

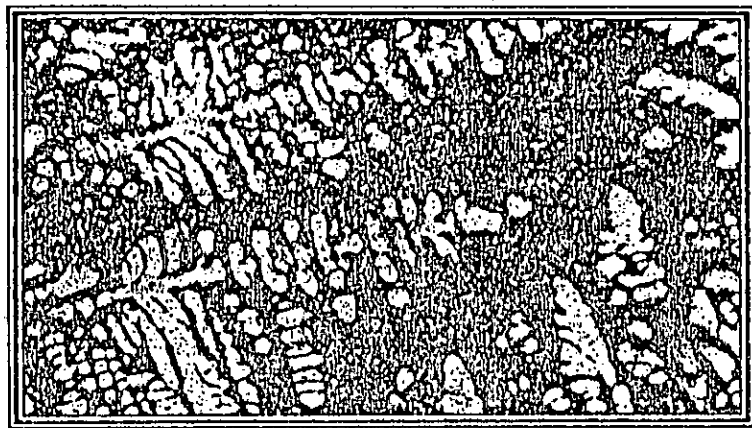
Thèse de Magister

PRÉSENTÉE PAR:

Elyès Saoudi

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique  
Thème

Etude et modélisation  
du  
phénomène de solidification  
des alliages Al-Si industriels  
(7, 13, 17 et 22% Si)



SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 28 MARS 1994

JURY

M.KADI HANIFI	PROFESSEUR (U.S.T.H.B)	:PRÉSIDENT
T.REZOUC	MAÎTRE ASSISTANT (U.Blida)	:RAPPORTEUR
N.MESRATI	CHARGÉ DE COURS (E.N.P ALGER)	:EXAMINATEUR
K.ABADLI	CHARGÉ DE COURS (E.N.P ALGER)	:EXAMINATEUR
M.HADJI	CHARGÉ DE COURS (U:Blida)	:EXAMINATEUR
M.BRAHIMI	MAÎTRE ASSISTANT (U.Blida)	:EXAMINATEUR
M.BENDALI	CHARGÉ DE COURS (U.S.T.H.B)	:INVITÉ

Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Métallurgie

## Thèse de Magister

PRÉSENTÉE PAR:

*Elyès Saoudi*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

### Thème

Etude et modélisation  
du  
phénomène de solidification  
des alliages Al-Si industriels —  
(7, 13, 17 et 22% Si)



SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 28 MARS 1994

#### Jury

M.KADI HANIFI	PROFESSEUR (U.S.T.H.B)	: PRÉSIDENT
T.REZOUIC	MAÎTRE ASSISTANT (U.Blida)	: RAPPORTEUR
N.MESRATI	CHARGÉ DE COURS (E.N.P ALGER)	: EXAMINATEUR
K.ABADLI	CHARGÉ DE COURS (E.N.P ALGER)	: EXAMINATEUR
M.HADJI	CHARGÉ DE COURS (U.Blida)	: EXAMINATEUR
M.BRAHIMI	MAÎTRE ASSISTANT (U.Blida)	: EXAMINATEUR
M.BENDALI	CHARGÉ DE COURS (U.S.T.H.B)	: INVITÉ

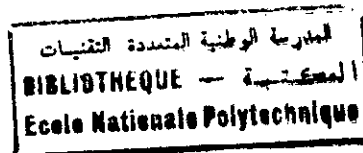
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*A ma famille.*

*A ma femme.*

*A ma jolie petite fille Soumeja,  
et à tout chercheur, étudiant et homme de culture.*

## REMERCIEMENTS

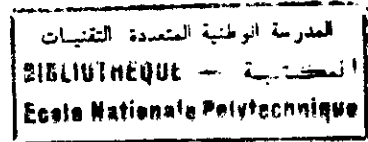


Je remercie particulièrement:

- Monsieur T.Rezzoug, mon promoteur, pour sa compréhension, sa patience et pour l'apport de son expérience qui m'a été précieuse.
- Monsieur Mesraï (Chef de département Métallurgie (ENP)), pour son aide et ses conseils.
- Monsieur A.Djidjeli, mon ami, qui a été mon collaborateur et mon meilleur conseiller en la matière.
- Monsieur M.Daouadji, responsable du laboratoire de micro fonderie (INES Aéronautique de Blida), dont j'ai appris bien des choses en pratique de fonderie.
- Dr. N.Saoudi, mon frère, qui a mis à ma disposition tous les moyens de traitement pour la réalisation de cette thèse.
- Dr. M.Boughedaoui, Directeur des études (INES Chimie), mon ami, qui a mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation expérimentale de cette thèse.
- Dr S.Bergheul, Chef de département SDM (INES Aéronautique), qui a mis à ma disposition le laboratoire.
- Monsieur T.Sahraoui, responsable du laboratoire SDM (INES Mécanique de Blida).
- Le Bureau d'étude ATKIN, par son directeur monsieur H.Hassein-Bey , mon éditeur et mon ami pour son travail remarquable.
- A.Hassein-Bey, pour son précieux apport scientifique.
- Monsieur Belhadi du HCR Draria, pour son aide son dévouement et sa courtoisie.
- Tous les enseignants du département de métallurgie (ENP), qui m'ont aidé par leurs conseils.

En générale, à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

# TABLE DES MATIERES



RÉSUMÉ (ARABE) .....	1
ABSTRACT .....	11
INTRODUCTION .....	1
PARTIE THÉORIQUE .....	3
PHÉNOMÈNE DE SOLIDIFICATION .....	4
1/ ÉLÉMENTS DE SOLIDIFICATION .....	4
1-1/ Introduction .....	4
1-2/ Nucléation .....	4
1-2-1/ Nucléation homogène .....	5
1-2-2/ Nucléation hétérogène .....	6
1-2-3/ Nucléation et degré de surfusion .....	8
1-3/ Croissance .....	9
1-3-1/ Phénomènes en couche limite .....	10
1-3-1-1/ Transfert de matière .....	10
1-3-1-2/ Transfert de chaleur .....	10
1-3-2/ Stabilité morphologique du front de solidification .....	10
1-3-3/ Théorie dynamique de stabilité de l'interface .....	13
1-4/ Phénomène de ségrégation dans les produits solidifiés .....	15
1-4-1/ Ségrégation primaire (ségrégation mineure) .....	15
1-4-2/ Ségrégation secondaire (ségrégation majeure) .....	16
2/ MICROSTRUCTURE ET SOLIDIFICATION .....	17
2-1/ Généralités .....	17
2-2/ Microstructure eutectique .....	19
2-3/ Microstructure dendritique .....	19
2-3-1/ Croissance dendritique .....	21
2-3-2/ Morphologie d'une dendrite .....	21
2-3-3/ Conditions de croissance des dendrites .....	23
2-3-4/ Structure et paramètres de solidification .....	23
2-3-5/ Espacement entre troncs primaires .....	25
2-4/ Microstructure cellulaire .....	25
ÉTUDE DE LA SOLIDIFICATION RAPIDE .....	27
1/ ÉTUDE PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE SOLIDIFICATION RAPIDE .....	27
1-1/ Introduction .....	27
1-2/ Solidification rapide et phénomène d'amorphisation .....	27
1-2-1/ Conditions d'amorphisation d'un liquide .....	28
1-2-2/ Aspect thermodynamique de l'amorphisation .....	28
1-2-3/ Modèle atomique du phénomène d'amorphisation .....	30
2/ TECHNOLOGIE D'OBTENTION DE PRODUITS SOLIDIFIÉS RAPIDEMENT .....	31
2-1/ Procédés de désintégration métallique (production de poudre) .....	31
2-1-1/ Atomisation gazeuse .....	31
2-1-2/ Atomisation par eau .....	33
2-1-3/ Atomisation par vapeur .....	34
2-1-4/ Atomisation centrifuge .....	34
2-1-5/ Creuset rotatif perforé (Particule sheet programme) .....	34
2-1-6/ Electrode rotative .....	36
2-1-7/ Atomisation gazeuse ultrasonique .....	36
2-1-8/ Procédé Osprey .....	37
2-1-9/ Procédé par solubilité gazeuse .....	37
2-2/ Refroidissement par substrat métallique (Metallic substrat quenching) .....	37
2-2-1/ Melt spinning .....	38
2-2-2/ Melt extraction .....	38
2-2-3/ Twin roller quenching .....	40
2-3/ Récapitulatif .....	42
2-4/ Méthodes de consolidation (compaction) .....	43
2-4-1/ Extrusion à chaud .....	43

2-4-2/ Pression mécanique à chaud (HMP) et pression isostatique à chaud (HIP) .....	45
2-4-3/ Forgeage en milieu clos (Closed die forging) .....	45
2-4-4/ Compaction à haute énergie (High energy compaction) .....	45
2-4-5/ Atonisation par projection ((procédé Osprey, procédé Aurora et compaction dynamique de liquide métallique (LDC) .....	45
3/ SOLIDIFICATION RAPIDE ET CHANGEMENT STRUCTURAL .....	47
3-1/ Diminution des micro et macroségrégations .....	47
3-2/ Augmentation de la solubilité .....	47
3-3/ Affinement de la structure dendritique et granulaire .....	48
3-4/ Contrôle de dimension, formation et distribution de phase .....	48
4/ SOLIDIFICATION RAPIDE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM .....	51
4-1/ Caractéristiques et propriétés des alliages amorphes d'aluminium .....	51
4-2/ Alliages aluminium-lithium .....	53
4-3/ Solidification rapide et impact économique .....	54
PARTIE EXPERIMENTALE .....	56
EXPERIMENTATION .....	57
1/ Introduction .....	57
2/ Techniques expérimentales .....	57
2-1/ Matériel utilisé .....	57
2-2/ Expériences réalisées .....	58
2-2-1/ Solidification au four .....	58
2-2-2/ Solidification à l'air .....	58
2-2-3/ Solidification en coquille .....	58
2-2-4/ Solidification par méthode de melt spinning .....	60
2-2-5/ Solidification par méthode de la goutte (dans l'eau) .....	60
2-3/ Analyse chimique .....	63
ETUDE MICROSTRUCTURALE .....	65
1/ Détermination de la vitesse de solidification .....	65
2/ Etude de la microstructure .....	67
2-1/ Observations et interprétations .....	67
2-1-1/ Solidification au four .....	67
2-1-2/ Solidification à l'air .....	67
2-1-3/ Solidification en coquille .....	74
2-1-3-1/ Etude de la zone A .....	74
2-1-3-2/ Etude de la zone B .....	74
2-1-3-3/ Etude de la zone C .....	79
2-1-4/ Solidification par méthode de melt spinning .....	88
2-1-5/ Solidification par méthode de la goutte .....	95
2-1-6/ Composés intermétalliques .....	98
2-2/ Conclusions générales .....	101
TESTS MECANIQUES .....	106
1/ Essai de dureté .....	106
2/ Interprétation des courbes obtenues .....	106
2.1/ Interprétation physique .....	106
2.2/ Modélisation .....	108
2-2-1/ Etude de la variation de la dureté en fonction du pourcentage de Silicium .....	108
2-2-2/ Etude de la variation de la dureté en fonction de la vitesse de solidification .....	115
3/ Influence des conditions opératoires initiales sur les propriétés mécaniques .....	118
CONCLUSION .....	120
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	121

## ملخص

يعد إعداد السبائك من الميادين الإستراتيجية في أيامنا هذه، حيث أن البراعة في هذا الميدان من أهم عوامل التقدم لبلد ما.

ظاهرة إعداد السبائك مربوطة ارتباطا وثيقا بظاهرة التجمد، إذ أنه لا يمكن الكلام عن إعداد السبائك دون اللجوء إلى عملية التجمد، لذلك إختارنا أن يتحور بحثنا حول هذه الظاهرة بالنسبة لسبائك Al-Si، و إختيارنا لهذا النوع من السبائك يرجع إلى إستعمالاتها المتعددة في مختلف الميادين الصناعية و لإحتياجات بلدنا لها. فالوضع الإقتصادي لجزائر اليوم يدعونا للعمل في هذا الإتجاه.

و لتحقيق هذا البحث وجب علينا المرور بالمراحل التالية:

أ - إنجاز مجموعة من الأجهزة التي مكنتنا من الحصول على سرعات التجمد المطلوبة.

ب - دراسة مجهرية للتركيبية الداخلية لسبائك Al-Si و التي سمحت لنا بالحصول على الإستنتاجات التالية:

1- نشاهد الشجيرات (Dendrites) في السبائك اليوتكتية و السابعد اليوتكتية، و السبب في ذلك وجود العناصر التالية: الصوديوم، المنغنيز، التيتان.

2- في السبائك الما قبل اليوتكتية طبيعة الطور اليوتكتي ليفية.

3- تكوين الشجيرات العمودية (Dendrites colonnaires) مرهون بالتيار الحراري الموجه.

4- تزيد دقة التركيبية الداخلية مع ارتفاع سرعة التجمد.

5- زيادة نسبة السليسيوم تزيد من دقة التركيبية الداخلية.

6- تساعد بلورات السليسيوم على نبات الطور الشجري المتوازي المحاور (Dendrites équiaxes).

7- في حالة التجمد السريع جدا (Melt spinning) مفهوم الصفيحات و الألياف غير كاف لتفسير تحولات بلورات السليسيوم.

8- تلعب بلورات السليسيوم دور الحز (Entaille) في طور  $\alpha$  (ألومنيوم شبه صافي).

9- بالنسبة لطريقة تجمد القطرات (Méthode de la Goutte) تكون جبهة التجمد كروية الشكل.

10- تغيير الظروف التجريبية الإبتدائية بالنسبة لسرعة تجمد ثابتة، يؤثر على شكل التركيبية الداخلية النهائية.

11- تركز لنا الطريقة السابقة أن مشاهدة الطور الشجري أسهل في حالة النسب العالية للعنصر المضاف في السبيكة.

ج - الإختبارات الميكانيكية التي تمت في إختبار صلادة فيكرس (Vickers)، سمحت لنا بالحصول على النتائج التالية:

1- لا يمكن التحسين من الخصائص الميكانيكية لسبائك Al-Si بإضافة السليسيوم فقط، يجب في نفس الوقت الأخذ بعين الإعتبار سرعة التجمد.

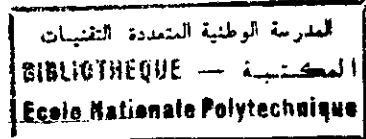
2- المعلومات التي في حوزتنا لا تسمح لنا بالتأكد أو عدم التأكد من تأثير تغير الظروف التجريبية الإبتدائية على

الخصائص الميكانيكية لسبائك Al-Si، يجب علينا القيام بدراسة أعمق.

و خلاصة القول، أن هذا البحث سمح لنا بفهم و إدراك ظاهرة التجمد في حالة السبائك Al-Si، لكن يبقى علينا أن

نبحث أكثر إذا أردنا أن نتحكم في تكنولوجيا إعداد السبائك، فهي مفتاح الخروج من الظلومات إلى النور و من الذل إلى العزة.

## ABSTRACT



The elaboration has become a strategic area in the world of industry. It has become absolutely necessary to undertake a very thorough research in this direction. Talking of elaboration means talking in the same time of solidification because succeeding in the elaboration of an alloy means succeeding its solidification as well.

Therefore, we have chosen to base our research on the study of the phenomenon of solidification in the case of alloys Al-Si for a percentage of silicon which vary between 7 % and 22 % and for solidification rate which is between  $10^{-2}$  and  $10^5$  °C/s. We have chosen Al-Si because of their great use as well as their particular importance for Algeria.

For this reason, we have realised a group of processes: solidification in the shell, the drop method and melt spinning.

The study of the microstructure allowed use to take the following conclusions:

- 1/ We find the dendritic phase again not only in the eutectic alloys but in the hypereutectic alloys as well. This phenomenon is due the presence of sodium, manganese and titan.
- 2/ The experience proves that we can obtain a fibrous eutectic from the hypoeutectic alloys.
- 3/ The experience proves also that the formation of colonnaires dendrites depends of the intensity of the unidirectional macroscopic heat flux.
- 4/ When the solidification rate increases, the final structure becomes thinner and more homogenous.
- 5/ When the quantity of silicon increases, the final structure will become thinner.
- 6/ The silicon crystals play the role of place of nucleation for equiaxed dendritic phase.
- 7/ The notion of "lamellas" and fibrous is not sufficient in order to explain the silicon behaviour in the case of melt spinning.



- 8/ The silicon crystals function as "entail" in the alpha phase (Al quasi pure) ductile.
- 9/ The solidification front has a spherical form in the drop method solidification, than the final structure will behave a high homogeneity and isotropy.
- 10/ A shift in the initial conditions can modify a final structure in the case of same solidification rate.
- 11/ The drop method, confirm that it's more easy to observe dendritic growth in case of a high adding element.

The mechanic tests that are represented by toughness essays have lead the following conclusions:

- 1/ The fact of varying the quantity of silicon is not enough to improve the mechanic characteristics of Al-Si alloys. We should take into consideration the solidification rate.
- 2/ The influence of changing initial operating conditions on the mechanic characteristics is not obvious. A deeper study should be done to obtain serious conclusions.

As a conclusion, we can say that this research has allowed use to understand the behaviour of Al-Si alloys solidification. But a lot remains to be learnt on the alloys solidification if we want to master the elaboration technology.

## INTRODUCTION

Avant de parler de l'utilisation d'un matériau dans des applications divers, il faut d'abord le concevoir et l'élaborer. En métallurgie, l'élaboration est à la base de toute étude quelle qu'elle soit (traitement thermique, mécanique, chimique etc.). La maîtrise de la technologie des matériaux est tout d'abord la maîtrise des procédés d'obtention de ceux ci. Lorsque l'on parle d'élaboration on pense généralement à un mélange liquide (alliage métallique ou autre) qui se solidifie par la suite. Et réussir l'élaboration d'un mélange c'est réussir sa **solidification**. La compréhension du phénomène de solidification devient donc fondamentale.

C'est la raison qui nous a incité à diriger notre recherche vers la solidification. Comme matériau de base, notre choix s'est porté sur les alliages Al-Si industriels. Cette préférence est due au fait qu'actuellement, l'un des principaux axes de recherche dans le domaine des matériaux est l'étude et le développement des alliages légers. Et nous savons que les principaux alliages légers sont à base d'aluminium car, leurs caractéristiques nous offrent un champ d'application très vaste. Parmi ceux ci les alliages Al-Si que l'on retrouve dans la plupart des domaines tels que, l'industrie automobile, mécanique, aéronautique, électronique et maritime.

Une autre raison plus importante encore nous a guidé vers ce choix: nous savons que mis à part l'industrie sidérurgique, la fonderie des alliages d'aluminium est l'un des secteurs les plus important dans notre pays et plus particulièrement au niveau de la fonderie des alliages Al-Si (fonderie de Rouiba par exemple). Et l'état économique actuel de notre pays nous oblige plus que jamais à investir dans la recherche de la maîtrise de la technologie d'élaboration. Car, même si au début il serait difficile d'exporter nos produits vers l'étranger pour un apport substantiel de devise, cela nous permettra au moins de diminuer nos importations pour ces types de produits. Ce qui est une autre manière d'augmenter notre potentiel économique et commercial.

Notre recherche consiste donc, à donner une idée claire et précise sur le comportement des alliages Al-Si industriels. Pour cela, nous avons divisé notre thèse en deux parties:

- partie théorique
- partie expérimentale.

La partie théorique comprend deux grands chapitres. Le premier *étude de la solidification* nous permet de prendre connaissance des fondements de la solidification. C'est à dire, ce que doit connaître tout chercheur voulant travailler dans ce domaine. Généralement, la solidification des alliages est étudiée pour des vitesses ne dépassant pas l'ordre de  $10^0$  à  $10^1$  °C/s. Au delà, on aborde le domaine de la solidification rapide. Et étant donné que d'une part, c'est une partie de notre étude et d'autre part, ce domaine est peu connu de nos étudiants et chercheurs, nous avons jugé nécessaire de lui consacrer le second chapitre intitulé *étude de la solidification rapide*. Ce chapitre nous permet de compléter nos connaissances de base en solidification par l'introduction des principes du phénomène d'amorphisation. Il nous permet aussi d'avoir une idée sur la technologie de la solidification rapide ainsi que des conséquences sur la structure et ses caractéristiques.

La partie expérimentale nous donne une idée sur:

- l'expérimentation c'est à dire, les techniques d'obtention des produits
- l'étude microstructurale
- les tests mécaniques.

Nous terminons par une conclusion sur le travail réalisé.

## PARTIE THEORIQUE

# PHENOMENE DE SOLIDIFICATION

## 1/ ELEMENTS DE SOLIDIFICATION

### 1-1/ Introduction

La conséquence la plus évidente de la solidification est la brutale chute de mobilité de la matière. Cette conséquence remarquable est le résultat d'un dégagement important de chaleur à la solidification. Il est d'autant plus considérable que l'alliage est plus réfractaire. Les procédés de coulée et de fonderie sont tout d'abord, des procédés conçus pour évacuer rapidement de grandes quantités de chaleur.

La solidification dans les métaux et alliages est le changement de phase qui apparaît lorsque la température décroît et atteint une valeur pour laquelle la phase liquide devient instable, donnant naissance à une ou plusieurs phases solides formant ainsi le nouvel état d'équilibre.

Habituellement, la solidification d'un alliage liquide se fait en deux étapes; une étape de *nucléation* suivie d'une étape de *croissance*.

### 1-2/ Nucléation

L'étude de la nucléation dans les liquides métalliques présente un double intérêt: tout d'abord dans le cadre des méthodes d'affinage du grain, contrôlé soit par la nucléation hétérogène, soit par la nucléation homogène lors des trempes rapides ensuite en tant que phénomène concurrentiel d'autres transformations d'intérêt pratique en particulier l'amorphisation.

Dans les conditions habituelles, la formation d'un cristal solide à partir d'un liquide oblige les atomes contenus dans un certain volume à se structurer en se plaçant dans des positions définies, dont le résultat est la formation d'un réseau cristallin particulier.

La stabilité d'un cristal ainsi que son développement dépendent de sa taille initiale. Au dessous d'une taille critique, le cristal est instable et se dissout. Un tel cristal est appelé *embryon*. Au dessus de la taille critique, le cristal étant stable est capable de durer. Un tel cristal est appelé *germe*. La nucléation est le processus suivant lequel ces germes sont produits.

### 1-2-1/ Nucléation homogène

La nucléation qui apparaît complètement au hasard à travers tout un système, est dite *homogène*. La théorie classique de nucléation homogène est basée sur l'approximation "capillaire", qui consiste à décrire les propriétés thermodynamiques des germes solides formés au sein du liquide infini à l'aide de deux grandeurs énergétiques caractéristiques des phases macroscopiques: un terme de volume, proportionnel à l'enthalpie libre de solidification (par unité de volume)  $\Delta G_V$ , et un terme d'interface proportionnel à la tension interfaciale  $\sigma_{SL}$  (S: Solide, L: Liquide).

La nucléation à partir d'un métal pur liquide est l'exemple qui satisfait le mieux la théorie de la nucléation homogène.

Le travail réversible  $W$  de formation d'un germe sphérique  $\sigma_{SL}$  (supposée isotrope) de rayon  $r$ , au sein d'un liquide pur à température et pression constantes s'écrit:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma_{SL} \quad (1)$$

W passe par un maximum pour un rayon critique  $r_c$  satisfaisant à la condition (fig. 1):

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r_{(r=r_c)}} = 0 \quad (2)$$

$$\text{D'où, } r_c = -\frac{2\sigma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (3)$$

W devient donc sous la forme,

$$W_{r=r_c} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{sl}^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (4)$$

En adaptant au phénomène de nucléation liquide - solide la théorie de vitesse absolue de réaction, Turnbull et Fisher [1] ont calculé la fréquence de nucléation homogène  $J_v$  (nombre de germes par unité de volume du liquide et par unité de temps) en régime stationnaire:

$$J_v = K_v \exp\left(\frac{-W_c}{KT}\right) \quad (5)$$

$K_v$ :  $10^{33} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les métaux pur

K: constante de Boltzman

### 1-2-2/ Nucléation hétérogène

D'après Burke [2], les échantillons massifs ont une surfusion inférieure à 5°K, comparé avec les très grands degrés de surfusion qui peuvent être atteints au cours d'une nucléation homogène, ce qui met en évidence l'efficacité des particules étrangères comme

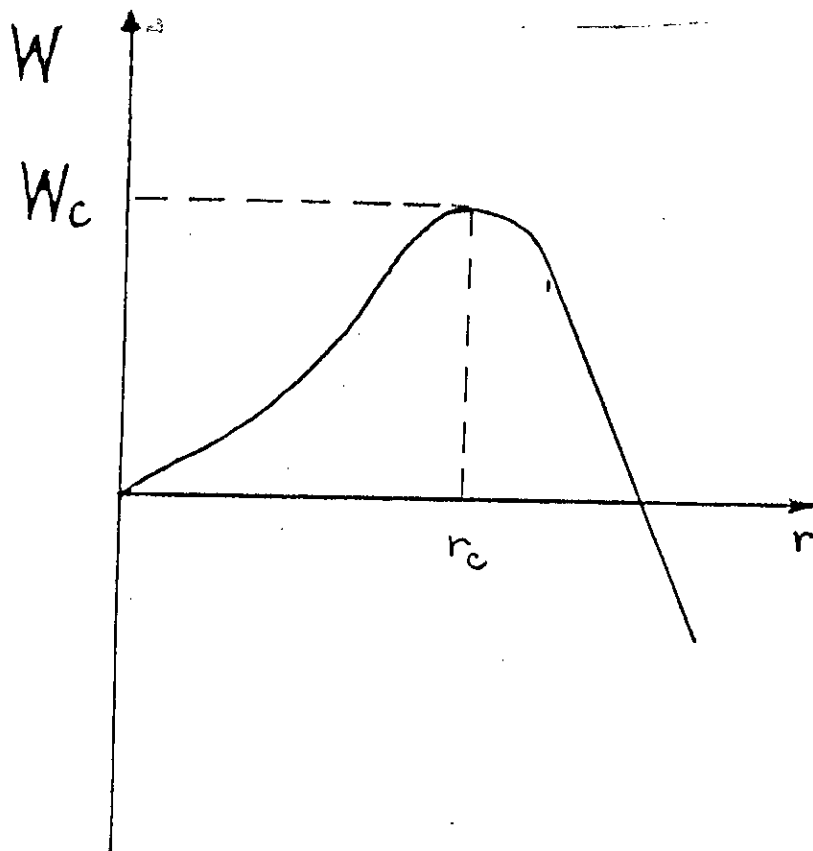


Fig. 1 : Travail de formation d'un germe solide sphérique en fonction de son rayon  $r$ .

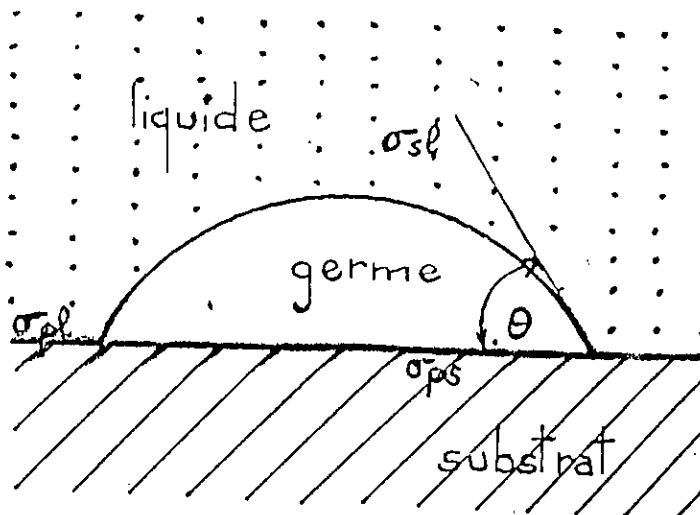


Fig. 2 : Modèle capillaire de nucléation hétérogène.



catalyseur de nucléation pendant la solidification. On parle dans ce cas de nucléation *hétérogène*. Le modèle capillaire permet dans ce cas aussi de décrire utilement le phénomène de nucléation.

Pour créer un interface solide - liquide, il est nécessaire de considérer les énergies, de l'interface solide - impureté  $\sigma_{PS}$  et de l'interface liquide - impureté  $\sigma_{PL}$  (fig. 2). Si  $\theta$  est l'angle de contact, l'équilibre des composantes horizontales des tensions exige que:

$$\sigma_{PL} = \sigma_{PS} + \sigma_{SL} \cdot \cos\theta \quad (6)$$

Le travail de formation d'un germe de taille critique devient:

$$W = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{SL}^3}{(\Delta G_V)^2} \left[ \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right] \quad (7)$$

Si  $\theta = 180^\circ$ ,  $W$  a la même valeur que pour la nucléation homogène. Physiquement cela revient à dire que le solide ne mouille pas la particule. Le germe n'a qu'un point de contact avec la surface.

Si  $\theta = 0$ ,  $W = 0$ , il n'y a donc pas de barrière de nucléation. Ceci implique un mouillage parfait. Le solide s'étend en film mince le long de la surface. Ceci est réalisable si le catalyseur est un cristal du métal envisagé. Plus les valeurs de  $\theta$  sont faibles, plus les catalyseurs utilisés sont efficaces.

### 1-2-3 Nucléation et degré de surfusion

$\Delta G_V$  étant le changement d'énergie libre volumique, s'exprime par:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \quad (8)$$

$\Delta H_V$ : énergie interne par unité de volume

$\Delta S_V$ : entropie par unité de volume

En supposant  $\Delta H_V$  et  $\Delta S_V$  indépendantes de la T, on a à  $T_E$  (température d'équilibre):

$$\Delta G_V = 0 \Leftrightarrow \Delta H_V - T_E \cdot \Delta S_V = 0 \quad (9)$$

Par conséquent, le changement de  $\Delta G_V$  à toute température devient:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_V}{T_V} (T_E - T) \quad (10)$$

$T_E - T$  : degré de surfusion

En combinant les équations 4, 5 et 10, on obtient:

$$J_V = K_V \exp \left[ -\frac{16}{3} \pi \sigma_{sl}^3 \frac{T_E^2}{\Delta H_V^2 (T_E - T)^2 K T} \right] \quad (11)$$

Il est donc raisonnable de conclure que la probabilité de formation des germes stables s'accroît avec le degré de surfusion.

Nous concluons par le fait que dans les situations pratiques, il est rare où la nucléation homogène joue un rôle important dans le cours de la solidification. Il est cependant possible qu'elle contribue à l'obtention de structures micrographiques extrêmement fines dans des grains de poudres et alliages solidifiés rapidement, ainsi qu'à l'obtention de solutions sursaturées par solidification rapide.

### 1-3/ Croissance

La croissance d'un germe se fait par transfert d'atomes du liquide vers le cristal solide nouvellement formé. La croissance se produit plus facilement que la nucléation. Car, la transformation du matériau dans un volume considérable entourant le germe qui s'accomplit plutôt par développement de celui-ci que par une nouvelle nucléation, diminue l'énergie globale du système.

L'étape de nucléation (formation des premiers cristaux microscopiques) étant franchie, la solidification peut être décrite en termes de transfert de matière et de chaleur à petite et à grande échelle. C'est à l'interface liquide-solide que ces phénomènes de transfert sont les plus sensibles et décisifs pour la croissance des cristaux.

### 1-3-1/ Phénomènes en couche limite

#### 1-3-1-1/ Transfert de matière:

Dans le cas d'une surface liquide - solide plane, il est possible de distinguer quatre zones du point de vue transfert de matière (fig. 3 a,b):

- a) le solide dans lequel seule la diffusion chimique est possible et encore est elle très lente
- b) l'interface qui est le siège des réactions chimiques hétérogènes de solidification
- c) une couche limite d'épaisseur  $\delta$  dans le liquide où le soluté  $i$  est transporté par diffusion
- d) le reste du liquide où les transferts de masse se font par convection.

#### 1-3-1-2/ Transfert de chaleur

Du point de vue transfert de chaleur, on peut distinguer trois zones (fig. 3 c):

- a) le solide
- b) la couche limite de conduction thermique
- c) le sein du liquide à température uniforme.

La diffusivité thermique est beaucoup plus grande que les coefficients de diffusion chimique pour les métaux. La couche limite thermique est toujours plus épaisse (facteur multiplicatif de l'ordre de 10 fois) que la couche limite de diffusion chimique.

### 1-3-2/ Stabilité morphologique du front de solidification

Le front de solidification n'a été considéré jusqu'à présent que comme surface macroscopique particulière du système liquide - solide coïncidant avec l'isotherme

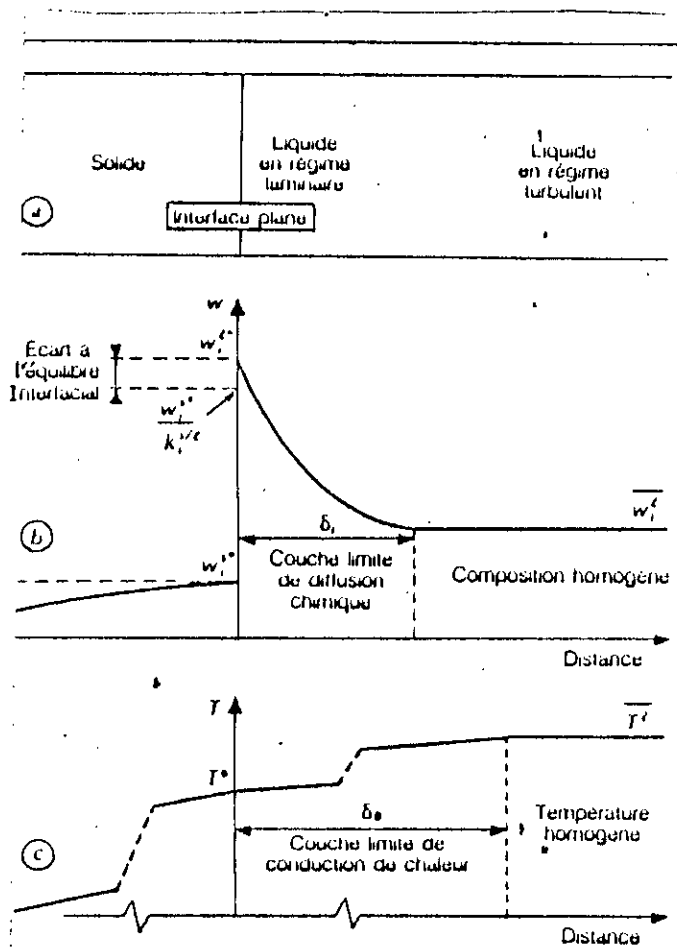


Fig. 3 : Allure des profils de titre en soluté (b) et de température (c) en solidification dirigée avec interface plane (a).

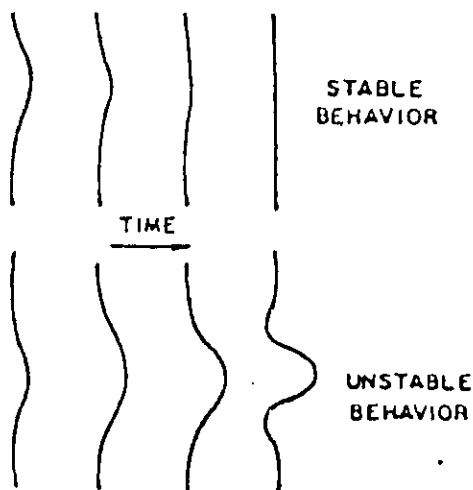


Fig. 4 : Représentation schématique de la réponse d'une interface à perturbation morphologique.

liquidus. Cette surface peut cependant adopter une morphologie différente à l'échelle de 10 ou 100  $\mu\text{m}$  en fonction des sollicitations auxquelles elle est soumise au cours de la solidification. Fluctuations locales de température, chocs mécaniques, courants de convections dans le liquide sont des perturbations qui peuvent momentanément plisser l'interface (fig. 4).

En plus des paramètres définis en phase de nucléation ( $\Delta G_V$  et  $\sigma_{SD}$ ), en croissance, les cinétiques interfaciales et leurs anisotropies significatives de la difficulté qu'a l'interface à se déplacer dans une direction donnée, sont aussi une caractéristique déterminante.

Suivant la nature des conditions aux limites imposées par le système, en particulier la valeur de la vitesse de croissance, les modifications morphologiques de l'interface pourront s'atténuer ou au contraire s'amplifier naturellement. La structure du solide est alors affectée par la morphologie du front. Ainsi se forment les structures cellulaires et dendritiques bien connues.

En 1953, Rutter et Chalmers [3] observent que les cellules disparaissent quand ils augmentent le rapport gradient thermique sur vitesse de croissance. Pour interpréter  $G/v$  sur la stabilité du front lisse, ils font le raisonnement thermodynamique suivant : l'interface en mouvement rejette devant elle des impuretés de telle sorte que la température d'équilibre liquide - solide locale en un point du liquide peut devenir supérieure à la température réelle du liquide en ce même point. Une protubérance du front de solidification aura donc tendance à croître spontanément. La même année Tiller, Jackson, Rutter et Chalmers [4] quantifient cette idée et présentent la condition d'instabilité dans le cas d'un transfert de soluté par diffusion pure dans le liquide:

$$G < mG_c \quad (12)$$

$G$  et  $G_c$ : gradients thermique et chimique à l'interface  
 $m$ : pente.

### 1-3-3/ Théorie dynamique de stabilité de l'interface

L'analyse précédente fondée sur des concepts d'équilibre néglige tous les phénomènes dynamiques qui peuvent aggraver ou stabiliser les perturbations tels que le transfert de chaleur dans le solide, le dégagement de l'enthalpie de fusion à l'interface, la création d'interface liquide - solide etc.. Par ailleurs, elle ne peut évidemment pas fournir une description de l'évolution dans le temps de l'interface perturbée.

Pour une analyse plus fine de la dynamique de stabilisation d'une interface plane Mullins et Sekerka [5] ont calculé l'évolution dans le temps de perturbations sinusoïdales de la morphologie (fig. 5). Si nous considérons une perturbation avançant suivant l'axe Ox, son équation est de la forme:

$$Z = \Delta(t) \cdot \sin(\omega_x) \quad (13)$$

$\omega$  est la fréquence spatiale correspondant à une longueur d'onde

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega} \quad (14)$$

Le critère d'instabilité morphologique s'écrit:

$$\frac{K_S \cdot G_S + K_L \cdot G_L}{K_S + K_L} < m \cdot G_L \cdot S(\omega) \quad (15)$$

$K_S$  et  $K_L$ : conductivités thermiques du solide et du liquide

$G_S$  et  $G_L$ : gradients thermiques du solide et du liquide

$S(\omega)$ : fonction de stabilité comprise entre 0 et 1.

La tension interfaciale des alliages liquides reste généralement faible devant la chaleur latente libérée aux vitesses de solidification rencontrées en métallurgie classique et en fonderie. Dans ce cas, la valeur de la fonction de stabilité reste voisine de 1 et les

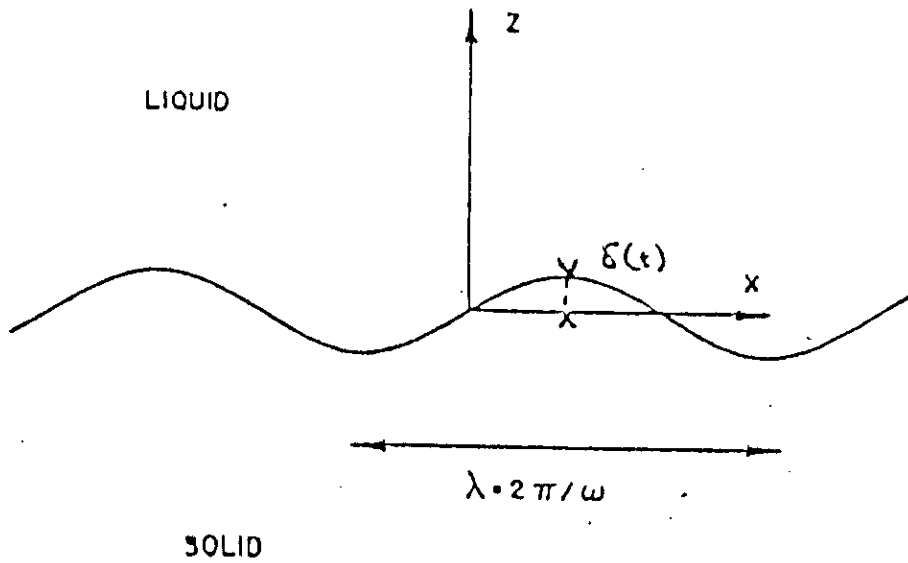


Fig. 5 : Représentation dans le plan X, Z d'une perturbation sinusoïdale du front.

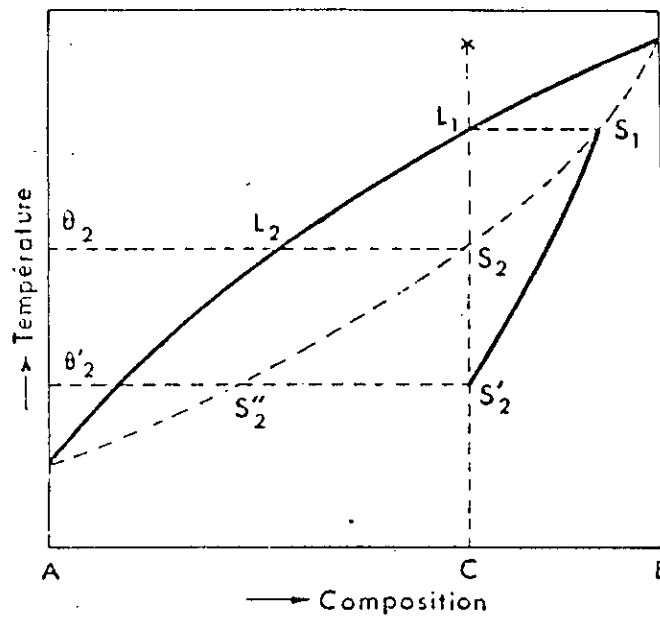


Fig. 6 : Solidification dans les conditions hors d'équilibre: la composition globale du solide au cours de la solidification de l'alliage C est représentée par la courbe  $S_1S'_2$ .

critères de Chalmers et Sekerka se confondent. Ceci explique qu'en général le critère de Chalmers suffit à prévoir les instabilités du front de solidification. Mais, cette simplification cesse d'être valable en solidification rapide.

#### 1-4/ Phénomène de ségrégation dans les produits solidifiés

Une solution cristalline en équilibre avec une solution liquide contiendra généralement des éléments d'alliages en moins grande quantité que le liquide. Cette différence de composition combinée à la lenteur de la diffusion chimique à l'état solide, est à l'origine des divers ségrégations observées dans les produits de coulée.

##### 1-4-1/ Ségrégation primaire (ségrégation mineure).

Si l'on compare les compositions réelles des phases solides et des phases liquides coexistantes dans un état de pseudo-équilibre, aux compositions théoriquement prévues par le diagramme, on aboutit aux conclusions suivantes (fig. 6) [6]:

Par suite de la lenteur de la diffusion à l'état solide, le premier solide conserve au cours de la solidification une composition plus proche de sa valeur initiale  $S_1$  que de la valeur d'équilibre c'est à dire, plus riche en B. Il en résulte que la composition globale se situe à droite de la ligne du solidus idéale, par exemple le long de la courbe  $S_1S'_2$ . La solidification s'achève donc à une température  $\theta'_2$  inférieure à la température de fin de solidification réversible  $\theta_2$ .

Ce processus est généralement désigné par le terme de *ségrégation primaire* ou *mineure*. Il est d'autant plus marqué que:

- a) l'écart entre solidus et liquidus est plus grand.
- b) les cristaux sont plus volumineux: c'est à dire, que le nombre de germes initiaux est plus petit.
- c) la température initiale de solidification est plus basse. Une solidification très rapide permet de réduire ce phénomène de ségrégation.



#### 1-4-2/ Ségrégation secondaire (ségrégation majeure)

Lorsque la masse du métal soumise à la solidification est relativement importante, et lorsque le refroidissement est opéré très lentement, la ségrégation des impuretés tend à se produire non seulement à l'échelle du cristal individuel, mais à l'échelle de l'ensemble du lingot. Les impuretés et surtout celles qui donnent avec le métal de base des phases de bas points de fusion, ont tendance à migrer vers la région où la solidification s'opère en dernier. C'est le plus souvent la région centrale du lingot. C'est le processus de *ségrégation secondaire* ou *majeure*, qui altère d'une manière plus grave encore que la ségrégation primaire l'homogénéité du lingot. Elle s'accompagne en effet d'une accumulation dans cette région des gaz occlus dans le métal par suite de la solubilité plus grande de ceux-ci dans le liquide que dans le solide. Ce qui entraîne parfois la formation de bulles et de poches de gaz pouvant rendre le lingot inutilisable.

## 2/ MICROSTRUCTURE ET SOLIDIFICATION

### 2-1/ Généralités

La majorité des microstructures formées lors de la solidification peuvent être groupées en deux catégories:

a) structures eutectiques: caractérisées par la croissance simultanée avec une même interface de deux (ou plusieurs) phases. Cette forme de croissance est appelée *croissance couplée*.

b) structures dendritiques: caractérisées par la croissance d'une phase sous forme de sapin avec une interface non isotherme.

Les microstructures eutectiques et dendritiques peuvent apparaître de deux façons (fig. 7):

a) microstructure colonnaire

b) microstructure équiaxe

Pour ce qui est d'un métal pur, la solidification colonnaire conduit toujours à une surface plane. Si l'on ajoute à ce métal un autre élément, l'interface devient instable et des dendrites se forment. Dans le cas de la solidification équiaxe (fig. 8), la formation de dendrites peut être observée aussi bien dans les métaux purs que dans les alliages. Les alliages eutectiques ont plus de peine à former des instabilités et la croissance des dendrites biphasées n'est observée que dans les alliages fortement alliés avec au moins un troisième élément. Autrement l'interface du grain sphérique est stable, c'est à dire, garde la même forme pendant la croissance.

Les phénomènes de croissance colonnaire sont plus simple à décrire que ceux de la croissance équiaxe. La raison en est que dans le premier cas seule la diffusion de masse

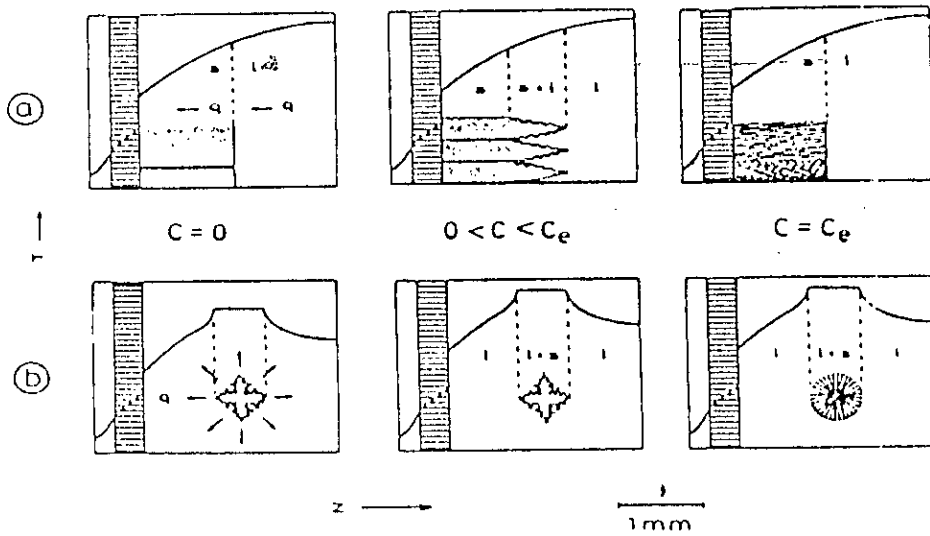


Fig. 7 : Microstructures colonnaires (a) et équiaxes (b).

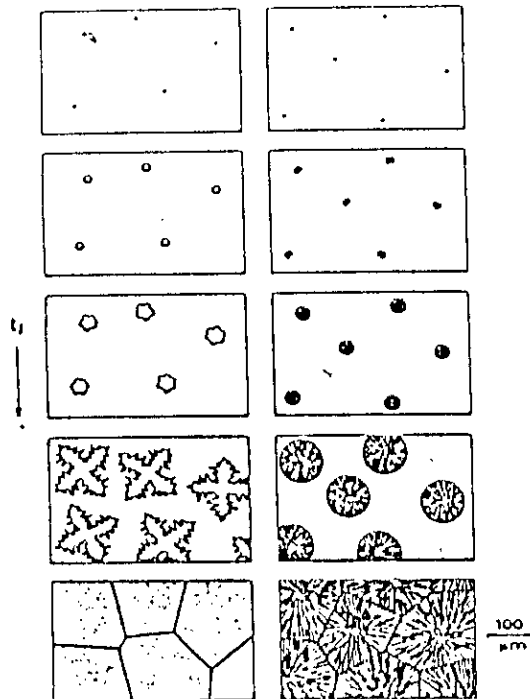


Fig. 8 : Développement des structures équiaxes dans les alliages dendritiques (a) et eutectiques (b).

est à considérer. Par contre, dans le second cas les diffusions de masse et de chaleur doivent être traitées simultanément.

## 2-2/ Microstructure eutectique

En considérant uniquement les eutectiques obtenues par croissance couplée, on peut distinguer quatre cas de microstructures (fig. 9). La formation de fibres ou de lamelles dépend surtout de la fraction volumique de la deuxième phase. Une fraction faible favorise la formation de fibres à cause de leur meilleur rapport surface/volume qui réduit l'énergie interfaciale emmagasinée pendant la croissance.

La nature régulière ou irrégulière de l'eutectique dépend de la cinétique d'attachement lors de la solidification représentée par la valeur de l'énergie de l'entropie de fusion de la deuxième phase. Lorsque la croissance est anisotrope (entropie élevée), la structure formée est irrégulière (cas de la fonte ainsi que des alliages Al-Si par exemple). C'est à dire, que généralement la croissance eutectique est due à une surfusion ne dépassant pas quelques degrés (cas de l'eutectique lamellaire) en conditions ordinaires. Il existe cependant des alliages pour lesquelles les surfusions sont importantes (10 à 20°K) même pour des vitesses de croissance modérées (de l'ordre de 0.01 cm/s) [7]. C'est le cas des alliages eutectiques Fe-Graphite et Al-Si pour ne considérer que les plus importants du point de vue industriel. Ce fait exceptionnel pour un alliage métallique a pour cause le caractère non métallique de la phase minoritaire dans ces eutectiques, respectivement le silicium et le graphite pour les alliages cités ci dessus. Ces eutectiques sont aussi qualifiés d'anormaux.

## 2-3/ Microstructure dendritique

Les dendrites constituent la morphologie la plus fréquemment rencontrée dans les microstructures de solidification. Même la plus part des alliages eutectiques en contiennent. La figure 10 montre la variation de la fraction solide,  $f_s$ , et de la température entre la pointe des dendrites et la solidification du dernier liquide interdendritique dans la zone colonnaire d'une coulée.

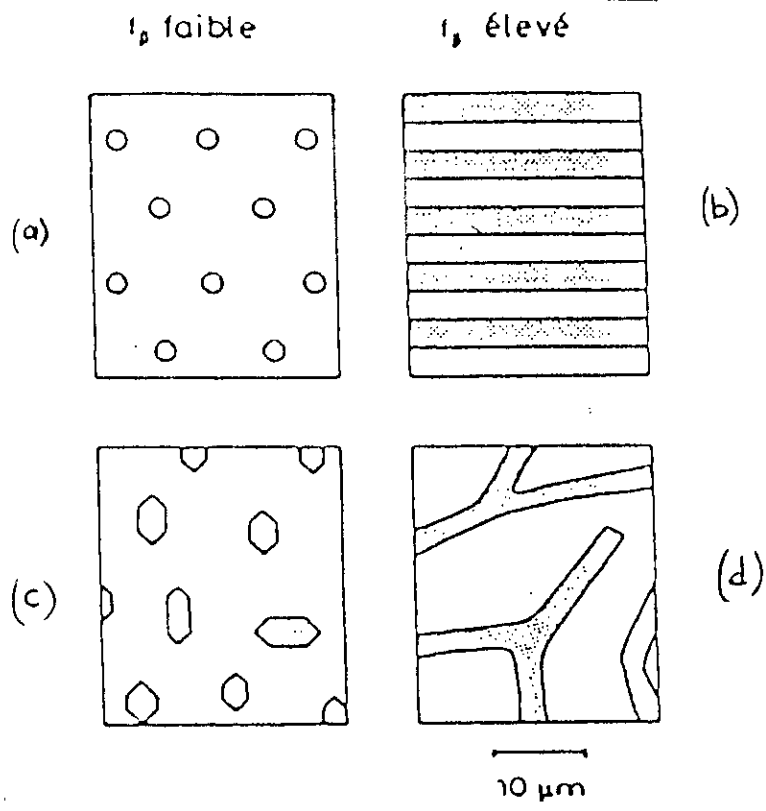


Fig. 9 : Types de morphologie eutectique binaire.

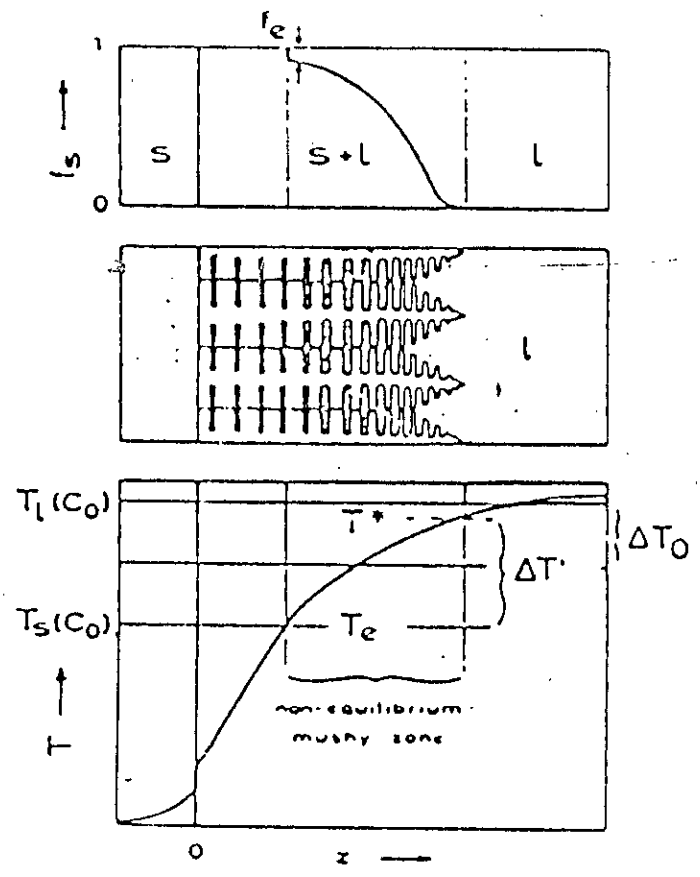


Fig. 10 : Interface solide-liquide dans la zone colonnaire d'une coulée avec distribution de température,  $T$ , et de fraction solide  $f_s$ , en fonction de la distance du moule.

### 2-3-1/ Croissance dendritique

La croissance dendritique se produit quand il existe une surfusion en avant du front de solidification. Une des deux causes suivantes peuvent être à l'origine de cette surfusion:

- a) Origine thermique (dans le cas d'un métal pur): quand le gradient de température est négatif en avant de l'interface solide-liquide, l'interface plane n'est pas stable. En effet, les petites aspérités qui peuvent apparaître à la surface du solide se trouvent au contact d'un liquide à une température inférieure et leur vitesse de croissance se trouvent accrue par rapport à celle de l'ensemble de l'interface.
- b) Origine constitutionnelle (dans le cas d'un alliage): dans la plupart des cas une interface plane en mouvement dans une solidification dirigée, repousse devant elle le soluté. La température du liquide locale (température de solidification commençante d'un alliage de composition identique à la composition locale du liquide) peut alors devenir supérieure à la température réelle régnant dans certaines régions du liquide. L'alliage sera donc en surfusion et les aspérités se développent comme dans le premier cas (fig. 11). La solidification primaire est interrompue par la solidification d'un eutectique. C'est ainsi que dans les alliages Al-Si et dans les fontes peuvent être observés des contours dendritiques.

### 2-3-2/ Morphologie d'une dendrite

Une dendrite est un monocristal fortement ramifié dont les branches se développent selon des directions cristallographiques simples. Pour des substances à structure cubique ce sont les axes  $\langle 001 \rangle$ . La formation de la dendrite passe par les stades suivants (fig. 12) [8]:

- a) Il apparaît une petite région initiale, la pointe qui se présente sous la forme d'une parabololoïde de révolution.
- b) Très vite cette pointe devient instable et une perturbation d'espacement initiale se développe.
- c) Les perturbations deviennent des branches secondaires.
- d) Les branches secondaires deviennent à leur tour instables, formant des branches tertiaires (ce dernier phénomène n'est pas observé si l'alliage contient peu d'élément d'alliage, ou si la solidification a lieu sous des conditions proches de celles résultant en une croissance cellulaire).

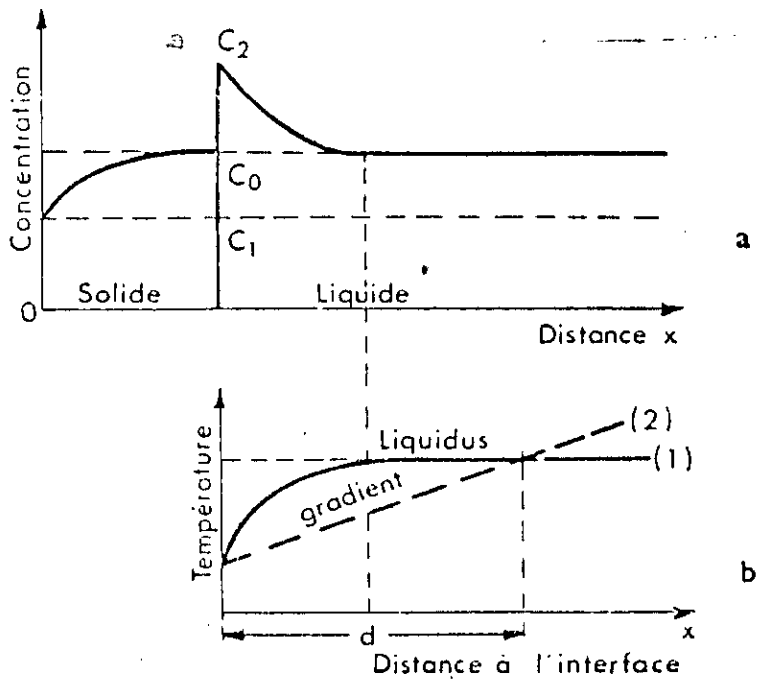


Fig. 11 : Explication de la surfusion constitutionnelle: (a) courbe de distance-concentration en soluté; (b) courbe distance-température du liquide (1) et gradient de température correspondant (2).

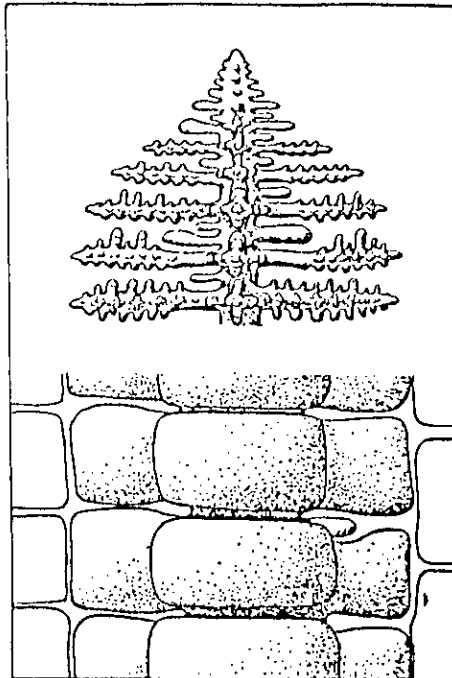


Fig. 12: Stade de formation d'une dendrite colonnaire: (a) pointe parabolique; (b) développement des instabilités; (c) croissance compétitive des branches tertiaires; (e) maturation des branches. (Kurz 1984)

e) Les branches secondaires (et tertiaires) évoluent sous l'effet de l'énergie de surface. Les branches secondaires initiées près de la pointe de la dendrite vont évoluer en cours de croissance : d'une part, elles vont croître puisque la fraction solide évolue continûment le long du tronc, d'autre part, les plus petites d'entre elles vont disparaître au profit de plus grosses. Ce dernier phénomène connu sous le nom de *maturation* ou de *mûrissement* (en anglais : *coarsening*) des branches secondaires, est lié à l'énergie de surface du solide qui est d'autant plus élevée que sa courbure est grande. Bien que la pointe forme seulement une toute petite partie de la dendrite, elle joue un rôle déterminant pour une série de phénomènes: espacement secondaire initial, diamètre  $d$  et concentration de la dendrite. Une représentation dans l'espace selon Kotler et Cole [9], nous permet d'avoir une idée sur la forme des dendrites dans le cas de substances à structure cubique (fig.13).

### 2-3-3/ Conditions de croissance des dendrites

Les conditions de croissance des dendrites équiaxes et colonnaires sont différentes :

- a) Les structures colonnaires nécessitent toujours un gradient de température macroscopique obtenu par un flux de chaleur unidirectionnel (fig. 14 a, c). Dans le cas d'une substance pure (fig. 14 a), il n'y a pas de dendrites. Dans le cas d'un alliage, des dendrites se forment à condition que le gradient de température,  $G$ , soit inférieur au gradient nécessaire pour stabiliser un front plan (sursurfusion constitutionnelle). Par contre, un alliage eutectique se comporte de façon analogue à un métal pur, avec formation d'un front plan. (fig. 14 c).
- b) Dans le cas d'une sursurfusion thermique, la croissance dendritique est du type équiaxe, c'est à dire, non orientée. Dans ce cas, il y a formation de dendrites dans des substances pures et alliées (fig. 14 b, d).

### 2-3-4/ Structure et paramètres de solidification

Il n'est pas rare de pouvoir établir des corrélations entre les conditions de solidification et certaines caractéristiques de transformation ou d'utilisation des produits coulés. Plus précisément, ces caractéristiques sont mises en regard des dimensions de tel ou tel élément de structure, distance entre branches de dendrites, distance entre inclusions, etc.. Par exemple, l'étude faite par Hogan et Song [10] sur les alliages eutectiques Al-Si a montré que le degré de sursurfusion dans les alliages non modifiés et



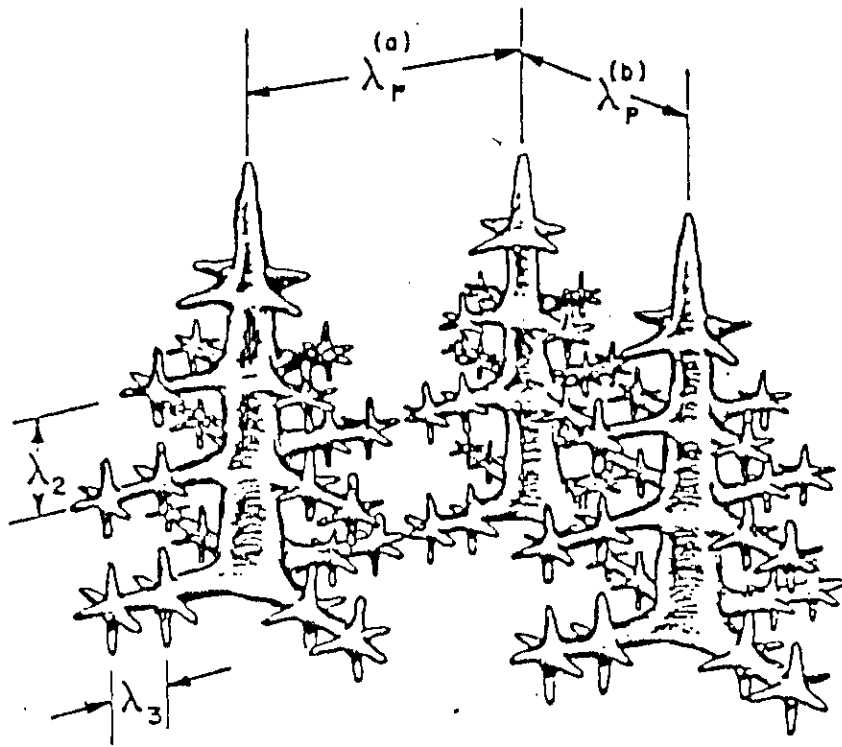


Fig. 13 : Représentation à 3 D de dendrites dans le cas de substances à structures cubiques. (Kotler 1974)

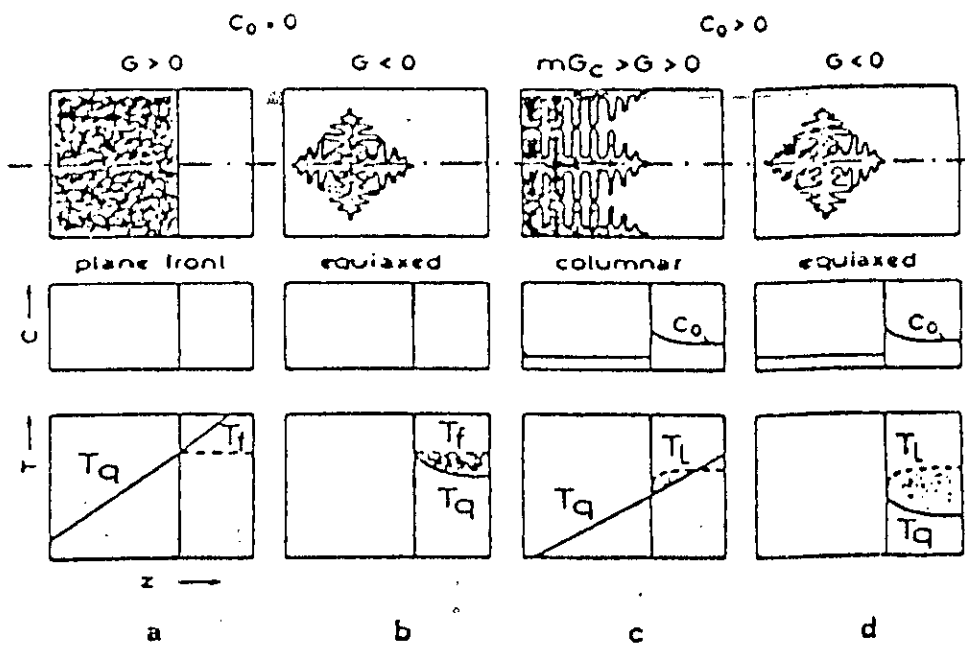


Fig. 14 : Conditions de croissance de dendrites colonnaires et équiaxes pour des substances pures et alliées.

modifiés (ajout d'inoculant) était différent, ce qui influe sur la distance entre particules.

Dans le cas de structures dendritiques bien formées, les distances sont mesurées perpendiculairement aux branches (fig. 15). Dans la cas de structures confuses, il faut se contenter de mesures faites le long de segment de droites implantés au hasard sur les coupes métallographiques. Il est important de constater que la structure dendritique est d'autant plus fine que la chaleur est extraite plus rapidement pendant la solidification.

#### 2-3-5/ Espacement entre troncs primaires

Dans la croissance colonnaire, on observe un phénomène qui n'existe pas en croissance équiaxe isotherme: la formation des dendrites parallèles avec un espacement entre troncs relativement bien défini. Deux mécanismes ont été proposés récemment:

- a) A partir d'un front plan qui devient instable, des perturbations apparaissent donnant naissance à des dendrites espacées régulièrement l'une par rapport à l'autre.
- b) Aux joints de grains ou aux parois de moule, l'espacement primaire augmente (ou diminue) suivant l'orientation respective des grains, ou d'un grain et d'une paroi. Une augmentation (divergence de l'orientation) de l'espacement primaire a pour conséquence d'étendre les branches secondaires et de favoriser la formation de branches tertiaires. Avec le temps les branches tertiaires reculent et se trouvent de plus en plus en surfusion (à cause du gradient thermique). Il vient un moment où la pointe d'une branche tertiaire arrive à sortir rapidement du fond de la région de la pointe de dendrite et forme un tronc (fig. 16). Il est à noter que l'apparition de dendrites à partir de branches tertiaires ne peut être réalisée que si l'espacement entre troncs primaires devient assez grand.

#### 2-4/ Microstructure cellulaire

Si la zone liquide à l'état de surfusion est très étroite, en avant de l'interface, les aspérités ne peuvent plus croître et l'interface prend une configuration particulière représentée par la figure 17. Il en résulte un croissance cellulaire où les parois des cellules sont plus riches en soluté. Chaque cristal se trouve ainsi divisé en cellules allongées dans le sens du gradient de température et présente une micro ségrégation cellulaire.

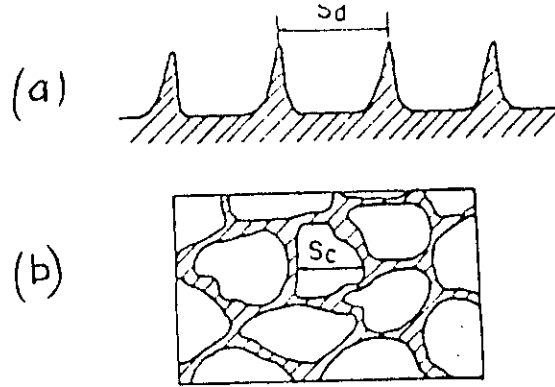


Fig. 15 : Représentation de l'espace entre bras dendritiques  $S_d$  (a) et l'espace cellulaire  $S_c$  (b).

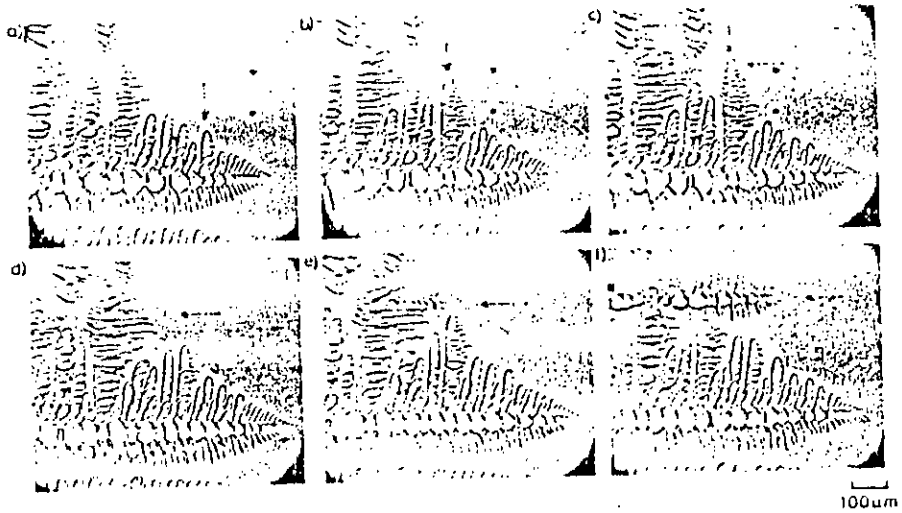


Fig. 16 : Suite de prise de vue sous microscope d'une dendrite formant au joint de grain un nouveau tronc primaire à partir d'une branche tertiaire (flèche horizontale). [3]

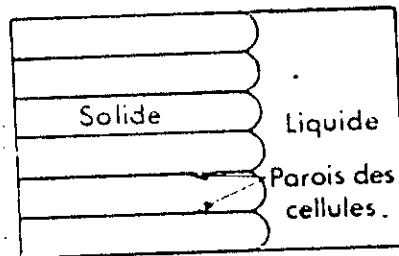


Fig. 17 : Schéma de la croissance cellulaire observée quand la zone de surfusion est très étroite.

Le passage d'un type de croissance à l'autre dépend des conditions de solidification. La croissance dendritique se produit pour de faibles valeurs du gradient thermique  $G$  dans le liquide associées à une vitesse de croissance  $v$  élevée; elle est plus facilement observée pour les fortes valeurs de concentrations  $c$ . Par contre, les grandes valeurs du rapport  $G/v$  et les faibles concentrations en soluté sont des conditions favorables à la croissance cellulaire.

# ETUDE DE LA SOLIDIFICATION RAPIDE

## 1/ ETUDE PHENOMENOLOGIQUE DE SOLIDIFICATION RAPIDE

### 1-1/ Introduction

Le principe est l'extraction rapide de la chaleur du matériau. L'importance réside par conséquent, dans la vitesse de dégagement de chaleur. L'intervalle des vitesses étudiées dans ce cas s'étend de  $10^2$  à  $10^{10}$  °K/s. On parle généralement "d'hypertrempe" dans le cas de matériaux en général, et de "solidification rapide" dans le cas des matériaux cristallins.

L'une des conséquences fondamentales de la solidification rapide est la diminution du degré d'hétérogénéité. Plus la ségrégation chimique diminue, plus le caractère isotrope du matériau augmente. Lorsque cette ségrégation devient extrêmement minime, on obtient une structure à distribution atomique désordonnée appelée structure *amorphe*, et qui ressemble à celle du verre. Et ces alliages métalliques ont été appelés *verres métalliques*. Une conséquence importante, est qu'un amorphe remplit l'espace de façon plus homogène et isotrope qu'un cristal, d'où une répercussion sur les propriétés physico-chimiques et les applications technologiques.

### 1-2/ Solidification rapide et phénomène d'amorphisation

Dans ce paragraphe nous allons donner quelques notions fondamentales sur l'amorphisation, étant donné que c'est l'un des aspects de la solidification rapide.

### 1-2-1/ Conditions d'amorphisation d'un liquide

Un ensemble de conditions doivent être rassemblées afin de réussir l'amorphisation d'un liquide:

- a) Tout système où la diffusion atomique est lente, longue et difficile pour produire une phase métallique d'équilibre favorise l'amorphisation d'un matériau.
- b) Les mécanismes physiques qui permettent d'obtenir ces états métastables dépendent de la nature de la phase de départ, liquide ou gazeuse.
- c) L'efficacité du refroidissement est fonction du gradient de température imposé, de la conductivité thermique et du rapport entre le volume refroidie et la surface de l'échantillon.
- d) Les critères du phénomène d'amorphisation sont fondés sur la taille atomique des composés et leur affinité chimique est un paramètre important. D'une part, dans un alliage le remplacement d'un gros atome par un plus petit ou l'inverse, perturbe les couches atomiques et le désordre ainsi engendré est favorable à la constitution d'un alliage amorphe. D'autre part, l'affinité chimique d'un élément est déterminée par son aptitude à former des liaisons avec d'autres éléments, aptitude des niveaux d'énergie et du taux de remplissage de ses couches externes, ce qui facilite l'amorphisation.

### 1-2-2/ Aspect thermodynamique de l'amorphisation

Examinons les données thermodynamiques de l'état liquide et des composées solides. Imaginons un mélange de deux éléments A et B condamnés à la séparation des phases à basse température (fig. 18). Quand le mélange est riche en élément A, il se forme à basse température une solution solide que nous baptisons  $\alpha$ . La courbe  $T_0$  représente la limite pour laquelle, en fonction de la concentration en élément A, la solidification du liquide se fait sans partition des éléments. Pour obtenir un alliage amorphe (par trempe du liquide), il faut gêner au maximum la partition des éléments, ce qui est favorisée par une température de transition vitreuse du liquide suffisamment élevée. En d'autres termes, quand on diminue la température à concentration constante, il faut atteindre la température de transition vitreuse avant la température où se produit la partition des

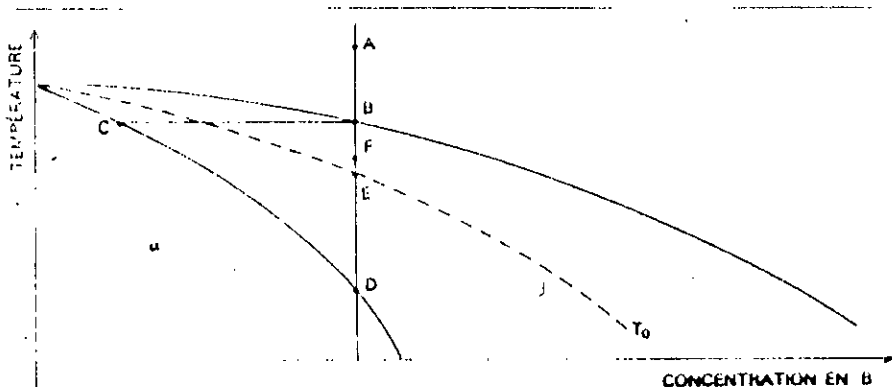


Fig. 18 : DIAGRAMME DE PHASE permettant de déterminer dans quelles conditions de température et de concentration un mélange peut se solidifier. On refroidit le mélange liquide initial à partir d'un point *A*. Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, le premier germe cristallin apparaît en *B*, sa composition est celle du point *C*; tout l'alliage est solidifié lorsque la température est celle du point *D*. Hors d'équilibre thermodynamique, la solidification ne suit plus ce cheminement; on définit une courbe  $T_0$  pour laquelle les énergies libres du solide et du liquide sont égales à composition identique. Dans le cas de la figure, lorsque, à concentration donnée, la température du mélange est égale à  $T_0$  (point *E*), le mélange métastable devrait produire une solution solide métastable  $\alpha$  de composition *distincte* du liquide. Cependant si la température de transition vitreuse est, pour cette concentration, supérieure à  $T_0$  (point *F*), la mobilité atomique est annihilée, ce qui interdit la séparation: le liquide est figé dans l'état amorphe.

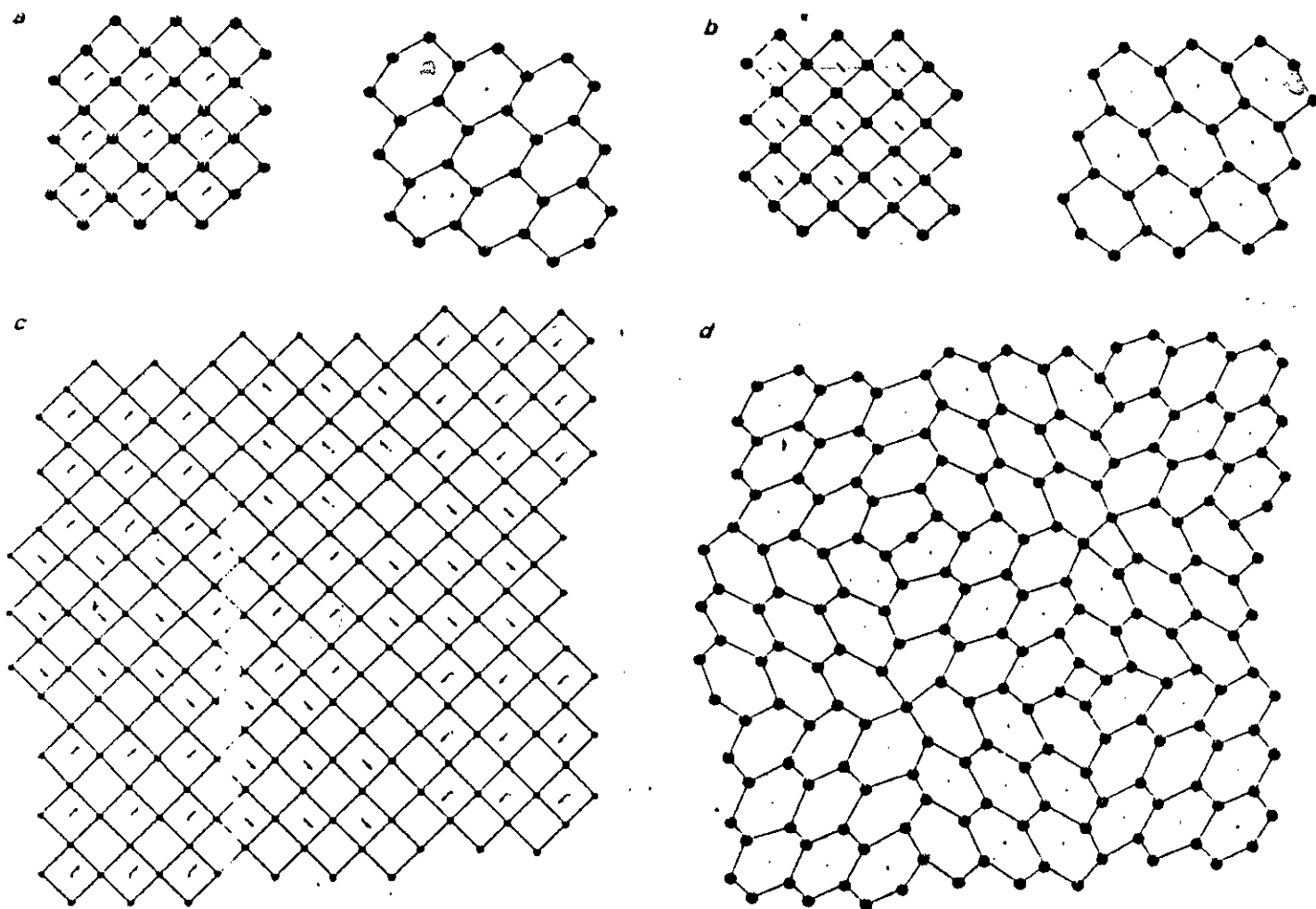


Fig. 19 : TRANSFORMATION D'UNE SOLUTION SOLIDE d'un élément *A* dans un cristal d'éléments *B* en un composé cristallin par cisaillement. Les deux directions possibles de cisaillement sont indiquées en (*a*) et (*b*). On a représenté au-dessous la transformation

en structure amorphe (*d*) d'une solution solide (*c*): les deux directions de cisaillement possibles donnent la structure amorphe (*d droite*) où les défauts résultent de concentrations, différentes de la moyenne, en atomes du corps *B*.

constituants. C'est comme si "quelque chose se passe mal" au cours du refroidissement, et empêche le système de se réarranger et d'effectuer la séparation de phase qui le mènerait à l'état d'équilibre cristallin. On conclue que l'efficacité du procédé d'amorphisation dépendra de la possibilité d'abaisser rapidement la température de fusion à celle de la transition vitreuse. On dira que la trempe sera rapide plus le rapport entre la température de fusion et celle de la transition vitreuse est élevé (de l'ordre de 0.25 à 0.50 pour les métaux [11]).

### 1-2-3/ Modèle atomique du phénomène d'amorphisation

Plusieurs modèles ont été présentés pour expliquer le phénomène d'amorphisation. Bechet, Regazzoni et Dubois [12] proposent le modèle suivant (fig. 19): pour essayer de comprendre l'origine de ce phénomène à l'échelle atomique, envisageons une solution à deux dimensions de petits atomes B placés au centre de la maille d'un réseau carré de gros atomes A. Supposons que des atomes B puissent exercer des contraintes d'origine stérique ou de nature énergétique, et élargir la cellule carrée formée par quatre atomes de l'élément A. Admettons aussi que l'énergie du système soit diminuée quand certains atomes A s'écartent de leur position initiale pour former autour de chaque atome B une cellule presque hexagonale. Le résultat est un composé cristallin stoechiométrique identifiable par ses configurations atomiques caractéristiques: cellule hexagonale autour de B, triplet d'atome A, etc. Remarquons qu'il existe une autre direction de réarrangement perpendiculaire à la précédente qui opère la même transformation c'est à dire, que celle ci coûte la même énergie. Le point important est que le système ne pourra prendre l'une ou l'autre de ces configurations idéales correspondant à un seul type de réarrangement, car le liquide sous refroidi possède un terme entropique de désordre qui ne permet pas à l'ordre parfait de s'installer.



## 2/ TECHNOLOGIE D'OBTENTION DE PRODUITS SOLIDIFIES RAPIDEMENT

Actuellement, une vingtaine de procédés permettent d'obtenir des produits solidifiés rapidement. On peut les classer en deux groupes:

- 1) procédés de désintégration métallique: dans ce cas, on obtient des produits sous forme de petites particules fines
- 2) refroidissement par substrat métallique: dans ce cas, on obtient des produits longs sous forme de rubans et fils très fins.

### 2-1/ Procédés de désintégration métallique (production de poudre)

En métallurgie des poudres, Grant [13] dans sa présentation des différents procédés (que nous verrons ci dessous) insiste sur le fait que deux conditions sont essentielles pour réaliser une solidification rapide et produire des structures homogènes et fines:

- a) le transfert de chaleur doit être très important au niveau de la surface liquide-solide
- b) les dimensions des gouttes liquides doivent être très petites. Dans ce cas, les procédés de solidification rapide sont basés sur le phénomène d'*atomisation*, qui consiste à désintégrer le métal liquide sous forme de petites particules aussi fines que possible.

#### 2-1-1/ Atomisation gazeuse

Dans ce procédé il se produit une interaction entre deux fluides: métal liquide et gaz. La vitesse du fluide gazeux peut être subsonique ou supersonique. L'atomisation du métal liquide est produite par l'énergie cinétique du fluide gazeux. On utilise généralement des gaz comme l'air ou l'azote et des gaz inertes comme l'hélium ou l'argon. Le principe expérimentale est le suivant (fig. 20):

Un courant liquide métallique rencontre en son point le plus bas un jet gazeux sous pression, qui lui provient de conduites circulaires latérales. Ces dernières forment

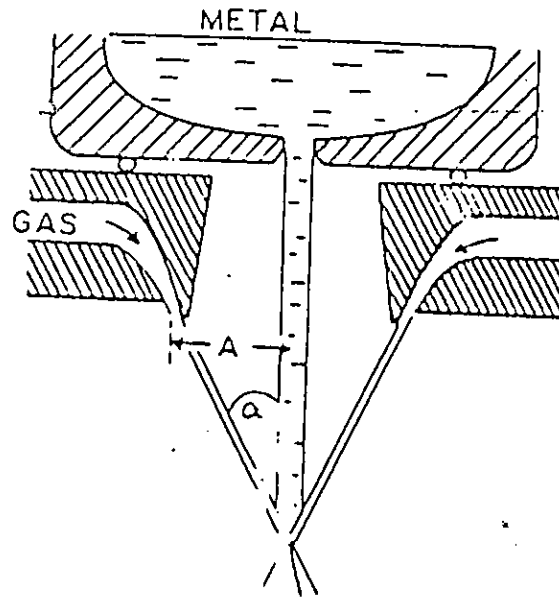


Fig. 20 : Atomisation gazeuse.

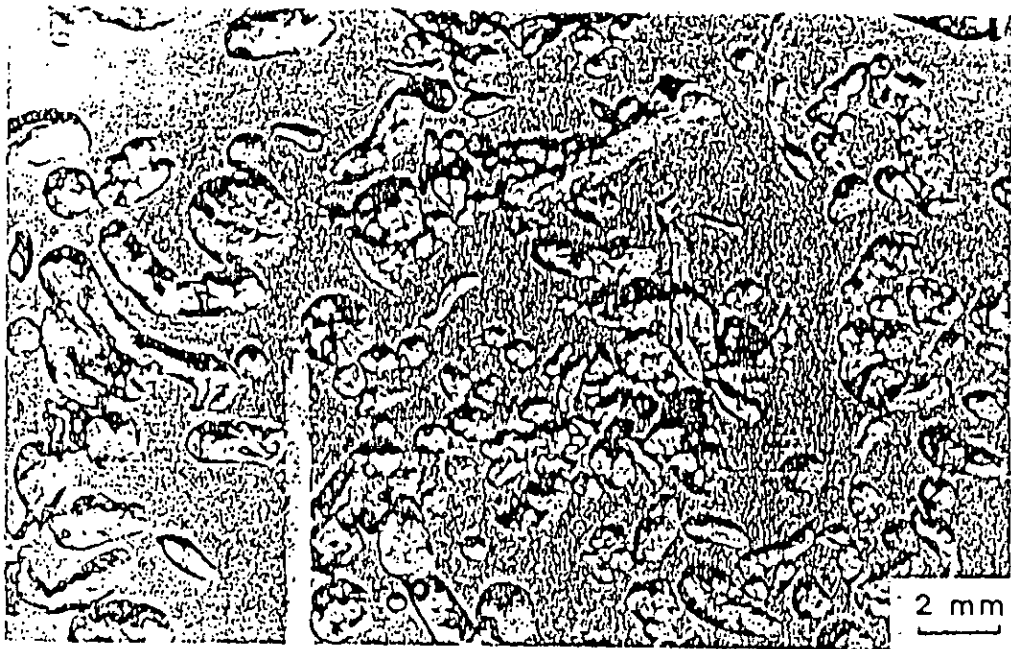


Fig. 21 : Formes de particules d'acier austénitiques obtenues après solidification rapide ( $V = 10^3 \text{ } ^\circ\text{K/s}$ ).

entre elles un angle au sommet,  $\alpha$ . Evidemment, pour une application efficace du procédé, un ensemble de paramètres doivent être contrôlés:

- a) le diamètre et la longueur de la conduite circulaire de gaz
- b) la distance A entre la sortie du jet gazeux et le courant métallique
- c) la pression du gaz éjecté et par conséquent la vitesse du jet gazeux
- d) l'angle  $\alpha$  entre le jet gazeux et le courant métallique
- e) la surchauffe du métal
- f) le diamètre du courant métallique.

#### 2-1-2/ Atomisation par eau

Comme pour l'atomisation par gaz, ce procédé est basé sur l'interaction de deux fluides (eau atomisé et métal liquide), avec la différence que l'eau possède une capacité de refroidissement beaucoup plus importante que les gaz utilisés. La forme et la dimension de la conduite donnant naissance au jet d'eau ainsi qu'au courant métallique sont variables.

Les paramètres à contrôler dans ce cas sont:

- a) la finesse du jet d'eau utilisé
- b) la pression d'eau et par conséquent la vitesse du jet
- c) la distance de parcours du jet d'eau entre sa sortie de la conduite et sa rencontre avec le métal liquide
- d) l'angle entre le parcours du jet d'eau et le courant métallique
- e) la température du métal
- f) le diamètre du courant métallique.

Il est important que le flux d'eau soit laminaire pour que le procédé soit efficace. Généralement, l'angle  $\alpha$  est plus petit dans le cas de l'eau que dans le cas de gaz. Une pression d'eau importante permet d'obtenir de fines particules. Par exemple, à une pression de 60 atmosphères, dans le cas des aciers doux, le procédé permet de produire

60% de particules aux dimensions inférieures à 500 microns. La production peut atteindre 80% lorsque la pression d'eau est de 120 atmosphères.

#### 2-1-3/ Atomisation par vapeur

L'atomisation par vapeur nous offre des conditions intermédiaires entre l'atomisation gazeuse et l'atomisation par eau. Les particules obtenues dans ce cas sont plus ou moins grossières. Les dimensions sont de l'ordre du millimètre et la forme des particules obtenues est irrégulière. La figure 21 nous montre des particules de forme variées dans le cas des aciers austénitiques, dont la vitesse de refroidissement est de l'ordre de  $10^3$  °K/s.

#### 2-1-4/ Atomisation centrifuge

Le principe est basé sur la rotation d'un corps (plateau ou creuset) contenant le métal liquide. La désintégration peut se produire en surface (fig. 22) ou à travers des trous percés dans un creuset (fig. 23). Les produits obtenus peuvent se présenter sous forme de petits fils minces et plats, ou de particules sphériques, ou de petits disques plats ou creux.

#### 2-1-5/ Creuset rotatif perforé (Particule sheet programme)

C'est la compagnie Reynolds Métal qui a conçu ce procédé d'atomisation centrifuge qui permet de produire des particules longues par refroidissement à l'air.

Un cylindre ou tambour en acier est parsemé de nombreux trous tout au long de sa surface. Les dimensions des particules varient selon la vitesse de rotation adoptée. Le diamètre des trous opérés sur la surface du cylindre est variable et la température du métal liquide est contrôlée. On peut même procéder à un contrôle de l'atmosphère environnante si nécessaire. Le rendement de ce procédé peut être très élevé, ainsi la production de particules souhaitées peut atteindre 90 à 95%. La vitesse de solidification est de l'ordre de  $10^2$  °K/s. On peut obtenir à partir des particules produites et après transformation, des produits plats (feuilles) d'environ 1 mètre de largeur, 2.5 millimètres d'épaisseur et de longueur souhaitée.

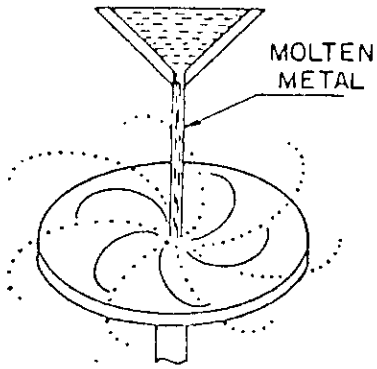


Fig. 22 : Atomisation centrifuge:  
en surface sur disque plat.

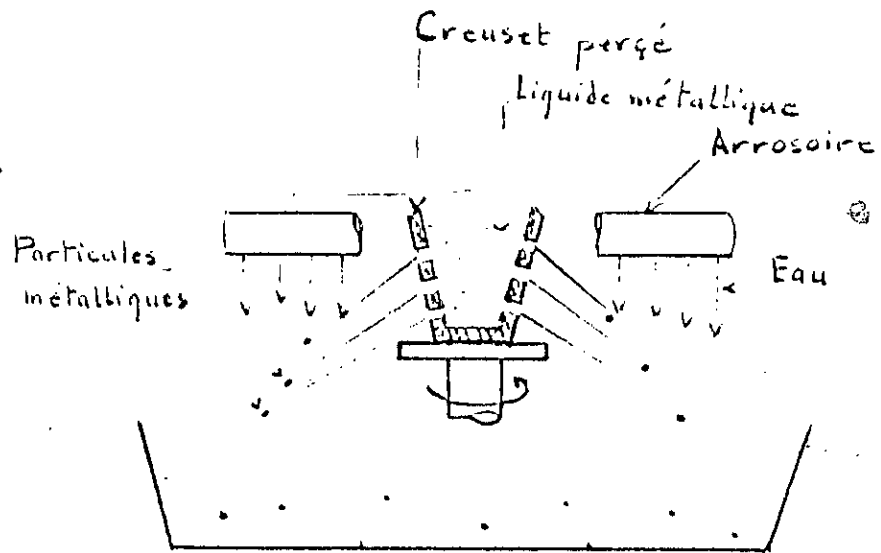


Fig. 23 : Atomisation centrifuge: par creuset percé (refroidissement à l'eau)

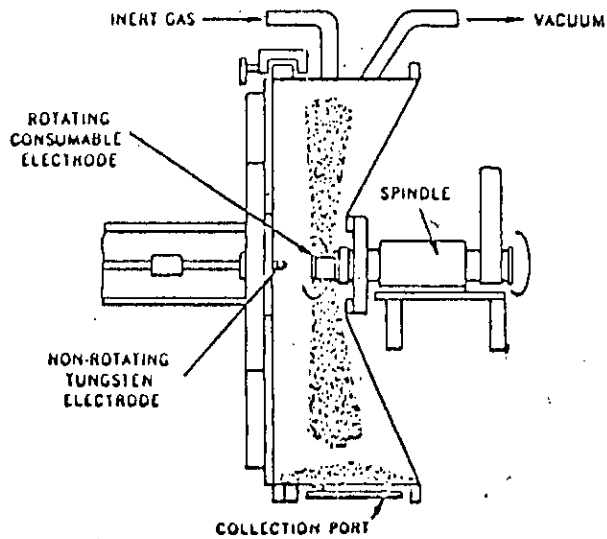


Fig. 24 : Atomisation par électrode rotative

### 2-1-6/ Electrode rotative

Ce type de procédé s'apparente à celui par atomisation centrifuge. La tige du métal à atomiser tourne à grande vitesse. L'atmosphère intérieure de l'enceinte est constituée d'un gaz neutre: l'argon. Le bout de la tige métallique est fondu graduellement par un arc électrique à partir d'une électrode de tungstène, par plasma ou par rayon électronique (fig. 24). La mince couche de métal liquide entourant la tige se transforme rapidement en particules longues (sous forme de micro fils), ou sous forme de particules sphériques lisses. La dimension des particules varient entre 200 et 600 micromètres et sont d'une pureté et finesse élevées. Le procédé peut être appliqué pour la plupart des métaux et alliages, mais une meilleur efficacité du procédé est constatée dans le cas des alliages au titane, zirconium, béryllium, niobium, tantale et autres métaux réactifs. La vitesse de solidification est de l'ordre de  $10^2$  °K/s et la production de particules importante. Néanmoins, ce procédé présente deux facteurs négatifs:

- a) le coût élevé des électrodes utilisées (électrodes en tungstène)
- b) la vitesse de production est relativement lente.

### 2-1-7/ Atonisation gazeuse ultrasonique

Dans ce procédé la pression gazeuse varie de 350 à 800 atmosphères et la fréquence de pulsation de 30000 à 100000 cps. La vitesse du jet gazeux peut dépasser Mach 2. Dans ces conditions, le métal liquide est atomisé sous forme de particules très fines. Il est fréquent d'atteindre des productions de l'ordre de 70 à 90% de particules ayant des dimensions inférieures à 53 microns. La dimension des particules dépend de la pression des gaz et de la surchauffe du métal.

La fréquence des jets gazeux rencontrants le métal liquide ainsi que le contrôle de la géométrie du courant métallique, augmente l'efficacité du procédé. Sans oublier que la distance initiale entre le jet gazeux et le courant métallique est contrôlée elle aussi afin d'éviter une phase de turbulence de l'un ou l'autre des deux fluides, ce qui diminuerait de l'efficacité du procédé et par conséquent, de la production de particules souhaitées. Cette méthode a été utilisée d'abord à l'échelle pilote dans le cas des alliages d'aluminium et de

civre ainsi que pour d'autres variétés d'alliages à haute température de fusion comme ceux à base de fer, de nickel ou de cobalt.

#### 2-1-8/ Procédé Osprey

The Osprey Company of South Wales (Grande Bretagne), rapporte que des vitesses gazeuses élevées (près de Mach 1) permettent pour le procédé d'atomisation gazeuse d'obtenir des particules de dimensions variables à travers un contrôle efficace des paramètres dont dépend l'atomisation. Ce procédé permet d'obtenir des particules beaucoup plus fines qu'avec les procédés adoptant des vitesses subsoniques. Les vitesses de solidification atteintes sont de l'ordre de  $10^1$  à  $10^5$  °K/s. Généralement, les gaz utilisés sont des gaz inertes ou de l'azote.

#### 2-1-9/ Procédé par solubilité gazeuse

Ce procédé a été développé par la Homogeneous Metals Company. L'atomisation s'effectue dans une atmosphère constituée d'argon auquel on ajoute de l'hydrogène par injection. Le métal liquide est mis au contact d'une chambre vide par l'intermédiaire d'une conduite (tube).

Les gaz mélangés au métal liquide à une pression donnée dans la conduite, pressurisent automatiquement le métal liquide, qui au contact du vide de la chambre explose dans celle-ci provoquant ainsi son atomisation, après le rejet systématique des gaz qui lui ont été mélangés. Des particules d'une grande clarté sont produites et apparaissent sous forme de grains et de flocons. L'aspect remarquable des particules obtenues dépend de l'efficacité de la désintégration c'est à dire, de sa puissance et de sa vitesse, ainsi que des dimensions de la chambre dans laquelle s'effectue l'atomisation. La vitesse de solidification peut atteindre  $10^2$  °K/s.

#### **2-2/ Refroidissement par substrat métallique (Metallic substrat quenching)**

Comme nous l'avons vu précédemment, la limite de vitesse de refroidissement dans le cas des procédés par atomisation est de  $10^5$  °K/s. Par conséquent, ces procédés ne

sont plus efficaces si l'on recherche des vitesses plus grandes. Donc, nous avons recours à d'autres techniques. Et probablement, la technique la plus connue et la plus utilisée est le *Melt spinning*, suivie de la technique du *Melt extraction* et celle du *Twin roller*. Les produits obtenues à l'aide de ces procédés sont de formes divers: flocons, rubans, feuilles etc., dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres généralement (de l'ordre de 50 à 100 micromètres), mais, elle peut atteindre quelques centaines de micromètres (200 à 300  $\mu\text{m}$ ).

### 2-2-1/ Melt spinning

Cette technique que l'on désigne par trempe sur rouleau refroidi, est basée sur le principe suivant (fig. 25): un jet de métal liquide formé à la sortie d'une buse est projeté sur un rouleau refroidi à l'eau tournant à grande vitesse (2000 à 3000 tours/minute). Un ruban de métal liquide est éjecté à plusieurs dizaines de mètres par seconde, qui se solidifie instantanément. La vitesse de solidification est de l'ordre de  $10^6$  °K/s. C'est à dire, que le métal se solidifie en moins d'une milliseconde. A partir de cette trempe ultra rapide, il est possible d'obtenir pour certaines compositions des produits amorphes. Les fils ou rubans obtenus ont une épaisseur variant entre 25 et 200 micromètres et la largeur du ruban peut atteindre 20 centimètres environ (il est possible d'atteindre 30 centimètres de largeur).

Il est à noter que le rouleau tournant est composé généralement de cuivre. Ce choix est lié directement à la bonne conductibilité thermique du matériau qui favorise ainsi la solidification rapide du métal liquide.

### 2-2-2/ Melt extraction

La différence entre le melt spinning et le melt extraction, est que pour le second procédé, la source de métal à refroidir est stationnaire. Le métal est maintenu sous forme liquide dans un creuset large. Au cours de sa rotation, la roue extrait du métal liquide (en petite quantité) en rasant la surface de ce dernier et en l'éjectant à grande vitesse (fig. 26). Dans ce cas, la vitesse de solidification est de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  °K/s (du même ordre que



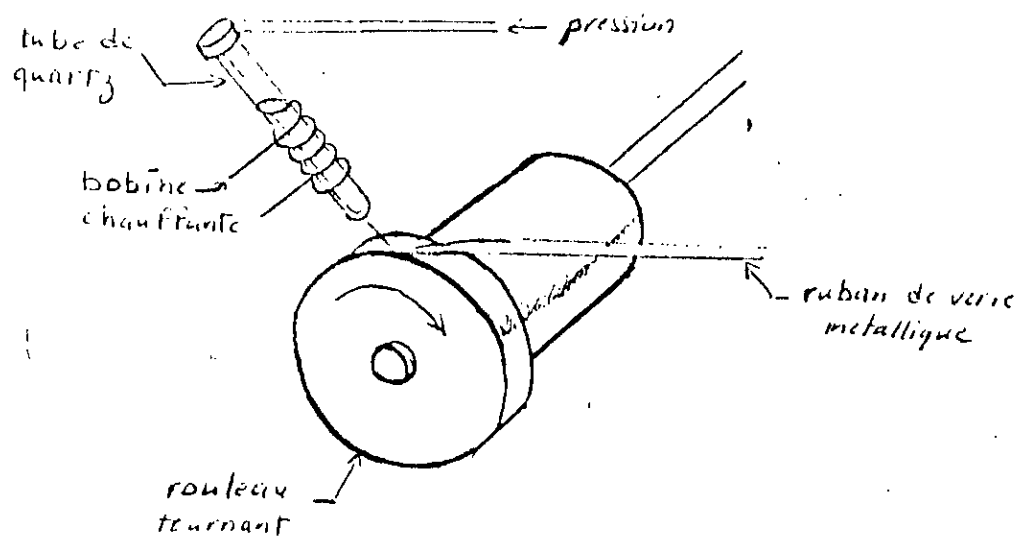


Fig. 25 : Melt spinning.

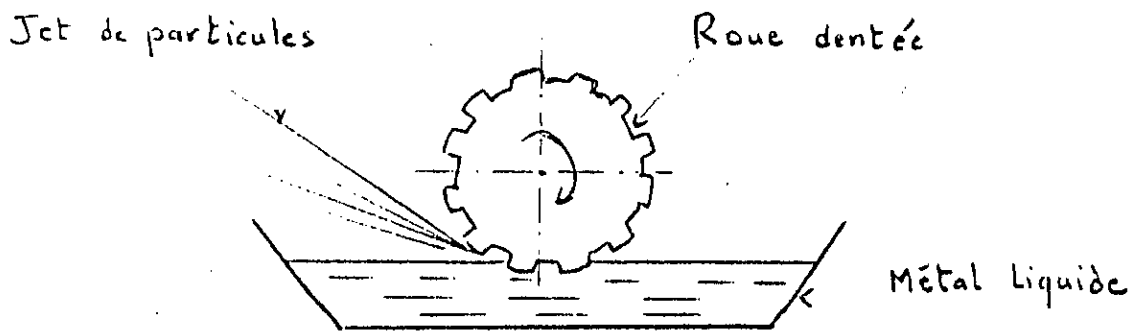


Fig. 26 : Melt extraction.

le melt spinning). Selon que la roue soit lisse ou dentée, les produits obtenus apparaissent sous forme de fils ou rubans étroits (roue à surface lisse), ou sous forme de particules (roue à surface dentée).

### 2-2-3/ Twin roller quenching

Le principe reste le même que pour le melt spinning. La seule différence est que dans le cas du twin roller, comme son nom l'indique, le métal liquide passe verticalement entre deux roues refroidies au moment de sa solidification (fig. 27). Les deux roues tournent à grande vitesse et en sens inverse. Cette technique nous permet d'obtenir des filaments très fins, ou des rubans dont l'épaisseur est uniforme variant entre 50 et 200 micromètres. Si les roues utilisées sont dentées, on obtient des petites particules dont les dimensions sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres, selon la vitesse de rotation. La vitesse de solidification est de l'ordre de  $10^6$  °K/s. La durée de vie des roues reste toujours un problème aussi bien pour le twin roller que pour les deux autres procédés, si l'on admet qu'il est indispensable que la surface des roues soit quasi parfaite, sans rayure ni déformation.

Mis à part les procédés que nous avons cités précédemment, il en existe d'autres moins répandus certes, mais dont les performances sont aussi bonnes si non meilleurs. Par exemple, la technique du pistolet qui consiste à éjecter du métal liquide sous pression à grande vitesse, permet d'obtenir des vitesses de solidification exceptionnellement élevées, de l'ordre de  $10^9$  °K/s. La solidification par rayon laser ou électronique utilisée pour le traitement de surface (fig. 28), peut atteindre des vitesses de solidification de l'ordre de  $10^{10}$  °K/s.

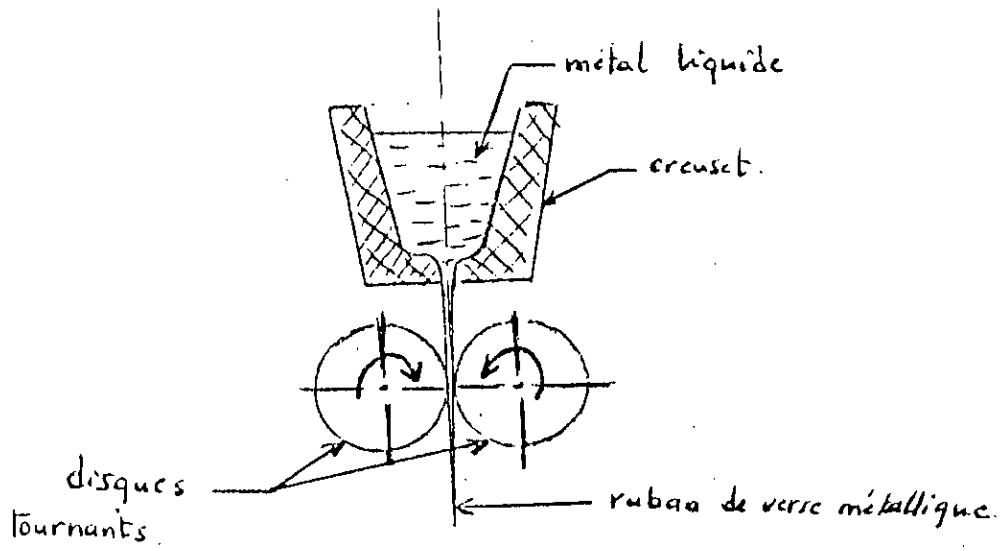


Fig. 27 : Twin roller quenching.

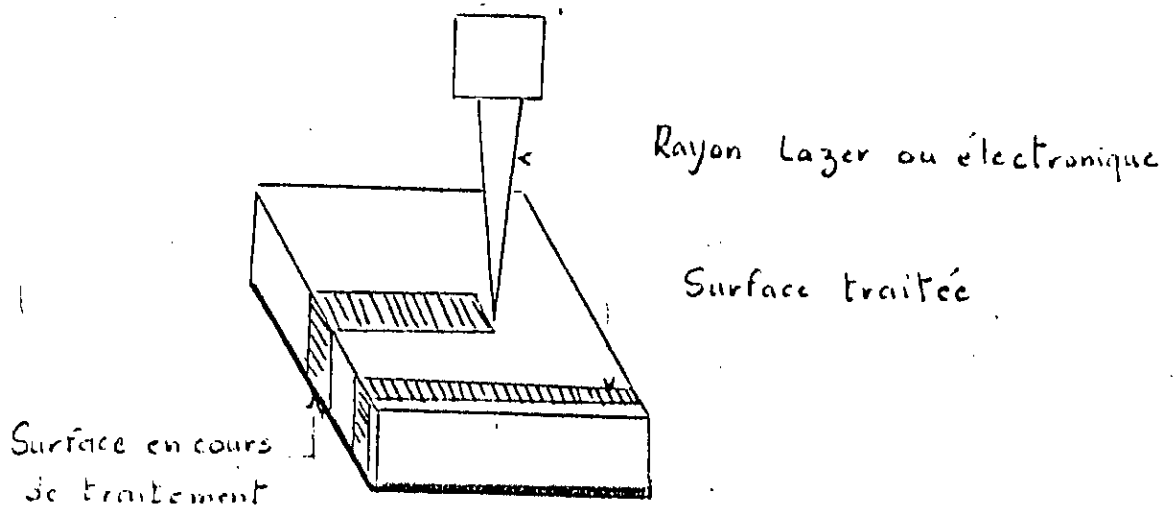


Fig. 28 : Solidification par rayon laser ou électronique.

## 2-3/ Récapitulatif

Methode	Intervalle des dimensions de particules ( $\mu\text{m}$ )	Dimension moyenne des particules ( $\mu\text{m}$ )	Vitesse de solidification ( $^{\circ}\text{K/s}$ )
Atomisation gazeuse subsonique	1 à 500	50 à 70	$10^0$ à $10^2$
Atomisation gazeuse subsonique (production d'Al)	environ 100	12 à 14	$10^5$
Atomisation gazeuse ultrasonique	1 à 250	22	$10^4$ à $10^5$
Electrode rotative centrifuge	100 à 600	200	$10^1$
Solubilité gazeuse	1 à 500	40 à 70	$10^2$
Procédé Osprey	1 à 300	40 à 50	$10^4$
Creuset rotatif perforé (production d'Al)	/	1 à 4 mm	$10^2$

**Tableau 1: Caractéristiques des procédés par atomisation**

Méthode	Forme des particules obtenues	Satellites
Atomisation gazeuse subsonique	sphérique	oui
Atomisation gazeuse subsonique (production d'Al)	irrégulière	/
Atomisation gazeuse ultrasonique	sphérique	quelques uns
Electrode rotative	sphérique	non
Creuset rotatif perforé	aciculaire	/
Procédé par solubilité gazeuse	sphérique et irrégulière	oui
Procédé Osprey	sphérique	quelques uns

**Tableau 2: Caractéristiques des produits obtenus**

Méthode	Vitesse de solidification ( $^{\circ}\text{C/s}$ )	Dimension des particules ( $\mu\text{m}$ )	Forme des particules
Melt spinning	$10^5$	30 à 60	rubans
Melt extraction	$10^5$	30 à 60	rubans et particules
Twin roller	$10^6$	60 à 100	feuille, flocon et formes irrégulières
Piston and anvil	$10^6$	60 à 120	flocon circulaire large
pistolet	$10^6$ à $10^9$	0.1 à 10	flocon très fin et formes irrégulières

**Tableau 3: Caractéristiques des techniques de solidification par substrat métallique**

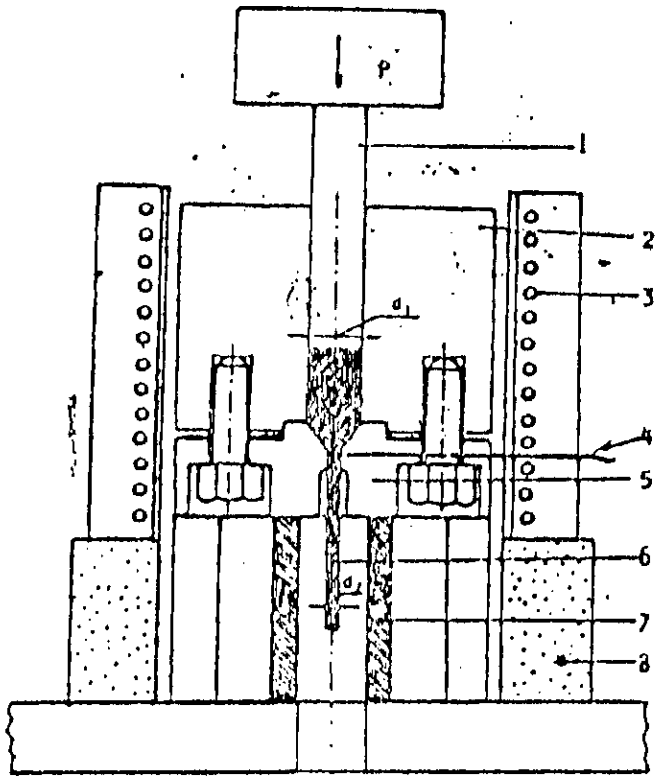
## 2-4/ Méthodes de consolidation (compaction)

Généralement, la majeure partie des produits obtenus par solidification rapide (poudres, rubans, fils etc.) est destinée à être compactée pour l'obtention de masses significatives pour des applications divers. Néanmoins, une partie de ces produits est utilisée directement sous forme de poudre fine non consolidée (plasma de particules), rubans (brasage des alliages) ou bandes et feuilles (tête de platine musicale et applications en corrosion). Afin que la compaction des matériaux se déroulent correctement, certaines précautions doivent être prises au cours de la consolidation à chaud. Les principaux problèmes que nous pouvons rencontrer sont:

- a) grossissement des grains, exposés à une température élevée pendant un intervalle de temps important
- b) diminution de la sursaturation des phases
- c) grossissement des phases fines présentes
- d) éventuelle oxydation de la surface des particules due à une atmosphère environnante donnée (favorisant l'oxydation à chaud).

### 2-4-1/ Extrusion à chaud

La méthode de compaction la plus étendue pour les produits solidifiés rapidement est sans aucun doute l'*extrusion à chaud*. Les produits solidifiés rapidement sont placés à l'intérieur d'un dispositif de compaction (fig. 29), où ils seront pressés par une sorte de piston. Par la suite, le produit métallique compacté est obtenu à la sortie d'une chambre tubulaire dont le diamètre est évidemment inférieur à celui de la chambre d'entrée. On parle dans ce cas, de *coefficient de réduction*  $R$ , qui est définie comme étant le rapport entre le diamètre de la chambre d'entrée et celui de la chambre de sortie:  $R = d_1^2/d_2^2$ . Ce dernier nous donne une idée de la qualité et de l'importance de l'extrusion.  $R$  varie généralement entre 12:1 à 30:1. Il peut atteindre 200:1. Cette réduction dépend de la pression utilisée.



- 1 - Pilon
- 2 - Container
- 3 - Four
- 4 - Thermocouple
- 5 - Matrice
- 6 - Echantillon
- 7 - Graphite
- 8 - Isolateur

Fig. 29 : Extrusion à chaud.

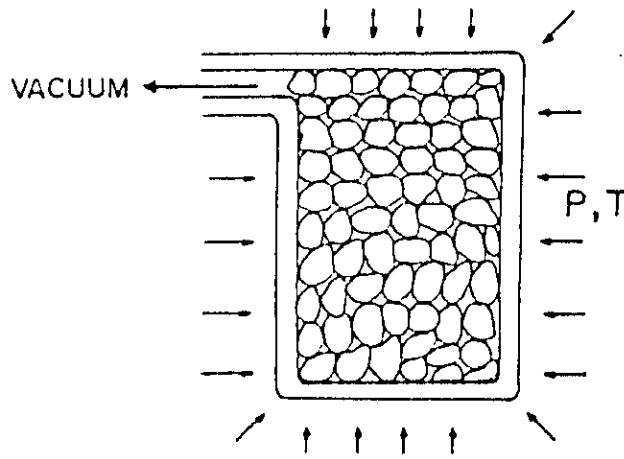


Fig. 30 : Pression isostatique à chaud (HIP).

#### 2-4-2/ Pression mécanique à chaud (HMP) et pression isostatique à chaud (HIP)

Le système de compaction est similaire à celui de l'extrusion à chaud. Le procédé HMP est efficace dans le cas de compaction de petites masses métalliques. Car, l'enceinte dans laquelle se produit la compaction ne peut pas supporter des pressions élevées dans le cas de masse importantes. Par contre, le procédé HIP a recours à de très hautes pressions de compaction pour des masses métalliques importantes, nous permettant d'obtenir des produits de très haute densité pour différentes formes et dimensions de chambre de compaction (fig. 30). On peut même procéder à une consolidation de forme (divers formes de pièces). Les pressions exercées pour ces deux procédés sont de l'ordre de 1000 à 2000 atmosphères.

#### 2-4-3/ Forgeage en milieu clos (Closed die forging)

Ce procédé permet de compacter des produits sous forme de pièces autres que cylindriques par exemple, cubiques. On utilise dans ce cas une sorte de forge à pression. La chambre de compaction est fermée. Nous avons une entrée seulement. Nous assistons à une mise en forme en milieu fermé, contrairement à l'extrusion à chaud où nous avons une entrée et une sortie.

#### 2-4-4/ Compaction à haute énergie (High energie compaction)

Dans ce cas, la compaction provient d'une explosion. L'énergie produite par cette dernière (explosion d'un gaz par exemple) produit des pressions importantes autour des produits à compacter. La compaction se produit dans une chambre spécialement conçue à l'occasion. L'avantage de cette technique, est que la structure fine du produit est préservée après consolidation. La cause en est que l'explosion produit une consolidation rapide du produit final. Le désavantage majeur est que cette technique n'est valable que pour de petites dimensions de produits obtenus (quelques cm<sup>3</sup>).

#### 2-4-5/ Atomisation par projection ((procédé Osprey, procédé Aurora et compaction dynamique de liquide métallique (LDC))

Le procédé Osprey a été développé pour la production de produits préformés par

forgeage. Le procédé Aurora a été développé pour la production de feuilles ainsi que divers autres formes de produit. La compaction dynamique du liquide métallique est décrite par la technique du pistolet à plasma. Cette technique consiste à projeter des gouttes métalliques liquides à grande vitesse à partir d'un pistolet. Ces gouttes vont percuter un substrat métallique (plaque métallique) et se solidifier rapidement, formant ainsi une couche métallique solide. Les vitesses de solidification sont de l'ordre de  $10^2$  à  $10^3$  °K/s pour les couches directement en contact avec le substrat métallique. La vitesse de solidification des gouttes suivantes rencontrants dans ce cas la première couche métallique solidifiée précédemment, est de l'ordre de  $10^0$  à  $10^1$  °K/s.

Les principales caractéristiques de la technique par compaction dynamique sont:

- a) production importante de métal
- b) utilisation de chambre classique de compaction sans aucune particularité
- c) absence d'accumulation de volume important de métal liquide conduisant à une formation de structure grossière
- d) potentiel de production important de produits longs et plats (bandes, feuilles etc.).



### 3/ SOLIDIFICATION RAPIDE ET CHANGEMENT STRUCTURAL

Nous savons que dans le monde des matériaux, les différentes propriétés qu'elles soient mécaniques, chimiques, électroniques, magnétiques ou autres, sont déterminées par la structure. Elle est aussi bien la clé de la compréhension des propriétés des matériaux que du développement de celles-ci. Et l'un des buts principaux de la solidification rapide est le contrôle de la structure obtenue, aussi bien au niveau de la concentration et ségrégation des éléments qu'au niveau des impuretés présentes dans le matériau et des défauts qui peuvent apparaître ou subsister. Le contrôle peut s'étendre à d'autres phénomènes comme la fragilité, la porosité-etc., du matériau.

#### 3-1/ Diminution des micro et macroségrégations

La solidification étant très rapide, ceci ne permet pas aux éléments de diffuser sur de grandes distances. Par exemple, le Phosphore et le Soufre ne peuvent pas migrer vers les joints de grains, ce qui nous permet d'éviter la fragilité de la structure. Un autre exemple significatif, est la présence d'oxygène dans les lingots. Dans le cas d'une solidification conventionnelle, la ségrégation importante de l'oxygène diffusant dans des régions sensibles (cœur du lingot par exemple) diminue des performances du matériau. Par contre, dans le cas d'une solidification rapide, l'oxygène est mieux distribué et apparaît sous forme de petites particules finement dispersées [13].

#### 3-2/ Augmentation de la solubilité

Comme il est à prévoir, la solubilité des éléments à l'état solide augmente dans le cas d'une solidification rapide. Le degré de solubilité dépend de la vitesse de solidification. Giessen et Grant [16] d'un côté, Grant et Rasmussen [17] de l'autre, affirment que la solubilité des alliages d'aluminium peut atteindre des dizaines de fois la solubilité habituelle (dans le cas de vitesses de solidification conventionnelles) comme le montre le tableau ci dessous.

Système	Solubilité maximale de la phase $\alpha^*$	composition eutectique à l'équilibre <sup>a</sup>	Solubilité maximale après solidification rapide	Augmentation relative de la solubilité
Al-Cu	2.5	17.3	18	7x
Al-Mn	0.7	1	9	13x
Al-Fe	0.025	0.9	4	160x
Al-Cu	0.02	0.45	0.5	25x
Al-Ni	0.023	2.7	1.2	50x
Al-Si	1.59	11.3	11	7x

\* : maximum de solubilité à la température eutectique

**Tableau 4:** Solubilité métastable maximale observée après solidification rapide pour  $V = 10^4$  °C/s

### 3-3/ Affinement de la structure dendritique et granulaire

Plus la vitesse de solidification est importante, plus les dimensions des dendrites sont petites et plus la structure est fine. La figure 31 nous donne une idée des distances inter dendritiques en fonction de la vitesse de solidification pour différents alliages et formes d'acier.

Dans le cas où les précautions nécessaires sont prises au cours de la consolidation des particules, on peut facilement obtenir des grains très fins. Par exemple, dans le cas des alliages à base de Cu-Ni après extrusion les grains obtenues ont des dimensions de 0.5 à 2  $\mu\text{m}$ .

Pour les alliages d'aluminium extrudés, les dimensions des grains varient de 1 à 5  $\mu\text{m}$  pour une température d'extrusion de 400 °C. Pour les superalliages les dimensions des grains obtenues varient de 4 à 8  $\mu\text{m}$  pour des températures d'extrusion allant de 1050 à 1150°C. Des améliorations évidentes sont constatées au niveau des différentes caractéristiques du matériau comme la résistance à la traction, la ductilité, la dureté, la résistance à la corrosion etc..

### 3-4/ Contrôle de dimension, formation et distribution de phase

Comme nous l'avons dit précédemment, si nous voulons obtenir certaines phases ou provoquer la précipitation de certains éléments, un traitement thermique approprié

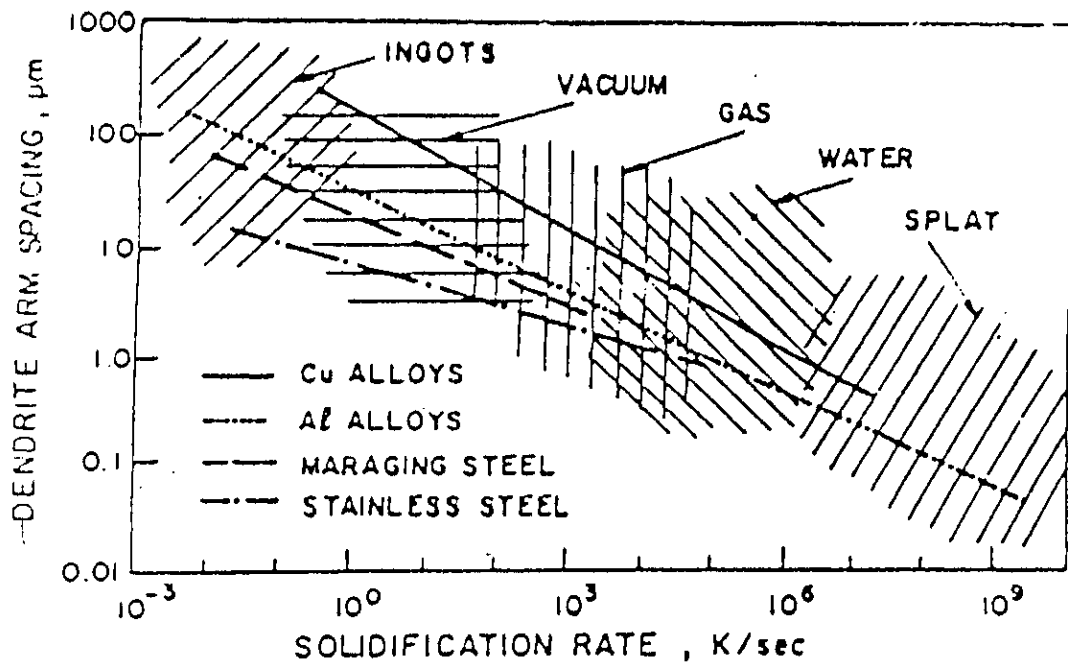


Fig. 31 : Distance entre bras dendritiques en fonction de la vitesse de solidification pour différents alliages. (Gutmanus 1)

permet d'obtenir la structure désirée. L'homogénéité de la structure initiale et la sursaturation de celle-ci, permettent de contrôler la formation de nouvelles phases ou la précipitation de certains éléments ou de certaines impuretés.

Le retour à l'équilibre par cristallisation de l'amorphe par exemple, n'est pas toujours un processus simple. Il arrive que plusieurs stades intermédiaires fassent apparaître des phases cristallisées métastables, comme par exemple des solutions solides concentrées, possédant elles-mêmes des propriétés intéressantes (mécaniques, magnétiques etc.). On utilise d'ailleurs dans certains cas l'amorphe comme matériau de nucléation pour obtenir, dans des conditions thermiques bien précises, des alliages métalliques dits *microcristallisés*.

## 4/ SOLIDIFICATION RAPIDE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Depuis la dernière décennie, une attention particulière a été portée sur les alliages d'aluminium pour leur bonne réponse à la solidification rapide. Leurs caractéristiques mécaniques (plasticité, superplasticité, dureté, fatigue etc.), chimiques (résistance à la corrosion) et performances à haute température ont fait l'objet d'une recherche systématique. Les alliages d'aluminium ont des applications potentielles d'autant plus attrayantes que leur masse volumique est faible: environ  $3.5 \text{ g/cm}^3$ . Les recherches les plus récentes ont porté surtout sur les alliages amorphes d'aluminium, dont nous présentons quelques propriétés très intéressantes.

### 4-1/ Caractéristiques et propriétés des alliages amorphes d'aluminium

Effectivement, des propriétés physiques et chimiques très intéressantes découlent du phénomène de la solidification rapide.

- Du point de vue de la ductilité, on remarque que beaucoup de rubans amorphes à base d'aluminium se brisent en morceaux très fins à la moindre déformation. On les dit fragiles. Cependant, pour certaines compositions riches en aluminium, il est possible de plier le ruban à  $180^\circ$  sans le rompre: on le dit ductile. Ces compositions ont surtout été mises en évidence en 1988 à l'Institute for Materials Research, à Sendai (Japon).

La ductilité des verres métalliques d'aluminium est nécessaire pour la plupart des applications, ainsi les compositions ductiles récemment découvertes relancent elles l'intérêt des verres métalliques à base d'aluminium. Ce n'est qu'en 1988 que les japonais ont pu pour la première fois mesurer la résistance à la traction des verres métalliques d'aluminium et présenter ce que l'on pouvait en attendre: des valeurs très élevées. Le record étant détenus actuellement par l'alliage  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_5\text{Y}_8$ , ont été confirmés depuis par des chercheurs américains de l'université de Virginie. Les valeurs sont deux fois plus élevées que ceux des alliages commerciaux.

- Bien que les verres métalliques ont une forte densité d'électrons de conduction, leur comportement électronique est assez différent du microcristallin correspondant. Tout désordre perturbe le trajet des électrons et augmente la résistance électrique. L'amorphe est donc plus résistif que le cristallin de même composition.

- Mesurer la dureté d'un matériau permet une évaluation rapide de ces propriétés mécaniques. Le produit de la cristallisation d'un amorphe se présente sous la forme d'un mélange d'aluminium et de composés intermétalliques. Après un traitement thermique, la dureté peut prendre des valeurs très différentes selon la taille, la nature et la distribution des différents constituants. En optimisant à la fois composition et température de mise en forme, il est possible pour certains alliages d'obtenir des structures beaucoup plus fines que par les procédés conventionnels, où de petits précipités baignent dans une matrice d'aluminium. Cette structure que l'on appelle microcristallisée permet souvent de conserver à chaud d'intéressantes propriétés mécaniques (limite d'élasticité, dureté, etc.).

- Les verres métalliques à base d'aluminium présente une résistance à la corrosion localisée par piqûre bien supérieure à celle relevée sur des alliages d'aluminium classiques non protégés. Placés dans un environnement corrosif, le verre  $Al_{65}Ni_{15}Si_{20}$  ne perd qu'un micromètre par an, alors qu'un alliage conventionnel perd 44 micromètres dans les mêmes conditions. En effet, l'homogénéité des verres, et donc l'absence de défauts de surface et surtout la répartition très homogène des éléments d'addition accroissent le pouvoir protecteur de la couche passivante. La caractérisation du comportement en corrosion des verres d'aluminium a été limitée à quelques compositions; à la vue du bilan provisoire actuel, il convient d'en relativiser les avantages, car la couche passivante n'est stable que pour un domaine limite de pH, alors qu'il existe des alliages présentant des propriétés à la corrosion bien supérieures sur des domaines de pH plus étendus, tel que par exemple certains alliages au titane ou au zirconium.

- Dans le domaine des matériaux composites, le ruban obtenu par solidification rapide présente un ensemble de propriétés de résistance mécanique, de ductilité et de résistance à la corrosion adaptés au renfort d'autres matériaux composites.

En résumé, on peut dire qu'en tenant compte de la densité plus faible des alliages d'aluminium, les meilleurs verres métalliques à base d'aluminium peuvent rivaliser avec les meilleurs verres métalliques à base de fer.

Jusqu'à présent, nous avons parlé des propriétés des produits obtenus sous leur forme élémentaire (de ruban ou fil). Dans le cas de la fabrication de produits massifs, par voie de consolidation par compaction, il est à remarquer qu'au cours de cette consolidation la structure amorphe cristallise pour former la structure microcristallisée très fine et dont les propriétés mécaniques à température ambiante et à chaud sont remarquables. Habituellement, la compaction se faisant à chaud, la microcristallisation était pratiquement inévitable, jusqu'à l'arrivée d'un groupe de chercheurs de Sendai qui ont récemment réussi ce qui était réputé impossible: éviter la cristallisation de l'amorphe au cours de la consolidation par compaction à chaud de produits divisés, par exemple en poudre. Des propriétés mécaniques très élevées ont été obtenues sur des échantillons de laboratoire.

Actuellement, les recherches d'application visent à valoriser d'une part, les propriétés originales des verres d'aluminium sous la forme de produits minces (rubans, fils) de revêtement de surface ou de produits massifs. D'autre part, il est possible en modifiant légèrement la composition de l'alliage, d'adapter presque à volonté la structure finale. Une telle application indirecte des verres d'aluminium peut amener le développement d'un alliage d'aluminium qui contiendrait une très forte fraction volumique de phases intermétalliques très dures baignées dans une matrice d'aluminium ductile: ce serait le superalliage d'aluminium qui pourrait être utilisé à des températures supérieures à 400°C, températures réservées seulement aux "Rois": les alliages de titane.

#### 4-2/ Alliages aluminium-lithium

L'Al-Li est l'un des alliages les plus récemment découverts. Possédant des propriétés remarquables, on apprécie la valeur de cet alliage surtout au niveau de l'industrie aéronautique et spatiale. Bien que les recherches soient antérieures, ce n'est qu'au début de la décennie que trois des principaux producteurs d'aluminium ont fait état

de l'avancement de leur recherche et développement concernant l'Al-Li. Qu'il s'agisse de Cegedur Pechiney en France, D'Alcoa aux USA, de British Alcan en Grande-Bretagne (groupe canadien Alcan) et plus récemment de Kaiser Aluminium aux USA, une donnée semble acquise: l'addition de 2 à 3% de lithium dans un alliage d'aluminium diminue sa densité de 10% environ tandis que sa rigidité s'accroît dans les mêmes proportions. Pour palier les effets négatifs du lithium, à savoir une diminution de la ductilité et de la résistance à la fatigue, il est nécessaire de ne pas dépasser un taux de 3% de lithium et d'y ajouter d'autres éléments tel que le cuivre, magnésium, manganèse, cadmium, zirconium, etc., ceci pour obtenir un compromis optimum des propriétés. Autre caractéristique des alliages Al-Li: leur superplasticité autorise leur mise en oeuvre par formage superplastique avec un assemblage par diffusion éventuelle [18].

#### 4-3/ Solidification rapide et impact économique

Pour illustrer cet aspect, nous proposons ci dessous deux exemples l'un concernant directement les alliages d'aluminium, l'autre d'ordre général.

1) Si l'on tient aux informations d'Airbus Industrié, l'Al-Li devrait être déjà utilisé sur l'Airbus 320. Toujours selon Airbus Industrie, 74% de la masse structurale du futur TA 11 est potentiellement réalisable en Al-Li, ce qui signifierait un gain d'environ 3000 kg. Ces chiffres sont à rapprocher de ceux avancés par Boeing: un gain de masse de 5000 kg est envisageable sur le B 747-300 grâce à l'Al-Li. L'une des implications directes de la diminution de masse est le gain de carburant. Des sommes d'argent importantes sont économisées par an. Ce qui permet aux compagnies de transport aériennes d'être de plus en plus efficaces et rentables.

2) Le deuxième exemple est celui des transformateurs de puissance qui interviennent dans les réseaux de distribution d'électricité. Leurs noyaux sont des empilements de tôles en Fe-Si 3% à grains orientées dont le coût de fabrication est de l'ordre de 7 F/kg. Le coût des matériaux bruts entrant dans la composition d'un verre métallique du type  $Fe_{82}B_{13}Si_3C_2$  serait de 2 Fr/kg et la production en grande quantité pourrait peut être conduire à un prix de revient du même ordre que celui du Fe-Si 3%,



## **PARTIE EXPERIMENTALE**

## EXPERIMENTATION

### 1/ Introduction

L'objectif principal des expériences réalisées est l'obtention de vitesses de solidification de plus en plus élevées, dans le cas de l'alliage Al-Si industriel à différentes teneurs en silicium. Pour avoir une idée claire et précise du phénomène de solidification, il est nécessaire que nos expériences nous permettent de balayer une gamme de vitesses assez large. Pour cela, nous avons choisis un ensemble de procédés qui nous permettent d'obtenir des vitesses allant de  $10^{-2}$  à  $10^5$  °C/s, pour les nuances suivantes: AS7 (7% Si), AS13 (13% Si), AS17 (17% Si) et AS22 (22% Si).

Dans les cas courants, la solidification des alliages Al-Si de pureté industrielle standard, conduit à une structure eutectique grossière, donc à un alliage poreux et fragile. On peut réduire considérablement ces défauts en ajoutant à l'alliage quelques dizaines de ppm en masse de sodium au métal liquide juste avant la coulée. Son rôle est double:

- a/ Il supprime l'apparition de larges cristaux de silicium primaire.
- b/ Il peut modifier la structure qui de granuleuse ou lamellaire peut devenir fibreuse très fine.

Dans les alliages hypoeutectiques, seule subsiste le second effet [7].

Il est à noter que ce rôle peut être joué par le calcium le strontium ou l'antimoine. Mais l'élément le plus efficace reste sans aucun doute le sodium suivi respectivement par le strontium, le calcium et l'antimoine [19].

### 2/ Techniques expérimentales

#### 2-1/ Matériel utilisé

Les produits utilisés sont:

- creusets en graphite

- affinant: Coverale 36A (à base de sodium)
- dégraisseur: Coverale 11 (à base de silice)
- potéyage: Graphital (solution à base de carbone) et Aquagel (solution à base de chaux)
- matériau: AS13 (alliage mère) et silicium.

### 2-2/ Expériences réalisées

La quantité d'affinant utilisée dans toutes les expériences est comprise entre 0.2 et 0.3% de la masse totale. Cette proportion est celle utilisée généralement en industrie.

Les autres paramètres adoptés (température de fusion, temps de maintien au four, masse des échantillons etc..) sont le résultat d'une série d'expérience.

#### 2-2-1/ Solidification au four

- Masse des échantillons: 15 grammes.
- Temps de maintien à l'état liquide à 900 °C: 10 minutes.

Après le temps de maintien, on éteint le four et on laisse les échantillons refroidir à l'intérieur pendant 24 heures.

#### 2-2-2/ Solidification à l'air

- Masse des échantillons: 10 grammes
- Temps de maintien à l'état liquide à 850 °C: 5 minutes

Après le temps de maintien, on sort les échantillons du four et on les laisse refroidir à l'air.

#### 2-2-3/ Solidification en coquille

- Masse des échantillons: 15 grammes
- Temps de maintien à l'état liquide à 900 °C: 10 minutes
- Température de coulée: 850 °C
- La coquille est fabriquée en acier ordinaire (fig. 32).

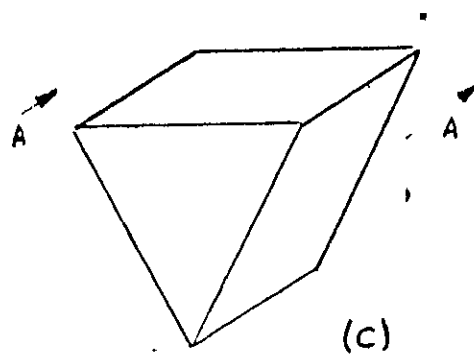
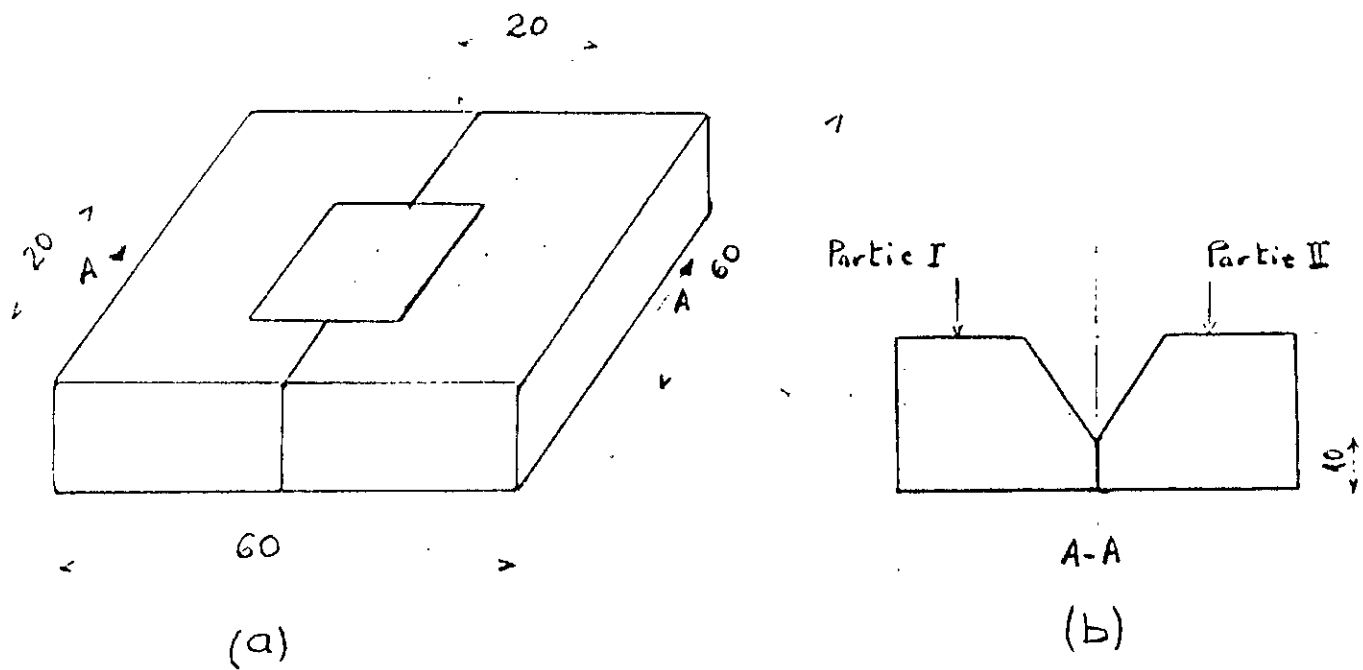


Fig. 32 : Moule en coquille, forme du moule (a), coupe transversale (b), forme du produit métallique (c).

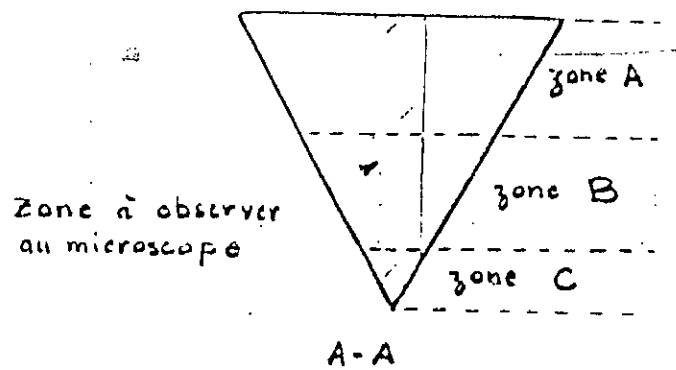


Fig. 33 : Représentation des zones de vitesses de solidification suivant le plan d'observation.

-L'échantillon de forme pyramidale à base carrée est coupé en son milieu en deux parties. L'observation métallographique se fait perpendiculairement au plan de coupe, au niveau de la zone hachurée (fig. 33).

#### 2-2-4 Solidification par méthode de melt spinning

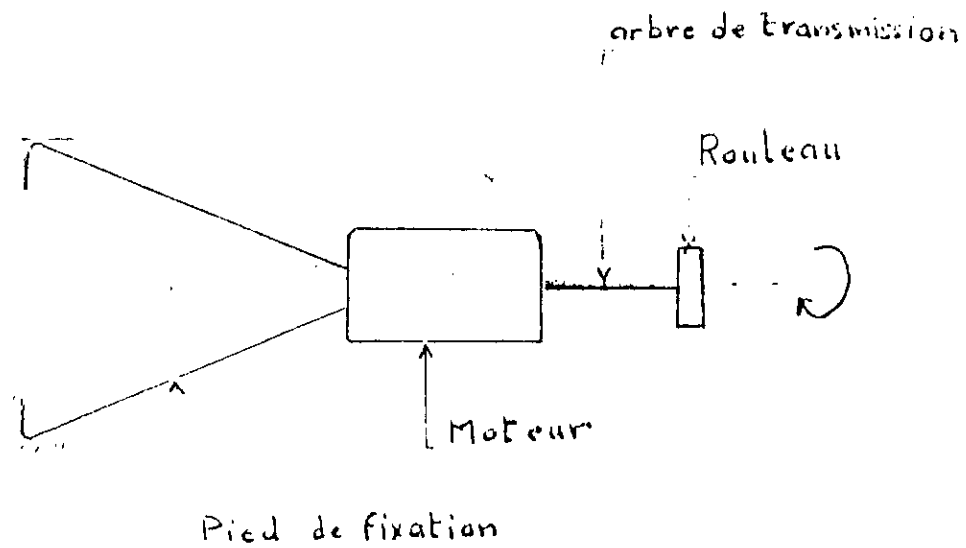
- Température de projection: entre 750 et 850 °C
- Vitesse de rotation du cylindre: 2000 tours/minute
- Le cylindre est fabriqué en bronze
- Diamètre du cylindre: 55 centimètres

Le procédé utilisé est représenté sur la figure 34. Les produits obtenus sont sous forme de petits rubans dont la longueur est comprise entre 10 à 30 millimètres, la largeur entre 1 et 3 millimètres et l'épaisseur entre 50 et 100 micromètres.

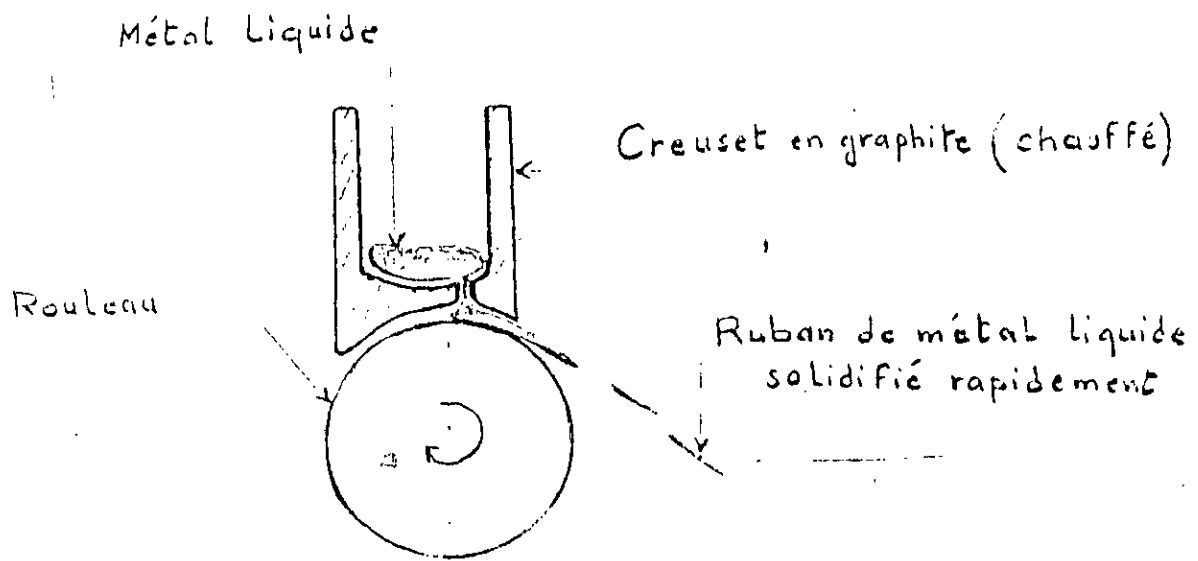
#### 2-2-5/ Solidification par méthode de la goutte (dans l'eau)

- Masse initiale utilisée: 25 grammes
- Temps de maintien à l'état liquide à 900: 10 minutes
- Température de coulée: 850 °C

Le moule utilisé est fabriqué en une petite tôle d'acier ordinaire. Le procédé utilisé est représenté sur la figure 35. Les produits obtenus sont sous forme de petites particules sphériques.

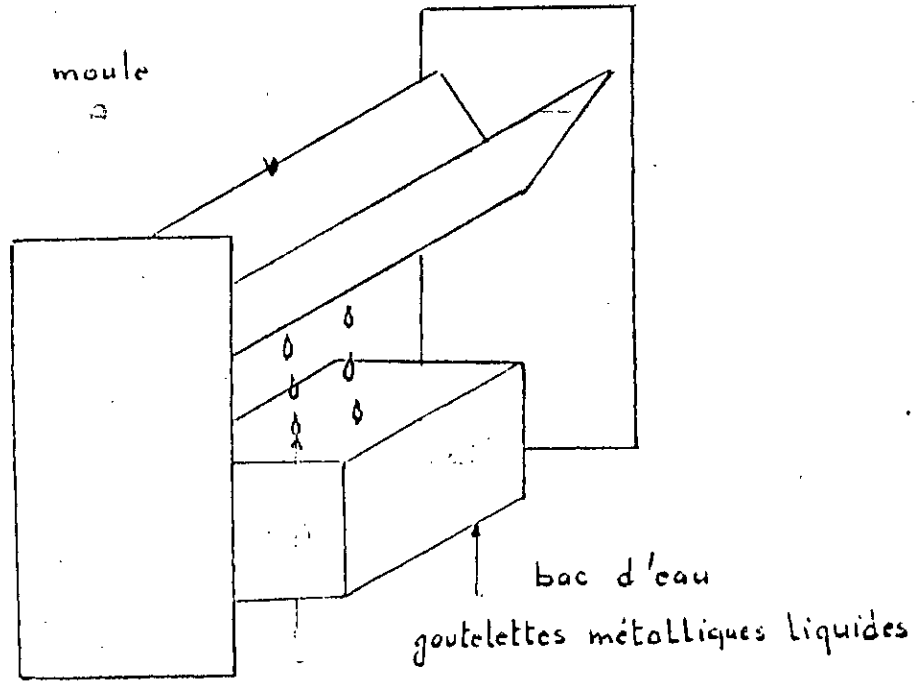


(a)

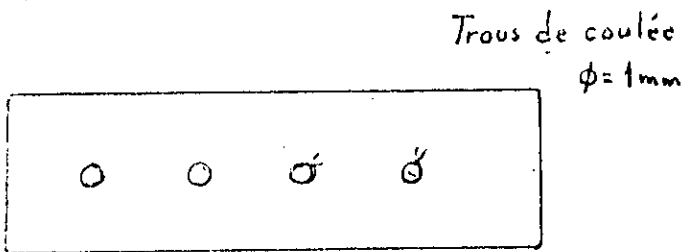


(b)

Fig. 34 : Procédé de melt spinning.

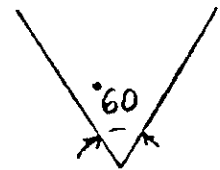


(a)



Vue de haut ;

(b)



Angle d'ouverture du moule

(c)

Fig. 35 : Procédé par méthode de la goutte.

## 2-3/ Analyse chimique

L'analyse chimique des matériaux de base (AS7 et AS13) est la suivante [20]:

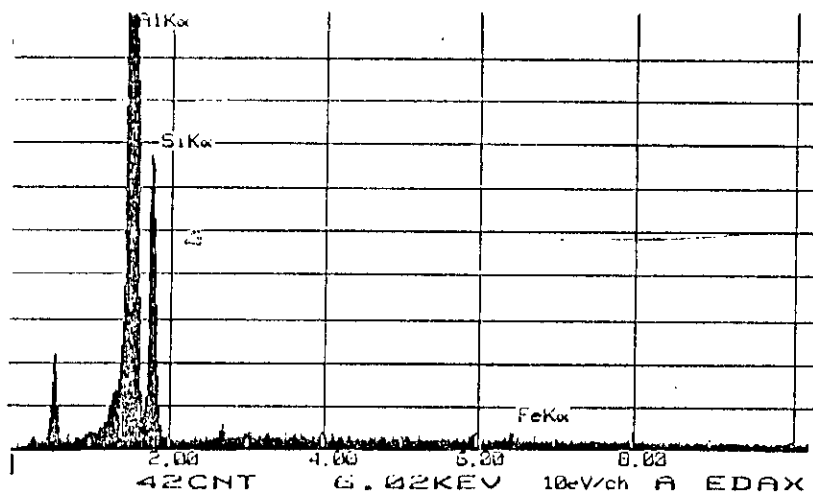
	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	Ni	Zn	Su	Pb	Ti	Co
AS7	≤ 0.50	6.5 à 7.5	≤ 0.10	0.20 à 0.40	≤ 0.50	≤ 0.05	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.05	0.1 à 0.20	≤ 0.20
AS13	≤ 0.70	11 à 13.50	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.30	≤ 0.05	≤ 0.15	≤ 0.05	≤ 0.10	≤ 0.15	≤ 0.20

**Tableau 5:** Analyse chimique des matériaux de base

L'analyse chimique des alliages élaborés (fig. 36, 37) a été réalisée au H.C.R. de Draria.

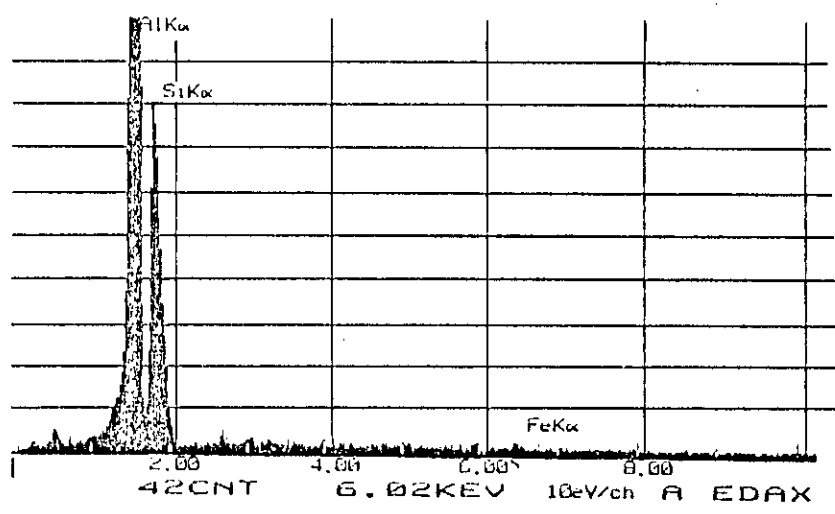
Il est à rappeler que dans l'analyse chimique, nous ne considérerons que les trois principaux éléments (Al, Si et Fe). Les concentrations des autres éléments dans l'AS17 et l'AS22 sont du même ordre de grandeur que ceux de l'alliage mère.





ELEM	CPS	WT %
AL K	1042.5371	81.85
SI K	78.3018	17.57
FE K	2.7557	0.58
TOTAL		100.00

Fig. 36: Analyse chimique de l'AS17.



ELEM	CPS	WT %
AL K	1123.3578	77.88
SI K	97.2842	21.65
FE K	2.9773	0.47
TOTAL		100.00

Fig. 37: Analyse chimique de l'AS22.

## ETUDE MICROSTRUCTURALE

### 1/ DETERMINATION DE LA VITESSE DE SOLIDIFICATION

La variation de l'espace interdendritique (distance entre branches secondaires) en fonction de la vitesse de solidification est représentée par la figure 31. L'expérience nous a donné les résultats suivants.

Nuance (%Si)	Distance entre branches secondaires (µm)	Distance moyenne (µm)	Vitesse de solidification (°C/s)
07	130 à 170	145	$10^{-2}$
13	120 à 170	140 *	$10^{-2}$
17	110 à 160	130	$10^{-2}$
23	110 à 140	125	$10^{-2}$

**Tableau 6: Solidification dans le four**

Nuance (%Si)	Distance entre branches secondaires (µm)	Distance moyenne (µm)	Vitesse de solidification (°C/s)
07	25 à 60	40	$10^0$
13	20 à 50	35	$10^0$
17	20 à 50	30	$10^0$
23	20 à 40	30	$10^0$

**Tableau 7: Solidification à l'air**

Zone	Nuance (%Si)	Distance entre branches secondaires (µm)	Distance moyenne (µm)	Vitesse de solidification (°C/s)
A	07	15 à 25	20	10 <sup>1</sup>
	13	15 à 22	18	
	17	10 à 20	18	
	23	10 à 20	16	
B	07	7 à 12	9	10 <sup>2</sup>
	13	7 à 10	8	
	17	7 à 10	8	
	23	6 à 9	7	
C	07	4 à 8	5	10 <sup>3</sup>
	13	3 à 7	4.5	
	17	3 à 7	4.5	
	23	3 à 6	4	

**Tableau 8:** Solidification en coquille

nuance (%Si)	distance entre branches secondaires (µm)	distance moyenne (µm)	vitesse de solidification (°C/s)
07	0.8 à 1.7	1.2	10 <sup>5</sup>
13	0.6 à 1.5	1	10 <sup>5</sup>
17	0.5 à 1.3	0.9	10 <sup>5</sup>
22	0.5 à 1.1	0.8	10 <sup>5</sup>

**Tableau 9:** Solidification par méthode de melt spinning

## 2/ ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE

### 2-1/ Observations et interprétations

#### 2-1-1/ Solidification au four ( $V=10^{-2}$ °C/s)

La dimension des dendrites est très importante. La longueur de ces dernières est de l'ordre du millimètre (entre 1 à 4 mm). La comparaison entre les différentes nuances montre que, plus la quantité de silicium augmente, plus les dendrites deviennent plus petites et plus fines (fig. 38, 39, 40, 41). Les dendrites se développent généralement suivant la croissance colonnaire, sauf pour l'AS22 où l'on observe en plus des dendrites équiaxes.

Nous observons clairement le caractère irrégulier de l'eutectique. D'autre part, les lamelles de celui-ci se présente sous deux aspects:

- 1) sous forme de plusieurs petits cristaux assemblés entre eux par leurs extrémités à la manière d'une chaîne (fig. 42)
- 2) sous l'aspect de bâtonnets de forme régulière (fig. 43) ou irrégulière (fig. 44).

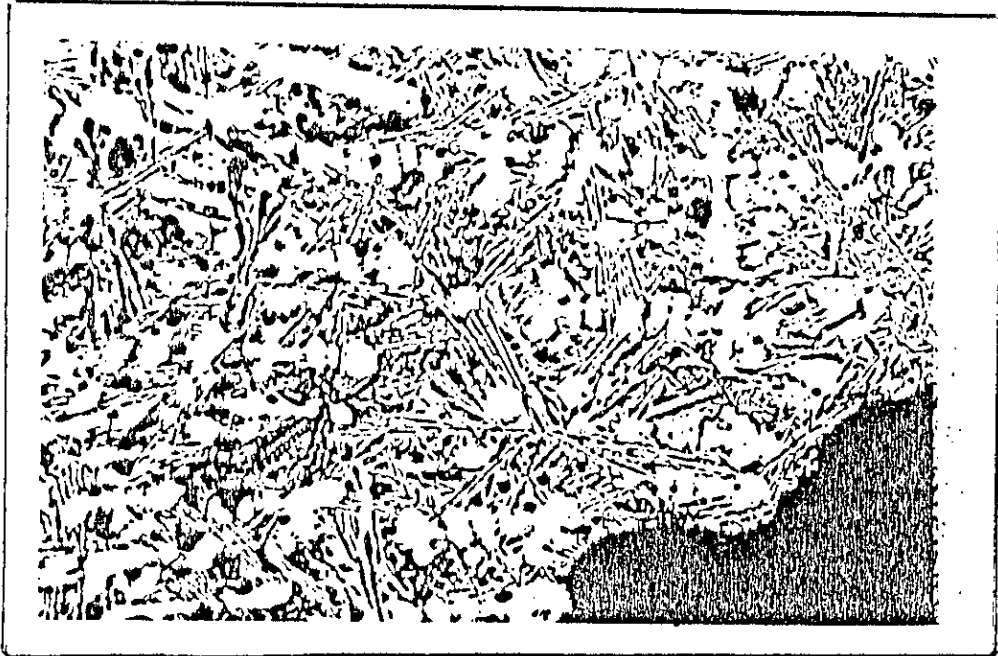
On observe dans les hypersiliciés (AS17 et AS22) en plus de la phase dendritique et eutectique, une troisième phase formée de cristaux de silicium pur ayant l'aspect de petites branches évoluant dans différentes directions. Leur dimension sont plus importante dans l'AS22. On peut donc conclure que leur taille augmente avec la quantité de silicium.

#### 2-1-2/ Solidification à l'air ( $V=10^0$ °C/s)

La longueur moyenne des dendrites varie dans ce cas, entre 0.5 et 1 millimètre. Leur développement est plus important dans l'AS7 (fig. 45). En observant attentivement les différentes structures, on peut dire que la dimension des dendrites diminue avec l'augmentation de la quantité de silicium (fig. 46, 47, 48). Le type de croissance est mixte.

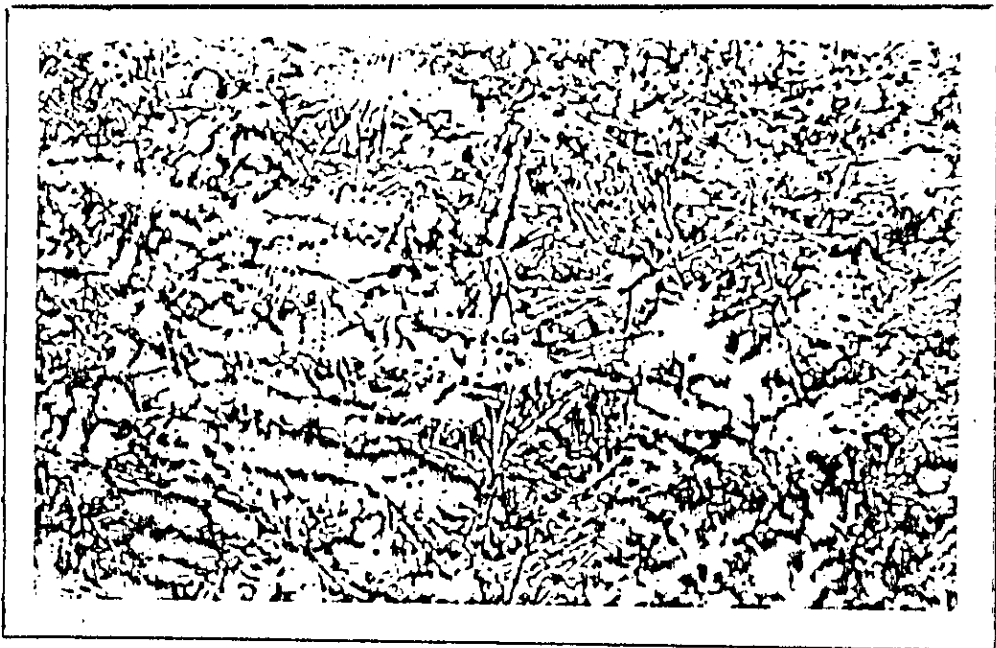
SOLIDIFICATION AU FOUR

(G = 25)



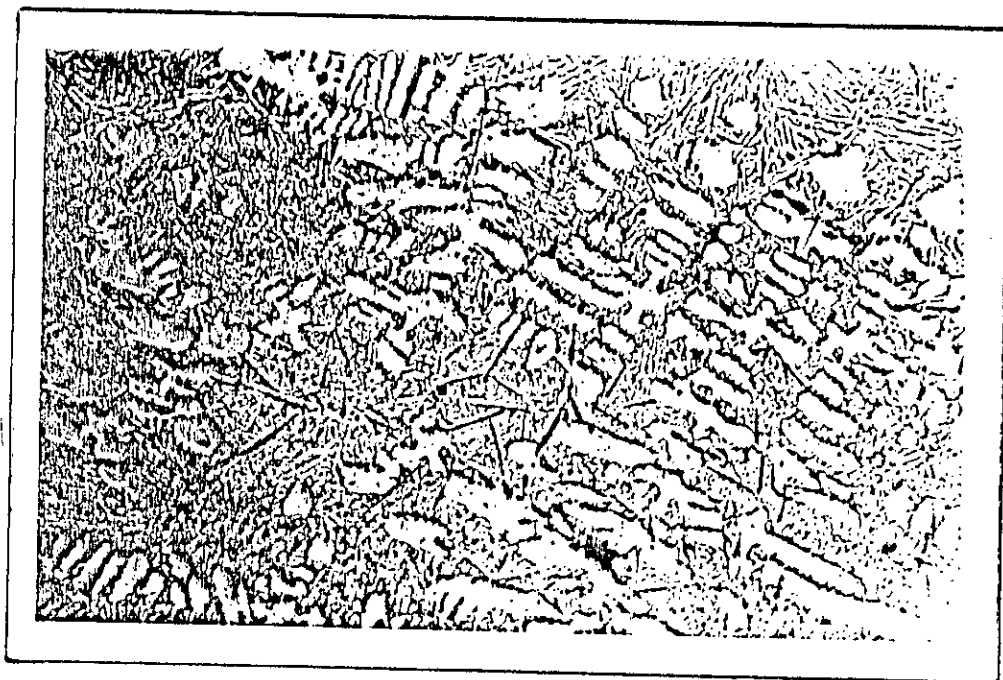
400  $\mu$ m

Fig. 38 : AS7.



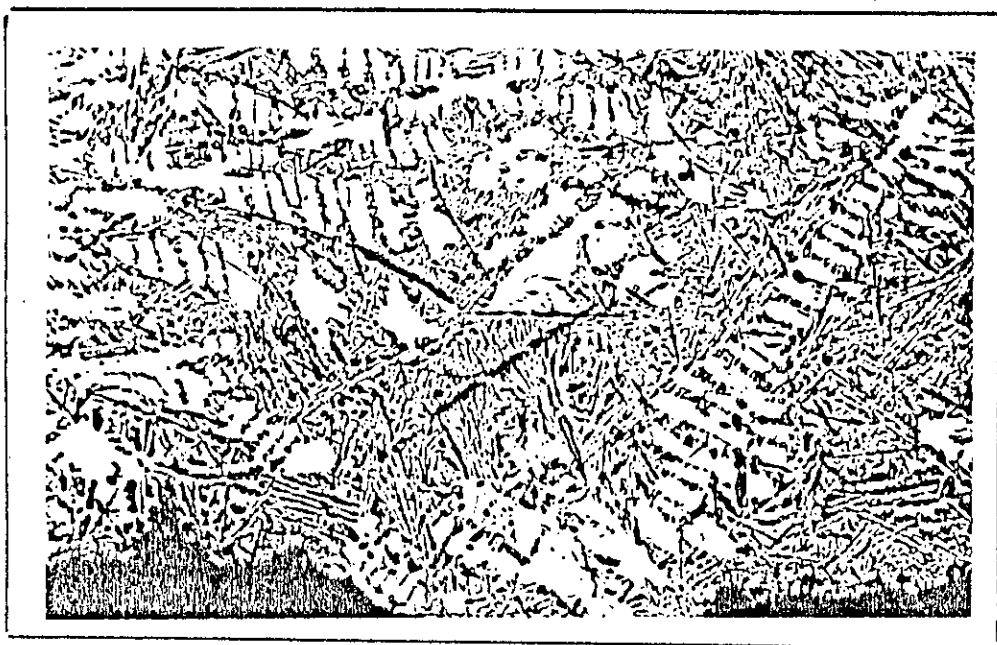
400  $\mu$ m

Fig. 39 : AS13.



400  $\mu$ m

Fig. 40: AS17.



400  $\mu$ m

Fig. 41 : AS22.



45  $\mu$ m

Fig. 42 : cristaux de silicium sous forme de chaînes (G= 400)



45  $\mu$ m

Fig. 43 : cristaux de silicium sous l'aspect de bâtonnet de forme régulière (G= 400).

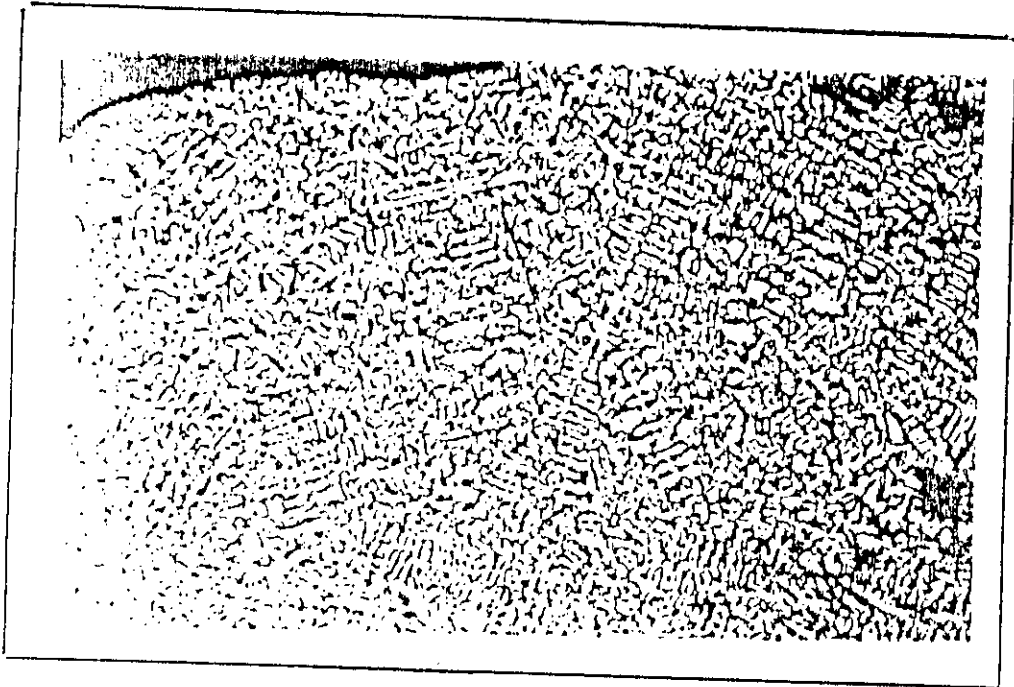


15 μm

Fig. 44 : cristaux de silicium sous l'aspect de bâtonnet de forme irrégulière (G= 400).

SOLIDIFICATION A L'AIR

( G = 25 )



400 μm

Fig. 45 : AS7.



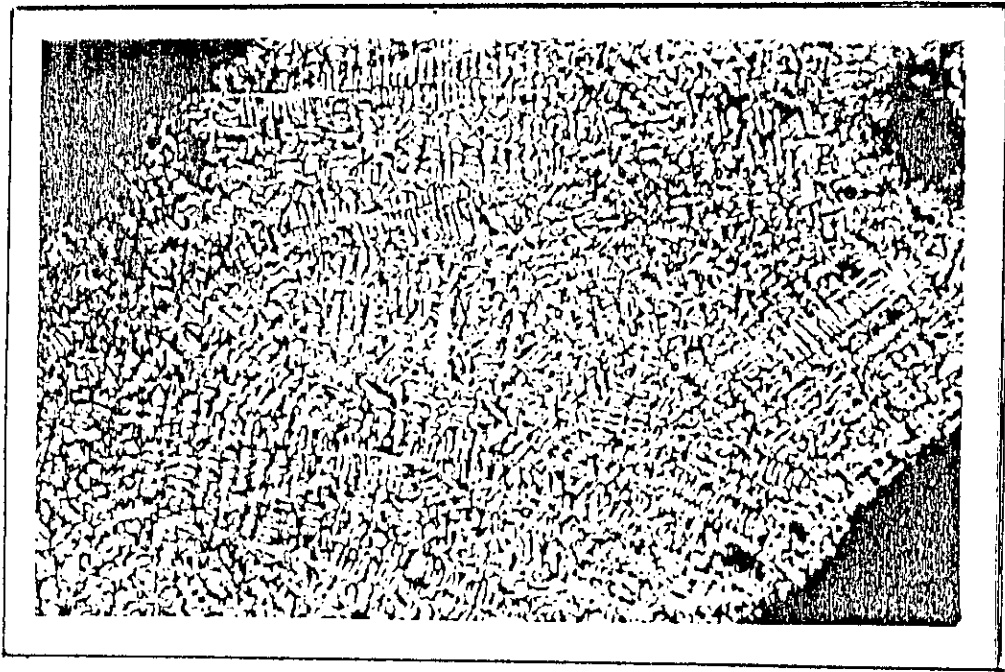


Fig. 46 : AS13.

400  $\mu$ m

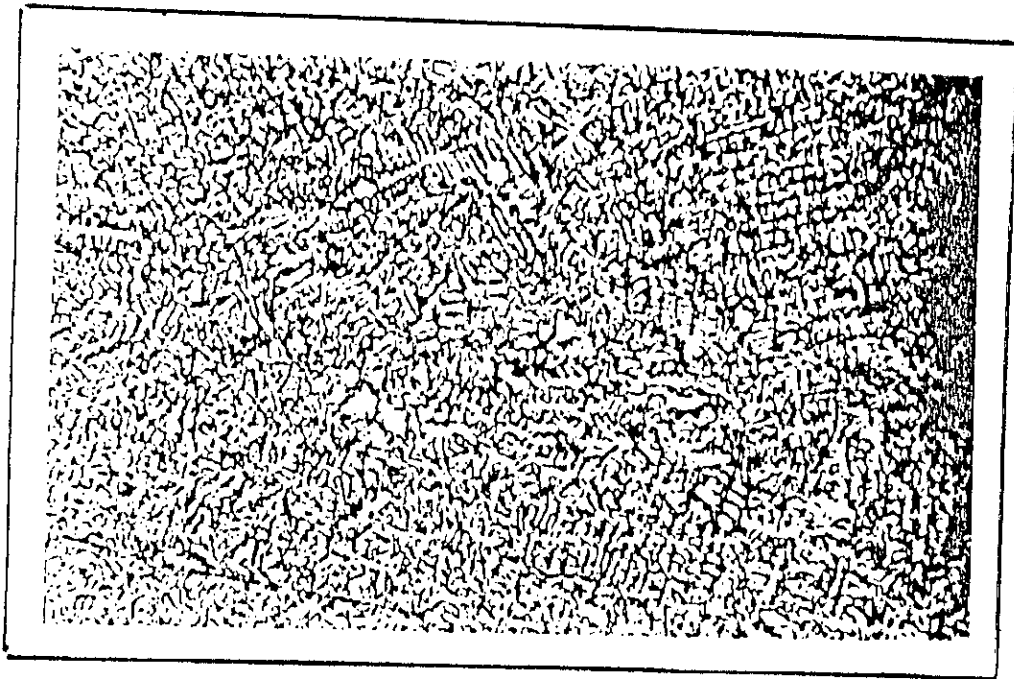


Fig. 47 : AS17.

400  $\mu$ m

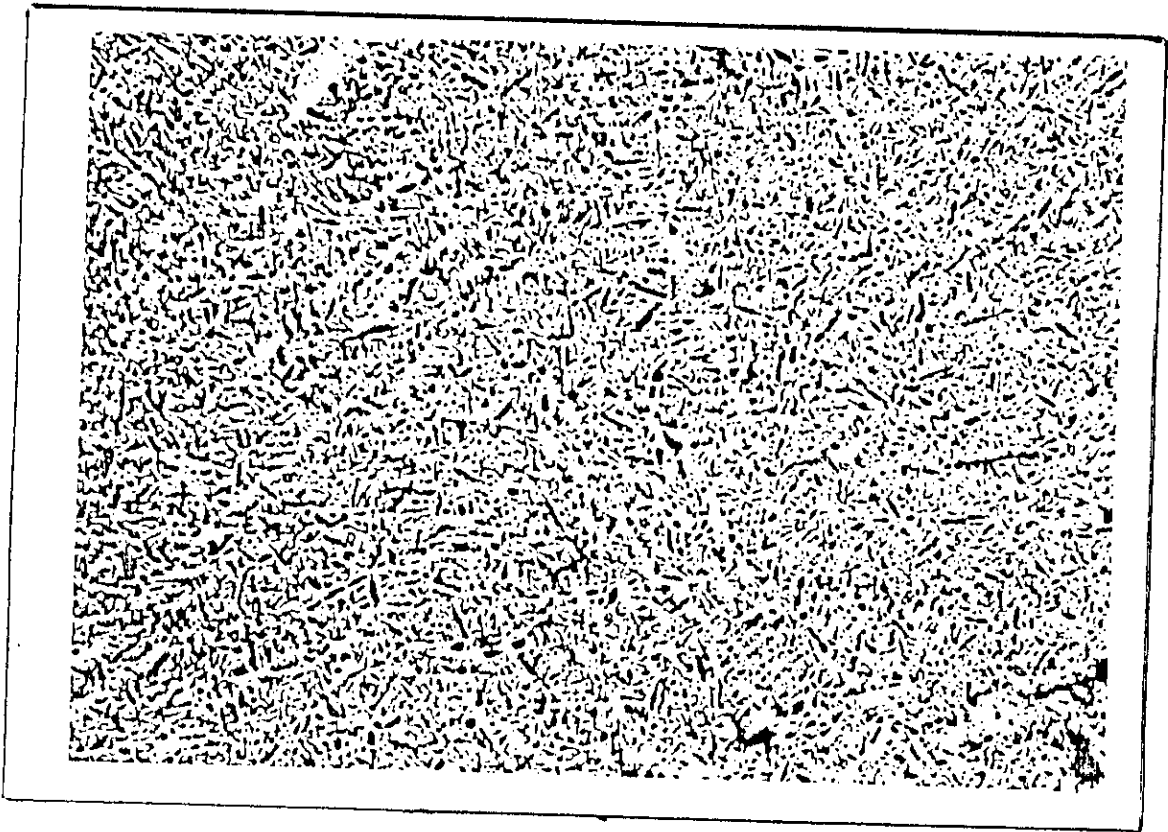


Fig. 48 : AS22.

400  $\mu$ m

SOLIDIFICATION EN COQUILLE

ZONE A (G = 125)



80  $\mu$ m

Fig. 49 : AS7.

C'est à dire, que l'on observe aussi bien des dendrites colonnaires qu'équiaxes. D'autre part, l'apparition des branches tertiaires devient plus nette pour les hautes teneurs en silicium. La phase eutectique devient plus fine et les cristaux de silicium pur relativement plus petits.

### 2-1-3/ Solidification en coquille

Comme nous l'avons indiqué précédemment, notre échantillon est divisé en trois zones (A, B, C) du point de vue observation. Ce qui nous amène à entreprendre une étude systématique de chaque zone.

#### 2-1-3-1/ Etude de la zone A ( $V = 10^1$ °C/s)

La longueur des dendrites est de l'ordre de  $10^{-1}$  millimètre. Dans le cas de l'AS7 (fig. 49), on observe des dendrites longues et fines ayant différentes directions de croissance. Dans les autres cas (fig. 50, 51, 52), les dendrites commencent à s'ordonner. Et l'on décèle une direction préférentielle de croissance. Dans l'AS13 et l'AS17, les branches secondaires bien déployées donnent naissance à des branches tertiaires nettes. Dans l'AS22, elles sont moins facilement observables. La croissance dendritique est principalement colonnaire jusqu'à 17% Si. Elle est mixte dans l'AS22.

Fait remarquable, cette fois-ci on observe une phase eutectique fibreuse dans l'AS7 (fig. 53). Par contre, un eutectique lamellaire irrégulier reste caractéristique des autres nuances (fig. 54, 55, 56).

La présence des cristaux de silicium pur est importante dans l'AS22. Ils sont en très petit nombre dans l'AS17. L'observation montre qu'on les retrouve toujours dans la phase dendritique équiaxe. Leur forme polygonale est différente de celle observée dans les cas précédents. D'une manière générale on peut dire que la finesse de la structure augmente avec la quantité de silicium.

#### 2-1-3-2/ Etude de la zone B ( $V = 10^2$ °C/s)

La finesse de la structure augmente. La croissance des dendrites devient de plus en plus dirigée. Nous observons généralement des dendrites colonnaires (fig. 57 a, b, c).

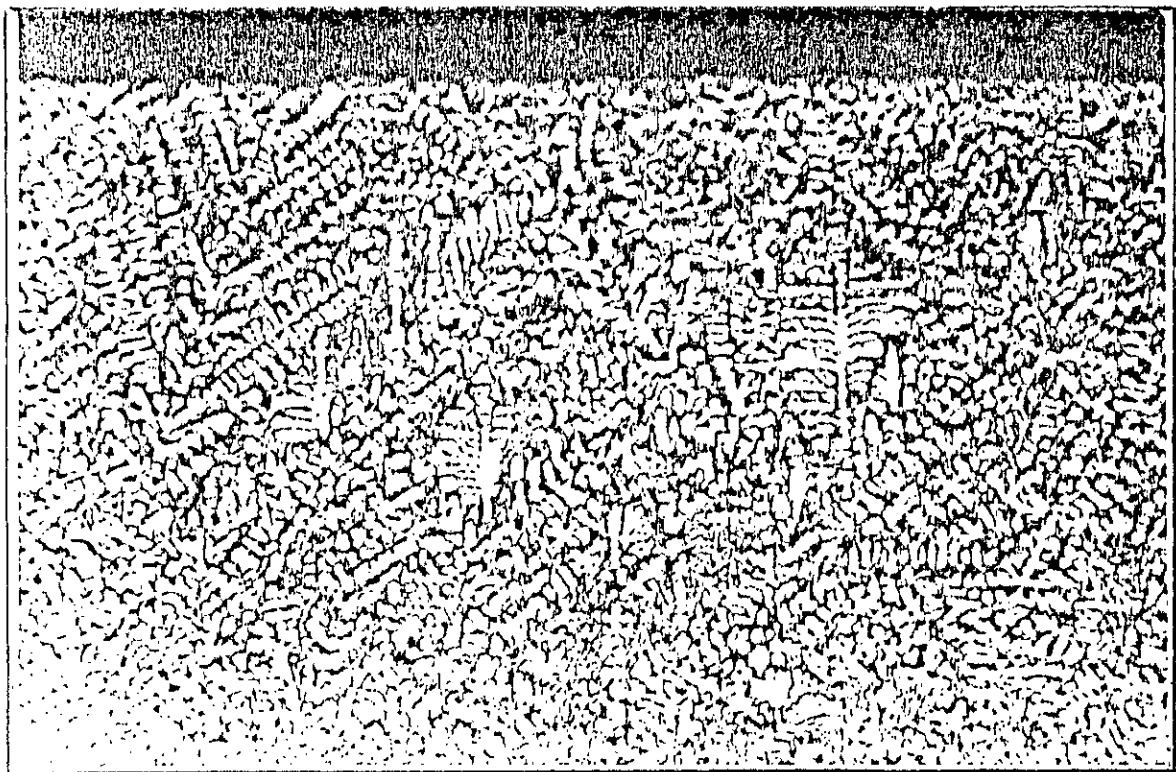


Fig. 50 : AS13.

80  $\mu$ m



Fig. 51 : AS17.

80  $\mu$ m

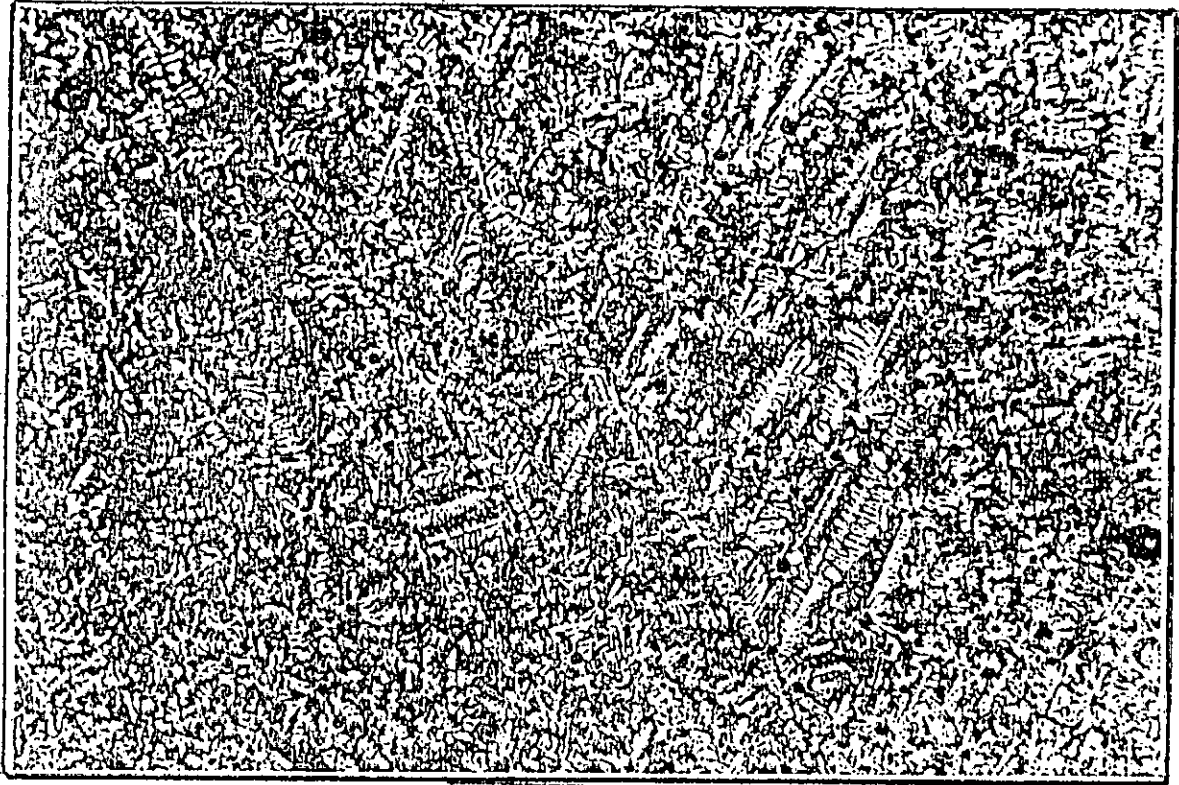


Fig. 52 : AS22.

80  $\mu\text{m}$

(G = 400)



25  $\mu\text{m}$

Fig. 53 : AS7, croissance eutectique fibreuse.

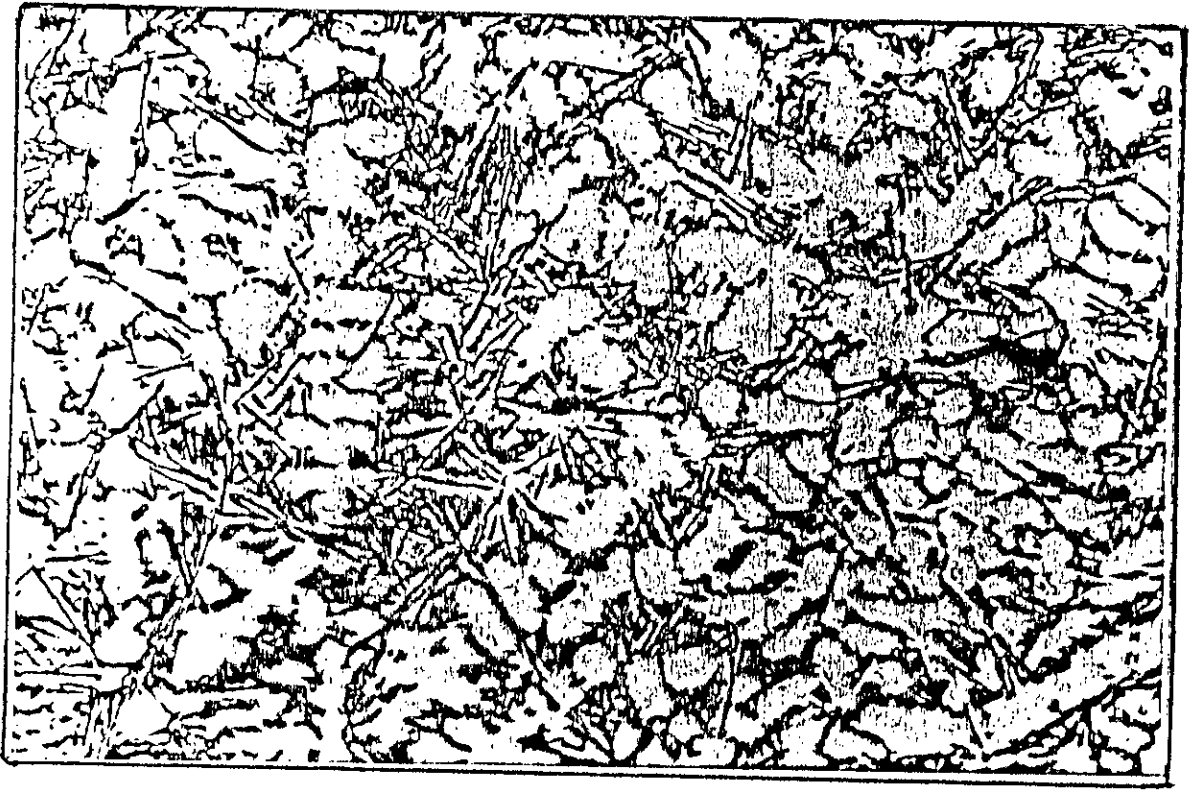
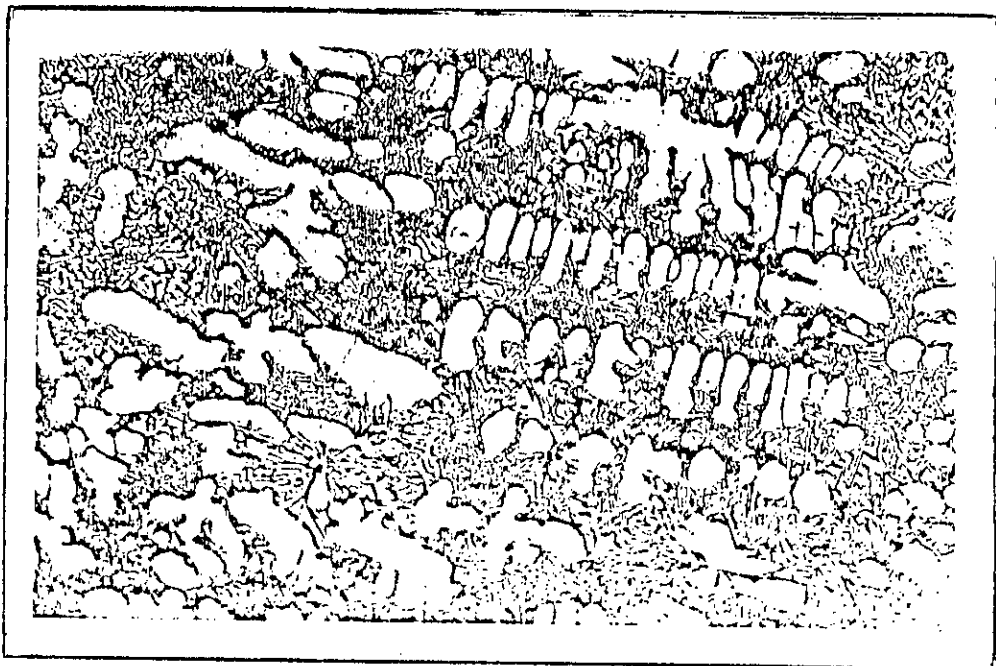


Fig. 54 : AS13, croissance eutectique lamellaire.

25  $\mu\text{m}$



25  $\mu\text{m}$

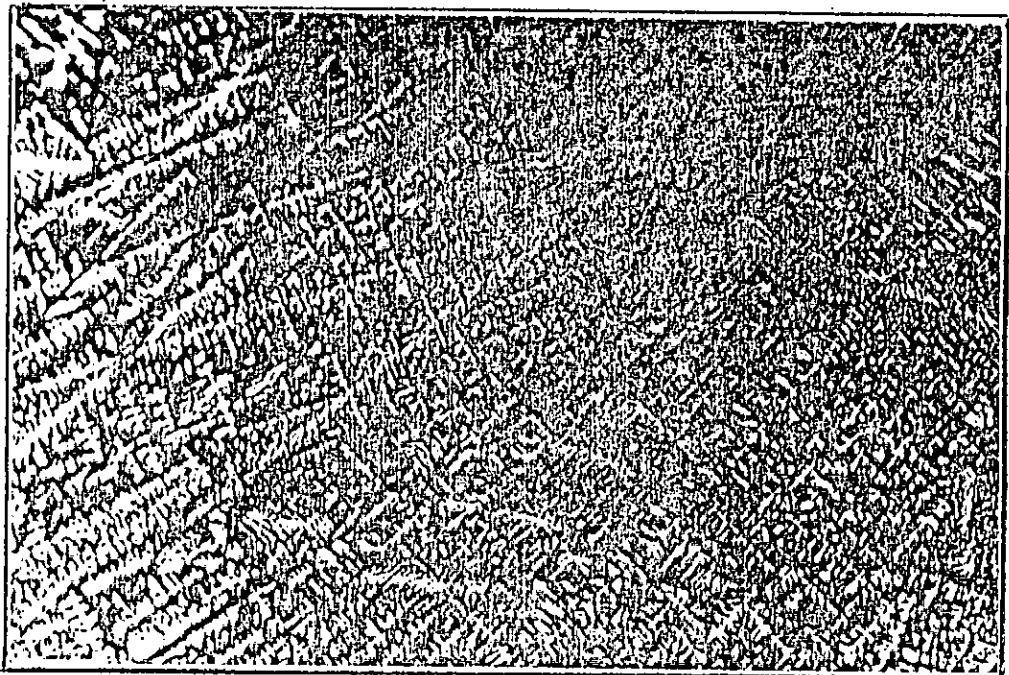
Fig. 55 : AS17, croissance eutectique lamellaire.



Fig. 56 : AS22 : croissance eutectique lamellaire.

25  $\mu$ m

ZONE B ( G = 125 )



50  $\mu$ m

Fig. 57 a : AS7.

Dans le cas de l'AS22, elles sont accompagnées de dendrites équiaxes (fig. 57 d). Un phénomène particulier apparaît dans ce cas; les branches tertiaires donnent naissance à des dendrites (fig. 58) parallèles au tronc principal de la dendrite mère.

La phase eutectique devenant plus fine reste fibreuse dans l'AS7 (fig. 59 a) et lamellaire dans les autres cas (fig. 59 b, c, d). Dans l'AS22 les cristaux de silicium pur apparaissent encore et toujours dans la phase dendritique équiaxe.

#### 2-1-3-3' Etude de la zone C ( $V = 10^2$ °C/s)

Dans ce cas, nous assistons à une solidification totalement dirigée et par conséquent à une croissance dendritique colonnaire (fig. 60, 61, 62, 63). La taille des cristaux de silicium pur diminue d'un ordre dix. On les retrouve toujours dans les rares dendrites équiaxes observées. La structure devient extrêmement fine et homogène.

Pour une meilleur compréhension du phénomène de solidification dans les hypersiliciés, on a été amené à élaborer l'alliage à 20% Si. Cette expérience nous a permis de tirer les observations suivantes:

- La croissance dendritique équiaxe est dominante (fig. 64 a).
- En ce qui concerne la phase eutectique, la croissance des lamelles est beaucoup plus importante que dans le l'AS20 (fig. 64 b, 65) que dans l'AS22 (fig. 56). Ce qui indique que la croissance des lamelles augmente jusqu'à 20% Si ensuite elle diminue. On en conclue que pour une croissance maximale de la phase eutectique, la teneur en silicium se situe vers 20% .
- Au niveau des cristaux de silicium pur, la présence de ceux ci dans la phase dendritique confirme les observations faites sur l'AS17 et l'AS22.

En conclusion, pour la solidification en coquille, nous pouvons dire que :

- l'addition de silicium augmente la finesse de la structure
- l'augmentation de la vitesse de solidification favorise la croissance de dendrites colonnaire orientée. Celles ci adoptent la direction du flux de chaleur macroscopique, qui est lui même dirigé unidirectionnellement vers la pointe de l'échantillon.



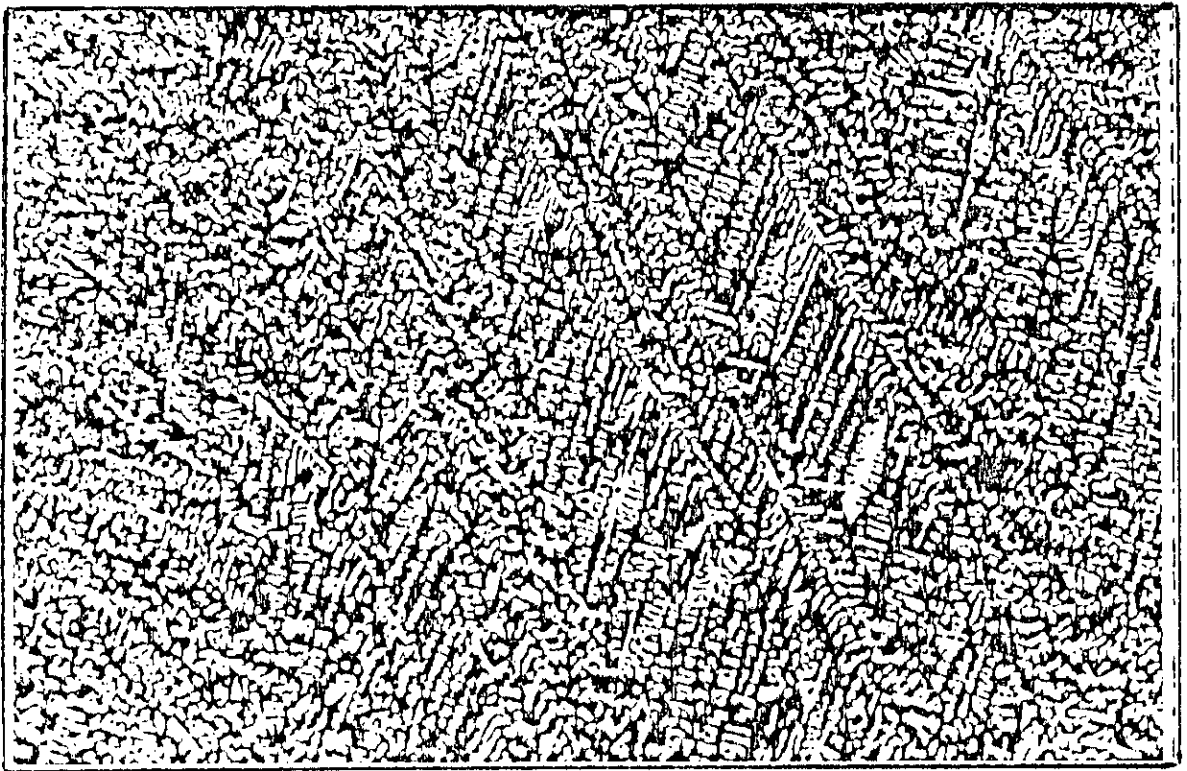


Fig. 57 b : AS13.

40  $\mu$ m

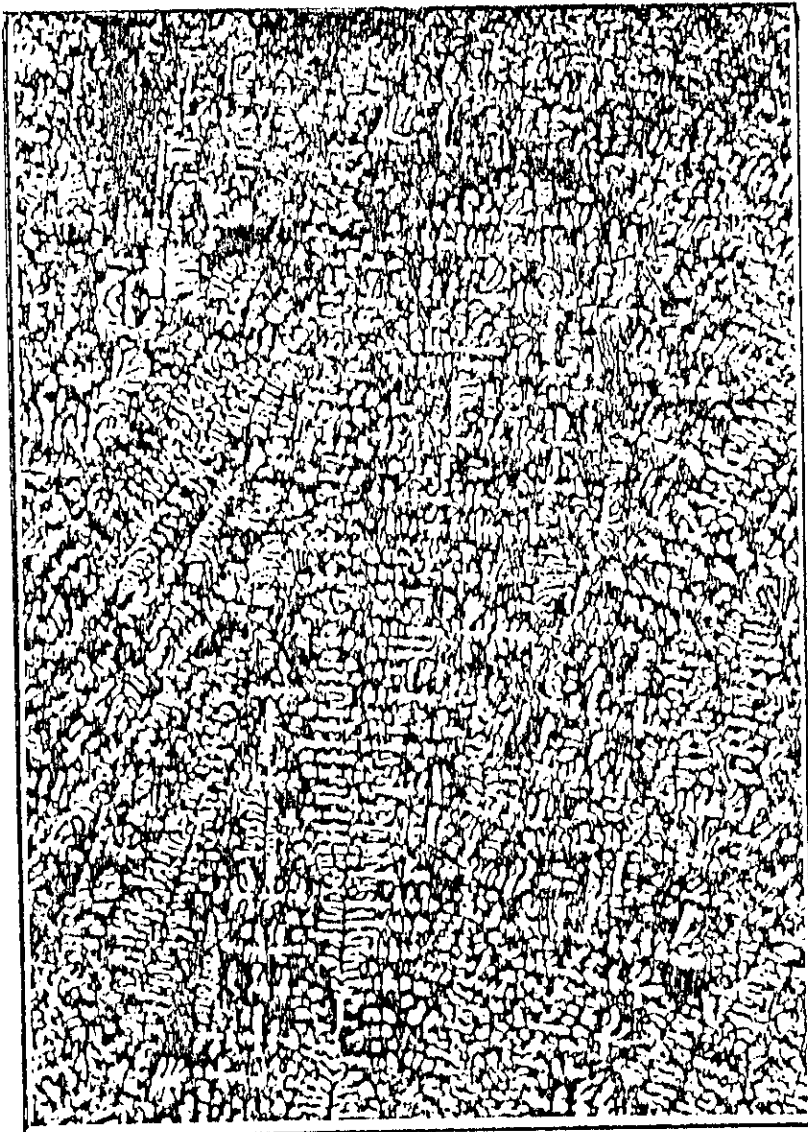


Fig. 57 c : AS17.

40  $\mu$ m

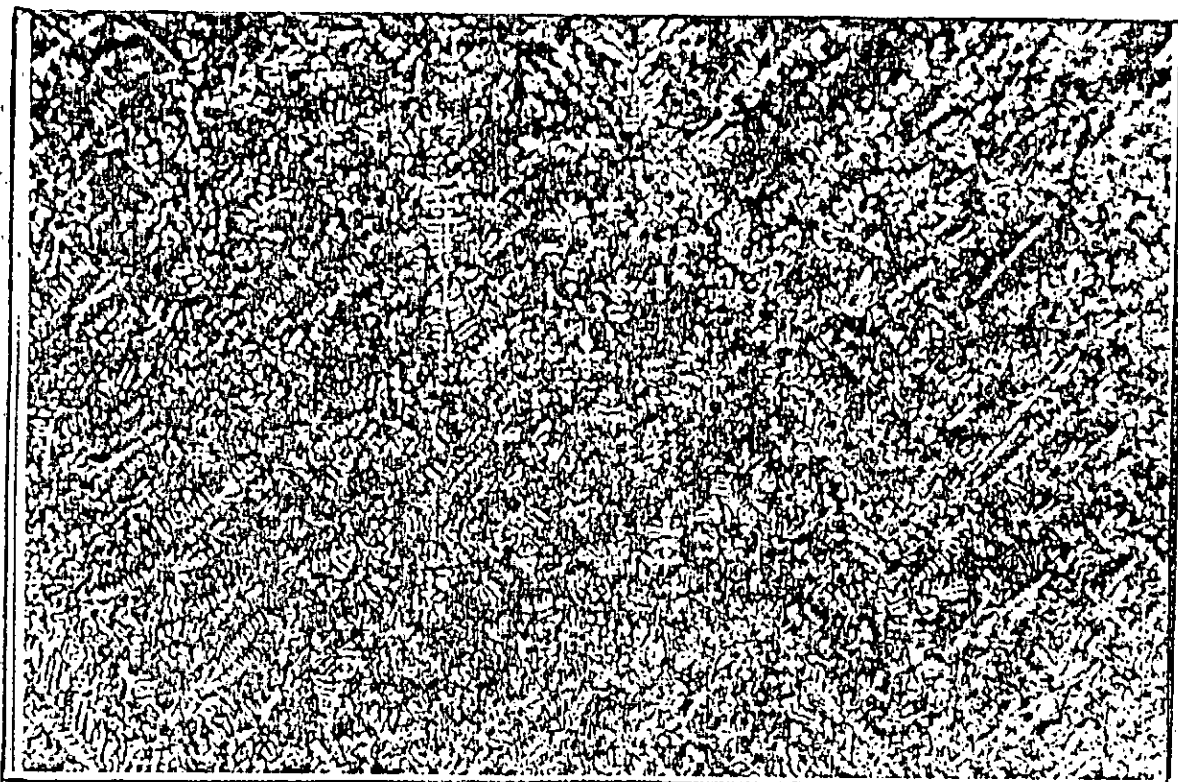


Fig. 57 d : AS22.

80  $\mu$ m

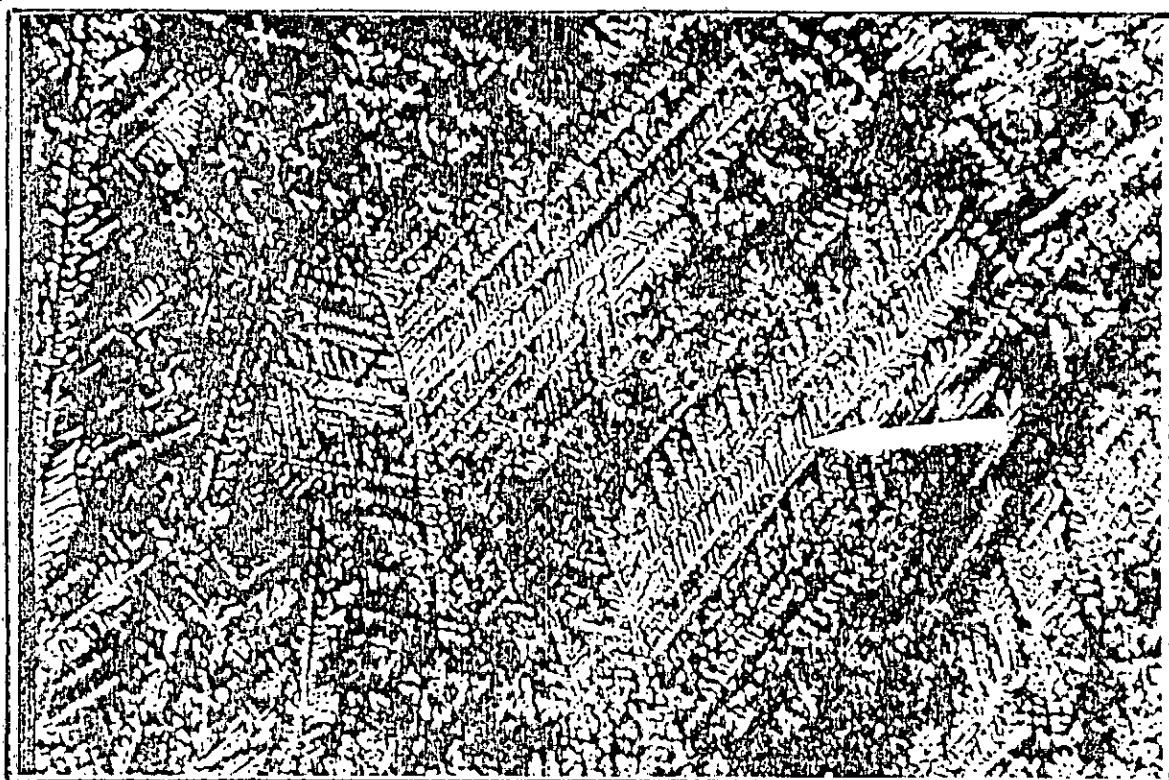
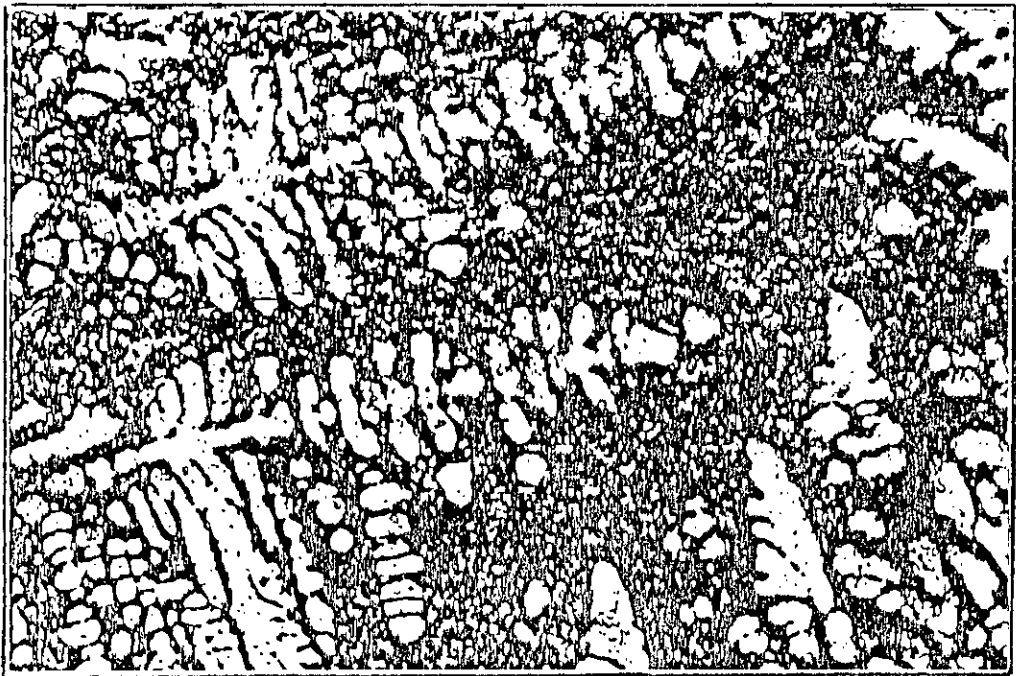


Fig. 58 : AS22, formation de dendrites tertiaires (G= 125)

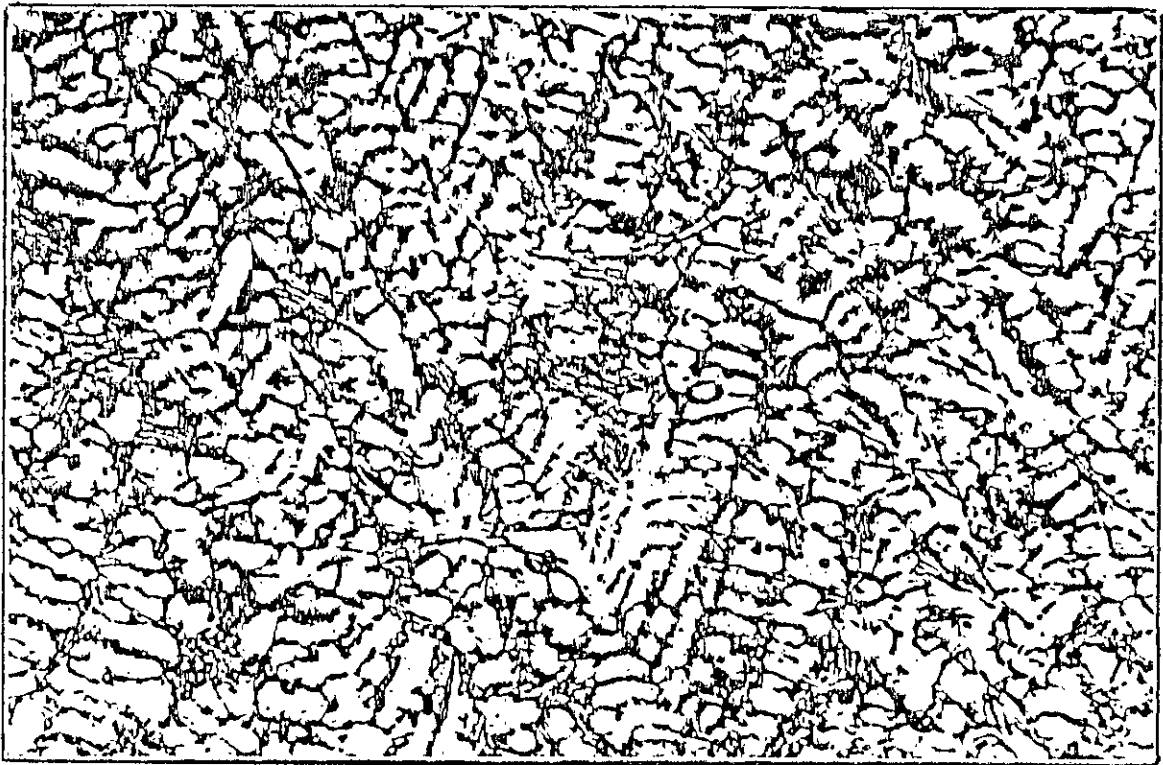
80  $\mu$ m

(G = 400)



20  $\mu\text{m}$

Fig. 59 a : AS7.



25  $\mu\text{m}$

Fig. 59 b : AS13.

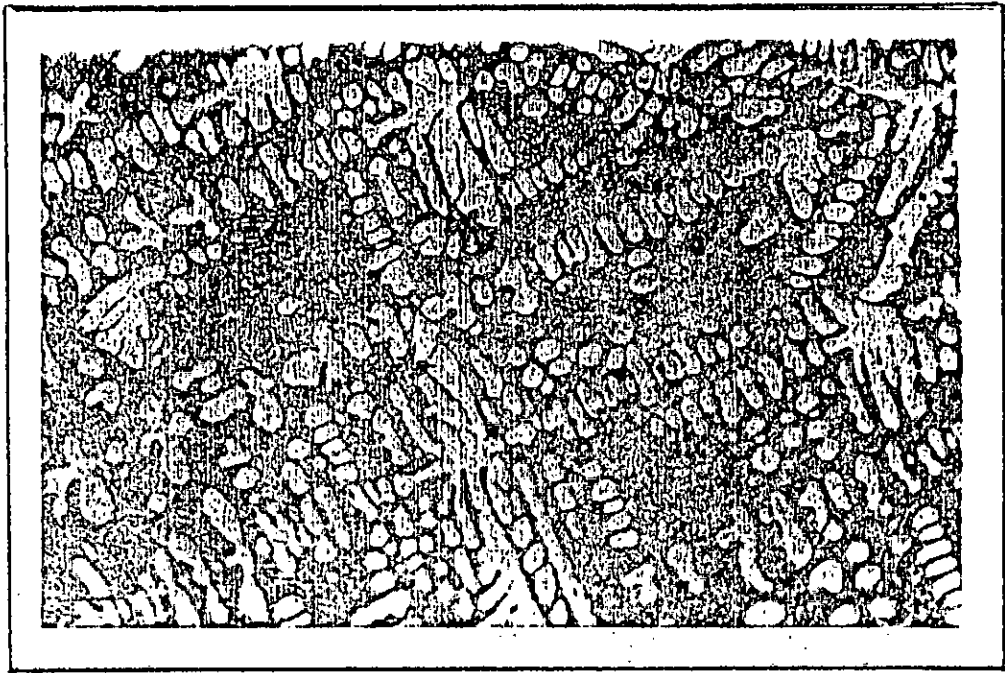


Fig. 59 c : AS17.

25  $\mu$ m

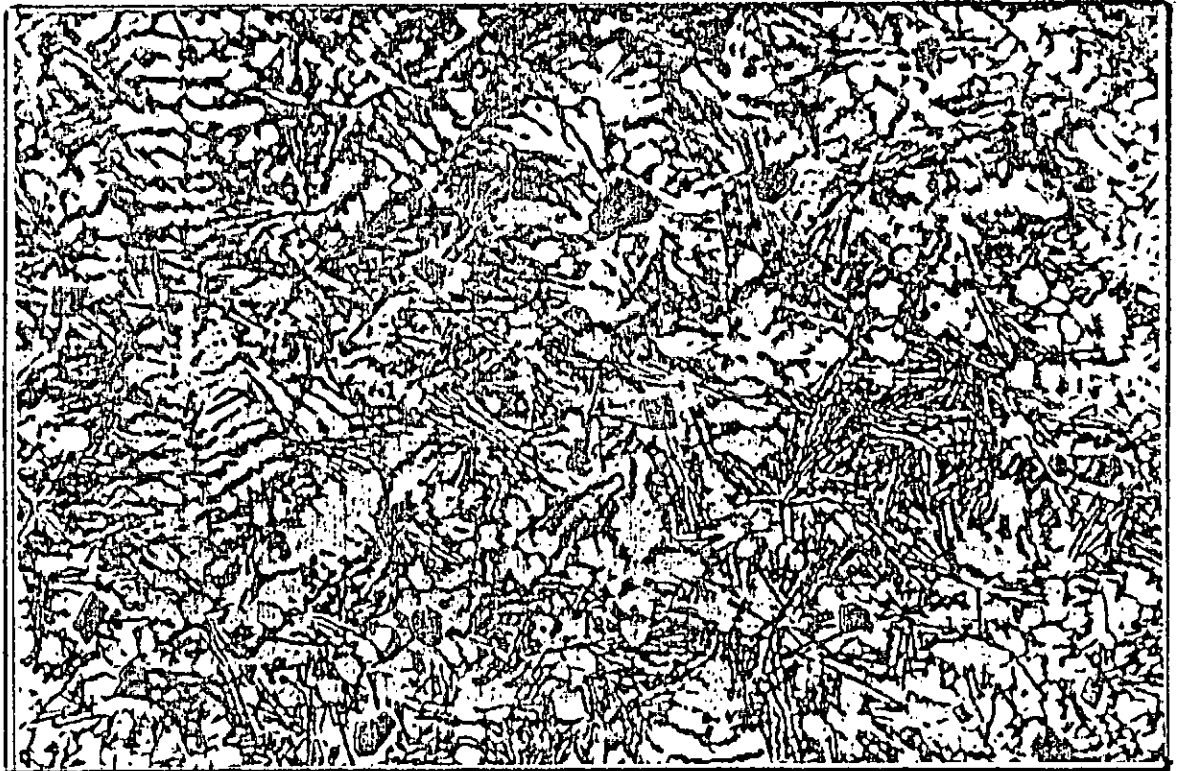
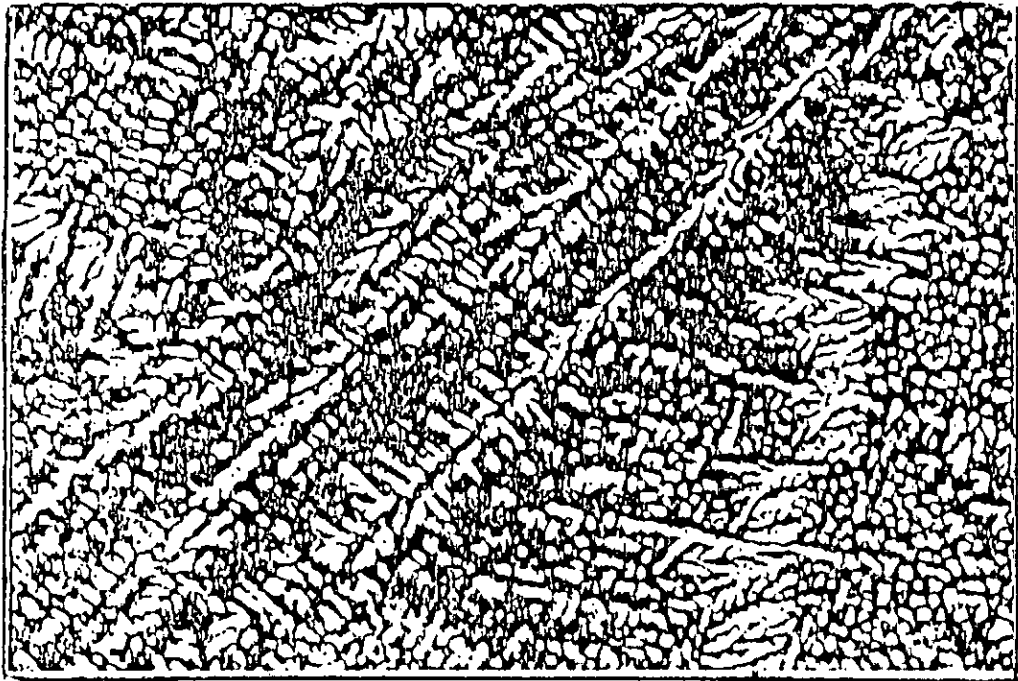


Fig. 59 d : AS22.

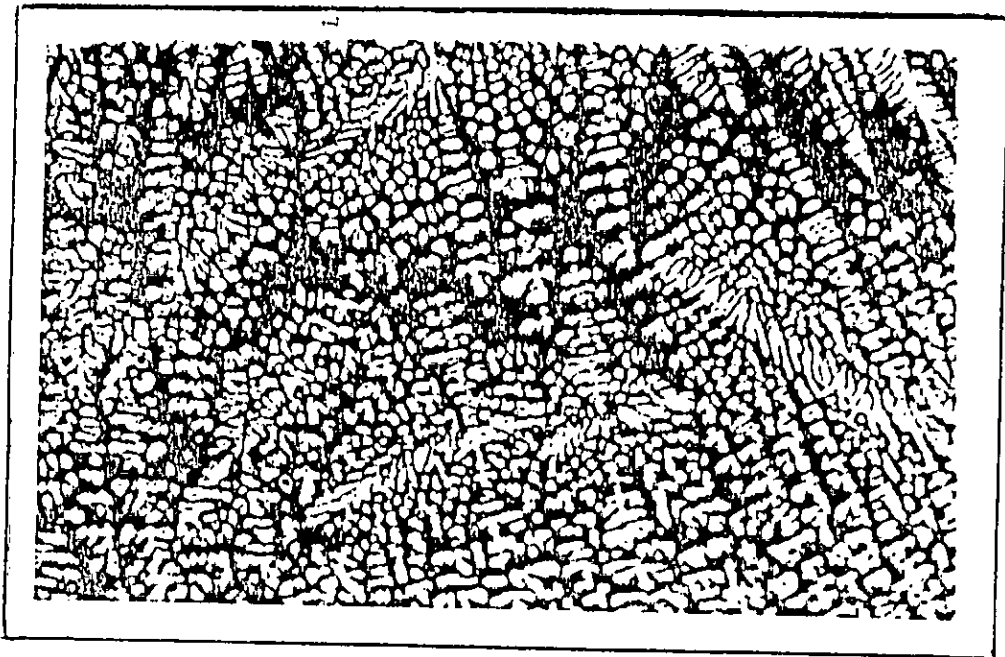
25  $\mu$ m

ZONE C ( G = 400 )



20  $\mu\text{m}$

Fig. 60 : AS7.



25  $\mu\text{m}$

Fig. 61 : AS13.

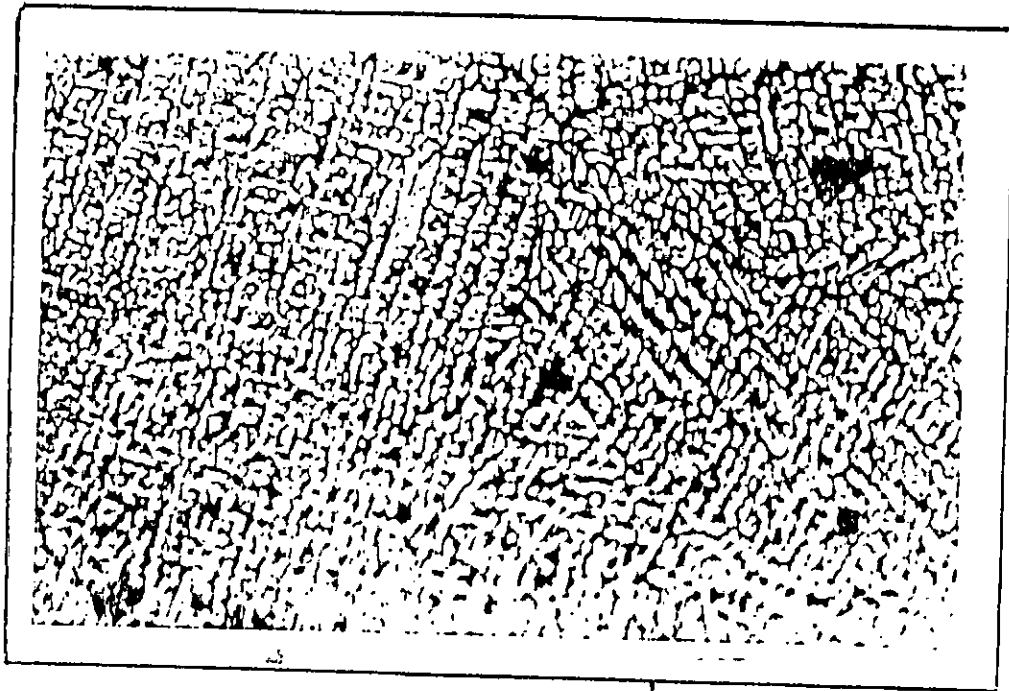


Fig. 62 : AS17.

25 μm

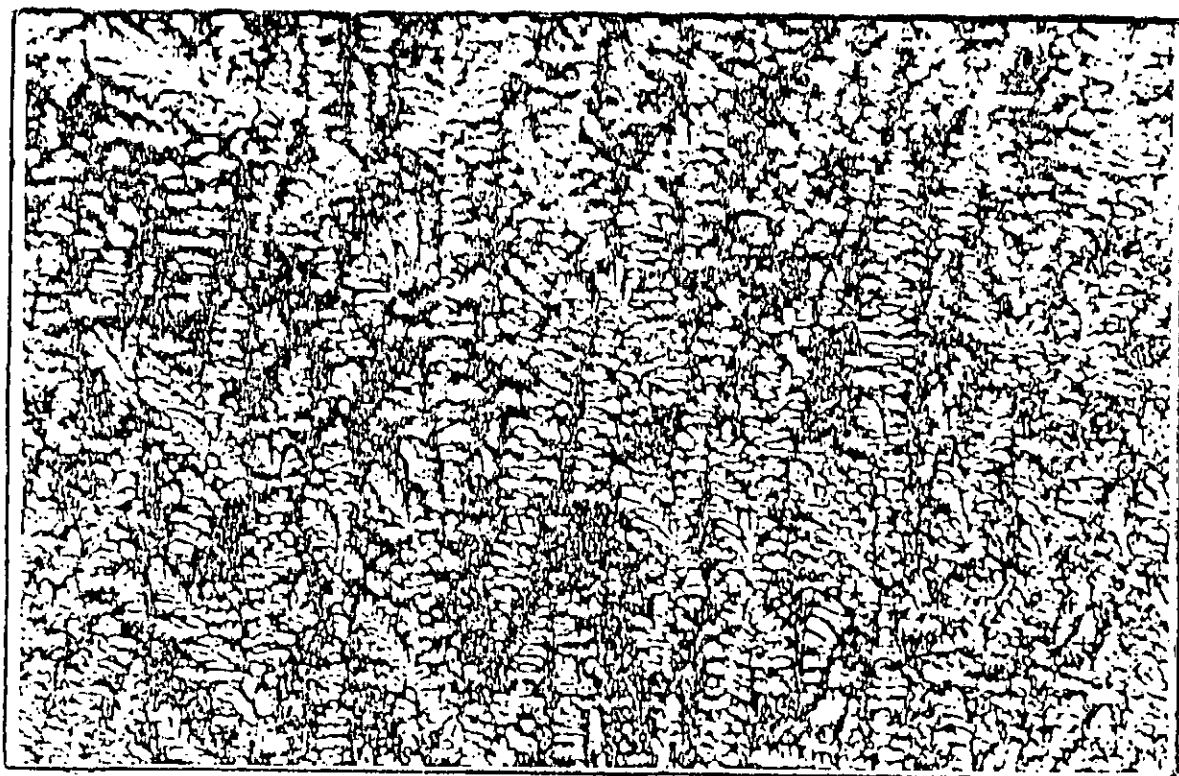


Fig. 63 : AS22.

25 μm

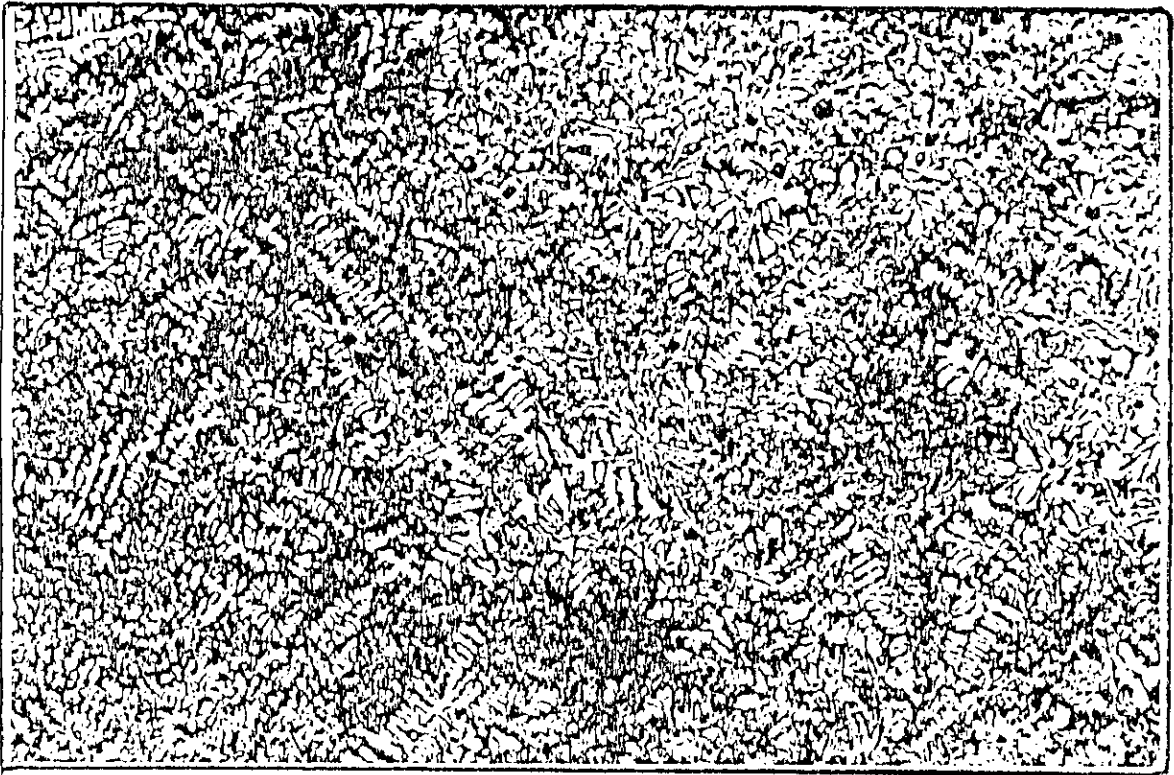


Fig. 64 a: AS20, solidification en coquille zone A ( $G=125$ ).

80  $\mu$ m

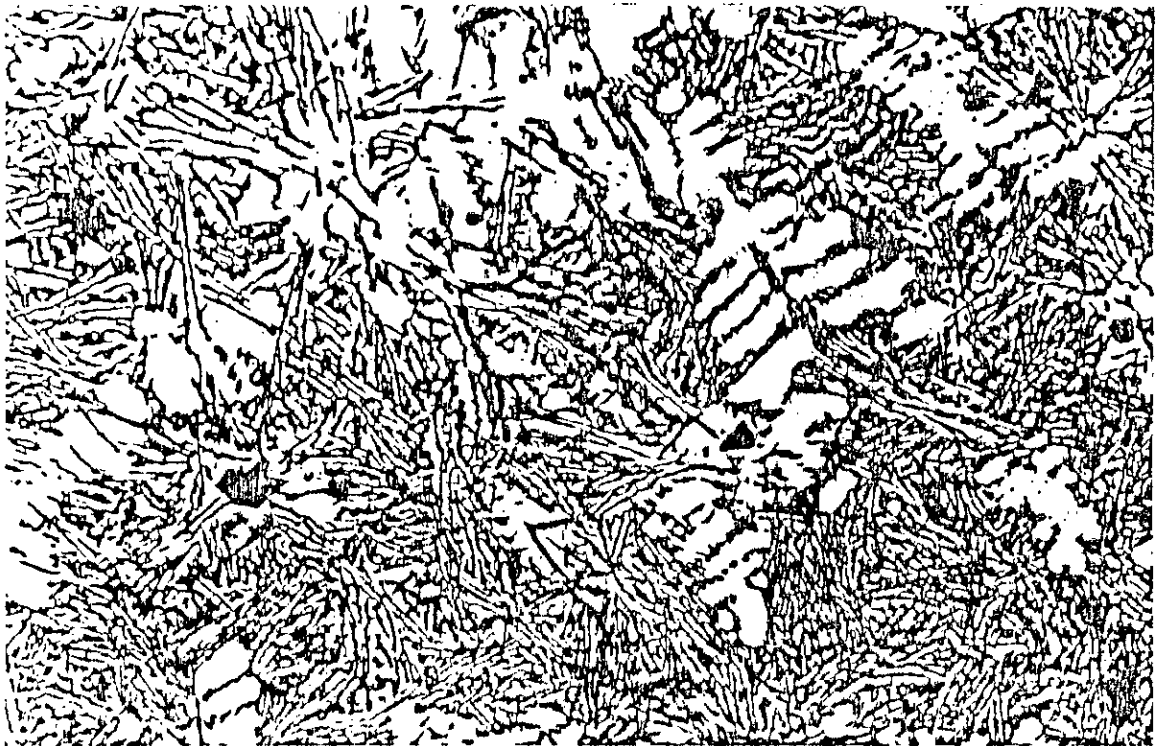


Fig. 64 b: AS20, solidification en coquille zone A ( $G=400$ ).

25  $\mu$ m

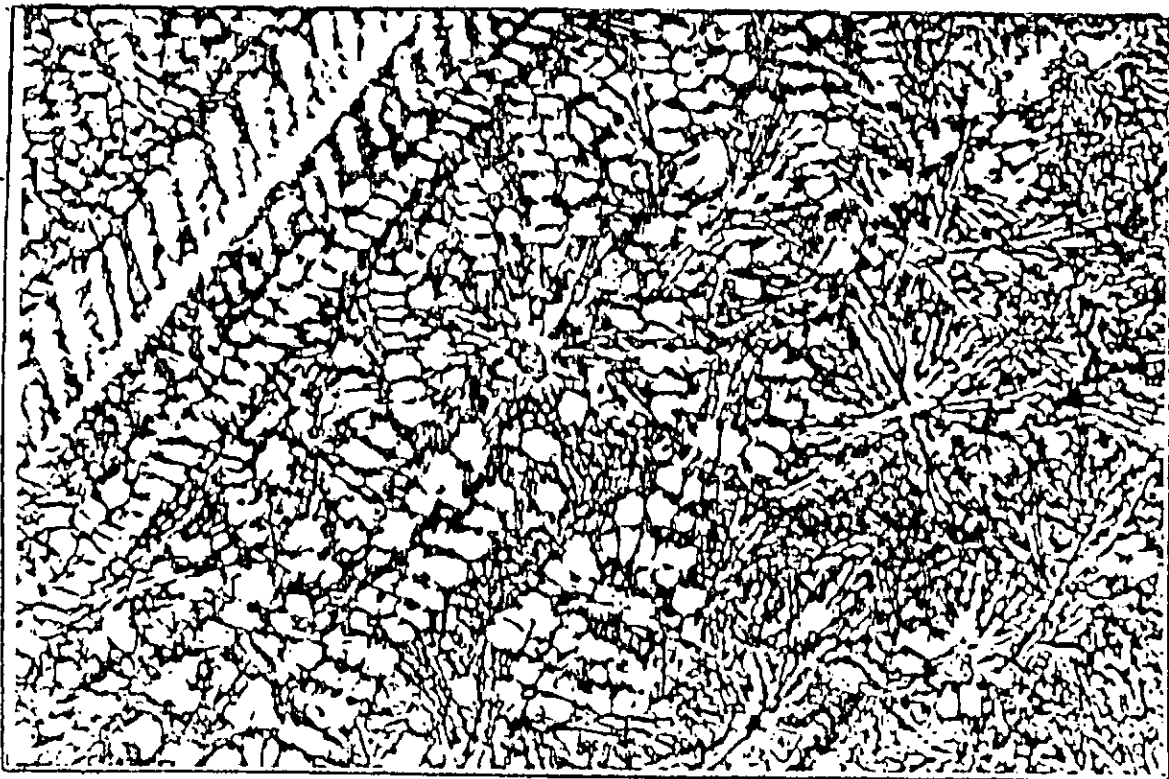


Fig. 65 : AS20, solidification en coquille zone B ( $G=400$ ).

25  $\mu$ m

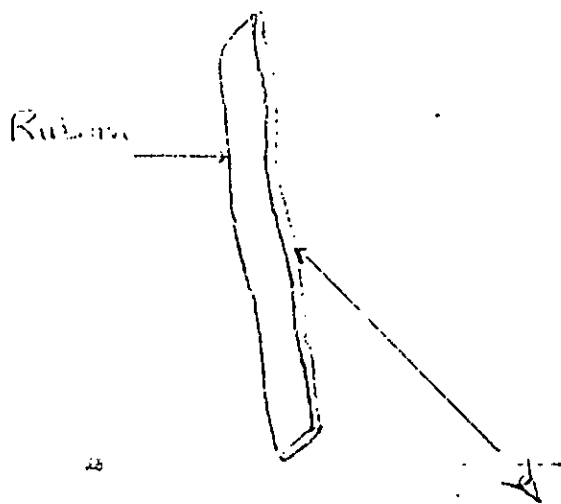


Fig. 66 : Observation du produit suivant l'épaisseur.



- la croissance de l'eutectique est maximale pour une teneur en silicium voisinant 20% .
- dans les hypersiliciés, la croissance des dendrites équiaxes autour des cristaux de silicium indiquent que ces derniers jouent le rôle de sites de germination pour cette phase.

#### 2-1-4/ Solidification par méthode de melt spinning

Etant donné que les échantillons obtenus se présentent sous forme de ruban, il est nécessaire de distinguer entre l'observation suivant l'épaisseur de l'échantillon (fig. 66) et suivant sa largeur (fig. 67). Suivant l'épaisseur nous distinguons deux zones :

- une zone A : coté du ruban en contact avec l'air
- une zone R : coté du ruban en contact avec la surface de la roue.

La différence entre elles, est la finesse de la structure. Cette dernière est toujours plus fine dans la zone R que dans la zone A. La cause en est que le transfert de chaleur entre le métal liquide et la roue est plus important qu'entre le métal liquide et l'air.

Dans le cas de l'AS7 (fig. 68), une légère différence apparaît entre les deux zones. La structure homogène sur toute sa surface est du type dendritique équiaxe. Dans le cas de l'AS13, on décèle deux zones distinctes: une zone à grains très fins et une zone à structure dendritique équiaxe (fig.69). Dans le cas de l'AS17 et l'AS22, on observe une troisième zone entre les deux précédentes et qui est à structure colonnaire (fig.70, 71)

Un grossissement plus important (2000 fois) nous permet de constater que la structure colonnaire est dendritique (fig.72). On observant attentivement les rubans (suivant leur épaisseur) on constate que la présence de ces trois zones n'est pas toujours vérifiée. Généralement, c'est la zone à grains très fins qui n'apparaît pas, comme on peut le remarquer sur la figure 73.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il est possible de distinguer trois zones: la première directement au contact de la roue, est formée de grains très fins. La deuxième,

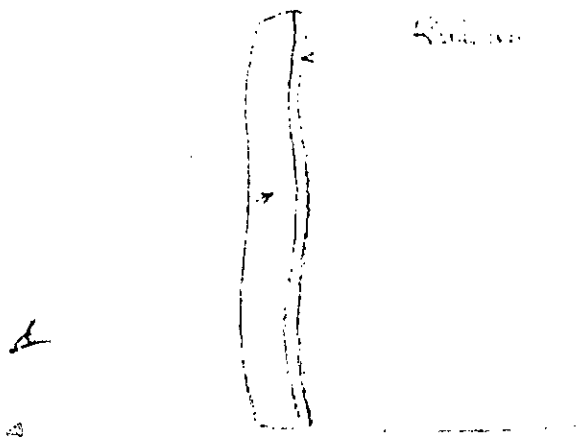


Fig. 67 : Observation du produit suivant la largeur.

SOLIDIFICATION PAR MELT SPINNING

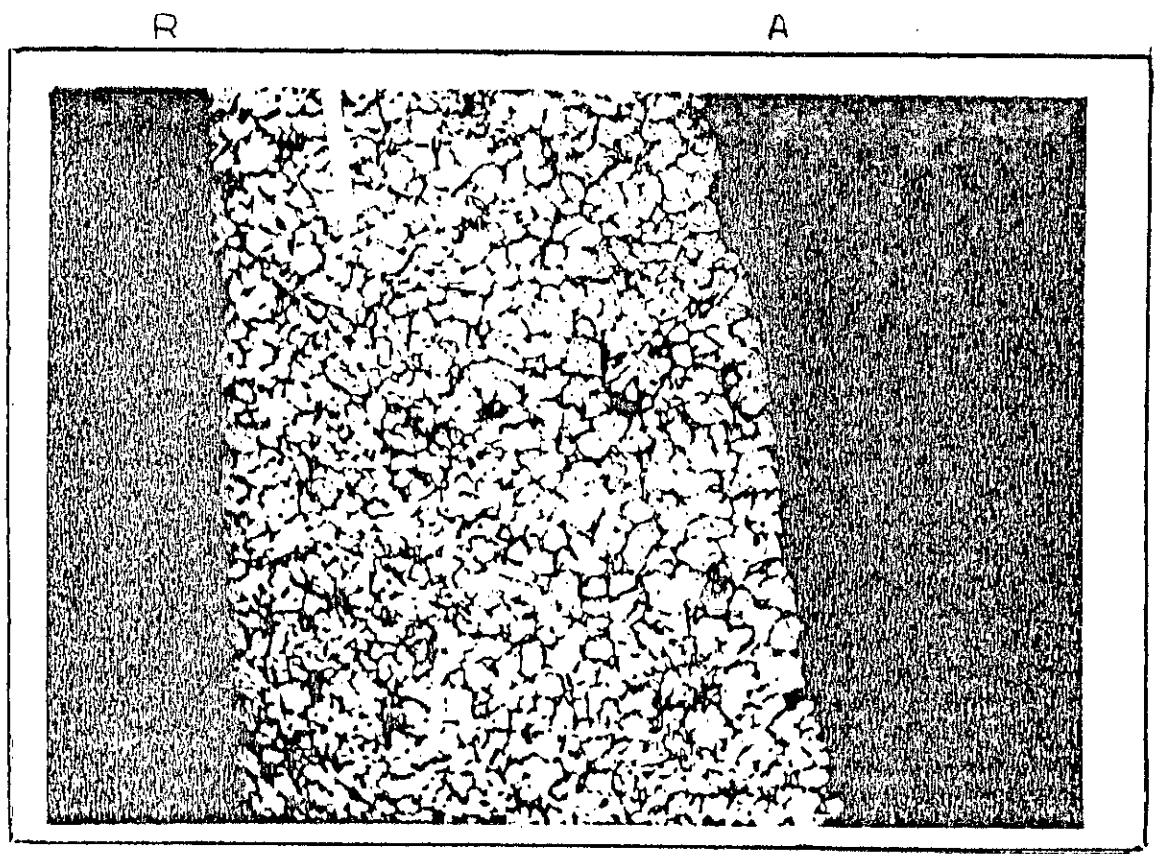
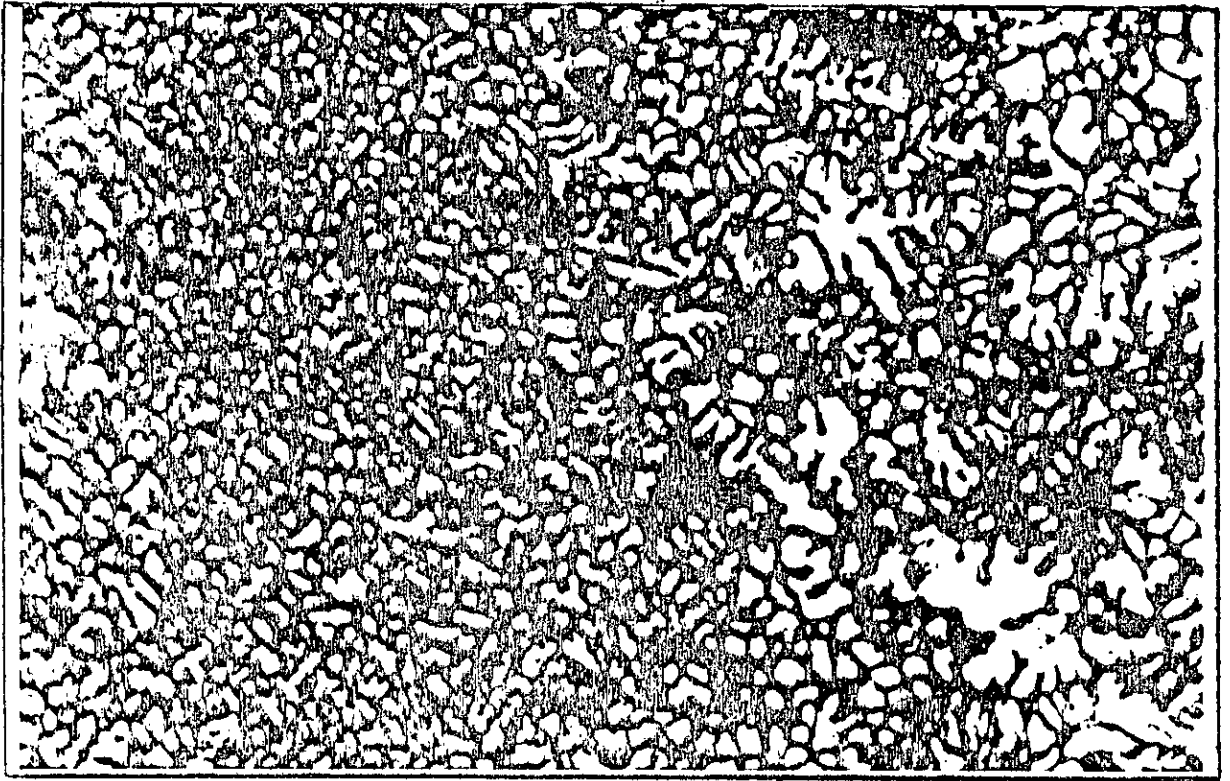


Fig. 68 : AS7 (G= 1000).

10  $\mu$ m

70



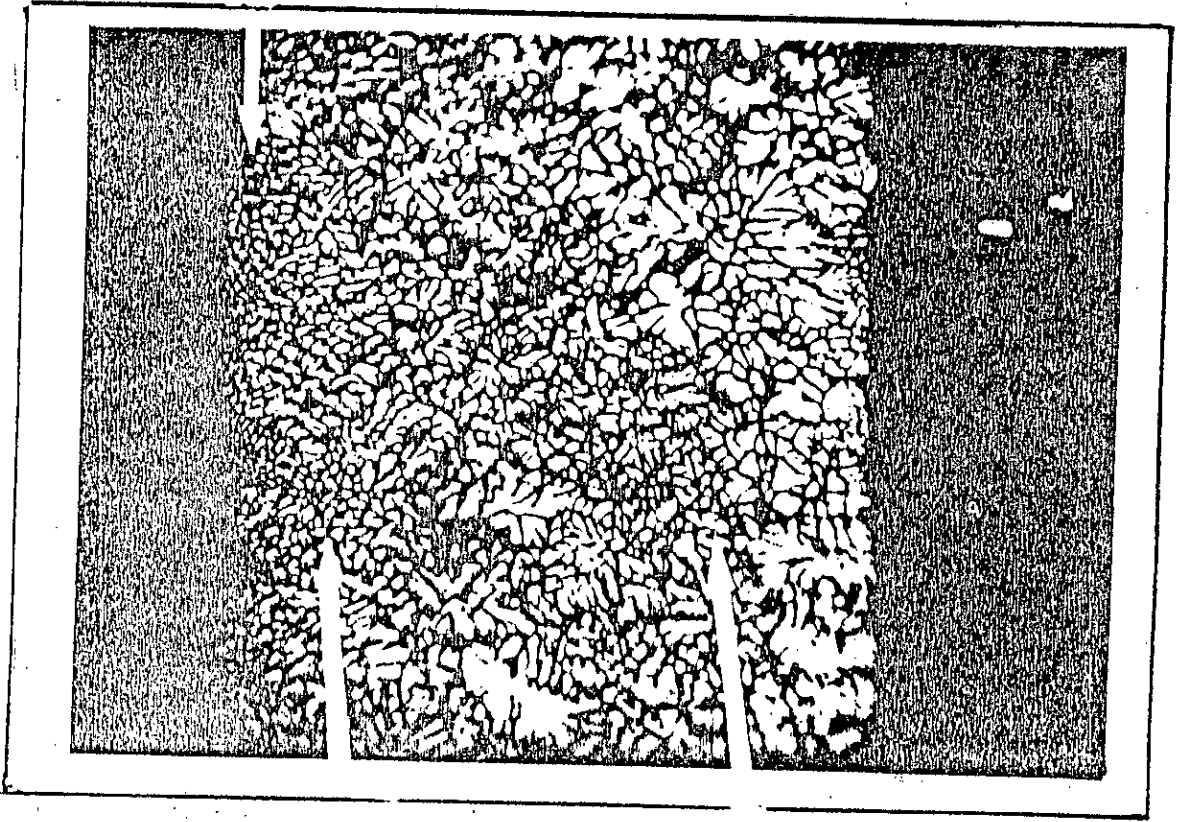
A

Fig. 69 : AS13 (G= 2000).

5 μm

I: zone de transition

R



A

Fig. 70 : AS17 (G= 1000).

10 μm

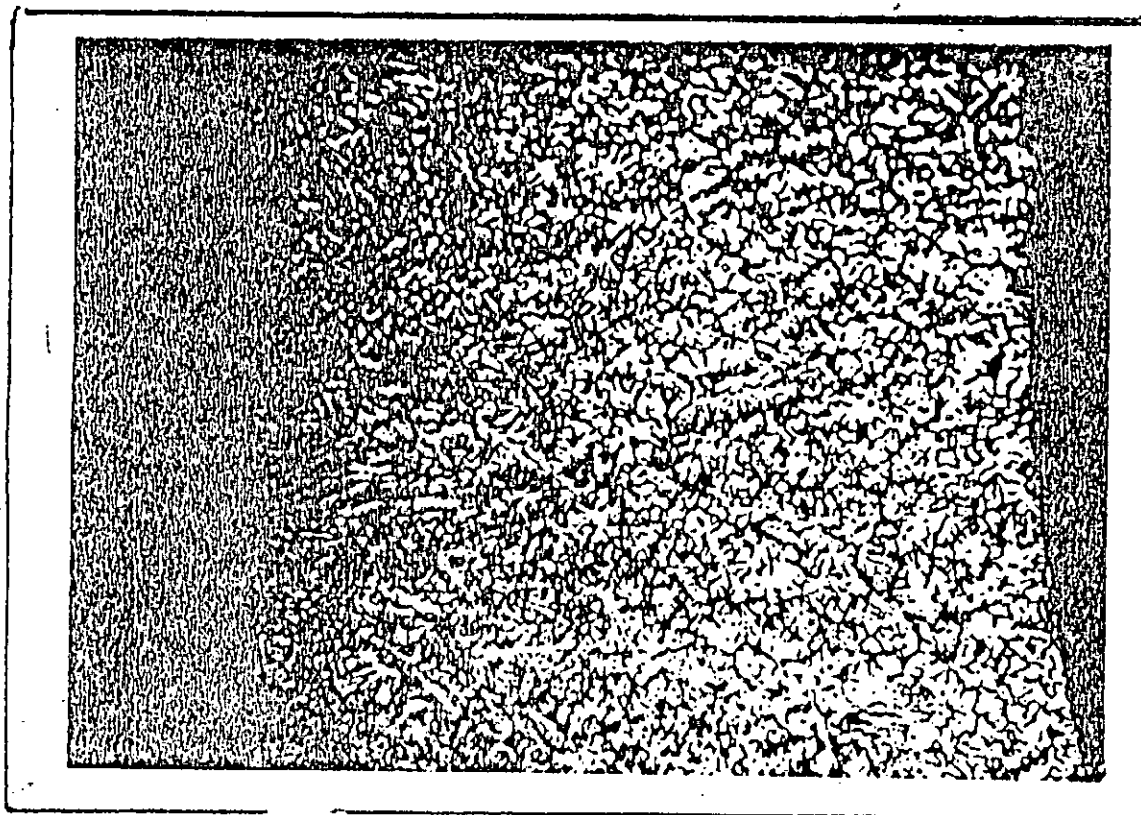
II: zone de transition

III: zone de transition

I

II

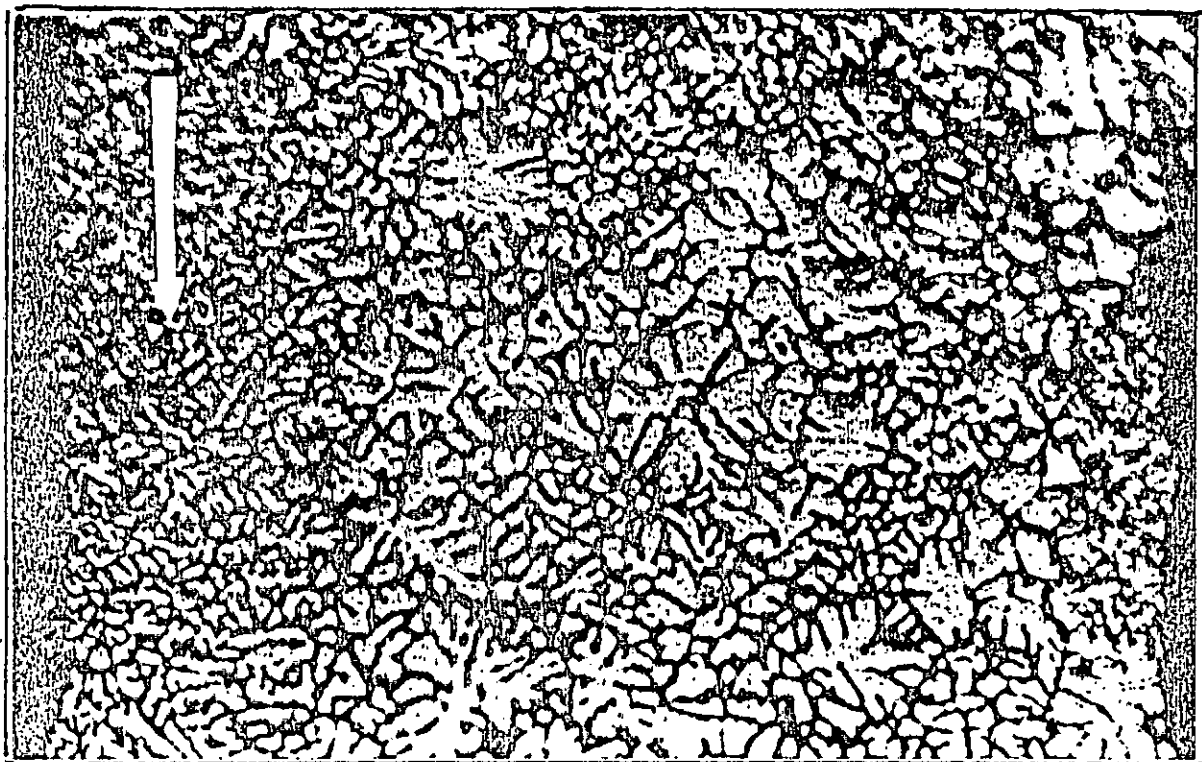
III



R

Fig. 71 : AS22 ( $G=1000$ ).

A

40  $\mu$ m

R

Fig. 72 : Croissance dendritique colonnaire (a), croissance dendritique équiaxe (b) ( $G=2000$ ).

A

5  $\mu$ m

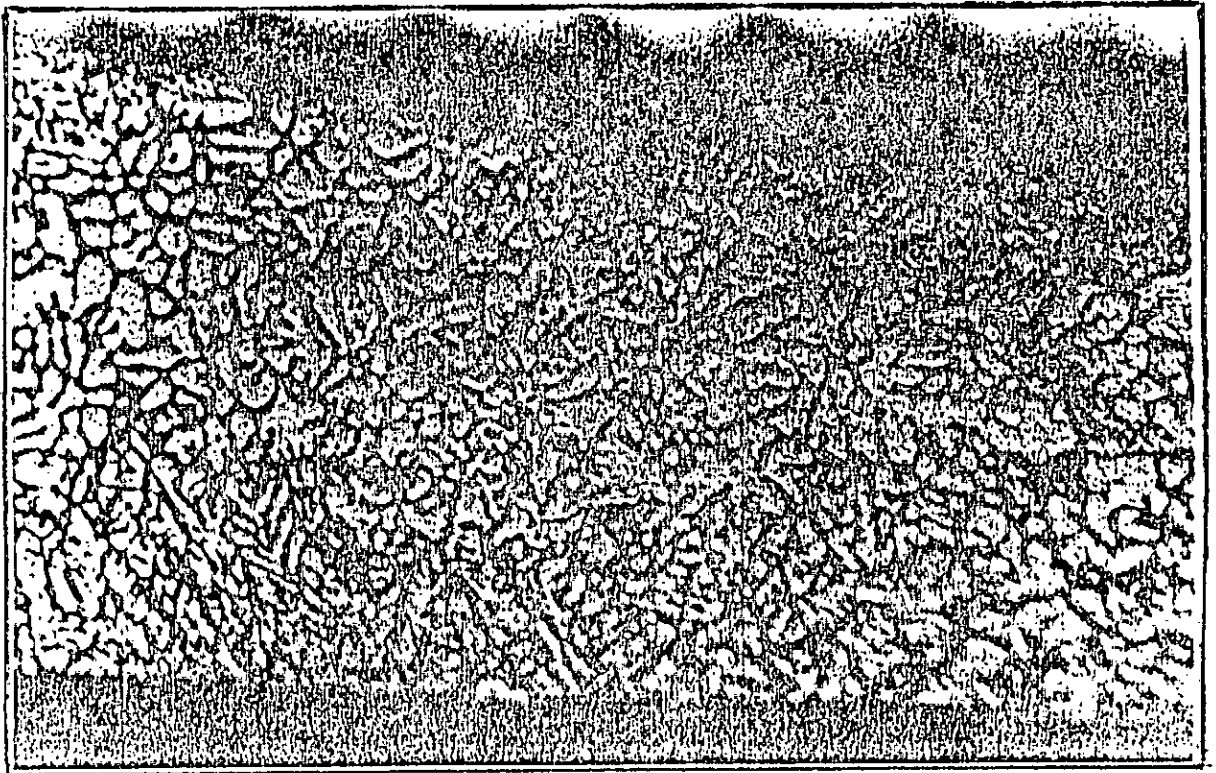


Fig. 73 : Présence de deux zones : colonnaire (a) et équiaxe (b).

5 μm

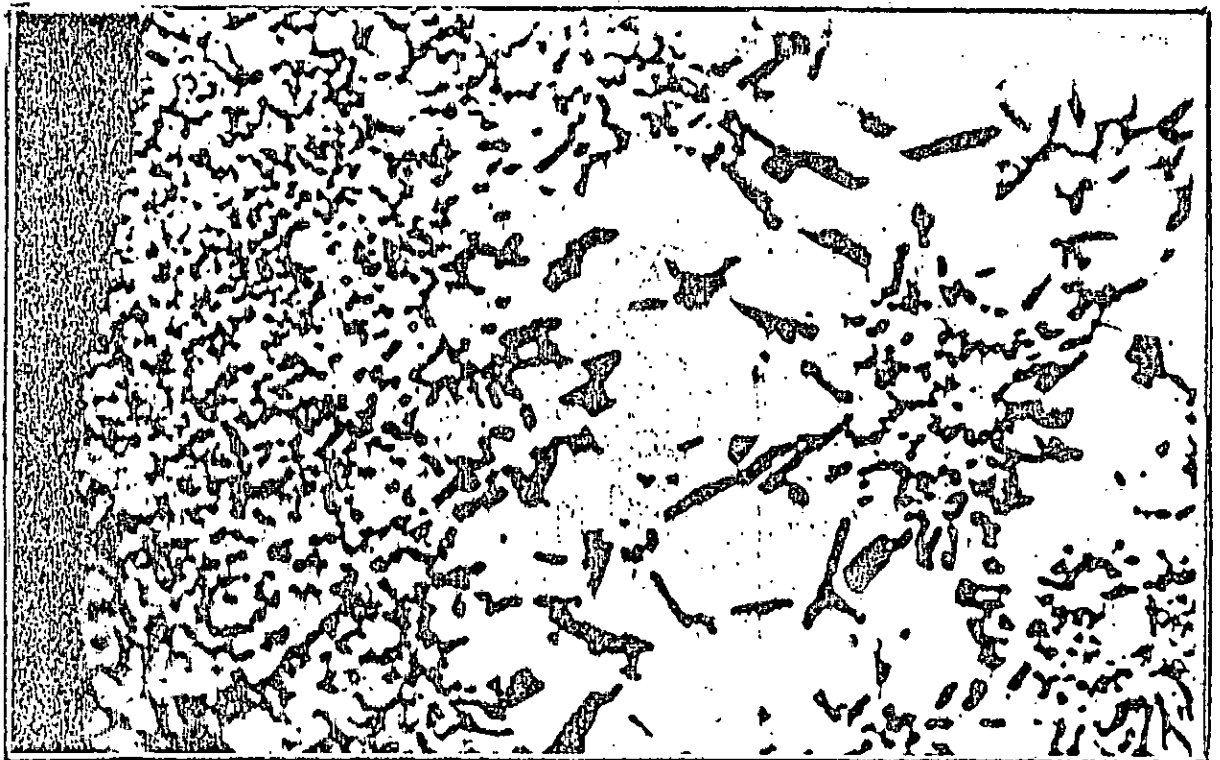


Fig. 74 : AS7, forme des cristaux de silicium (G= 2000).

5 μm

est la croissance dendritique colonnaire qui est le plus souvent observée du côté de la zone R. La troisième, est caractérisée par la croissance équiaxe concentrée dans la zone A. Deux paramètres peuvent définir la formation de ces zones : le degré de surfusion et la qualité du transfert de chaleur.

Clyne [21] et Huang et Laforce [22], présentent des modèles cinétiques de solidification rapide qui mettent en évidence l'influence de la surfusion initiale et le ralentissement de la vitesse du front de solidification en raison de la recalescence. Deux régimes extrêmes sont distingués :

- un régime de vitesse élevées où la surfusion contrôle la vitesse de solidification (au contact de la roue).
- un régime où la vitesse est faible (extérieur du ruban). Le coefficient de transfert de chaleur fixe alors la vitesse de solidification.

Pour Lasalmonie et Duflos [23] et Kurz, Giovanola et Trivedi [24], les grains fins observés sont à l'origine d'une solidification à front plan. Cette étape est délimitée par la recalescence c'est à dire, par le dégagement de chaleur latente au niveau du front de solidification qui provoque une élévation rapide de la température d'interface. La surfusion diminue, la vitesse du front de solidification est ralentie. Ceci a pour conséquence la formation de dendrites colonnaires. Après la solidification de la zone colonnaire, la surfusion est suffisamment faible et la vitesse du front de solidification suffisamment ralentie pour voir les dendrites colonnaires se transformer vers la surface du ruban en dendrites équiaxes.

A des vitesses aussi grandes on ne peut plus parler de phase eutectique proprement dite. Les particules de silicium sont extrêmement fines et il n'est plus possible d'expliquer leur comportement par la notion de fibre et de lamelle.

Pour une observation plus intéressante des cristaux de silicium, il a fallu faire une étude métallographique suivant la largeur du ruban. En prenant comme exemple les deux nuances extrêmes l'AS7 et l'AS22, on peut voir les différentes formes que prennent les cristaux de silicium. Dans l'AS7 (fig. 74), ils apparaissent sous forme de particules

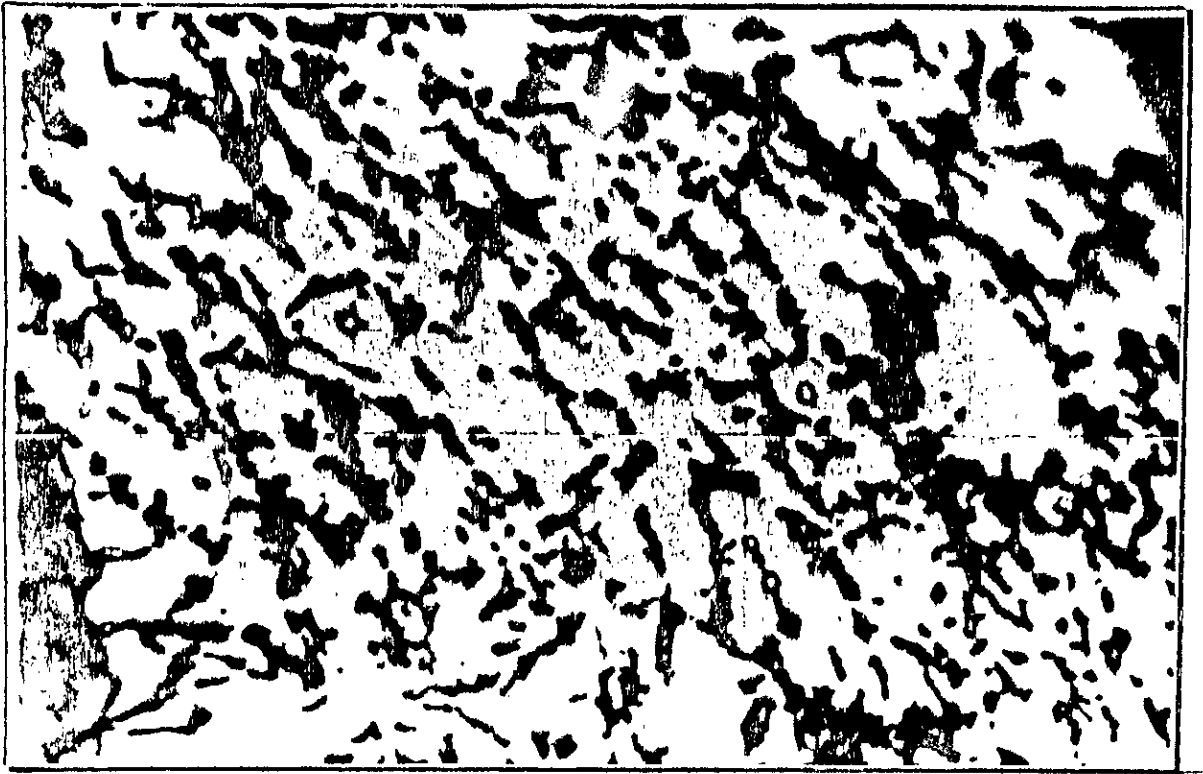
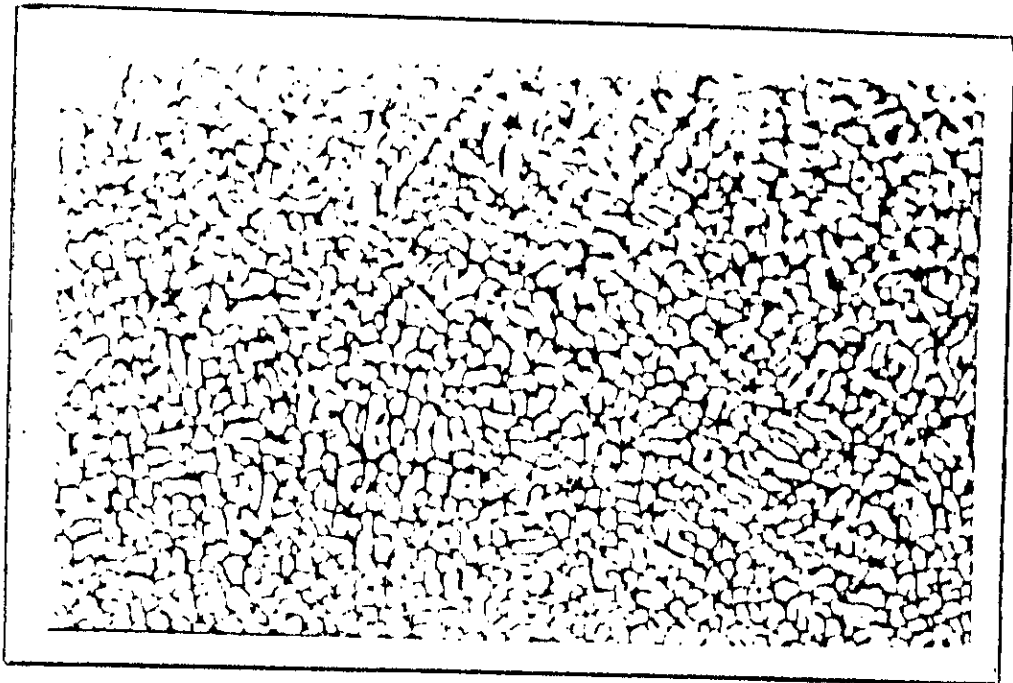


Fig. 75 : AS22, forme des cristaux de silicium (G= 2000).

5  $\mu$ m

SOLIDIFICATION PAR METHODE DE LA GOUTTE

( G = 250 )



40  $\mu$ m

Fig. 76 : AS7, croissance cellulaire

sphériques extrêmement fines (de l'ordre de  $10^{-1}$  micromètre), ou de microcristaux polygonaux ou encore sous forme de fines microlamelles. Dans l'AS22 (fig. 75), le silicium se présente sous forme de cristaux polygonaux ou de microlamelles. On peut dire que la structure est extrêmement fine et homogène.

#### 2-1-5/ Solidification par méthode de la goutte

Le but de cette expérience est de vérifier si les conditions expérimentales initiales influent sur la structure finale obtenue pour une vitesse donnée.

Nous avons donc réalisé une nouvelle expérience que nous avons baptisé *méthode de la goutte*, et qui consiste à obtenir de petites gouttes métalliques liquides solidifiées dans l'eau froide. La vitesse de solidification étant de l'ordre de  $10^3$  °C/s (tableau 10), nous avons donc choisi comme expérience de comparaison la solidification en coquille au niveau de la zone C, dont la vitesse est bien entendu du même ordre de grandeur. Le tableau 11 nous donne une comparaison des conditions opératoires initiales dans les deux cas.

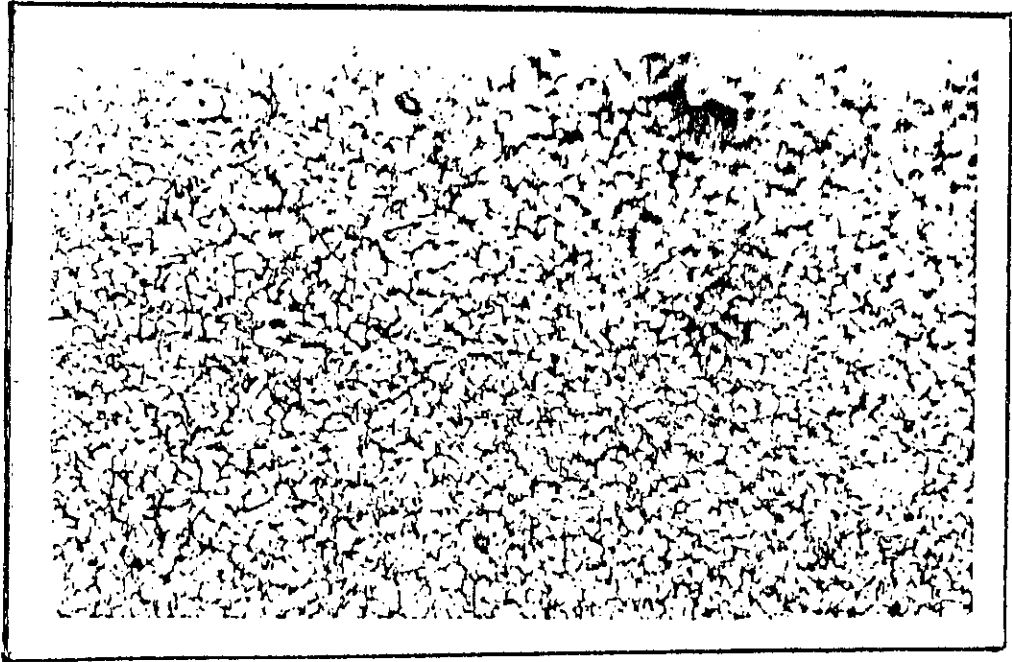
Nuance (%Si)	Diamètre des gouttes (mm)	Distance entre branches secondaires (µm)	Distance moyenne (µm)	Vitesse de solidification (°C/s)
07	1.4	3 à 7	4.5	$10^3$
13	1.2	3 à 7	4	$10^3$
17	1.3	3 à 6	4	$10^3$
22	1.1	2 à 6	3.5	$10^3$

**Tableau 10:** Solidification par méthode de la goutte

expérience	forme du produit	milieu de solidification	type de solidification
solidification en coquille	pyramidale	coquille en acier	dirigée
méthode de la goutte	sphérique	eau	non dirigée

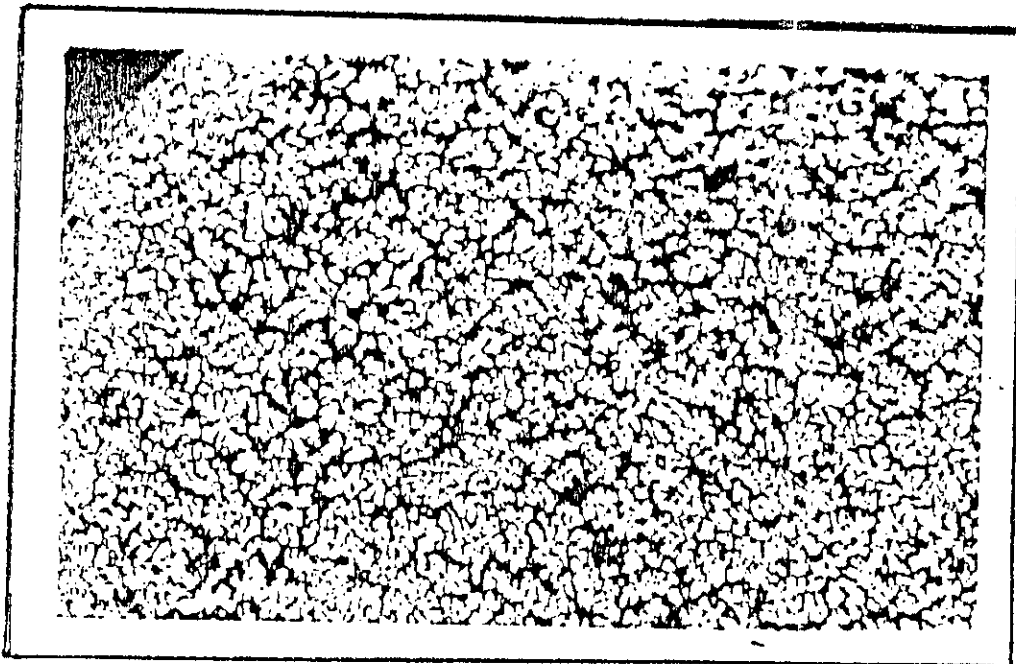
**Tableau 11:** Comparaison des conditions opératoires initiales





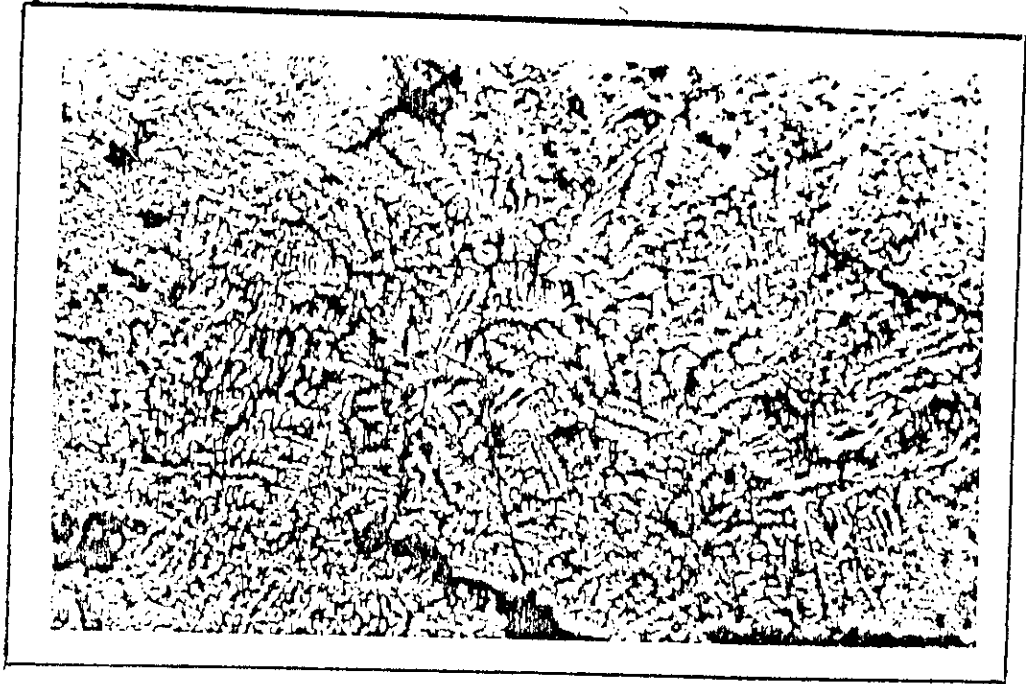
40  $\mu$ m

Fig. 77 : AS13, transformation progressive de cellules en dendrites équiaxes (croissance intermédiaire).



40  $\mu$ m

Fig. 78 : AS17, croissance dendritique équiaxe.



40 μm

Fig. 79 : AS22, croissance dendritique colonnaire.

Les observations métallographiques nous indiquent ce qui suit :

- Dans le cas de l'AS7 (fig. 76), la croissance est cellulaire. Par contre, une structure équiaxe très apparente apparaît clairement dans le cas de l'AS17 (fig. 78). La structure dans le cas de l'AS13 (fig. 77), est intermédiaire entre celle de l'AS7 et l'AS17. Nous constatons que les dendrites équiaxes commencent à faire leur apparition. Pour l'AS22 (fig. 79), la croissance dendritique est du type colonnaire. Dans tous les cas nous observons des structures quasi homogènes.

Par conséquent, nous pouvons conclure que le changement de conditions expérimentales a agi sur la structure finale :

- au niveau du type de croissance pour les alliages hypoeutectiques (de la dendrite à la cellule)
- au niveau de la forme de croissance pour les alliages eutectiques et hypereutectique pour une teneur en silicium inférieure à 20 % (de la dendrite colonnaire à la dendrite équiaxe)
- au niveau de la direction de croissance seulement, pour les alliages hypereutectiques dont la teneur en silicium dépasse 20 % (de dendrites colonnaires dirigées à celles non dirigées).
- pour un rapport constant  $G/V$  (gradient thermique sur vitesse de croissance du front de solidification) pour les trois nuances, on remarque que la croissance cellulaire apparaît pour les petites concentrations en silicium. Par contre, la croissance dendritique, passant de l'équiaxe à la colonnaire apparaît pour les concentrations de plus en plus élevées.

#### 2-1-6/ Composés intermétalliques

Pour terminer nos observations, nous parlerons des composés intermétalliques. L'expérience nous montre qu'ils peuvent apparaître sous différentes formes (fig. 80, 81).

D'autre part, l'analyse chimique nous montre qu'il existe plusieurs variétés (fig. 82, 83). Les différents éléments présents peuvent former avec l'aluminium et le silicium des composés variés. Ceux-ci peuvent apparaître sous forme de  $Mg_2Si$ ,  $Cu_3NiAl_6$ ,  $NiAl_3$  [25]. Le fer à teneur relativement importante (deuxième élément après le silicium), est l'élément favorisant le plus la formation de composés intermétalliques. Ceux-ci se

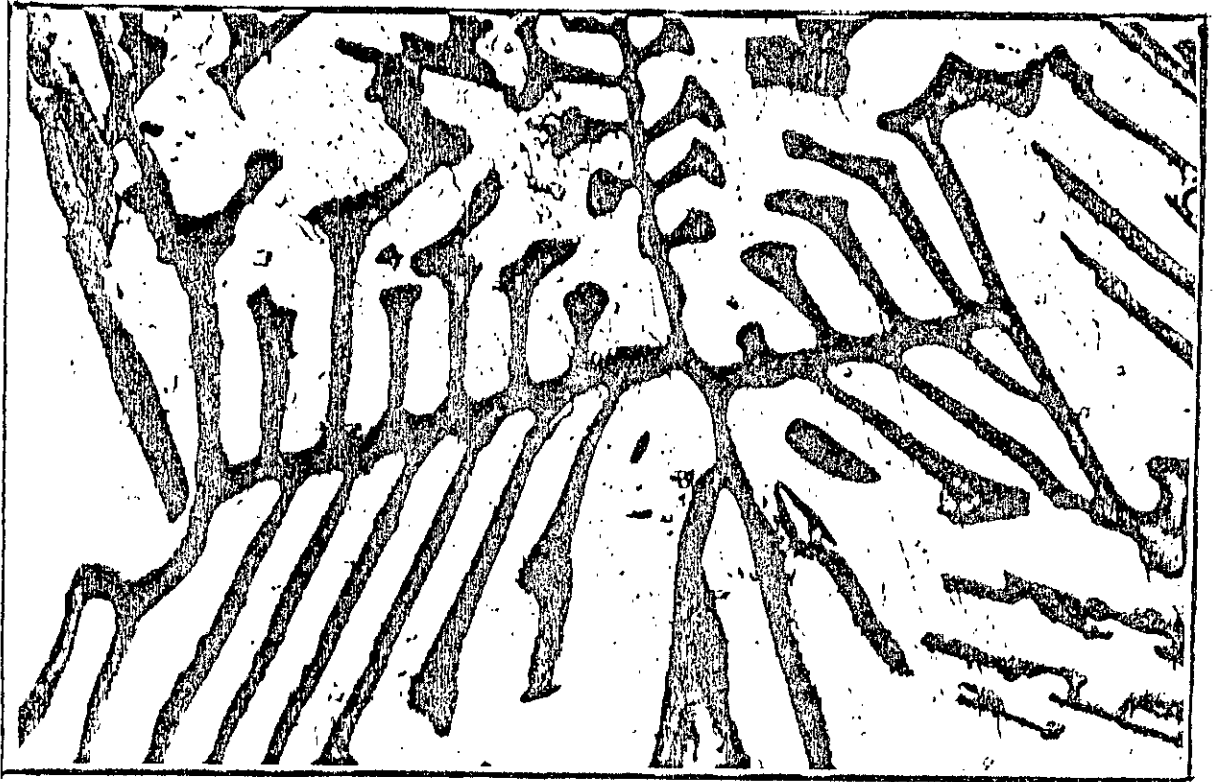


Fig. 80 : Composés intermétalliques: croissance équiaxe ( $G=400$ ).

45  $\mu$ m

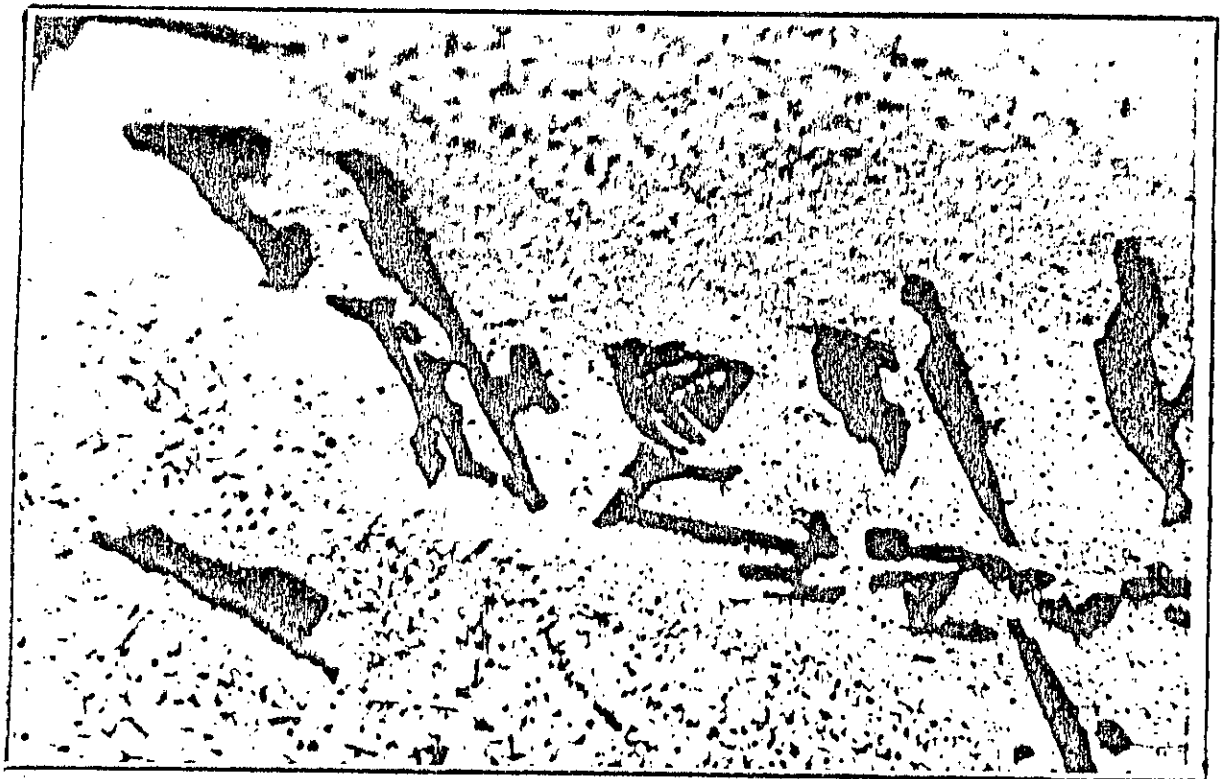
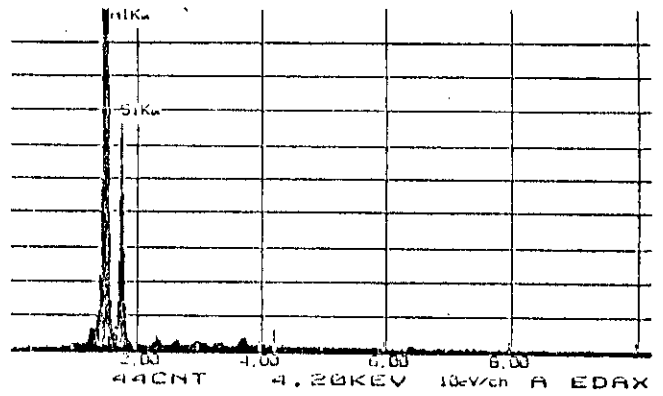


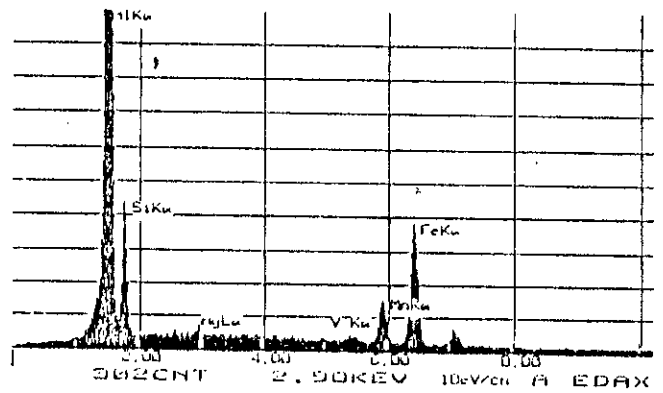
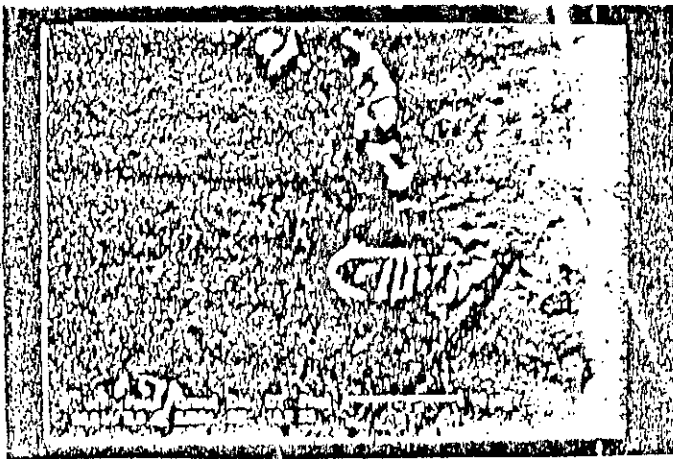
Fig. 81 : Composés intermétalliques: croissance colonnaire ( $G=400$ ).

45  $\mu$ m



ELEM	CPS	AT %
AL K	1110.7765	68.52
SI K	201.1372	31.48
TOTAL		100.00

Fig. 82 : Analyse chimique de composés intermétalliques.



ELEM	CPS	AT %
AL K	2262.1899	85.05
SI K	85.1648	7.57
AG L	10.2270	0.34
T K	0.5098	0.02
MN K	56.5033	1.85
FE K	149.6857	5.16
TOTAL		100.00

Fig. 83 : Analyse chimique de composés intermétalliques.

présentent le plus souvent sous la forme  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{FeMnAl}_6$  et  $\text{AlFeSi}$  [19]. On peut les observer de façon appréciable jusqu'à des vitesses de l'ordre de  $10^0$  à  $10^1$ °C/s. Si leur croissance est variée, un point commun lie la plupart de ces composés intermétalliques: leur croissance ressemble étroitement à la croissance dendritique. La présence de ces composés permet essentiellement d'améliorer les caractéristiques mécaniques de l'alliage.

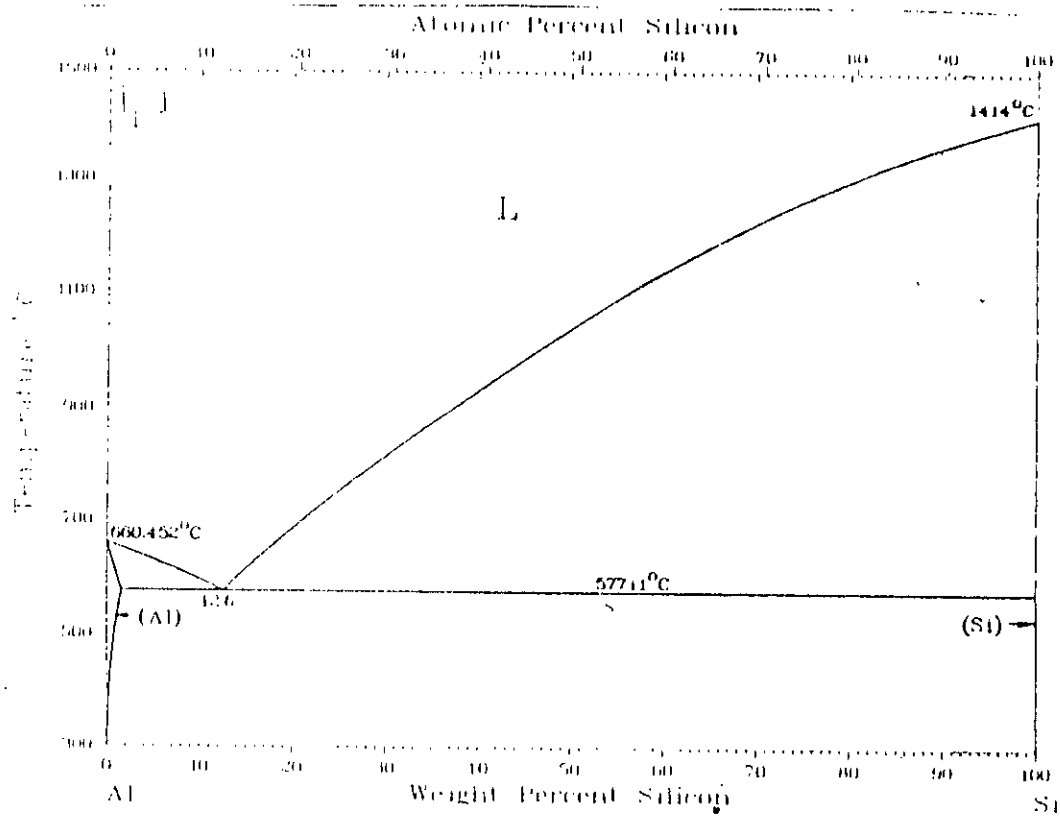
## 2-2/ Conclusions générales

1/. A l'état de pseudo équilibre, l'alliage eutectique n'est formé que d'une seule phase (phase eutectique) et les hypersiliciés de l'eutectique plus des cristaux de silicium pur (fig. 84). Or, on retrouve la phase dendritique aussi bien dans l'alliage eutectique que dans les hypersiliciés. Ce phénomène est due :

- a) à l'utilisation du Coverale 36A, qui est un affinant à base de sodium. Ce dernier constitue une mince couche de  $\text{Na}_2\text{Si}$  qui d'une part, empêche la formation de cristaux importants de silicium, ce qui favorise d'autre part la croissance dendritique. les lignes du diagramme d'équilibre (fig. 85) sont ainsi déplacées vers la gauche et l'alliage hypereutectique (eutectique) devient hypoeutectique [26].
- b) à la présence de manganèse qui favorise la formation de la phase dendritique [27].
- c) le titane, qui en agissant sur la texture cristalline de l'aluminium augmente la finesse de la structure [28]. Ce qui favorise la formation de fins cristaux de silicium.

2/. L'expérience nous confirme l'obtention d'un eutectique fibreux dans le cas des alliages hypoeutectiques (fig. 86) en présence d'affinant comme le sodium. La quantité est de l'ordre de quelques ppm. Néanmoins, cette quantité varie selon :

- a) la quantité de phosphore (de l'ordre du ppm) présente dans l'alliage: celui ci forme avec l'aluminium des composés du type  $\text{AlP}$  qui deviennent des sites favorables à la germination des cristaux de silicium [29]. En conclusion, on peut dire que la quantité d'affinant augmente avec la quantité de phosphore.
- b) la vitesse de solidification : nous savons que l'accroissement de la vitesse de solidification augmente la finesse de la structure finale. Par conséquent, lorsque celle ci s'élève la quantité d'affinant nécessaire diminue.



J.L. Murray and A.J. McAlister, 1984

Binary Alloy Phase Diagrams

Fig. 84 : Diagramme d'équilibre Al-Si

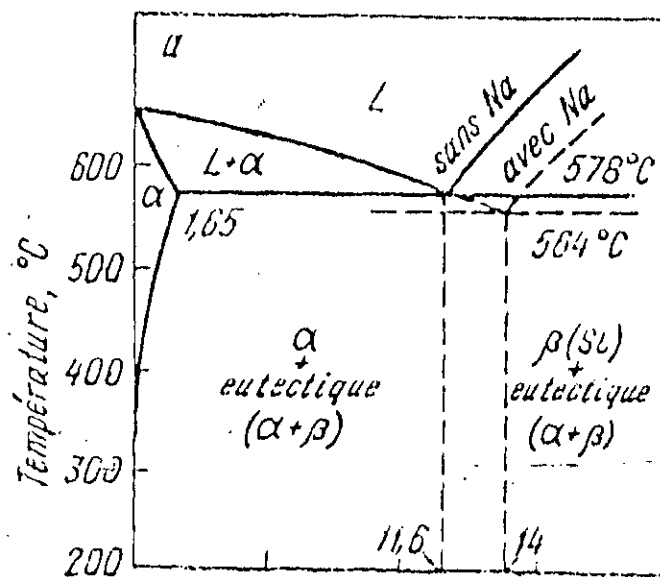


Fig. 85 : Diagramme d'équilibre Al-Si modifié.



5  $\mu\text{m}$

Fig. 86 : AS7, croissance eutectique fibreuse (G= 2000).



3/. L'expérience nous confirme aussi que la formation de dendrites colonnaires dépend du flux de chaleur macroscopique unidirectionnel.

4/. Lorsque la vitesse de solidification augmente, la structure devient plus fine et plus homogène.

5/. L'étude métallographique montre que l'accroissement de la quantité de silicium augmente la finesse de la structure. Ce phénomène est dû au fait que le silicium possédant une affinité chimique, introduit des liaisons dirigées non métalliques à caractère covalent qui gênent la diffusion atomique, ce qui facilite plus ou moins la création de désordre, surtout aux vitesses de solidification élevées [11]. Ce qui fait du silicium un élément gênant l'extension des dendrites. Ce qui a pour conséquence la formation de dendrites de plus en plus fines.

6/. Dans les hypersiliciés, pour des vitesses dépassant  $10^0$  °C/s, les cristaux de silicium jouent le rôle de sites de germination pour la phase dendritique équiaxe.

7/. Dans le cas du melt spinning, la notion classique de lamelles et de fibres n'est plus suffisante pour expliquer le comportement du silicium.

8/. Les cristaux de silicium jouent le rôle d'entaille dans la phase  $\alpha$  (aluminium quasi pur) ductile [30]. Ceci est mis en évidence aussi bien pour les petites vitesses de solidification (fig. 42, 43, 44) que pour les grandes (fig. 75), où l'on remarque nettement des frontières dans la phase  $\alpha$  causées par la présence des cristaux de silicium. Ce phénomène est la cause de la diminution des caractéristiques mécaniques (fragilisation) dans le cas des petites vitesses de solidification, particulièrement lorsque l'on n'utilise pas d'élément affinant. Par contre, dans le cas des grandes vitesses ce phénomène n'a pas une influence sensible sur les caractéristiques mécaniques.

9/. Dans le cas de la solidification par la méthode de la goutte, les produits obtenus de forme sphérique et de petites dimensions (de l'ordre du mm), indiquent que le front de solidification qui avance de façon continue et à la même vitesse dans toutes les

directions, est lui aussi de forme sphérique. Ce qui permet à la structure d'avoir un caractère homogène et isotrope.

10/. Pour une même vitesse, le changement de condition expérimentales peut affecter légèrement ou profondément la structure finale. Par conséquent, pour obtenir une structure donnée, il ne s'agit pas seulement d'atteindre la vitesse nécessaire, mais faut il encore réunir les conditions opératoires correspondantes.

11/. Enfin, l'expérience de la goutte nous confirme que pour une vitesse de croissance élevée du front de solidification, la croissance dendritique est plus facilement observée pour les grandes concentrations en soluté.

## TESTS MECANIQUES

### 1/ Essai de dureté

Le changement de structure, pour une raison ou pour une autre, est le plus souvent ressenti au niveau des différentes caractéristiques (mécaniques, électriques, chimiques etc..) du matériau. Dans notre cas, nous avons choisi d'étudier l'influence du changement de structure sur les caractéristiques mécaniques et plus spécialement sur la dureté. Pour cela, nous avons utilisés un duromètre universel pour les échantillons obtenus par solidification dans le four, à l'air et en coquille. Pour ceux obtenus par melt spinning, nous avons utilisés le microduromètre du Neophot 32. Les résultats obtenus ont été résumés dans le tableau 12.

	$10^{-2}$	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^5$
AS7	36	53	62	64.5	67	97
AS13	44	59	65.6	66.8	71.3	110
AS17	47	61	69.2	71.3	76.3	122
AS22	48.5	63	72.1	75	82.2	140

Tableau 12 : Dureté de différents alliages Al-Si en fonction de la vitesse de solidification ( $^{\circ}\text{C/s}$ )

### 2/ Interprétation des courbes obtenues

#### 2.1/ Interprétation physique

Dire que la variation de la vitesse de solidification influe sur la dureté, revient à dire que cette dernière varie avec le degré d'homogénéité et de finesse de la structure; plus cette dernière est homogène et fine, plus l'effet due à l'addition du silicium est ressenti sur la dureté (Fig. 87).

L'expérience nous montre que dans le cas de petites vitesses de solidification, l'ajout de quantité supplémentaire de silicium n'a pas un grand effet sur la dureté, même

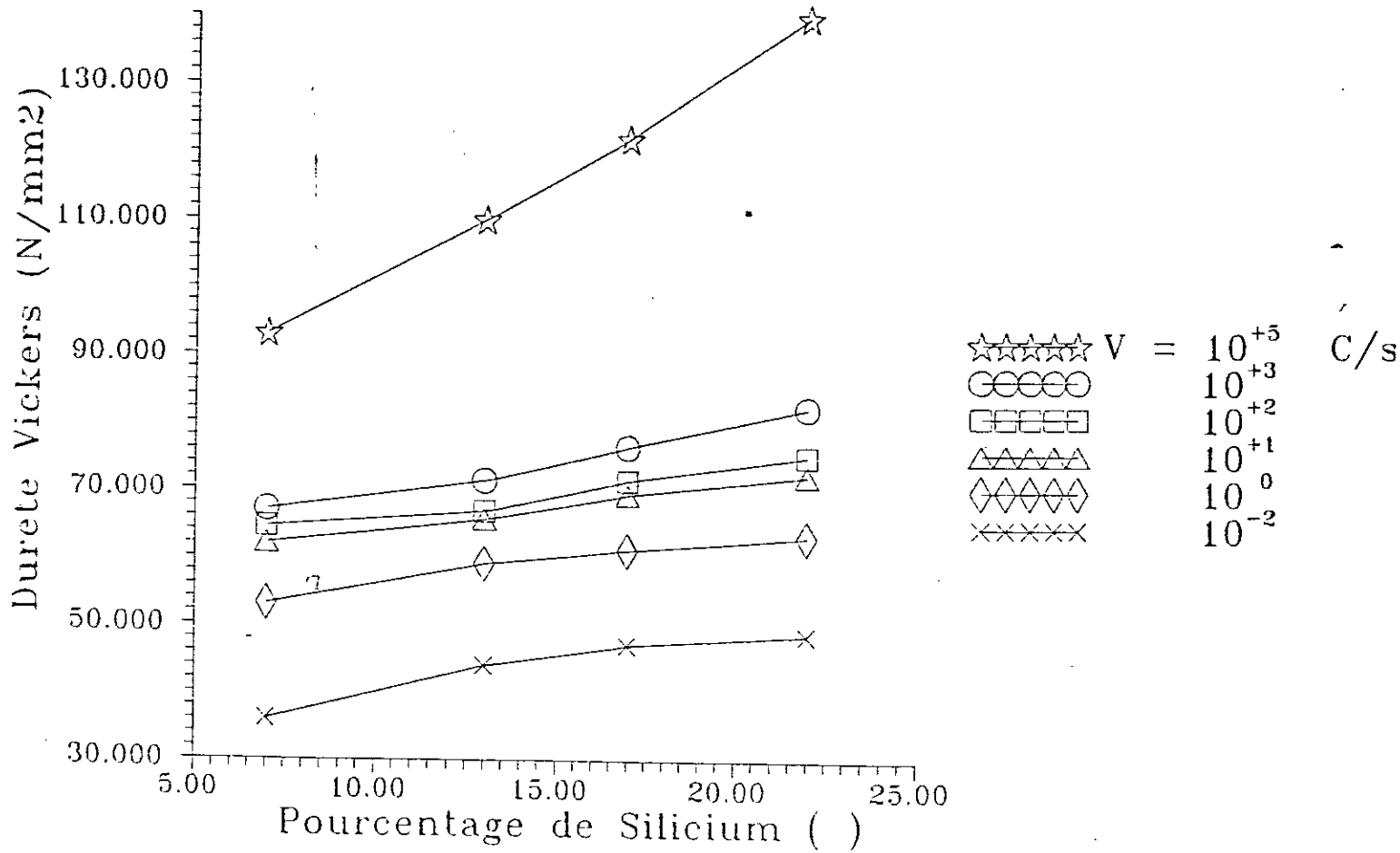


Fig. 87 : Evolution experimentale de la durete Vickers en fonction du pourcentage de silicium.

avec l'utilisation d'un affinant. Ce qui nous amène à penser que le silicium seul ne peut améliorer les qualités mécaniques des alliages Al-Si.

Cette conclusion est confirmée par Apert [29], qui affirme que la précipitation du silicium pur influence peu les caractéristiques mécaniques finales, particulièrement au niveau du durcissement structural (aux vitesses de solidification classiques).

Il devient alors impératif d'appliquer aux alliages Al-Si un traitement approprié afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques. Ceci peut être accompli soit par l'addition d'autres éléments qui permettraient au silicium d'avoir une influence plus importante, soit par un traitement thermique, soit par les deux à la fois.

Par exemple, on peut changer la quantité d'affinant, puisque cette dernière augmente lorsque la vitesse de solidification diminue. Mais, notre recherche a porté sur l'effet de la vitesse de solidification et non sur l'effet apporté par la modification de la quantité d'affinant. C'est à dire, qu'elle a en fait porté sur un traitement thermique, en considérant que la solidification est en elle même un traitement thermique. Par conséquent, on peut dire par expérience que l'accroissement de la vitesse de solidification a un effet sensible sur la dureté à partir de  $V \geq 10^1$  °C/s, pour une proportion d'affinant comprise entre 0.2 et 0.3 % .

En conclusion, nous pouvons dire que:

- le fait de varier la quantité de silicium n'est pas suffisant pour améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages Al-Si. Il faut considérer en même temps la vitesse de solidification.
- L'influence de la vitesse de solidification commence à se faire sentir à partir de  $10^1$ °C/s.

## 2.2/ Modélisation

### 2-2-1/ Etude de la variation de la dureté en fonction du pourcentage de Silicium

La recherche de modèles mathématiques nous a permis de trouver des équations

qui répondent de façon très satisfaisante à l'évolution expérimentale. Pour chaque vitesse nous avons l'équation suivante:

$$\text{- Pour } V = 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C/s} \Rightarrow H_V = 11,248.Ln(P) + 14,532 \quad (1)$$

$$\text{- } V = 10^0 \text{ } ^\circ\text{C/s} \Rightarrow H_V = 8,775.Ln(P) + 36,109 \quad (2)$$

$$\text{- } V = 10^1 \text{ } ^\circ\text{C/s} \Rightarrow H_V = 0,688.P + 57,071 \quad (3)$$

$$\text{- } V = 10^2 \text{ } ^\circ\text{C/s} \Rightarrow H_V = 0,730.P + 58,604 \quad (4)$$

$$\text{- } V = 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s} \Rightarrow H_V = 1,024.P + 59,102 \quad (5)$$

$$\text{- } V = 10^5 \text{ } ^\circ\text{C/s} \Rightarrow H_V = 3,116.P + 70,290 \quad (6)$$

P: Pourcentage de Silicium.

Nous constatons l'existence de deux domaines:

- un domaine linéaire pour  $V \geq 10^1 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  (fig 88 a).

- un domaine logarithmique  $V < 10^1 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  (fig 88 b).

Dans le domaine linéaire, la pente des courbes obtenues représente l'accroissement de la dureté par rapport à une augmentation de la quantité de silicium. Physiquement parlant, on peut dire que plus l'accroissement de la dureté augmente, pour une augmentation constante de la quantité de silicium, plus l'efficacité de cet élément

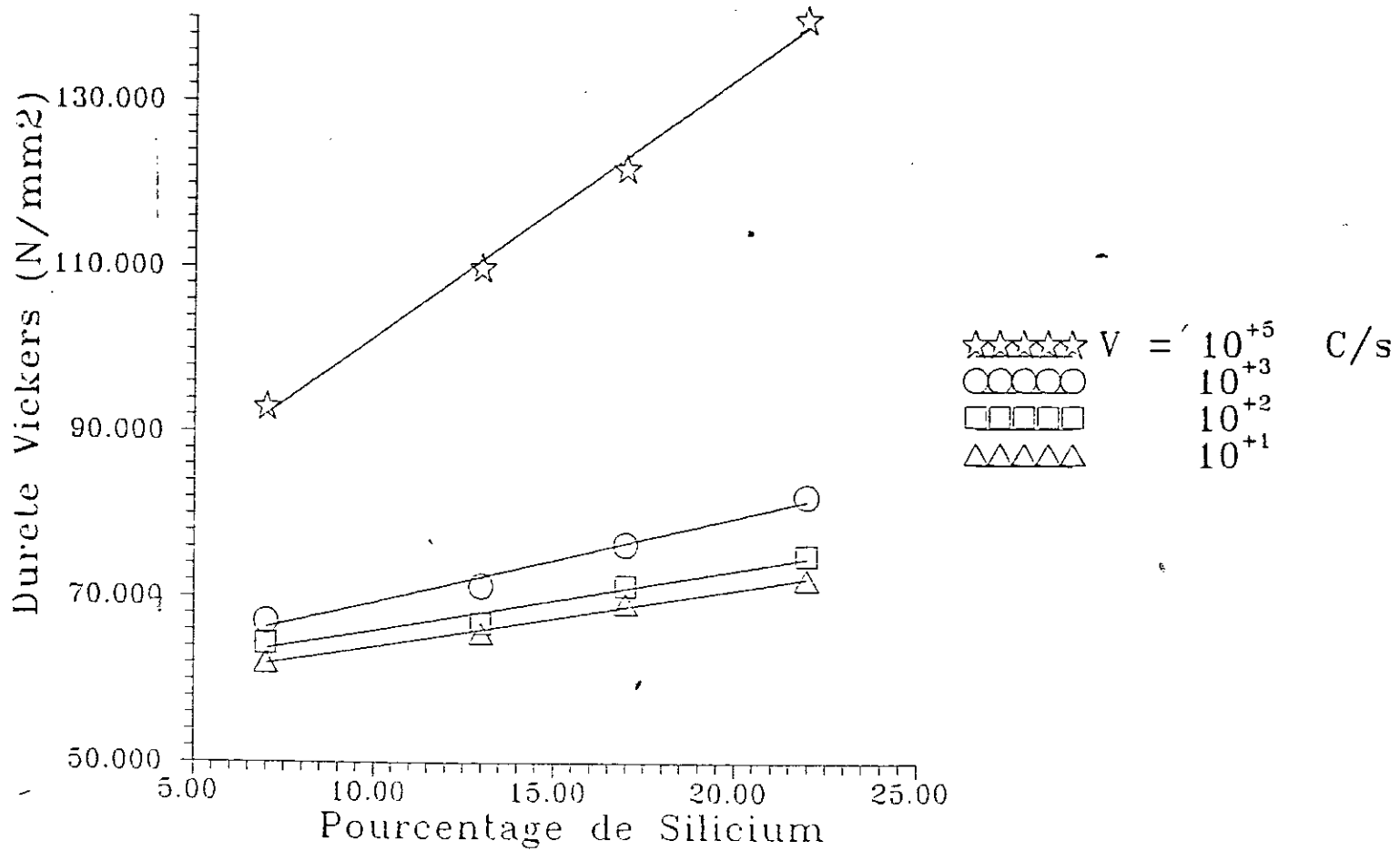
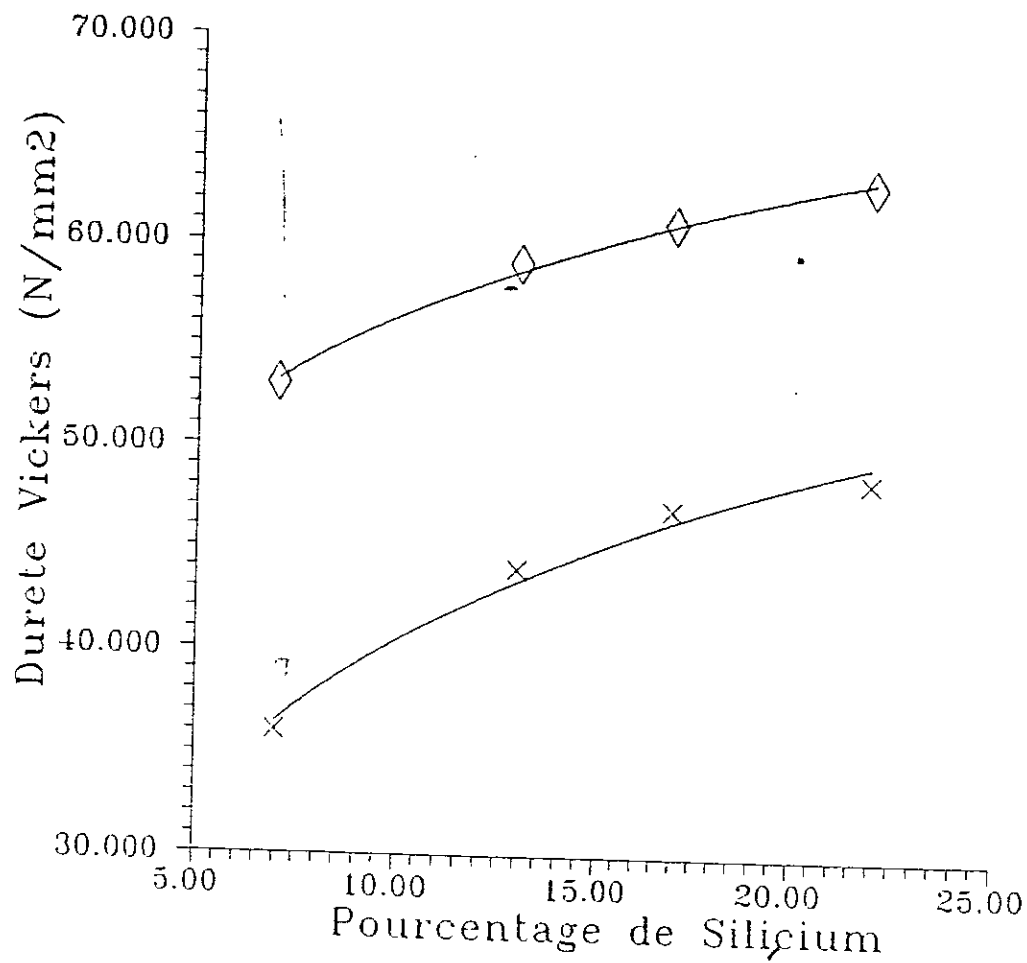


Fig. 88 a : Modelisation de la durete Vickers en fonction du pourcentage de silicium V 10<sup>1</sup> C/s.



$\diamond\diamond\diamond\diamond$   $V = 10^0$  C/s  
 $\times\times\times\times$   $10^{-2}$  C/s

Fig. 88 b : Modelisation de la durete Vickers en fonction du pourcentage de silicium  $V = 10^1$  C/s.



augmente. Par conséquent, nous définirons cette pente comme étant le **coefficient d'efficacité** du silicium défini par:

$$C_{ES} = \frac{\Delta H_V}{\Delta P} \quad (7)$$

Nous remarquons que la valeur du coefficient d'efficacité augmente avec la vitesse de solidification. Une analyse particulière de celui ci nous a permis d'aboutir à un modèle mathématique très satisfaisant. Il permet de rendre compte simultanément de l'influence de l'accroissement du silicium (implicitement) ainsi que de la vitesse de solidification.

Les valeurs du coefficient d'efficacité et des vitesses de solidification correspondantes, nous permettent d'illustrer cette variation (fig. 89) en passant par les transformations suivantes:

$$X = V \quad \text{ou } V \text{ est la vitesse de solidification}$$

$$Y = \ln(C_{ES}) + 0.4$$

La forme de la courbe correspond à l'équation:

$$\ln(Y) = a \cdot \ln(X) + b \quad (8)$$

$$a = 0.4614$$

b = 0.0109, défini la valeur initiale du coefficient d'efficacité.

Le coefficient d'efficacité du silicium est donc donné par la forme suivante:

$$C_{ES} = \frac{\exp[0,0109 \cdot (V^{0,4614})]}{\exp(0,4)} \quad (9)$$

Une recherche plus approfondie nous a permis de déterminer la valeur initiale de la dureté que nous avons nommés *constante initiale*  $D_i$ . Cette recherche est basée sur l'étude de l'évolution de cette constante en fonction de la vitesse de solidification (fig. 90).

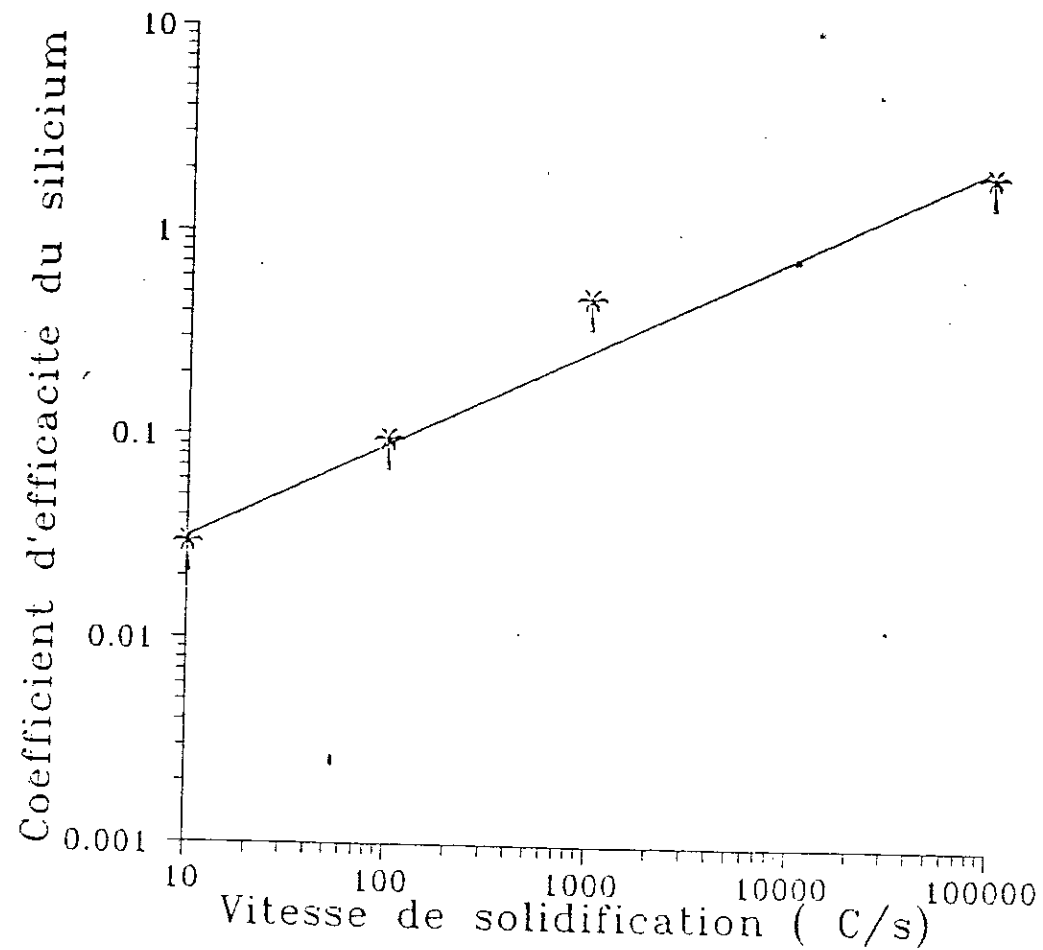


Fig. 89 : Variation du coefficient d'efficacite du silicium avec la vitesse de solidification.

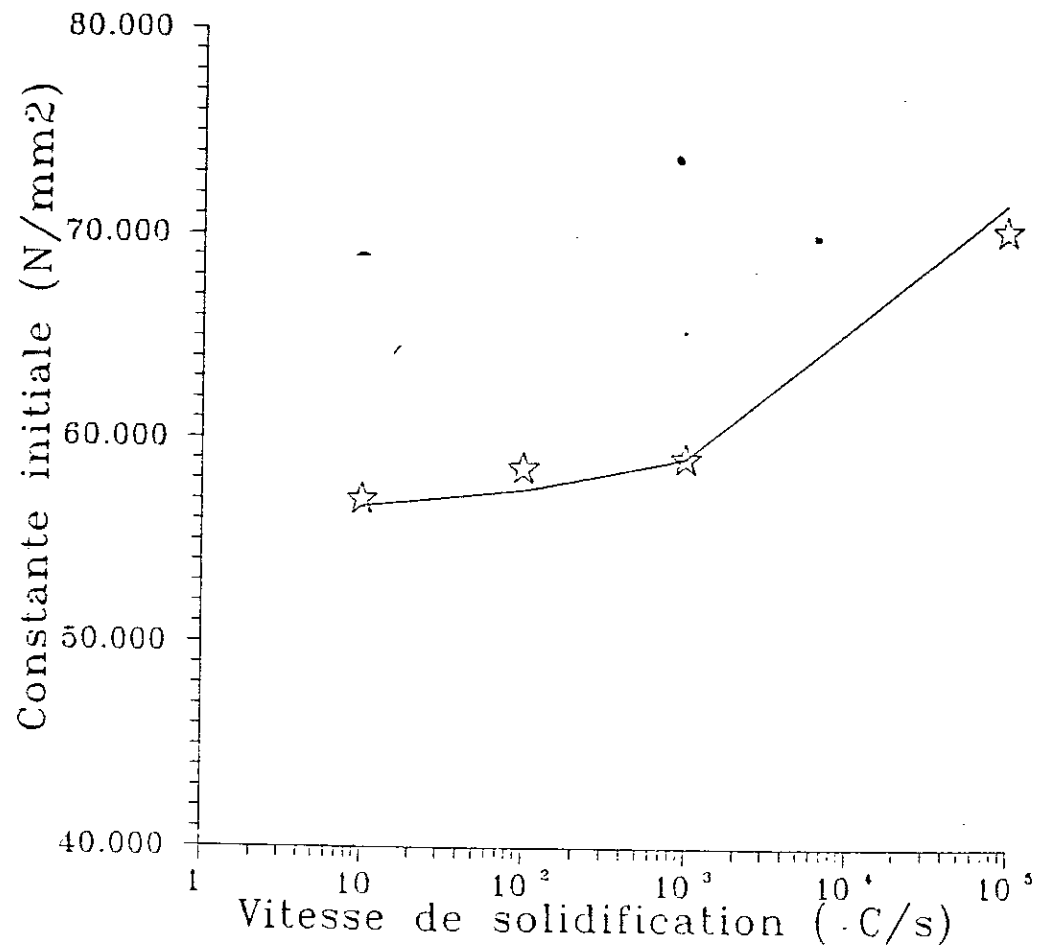


Fig. 90 : Modelisation de la variation de la constante initiale en fonction de la vitesse de solidification.

Elle nous a permis de tirer la forme mathématique suivante :

$$D_i = \log(10^{56} \cdot V^{C_{ES}}) \quad (10)$$

Ce qui nous permet d'écrire l'évolution de la dureté sous la forme suivante:

$$H_V = C_{ES} \cdot p + D_i \quad (11)$$

Cette équation constitue donc notre **modèle mathématique** qui nous permet de calculer la dureté dans le cas des alliages Al-Si pour une gamme de vitesses très étendue. Ce modèle nous permet d'apprécier de façon précise l'influence simultanée de la vitesse de solidification et de la variation de la quantité de silicium sur le comportement des alliages Al-Si.

Dans le cas du domaine logarithmique, il faut approfondir les recherches par la construction de courbes supplémentaires car, deux points sont insuffisants pour apprécier la variation.

#### 2-2-2/ Etude de la variation de la dureté en fonction de la vitesse de solidification

Nous remarquons que la dureté augmente avec la vitesse de solidification (fig. 91). Mais l'évolution de celle-ci ne suit pas une loi remarquable (linéaire, logarithmique etc..). Nous distinguons trois zones:

- zone I: l'accroissement de la dureté est important.
- zone II: l'accroissement de la dureté diminue sensiblement.
- zone III: l'accroissement de la dureté redevient important et même plus que dans la zone I.

Deux facteurs concurrentiels peuvent être à la base de ce phénomène:

- l'effet de la ségrégation chimique
- l'effet de la vitesse de solidification.

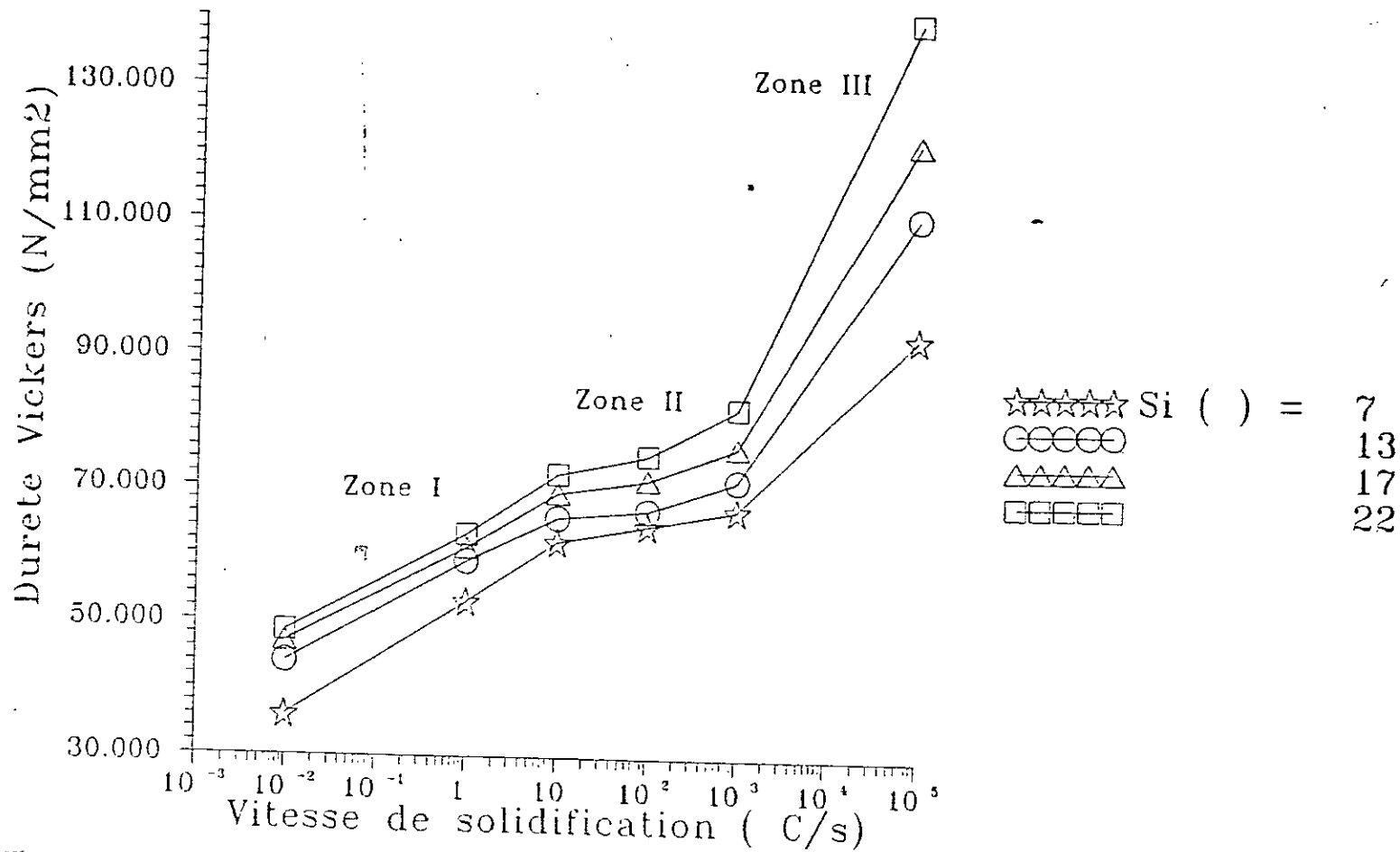


Fig. 91 : Evolution experimentale de la durete Vickers en fonction de la vitesse de solidification.

Dans le cas de la **zone I** c'est à dire, pour des vitesses inférieures à  $10^1$  °C/s, l'effet de la ségrégation chimique est dominant. C'est à dire, que l'augmentation de la dureté est due à la formation de certaines phases et/ou composés. La formation de la phase eutectique permet d'augmenter la dureté certes, mais, la vitesse de solidification est trop petite pour pouvoir dire que l'accroissement de la dureté est due seulement à l'augmentation de la finesse de la phase eutectique. Nous pensons à la formation des composés intermétalliques. Comme nous l'avons vu précédemment (étude microstructurale), ces composés permettent essentiellement d'augmenter les caractéristiques mécaniques, dans notre cas la dureté. D'autre part, la formation de ceux ci est effectivement importante pour des vitesses inférieures à  $10^1$  °C/s, ce qui nous permet d'appuyer cette thèse.

Dans le cas de la **zone II**, pour des vitesses comprises entre  $10^1$  et  $10^3$  °C/s, l'effet de la vitesse de solidification augmente, s'opposant ainsi à l'effet de la ségrégation chimique. Ce qui se passe effectivement, c'est que d'une part, l'augmentation de la vitesse favorise la finesse de la phase eutectique, ce qui augmente la dureté. D'autre part, elle défavorise la formation des composés intermétalliques, ce qui diminue la dureté. Ceci a pour conséquence l'établissement d'un certain équilibre entre les deux effets et donc, une diminution de l'accroissement de la dureté.

Dans le cas de la **zone III**, pour des vitesses supérieures ou égales à  $10^3$  °C/s, l'effet de la vitesse de solidification devient dominant. C'est à dire, que l'accroissement de la dureté dépend directement du degré d'homogénéité de la structure. Car, dans ce cas nous n'obtenons que des structures quasi homogènes.

Il est à remarquer que l'effet de la vitesse de solidification sur l'accroissement de la dureté est plus ressenti que celui de la ségrégation chimique (la pente de la zone III est plus importante que celle de la zone I).

### 3/ Influence des conditions opératoires initiales sur les propriétés mécaniques

Comme nous l'avons vu précédemment, le changement de conditions opératoires initiales pour une même vitesse de solidification, peut modifier la structure finale. Il reste à savoir si cette modification de structure a des conséquences sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

Les valeurs de la dureté des produits obtenues par méthode de la goutte (tableau 13) montrent qu'elles sont relativement plus élevées que celle obtenues par solidification en coquille. Mais, ces données sont encore insuffisantes pour pouvoir tirer une conclusion quelconque. Il faut que la détermination des vitesses de solidification soit très précise. On ne peut plus se contenter d'un ordre de grandeur seulement.

	AS7	AS13	AS17	AS22
Méthode de la goutte	72.5	75 *	79.8	85.4
solidification en coquille (zone C)	68	71	76.3	82.2

**Tableau 13:** Comparaison des valeurs de duretés obtenus par solidification en coquille et par méthode de la goutte

L'utilisation d'affinant ainsi que la variation de la vitesse de solidification n'influent pas seulement sur les caractéristiques mécaniques. Drew et Gruzleski [31] qui ont étudié l'effet de l'addition du strontium (qui est un affinant) sur les alliages Al-Si par modification de l'eutectique, ont montré que celui augmentait la conductivité électrique (fig. 92). D'autre part, la variation de la vitesse de solidification améliorait cette caractéristique (fig. 93). Une représentation électronique du phénomène (fig. 94) montre que l'eutectique modifié étant formé de fines particules de silicium favorise le passage des électrons. Par contre, les lamelles grossières constituent un rempart devant les électrons leur bloquant ainsi le passage.

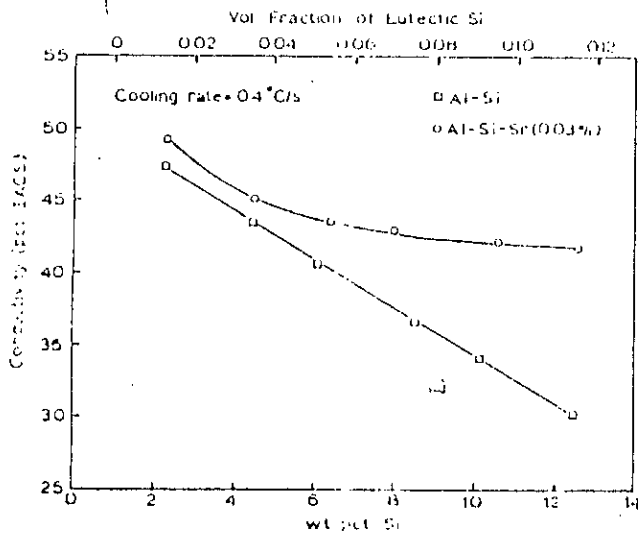


Fig. 92: Influence du strontium sur la conductivité électrique

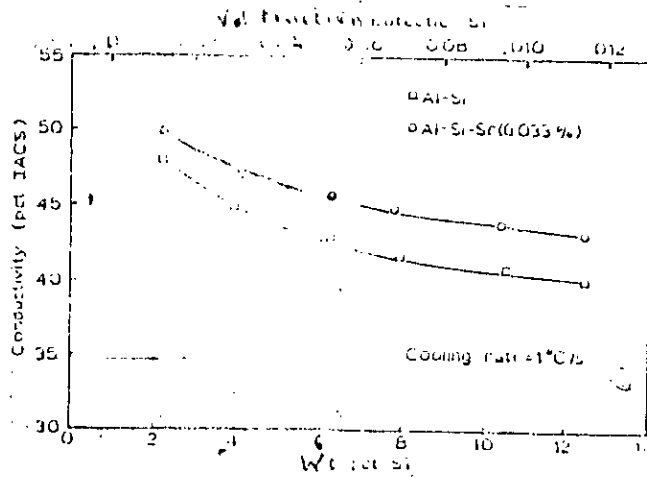
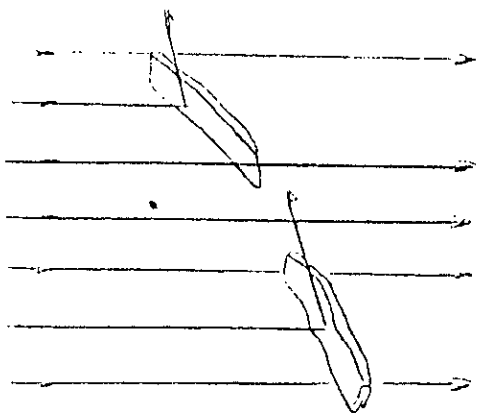
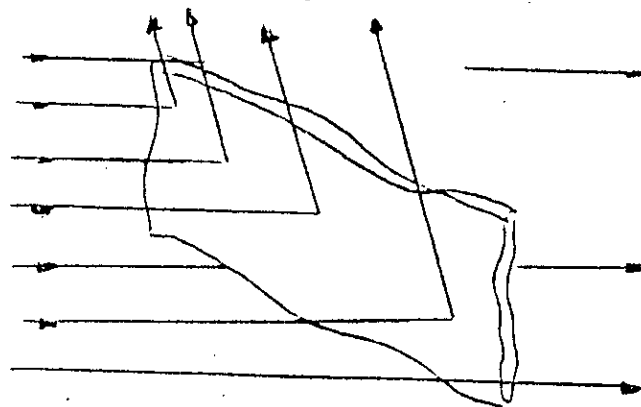


Fig. 93: Influence de la vitesse de solidification sur la conductivité électrique



(a): eutectique modifié



(b): eutectique non modifié

Fig. 94: Représentation électronique de l'influence de la modification de l'eutectique sur la conductivité électrique.



## CONCLUSION

L'étude du phénomène de solidification nous a permis de tirer des conclusions générales suivantes:

- L'accroissement du silicium augmente la finesse de la structure.
- La présence d'affinants est nécessaire pendant l'élaboration et sa quantité dépend de la vitesse de solidification.
- Le fait de varier la quantité de silicium n'est pas suffisant pour améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages Al-Si. Il faut considérer en même temps la vitesse de solidification.
- Le modèle mathématique établie nous permet d'apprécier de façon précise l'influence simultanée de la vitesse de solidification et de la variation de la quantité de silicium sur le comportement des alliages Al-Si.

D'autre part, nous pouvons dire que cette recherche nous a permis de comprendre le comportement à la solidification des alliages Al-Si. Mais en plus, cette recherche nous a permis d'être plus conscients de l'importance du volume de l'expérimentation afin de comprendre ce phénomène. Car, plus d'une soixantaine (60) d'expériences a été réalisées pour rassembler toutes les données nécessaires à la compréhension du phénomène de solidification. Il fallait passer en outre par la réalisation de plusieurs procédés ainsi que par l'élaboration des hypersiliciés, ce qui est loin d'être évident et facile à obtenir. Il faut savoir que l'Algérie ne produit pas les hypersiliciés mais les achète sous forme de produits finis (pistons de voitures) ou de lingots prêts à l'utilisation.

Comprendre le phénomène de solidification est fondamental. C'est un pas indispensable vers la maîtrise de la technologie d'élaboration. C'est une étape importante dans le développement d'un pays. Car, l'élaboration est devenu un domaine stratégique. Celui qui possède la technologie des matériaux possède une place d'honneur dans ce monde. Et la responsabilité en incombe à ceux qui en sont conscients et qui peuvent faire quelque chose dans ce sens.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] / D.Turnbull ., J.C. Fisher ., J. Chem. Phys., 17 (1949) 71.
- [2] / J. Burke, "La cinétique des changements de phases dans les métaux"., Masson. (1968)
- [3] / B. Chalmers., J.N. Rutter ., Can J. Phys. 31 (1953) 15.
- [4] / W.A. Tiller., K.A. Jackson., B.Chalmers., J.N. Rutter., Acta. Met. 1 (1953) 428.
- [5] / W.W. Mullins., R.F. Sekerka., J. Appl. Phys. 34 (1963) 323.
- [6] / J. Benard., A. Michel., J. Philibert., J. Talbot., "Métallurgie. Générale". (1984).
- [7] / G. Lesoult., "Solidification (cristallisation et microstructures)"., Tech. Ing., M58. 4-26.
- [8] / Ed. Scien. F. Durand., "Solidification des alliages", Ecole d'été Gary-Le-Rouét (France).
- [9] / G.R. Kotler., G.S. Cole., "Experimental Observation of Dendritic Growth"., J. Crystal Growth (1971)
- [10] / I.M. Hogan., H. Song., "Interparticules spacing and undercoolings in Al-Si Eutectic Microstructure"., Met.Trans., 18A (1987) 707-712.
- [11] / C. Janot., "La révolution des verres métalliques"., Science. et Avenir.
- [12] / D. Bechet., G. Regazzoni., J.M. Dubois., "Les alliages d'aluminium amorphes"., Pour la Science. 139 (1989).
- [13] / N.J. Grant., "Rapid soldification technology".
- [14] / E.Y. Gutmanas., "Materials with Fine Microstructures by Advanced Powder Metallurgy"., Progress. Mat. Sc., Vol 34. 261-366 (1990).
- [15] / I. Yamaushi., I. Ohnaka., S. Kawamoto., T. Fukasako., "Hot Extrusion of Rapidly Solidified Al-Si Alloy Powder by Rotating Water Atomisation Process"., J. Japan Inst.Met. Vol 49 3 (1985) 231-237.
- [16] / Giessen., Grant., Trans. A S M (1969) 330.
- [17] / N.J. Grant., J. Rasmussen., 3rd Nordic High Temp Symp (1972).

- [18] / N. Sinclair., "Le Renouveau de l'Aluminium"., Science et Vie. (1985 ?).
- [19] / Metal. Handbook., "Aluminium and Aluminium alloys". 751.
- [20] / Laboratoire Fonderie Ecole (Rouiba).
- [21] / T.W.Clyne., "Numerical modeling of rapid solidification"., Workshop: Nucleation rapid solidification Aachen., Mars (1983) 96
- [22] / S.C.Huang., A.M.Ritter. , "Structure Development in meltspun superalloy ribbons"., CRD. 1 (1983).
- [23] / A.Lasalmonie., F.Duflos., "Les paramètres de la solidification rapide"., Ecole d'Eté de solidification., Carry Le Rouet (1985).
- [24] / W.Kurz., B.Giovanola., R.Trivedi., "Theorie of microstructural Development during rapid solidification"., Act. Met 35 (1986) 823.
- [25] / Metal Handbook., "Aluminium alloys". 373
- [26] / I.Lakhtine., "Métallographie et traitement thermique des métaux" Ed Mir.
- [27] / METASERV. Ltd. "Cast Light Alloys"., AMS., Set 2.(1983) 1
- [28] / Ch.Apert., "Métaux: Complément sur les métaux et alliages". (1976)
- [29] / S.Bercovici., "Contrôle des structures de solidification et des propriétés des alliages Al-Si., Bull. du cercle d'étude des métaux. T XIV. N° 2 Juin (1978).
- [30] / F.Durand., "Solidification". I.N.P.G (Grenoble) (1992).
- [31] / R.A.L.Drew., I.E.Gruzleski., "The Electrical Conductivity of Cast Al-Si Alloys in the Range 2 to 12.6 wt pct Silicon"., Met. Trans. V 20A Mars (1989) 383.