



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 069 680
B1

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
03.07.85

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 21/04**

②① Numéro de dépôt: **82420053.9**

②② Date de dépôt: **14.04.82**

⑤④ **Procédé d'affinage du grain du silicium primaire des alliages aluminium-silicium hypereutectiques.**

③① Priorité: **15.04.81 FR 8107856**

④③ Date de publication de la demande:
12.01.83 Bulletin 83/2

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
03.07.85 Bulletin 85/27

⑧④ Etats contractants désignés:
BE CH DE GB IT LI LU NL

⑤⑥ Documents cités:
DE - B - 1 139 656
FR - A - 1 139 009

⑦③ Titulaire: **ALUMINIUM PECHINEY, 28, rue de Bonnel,
F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)**

⑦② Inventeur: **Morice, Jean, 8, rue des Mariniers,
F-75014 Paris (FR)**
Inventeur: **Charbonnier, Jean, 6, boulevard Joffre,
F-95220 Herblay (FR)**
Inventeur: **Forest, Bernard, 56, boulevard de la
République, F-38500 Voiron (FR)**

⑦④ Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al, PECHINEY 28, rue de
Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)**

EP 0 069 680 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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

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 sont qualifiés respectivement d'hypo ou d'hypereutectiques.

Dans les 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 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 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 .

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 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 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 et contrairement à tous les éléments cités plus haut, a pour effet de grossir les cristaux de silicium primaire et d'affiner les cristaux eutectiques.

Certes, il était également connu par le document DE-B-1 139 656 publié en 1962, que l'on peut affiner le grain de silicium primaire en ajoutant à un bain d'alliage d'aluminium-silicium un mélange de matières solides pulvérulentes de phosphate et d'aluminium et éventuellement de magnésium.

Mais, à la lecture des deux exemples d'application de ce document, on peut constater les résultats suivants:

— Si l'on part d'un alliage qui donne normalement des particules de silicium primaire d'un diamètre moyen compris entre 0,3 et 0,5 mm et qu'on le traite par un mélange contenant une partie de poudre d'aluminium et deux parties de métaphosphate de soude, on obtient un produit dans lesquels les particules de silicium primaire ont un diamètre compris entre 0,02 et 0,06 mm.

— Par contre, si l'on met en oeuvre un alliage qui donne normalement des particules supérieures à 0,1 mm et qu'on le traite par un mélange contenant 100 g de pyrophosphate de soude, 80 g de poudre d'aluminium et 6 g de poudre de magnésium, on obtient un produit dans lequel les particules ont un diamètre de 0,02 mm;

Le fait d'avoir ajouté du magnésium dans le 2ème exemple ne semble donc pas se traduire par des effets particuliers.

L'article de CHIU a été publié postérieurement à ce document et il affirme le rôle négatif du magnésium.

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, avait non seulement un effet mais qu'il se traduisait par une amplification de l'affinage. Ce qui va à l'encontre de l'enseignement donné par l'article de 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.

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. 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.

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.

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 métalloïde et de diminuer les quantités présentes dans les fours d'élaboration.

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 50 μm .

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 cristaux 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.

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 échantillon 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 introduction 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 .

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 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 .

Au bain restant, on a ajouté 0,6 % de magnésium et prélevé immédiatement, 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.

La présente invention trouve son application dans l'affinage des alliages d'aluminium hypereutectiques et présente un grand intérêt, notamment 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 grain 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 ce moins de trente minutes avant la coulée.

2. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que le produit à base de magnésium est ajouté moins de cinq minutes avant la coulée.

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.

Claims

1. A method of refining the primary silicon in hypereutectic aluminium-silicon alloys by means of products based on phosphorus and magnesium, characterised in that the product based on magnesium is added to an alloy which has been prerefined by the product based on phosphorus, and that this is done immediately before casting.

2. The method of claim 1, characterised in that the product based on magnesium is added less than 30 minutes before casting.

3. The method of claim 1, characterised in that the quantity of magnesium-based product added is such as to give a magnesium content of at least 500 ppm in the final alloy.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verfeinern des Korns des primären Siliziums übereutektischer Aluminium-Silizium-Legierungen mit Hilfe von Erzeugnissen auf Phosphor- und Magnesiumbasis, dadurch gekennzeichnet, dass man das Erzeugnis auf Magnesiumbasis einer mittels des Erzeugnisses auf Phosphorbasis vorverfeinerten Legierung weniger als dreissig Minuten vor dem Guss zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erzeugnis auf Magnesiumbasis weniger als fünf Minuten vor dem Guss zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zugesetzte Menge an Erzeugnis auf Magnesiumbasis derart ist, dass sie in der Endlegierung einen Magnesiumgehalt von wenigstens 500 ppm zu erhalten ermöglicht.