolongées (120 min).

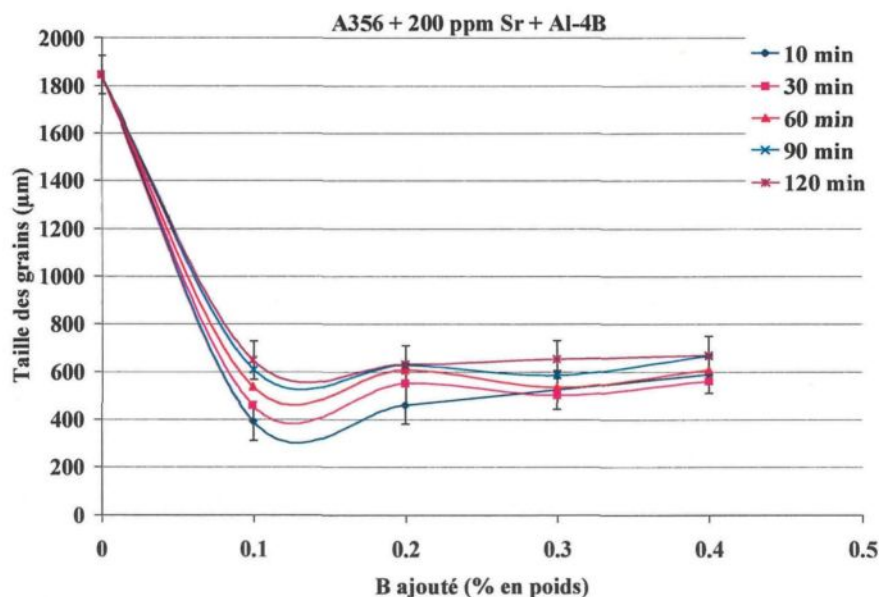


Figure 110 Évolution de la taille des grains dans l'alliage A356 en fonction du strontium (200 ppm) et des additions progressives en B à l'aide de Al-4%B

L'addition du strontium et du bore décale les phénomènes de nucléation et de croissance du Si eutectique vers des températures un peu élevées. Ces observations sont illustrées par la figure 111. Ceci peut être expliqué par la désactivation du modificateur par le bore. Ces deux derniers entrent en réaction entre eux privant le mélange liquide d'atomes libres de strontium et de bore, et par conséquent, laissant le métal liquide se refroidir en adoptant de grandes tailles de grain ayant des particules de silicium eutectiques légèrement grossières, ce qui influence directement la qualité de l'alliage et ses propriétés. En effet, pour des temps de maintien de 10 minutes ou de deux heures, le

déplacement en haut des courbes d'analyses thermiques qui correspondent à la réaction eutectique est bien évident.

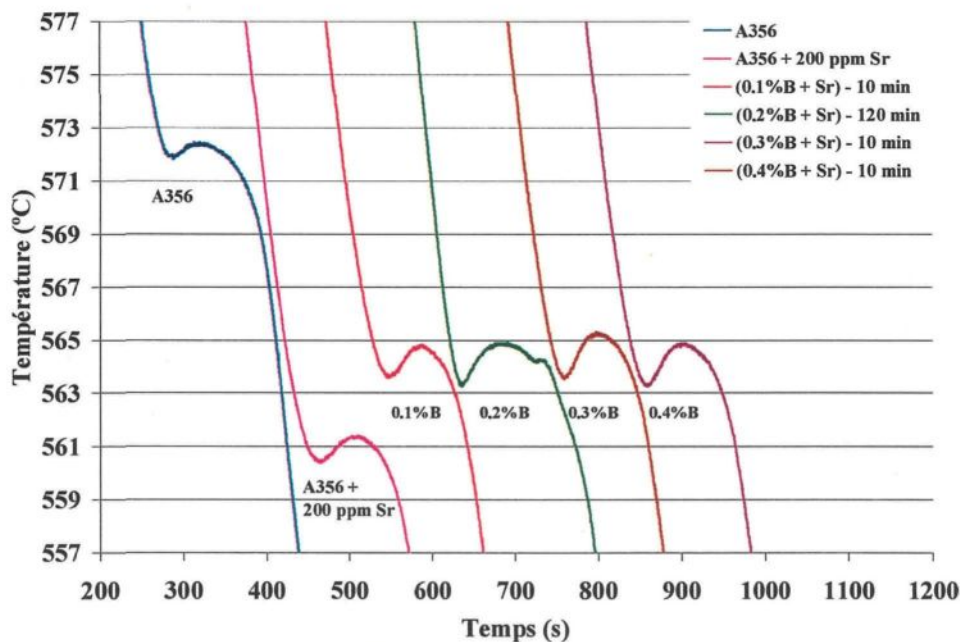


Figure 111 Variation de la température du silicium eutectique dans l'alliage A356 en fonction du strontium (200 ppm) et des additions différentes en bore à l'aide de Al-4%B

Le tableau 9 en annexe B récapitule les analyses chimiques relatives à l'addition du B et du Sr ensemble à l'alliage A356. D'après les valeurs analysées montrées à ce tableau, et dans l'échantillon A356 traité seulement par le strontium, le niveau récupéré de ce dernier est presque similaire au niveau d'addition nominal. Ceci indique que le strontium est un élément stable dans l'aluminium liquide, ayant pour résultat une récupération très élevée après son addition. À l'opposé, les échantillons traités seulement par le B montrent une récupération de moins de 50 %. Quand les deux éléments Sr et B sont présents dans le bain liquide, la quantité récupérée en Sr baisse exponentiellement

avec l'augmentation progressive en B, suggérant une forte interaction. Cette interaction est analysée en plus de détails dans ce qui suit.

La température de croissance, la surfusion de l'aluminium primaire et la réaction eutectique sont des paramètres importants pour analyser le degré de l'affinage des grains et celui de la modification du silicium eutectique [155]. Il est bien connu que le bore seul réduit la taille des grains primaires avec une augmentation associée de la température de croissance des dendrites. En revanche, l'addition du strontium seul cause une modification du silicium eutectique avec une diminution associée de la température de croissance de l'eutectique. L'analyse des températures de nucléation et de croissance (T_{N1} et T_{N2}) des dendrites primaires indique que le phénomène de surfusion ΔT ($^{\circ}\text{C}$) est présent dans la majorité des cas, suggérant par conséquent un affinage incomplet des grains. Notons aussi que la température de croissance des dendrites diminue avec l'augmentation du rapport Sr/B. D'autre part, la température du silicium eutectique croît avec la diminution du rapport Sr/B.

Les morphologies du silicium eutectique de tous les échantillons peuvent être catégorisés dans différents niveaux qualitatifs majeurs s'étendant d'un silicium sous forme d'aiguilles grossières à un silicium fibreux et fin. Le bore agit d'une façon indirecte sur la microstructure de l'eutectique par la réduction du niveau du strontium disponible pour la modification du silicium. De fortes relations entre la surfusion de l'eutectique, le rapport Sr/B et la microstructure observée par le microscope optique existent. Il est évident que la température eutectique augmente avec la diminution du rapport Sr/B. Si l'addition du bore seul à l'alliage A356 provoque une augmentation des températures de nucléation et de croissance des particules primaires de la phase

dendritique α -Al, alors l'addition du bore accompagné du strontium diminue ces températures.

Comme discuté auparavant, le bore B est l'affineur le plus efficace pour l'alliage A356. Avec l'addition du strontium et la réaction de ce dernier avec le bore B, les pourcentages globaux du strontium et du bore susceptibles d'agir en tant qu'affineur et modificateur respectivement, diminuent, et par conséquent, ils ne pourraient pas être ainsi aussi efficaces que ceux obtenus lors de l'addition individuelle de chacun. Afin de mettre en évidence la réaction résultante, du strontium et du bore sont ajoutés à l'aluminium pur, et la coulée a été réalisée dans les mêmes conditions que celles existant lors d'addition individuelle. L'analyse microstructurale prouve que le strontium et le bore réagissent entre eux en formant des composés de type SrB_6 selon la réaction suivante : $\text{Sr} + 6\text{B} \rightarrow \text{SrB}_6$. Ce dernier produit est confirmé par les résultats obtenus par Li et *al.* [156], et S. Nafisi [157]. Ce type de composés dont le nom est hexaborure de strontium est caractérisé par une température de fusion très haute qui s'élève à 2500 °C [158] avec un rapport de poids de Sr:B équivalent à 1.35:1.

Cette réaction prouve que chaque atome de Sr pourrait réagir avec six atomes de B et former par conséquent un composé SrB_6 . Les intermétalliques SrB_6 et TiB_2 pourraient agir en tant que nucléants mais il devrait être considéré que la consommation du bore dans le composé est l'un des paramètres principaux. Il signifie que AlB_2 consomme moins de quantité de bore en comparaison avec SrB_6 . En considérant une quantité constante de bore, la densité des particules nucléantes est beaucoup plus haute dans le cas d' AlB_2 puisque un nombre inférieur d'atomes de bore est associé à ce composé. Par conséquent, plus le nombre de nucléants efficaces est grand, plus la

probabilité d'avoir une taille de grain inférieure est augmentée. Grâce à l'analyse par rayons X à dispersion (EDX), la phase SrB_6 est identifiée et confirmée par des pics d'intensité élevée. L'analyse de cette phase a été réalisée dans l'aluminium pur traité en combinaison avec 200 ppm de strontium et 0.4% B. La figure 112 montre cette phase. L'affinité forte entre le strontium et le bore est présentée par la figure 113 obtenue grâce à la microsonde électronique. La taille des composés SrB_6 varie entre 5 et 10 μm , et leur couleur est un mélange de gris foncé et de blanc.

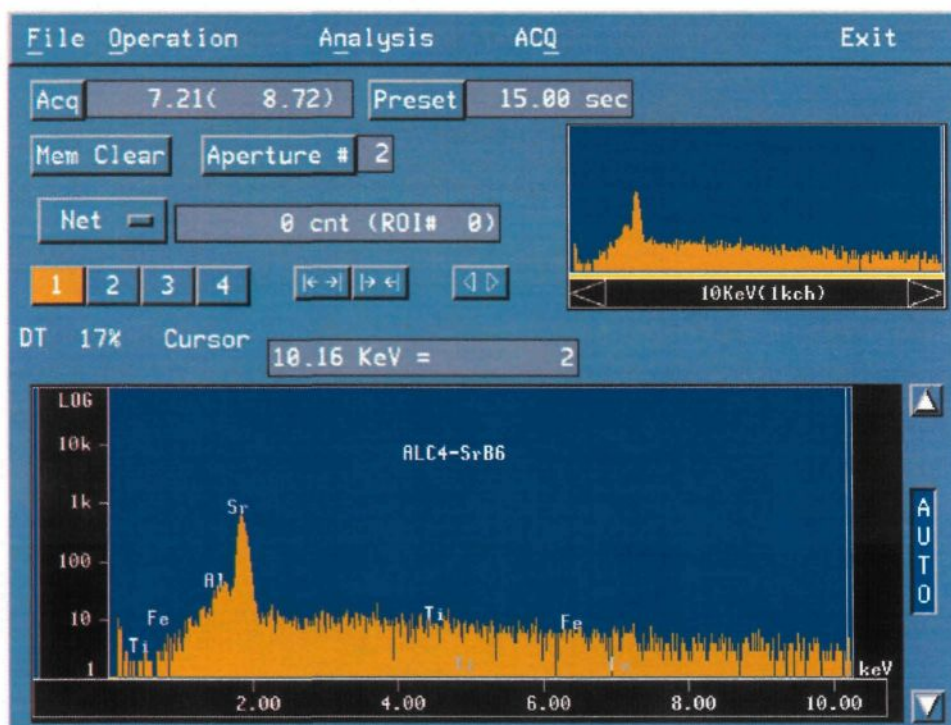


Figure 112 Analyse par rayons X à dispersion (EDX) de la phase SrB_6 prouvée par des pics d'intensité élevée dans l'aluminium pur traité par 200 ppm Sr et 0.4%B (Al-4%B)

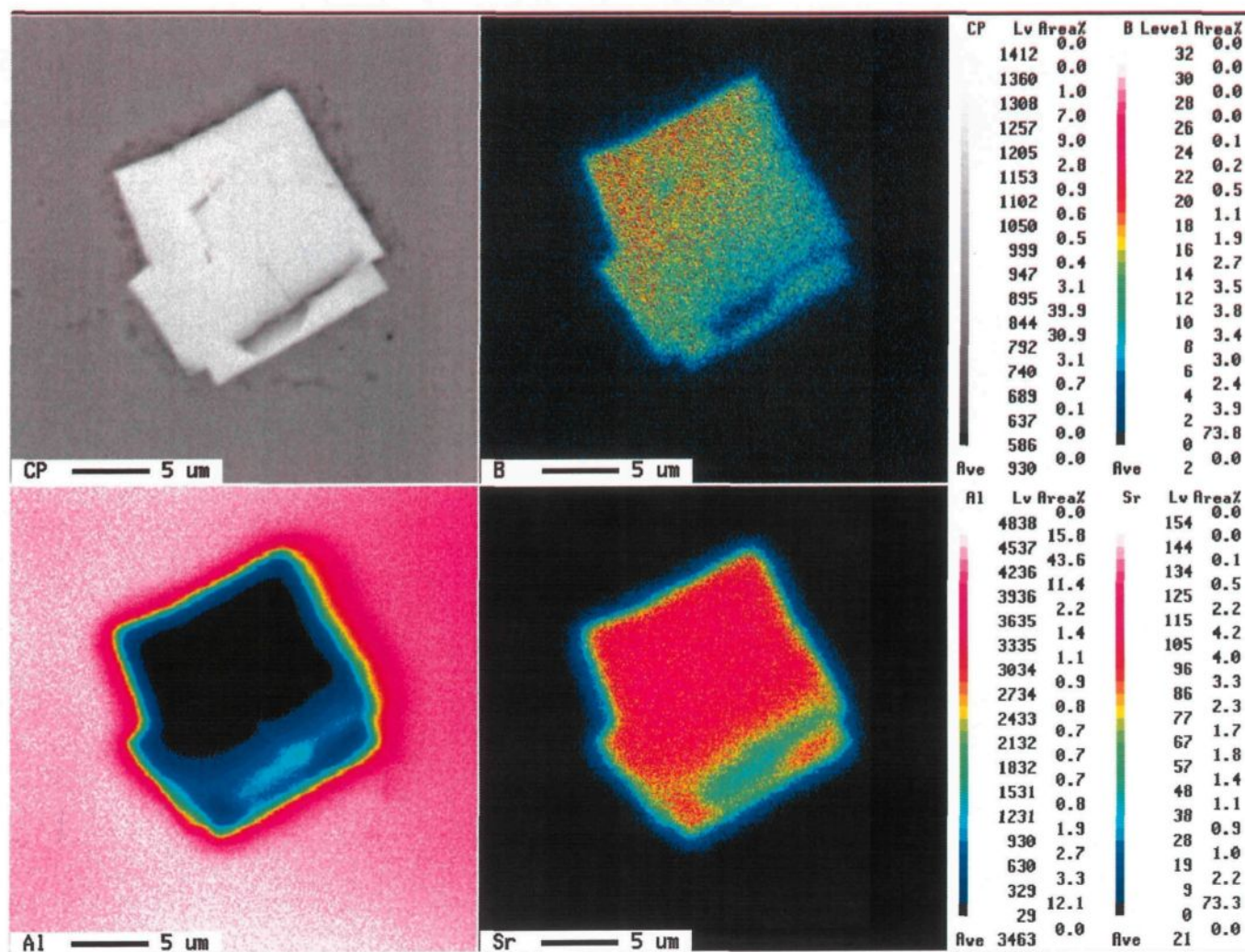


Figure 113 Cartographie réalisée par la microsonde électronique montrant l'association du strontium et du bore dans l'aluminium pur formant par conséquent des phases de type SrB_6

La transformation microstructurale due à l'addition combinée est montrée à la figure 114. D'un point de vue de l'affineur, la microstructure change évidemment d'une forme colonnaire à une forme équiaxe. Ceci est attribué au plus grand nombre de sites de germination dispersés dans le liquide. Ces derniers se couplent avec une croissance multidirectionnelle produisant ainsi une structure équiaxe. Comme mentionné auparavant, la formation des particules composées en bore est la raison principale de l'affinement structural. À raison de la formation des composés de SrB_6 et de la diminution des atomes libres de strontium dans le liquide, les atomes restants de Sr ne sont pas capables de changer la morphologie des particules du silicium eutectique à une forme fibreuse conformément aux résultats obtenus par Liao et Sun [159]. Ces particules deviennent assez larges comparativement à la taille de celles de l'alliage modifié et non affiné. Par conséquent, seulement des changements de morphologie de silicium d'aciculaires aux flocons auront lieu, comme le montre la figure 114 (b), les taches en noir sont des porosités.

Après addition du strontium et du bore à l'alliage et comme il y a une forte affinité entre ces deux éléments, ils réagissent et forment SrB_6 . Par conséquent, la plupart des atomes de bore qui devraient être utilisés pour l'affinage sont consommés pour former ce composé. Les intermétalliques SrB_6 ont un "*disregistry coefficient*" bas [160] avec la matrice mais leur consommation de bore est élevée (six atomes), et c'est la raison pour laquelle l'affinage efficace n'a pas été réalisé au complet. D'autre part, et dû à cette réaction, le strontium libre est enlevé de l'aluminium liquide, et par conséquent il y a moins de strontium disponible pour la modification. Le résultat obtenu est bel et bien un affinage et une modification partiels. La figure 115 illustre la formation et

l'agglomération des intermétalliques basés en bore. Sur cette figure, les flèches indiquent la présence d'un silicium non modifié à cause du regroupement des phases SrB_6 . Le tableau 9 résume l'analyse chimique de la série des échantillons traités à la fois par le strontium et par des additions progressives en bore à l'aide de Al-4%B.

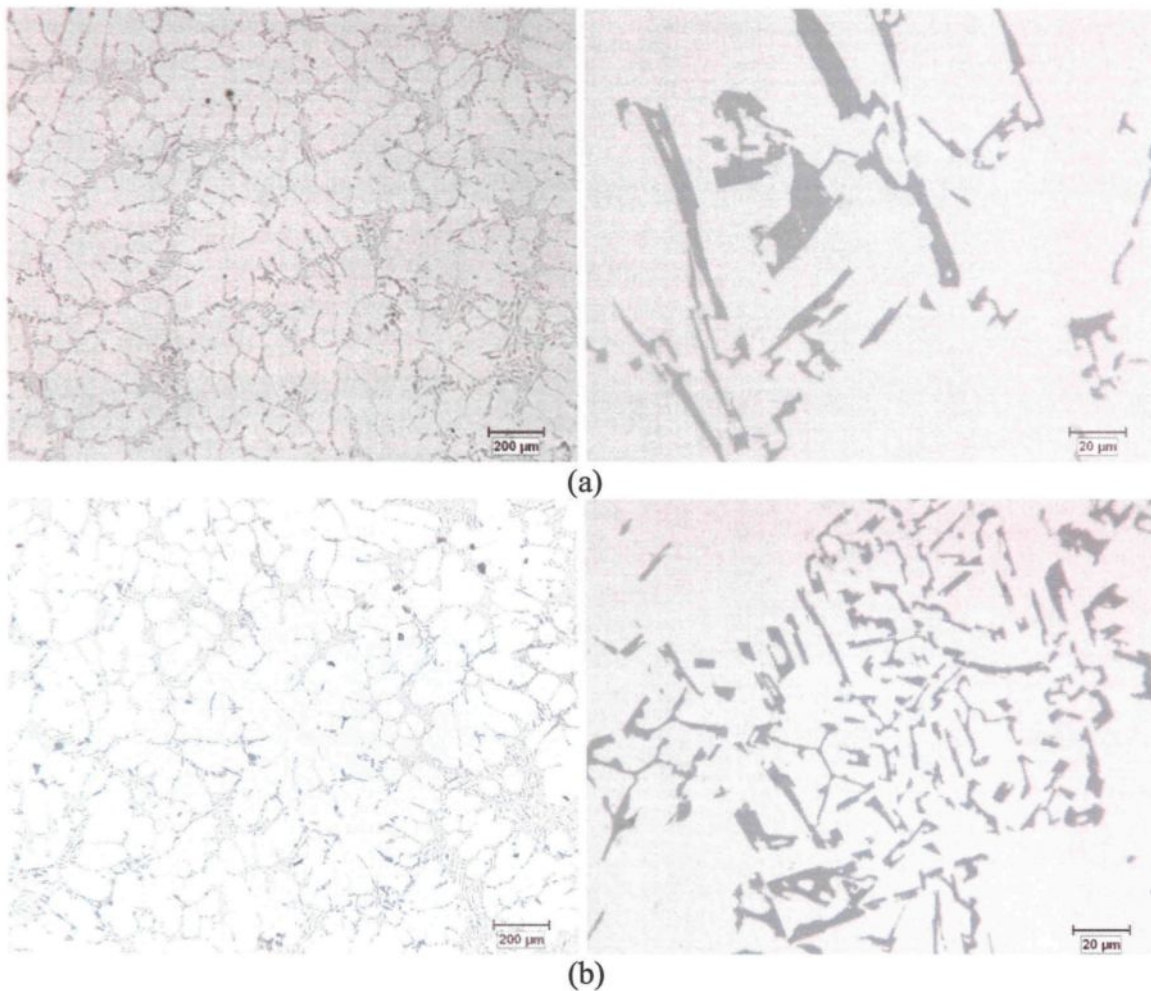


Figure 114 Micrographes représentant l'effet simultané du traitement du métal liquide sur la forme dendritique et sur la forme du silicium dans un échantillon d'alliage A356: (a) aucune addition, (b) 200 ppm Sr + 0.1%B

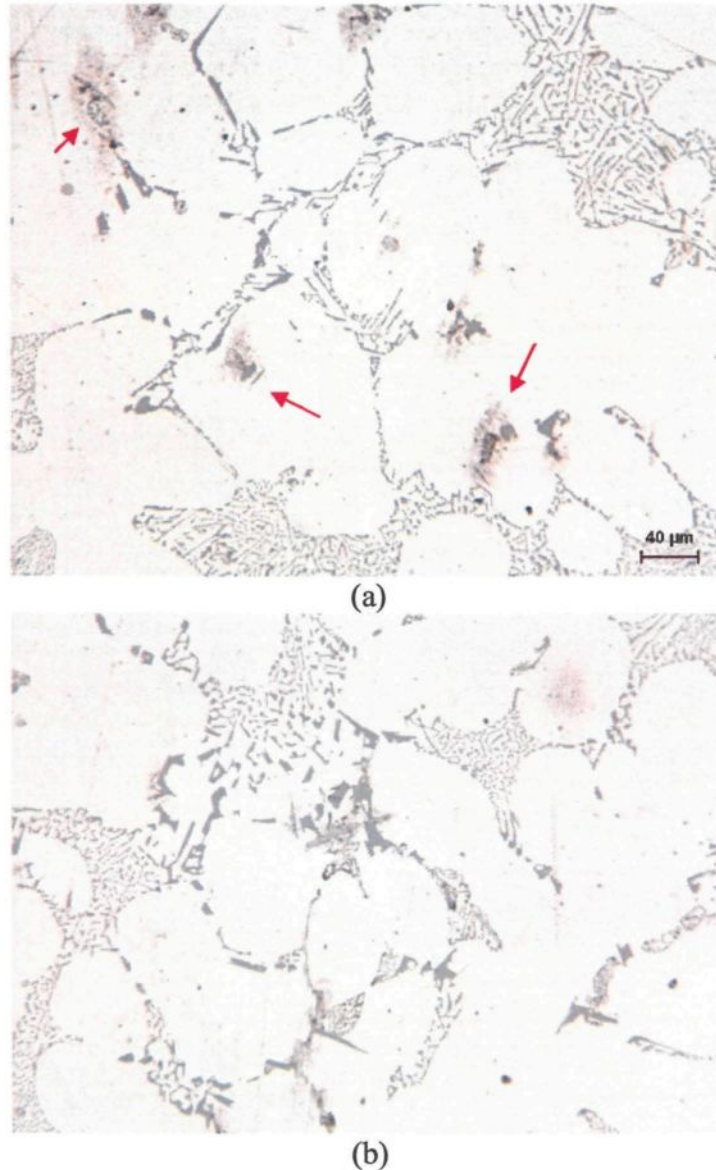


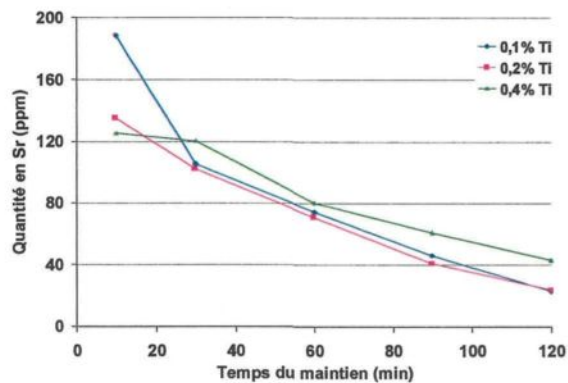
Figure 115 (a) et (b) Agglomération des intermétalliques basés en bore dans un alliage contenant 0.4%B et coulé après 120 min.

En plus, l'oxydation du strontium consomme également cet élément pendant le maintien du métal liquide, bien que le taux consommant puisse être beaucoup moindre que celui dans le processus de précipitation. Puisque l'effet de modification du strontium fonctionne dans l'état dissous, un temps de maintien court peut bonifier la modification par la réduction de l'oxydation du strontium. En fait, la concentration en Sr doit être assez élevée pour modifier entièrement le silicium eutectique quand le métal liquide est

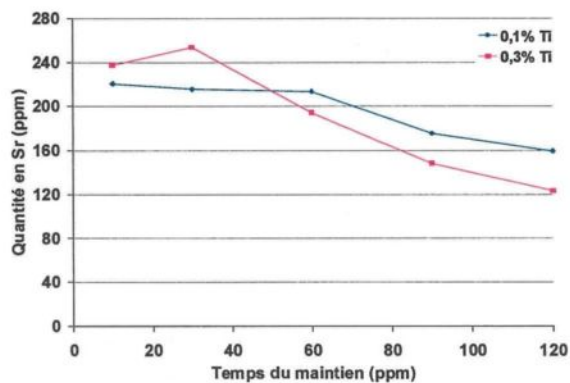
maintenu pendant une courte période. Théoriquement, la quantité critique de strontium pour modifier entièrement le silicium eutectique est relativement basse comme le mentionnent Apelian et Cheng [161]. Cependant, une addition plus élevée de strontium était nécessaire pour maintenir un bon effet de modification quand Al-4%B a également été présenté dans le bain liquide.

Les mesures des paramètres caractérisant le silicium eutectique prouvent que la quantité de strontium est suffisante pour exécuter un excellent effet de modification pendant un court temps de maintien, et en même temps, la quantité de bore dissous doit être également assez élevée pour assurer une bonne exécution de l'affinage de grain. Si la période d'attente avant la coulée augmente de 10 à 120 minutes, l'oxydation du strontium dissous perturbe l'effet de modification qui se dégrade graduellement. En conclusion, le taux d'oxydation de strontium augmente simultanément avec un temps de maintien long, le taux de formation des intermétalliques SrB_6 augmente à son tour. Ces deux augmentations laissent moins de bore dissous pour l'affinage des grains et moins de strontium pour la modification des particules eutectiques. Afin de garantir une modification entière du silicium eutectique, surtout lorsque le bain liquide est maintenu pour une période de 120 minutes, la concentration du strontium dissous dans le bain liquide devrait être augmentée et la formation de SrB_6 être retenue à un niveau minimum. Pour réaliser ce résultat, le taux d'addition de l'alliage mère Al-10%Sr devrait être augmenté ou celui d'Al-4%B être réduit. Cependant, l'addition croissante de strontium sous forme d'Al-10%Sr introduit également une grande quantité de trous d'épingle dans la microstructure du produit final, ainsi la diminution d'Al-4%B en est favorisée.

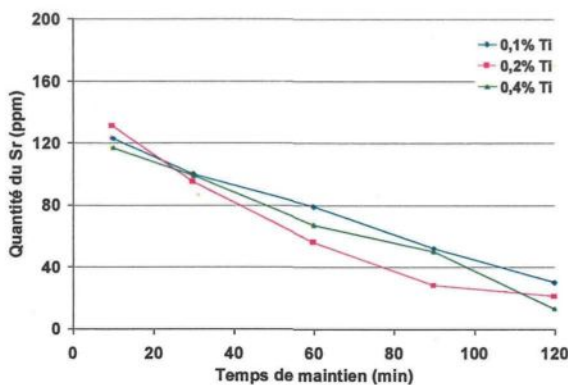
Quant à la figure 116, elle montre les résultats de l'analyse chimique relative au strontium lorsque ce dernier est ajouté à l'aluminium pur et à l'alliage A356 en combinaison avec le titane et le bore. D'une manière générale, pour des temps prolongés, le strontium a tendance à s'oxyder ou à s'évaporer. Notons que la récupération de cet élément est importante dans le cas du traitement avec l'affineur de grain Al-4%B. Ceci peut être expliqué par le fait que le bore s'associe fortement avec le strontium. Cette liaison forte empêche le strontium de se perdre.



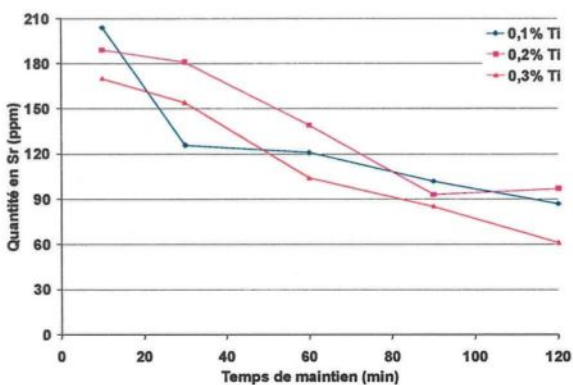
(a)



(b)



(c)



(d)

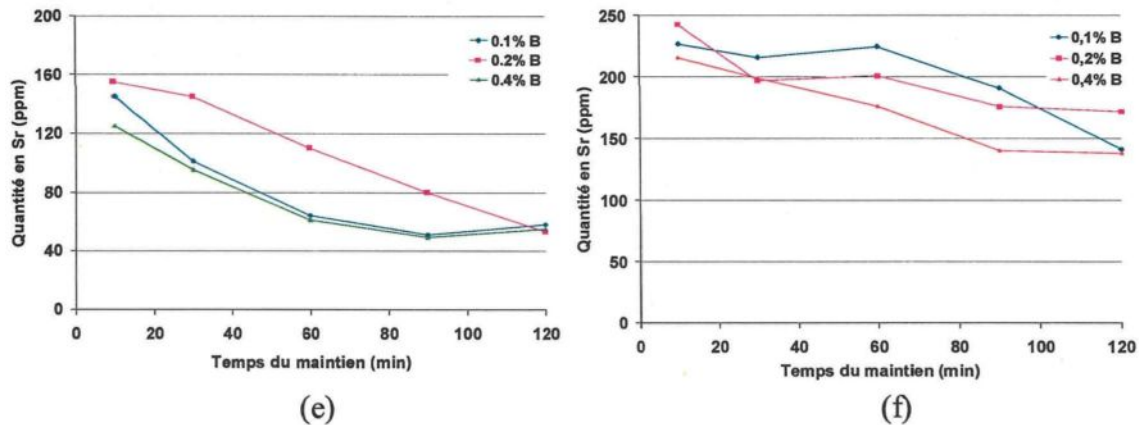


Figure 116 Courbes de récupération du strontium après son addition dans (a), (c), (e) Al pur traité respectivement par Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B, et dans (b), (d), (f) A356 traité respectivement par Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B

5.3.4 Caractéristiques du silicium eutectique

Afin de mettre en évidence l'effet combiné du strontium, du titane et/ou du bore sur la phase du silicium eutectique, les principaux paramètres relatifs à cette phase sont mesurés. Concernant la surface moyenne du silicium, elle s'élève à $\sim 21 \mu\text{m}^2$ dans l'alliage de base qui n'a subi aucun traitement. Lorsque le strontium y est ajouté, cette valeur chute à $7 \mu\text{m}^2$. Une fois l'affineur de grain en présence du modificateur, la surface moyenne des particules de silicium eutectique augmente pour atteindre une valeur élevée ($14 \mu\text{m}^2$) dans le cas de l'alliage mère Al-4%B, et ce pour un temps de maintien de 10 minutes avant de couler.

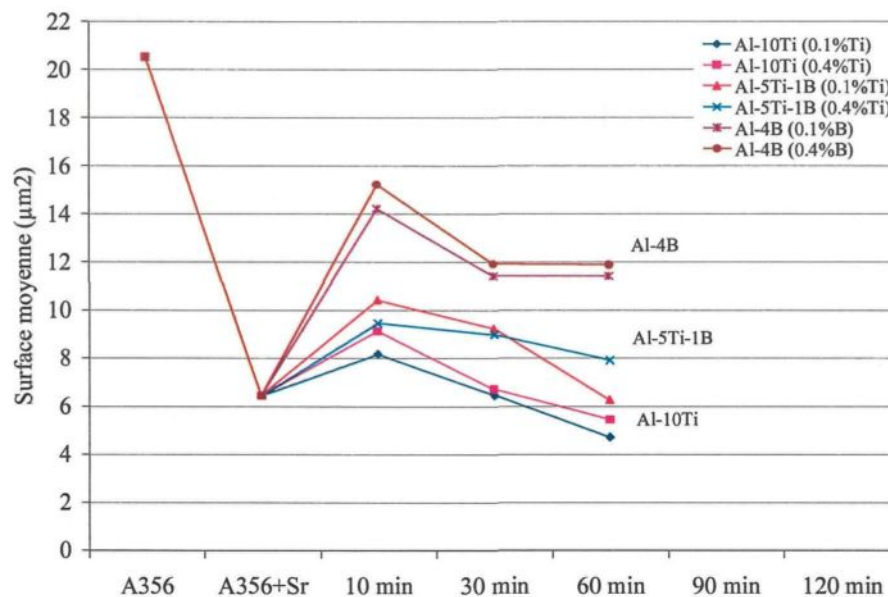
Il s'avère que le temps de maintien du métal liquide joue un rôle important et a une influence majeure sur la température eutectique, et par conséquent, sur les différentes caractéristiques du silicium. Comme le montre la figure 117, la surface moyenne des particules diminue graduellement en fonction du temps du maintien pour atteindre une valeur minimale ($4.4 \mu\text{m}^2$), surtout en présence de l'alliage mère Al-10%Ti après 2

heures de maintien. Pour ce même temps de maintien, la surface moyenne du silicium eutectique est de l'ordre de $5.64 \mu\text{m}^2$ lorsque le raffineur Al-5%Ti-1%B est en présence du strontium. Lorsque le raffineur Al-4%B est combiné avec du strontium, la surface atteint une valeur importante ($8.59 \mu\text{m}^2$) et elle excède même la surface des particules de silicium dans un alliage modifié ($6.42 \mu\text{m}^2$).

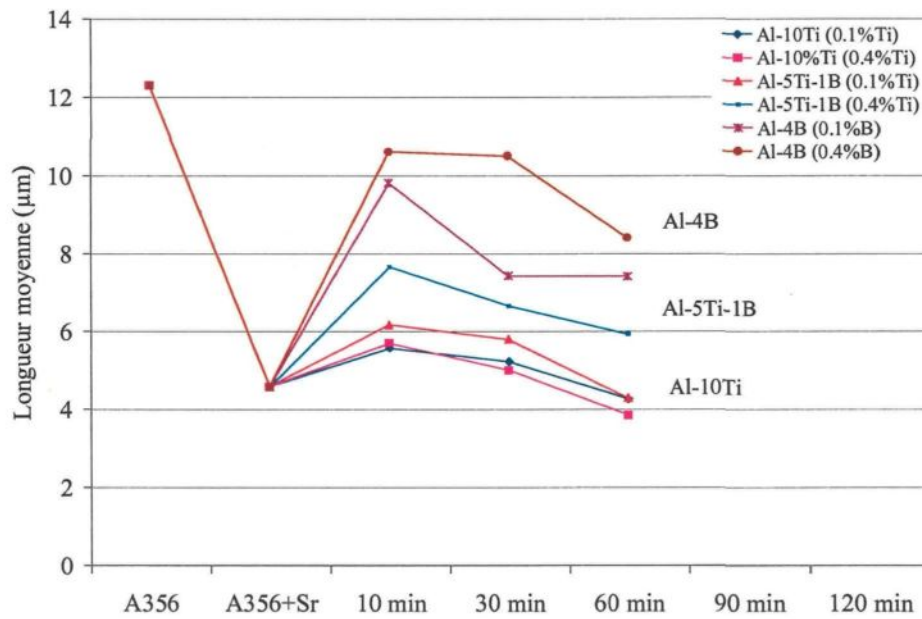
En ce qui concerne les autres paramètres caractérisant la phase silicium eutectique, à savoir, la longueur moyenne des particules, le rapport longueur/largeur (L/l aspect ratio) et la densité, les courbes qui représentent ces valeurs montrent la même tendance de variation. Autrement dit, quand l'alliage subit uniquement la modification au strontium, on note une réduction forte au niveau de la longueur moyenne et du rapport aspect ratio L/l. Une fois l'alliage soumis à deux traitements (modification et affinage des grains), ces valeurs augmentent pour atteindre une valeur maximale, et ce pour un temps de maintien de 10 minutes. Lorsque les échantillons reposent pour des temps plus longs, ces valeurs diminuent progressivement avant de se stabiliser. Concernant la rondeur des particules de silicium, la courbe de ce paramètre prouve une augmentation continue de la rondeur en fonction du temps de maintien du métal liquide. Plus la valeur de la rondeur tend vers le chiffre 1, plus les particules sont arrondies ou sphéroïdisées.

La mesure des différents paramètres liés aux particules du silicium eutectique a montré une tendance homogène dans la variation de ces paramètres pour les trois affineurs de grain. Lorsque l'affineur de type Al-10%Ti est ajouté au métal liquide en présence du strontium, la modification et l'affinage des grains atteignent les valeurs désirées prouvant que le titane ne réagit pas avec le strontium. Quant à l'alliage binaire Al-4%B, lorsqu'il est combiné avec du strontium, les valeurs des caractéristiques du

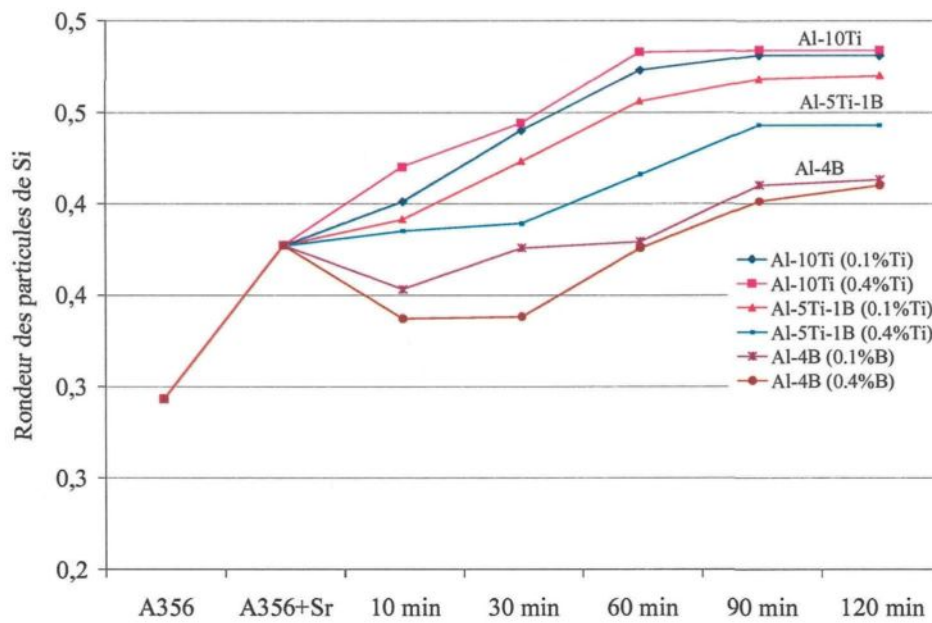
silicium eutectique qui sont loin de celles d'un alliage modifié confirment bel et bien l'interaction aiguë entre le strontium et le bore, affaiblissant par la suite l'effet du modificateur à cause de la formation des composés de types SrB_6 . L'alliage mère Al-5%Ti-1%B combiné au modificateur Sr présente une interaction partielle entre les deux agents, prouvant que le titane crée une enveloppe autour du bore en empêchant par conséquent l'affinité importante qui relie le bore et le strontium. La figure 117 résume les mesures concernant les caractéristiques du silicium eutectique dans un alliage A356 contenant 200 ppm Sr, affiné par trois types d'affineurs de grain (0.1% Ti et/ou B) et maintenu à des temps de coulée différents. Notons que pour chaque affineur de grain, les mesures des caractéristiques du silicium (surface moyenne, longueur moyenne, rapport longueur/largeur, rondeur et densité des particules) concernent seulement deux concentrations différentes en titane et en bore, soit 0.1% et 0.4% en titane ou en bore (% en poids).



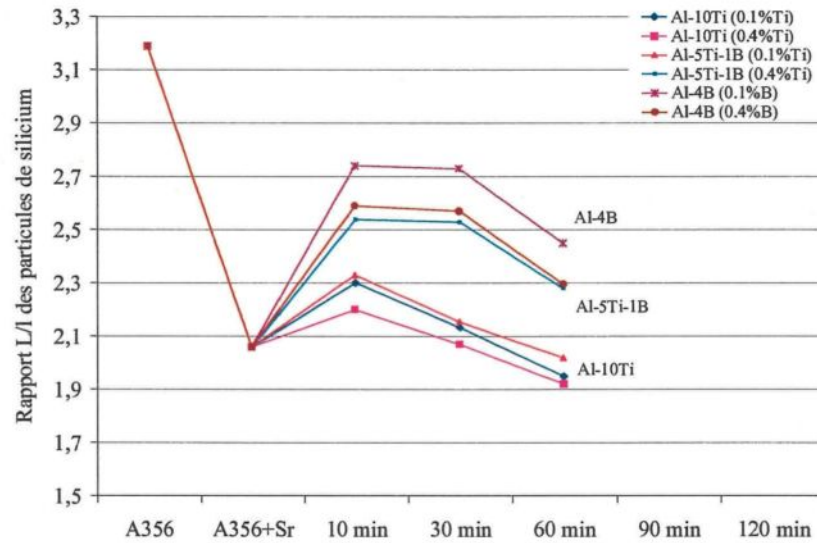
(a)



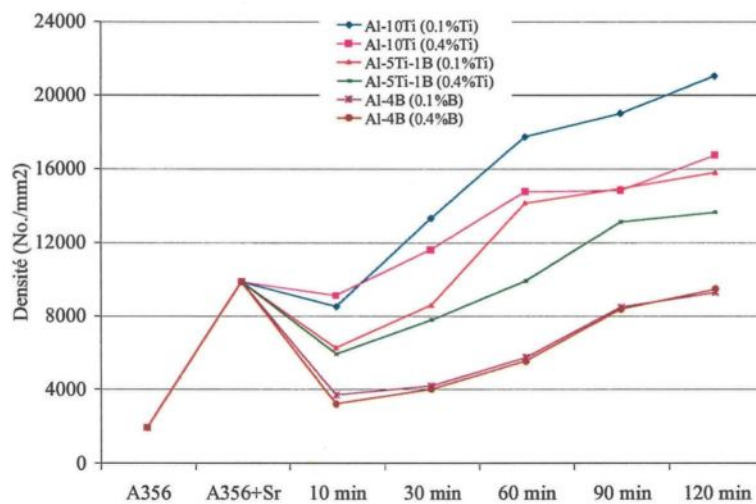
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 117 Caractéristiques des particules de la phase silicium eutectique : (a) surface moyenne (μm^2), (b) longueur moyenne (μm), (c) rondeur, (d) rapport longueur/largeur, (e) densité (No./mm^2)

5.4 Alliage hypereutectique 390

La microstructure de l'alliage hypereutectique 390 se compose principalement de grands blocs de silicium primaire, de grands grains primaires d' α -Al, y compris des dendrites, et

des réseaux interdendritiques du silicium eutectique aciculaire des intermétalliques de cuivre Al_2Cu formés le long de la région interdendritique. La structure aciculaire du silicium non modifiée agit en tant que canalisation verticale interne de contraintes dans la microstructure et fournit un chemin facile pour la rupture, qui est la raison première du bas niveau de dureté de ces alliages. La figure 118 offre un aperçu de la microstructure d'un alliage 390 traité par 0.4% Ti, 200 ppm Sr et coulé après 30 minutes de temps de maintien. Sur cette figure, les particules du silicium eutectique sont loin d'être modifiées vu le grand pourcentage de silicium présent dans cet alliage hypereutectique (~17%Si) et la quantité insuffisante de strontium ajouté pour la modification. Les principales phases sont montrées par des flèches. En effet, en plus de la matrice d'aluminium, on retrouve le silicium primaire sous forme de blocs, des phases en fer telle que $\alpha\text{-Fe}$ appelée "écriture chinoise", le silicium eutectique, la phase en cuivre Al_2Cu , la phase en titane sous forme TiSi_2 , et d'autres phases comme Mg_2Si et $\beta\text{-Fe}$ (Al_5FeSi).

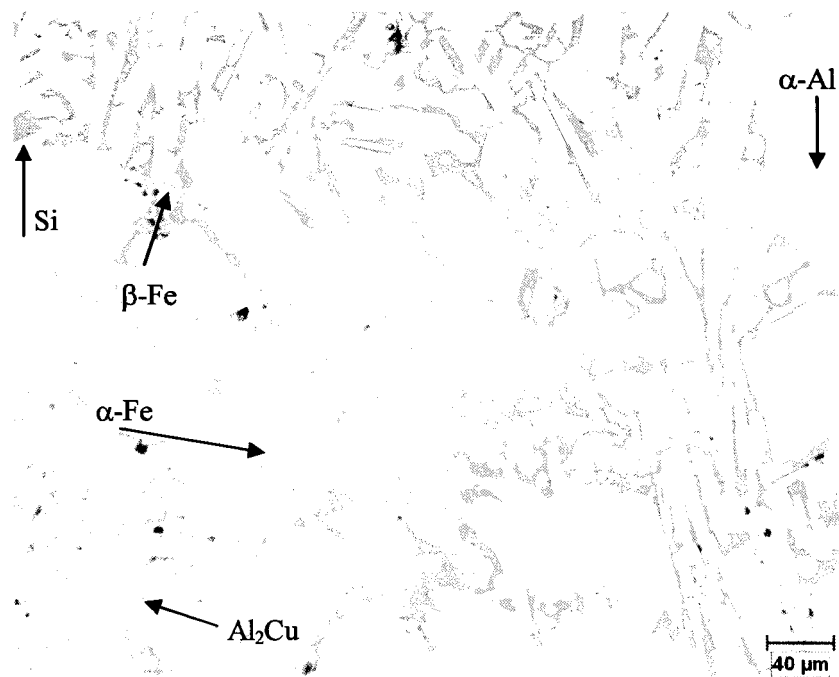


Figure 118 Micrographie optique décrivant la microstructure riche en phases d'un alliage 390 traité par 0.4%Ti (Al-10%Ti) et 200 ppm Sr (Al-10%Sr)

5.4.1 Analyse thermique

Cet alliage est utilisé soit pour des coulées sous pression ou soit pour des coulées au moule permanent. La teneur élevée en silicium (17% Si) donne au métal liquide une bonne fluidité et les nombreuses particules de silicium ont également comme conséquence une résistance à l'usure élevée et une basse dilatation thermique. La concentration élevée en cuivre (4 à 5%) et magnésium (0.50 à 0.60%) laisse cet alliage traitable thermiquement, fournissant par conséquent d'excellentes propriétés à des températures élevées. Les utilisations typiques de cet alliage se retrouvent dans les blocs de moteurs, les têtes de cylindres et les compresseurs.

L'analyse thermique s'est imposée comme un outil puissant qui détermine avec succès les caractéristiques thermiques, la fraction du solide et la quantité de chaleur dégagée durant le processus de solidification. La courbe d'analyse thermique relative à l'alliage hypereutectique A390 est donnée par la figure 119. En se basant sur le digramme de phase du système binaire Al-Si, durant le refroidissement, le métal liquide donne une première précipitation relative au dépôt des particules primaires de silicium. Ces dernières prennent une forme de blocs très grossiers avec une taille variant entre 100 à 150 μm , figure 120 (a).

Quant à la précipitation de la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$, elle se produit sur une gamme de température, ce qui rend difficile à révéler les températures réelles de germination et de croissance de cette phase (T_{N1} et T_{N2}) d'une façon précise. La formation des phases continue cette fois-ci avec la phase du silicium eutectique suivie par l'apparition des intermétalliques de magnésium et du cuivre puisque cet alliage en contient suffisamment (4.5% en poids). La présence du titane avec un pourcentage de 2%

en poids (0.08% en poids comparativement à l'alliage A356) est assez importante dans l'alliage de base pour offrir un certain affinement à la phase dendritique. Les réactions en détails avec leurs températures suggérées durant la solidification sont données au tableau 13. La zone de l'eutectique montre le silicium eutectique, des aiguilles de la phase Al_5FeSi , une grande quantité de Al_2Cu et quelques particules de type $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$. La formation de la majorité des intermétalliques de Mg_2Si semble avoir été accomplie durant la réaction 5. La solidification s'achève après la formation de la phase eutectique du cuivre (phase F).

Tableau 13 Réactions dans l'alliage hypereutectique 390 (17%Si) [2]

Pics	Réactions	Température suggérée (°C)
A	Si primaire	670
B	Développement du réseau dendritique	561
C	$\text{Liq.} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_5\text{FeSi}$	575
D	$\text{Liq.} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$	555
E	$\text{Liq.} + \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$	512
F	$\text{Liq.} \rightarrow \text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$	507

Les alliages hypereutectiques Al-Si présentent une forte combinaison désirable des caractéristiques, comme la coulabilité, un coefficient d'expansion thermique bas, une résistance à la corrosion et une bonne usinabilité. La haute concentration en silicium dans ces alliages est principalement responsable de plusieurs de ces caractéristiques. Cependant, une petite taille et une distribution uniforme des particules de silicium sont essentielles pour accomplir l'optimum des propriétés de l'alliage.

Le silicium primaire dans les alliages hypereutectiques n'est pas aisément nucléé par les impuretés qui sont habituellement présentes dans les alliages. La réduction de la taille du silicium primaire est normalement achevée par l'addition du phosphore P dans le

métal liquide. Le phosphore réagit avec l'aluminium liquide pour produire des composés de type AlP finement dispersés. Ces derniers ont une structure cristalline très similaire à celle du silicium, et réagissent comme des sites de nucléation hétérogènes pour le silicium. L'addition du phosphore est habituellement effectuée par l'introduction des alliages mères de type Cu-P où le pourcentage en P varie de 1 à 15 % en poids. D'autres éléments comme le Mg, W, S et La ont été reportés être des modificateurs efficaces mais aucun n'a réalisé une importance commerciale.

D'autre part, les alliages eutectiques Al-Si sont affinés par l'addition de Sr, Na ou Sb. Ces éléments affectent la croissance et l'embranchement des cristaux eutectiques durant la solidification, et par conséquent influencent leur taille et leur morphologie. Cependant, la microstructure des alliages eutectiques va être changée par la présence du phosphore à travers la formation des cristaux de silicium primaire en modifiant la taille et la morphologie du Si eutectique.

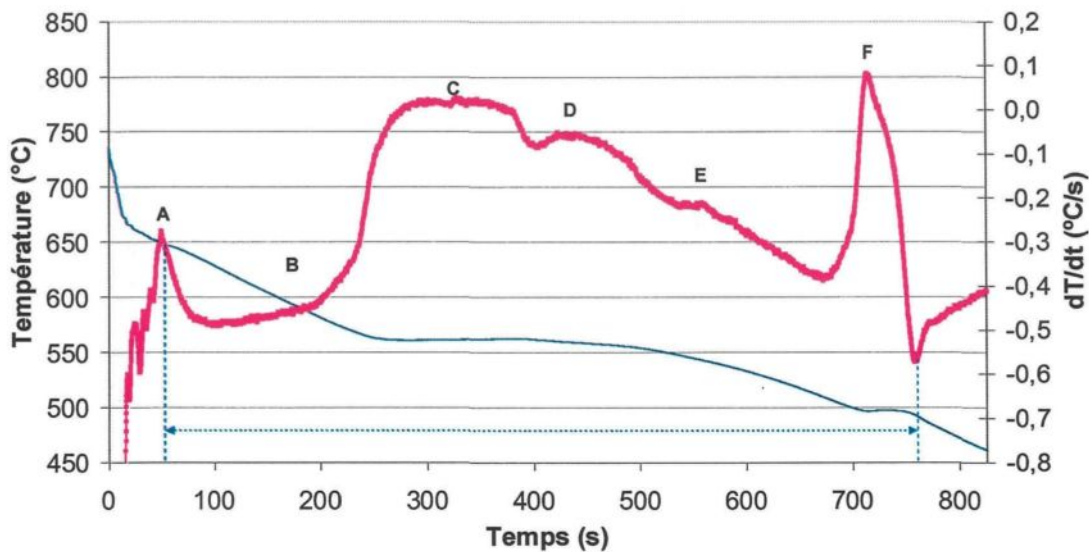


Figure 119 Courbe d'analyse thermique d'un alliage A390 (17%Si) tel que coulé à un taux de refroidissement de ~ 0.8 °C/s dans un moule en graphite

5.4.2 Influence du traitement combiné dans l'alliage 390

5.4.2.1 Effet sur la taille des grains

Un échantillon d'alliage 390 non traité montre une répartition hétérogène de la phase dendritique α -Al avec des dendrites disposées aléatoirement. Après l'addition du titane ou/et du bore, on a observé que ces éléments sont capables de décomposer la structure allongée de la phase dendritique, provoquant une structure de type cellulaire. La figure 120 (b) illustre ce changement de la morphologie de la phase préeutectique après addition du titane et du strontium. Les particules en blocs représentent le silicium primaire (voir la flèche). Le titane supplémentaire aux alliages modifiés par le strontium semble avoir un effet sur la transition étirée à cellulaire, bien que la structure soit toujours du type mélangé. De même, la modification reste loin d'être réalisée puisqu'on note toujours un mélange au niveau des particules eutectiques de silicium (aciculaires et lamellaires). Il est important de noter que dans un échantillon plus allié (présence de plusieurs éléments), les directions de la croissance orientée ne sont pas évidentes, contrairement à un échantillon légèrement allié en éléments d'alliage, dans lequel les directions de croissance sont clairement distinguées.

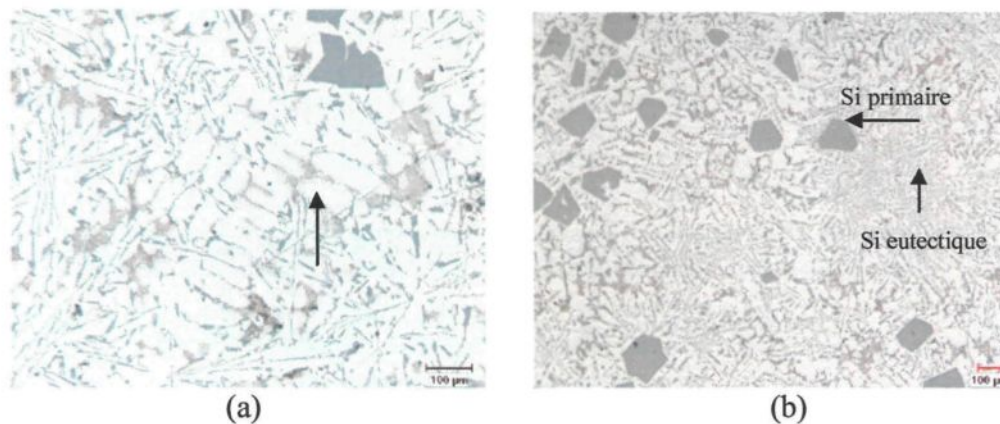


Figure 120 Microstructure de l'alliage 390 montrant la forme de la phase dendritique : (a) structure allongée ou étirée, (b) structure cellulaire après addition du titane et du strontium (flèches montrant le Si primaire et le Si eutectique)

L'évolution de la taille des grains dans l'alliage hypereutectique 390 est illustrée à la figure 121. Dans l'alliage de base (alliage n'ayant subi aucun traitement), les grains sont grossiers et leur taille atteint une valeur allant de 1450 à 1600 μm comme valeur maximum. Lorsque 0.1% Ti sous forme Al-10%Ti est ajouté à cet alliage de base, la taille granulaire est réduite seulement à environ 1200 μm surtout quand le bain liquide est maintenu juste pour dix minutes avant d'être coulé. Cette diminution en taille est équivalente à 25% comme pourcentage de réduction comparativement à 67% dans le cas d'addition de 0.1%Ti à l'alliage hypoeutectique A356. On note aussi une perte de la réduction de la taille des grains avec l'augmentation progressive en titane et le prolongement du temps de maintien du métal liquide. Plus ce dernier est maintenu longtemps, plus des phases de type $(\text{Al,Si})_2\text{Ti}$ ont tendance à se former ce qui a comme conséquence un effet d'affaiblissement plus aigu. Des spécimens traités par 0.4% Ti et 200 ppm Sr, et maintenus à 120 minutes offrent une taille granulaire maximale (~ 1475 μm). Ces phases de disiliciure de titane privent les particules Al_3Ti de leur rôle d'agir comme des sites de nucléation pour la phase dendritique $\alpha\text{-Al}$. La figure 121 illustre bien ces observations.

Quant à la figure 122, elle représente la variation de la taille des grains dans une série d'alliage 390 traité cette fois-ci par 200 ppm Sr en plus des additions progressives en titane et en bore à l'aide de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B. Un ajout de 0.1% Ti et 0.02%B combiné avec 200 ppm Sr à l'alliage de base laisse sa taille granulaire chuter à peu près de 1415 μm . Ceci représente une réduction faible puisque l'alliage de base est caractérisé par des grains dont la taille est allant de 1450 à 1600 μm . Le maintien du métal liquide a un impact négatif sur la réduction de cette taille puisque cette dernière

augmente en fonction de l'augmentation du temps de maintien du bain liquide. Même si la teneur en alliage mère Al-5%Ti-1%B croît, la taille granulaire ne subit pas de grand changement et elle est presque constante pour un temps de maintien donné. Un spécimen traité par 200 ppm Sr, 0.4%Ti, 0.08%B et coulé après deux heures d'attente montre une taille des grains maximale (1555 μm). Comme l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B génère deux sites de nucléations (Al_3Ti et TiB_2) pour la phase préeutectique $\alpha\text{-Al}$, ces emplacements sont fortement influencés par la grande affinité entre le titane et le silicium d'une part (formation de TiSi_2), et d'autre part, par l'interaction partielle existant entre TiB_2 et le strontium. Ces interactions se combinent pour diminuer au maximum le pouvoir d'affinage des grains de l'alliage mère Al-5%Ti-1%B.

Le traitement combiné de la série d'alliage 390 par le strontium et le bore a une influence très remarquable par rapport aux deux affineurs de grain cités auparavant. En effet, comme décrit dans l'alliage hypoeutectique 356, le bore et l'agent de modification réagissent entre eux pour former des composés de type SrB_6 . Ces derniers rendent le métal liquide pauvre en bore libre qui est supposé être un bon affineur de grain. Bien que ces deux éléments consomment autant d'atomes de bore et de strontium, ceci n'empêche pas de réaliser quand même un affinement des grains puisque la taille de ces derniers diminue à une valeur d'environ 1434 μm . Cette valeur obtenue correspond à une addition de 0.1% B en poids et à un temps de maintien de 10 minutes. Les échantillons maintenus pour des périodes de 10 à 60 minutes sont caractérisés par des tailles de grain assez similaires, tandis que les échantillons gardés pour des temps prolongés avant d'être coulés adoptent des tailles granulaires grossières dont la valeur est similaire à celle d'un alliage non traité. La figure 123 résume ces observations.

Dans l'absence de tout traitement du métal liquide, la taille des grains dans l'aluminium pur est grande et elle est de l'ordre de 2800 μm environ. Quand 7%Si en poids y est ajouté, cette même taille chute pour atteindre une valeur de 1854 μm . Et dans l'alliage hypereutectique 390 (~17%Si), la taille de grain s'étale entre 1450 μm et 1600 μm . Ce qui laisse à prédire que le silicium agit comme affineur en l'absence des affineurs de grain usuels (Al-Ti-B). Ce résultat est bien cadré par ceux obtenus par Lee et *al.* [78]. La figure 124 résume ces observations. D'autre part, et d'une manière générale, la taille des grains augmente en fonction de l'augmentation du contenu du silicium dans les alliages dont les grains sont affinés par le titane et/ou le bore. Ce qui porte à croire que le silicium agit comme étant un élément qui empoisonne l'effet des affineurs de grain. Les aspects "d'empoisonnement" du silicium sont très variés. On note principalement, la ségrégation du disiliciure de titane TiSi_2 sur la surface des phases Al_3Ti ou en couvrant les surfaces $\{0001\}$ des particules TiB_2 . Le silicium diminue aussi l'énergie interfaciale solide liquide S-L (γ_{SL}), ce qui diminue l'angle de contact pendant la nucléation hétérogène. D'ailleurs, le silicium est connu pour sa valeur très faible au niveau de la restriction de croissance des grains (5.9), comparativement au titane qui est caractérisé par un coefficient de limitation de croissance élevé (245.5).

Un aperçu de la forme des grains dans l'alliage hypereutectique 390 est donné par la figure 125. Sur cette dernière, on remarque un contraste qui n'est pas tout à fait clair en comparaison avec les photos de la macrostructure concernant l'alliage hypoeutectique 356. À peine les joints de grain peuvent être distingués l'un de l'autre. Cette difficulté est due principalement à la teneur élevée en silicium (~ 17%Si) d'un côté, et de l'autre, à la présence du cuivre en grand pourcentage (~ 4,5%Cu). Ce dernier rentre très rapidement

en réaction avec les acides utilisés pour une telle attaque chimique afin de révéler la macrostructure de l'alliage étudié.

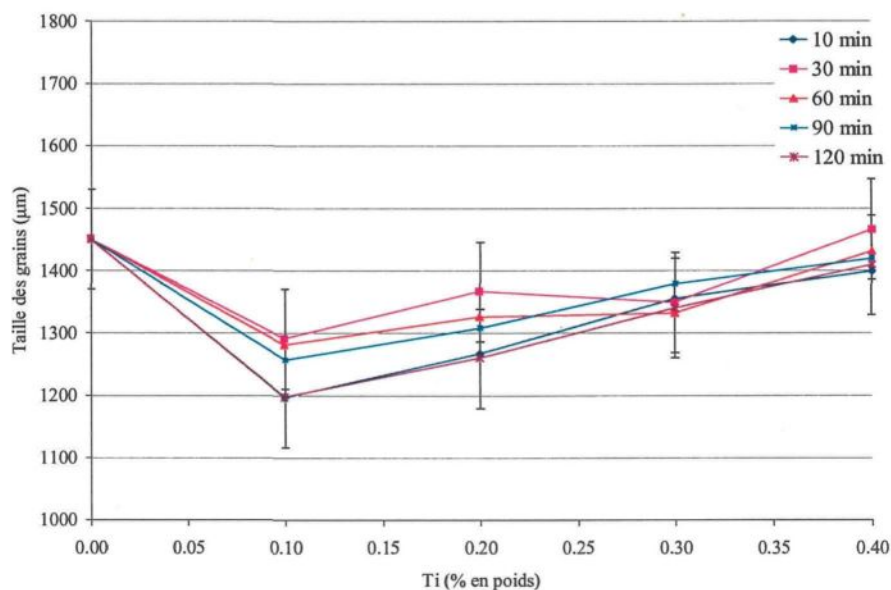


Figure 121 Variation de la taille granulaire dans des échantillons 390 traités par 200 ppm Sr et des additions progressives en Ti sous forme Al-10%Ti

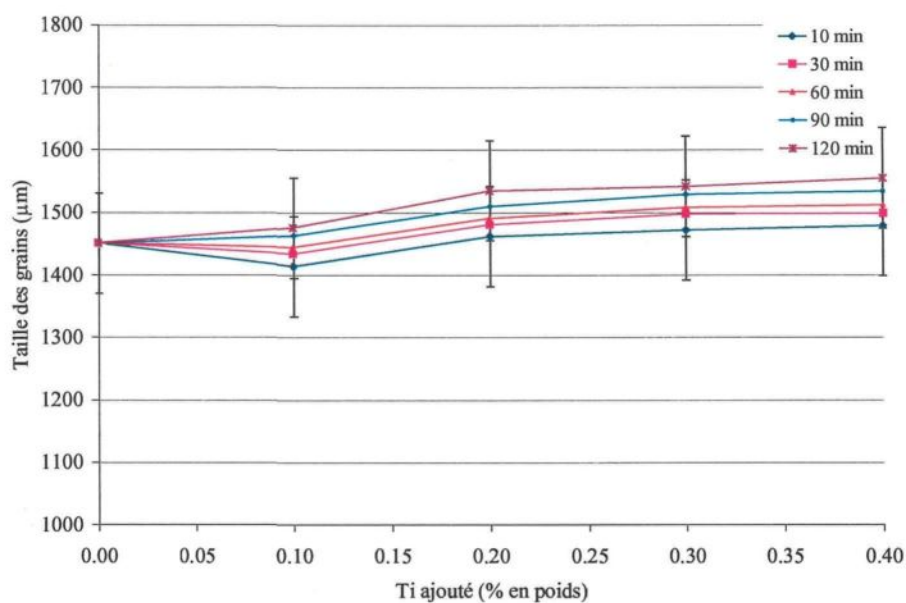


Figure 122 Variation de la taille granulaire dans des échantillons 390 traités par 200 ppm Sr et des additions progressives en Ti et en B à l'aide de Al-5%Ti-1%B

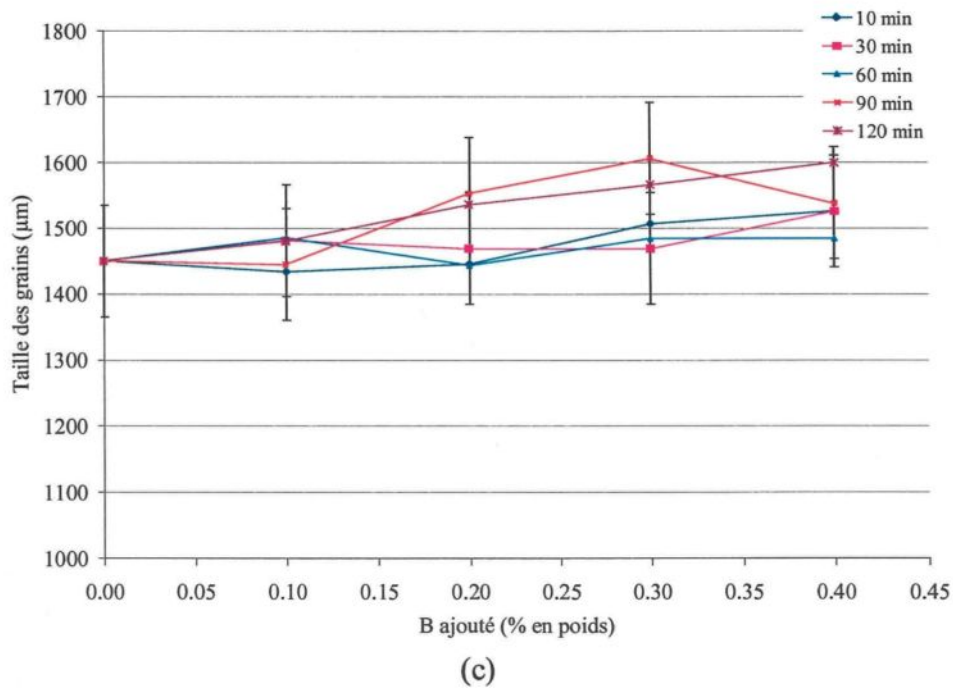


Figure 123 Évolution de la taille des grains dans des spécimens relatifs à l'alliage hypereutectique 390 traité par 200 ppm Sr et des additions croissantes en bore sous forme d'alliage mère Al-4%B

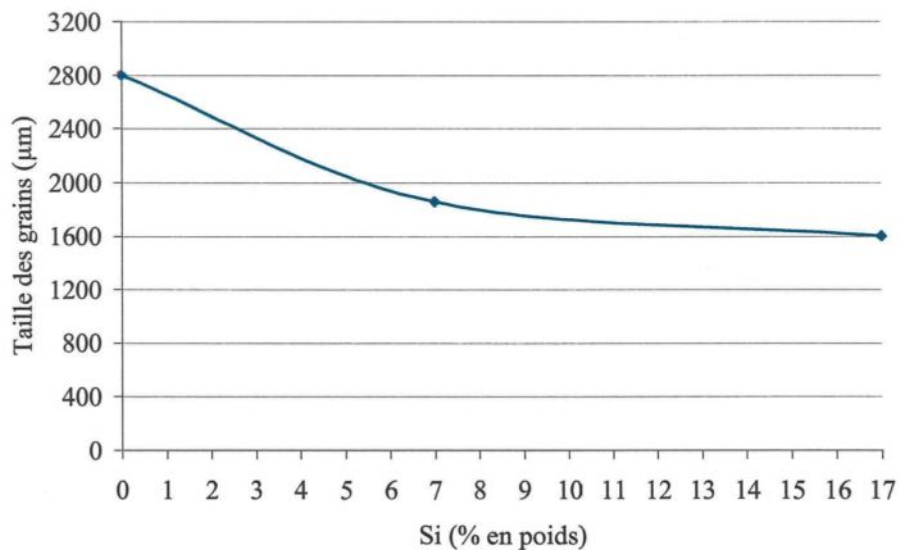


Figure 124 Variation de la taille des grains dans l'aluminium pur (0%Si), dans l'alliage hypoeutectique 356 (~7%Si) et dans l'alliage hypereutectique 390 (~17%Si) en fonction du Si en pourcentage en poids.

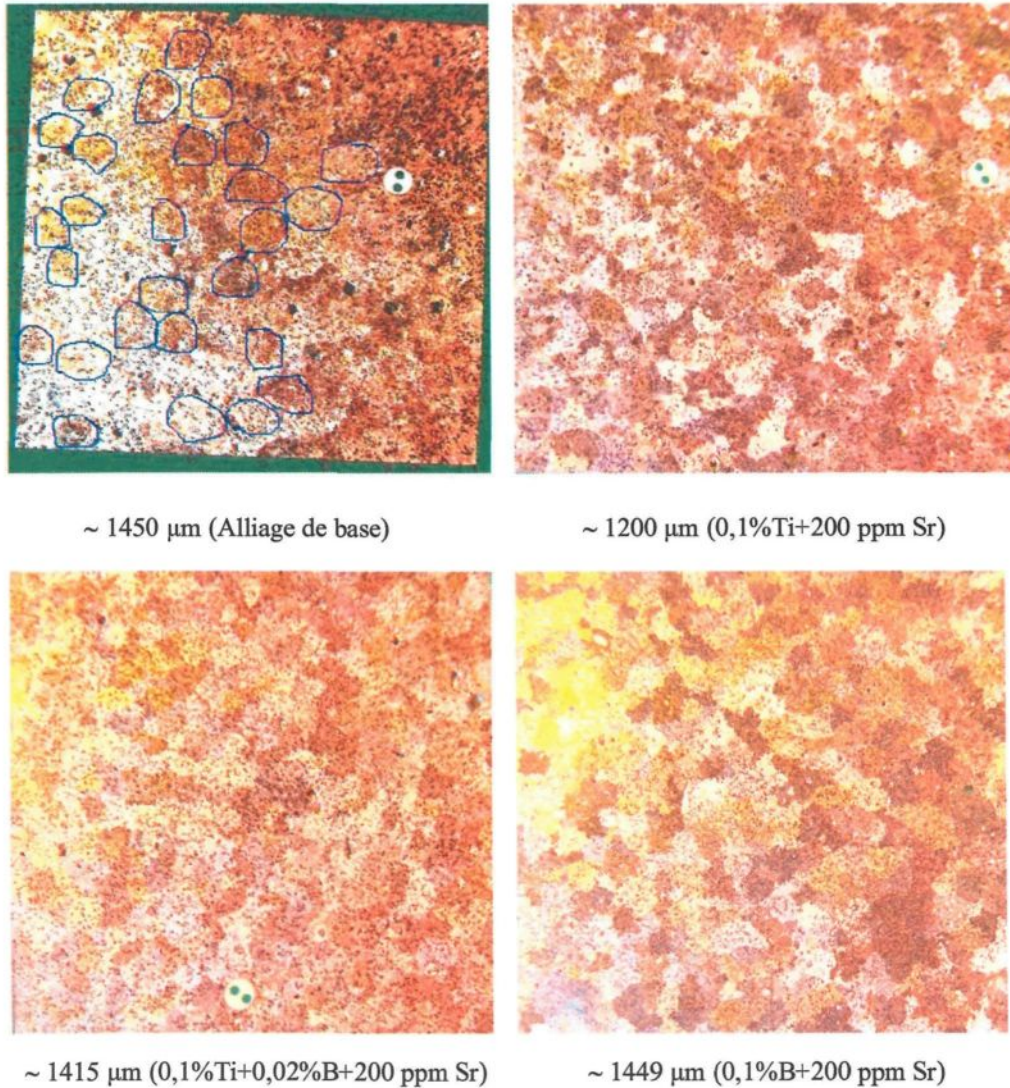


Figure 125 Forme des grains dans un alliage hypereutectique 390 traité par trois additions différentes en affineur de grain : Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B et Al-4%B

5.4.4.2 Effet sur les particules du Si eutectique

La microstructure d'un alliage hypereutectique de type A390 (~17% Si) offre diverses phases et intermétalliques dispersées dans la matrice d'aluminium. Dans un alliage non modifié, le silicium se trouve sous deux formes différents : le silicium primaire (forme de blocs) et le silicium eutectique qui prend une forme aciculaire comme présenté à la figure 126 (a). Une fois le strontium ajouté au métal liquide, une bonne partie du silicium

aciculaire subit un changement et devient assez modifié. Une modification complète est très loin de se réaliser puisque la quantité de strontium ajoutée est de l'ordre de 200 ppm tandis que le pourcentage en silicium est de 17% en poids. Le silicium primaire reste intact vu sa grosseur et sa quantité dans la matrice. Toujours au niveau de la microstructure, dans un alliage non modifié, la phase dendritique change de morphologie : la transition d'une forme allongée ou étirée, voir figure 126 (b), à une forme de rosettes arrondies lors de la présence du modificateur s'effectue, surtout en combinaison avec un affineur de grain comme illustré à la figure 126 (c).

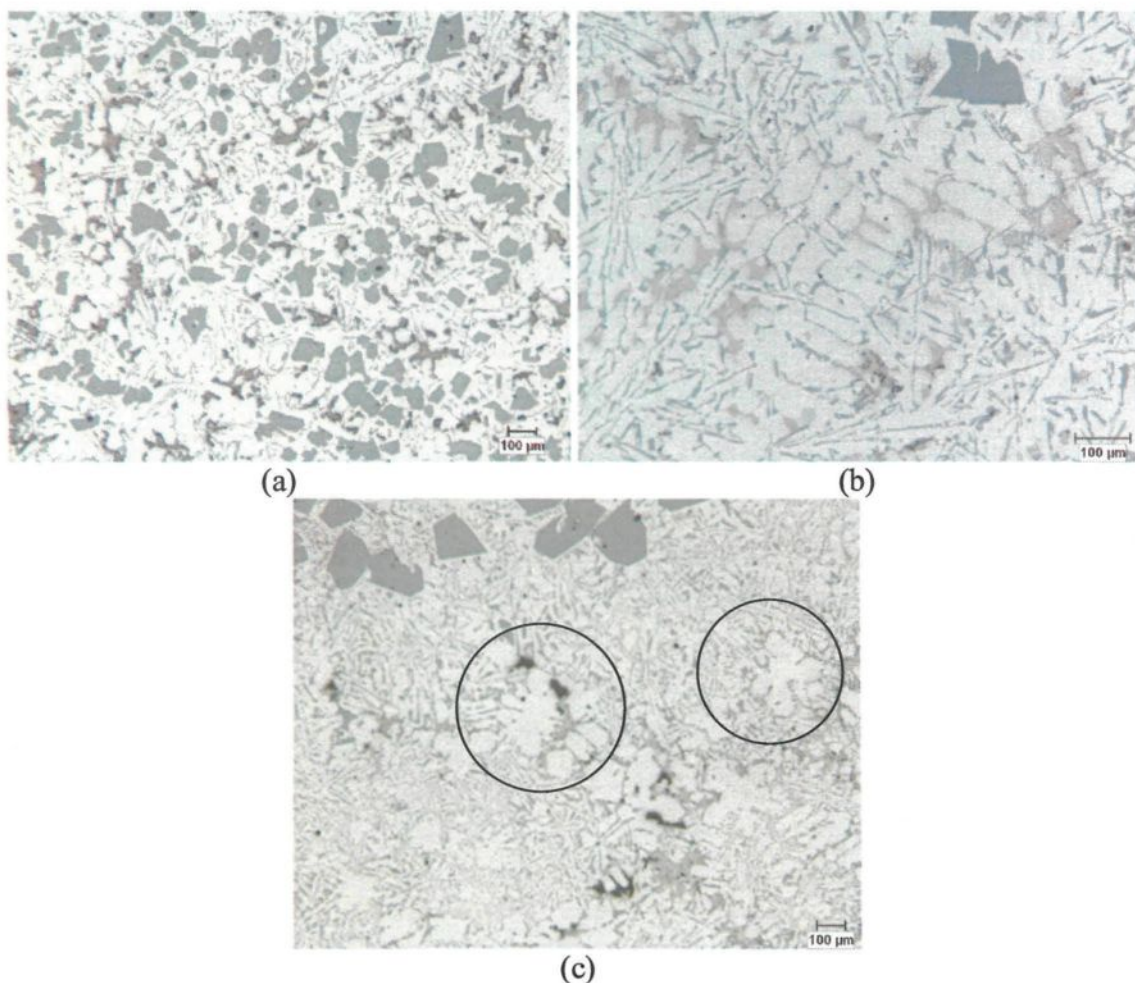


Figure 126 Microstructure de l'alliage A390 : (a) non modifié (alliage de base), (b) forme après grossissement (alliage de base), (c) alliage traité par 200 ppm Sr, mélange d'un silicium aciculaire et assez fibreux en présence de Si primaire, forme dendritique arrondie ou de rosettes

Il est bien connu que l'addition du strontium a comme conséquence une baisse de la température de la réaction eutectique et par conséquent une augmentation de la surfusion de cette réaction [162,163,164]. Les courbes de refroidissement de l'alliage 390 (Al-17%Si) obtenues par l'analyse thermique pendant la solidification ont prouvé que la température T_N , définie comme premier changement apparent de la première dérivée (dT/dt) de la courbe de refroidissement selon la méthode de Tamminen [165], a augmenté avec l'addition du strontium dans l'alliage hypereutectique lorsque ce dernier est traité aussi par Al-10%Ti ou Al-5%Ti-1%B. McDonal et *al.* [166] ont pensé que l'augmentation de T_N indique que les particules AlP, un emplacement probable de nucléation du silicium eutectique, avaient été empoisonnées par le strontium. Dans le cas d'un traitement par le strontium et le bore (sans addition du titane), les zones de la réaction eutectique se déplacent légèrement sous la valeur de la température eutectique d'un échantillon traité par le strontium seulement.

Cependant, la température de nucléation diminuée du silicium eutectique suggère seulement que la surfusion exigée soit augmentée. L'addition du strontium laisse réaliser la nucléation eutectique difficilement à une température élevée. Mais la nucléation n'arrête pas, et exige que le métal liquide doive avoir une surfusion à une température plus basse.

Après l'addition du strontium, une première conclusion est que la morphologie du silicium eutectique change, transformant les particules de ce dernier en forme fibreuse ou globulaire uniformément distribuées (juste dans certains endroits). Il est bien noté aussi que le strontium homogénéise la répartition volumique de la phase dendritique en la dispersant.

Dans le même cadre, Lozano et Pena [151] ont travaillé sur un alliage Al-Si contenant un haut niveau de silicium traité par le strontium. En ce qui concerne les cuboïdes primaires de silicium (silicium en blocs), leurs résultats métallographiques quantitatifs indiquent que l'addition du strontium ne mène pas aux changements appréciables de la fraction de volume des cuboïdes, tandis que l'addition du titane mène à une augmentation de cette fraction. Cependant, la taille des cuboïdes diminue nettement après l'addition du modificateur et, à un moindre degré, après l'addition de l'affineur.

La figure 127 illustre une zone élargie relative aux températures de nucléation et de croissance du silicium eutectique dans une série d'alliage hypereutectique 390 traitée par 200 ppm Sr et du titane (Al-10%Ti). Dans l'alliage de base qui n'a subi aucun traitement, la température de nucléation est de l'ordre de 564,6 °C avec une surfusion d'environ 1,27 °C. Une fois le strontium ajouté, avec une quantité de 200 ppm, la température de nucléation des particules eutectiques diminue légèrement (560 °C) avec une surfusion qui avoisine 0,9 °C. L'ajout du titane à l'aide de Al-10%Ti provoque une augmentation des températures de nucléation et de croissance du silicium eutectique. Ceci peut être expliqué par l'effet d'empoisonnement créé par la phase de disiliciure de titane $TiSi_2$.

Cette phase a beaucoup d'influence sur le pouvoir des affineurs de grains et sur le degré de modification eutectique. Lorsque le métal liquide est prolongé pour longues périodes, la phase $TiSi_2$ a tendance à se former davantage, et par conséquent, sa densité et sa fraction surfacique augmente. C'est pour cette raison qu'on remarque une perte au niveau de l'effet du strontium comme modificateur du silicium. Ceci est traduit par l'augmentation des deux températures de nucléation et de croissance eutectiques qui

atteignent 562 °C. Ceci est bien noté sur les courbes montrant la solidification de la zone eutectique. D'autre part, l'échantillon 390, coulé juste après 10 minutes de temps de maintien et auquel du strontium et du titane sont ajoutés, ne montre aucune surfusion au niveau de la température du silicium eutectique et présente des caractéristiques presque semblables à celles d'un alliage modifié.

Dans cette même série d'alliage 390 traitée par du strontium (Al-10%Sr), du titane et du bore (Al-5%Ti-1%B), on remarque un déplacement de la température eutectique vers des valeurs plus élevées que celle démontrée par l'alliage 390 traité avec seulement du strontium. Quoique le pourcentage de titane et de bore soit augmenté, la température eutectique reste presque stable en avoisinant une valeur d'environ 563 °C. Et même si le métal liquide est maintenu pour des durées prolongées, cette température diminue légèrement sans avoir un sens significatif. La figure 128 résume ces remarques.

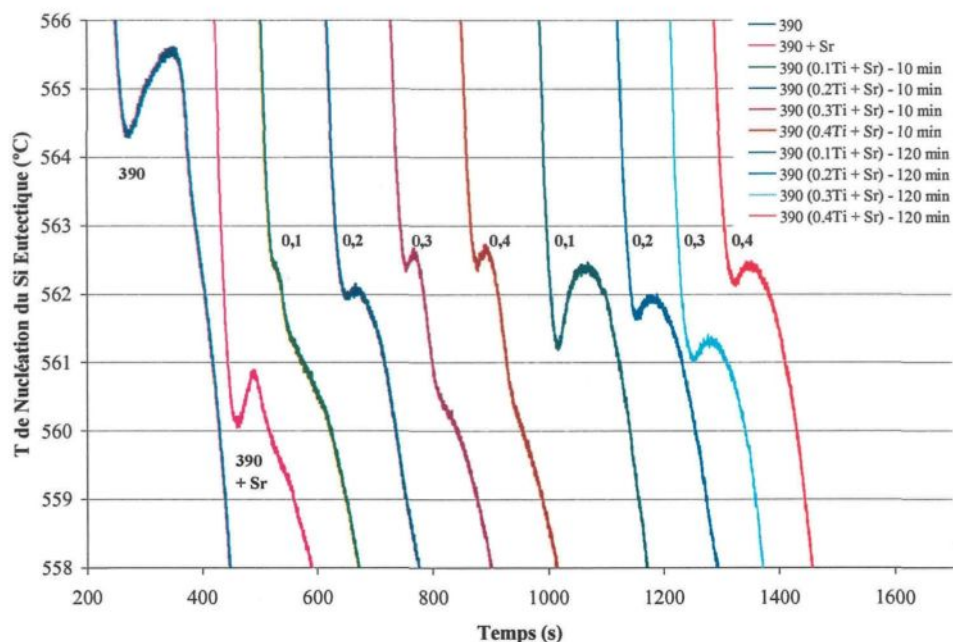


Figure 127 Courbes d'analyse thermique montrant la zone de la température de nucléation du silicium eutectique dans une série d'alliage 390 (~17%Si) coulée après deux temps de maintien, traitée par 200 ppm Sr et du titane dont le pourcentage ajouté allant de 0.1 à 0.4% (Al-10%Ti)

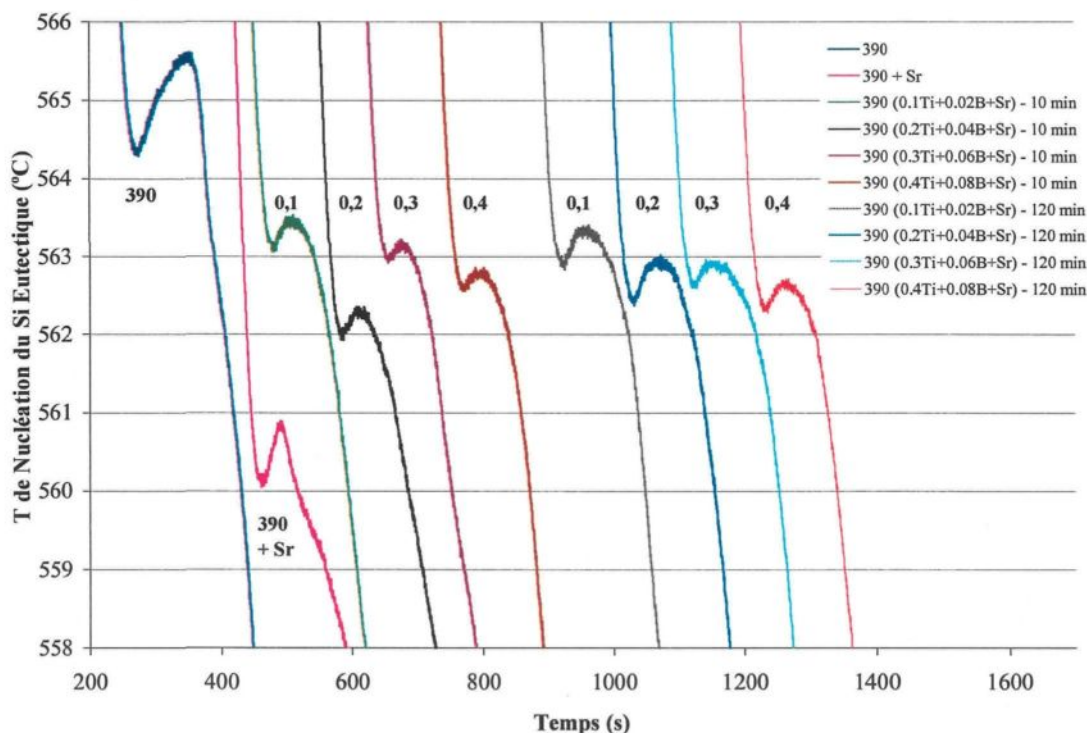


Figure 128 Courbes d'analyse thermique montrant la zone de la température de nucléation du silicium eutectique dans une série d'alliage 390 (~17%Si) coulée après deux temps de maintien, traitée par 200 ppm Sr, du bore et du titane dont le pourcentage ajouté allant de 0.1 à 0.4% (Al-5%Ti-1%B)

Quand à la troisième série d'alliage 390, une fois le bore (Al-4%B) ajouté, on note une augmentation au niveau de la température des particules eutectiques d'un degré seulement. Ceci est observé pour les spécimens coulés après 10 minutes comme temps de maintien. Lorsque ce dernier est prolongé pour une période de deux heures, les courbes de solidification montrent de nouveau une légère dépression de la température de nucléation d'un degré. Ce qui mène à prédire que le bore peut agir comme un modificateur dans les alliages hypereutectiques (~17%Si). Ces observations sont illustrées à la figure 129. Il s'avère que la combinaison de l'affineur de grain Al-4%B et l'agent de modification Sr cause une amélioration des caractéristiques du silicium

eutectique. Les valeurs de la température de nucléation des spécimens traités à la fois par le strontium et le bore ne sont pas loin de celle d'un alliage traité seulement par le strontium, ce qui cadre parfaitement avec les mesures des caractéristiques des particules du silicium eutectique et les résultats obtenus par Liao et *al.* [167], et Wang et *al.* [130].

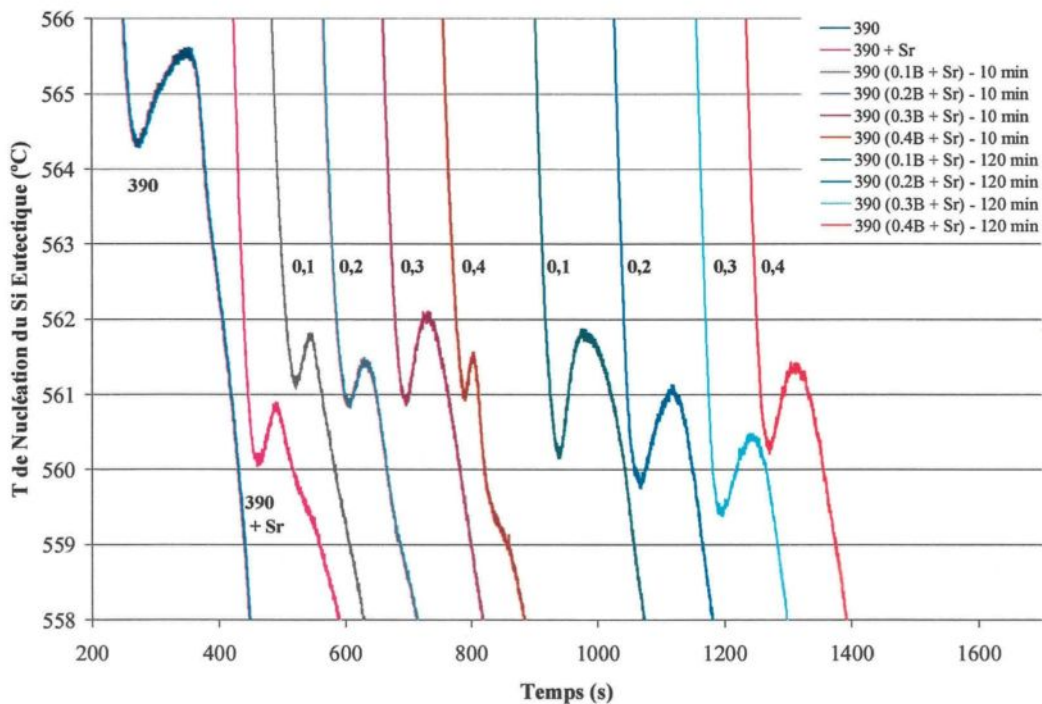


Figure 129 Courbes d'analyse thermique montrant la zone de la température de nucléation du silicium eutectique dans une série d'alliage 390 (~17%Si) coulée après deux temps de maintien, traitée par 200 ppm Sr, du bore dont le pourcentage ajouté va de 0.1 à 0.4% (Al-4%B)

Contrairement à ces observations, Nogita et Dahle [128] ont étudié l'effet de l'addition du bore sur les caractéristiques des courbes du refroidissement de l'alliage Al-15%Si, et ont prouvé que l'addition du bore n'a aucune influence évidente ni sur la température de nucléation, ni sur celle de la croissance d'eutectique. À l'opposé, ces deux températures augmentent considérablement avec l'addition du bore [164], et elles étaient plus élevées que celles en alliages non modifiés ou modifiés par le strontium.

Bien que l'addition du bore à l'alliage modifié par le strontium, ou une augmentation du taux de solidification, ait la puissance d'affiner les grains eutectiques, le mécanisme d'affinement de ces deux approches est pensé être différent. L'addition du strontium a comme conséquence une augmentation considérable du phénomène de la surfusion réelle du métal en fusion quand un grand nombre d'événements de nucléation eutectiques se produit. Dans ce cas-ci, la force d'entraînement pour la nucléation eutectique augmente et, en outre, d'autres emplacements potentiels de nucléation sont activés. En conséquence, des grains eutectiques sont affinés par l'addition du strontium. L'effet du taux de refroidissement fonctionne du fait de changer la surfusion réelle de l'alliage liquide.

À un taux de refroidissement plus élevé, la surfusion réelle du métal liquide est plus grande, augmentant le taux de nucléation d'eutectique, ainsi les grains eutectiques deviennent plus fins. L'effet du bore peut être dû à son rôle sur la nucléation d'eutectique. La température de nucléation diminue légèrement avec l'addition du bore dans les alliages traités par le strontium, indiquant qu'un nouveau mécanisme de nucléation peut fonctionner. L'addition de l'alliage mère dans le métal liquide offre un grand nombre d'emplacements efficaces pour la nucléation de la phase α -Al dans l'eutectique, favorisant par conséquent des événements de nucléation des grains eutectiques.

Puisque le silicium se trouvant sous deux formes distinctes dans l'alliage 390, un programme spécial a été effectué afin de faire la différence entre les deux et déterminer par la suite les différents paramètres caractérisant les particules du silicium eutectique. Contrairement à la variation de la surface moyenne du silicium eutectique dans l'alliage hypoeutectique A356, cette même surface dans l'alliage hypereutectique A390 augmente

progressivement avec le temps de maintien du métal liquide. En effet, elle s'élève à 115.3 μm^2 dans l'alliage non traité. Avec l'ajout de 200 ppm en strontium, elle atteint une valeur basse de l'ordre de 51.4 μm^2 .

La morphologie d'une bonne partie du silicium eutectique change d'une forme aciculaire à une forme assez fibreuse, mais elle reste loin d'être entièrement modifiée. Avec un temps de maintien plus long, le silicium eutectique revient à sa forme grossière initiale, et par conséquent, les propriétés de l'alliage maintenu pour des périodes trop longues sont quasi semblables à celles d'un alliage non traité. L'augmentation au niveau de la surface moyenne, la longueur moyenne et la diminution de la densité des particules de silicium sont dues essentiellement au regroupement et la croissance du silicium à l'état liquide puisque la diffusion à température élevée est très facile permettant ainsi aux éléments de bouger en liberté et de se rapprocher les uns des autres.

Avec une bonne quantité de modificateur Sr et l'application d'un taux de refroidissement élevé, la taille du silicium primaire peut être réduite. La figure 130 présente les variations des paramètres de la phase silicium eutectique dans des spécimens traités individuellement par trois alliages mères, Al-10%Ti, Al-5%Ti-1%B, Al-4%B, et contenant des concentrations en Ti ou/et en B, à savoir 0.1% et 0.4%. Le choix de ces valeurs a été fait uniquement pour avoir une bonne comparaison entre les additions minimum et maximum. Notons aussi que les valeurs mesurées des paramètres du silicium ne sont pas des valeurs absolues, mais elles donnent une idée de la grandeur de la taille des particules de silicium.

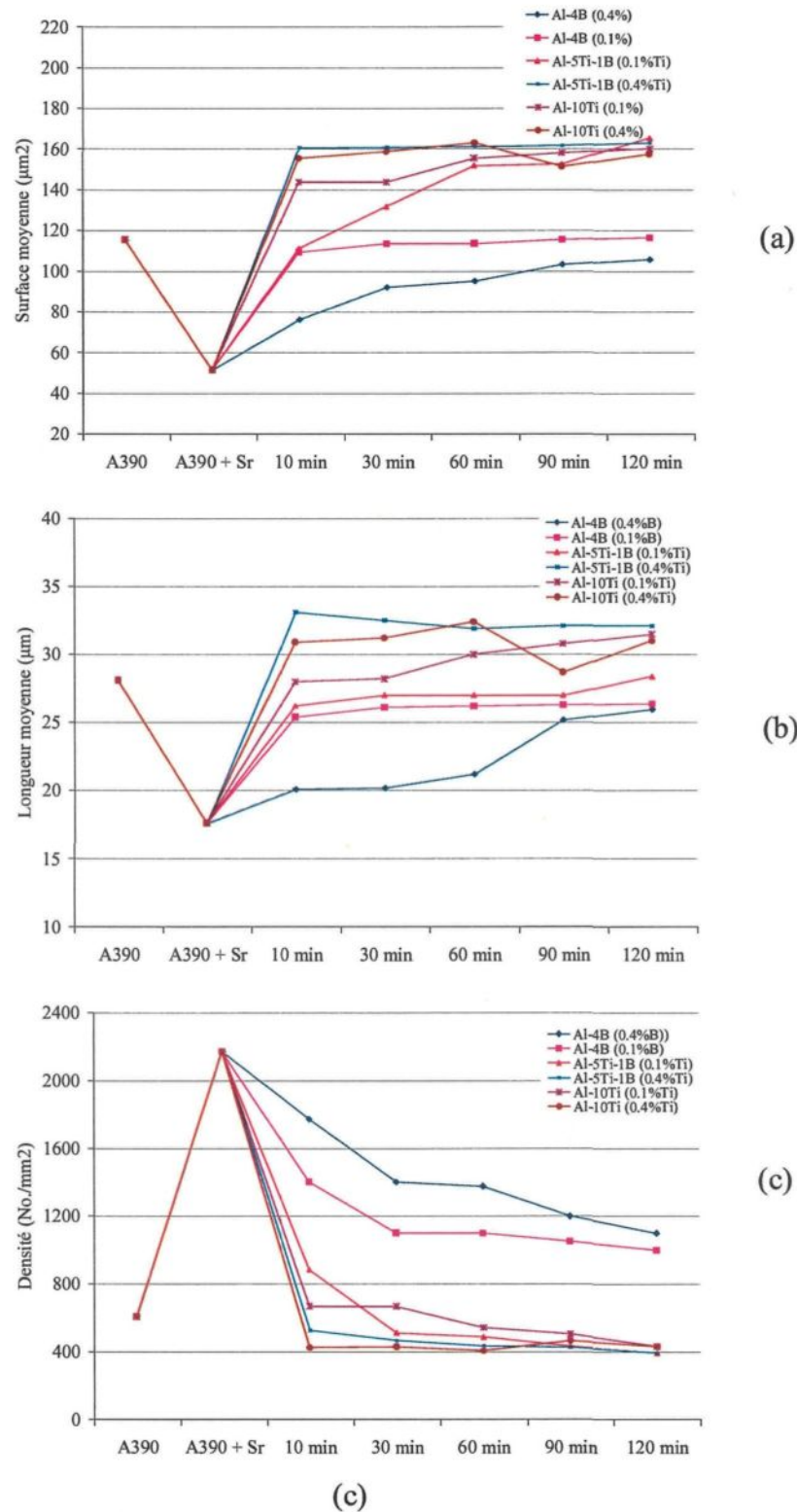


Figure 130 Paramètres du silicium eutectique dans l'alliage hypereutectique A390 traité par différents agents d'affinage et de modification. (a) surface moyenne (μm^2), (b) longueur moyenne (μm), (c) densité des particules (No./ mm^2)

5.4.3 Interaction Ti-Si

Il est bien connu que certains éléments d'alliage et d'impureté en alliages d'aluminium puissent compromettre l'efficacité d'affinement de grain des alliages mères d'Al-Ti-B, en particulier les affineurs de grain super-stoechiométriques, tels qu'Al-5%Ti-1%B qui contiennent des particules TiB_2 et Al_3Ti . Cet effet délétère se nomme habituellement sous le nom "effet d'empoisonnement". Le silicium est un élément typique qui peut empoisonner l'affinage de grain avec l'addition d'un alliage mère riche en titane comme mentionné par Spittle et Sadli [168], et Spittle et *al.* [169]. On a observé que, pendant la réalisation de l'affinement de grain des alliages de coulée Al-Si, quand le contenu de silicium excède 7% en poids, des débuts de grossissement de grain se produisent et l'ampleur de l'effet d'empoisonnement s'aggrave avec un contenu croissant de silicium.

Pour diminuer cet effet, une méthode efficace est d'augmenter le niveau d'addition de l'alliage mère d'Al-5%Ti-1%B afin de préserver plus de particules d'aluminures et de borures inchangées par le comportement d'empoisonnement [170]. Mais, l'augmentation des niveaux d'addition est une solution coûteuse. Une autre approche est de réduire le contenu du titane dans les alliages mères. En fait, quelques nouveaux alliages mères, tels qu'Al-3%Ti-3%B, Al-1%Ti-3%B, Al-3%B, etc., fournissent une meilleure exécution d'affinage de grain que l'alliage mère conventionnel d'Al-5%Ti-1%B [41, 22, 139]. On a également rapporté que quelques autres éléments, tels que le magnésium, le strontium, etc., contrecarrent efficacement "l'effet d'empoisonnement" du silicium [171].

Il s'agit en fait des phases de type $TiSi_2$ qui sont la cause principale d'un tel empoisonnement. Le micrographe donné à la figure 131 prouve la présence de ces

phases. D'autres chercheurs ont proposé que ce sont des particules Al_3Ti au lieu de TiB_2 , qui deviennent enduites par certaines aluminures ou siliciures complexes constituées par l'interaction du silicium avec Al_3Ti . Ces composés intermétalliques peuvent être incapables de nucléer l'aluminium pendant la solidification, puisqu'ils ont toujours été observés aux frontières de grain au lieu des centres de grain [172,173]. Cependant, puisque les atomes de bore sont trop légers pour être détectés par la spectroscopie de rayon X à énergie dispersive, la possibilité de l'existence des borures ne peut pas être exclue par l'absence du bore dans le spectre. Grâce à la spectroscopie de dispersion de l'énergie des rayons X, la phase TiSi_2 a été identifiée par la présence des pics d'intensité élevée relatifs aux éléments de titane et de silicium. Quant à la figure 132, elle illustre la distribution des éléments de cette phase dans un alliage 390 traité par 0.4%Ti et coulé après 120 minutes. Le spectre relatif à la phase TiSi_2 est donné à la figure 133.

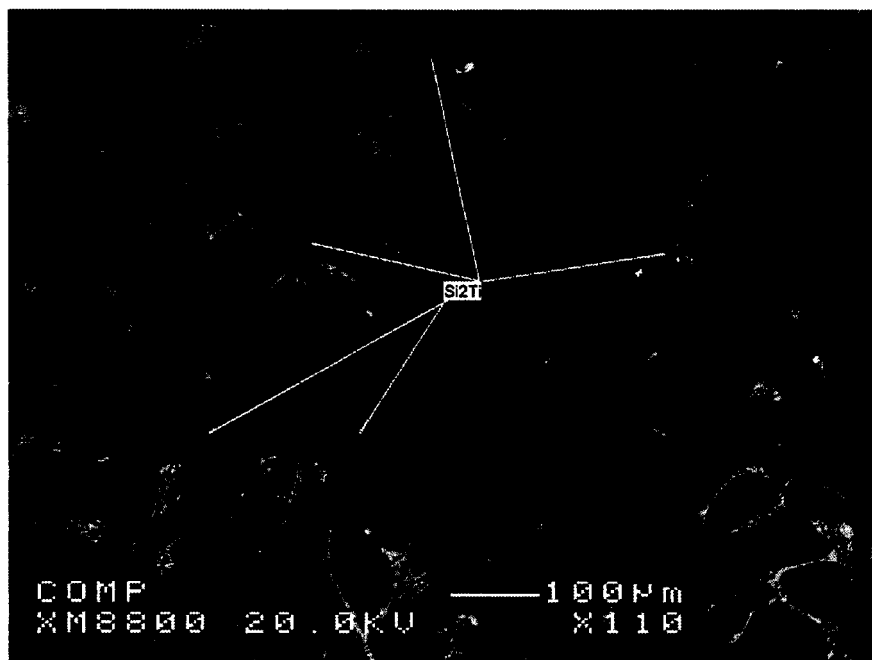


Figure 131 Micrographie optique identifiant la formation des phases TiSi_2 dans un alliage 390 (~ 17%Si) traité par 200 ppm Sr, 0.4%Ti et coulé à 750 °C après 120 minutes de temps de maintien

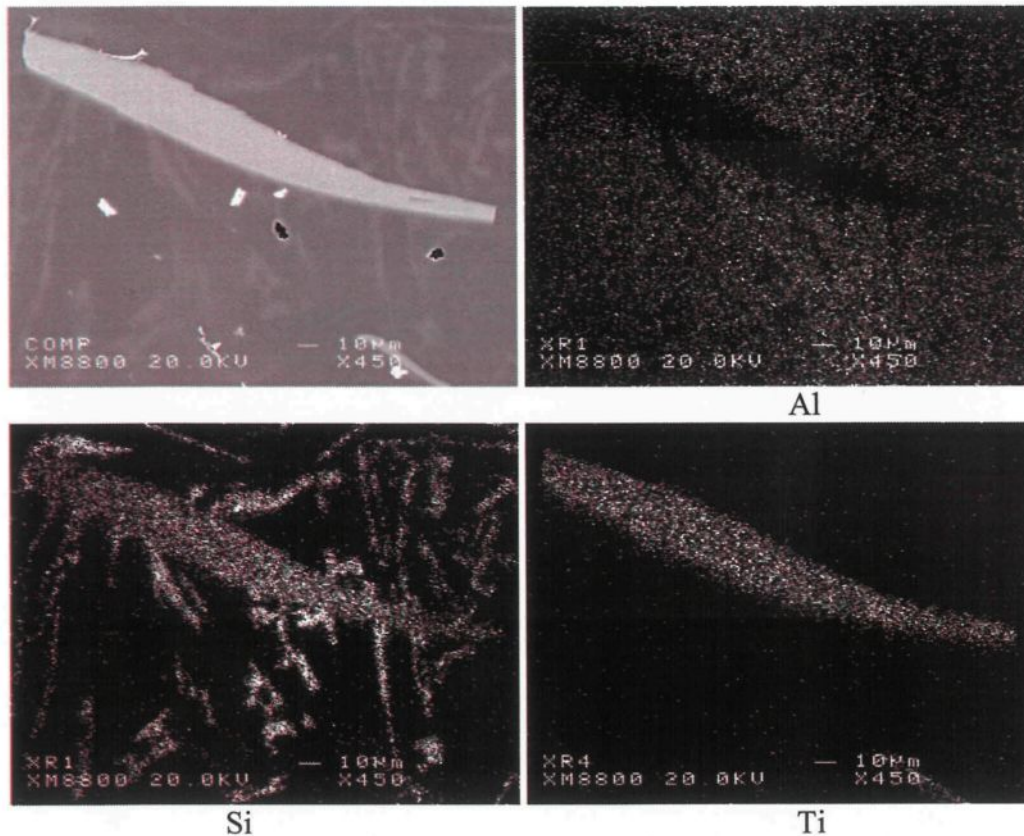


Figure 132 Distribution de l'aluminium, du titane et du silicium dans un alliage 390 traité par Al-10%Ti, 200 ppm Sr, montrant la phase $TiSi_2$ et coulé après 120 minutes de temps de maintien

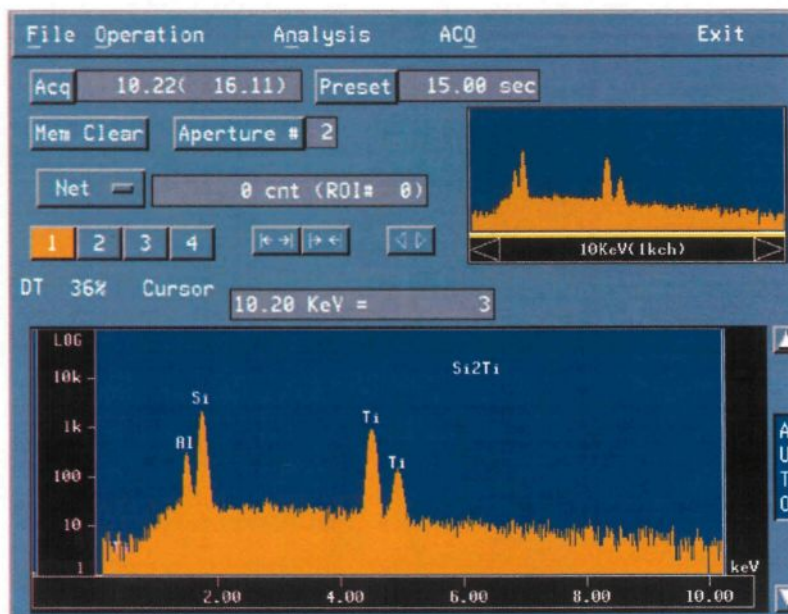


Figure 133 Analyse par rayons X à dispersion (EDX) de la phase $TiSi_2$ prouvée par des pics d'intensité élevée

D'autre part, la fraction surfacique de cette phase augmente selon le temps de maintien du métal liquide. Plus ce dernier est maintenu pour des périodes prolongées (120 minutes), plus la phase TiSi_2 a tendance à se former en adoptant une grande taille. La fraction surfacique dans un spécimen coulé après 10 minutes de temps de maintien est de l'ordre de 1,95. Pour un autre spécimen maintenu pour une période de 120 minutes avant d'être coulé, cette fraction surfacique augmente pour atteindre une valeur de 2,91. Ceci explique l'augmentation de la densité des intermétalliques TiSi_2 dans les échantillons maintenus pour des temps prolongés et auxquels du titane est ajouté. La figure 134 illustre cette augmentation dans deux alliages hypereutectiques (17%Si) maintenus pour deux périodes différentes (10 et 120 minutes). Les moyennes obtenues sont accompagnées d'un écart-type de l'ordre de ± 0.2 . Notons aussi que les lectures ont été réalisées sur des images scannées avec un grossissement de 110x.

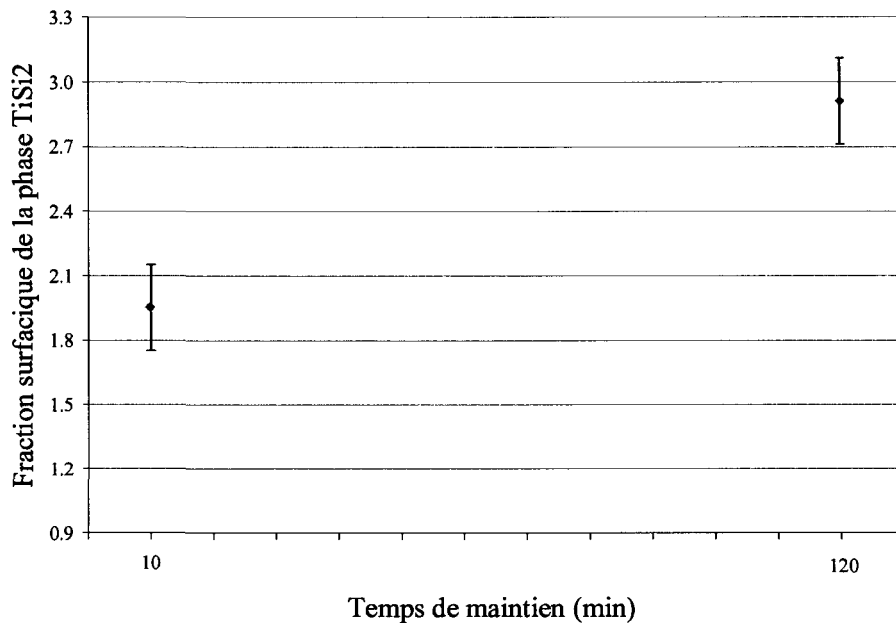


Figure 134 Variation de la fraction surfacique de la phase TiSi_2 dans deux alliages hypereutectiques 390 coulés après deux temps de maintien différents (balayage sur 15 images)

Selon Zhang et *al.* [174], la phase TiSi_2 est caractérisée par une structure orthorhombique C54. Chaque unité cellulaire contient 8 atomes de titane et 16 atomes de silicium. Les paramètres de la maille correspondante à cette phase sont comme suit : $a = 0.8252$ nm, $b = 0.4783$ nm et $c = 0.854$ nm [175]. La plupart des couches C54 minces sont formées par le dépôt du titane sur l'une $(111)_{\text{Si}}$ ou l'autre surface $(001)_{\text{Si}}$. Puisque les couches minces sont formées sur un plan cristallin particulier de silicium, l'assortiment d'atome peut seulement se produire sur ce plan. Cette observation est approuvée aussi par des travaux réalisées par Sukow et Nemanich [176], et par Lida et *al.* [177].

De son côté, le tableau 14 résume le pourcentage atomique de l'aluminium, du titane et du silicium dans la phase silicium-titane. Ceci a été effectué dans un alliage 390 traité par 200 ppm Sr, 0.4%Ti (Al-10%Ti) et coulé à 750 °C après 10 minutes comme temps de maintien. Les valeurs obtenues confirment la formation de la phase de disiliciure de titane TiSi_2 , ou plus précisément $(\text{Al,Si})_2\text{Ti}$.

Tableau 14 Identification de la phase $(\text{Al,Si})_2\text{Ti}$ dans un alliage hypereutectique 390 (éléments en pourcentage atomique)

Éléments (% atomique)		
Al	Ti	Si
9.4930	32.0190	58.1520
8.6420	32.2770	58.2980
9.5180	32.0190	58.1460
8.7180	32.2820	58.4000
8.5030	32.7030	58.4860
8.9060	32.4570	58.3370
~ 8.950	~ 32.280	~ 58.290

En fait, lorsque l'alliage binaire Al-10%Ti est introduit dans un alliage hypoeutectique (7%Si), les intermétalliques Al_3Ti provenant de l'affineur de grain dissolvent le silicium et leur formule devient $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$. Et quand ce même alliage mère

(Al-10%Ti) est introduit dans un alliage hypereutectique (17%Si), cette dernière phase se convertit en une nouvelle phase de type $(Al,Si)_2Ti$. La figure 135 représente la variation de la composition de la phase Al_3Ti (évolution du pourcentage atomique de l'aluminium et du silicium dans la phase Al_3Ti) en fonction du pourcentage en poids du silicium dans l'alliage. On remarque clairement que le pourcentage atomique de l'aluminium est en chute pour être remplacé par le titane et principalement par le silicium. La figure 135 résume ces variations.

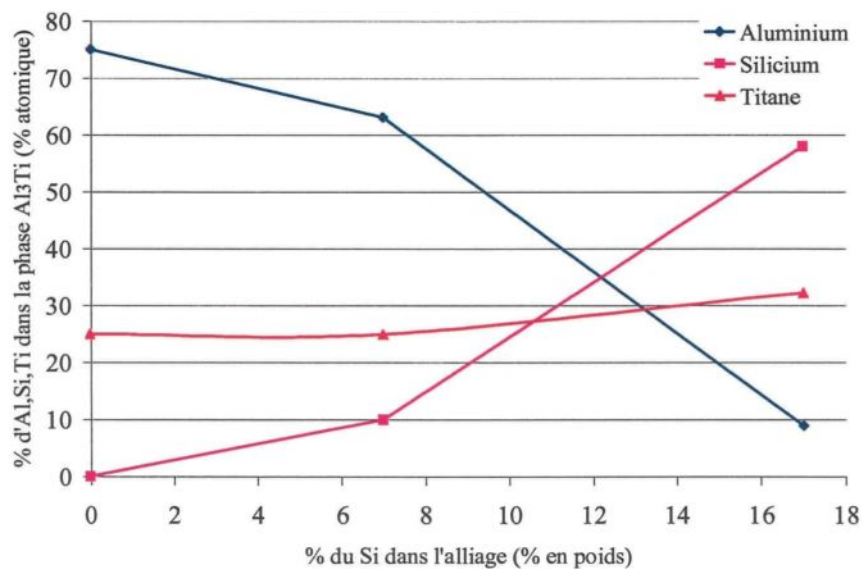


Figure 135 Variation de la composition de la phase Al_3Ti en fonction du silicium

Mais selon Qiu et *al.* [178], et tandis qu'il est plutôt difficile de trouver et identifier le composé d'empoisonnement en employant directement le microscope électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET), il est relativement facile d'étudier l'effet d'empoisonnement avec une recherche cristallographique systématique sur les composés intermétalliques possibles. Selon leur approche, l'addition d'un alliage

mère de type Al-Ti-B aux alliages Al-Si contenant plus de 2 % du poids en silicium peut mener à la formation de cinq composés intermétalliques contenant du silicium, c'est-à-dire, Ti_5Si_3 , $TiSi_2(C49)$, $TiSi_2(C54)$, $Al_{12}Si_3Ti_5$ et $Al_5Si_{12}Ti_7$. Une recherche cristallographique employant un modèle bien précis indique que seulement Ti_5Si_3 montre un assortiment cristallographique relativement faible avec la matrice d'aluminium. Par conséquent, Ti_5Si_3 , plutôt que les quatre autres siliciures, est suggéré comme le composé le plus susceptible de causer l'effet d'empoisonnement dans les alliages Al-Si de coulée. Étant un composé diminuant le degré de l'affinement des grains, Ti_5Si_3 empoisonne plus les substrats de la nucléation Al_3Ti plutôt que le TiB_2 parce que, d'un point de vue cristallographique, l'assortiment dièdre entre Ti_5Si_3 et Al_3Ti est raisonnablement bon, tandis qu'entre Ti_5Si_3 et TiB_2 , il est loin de l'idéal.

D'autre part, comme le strontium est un agent oxydant plus actif que l'aluminium, une partie significative des particules d'oxydes formées durant la coulée va générer des Sr-oxydes. Il s'avère que les Sr-oxydes ne contribuent pas à la modification de la phase silicium eutectique quoique le strontium soit toujours présent quantitativement dans le bain liquide. Ainsi, une fois l'oxyde en strontium formé, une bonne partie du silicium eutectique reste non modifiée. En plus, la présence des oxydes en Sr aura comme conséquence des niveaux élevés de récupération en strontium. La figure 136 montre l'association du strontium et de l'oxygène dans une zone, et la dispersion du silicium dans une autre zone. En conséquence, le silicium ne subit pas une modification majeure puisque le strontium est répandu loin du silicium en formant des oxydes de type Al_2SrO_3 . Ces oxydes sont le produit de la grande affinité qui existe entre le strontium et l'oxygène. Ils sont formés pendant la coulée du métal liquide et il est difficile de les enlever par

l'intermédiaire d'un dégazage. La formule stœchiométrique de ces oxydes est identifiée par une spectroscopie de longueur d'onde (WDS).

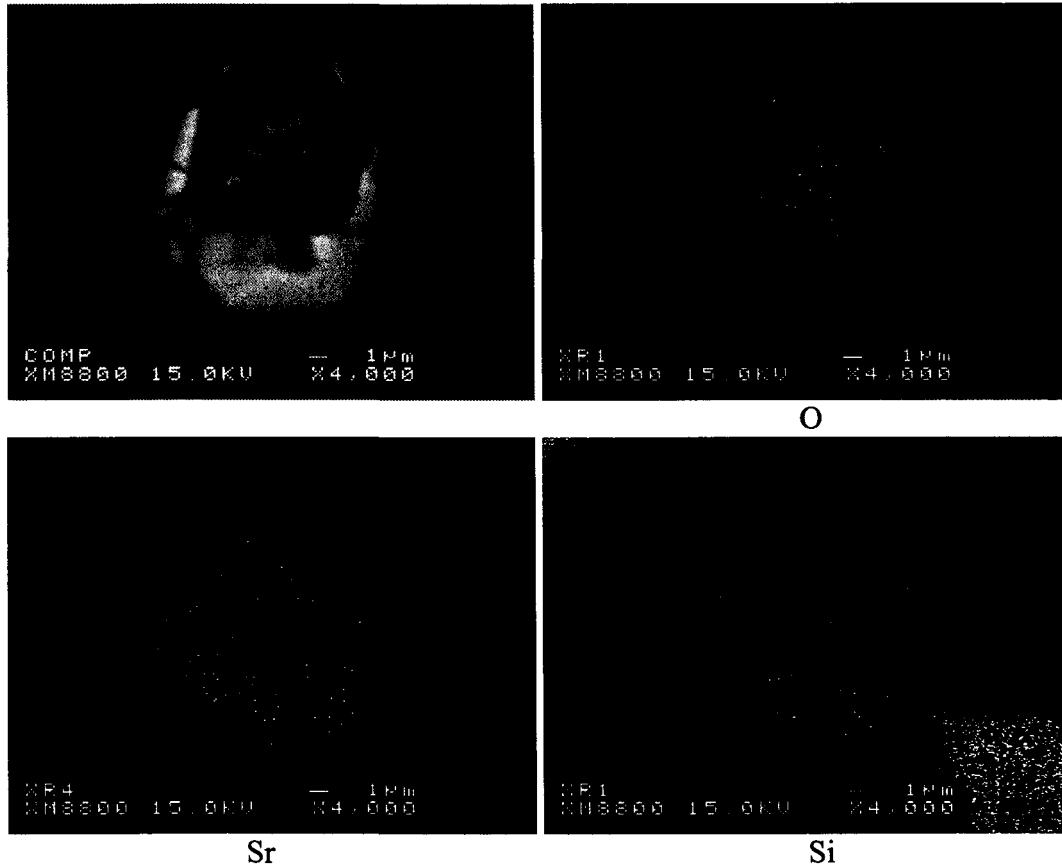


Figure 136 Formation des oxydes de type Sr-O dans un alliage 390 traité par 200 ppm Sr et Al-4%B, et coulé après 120 minutes de temps de maintien

5.5 Phénomène d'empoisonnement du Si

Les éléments dissous dans le métal liquide ont une grande importance dans l'affinage des grains. Ils limitent la croissance du solide puisqu'ils doivent diviser entre le solide et le liquide. La taille finale des grains du produit coulé dépend largement de la restriction de croissance imposée par les éléments du corps dissous, ce qui est bien représenté par le paramètre $Q = m \cdot c_0 \cdot (k-1)$, m étant le gradient de liquidus, c_0 la composition du bain liquide, et k le coefficient de partition du corps dissous entre le solide et le liquide. En

outre, ces éléments facilitent la transition colonnaire à équiaxe. Cependant, ces mêmes éléments peuvent également agir pendant l'étape de nucléation en affaiblissant ou en détruisant les centres de nucléation (empoisonnement de TiB_2 par le Si).

L'effet des éléments de corps dissous sur la croissance du solide peut être mesuré par le paramètre Q. Une valeur plus élevée de ce dernier expose des particules d'inoculant à des surfusions très grandes, et par conséquent une fraction plus élevée des particules devient active, favorisant une microstructure fine et équiaxe. L'effet de l'affinage de grain du corps dissous est attribué à la surfusion constitutionnelle qui ralentit la croissance de la dendrite due à la diffusion du corps dissous dans le front de l'interface jusqu'à ce que l'activation des autres emplacements de nucléation ait lieu. Cependant, des niveaux croissants de silicium peuvent occasionner une structure de grain grossière (empoisonnement de silicium) dans les alliages d'aluminium affinés avec des alliages mères de type Al-Ti-B comme mentionné par Sigworth et Guzowski en 1985 [18].

Cette étude et d'autres [94] ont prouvé que les alliages Al-Si qui ont plus de 7 % du poids en Si répondent mal à l'affinage de grain (empoisonnement) par des alliages mères de type Al-Ti-B. Ces derniers sont rendus inefficaces ou moins efficaces en présence d'un grand pourcentage en Si. Quelques autres investigateurs [179,180] ont indiqué que le silicium empoisonne les alliages Al-Si à partir de 3% du poids en Si. Puisque le processus de nucléation a une barrière d'énergie, l'effet "d'empoisonnement" du silicium peut être discuté en termes de son effet sur le bilan énergétique exigé pour la nucléation. L'efficacité catalytique, $f(\theta)$, d'un substrat est donné par la formule suivante :

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad [181]$$

où θ est l'angle de contact entre le noyau et le substrat. Sur la base du modèle classique pour la nucléation hétérogène, plus la valeur du $f(\theta)$ est petite, plus l'efficacité catalytique du substrat est grande. Quelques investigateurs ont mentionné que la valeur du $f(\theta)$ peut être affectée défavorablement par la ségrégation du silicium aux interfaces de particule/métal liquide.

5.6 Mécanismes d'empoisonnement du silicium

L'effet "d'empoisonnement" du silicium dans les alliages Al-Si a des aspects nombreux. Divers mécanismes sont suggérés pour des phénomènes "d'empoisonnement" de silicium. Parmi les aspects les plus importants de ce phénomène, on cite les mécanismes de perfectionnement de vitesse, d'aluminide ternaire, de tension superficielle et de siliciure (ségrégation).

5.6.1 Mécanisme de perfectionnement de vitesse de croissance des dendrites

Johnsson a suggéré en 1994 que des niveaux plus élevés de silicium causent une augmentation du taux de croissance de dendrite. L'augmentation de la taille de grain se produit à un niveau semblable de silicium causant ainsi des changements de la morphologie (de globulaire à dendrite). On a proposé que le bout le plus pointu d'une dendrite puisse disperser le corps dissous plus efficacement et se développer ainsi plus rapidement. Il est bien connu que quand une petite quantité des corps dissous qui sont bien partitionnés est ajoutée au métal liquide pur, des vitesses de dendrites puissent être augmentées. L'origine de cet effet peut être comprise en termes de critère de stabilité. De

ce critère, la surgélation s'avère être liée à la vitesse Y par :
$$Y = \frac{\Delta S D_s}{2 \Pi^2 Q \gamma} \Delta T_s^2$$

où ΔS est l'entropie de la fusion par volume unitaire, γ est l'énergie de l'interface de solide-liquide, et ΔT_s est la surfusion. Puisque le rayon de la stabilité marginale est significativement plus grand que le rayon critique de noyau, la surgélation de courbure peut être raisonnablement négligée. Il est évident que la vitesse de croissance dans les conditions indiquées soit inversement proportionnelle au paramètre de restriction de croissance [182].

L'addition du corps dissous à l'aluminium liquide pur augmente l'instabilité morphologique du bout dendritique, et selon l'analyse de la stabilité marginale, ce bout peut se développer avec un rayon plus petit. Avec des contenus très faibles en corps dissous, la croissance du solide est limitée par la diffusion de la chaleur plutôt que par la diffusion du corps dissous. Dans ce régime, quand la diffusion de corps dissous lui même n'empêche pas de manière significative la croissance du solide, le bout plus pointu de dendrite provoqué par l'addition de corps dissous permet à la chaleur latente de se répandre rapidement plus loin, permettant une croissance plus rapide.

Les conditions pour ce perfectionnement de vitesse ont été intensivement analysées par Lipton et *al.* [183], qui prouvent que pendant que le corps dissous est ajouté à un métal liquide pur, la vitesse de dendrite à une surgélation globale donnée augmente en premier lieu et diminue par la suite. À mesure que le contenu de corps dissous est augmenté, la diffusion de corps dissous devient le facteur limitateur dans la croissance du cristal et l'effet normal de restriction de croissance du corps dissous est évident. Il peut être conclu que le perfectionnement de vitesse n'est pas approprié pour l'affinage de grain conventionnel des alliages. On le trouve seulement pour un contenu total très faible de corps dissous (< 50 ppm) dans lequel l'affinement de grain ne serait pas possible.

En dépit de cette conclusion, le perfectionnement de vitesse a souvent été appelé pour expliquer des variations de l'affinage des grains. Johnsson et Bäckerud [184] ont prouvé que l'effet de restriction de croissance du corps dissous semble correspondre à l'inverse des valeurs élevées du Q_{total} .

Ces derniers auteurs [181] ont également montré l'augmentation de la taille des grains pour des alliages avec 3 % du poids en silicium. Il semble donc très probablement que cette augmentation granulaire soit associée au silicium en particulier. Greer et *al.* [182] ont conclu que cette augmentation de la taille des grains est reliée à un effet spécifique du silicium en empoisonnant l'étape de nucléation de l'affinage de grain. Ils ont mentionné que des effets de perfectionnement de vitesse ne sont connus que pour donner un maximum de vitesse à mesure que le contenu de corps dissous est augmenté et les effets peuvent être vus seulement quand la quantité de corps dissous est très faible.

D'ailleurs, la transition globulaire à dendritique dans d'autres systèmes binaires d'aluminium n'est pas accompagnée d'une augmentation de taille de grain et de plus elle s'oppose au comportement de croissance. En outre, Johnsson et Bäckerud [181] ont fait en 1996 quelques expériences d'analyses thermiques pour mesurer les taux de croissance dendritiques soutenant ce mécanisme, mais ils n'ont pas expliqué les variations de la température à travers l'échantillon ayant pour résultat la solidification qui se produit vers l'intérieur du bord de l'échantillon.

5.6.2 Mécanisme d'aluminide ternaire

Un autre mécanisme est proposé pour expliquer le mécanisme "d'empoisonnement" du silicium. En effet, le silicium, en plus du titane, pourrait ségréger sur la surface de l'inoculant. Ceci a comme résultat que des aluminides ternaires de forme $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ se

forment sur le borure; on a suggéré aussi que des niveaux élevés de silicium (plus de 7%) aient eu comme conséquence un décalage de la température de la réaction péritectique à une température tellement basse que l'alliage mère d'Al-5%Ti-1%B n'a eu aucune puissance pour affiner la phase dendritique α -Al.

5.6.3 Mécanisme de tension superficielle

Kori et *al.* [185] ont attribué en 1999 que l'effet "d'empoisonnement" créé par le silicium mène à la diminution de l'énergie interfaciale solide-liquide (γ_{SL}) en présence du silicium, diminuant par conséquent l'angle de contact (θ) pendant la nucléation hétérogène. Ils ont prouvé que la taille de grain augmente avec le temps de contact, contradictoire avec ce mécanisme et également avec le mécanisme de perfectionnement de vitesse, parce qu'on s'attend à ce que ces deux mécanismes soient des mécanismes invariables avec le temps. La nucléation d' α -Al par l'affineur de grain d'Al-Ti-B ne peut pas être analysée en utilisant le modèle hétérogène classique, comme mentionné par beaucoup d'investigateurs auparavant.

5.6.4 Mécanisme de ségrégation de siliciure

Sigworth et Guzowski ont suggéré en 1985 que le siliciure du titane ségrège sur la surface de $TiAl_3$ et empoisonne l'efficacité des noyaux présents dans l'alliage mère de type Al-Ti [18]. Schumacher et McKay ont suggéré en 2003 que le disiliciure de titane $TiSi_2$ couvre les faces $\{0001\}$ des particules TiB_2 dans le métal liquide contenant des alliages mères de type Al-5%Ti-1%B. Cet "empoisonnement" de siliciure rendrait les particules TiB_2 incapables de nucléer la phase dendritique α -Al. Leur évidence expérimentale pour ce mécanisme a été obtenue à partir d'une observation d'une trempe rapide d'un alliage

d'aluminium contenant des particules TiB_2 avec un titane excessif. Leurs résultats ont montré qu'un bon rapport d'orientation existe entre le siliciure et le borure. Ils ont aussi attribué la formation de la phase de siliciure au Ti excessif [180]. Leur mécanisme suggéré pour "l'empoisonnement" de silicium semble être raisonnable, mais comme l'empoisonnement de silicium a un grand rapport avec la nucléation d' α -Al, alors, on s'attend à ce que leur mécanisme suggéré de nucléation de α -Al devrait aussi être raisonnable.

CHAPITRE 6
CONCLUSIONS

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS

L'effet de l'addition individuelle des affineurs de grain dans l'alliage hypoeutectique A356, l'effet combiné des agents de modification et d'affinage des grains dans l'aluminium pur, dans les alliages A356 (~ 7%Si) et A390 (~17%Si) ont été identifiés.

- 1) Le phénomène de la surchauffe semble avoir un effet négatif sur la structure de l'alliage, puisque les surfusions et les tailles des grains correspondants aux échantillons coulés à 950 °C sont grandes par rapport à celles des alliages coulés à 750 °C. En général, la coulée à haute température conduit à des formes grossières au niveau de la taille des grains.
- 2) D'une manière générale, l'addition de l'alliage mère en grande quantité augmente les températures de nucléation et de croissance de la phase dendritique α -Al et élimine le phénomène de la surfusion.
- 3) L'alliage mère Al-4%B montre une puissance remarquable en comparaison avec d'autres affineurs de grain. Pour cet alliage mère, le titane résiduel dans l'alliage A356 réagit avec le bore B pour former TiB_2 qui, par la suite, agit comme un germe actif pour la phase α -Al.
- 4) À l'opposé du titane Ti, le bore B ne réagit pas avec le silicium Si dans les alliages Al-7%Si. Cependant, il mène à de meilleurs résultats puisque les particules AlB_2 sont plus efficaces que les emplacements de nucléation TiB_2 .
- 5) Au niveau de la réaction eutectique Al-Si, les courbes d'analyse thermique de la série d'alliage A356 traité par différents types d'affineurs n'ont subi aucun déplacement en comparaison avec l'alliage de base. Ce qui prouve que l'addition de ces affineurs dans l'alliage hypoeutectique A356 n'a aucun effet sur la réaction eutectique Al-Si.

- 6) Chaque alliage mère ajouté au métal liquide donne une forme particulière à la phase dendritique α -Al, à savoir, une forme longue, arrondie, globulaire ou de rosettes.
- 7) Que ce soit son addition en poudre ou en alliage mère, le titane, une fois ajouté à l'alliage A356, mène à la formation des intermétalliques $(Al, Si)_3Ti$. Ces dernières agissent comme des emplacements de nucléation pour la phase préeutectique α -Al dans les alliages hypoeutectiques ($\sim 7\%Si$).
- 8) La forme des grains dépend de la nature de l'affineur et du taux de solidification appliqué. En absence du Si, la macrostructure offre différentes zones de grain : équiaxe, colonnaire, grossière. Avec la présence du silicium, la macrostructure du produit final montre une homogénéité presque parfaite au niveau de la grosseur des grains.
- 9) En absence du silicium, l'affineur Al-4%B montre qu'il est impuissant dans l'aluminium pur puisque la taille des grains est similaire à celle d'un matériel non traité. À l'opposé de cet effet, les alliages mères Al-10%Ti et Al-5%Ti-1%B sont efficaces avec une légère priorité à ce dernier.
- 10) Aucune réaction entre le strontium et le titane (Al-10%Ti) n'est prouvée. Par contre, la présence du strontium avec l'alliage mère Al-5%Ti-1%B occasionne une interaction partielle entre le Sr et les particules TiB_2 . Cette interaction est limitée par la surface extérieure de ces particules. Ces dernières forment une enveloppe empêchant la réaction entre le strontium et le bore. Et dans le cas de la présence du strontium et du bore, la réaction entre ces deux éléments est très forte à cause de la grande affinité entre eux. Le produit résultant est un hexaborure de strontium SrB_6 .
- 11) Le traitement combiné (affinement et modification) a plus d'avantages sur la taille des grains et sur la forme du Si eutectique que les traitements réalisés individuellement. Ceci est bien évident dans le cas de l'ajout du strontium et du titane sous forme d'Al-10%Ti dans l'alliage A356 puisque la taille des grains d'aluminium atteint un minimum correspondant à une teneur en Ti variant entre 0.1 et 0.2%. Cette réduction est

accompagnée d'un changement de morphologie assez complet du silicium d'une forme lamellaire à une forme fibreuse.

12) L'interaction partielle entre le Sr et Al-5%Ti-1%B a désactivé partiellement l'effet de l'affineur puisque la taille granulaire minimum est obtenue pour une teneur en Ti de 0.2 à 0.3% en poids comparativement à celle obtenue lors de l'addition de Al-10%Ti. Le mélange eutectique est constitué à la fois de flocons et des particules fibreuses.

13) La présence du strontium et du bore affecte complètement la microstructure de l'alliage. Un atome de Sr s'unit avec 6 atomes de B pour former un composé SrB_6 désactivant par conséquent la modification et la réduction de la taille des grains. Une forte relation existe entre l'addition en B et le niveau de récupération du Sr. En général, ce niveau décroît considérablement avec l'augmentation progressive en B dans le métal liquide.

14) L'introduction de AlB_2 sous forme Al-4%B dans les alliages contenant des traces en titane mène à la réaction entre le bore et le titane pour former des TiB_2 . L'affinage des grains est réalisé principalement grâce à TiB_2 plutôt qu'à AlB_2 , ou bien les deux, dépendamment de la teneur du titane dans l'alliage donné. Dans le cas de la présence du strontium, le bore réagit avec le strontium pour former des composés de type SrB_6 qui est supposé un affineur très faible. L'affinité entre le titane et le bore est plus élevée que l'affinité existant entre le bore et le strontium.

15) Des temps de maintien longs du métal liquide et des additions en excès en affineur des grains mènent au regroupement des particules intermétalliques primaires sous forme des amas provoquant ainsi des inconvénients sur l'affinage et sur la modification, et par conséquent, les propriétés mécaniques du matériel solidifié seront détériorées.

16) Après addition 0.1%Ti en poids sous forme Al-10%Ti, la taille granulaire dans l'alliage A356, coulé après 10 min de temps de maintien, diminue d'environ 1850 μm à ~

600 μm , équivalent à un pourcentage de réduction de 65%. La même addition en Ti dans l'alliage hypereutectique 390, coulé après 10 min, réduit sa taille initiale variant de 1450 à 1600 μm , à environ 1200 μm , équivalent à un pourcentage de réduction de presque 20% seulement. Cette réduction est suivie par une augmentation légère en fonction des additions progressives en Ti et le temps du maintien du bain liquide.

17) Il est bien connu que l'alliage mère Al-10%Ti est riche en particules Al_3Ti où le pourcentage atomique de l'Al est 75%. Une fois sont ajoutées sous forme d'alliage mère ou sous forme de poudre dans un alliage hypoeutectique ($\sim 7\%\text{Si}$), ces particules se convertissent en autres intermétalliques $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ où le pourcentage atomique de l'Al est 63%. Leur addition dans les alliages hypereutectiques laisse un bon pourcentage d'aluminium répande dehors et ces mêmes intermétalliques se convertissent de nouveau en une forme de type $(\text{Al,Si})_2\text{Ti}$ contenant seulement 9% d'Al en pourcentage atomique. Notons aussi que le pourcentage atomique du titane reste presque pareil et il est équivalent à 32 % puisque la bonne partie de l'aluminium répançant dehors est remplacé par le silicium.

18) Vu le changement de composition des sites de nucléation (Al_3Ti) en fonction du pourcentage du Si dans l'alliage, le terme "empoisonnement" trouvé fréquemment dans diverses études et recherches, pour expliquer la perte ou affaiblissement du pouvoir d'un tel affineur, est mal utilisé. Puisque les sites de nucléation subissent une transformation phasique ($\text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow (\text{Al,Si})_3\text{Ti} \rightarrow (\text{Al,Si})_2\text{Ti}$), leur efficacité pour nucléer la phase préeutectique $\alpha\text{-Al}$ s'affaiblit. Cet affaiblissement est dû principalement d'une nouvelle structure cristalline adoptée par ces germes actifs. D'où l'écartement du terme "empoisonnement" est sollicité dans la description d'un affaiblissement ou effacement du pouvoir d'affineur de grain. Puisque le strontium s'associe avec le bore, pourrons dire que l'affaiblissement d'affinage des grains et la perte de la modification sont causés par l'empoisonnement du Sr ou du Bore ?

19) La nouvelle phase $(\text{Al,Si})_2\text{Ti}$ influence le degré de nucléation de la phase dendritique et diminuant par conséquent le degré d'affinage des grains. Cette phase de

disiliciure de titane et d'aluminium a tendance de se former davantage quand le métal liquide est maintenu pour des périodes longues puisque sa fraction surfacique augmente d'une façon remarquable en fonction du temps de maintien du bain liquide.

20) À l'opposé des observations concernant les paramètres caractérisant le silicium eutectique dans l'alliage hypoeutectique A356, l'addition combinée en Sr et en B semble avoir un meilleur impact sur les paramètres de la phase eutectique du silicium dans l'alliage hypereutectique 390. Ceci a été remarqué puisque les températures de nucléation et de croissance du Si eutectique sont basses avec une surfusion importante. Ce qui laisse à prédire qu'une addition progressive en B dans les alliages à haute concentration en Si, en augmentant le temps de maintien du métal liquide, peut occasionner une certaine modification en présence du strontium.

21) En absence de tout genre d'affineur de grain, la taille des grains dans l'aluminium pur est très grande ($\sim 2800 \mu\text{m}$). Cette taille chute pour atteindre à peu près $1854 \mu\text{m}$ dans l'alliage A356 ($\sim 7\% \text{Si}$). Et dans l'alliage à haute teneur en silicium ($\sim 17\% \text{Si}$), la taille granulaire varie entre 1450 et $1600 \mu\text{m}$ comme valeur maximum. Ce qui laisse à dire que le silicium joue un rôle d'affineur de grain en absence des affineurs habituels.

RECOMMANDATIONS POUR UN TRAVAIL FUTUR

Une étude complète a été faite sur les effets individuels de différents affineurs de grain et sur l'effet de l'interaction affinage-modification dans les alliages Al-Si hypoeutectique A356 et hypereutectique 390, en plus de l'aluminium pur. Pour davantage de clarification et meilleure compréhension, un certain nombre d'investigations pour prolonger le travail présenté dans cette thèse serait utile et d'intérêt industriel et scientifique. Des propositions et des suggestions sont présentées ci-dessous :

- Calcul thermodynamique : énergie libre de Gibbs, énergie de surface et réactions d'interfaces, comportement des atomes en solution (solution régulière, solution de Raoult, solution de Henry), (Ω) paramètre d'interaction entre les atomes.
- Étude cristallographique de l'affinement des grains en utilisant un modèle d'assortiment paroi à paroi (relations en directions et plans entre les substrats et la matrice d'aluminium accompagnée d'un développement d'un algorithme pour simuler l'affinage des grains.
- Étude de la nouvelle génération des affineurs de grains Al-Ti-C et comparer leur résultats avec ceux obtenus dans ce travail de recherche.
- Réalisation d'une série d'essais mécaniques (traction, fatigue, dureté, impact...) pour chaque composition en affineur de grain d'aluminium afin de comparer les résultats obtenus avec ceux concernant les propriétés mécaniques.

Les résultats de ces suggestions proposées pourraient être d'une très grande utilité à l'industrie automobile.

RÉFÉRENCES

1. I.J. Polmear, *Metals Handbook*, ASM, Metal Park, OH, 1979, vol. 2, p. 164.
2. L. Bäckerud, G. Chai et J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Vol. 2 : Foundry Alloys*, AFS/Skanaluminium, Des Plaines, IL, USA, 1990, pp. 71-84.
3. W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 3rd ed., (Trans Tech Publications, Aedermannsdorf), 1989.
4. R.I. Mackay, "Quantification of iron in aluminium-silicon foundry alloys via thermal analysis", *International Journal of Cast Metals Research*, 1997, vol. 10, pp. 131-145.
5. W. Winegard, *Introduction à la solidification des métaux*, Paris Dunod, 1971, 103 pages.
6. L. Arnberg, L. Bäckerud et H. Klang, "Intermetallic particles in Al-Ti-B-type master alloys for grain refinement of aluminium: Part II", *Metals Technology*, 1982, vol. 9, pp. 7-13.
7. T.W. Clyne et M.H. Robert, "The stability of aluminides in liquid aluminium and implications for grain refinement", *Metals Technology*, 1980, vol. 7, pp. 177-185.
8. J. Pearson, M.E.J. Birch et D. Hadlet, "Recent advances in aluminium grain refinement", Proceedings of the conference "*Solidification Technology in the Foundry and Cast House*", 1980, pp. 1-5.
9. M. Volmer et A. Weber, "Nucleation in super-saturated products", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Leipzig, 1925, vol. 119, pp. 277-301.
10. D.G. McCartney, "Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants", *International Materials Reviews*, 1989, vol. 34, n° 5, pp. 247-260.
11. N. L. Yue, L. Lu et M. O. Lai, "Application of thermodynamic calculation in the in-situ process of Al/TiB₂", *Composite Structures*, 1999, vol. 47, pp. 691-694.
12. H. Li, T. Sritharan, Y.M. Lam et N.Y. Leng, "Effects of processing parameters on the performance of Al grain refinement master alloys Al-Ti and Al-B in small ingots", *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, vol. 66, pp. 253-257.
13. A.K. Dahle, D.H. St John, P. Attavanich et P. Taopetch, "Grain formation in AlSi7Mg0.35 foundry alloy at low superheat", *Materials Science Forum*, 2000, vols. 331-337, pp. 271-276.

-
14. B.L. Tuttle, "Principles of thermal analysis for molten metal process control", AFS/CMI Proceedings of the conference on thermal analysis of molten aluminum, Décembre 1984, Rosemont, Illinois, pp. 1-36.
 15. L.F. Mondolfo et J.G. Barlock, "Effect of superheating on structure of some aluminum alloys", *Metallurgical Transactions B*, décembre 1975, vol. 6B, pp. 565-572.
 16. J.A. Taylor, H. Wang, D.H. StJohn et I.F. Bainbridge, "Anomalous grain coarsening behaviour in grain-refined aluminium alloys cast using low superheat", *Light Metals 2001*, J. Angier (Éd), TMS, Warrendale, PA, 2001, pp. 935-941.
 17. R. Cook, P.S. Cooper et M.A. Kearns, "Benefits of master alloy melt treatments in the aluminum foundry industry", *TMS Light Metals*, 1996, pp. 647-654.
 18. G.K. Sigworth et M.M. Guzowski, "Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys", *AFS Transactions*, 1985, vol. 93, pp. 907-912.
 19. P. Cooper, A. Hardman, D. Boot et E. Burhop, "Characterisation of a new generation of grain refiners for the foundry industry", in *Light Metals*, ed. P.N. Crepeau, TMS, San Diego, CA, 2003, pp. 923-928.
 20. M.A. Kearns, S.R. Thistlethwaite et P.S. Cooper, "Recent advances in understanding the mechanism of aluminium grain refinement by TiBAl master alloys", *Light Metals 1996*, W. Hale (Éd), TMS, Warrendale, PA, 1996, pp. 713-720.
 21. J.M. Dorlot, J.P. Bailon et J. Massounave, *Des Matériaux*, Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1986, 467 pages.
 22. H.T. Lu, L.C. Wang et S.K. Kung, "Grain refining in A356 alloys", *Journal of Chinese Foundryman's Association*, 1981, vol. 29, pp. 10-18.
 23. M.M. Guzowski, G.K. Sigworth et D.A. Senter, "The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium", *Metallurgical Transactions A*, 1987, vol. 18A, pp. 603-619.
 24. L. Chaowalit, W. Eideh et E. Niyama, "Effects of residual TiB₂ and TiAl₃ nucleant on grain-refinement of recycled aluminum-silicon alloys castings", *Materials Forum*, 2004, vol. 28, pp. 576-581.
 25. F.H. Hayes, H.L. Lukas, G. Effenberg et G. Petzow, "Thermodynamic calculation of the Al-Rich corner of the Al-Ti-B System", *Zeitschrift für Metallkunde*, 1989, vol. 80, pp. 361-365.
 26. P. Rogl, J. Bauer et M. Bohn, internal report, University of Vienna 1996.

-
27. F. Zupanic, S. Spaic et A. Krizman, "Contribution to ternary system Al-Ti-B part 2 - study of alloys in Al-AlB₂-TiB₂ triangle", *Materials Science Technology*, 1998, vol. 14, pp. 1203-1212.
 28. F. Zupanic, S. Spaic et A. Krizman, "Contribution to ternary system Al-Ti-B Part 1: study of diborides present in the aluminium corner", *Materials Science Technology*, 1998, vol. 14, pp. 601-607.
 29. A. Abdel-Hamid, S. Hamar-Thibault et F. Durand, "Nature and morphology of crystals rich in Ti and B in Al-Rich Al-Ti-B alloys", *Journal of Crystal Growth*, 1984, vol. 66, pp. 195-204.
 30. J. Fjellstedt, A.E.W. Jarfors et L. Svendsen, "Experimental analysis of the intermediary phases AlB₂, AlB₁₋₂ and TiB₂ in the Al-B and Al-Ti-B systems", *Journal of alloys and compounds*, 1999, vol. 283, pp. 192-197.
 31. J. Gröbner, D. Mirkovic et R. Schmid-Fetzer, "Thermodynamic aspects of grain refinement of Al-Si alloys using Ti and B", *Materials Science and Engineering A*, 1995, vol. 395, pp. 10-21.
 32. W.V. Youdelis et C.S. Yang, "Ti(Al,Si)₃ compound formation in non-equilibrated Al-Ti-Si", *Metal Science*, 1980, vol. 14, pp. 500-501.
 33. J.H. Sokolowski, C.A. Kierkus, B. Brosnan et W.J. Evans, "Formation of insoluble Ti(Al,Si)₃ crystals in 356 Alloy casting and their sedimentation in foundry equipment : causes, effect and solutions", *AFS Transactions*, 2000, vol. 108, pp. 491-496.
 34. A.S. Ramos, C.A. Nunes, G. Rodrigues, P.A. Suzuki, G.C. Coelho, A. Grytsiv et P. Rogl, "Ti₆Si₂B a new ternary phase in the Ti-Si-B System", *Intermetallic*, 2004, vol. 12, pp. 487-491.
 35. H-J. Seifert, H.L. Lukas et G. Petzow, "Thermodynamic optimization of the Ti-Si system", *Zeitschrift für Metallkunde*, 1996, vol. 87, pp. 2-13.
 36. C. Baetzner, Thesis, Max Planck Institut- PML Stuttgart, 1994.
 37. W.V. Youdelis et C.S. Yang, "Non-peritectic grain refinement of aluminum by titanium", *Aluminium*, 1980, pp. 411-413.
 38. C.J. Simensen, "Grain refining of Al-7wt%Si Alloys", *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1999, pp. 679-684.
 39. P. Li, E.G. Kandalova et V.I. Nikitin, "Grain refining performance of Al-Ti master alloys with different microstructures", *Materials Letters*, 2005, vol. 59, pp. 723-727.

-
40. P.A. Tøndel et L. Arnberg, "Grain refinement of an Al-10%Si alloy by Ti-additions", *The 3rd International Conference on Aluminium Alloys*, pp. 129-134.
 41. S.A. Kori, B.S. Murty et M. Chakraborty, "Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with strontium", *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol. 283, pp. 94-104.
 42. L. Wang et X. Bian, "Refining effect of boron on hypoeutectic Al-Si alloys", *Journal of Materials Science and Technology*, 2000, vol. 16, n^o. 5, pp. 517-520.
 43. F. Morimuni, E. Murimuni et H. Shinghu : *Trans. Japan. Inst. Metals*, 1977, (41), 444, (in Japanese).
 44. P.A. Tondel, G. Halvorsen et L. Arnberg, "Grain refinement of hypoeutectic Al-Si foundry alloys by addition of boron containing silicon metal", *TMS Light Metals*, 1993, pp. 783-790.
 45. P. Hoefs, W. Reif et W. Schneider, "Grain refining of aluminium casting alloys", *Giesserei*, 1994, vol. 81, n^o. 12, pp. 398-406.
 46. D. Mirkovic, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, O. Fabrichnaya et H.L. Lukas, "Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al-B System", *Journal Alloys Compounds*, 2004, vol. 384, pp. 168-174.
 47. S.A. Kori, B.S. Murty et M. Chakraborty, "Development of an efficient grain refiner for Al-7Si Alloy", *Materials Science Engineering A*, 2000, vol. 280, pp. 58-61.
 48. M. Easton et D.St. John, "Grain refinement of aluminum alloys: part 1. the nucleant and solute paradigms- A review of the literature", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, vol. 30A, pp. 1613-1623.
 49. B. Hu et H. Li, "Grain refinement of DIN226S alloy at lower titanium and boron addition levels", *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, vol. 74, n^o. 1, pp. 56-60.
 50. H. Li R.S. Chandel et T. Sritharan, "Effect of Al-Ti and Al-B master alloy addition on the grain refinement of stationary arc-melted Al weld", *Journal of Materials Science Letters*, 1996, vol. 15, pp. 1886-1887.
 51. A.J. Cornish, "The influence of boron on the mechanism of grain refinement in dilute aluminium-titanium alloys", *Metal Science*, 1975, vol. 9, pp. 477-484.
 52. A. Cibula, "The mechanism of grain refinement of sand casting in aluminium alloys", *The Journal of The Institute of Metals*, 1949-50, vol. 76, pp. 321-360.

-
53. G.P. Jones et J. Pearson, "Factors affecting the grain-refinement of aluminum using titanium and boron additives", *Metallurgical Transactions B*, 1976, vol. 7B, pp. 223-234.
 54. R. Kiusalaas et L. Bäckerud, "Influence of production parameters on performance of Al-Ti-B master alloys", *Solidification Processing*, The Institute of Metals, 1988, pp. 137-140.
 55. F.H. Samuel et T.J. Kosto, "Studies on the mechanism of grain refinement in aluminum", *Lights Metals*, 1994, pp. 1039-1045.
 56. L.F. Mondolfo, S. Farooq et C. Tse, "Grain refinement of aluminium alloys by titanium and boron", *Solidification Processing 1987*, The Institute of Metals, Sheffield, 1988, pp. 133-136.
 57. F.A. Crossley et L.F. Mondolfo, "Mechanism of grain refinement in aluminium alloys", *Journal of metals – Transactions of the American institute of mining and metallurgical engineers*, 1951, vol. 191, pp. 1143-1148.
 58. I.G. Davis, J.M. Dennis et A. Hellawell, *Metallurgical Transactions*, 1970, vol. 1, pp. 275-279.
 59. I. Maxwell et A. Hellawell, "A simple model for grain refinement during Solidification", *Acta metallurgica*, 1975, vol. 23, pp. 229-237.
 60. L. Arnberg, L. Bäckerud et H. Klang, *Metall Technologie*, 1982, vol. 2, p. 465.
 61. A.A.R. Abdel-Hamid et F. Durand, "Discussion of the grain refining of aluminium and phase relationship", *Metallurgical Transactions A*, 1986, vol. 17A, p. 349.
 62. N.J. Finch, "The mutual solubility of titanium and boron in pure aluminium", *Metallurgical Transactions*, 1972, vol. 3, pp. 2709-2711.
 63. M. Vader et J. Noordegraaf, *Light Metals 1989*, P.G. Campell, ed., TMS, Warrendale, PA, 1989, pp. 937-941.
 64. L. Bäckerud, P. Gustafson et M. Johnsson, "Grain refining mechanisms in aluminum as a result of additions of titanium and boron, part II", *Aluminium*, 1991, vol. 67, n° 9, pp. 910-915.
 65. L. Bäckerud, E. Krol et J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Vol. 1: Wrought Alloys*, AFS/Skanaluminium, 1986, p. 34.
 66. M. Johnsson, L. Bäckerud et G.K. Sigworth, "Study of the mechanism of grain refinement of aluminium after additions of Ti- and B-containing master alloys", *Metallurgical Transactions A*, 1993, vol. 24A, pp. 481-491.

-
67. M. Johnsson, "On the mechanism of grain refinement of aluminium after additions of Ti and B", *Light Metals 1993*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (PA), Warrendale (PA)1993, pp. 769-777.
68. G.P. Jones et J. Pearson, "Factors affecting the grain-refinement of aluminum using titanium and boron additives", *Metallurgical Transactions B*, 1976, vol. 7B, pp. 223-234.
69. R.I.L. Guthrie, "Studies on the fading behavior of Al-Ti-B master alloys and grain refinement mechanism using LiMCA", *Light Metals*, 1995, pp. 859-868.
70. P. Schumacher et A.L. Greer, "Studies of the action of grain-refining particles in aluminium alloys", *Light Metals*, 1995, pp. 869-877.
71. P. Schumacher et A.L. Greer, "Devitrification of the stable Al-Rich amorphous alloy $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ ", *Key Engineering Materials*, 1993, vols. 81-83, pp. 631-636.
72. G.P. Jones, "Grain refinement of castings using inoculants for nucleation above liquidus", *Solidification Processing*, The Institute of Metals, 1987, pp. 496-499.
73. S.E. Naess et O. Berg: *Zeitschrift für Metallkunde*, 1974, vol. 65, pp. 599-602.
74. P.S. Mohanty et J.E. Gruzleski, "Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys", *Acta Materiala*, 1996, vol. 44, n° 9, pp. 3749-3760.
75. L. Bäckerud, "On the grain refining mechanism in Al-Ti-B alloys", *Jernkontorets Ann.*, 1971, vol. 155, pp. 422-424.
76. M. Abdel-Reihim, N. Hess, W. Reif et M.E.J. Birch, "Effect of solute content on the grain refinement of binary alloys", *Journal of Materials Science*, 1987, vol. 22, n° 1, pp. 213-218.
77. L. Bäckerud et M. Johnsson, "The relative importance of nucleation and growth mechanism to control grain size in various aluminum alloys", *Light Metals 1996*, W. Hale (Éd), TMS, Warrendale, PA, 1996, pp. 679-685.
78. Y.C. Lee, A.K. Dahle, D.H. StJohn et J.E.C. Hutt, "The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypoeutectic Al-Si alloys", *Materials Science and Engineering A*, 1999, vol. 259, pp. 43-52.
79. D.K. Dwivedi, S. Sood et V. Thakur, "Influence of microstructure on mechanical properties of cast Al-Si base alloy", *Indian Foundry Journal*, 2001, vol. 47, n° 10.
80. E.N. Pan, Y.C. Cherng, C.A. Lin et H.S. Chiou, "Roles of Sr and Sb on silicon modification of A356 aluminum alloys", *AFS Transactions*, 1994, vol. 92, pp. 609-629.

-
81. G.K. Sigworth, "Theoretical and practical aspects of the modification of Al-Si alloys", *AFS Transactions*, 1983, vol. 91, pp. 7-16.
 82. F. Paray, "Modification – a parameter to consider in the heat treatment of Al-Si alloys", *Cast Metals*, 1993, vol. 5, n°. 4, pp. 187-195.
 83. M.O. Pekguleryuz, "Conditions for strontium master alloy addition to A356 Melts", *AFS Transactions*, 1988, vol. 96, pp. 55-64.
 84. S.Z. Lu et A. Hellawell, "The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: impurity induced twinning", *Metallurgical Transactions A*, 1987, vol. 18A, pp. 1721-1733.
 85. C.H. Cáceres, C.J. Davidson, J.R. Griffiths, L.M. Hogan et Q.C. Wang, "Hypoeutectic Al-Si-Mg foundry alloys", *Materials Forum*, 1997, vol. 21, pp. 27-43.
 86. D. Apelian, S. Shivkumar et G. Sigworth, "Fundamental aspects of heat treatment of cast Al-Si-Mg alloys", *AFS Transactions*, 1989, vol. 97, pp. 727-742.
 87. A.K. Dahle, J.A. Taylor et D.A. Graham, "The role of eutectic growth mode in porosity formation in Al-Si alloys", *Aluminium Transactions*, 1986, vol. 17A, pp. 1250-1253.
 88. M.D. Hanna, S. Lu et A. Hellawell, "Modification in the aluminum silicon system", *Metallurgical Transactions A*, 1984, vol. 15A, pp. 459-469.
 89. L. Katgerman, M.H.F. Sluiter, "Development of Al-Sr alloys suitable for in-line modification", *Solidification processing*, Sheffield, The Institute of Metal, 1987, pp. 482-484.
 90. G. Chai et L. Bäckerud, "Factors affecting modification of Al-Si alloys by adding Sr-containing master alloys", *AFS transactions*, 1992, vol. 100, pp. 847-854.
 91. H. Liao, F. Xinxian et S. Guoxiong, *Special Casting and Nonferrous Alloy*, 1999, vol. 20, n°. 3, p. 49.
 92. T. Sritharan et H. Li, "Influence of titanium to boron ratio on the ability to grain refine aluminium-silicon alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, 1977, vol. 63, pp. 585-589.
 93. S.A. Kori, B.S. Murty et M. Chakraborty, *Indian Foundry Journal* 45 (1), 1999, vol. 7.
 94. H. Liao, Y. Sun et G. Sun, "Effect of Al-5Ti-1B on the microstructure of near-eutectic Al-13%Si alloys modified with Sr", *Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, pp. 3489-3495.

-
95. S.G. Shabestari et J.E. Gruzleski, "Modification of iron intermetallics by strontium in 413 alloy", *AFS Transactions*, 1995, vol. 85, pp. 285-293.
 96. D. Apelian et J.J.A. Cheng, "Al-Si processing variables: effect on grain refinement and eutectic modification", *AFS Transactions*, 1986, vol. 94, pp. 797-808.
 97. L. Heusler et W. Schneider, "Recent investigations of influence of P on Na and Sr modification of Al-Si Alloys", *AFS Transactions*, 1997, vol. 105, pp. 915-921.
 98. J.Y. Chang, G.H. Kim, I.G. Moon et C.S. Choi, "Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al-21wt.%Si Alloy", *Scripta Materialia*, 1998, vol. 39, n° 3, pp. 307-314.
 99. G.W. Boone, R.F. Carver et R.G. Seese, "Optimizing grain refiners and modifiers in Al-Si Alloys", *Modern Casting*, 1998, vol. 38, n° 1, pp. 52-54.
 100. H. Liao, Y. Sun et G. Sun, "Correlation between mechanical properties and amount of dendritic α -Al phase in as-cast near-eutectic Al-11,6% Si alloys modified with strontium", *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol. 35, pp. 62-66.
 101. H. Liao et G. Sun, "Mutual poisoning effect between Sr and B in Al-Si casting alloys", *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, pp. 1035-1039.
 102. L. Lu et A.K. Dahle, "Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys", *Materials Science and Engineering A*, 2006, vols. 435-436, pp. 288-296.
 103. P.D. Lee et T.C. Lindley, "The influence of strontium and TiB₂ additions on the formation of porosity in aluminum castings and their effect on final fatigue properties", *Foundry Trade Journal*, 2004.
 104. KBAloys, Inc., *Strontium-Boron, Combination Grain Refiner and Modifier*, 1999, vol. 1, n° 1.
 105. F.H. Samuel, "Studies on addition of inclusions to molten aluminum using a novel technique", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, vol. 26B, pp. 103-109.
 106. J. Szekely et N. Themelis, *Rate Phenomena in Process Metallurgy*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
 107. A. Tronche, D. Gloria, "A general grain size determination technique for Al-Si casting alloys", *International Journal of Cast Metals Research*, 1999, vol. 11, pp. 211-218.

-
108. G.F. Vander Voort, "Metallography, principles and practice", *Materials Science and Engineering Series*, USA, 1984, pp. 180-183.
109. M.S. Lee et P. Grieveson, "Production of Al-Ti-B grain refining master alloys", *Materials Science and Technology*, 2003, vol. 19, pp. 769-772.
110. M.S. Lee et B.S. Terry, "Effects of processing parameters on aluminide morphologies in aluminium grain refining master alloy", *Materials Science and Technology*, Juillet 1991, vol. 7, pp. 608-6012.
111. A. Banerji, M. Abdel-Reihim et W. Reif, "Grain refinement of aluminium as related to the morphology of Al₃Ti primary phase in Al-Ti-B alloys", *Metal*, Juin 1985, vol. 39, pp. 513-519
112. S. Gagné, "Effets de l'augmentation de la teneur en titane sur l'affinage des grains de l'alliage A356.2", mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi UQAC, 2005, 117 pages.
113. W. Jie, Z. Chen, W. Reif et K. Müller, "Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg Melt and its influences on the solidification structures and the mechanical properties", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, vol. 34, pp. 799-806.
114. P.A. Tøndel, G. Halvorsen et L. Arnberg, *Light Metals 783*, 1993, p. 790.
115. L. Bäckerud, G. Chai et J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*, vol. 2, Foundry Alloys, American Foundry Society Inc., Des Plaines, IL, USA, 1990.
116. S. Nafisi et R. Ghomashchi, "Grain refining of conventional and semi-solid A356 Al-Si alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 174, pp. 371-383.
117. M.E.J. Birch et P. Fisher, *Solidification Processing*, The Institute of Metals, London, UK (1987) pp. 500-502.
118. <http://www.ibd.org.uk/igbsite/business/training/files/Timscourses/Sedimentation.pdf>.
119. W. Khalifa, "Rôle des inclusions dans la germination de la phase α -Aluminium et des intermétalliques contenant du fer dans le coin riche en aluminium du système ternaire Al-Si-Fe", thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi UQAC, novembre 2003, 340 pages.
120. T. Tanaka, S. Asami et K. Nishitsuji, *Seventh International Light Metals Congress Aluminium-Verlag, Leoben/Vienna* (1981), pp. 266-267.

-
121. T. Tanaka, S. Asami et K. Nishitsuji, *Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties*, vol. 58, Pts 1–3 (10), Giesel Verlag for Publizitat GmbH, 1982, pp. 600–604.
122. J.P. Pearson et Cooper, Proceedings of the sixth australian asian pacific conference on aluminum cast house technology minerals, *Metals and Materials Society/AIME*, Sydney, Australia, 26–29 July (1999), pp. 109–118.
123. E. Bondhus, T. Sagstad et N. Dahle, *Light Metals Minerals*, Metals and Materials Society/AIME, San Diego, CA, USA, 28 February–4 March (1999), pp. 693–697.
124. P.A. Tøndel et L. Arnberg, "Grain refinement of an Al-10%Si alloy by Ti-additions", *The 3rd International Conference on Aluminium Alloys*, pp. 129-134.
125. Y. Birol, "The effect of holding conditions in the conventional halide salt process on the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 427, pp. 142-147.
126. M. Yan et W.Luo, "Effects of grain refinement on the rheological behaviors of semisolid hypoeutectic Al-Si alloys", *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 104, pp. 267-270.
127. O. Lashkari, "The rheological behavior of semi-solid A356 alloy", thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi UQAC, 2005, 210 pages.
128. K. Nogita et A.K. Dahle, "Effect of boron on eutectic modification of hypoeutectic Al-Si Alloys", *Scripta Materiala*, 2003, vol. 48, pp. 307-313.
129. G. Huiyuan, L. Yanxiang, C. Xiang et W. Xue, "Effects of boron on eutectic solidification in hypoeutectic Al-Si alloys", *Scripta Materiala*, 2005, vol. 53, pp. 69-73.
130. L. Wang, X.F. Bian et S.J. Yuan, "Refining effect of boron on eutectic silicon in hypoeutectic Al-Si Alloys", *Acta Metallurgical Sinica*, 1999, vol.12, pp. 611-616.
131. V. Auradi and S.A. Kori, "Influence of reaction temperature for the manufacturing of Al-3Ti and Al-3B master alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, in press, corrected proof, available online 13 december 2006.
132. M. A. Easton et D. H. St John, "A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles", *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, pp. 1867-1878.

-
133. B.S. Murty, S.A. Kori et M. Chakraborty, "Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying", *International Materials Reviews*, 2002, vol. 47, n°. 1, pp. 3–29.
134. I. Jin, D.J. Lloyd, Proceedings of the Conference. Montreal, ASM International, Metals Park, OH, 1990, pp. 47–52.
135. M. Wang, S. Wang, Z. Liu, Z. Liu, T. Song et X. Zuo, "Effect of B/Ti mass ratio on grain refining of low-titanium aluminum produced by electrolysis", *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 416, pp. 312-316.
136. W. Stiller et T. Ingenlath, *Aluminium* 60 (1984), pp. E577–E580.
137. P.S. Cooper et M.A. Kearns, *Mater. Sci. Forum* 217–222 (1996), pp. 141–146.
138. L.F. Mondolfo, *Aluminum Alloy Structure and Properties*, Butterworth, London (1976).
139. G.K. Sigworth, "The Grain refining of aluminum and phase relationships in the aluminum-titanium-boron system", *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 1984, vol. 15A, n°. 2, pp. 277-82.
140. P. Rogl et J.C. Schuster, *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride System*, ASM International (1992).
141. A.A. Giardini, J.A. Kohn, L. Toman et D.W. Eckart, *Boron—Synthesis, Structure and Properties*, Plenum Press, New York (1960) pp. 140–158.
142. W. Kurz, C. Bezençon et M. Gäumann, "Columnar to equiaxed transition in solidification processing", *Science and Technology of Advanced Materials*, 2001, vol. 2, pp. 185-191.
143. F. Hodaj et F. Durand, "Equiaxed grains in multicomponent alloys: effect of growth rate", *Acta Materialia*, 1997, vol. 45, pp. 2121-2127
144. N.J. Grant, *Rapid solidification processing*, edited by R. Mehrabian, B.H. Kear, and M. Cohen, Baton Rouge, LA : Claitor Publishing Division, 1970, p. 230.
145. B. Chalmers, "The structure of ingots", *Journal of the Australian Institute of Metals*, 1963, vol. 8, pp. 255-263.
146. L. Sturz et G. Zimmerman, "Investigations on columnar to equiaxed transition in binary Al alloys with and without grain refiners", *Materials Science Forum*, 2006, vol. 508, pp. 419-424.

-
147. L. Sturz, A. Drevermann, C. Pickmann et G. Zimmermann, "Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys", *Materials Science and Engineering A*, 2005, vols. 413-414, pp. 379-383.
148. H. Tahiri, "Les effets des paramètres métallurgiques sur les caractéristiques des intermétalliques de fer et sur la phase silicium eutectique dans les alliages Al-Si-Cu", mémoire présenté à l'université du Québec à Chicoutimi comme exigence partielle pour la maîtrise, juillet 2003, 184 pages.
149. J. Charbonnier, "Gaz dans les alliages d'aluminium de fonderie", 1991, pp. 1-14.
150. P. Cooper, A. Hardman et Ed Burhop, *Light Metals 2003*, TMS, Warrendale PA, 2003, pp. 1-6.
151. J. Asensio-Lozano et B. Suarez-Pena, "Effect of the addition of refiners and/or modifiers on the microstructure of die cast Al-12Si alloys", *Scripta Materiala*, 2006, vol. 54, pp. 943-947.
152. K. Yaguchi, H. Tezuka, T. Sato et A. Kamio, "Grain refinement of cast Al alloys by Al-B master alloy", *Materials Science Forum*, 2000, vols. 331-337, pp. 391-396.
153. G.E. Byczynski et D.A. Cusinato, "The effects of strontium and grain refiner additions on the fatigue and tensile properties of industrial Al-Si-Cu-Mg alloy castings produced using the ford motor company - Cosworth precision sand process", *International Journal of Cast Metals Research*, 2002, vol. 14, pp. 315-324.
154. K. Nogita, S.D. McDonald et A.K. Dahle, "Effects of boron-strontium interactions on eutectic modification in Al-10mass%Si alloys", *Materials Transactions*, 2003, vol. 44, n°. 4, pp. 692-695.
155. A. Knuutinen, K. Nogita, S.D. McDonald et A.K. Dahle, "Modification of Al-Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb", *Journal Light Metals*, 2001, vol. 1, pp. 229-240.
156. J.G. Li, B.Q. Zhang, L. Wang, W.Y. Yang et H.T. Ma, "Combined effect and its mechanism of Al-3wt.%Ti-4wt.%B and Al-10wt.%Sr master alloy on microstructures of Al-Si-Cu alloy", *Materials Science and Engineering*, 2002, vol. A328, pp. 169-176.
157. S. Nafisi, "Effects of grain refining and modification on the microstructural evolution of semi-solid 356 Alloy ", Thèse de doctorat présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi, UQAC, 2006, 358 pages.
158. T.B. Massalski et William W. Scott, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition., Jr, America, 1990, p. 540.

-
159. H. Liao et G. Sun, "Mutual poisoning effect between Sr and B in Al-Si casting alloys", *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, pp. 1035-1039.
160. International Center of Diffraction Data, www.ICDD.com
161. D. Apelian et J.J.A. Cheng, "Al-Si processing variables: effect on grain refinement and eutectic modification", *AFS Transactions*, 1986, vol. 94, pp. 797-808.
162. Shu-Zu Lu et A. Hellawell, "Modification of Al-Si alloys: microstructure, thermal analysis, and mechanisms", *Journal of Metals*, 1995, vol. 47, pp. 38-40.
163. Leonhard Heusler et Wolfgang Schneider, "Influence of alloys elements on the thermal analysis results of Al-Si cast alloys", *Journal of Light Metals*, 2002, vol. 2, pp. 17- 26.
164. H. Liao, M. Zhang, H. Wang, G. Dong et G. Sun, in: *Proceedings of Materials Science & Technology*, 2007 Conference, 16–20 September 2007, Detroit, MI.
165. J. Tamminen, Ph.D. Thesis, Stockholm, Stockholm University, 1988.
166. S. McDonald, K. Nogita et A. Dahle, "Eutectic nucleation in Al–Si alloys", *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, pp. 4273-4280.
167. H. Liao, M. Zhang, Q. Wu, H. Wang et G. Sun, "Refinement of eutectic grains by combined addition of strontium and boron in near-eutectic Al–Si alloys", *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, pp. 1121-1124.
168. J.A. Spittle et S. Sadli, "The influence of zirconium and chromium on the grain-refining efficiency of Al-Ti-B inoculants", *Cast Metals*, 1995, vol. 7, pp. 247-253.
169. J.A. Spittle, J.M. Keeble et A.L. Meshhedani, "The grain refinement of Al-Si foundry alloys", *TMS Light Metals*, 1997, pp. 795-800.
170. S.A. Kori, V. Auradi, B.S. Murty et M. Chakraborty, "Poisoning and fading mechanism of grain refinement in Al-7Si alloy", *Materials Forum*, 2005, vol. 29, pp. 387-393.
171. M.E.J. Birch et P. Fisher, *Aluminum Technology 1986*, The Institute of Metals, London, 1986, 117.
172. A.A. Rao, B.S. Murty et M. Chakraborty, "Influence of chromium and impurities on the grain-refining behavior of aluminum", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, vol. 27, n°. 3, pp. 791-800.
173. A.A. Rao, B.S. Murty et M. Chakraborty, "Response of an Al-Cr alloy towards grain refinement by Al-5Ti-1B master alloy", *International Journal of Cast Metals Research* 1996, vol. 9, pp. 125-132.

-
174. M.X. Zhang, D. Qiu et P.M. Kelly, "Crystallography of TiSi₂ (C54) epitaxy on (111)_{Si} and (001)_{Si} surfaces", *Thin Solid Films*, 2007, article in press.
175. M.S. Fung, H.C. Cheng et L.J. Chen, "Localized epitaxial growth of C54 and C49 TiSi₂ on (111)Si", *Applied Physics Letters*, 1985, vol. 47, pp. 1312-1314.
176. C.A. Sukow et R.J. Nemanich, "Morphology of TiSi₂ and ZrSi₂ on Si(100) and (111) surfaces", *Materials Research Society*, 1994, vol. 9, pp. 1214-1227.
177. T. Iida, M. Koma, Y. Ohwa, K. Shudo, S. Ohno et M. Tanaka, "Observation of thermal growth of silicide on titanium-deposited silicon surfaces", *Surface Science*, 2007, vol. 601, pp. 4444-4448.
178. D. Qiu, J.A. Taylor, M-X. Zhang et P.M. Kelly, "A mechanism for the poisoning effect of silicon on the grain refinement of Al-Si alloys", *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, pp. 1447-1456.
179. T. Quested, thèse de doctorat, novembre 2004, université de Cambridge.
180. P. Schumacher et B. McKay, *Solidification of Aluminum Alloys*, Edited by G. Chu, A. Douglas, Granger et Qingyou Han, TMS, 2004.
181. W. Khalifa, F.H. Samuel et J.E. Gruzleski, "Nucleation of solid Aluminum on inclusion particles injected Into Al-Si-Fe alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35A, Octobre 2004, pp. 3233-3250.
182. A.L. Greer et D.A. Granger, Grain refinement of alloys by inoculation of the melt: theory and application to Al-based alloys and other systems, Edited by A.L. Greer and P.S. Cooper, to be published.
183. J. Lipton, M.E. Glicksman et W. Kurz, "Equiaxed dendrite growth in alloys at small supercooling", *Metallurgical Transactions A*, 1987, vol. 18, pp. 341-345.
184. M. Johnsson et L. Bäckerud, "The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys", *Zeitschrift für Metallkunde*, 1996, vol. 87, n°. 3, pp. 216-220.
185. S.A. Kori, B.S. Murty et M. Chakraborty, "Influence of silicon and magnesium on grain refinement in aluminium alloys", *Materials Science and Technology*, 1999, vol. 15, pp. 986-992.

ANNEXES

Annexe A

Dans cette annexe A, les résultats d'analyse chimique, les données température et temps extraites des courbes d'analyses thermiques (température de nucléation T_{N1} (°C), température de croissance T_{N2} (°C), surfusion ΔT (°C), et la taille des grains (μm)) concernant différents alliages sont présentés. Les tableaux dans cette annexe A montrent seulement les données relatives aux alliages étudiés au chapitre 4 (effet des affineurs de grain). En se rapportant aux deux courbes illustrées par la figure 37 (chapitre de la méthodologie expérimentale), l'estimation des valeurs d'analyse chimique relatives aux échantillons où les teneurs en titane et bore sont élevées peut être réalisée afin de compléter les valeurs non présentées.

Tableau 1. Résultats d'analyse chimique de la série d'alliage A356 traitée par l'alliage mère Al-10%Ti et coulée à T = 750 °C après différents temps de maintien du métal liquide (30 min, 60 min et 90 min).

Série d'alliage A356 traitée par Al-10%Ti, T = 750 °C									
Alliage	Temps (min)	Al	% Si analysé	% Mg	% Cu	% Fe	% Ti ajouté	% Ti analysé	B analysé (ppm)
H1*	0	Bal	6,17	0,348	0,084	1,006	0,0	0,1096	23
H3	30	Bal	6,71	0,335	0,051	0,114	0,1	0,2444	46
H4	60	Bal	6,47	0,323	0,051	0,105	0,1	0,2325	24
H5	90	Bal	6,11	0,304	0,050	0,126	0,1	0,3246	15
H15	30	Bal	6,56	0,318	0,065	0,151	0,2	0,1834	61
H16	60	Bal	6,34	0,314	0,067	0,153	0,2	0,2293	60
H17	90	Bal	6,24	0,309	0,066	0,177	0,2	0,2260	52
H18	30	Bal	6,10	0,321	0,068	0,236	0,3	0,2420	9
H19	60	Bal	6,06	0,314	0,065	0,249	0,3	0,1014	10
H20	90	Bal	5,85	0,272	0,046	0,163	0,3	0,2363	14
H21	30	Bal	6,18	0,284	0,048	0,133	0,4	0,2177	24
H22	60	Bal	5,78	0,338	0,069	0,491	0,4	> 0,42	145
H23	90	Bal	5,81	0,270	0,048	0,143	0,4	0,2449	10
H24	30	Bal	5,37	0,294	0,058	0,128	0,6	> 0,42	20
H25	60	Bal	6,12	0,311	0,063	0,193	0,6	0,2544	21
H26	90	Bal	5,92	0,313	0,062	0,274	0,6	> 0,42	117
H9	30	Bal	5,42	0,249	0,030	0,106	1,0	> 0,42	47
H10	60	Bal	5,46	0,341	0,005	0,114	1,0	> 0,42	17
H11	90	Bal	5,35	0,271	0,007	0,085	1,0	> 0,42	19

H1* étant l'alliage de base de cette série = l'alliage A356 sans aucune addition.

Tableau 2. Résultats d'analyse chimique de la série d'alliage A356 traitée par l'alliage mère Al-10%Ti et coulée à T = 950 °C après différents temps de maintien du métal liquide (30 min, 60 min et 90 min).

Série d'alliage A356 traitée par Al-10%Ti, T = 950 °C									
Alliage	Temps (min)	Al	% Si analysé	% Mg	% Cu	% Fe	% Ti ajouté	% Ti analysé	B analysé (ppm)
H2*	0	Bal	7,13	0,343	0,078	0,130	0,0	0,1095	51
H6	30	Bal	6,56	0,302	0,021	0,103	0,1	0,2543	19
H7	60	Bal	6,33	0,303	0,007	0,099	0,1	0,2878	26
H8	90	Bal	6,53	0,272	0,021	0,105	0,1	0,247	25
H27	30	Bal	5,89	0,162	0,007	0,176	0,2	0,3905	96
H28	60	Bal	7,15	0,299	0,012	0,207	0,2	0,2266	213
H29	90	Bal	6,06	0,263	0,005	0,120	0,2	0,2392	42
H30	30	Bal	6,21	0,266	0,005	0,117	0,3	0,2537	40
H31	60	Bal	6,53	0,260	0,005	0,127	0,3	0,1985	163
H32	90	Bal	6,12	0,243	0,006	0,124	0,3	> 0,42	47
H33	30	Bal	6,27	0,298	0,007	0,135	0,4	> 0,42	42
H34	60	Bal	6,21	0,283	0,006	0,123	0,4	> 0,42	59
H35	90	Bal	6,54	0,291	0,006	0,133	0,4	> 0,42	31
H36	30	Bal	7,17	0,272	0,007	0,138	0,6	> 0,42	84
H37	60	Bal	6,04	0,261	0,007	0,118	0,6	> 0,42	30
H38	90	Bal	6,36	0,250	0,008	0,127	0,6	> 0,42	73
H12	30	Bal	6,49	0,260	0,004	0,103	1,0	> 0,42	18
H13	60	Bal	6,44	0,251	0,007	0,100	1,0	> 0,42	82
H14	90	Bal	6,25	0,231	0,008	0,108	1,0	> 0,42	62

H2* étant l'alliage de base de cette série = l'alliage A356 sans aucune addition.

Tableau 3. Résultats d'analyse chimique de la série d'alliage A356 traitée par l'alliage mère Al-5%Ti-1%B et coulée à T = 950 °C après différents temps de maintien du métal liquide (30 min, 60 min et 90 min).

Série d'alliage traitée par Al-5%Ti-1%B, T = 950 °C										
Alliage	Temps (min)	Al	% Si analysé	% Mg	% Cu	% Fe	% Ti ajouté	% Ti analysé	B ajouté (ppm)	B analysé (ppm)
H2*	0	Bal	7,13	0,343	0,078	0,130	0,0	0,1095	0	51
F7	30	Bal	7,12	0,341	0,019	0,110	0,1	0,1483	200	58
F8	60	Bal	7,25	0,316	0,018	0,099	0,1	0,1451	200	58
F9	90	Bal	6,99	0,291	0,019	0,096	0,1	0,1633	200	160
F49	30	Bal	6,85	0,255	0,005	0,160	0,2	0,2095	400	257
F50	60	Bal	7,34	0,198	0,012	0,429	0,2	0,2648	400	> 360
F51	90	Bal	6,64	0,133	0,012	0,551	0,2	0,2977	400	299
F52	30	Bal	6,82	0,331	0,006	0,061	0,3	0,3037	600	206
F53	60	Bal	6,63	0,319	0,008	0,070	0,3	> 0,42	600	> 360
F54	90	Bal	6,99	0,321	0,006	0,070	0,3	0,3879	600	255
F55	30	Bal	6,15	0,219	0,009	0,099	0,4	> 0,42	800	> 360
F56	60	Bal	7,63	0,236	0,009	0,166	0,4	0,3696	800	> 360
F57	90	Bal	6,48	0,181	0,008	0,125	0,4	> 0,42	800	> 360
F58	30	Bal	5,99	0,223	0,009	0,111	0,6	> 0,42	1200	> 360
F59	60	Bal	6,56	0,248	0,009	0,140	0,6	> 0,42	1200	> 360
F60	90	Bal	7,21	0,214	0,009	0,172	0,6	> 0,42	1200	> 360
F10	30	Bal	6,60	0,214	0,016	0,099	1,0	> 0,595	2000	> 360
F11	60	Bal	6,15	0,155	0,017	0,090	1,0	> 1,454	2000	> 360
F12	90	Bal	6,28	0,157	0,017	0,092	1,0	> 1,165	2000	> 360

H2* étant l'alliage de base de cette série = l'alliage A356 sans aucune addition.

Tableau 4. Données thermiques relatives à la série d'alliage A356 traitée par l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B et coulée à T = 750 °C après différents temps de maintien (30 min, 60 min, 90 min)

Série d'alliage A356 traité par Al-5%Ti-1%B, T = 750 °C							
Temps (min)	Alliage	% Ti ajouté	T _{N1} (°C)	T _{N2} (°C)	Surfusion ΔT (°C)	Taille (μm)	tf (s)
	H1*	0	615,42	616,47	1,05	1854	11,8
30	F1	0,1	617,26	617,26	0,08	629	0,5
30	F25	0,2	618,21	618,33	0,11	561	0,5
30	F28	0,3	618,35	618,35	0,08	527	0,5
30	F31	0,4	618,33	618,40	0,08	576	0,5
30	F34	0,6	618,83	618,83	0,08	470	0,5
30	F4	1	620,00	620,00	0,08	480	0,5
	H1*	0	615,42	616,47	1,05	1854	11,8
60	F2	0,1	617,49	617,64	0,15	536	0,5
60	F26	0,2	618,24	618,43	0,15	523	0,5
60	F29	0,3	618,89	618,89	0,15	503	0,5
60	F32	0,4	618,80	618,84	0,08	590	0,5
60	F35	0,6	618,78	618,85	0,08	460	0,5
60	F5	1	620,00	619,60	0,08	462	0,5
	H1*	0	615,42	616,47	1,05	1854	11,8
90	F3	0,1	617,63	617,71	0,08	564	0,5
90	F27	0,2	618,21	618,40	0,08	469	0,5
90	F30	0,3	618,66	618,28	0,08	538	0,5
90	F33	0,4	618,28	618,48	0,10	620	0,5
90	F36	0,6	619,10	619,18	0,08	432	0,5
90	F6	1	620,16	619,98	0,08	460	0,5

H1 * étant l'alliage de base de cette série = l'alliage A356 sans aucune addition.

Tableau 5. Résultats d'analyse chimique de la série d'alliage A356 traitée par l'alliage mère Al-4%B et coulée à T = 750 °C et T = 950 °C, accompagnés des données thermiques.

Série d'alliage A356 traitée par Al-4%B, T = 750 °C							
B ajouté (ppm)	B analysé (ppm)	% Si analysé	T _{N1} (°C)	T _{N2} (°C)	Surfusion ΔT (°C)	Taille (μm)	tf (s)
0	23	6,17	615,42	616,47	1,05	1854	11,8
7	41	6,91	615,7	616,14	0,44	1002	11,3
15	64	7,02	615,63	616,24	0,285	793	8,0
60	99	6,66	616	616,2	0,2	625	7,5
120	114	6,66	615,8	616	0,19	494	6,6
240	167	7,42	616,46	616,6	0,14	407	4,9
300	170	6,15	618,7	618,79	0,09	297	1,1
500	360	5,78	619,04	619,09	0,05	214	0,6
700	360	6,07	618,94	618,97	0,03	212	0,2
900	360	6,16	618,9	618,9	0,03	210	0,1
1000	360	5,93	618,26	618,29	0,03	210	0,1

Série d'alliage A356 traitée par Al-4%B, T = 950 °C							
B ajouté (ppm)	B analysé (ppm)	% Si analysé	T _{N1} (°C)	T _{N2} (°C)	Surfusion ΔT (°C)	Taille (μm)	tf (s)
0	20	7,13	615,46	616,9	1,44	2360	12,6
7	20	6,55	614,725	616,075	1,388	1618	11,5
15	27	6,63	614,862	616,25	1,35	1602	11,3
60	40	6,65	615,05	616	0,95	1159	6,0
120	52	6,87	616,188	616,775	0,84	630	2,5
200	93	6,38	616,4	617,14	0,74	514	2,0
300	300	6,33	616,87	617,17	0,3	484	2,4
500	500	6,26	616,55	616,56	0,1	387	0,6
700	700	6	616,33	616,39	0,06	360	0,3
900	900	5,89	616,42	616,48	0,06	306	0,3
1000	1000	5,74	616,4	616,44	0,04	293	0,3

Annexe B

Tableau 1. Les températures de nucléation (T_{N1}) et de croissance (T_{N2}) accompagnées de la surfusion ΔT (°C), le temps de surfusion t_f (s) et la taille des grains dans la série d'aluminium pur traitée par l'alliage mère Al-10%Ti (0.1 à 0.4%Ti) et le strontium Sr (200 ppm) après différents temps de coulée.

Temps (min)	% Ti ajouté	Alliage	T_{N1} (°C)	T_{N2} (°C)	Surfusion ΔT (°C)	Taille (μm)
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
10	0,1	AIA1-10	654,00	654,18	0,18	279
	0,2	AIA2-10	661,61	661,61	0	266
	0,3	AIA3-10	663,94	663,94	0	247
	0,4	AIA4-10	665,61	665,61	0	240
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
30	0,1	AIA1-30	654,93	655,11	0,18	369
	0,2	AIA2-30	661,91	661,91	0	354
	0,3	AIA3-30	663,96	663,96	0	277
	0,4	AIA4-30	664,43	664,43	0	277
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
60	0,1	AIA1-60	655,00	655,18	0,18	545
	0,2	AIA2-60	662,61	662,61	0	437
	0,3	AIA3-60	664,05	664,05	0	318
	0,4	AIA4-60	664,80	664,80	0	222
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
90	0,1	AIA1-90	655,02	655,20	0,18	563
	0,2	AIA2-90	662,01	662,01	0	428
	0,3	AIA3-90	663,88	663,88	0	339
	0,4	AIA4-90	664,01	664,01	0	242
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
120	0,1	AIA1-120	654,94	655,13	0,19	563
	0,2	AIA2-120	661,68	661,68	0	507
	0,3	AIA3-120	664,13	664,13	0	340
	0,4	AIA4-120	664,73	664,73	0	328

Tableau 2. Résultats d'analyse chimique obtenus pour la série d'aluminium pur traitée par l'affineur de grain Al-10%Ti et le strontium (200 ppm) après différents temps de maintien.

Al Pur							
Série Al-10%Ti							
Temps (min)	Alliage	% Si trouvé	% Ti ajouté	% Ti analysé	B analysé (ppm)	Sr ajouté (ppm)	Sr analysé (ppm)
10	AIA1-10	0,6350	0,1	0,0178	27	200	888
	AIA2-10	0,0998	0,2	0,2201	24	200	135
	AIA3-10	0,0518	0,3	0,4028	12	200	129
	AIA4-10	0,0503	0,4	0,3457	6	200	125
30	AIA1-30	0,5860	0,1	0,0941	37	200	105
	AIA2-30	0,0964	0,2	0,2587	14	200	102
	AIA3-30	0,0562	0,3	0,3489	13	200	116
	AIA4-30	0,0530	0,4	> 0,42	23	200	120
60	AIA1-60	0,5770	0,1	0,094	19	200	74
	AIA2-60	0,1001	0,2	0,2638	18	200	71
	AIA3-60	0,0576	0,3	0,3768	45	200	81
	AIA4-60	0,0513	0,4	> 0,42	22	200	80
90	AIA1-90	0,5890	0,1	0,0899	25	200	46
	AIA2-90	0,1030	0,2	0,2266	70	200	41
	AIA3-90	0,0572	0,3	0,3385	11	200	58
	AIA4-90	0,0519	0,4	0,317	2	200	61
120	AIA1-120	0,5910	0,1	0,0916	8	200	23
	AIA2-120	0,0954	0,2	0,2415	4	200	24
	AIA3-120	0,0574	0,3	0,3448	10	200	41
	AIA4-120	0,0551	0,4	> 0,42	6	200	43

Tableau 3. Les températures de nucléation (T_{N1}) et de croissance (T_{N2}) accompagnées de la surfusion ΔT ($^{\circ}\text{C}$), le temps de surfusion t_f (s) et la taille des grains dans la série d'aluminium pur traitée par l'alliage mère Al-5%Ti-1%B (0.1 à 0.4%Ti) et le strontium Sr (200 ppm) après différents temps de coulée.

Temps (min)	% Ti ajouté	Alliage	T_{N1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{N2} ($^{\circ}\text{C}$)	Surfusion ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Taille (μm)
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
10	0,1	AIB1-10	659,31	659,31	0	330
	0,2	AIB2-10	659,98	659,98	0	231
	0,3	AIB3-10	659,34	659,34	0	166
	0,4	AIB4-10	659,48	659,48	0	106
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
30	0,1	AIB1-30	659,29	659,29	0	357
	0,2	AIB2-30	659,41	659,41	0	290
	0,3	AIB3-30	659,31	659,31	0	223
	0,4	AIB4-30	659,28	659,28	0	181
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
60	0,1	AIB1-60	659,11	659,11	0	423
	0,2	AIB2-60	659,87	659,87	0	351
	0,3	AIB3-60	659,19	659,19	0	211
	0,4	AIB4-60	659,6	659,6	0	185
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
90	0,1	AIB1-90	659,12	659,12	0	450
	0,2	AIB2-90	659,33	659,33	0	414
	0,3	AIB3-90	659,15	659,15	0	217
	0,4	AIB4-90	659,27	659,27	0	220
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
120	0,1	AIB1-120	659,23	659,23	0	511
	0,2	AIB2-120	659,24	659,24	0	507
	0,3	AIB3-120	659,33	659,33	0	263
	0,4	AIB4-120	659,26	659,26	0	240

Tableau 4. Résultats d'analyse chimique obtenus pour la série d'aluminium pur traitée par l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B et le strontium (200 ppm) après différents temps de maintien.

Al Pur							
Série Al-5%Ti-1%B							
Temps (min)	Alliage	% Si analysé	% Ti ajouté	% Ti analysé	B analysé (ppm)	Sr ajouté (ppm)	Sr analysé (ppm)
10	AIB1-10	0,0575	0,1	0,1527	134	200	123
	AIB2-10	0,0618	0,2	0,2346	> 360	200	131
	AIB3-10	0,0611	0,3	0,3180	> 360	200	132
	AIB4-10	0,0604	0,4	0,3833	> 360	200	117
30	AIB1-30	0,0595	0,1	0,1351	89	200	100
	AIB2-30	0,0591	0,2	0,2087	263	200	95
	AIB3-30	0,0608	0,3	0,2936	> 360	200	88
	AIB4-30	0,0632	0,4	0,3752	> 360	200	99
60	AIB1-60	0,0647	0,1	0,1460	75	200	79
	AIB2-60	0,0608	0,2	0,1838	171	200	56
	AIB3-60	0,0636	0,3	0,2732	> 360	200	75
	AIB4-60	0,0594	0,4	0,3023	354	200	67
90	AIB1-90	0,063	0,1	0,1201	47	200	52
	AIB2-90	0,0601	0,2	0,1534	43	200	28
	AIB3-90	0,0661	0,3	0,2041	123	200	24
	AIB4-90	0,0755	0,4	0,3346	> 360	200	50
120	AIB1-120	0,0772	0,1	0,1271	> 360	200	30
	AIB2-120	0,0809	0,2	0,1528	> 360	200	21
	AIB3-120	0,0698	0,3	0,1923	62	200	9
	AIB4-120	0,0656	0,4	0,2647	120	200	13

Tableau 5. Les températures de nucléation (T_{N1}) et de croissance (T_{N2}) accompagnées de la surfusion ΔT ($^{\circ}\text{C}$), le temps de surfusion t_f (s) et la taille des grains dans la série d'aluminium pur traitée par l'alliage mère Al-4%B (0.1 à 0.4% B) et le strontium Sr (200 ppm) après différents temps de coulée.

Temps (min)	% B ajouté	Alliage	T_{N1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{N2} ($^{\circ}\text{C}$)	Surfusion ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Taille (μm)
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
10	0,1	AIC1-10	657,12	657,12	0	354
	0,2	AIC2-10	656,00	656,00	0	1905
	0,3	AIC3-10	655,43	655,43	0	2440
	0,4	AIC4-10	654,84	654,84	0	2466
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
30	0,1	AIC1-30	657,11	657,11	0	400
	0,2	AIC2-30	655,89	655,89	0	1920
	0,3	AIC3-30	655,02	655,02	0	2800
	0,4	AIC4-30	654,82	654,82	0	2663
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
60	0,1	AIC1-60	657,12	657,12	0	458
	0,2	AIC2-60	655,44	655,44	0	2292
	0,3	AIC3-60	655,01	655,01	0	2900
	0,4	AIC4-60	654,38	654,38	0	2890
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
90	0,1	AIC1-90	657,09	657,09	0	564
	0,2	AIC2-90	655,01	655,01	0	2570
	0,3	AIC3-90	654,48	654,48	0	3100
	0,4	AIC4-90	654,47	654,47	0	3200
	0	Al pur	661,80	662,15	0,35	2866
120	0,1	AIC1-120	657,12	657,12	0	566
	0,2	AIC2-120	655,10	655,10	0	2995
	0,3	AIC3-120	654,39	654,39	0	3238
	0,4	AIC4-120	654,00	654,00	0	3300

Tableau 6. Résultats d'analyse chimique obtenus pour la série d'aluminium pur traitée par l'affineur de grain Al-4%B et le strontium (200 ppm) après différents temps de maintien.

Al Pur							
Série Al-4%B							
Temps (min)	Alliage	% Si analysé	% B ajouté	B analysé (ppm)	% Ti analysé	Sr ajouté (ppm)	Sr analysé (ppm)
10	AIC1-10	0,0600	0,1	78	0,0403	200	145
	AIC2-10	0,0618	0,2	114	0,0104	200	195
	AIC3-10	0,0630	0,3	206	0,0050	200	155
	AIC4-10	0,0678	0,4	189	0,0031	200	125
30	AIC1-30	0,0620	0,1	132	0,0342	200	101
	AIC2-30	0,0657	0,2	203	0,0050	200	143
	AIC3-30	0,0636	0,3	147	< 0,0013	200	145
	AIC4-30	0,0771	0,4	225	0,0019	200	95
60	AIC1-60	0,0543	0,1	84	0,0401	200	64
	AIC2-60	0,0632	0,2	93	< 0,0013	200	106
	AIC3-60	0,0934	0,3	> 360	0,0027	200	110
	AIC4-60	0,0611	0,4	104	0,0041	200	61
90	AIC1-90	0,0596	0,1	48	0,0249	200	51
	AIC2-90	0,0636	0,2	148	< 0,0013	200	74
	AIC3-90	0,0705	0,3	165	< 0,0013	200	80
	AIC4-90	0,0573	0,4	90	< 0,0013	200	49
120	AIC1-120	0,0653	0,1	153	0,0367	200	58
	AIC2-120	0,0659	0,2	49	< 0,0013	200	50
	AIC3-120	0,1017	0,3	> 360	0,0027	200	53
	AIC4-120	0,0590	0,4	121	0,0014	200	66

Tableau 7. Résultats d'analyse chimique obtenus pour la série d'alliage A356 traitée par l'affineur de grain Al-10%Ti et le strontium (200 ppm) après différents temps de maintien.

Alliage A356							
Série Al-10%Ti							
Temps (min)	Alliage	% Si analysé	% Ti ajouté	% Ti analysé	% B analysé	Sr ajouté (ppm)	Sr analysé (ppm)
	A356	6,8	0	0,1096	0,0023	0	0
	A356 + Sr	7.13	0	0,1096	0,0023	200	222
10	356A1-10	7,16	0,1	0.1852	0.0021	200	229
	356A2-10	7,18	0,2	0,2485	0,0322	200	262
	356A3-10	7,21	0,3	> 0,42	0,0104	200	237
	356A4-10	7,77	0,4	> 0,42	0,0322	200	344
30	356A1-30	----	0,1	----	----	200	----
	356A2-30	7,32	0,2	0,3728	> 0,036	200	284
	356A3-30	7,19	0,3	> 0,42	0,0080	200	253
	356A4-30	7,09	0,4	> 0,42	0,0123	200	283
60	356A1-60	6,5	0,1	0,1897	0,0130	200	213
	356A2-60	7,25	0,2	0,2035	0,0100	200	244
	356A3-60	7,53	0,3	> 0,42	0,0080	200	194
	356A4-60	7,3	0,4	> 0,42	0,0161	200	257
90	356A1-90	6,42	0,1	0,1946	0,0204	200	175
	356A2-90	7,45	0,2	0,2044	0,0351	200	219
	356A3-90	7,34	0,3	> 0,42	0,0078	200	148
	356A4-90	6,97	0,4	> 0,42	0,0101	200	230
120	356A1-120	6,69	0,1	0,1837	0,0149	200	159
	356A2-120	7,17	0,2	0,1987	0,0053	200	175
	356A3-120	7,06	0,3	> 0,42	0,0084	200	123
	356A4-120	7,67	0,4	> 0,42	> 0,0360	200	170

Tableau 8. Résultats d'analyse chimique obtenus pour la série d'alliage A356 traitée par l'affineur de grain Al-5%Ti-1%B et le strontium (200 ppm) après différents temps de maintien.

Alliage A356							
Série Al-5%Ti-1%B							
Temps (min)	Alliage	Si % analysé	% Ti ajouté	% Ti analysé	% B analysé	Sr ajouté (ppm)	Sr analysé (ppm)
	A356	6,80	0	0,1096	0,0023	0	0
	A356 + Sr	7,13	0	0,1096	0,0023	200	222
10	356B1-10	8,31	0,1	0,2483	> 0,0360	200	204
	356B2-10	7,40	0,2	0,2917	> 0,0360	200	189
	356B3-10	6,80	0,3	0,3109	> 0,0360	200	170
	356B4-10	7,08	0,4	0,3941	> 0,0360	200	253
30	356B1-30	8,11	0,1	0,3109	> 0,0360	200	726
	356B2-30	7,26	0,2	0,3794	> 0,0360	200	181
	356B3-30	8,25	0,3	0,3195	> 0,0360	200	154
	356B4-30	8,24	0,4	0,2971	> 0,0360	200	199
60	356B1-60	7,51	0,1	0,2059	0,0095	200	121
	356B2-60	6,54	0,2	0,3187	0,0255	200	139
	356B3-60	7,27	0,3	0,209	0,0206	200	104
	356B4-60	7,08	0,4	0,2419	0,0185	200	142
90	356B1-90	7,31	0,1	0,2342	0,0057	200	102
	356B2-90	8,71	0,2	0,2098	> 0,0360	200	93
	356B3-90	6,85	0,3	0,1759	0,0105	200	85
	356B4-90	7,40	0,4	0,2026	0,0116	200	115
120	356B1-120	7,27	0,1	0,2351	0,0047	200	87
	356B2-120	7,15	0,2	0,2121	0,0099	200	97
	356B3-120	7,18	0,3	0,2411	0,0103	200	61
	356B4-120	6,97	0,4	0,3054	0,0087	200	103

Tableau 9. Résultats d'analyse chimique obtenus pour la série d'alliage A356 traitée par l'affineur de grain Al-4%B et le strontium (200 ppm) après différents temps de maintien.

Alliage A356							
Série Al-4%B							
Temps (min)	Alliage	% Si analysé	% B ajouté	B analysé (ppm)	% Ti analysé	Sr ajouté (ppm)	Sr analysé (ppm)
	A356	6,80	0	0,1096	0,1096	0	0
	A356 + Sr	7,13	0	0,1096	0,1096	200	222
10	356C1-10	7,88	0,1	144	0,1420	200	227
	356C2-10	7,73	0,2	> 360	0,1346	200	243
	356C3-10	6,83	0,3	286	0,1248	200	258
	356C4-10	7,58	0,4	102	0,1114	200	216
30	356C1-30	7,18	0,1	263	0,1548	200	216
	356C2-30	7,29	0,2	145	0,1262	200	197
	356C3-30	6,99	0,3	141	0,1064	200	224
	356C4-30	6,93	0,4	123	0,1163	200	199
60	356C1-60	7,65	0,1	> 360	0,1537	200	225
	356C2-60	6,92	0,2	75	0,1216	200	201
	356C3-60	7,08	0,3	83	0,1147	200	204
	356C4-60	7,23	0,4	113	0,1126	200	176
90	356C1-90	6,65	0,1	76	0,1429	200	191
	356C2-90	7,04	0,2	101	0,1177	200	176
	356C3-90	7,55	0,3	83	0,1092	200	195
	356C4-90	6,69	0,4	72	0,1017	200	140
120	356C1-120	7,17	0,1	70	0,1531	200	141
	356C2-120	9,24	0,2	> 360	0,1744	200	372
	356C3-120	6,95	0,3	54	0,1046	200	173
	356C4-120	----	0,4	----	----	200	----

Annexe C : Cohérence de mailles entre l'aluminium solide et les particules d'inoculation

Comme l'est mentionné au chapitre 5, un des principes pour qu'une particule soit un affineur efficace est son assortiment atomique avec la matrice d'aluminium et le facteur d'adaptation ou de cohérence (*lattice disregistry*) est un contrôleur pour l'efficacité d'un substrat pour la nucléation hétérogène. L'aluminium est un métal dont la structure cristalline est de type cubique à faces centrées et ayant une cellule d'unité avec $a = 0.40494$ nm à 25 °C. Ainsi, tous les affineurs de grain devraient s'assortir avec ce paramètre de maille. Le tableau C1 montre certaines caractéristiques physiques pour les affineurs de grain les plus communs et leur cohérence de maille (*Lattice disregistry*). Cette cohérence est définie comme :

$$\delta = \frac{d_p - d_m}{d_m} * 100$$

Où d_p et d_m sont les espacements interatomiques des particules et de la matrice respectivement. Les conditions d'interfaces aux joints peuvent être divisées en trois classes : cohérent, semi-cohérent et incohérent. Une interface cohérente surgit quand les deux cristaux s'assortissent parfaitement au plan d'interface de sorte que les deux mailles soient continues à travers l'interface (figure C1). Avec une inadaptation atomique, il devient plus favorable pour remplacer l'interface avec une interface semi-cohérente (figure C2). Le dernier cas se produit quand le plan d'interface a une configuration très différente dans l'interface. Cette condition se produit quand les modèles sont totalement différents ou les distances interatomiques diffèrent plus de 25% (figure C3).

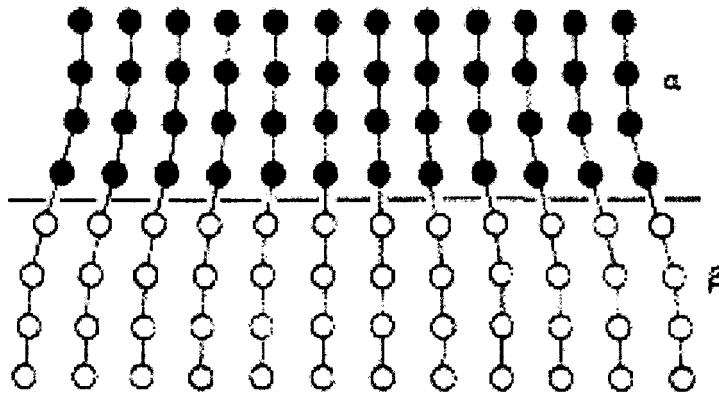


Figure C1 Une interface cohérente avec une inadaptation légère menant à une cohérence au niveau des proximités des deux mailles

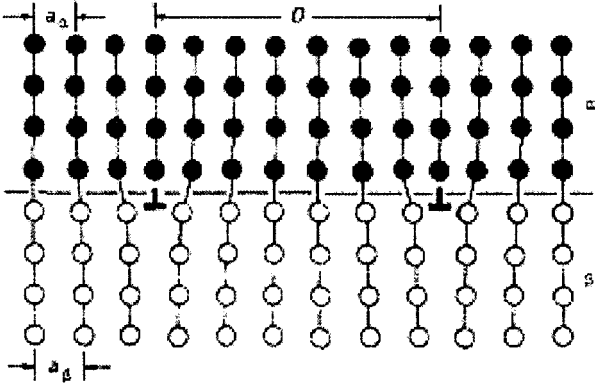


Figure C2 Une interface semi-cohérente

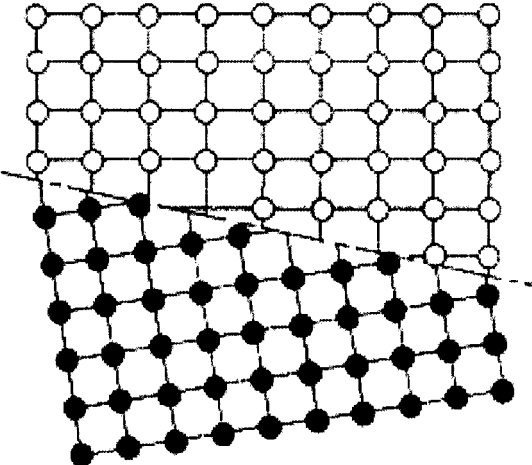


Figure C3 Une interface complètement incohérente

Tableau C1 Quelques propriétés physiques des particules usuelles d'affinage des grains

Particule	Paramètres de maille (Å)	Densité (g/cm ³)	Stabilité	Système cristallin (Bravais system)	Cohérence (Disregistry)
Al	a = 4.049	2.697	Tf = 660.47 °C	fcc	0
TiB ₂	a = 3.030 c = 3.229	4.495	Tf = 2952 °C Haute stabilité	hcp	5.8
Al ₃ Ti	a = 3.846 c = 8.594	3.350	Dissolution rapide dépendant du Ti en solution	Tetragonal	5.02
AlB ₂	a = 3.005 c = 3.250	3.100	Tendance à former TiB ₂ si Ti existe en solution	hcp	4.96
AlB ₁₂	a = 10.17 c = 14.28	2.550	Tendance à former TiB ₂ si Ti existe en solution	Tetragonal	151
SrB ₆	a = 4.193	3.430	-----	cubique	3.546