

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑰ Numéro de dépôt: 82420053.9

⑸ Int. Cl.³: **C 22 C 21/04**

⑱ Date de dépôt: 14.04.82

⑳ Priorité: 15.04.81 FR 8107856

㉑ Date de publication de la demande:
12.01.83 Bulletin 83/2

㉒ Etats contractants désignés:
BE CH DE GB IT LI LU NL

㉓ Demandeur: SOCIETE DE VENTE DE L'ALUMINIUM
PECHINEY
23 bis, rue Balzac
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

㉔ Inventeur: Morice, Jean
8, rue des Mariniers
F-75014 Paris(FR)

㉕ Inventeur: Charbonnier, Jean
6, boulevard Joffre
F-95220 Herblay(FR)

㉖ Inventeur: Forest, Bernard
56, boulevard de la République
F-38500 Voiron(FR)

㉗ Mandataire: Givord, Jean-Pierre et al,
PECHINEY UGINE KUHLMANN 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

㉘ **Procédé d'affinage du silicium primaire des alliages aluminium-silicium hypereutectiques.**

㉙ L'invention concerne un procédé d'affinage du silicium primaire d'alliages aluminium-silicium hypereutectiques.

Elle est caractérisée par un pré-affinage au moyen d'un produit à base de phosphore suivi d'un affinage par le magnésium immédiatement avant la coulée.

Elle trouve son application dans la fabrication de chemises de moteurs à combustion interne ou de tout autre pièce soumise à des frottements.

PROCEDE D'AFFINAGE DU SILICIUM PRIMAIRE DES ALUMINIUM-SILICIUM
HYPEREUTECTIQUES

La présente invention est relative à un procédé d'affinage du silicium primaire des alliages aluminium-silicium hypereutectiques.

5

L'homme de l'art sait que l'on classe les alliages aluminium-silicium en trois groupes suivant leur teneur en élément d'addition. Les alliages contenant environ 12,5 % en poids de Si sont dits eutectiques ; ceux qui en renferment une quantité inférieure ou supérieure à cette valeur
10 sont qualifiés respectivement d'hypo ou d'hypereutectiques.

Dans le cas présent, ne sont considérés que les alliages hypereutectiques qui, lors de leur élaboration, donnent successivement, en se refroidissant, une phase solide contenant essentiellement des cristaux de silicium
15 primaire puis l'eutectique aluminium-silicium.

De tels alliages trouvent leur application en particulier lors de la fabrication par moulage de chemises de moteurs à combustion interne, car une telle structure de cristaux de silicium primaire durs noyés dans une
20 matrice eutectique plus tendre est particulièrement apte à former une surface présentant des microporosités favorables à la rétention des lubrifiants et au comportement au frottement. Mais, il faut cependant, pour obtenir des résultats convenables, que ces cristaux aient des dimensions ne dépassant pas 100 µm.

25

Or, cette exigence est difficile à respecter sur les pièces de fonderie surtout lorsqu'elles sont de taille importante.

C'est pourquoi, on est amené, lors de l'élaboration de ces alliages, à
30 ajouter des éléments ou des composés dits "affinants" qui multiplient dans le métal liquide le nombre de centres de germination et conduisent, au cours du refroidissement, à la formation de cristaux de petites dimensions.

De nombreux agents d'affinage ont été décrits dans la littérature. Toutefois, on ne peut les utiliser indifféremment car chacun d'entre eux a
35 un effet spécifique.

Si certains ont une action sur les cristaux de silicium primaire, d'autres, au contraire, n'agissent que sur les cristaux de silicium de l'eutectique. Il en est même qui peuvent provoquer un grossissement des cristaux de l'une des phases en même temps qu'ils affinent les cristaux de l'autre.

S.T. CHIU, dans son article "The effect of various elements on the modification of Al-Si Alloys" paru dans la revue METALLKUNDE n° 57 de Mai 1966, a montré la spécificité de ces éléments et, notamment, dans le tableau 4 à la page 399, il donne une liste d'éléments avec leurs concentrations qui sont susceptibles d'affiner les cristaux de silicium primaire. On y trouve le chrome, le molybdène, le manganèse, le tungstène, le phosphore, le soufre, l'iode, le cuivre, l'argent, le zinc, l'étain, le plomb, le nickel, le cadmium, le mercure.

On peut lire aussi dans cet article à la page 396, sur le tableau 2, que le magnésium ajouté à un alliage hypereutectique contrairement à tous les éléments cités plus haut a pour effet de grossir les cristaux de silicium primaire et d'affiner les cristaux eutectiques.

Or, la demanderesse, dans une étude approfondie de l'affinage des alliages hypereutectiques, notamment par le phosphore, a constaté avec surprise qu'un ajout de magnésium à de tels alliages déjà affinés, n'avait pas pour effet de réduire cet affinage, mais, au contraire, de l'amplifier ; ce qui va à l'encontre de l'enseignement donné par CHIU. De plus, elle a remarqué que l'action d'affinage complémentaire était fugace, c'est-à-dire qu'elle disparaissait progressivement dans le temps et qu'il fallait donc ajouter ce magnésium peu de temps avant la coulée pour bénéficier au maximum de son effet.

Ainsi, la présente invention est-elle relative à un procédé d'affinage du silicium primaire d'alliages aluminium-silicium hypereutectiques ayant subi un pré-affinage par un produit à base de phosphore, caractérisé en ce que l'on ajoute à cet alliage un produit à base de magnésium immédiatement avant de le couler. L'alliage étant préparé de manière classique et affiné par ajout de 50 à 1000 ppm de phosphore ou d'une quantité correspondante de l'un de ses dérivés, on y ajoute donc du

magnésium. Ce dernier peut être à l'état élémentaire ou d'alliages-mères aluminium-magnésium et sous forme de tournures, de poudre ou même de morceaux massifs de dimensions compatibles avec une vitesse de dissolution suffisamment grande.

5

La quantité utilisée est telle qu'elle permet d'atteindre, dans l'alliage final, une teneur en magnésium de 500 ppm mais, dans le cas de l'élaboration d'alliages contenant du magnésium dans leur composition, on peut ajouter la quantité nécessaire pour atteindre la teneur souhaitée.

10 L'ajout s'effectue à un moment le plus voisin possible de celui de la coulée et en tout cas, moins de 30 minutes avant la solidification, car, au-delà de ce laps de temps, l'effet d'affinage s'estompe et devient pratiquement nul. De préférence, l'ajout se fait moins de cinq minutes avant la coulée pour être dans les conditions optima d'affinage.

15

On peut ainsi obtenir une réduction de moitié environ de la taille des cristaux de silicium primaire par rapport à celle qui est obtenue en présence de phosphore seulement.

20 On peut également, pour une taille de cristaux souhaitée, réduire la quantité de phosphore nécessaire à un tel affinage et la compenser par une quantité de magnésium. Cela a pour avantage de réduire la consommation en ce métalloyde et de diminuer les quantités présentes dans les fours d'élaboration.

25

L'invention peut être illustrée au moyen des exemples suivants :

EXEMPLE 1

A partir d'un bain métallique d'AS17 ultra pur, contenant quelques dizaines de ppm de phosphore, et à une température de 765°C, on a prélevé un échantillon que l'on a solidifié en 13 secondes. Ce dernier présentait, à l'examen, des cristaux de silicium primaire d'une taille moyenne voisine de 50µm.

35 On a alors ajouté au même bain 0,1 % de magnésium puis, deux minutes après l'introduction, on a prélevé, solidifié et examiné dans les mêmes conditions que précédemment, un nouvel échantillon : la taille des cris-

taux était alors passée à 25 μm . Les mêmes opérations ont été répétées une heure après l'introduction du magnésium et ont alors conduit à l'observation de cristaux de 40 μm montrant ainsi la fugacité de l'effet de cet élément d'affinage.

5

EXEMPLE 2

Un bain métallique d'AS17 a été partagé en trois volumes distincts auxquels on a ajouté à chacun des quantités différentes de phosphore, comprises entre 10 et 50 ppm. On a prélevé sur chacun d'eux un échantil-
10 lon que l'on a solidifié en treize secondes et dont on a examiné la structure : la taille des cristaux de silicium primaire observée était : 20 - 40 - 60 μm .

A chacun des volumes, on a ajouté 0,1 % Mg et, deux minutes après intro-
15 duction de cet élément, on a procédé aux mêmes opérations que celles pratiquées sur l'alliage non traité par le magnésium. La taille des grains était respectivement, pour chacun des échantillons : 11 - 19 - 32 μm .

20 On constate ainsi que le magnésium a pour effet de diviser la taille des grains de silicium primaire par un facteur 2 environ.

EXEMPLE 3

A partir d'un bain d'AS17U4G, à une température de 780°C auquel on a
25 ajouté du cuprophosphore à 15 % de phosphore, de manière à atteindre une teneur en phosphore de 700 ppm, on a prélevé une certaine quantité de liquide pour le couler sous forme d'éprouvettes de traction. Après solidification, la taille des cristaux de silicium primaire observée sur ces éprouvettes dépassait 50 μm .

30

Au bain restant, on a ajouté 0,6 % de magnésium et prélevé immédiate-
ment, après introduction et fusion de ce dernier, d'autres éprouvettes ;
celles-ci présentaient, après solidification, une taille de grains de
30 μm confirmant ainsi le rôle du magnésium comme élément d'affinage.

35

La présente invention trouve son application dans l'affinage des allia-
ges d'aluminium hypereutectiques et présente un grand intérêt, notam-

ment lorsque ces alliages sont destinés à la fabrication de chemises de moteurs à combustion interne ou de tout autre pièce soumise à des frottements.

REVENDICATIONS

- 1°/ Procédé d'affinage du silicium primaire d'alliages d'aluminium-silicium hypereutectiques au moyen de produits à base de phosphore et de magnésium caractérisé en ce que l'on ajoute le produit à base de magnésium à un alliage préaffiné par le produit à base de phosphore et
5 ce immédiatement avant la coulée.
- 2°/ Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que le produit à base de magnésium est ajouté moins de trente minutes avant la coulée.
- 10 3°/ Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de produit à base de magnésium ajoutée est telle qu'elle permet d'atteindre, dans l'alliage final, une teneur en magnésium de 500 ppm au moins.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. *)
A	<p style="text-align: center;">---</p> DE-B-1 139 656 (METALLGESELLSCHAFT A.G.) *Revendications 1,2,3; colonne 3, lignes 14-49* & FR - A - 1 149 819	1	C 22 C 21/04
A	<p style="text-align: center;">---</p> FR-A-1 139 009 (ALUMINIUMWERKE NÜRNBERG GmbH) *Résumé a,d,f* <p style="text-align: center;">-----</p>	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. *)
			C 22 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07-10-1982	Examineur RIES R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			