



HAL
open science

Brasage isotherme sous vide d'alliages d'aluminium pour la réalisation d'échangeurs thermiques

Cécile Bernardi

► To cite this version:

Cécile Bernardi. Brasage isotherme sous vide d'alliages d'aluminium pour la réalisation d'échangeurs thermiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0261 . tel-01751290

HAL Id: tel-01751290

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751290v1>

Submitted on 12 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée par :

Cécile Bernardi

Brasage isotherme sous vide d'alliages d'aluminium pour la réalisation d'échangeurs thermiques

Thèse soutenue publiquement le 11 décembre 2014 à Metz devant le jury composé de :

Pr. Philippe Bocher	Professeur à l'ÉTS Montréal	Rapporteur
Dr. Olivier Dezellus	Maître de conférences à l'UCB Lyon 1	Rapporteur
Pr. Dominique Daloz	Professeur à l'Université de Lorraine	Examineur
Dr. Jacques Lacaze	Directeur de recherche CNRS au laboratoire CIRIMAT à Toulouse	Examineur
Pr. Alain Hazotte	Professeur à l'Université de Lorraine	Directeur de thèse
Dr. Nathalie Siredey- Schwaller	Maître de conférences à l'ENIM	Co-directrice de thèse
Dr. Thierry Mazet	Responsable R&D de Fives Cryo	Invité

LEM3, Ile du Saulcy, 57045 Metz - cedex 01

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Table des matières

Contexte de l'étude.....	9
Chapitre I : Bibliographie	11
I.1. Généralités sur les échangeurs.....	13
I.1.i. Principe de fonctionnement.....	13
I.1.ii. Pièces constitutives des échangeurs.....	13
I.1.iii. Brasage	15
I.2. Alliages d'aluminium pour échangeurs.....	16
I.2.i. L'aluminium	16
I.2.ii. Procédés de brasage	17
I.2.iii. Le brasage sous vide.....	18
I.2.iv. Alliages utilisés.....	19
I.2.iv.a. Choix des alliages	19
I.2.iv.b. Rôle des éléments d'alliage	19
I.2.iv.c. Phases présentes.....	20
1) Alliage 3003.....	20
2) Alliage 4004.....	23
I.3. Le brasage isotherme.....	24
I.3.i. Principe théorique	24
I.3.i.a. Alliages binaires	24
I.3.i.b. Application aux alliages ternaires.....	27
I.3.ii. Mécanismes structuraux intervenant durant le brasage	28
I.3.ii.a. Chauffage et fusion	28
I.3.ii.b. Formation du joint brasé.....	30
1) Mouillabilité.....	30
2) Ecoulement de la brasure	31
I.3.iii. Influence des paramètres du procédé	34
I.3.iii.a. Atmosphère du four	34
I.3.iii.b. Vitesse de chauffage	35
I.4. Réalité du brasage isotherme.....	35
I.4.i. Evaporation du Mg	36

I.4.ii. Rôle du Si	37
I.4.ii.a. Microstructure du placage en 4004	37
I.4.ii.b. Diffusion du Si	37
I.4.ii.c. Zone désaturée	38
I.4.ii.d. BDP (Bande Dense en Précipités)	39
I.4.iii. Recristallisation du 3003.....	39
I.4.iii.a. Ecrouissage critique	39
I.4.iii.b. Influence des précipités	40
I.5. Interactions liquide-solide	41
I.5.i. Dissolution transgranulaire	41
I.5.ii. Dissolution intergranulaire	42
I.5.ii.a. Influence de la composition chimique du matériau de base	42
I.5.ii.b. Influence de la structure granulaire	44
I.5.iii. Migration de film liquide	46
I.6. Mouillage secondaire	48
I.7. Conclusions.....	49
I.8. Références	49
Chapitre II : Matériaux et méthodes	55
II.1. Matériaux.....	56
II.1.i. Tôles plaquées	56
II.1.i.a. Élaboration	56
II.1.i.b. Etats métallurgiques.....	56
II.1.i.c. Géométrie	57
II.1.ii. Ondes.....	57
II.2. Cycle de brasage : étude à différentes échelles.....	58
II.2.i. Etude en laboratoire	58
II.2.i.a. Eprouvettes.....	58
II.2.i.b. Dispositif de chauffage.....	59
1) Four utilisé.....	59
2) Etalonnage	59
3) Cycles thermiques.....	60
II.2.ii. Maquette industrielle	61
II.3. Préparation des échantillons	62

II.3.i. Enrobage.....	62
II.3.ii. Polissage.....	63
II.4. Caractérisation par microscopie.....	64
II.4.i. Imagerie.....	64
II.4.i.a. Microscopie optique.....	64
II.4.i.b. Microscopie électronique.....	64
1) Observations.....	64
2) Analyse d'images.....	65
II.4.ii. EDS.....	67
II.4.ii.a. Principe théorique.....	67
II.4.ii.b. Application aux alliages étudiés.....	69
1) Mode opératoire.....	69
2) Types de mesures.....	70
3) Attention !.....	71
II.4.ii.c. Microsonde de Castaing.....	71
1) Principe du WDS.....	71
2) Comparaison avec l'EDS.....	72
II.4.iii. EBSD.....	73
II.5. ATD (Analyse Thermique Différentielle).....	74
II.6. Microdureté.....	75
II.7. Calculs thermodynamiques.....	75
II.7.i. Thermo-Calc.....	76
II.7.ii. DICTRA.....	76
II.8. Références.....	76
Chapitre III : Evolution au chauffage d'une tôle plaquée.....	77
III.1. Etat initial.....	79
III.1.i. Profils de concentrations.....	79
III.1.ii. Alliage 3003.....	80
III.1.ii.a. Observation expérimentale des phases en présence.....	80
1) Identification.....	80
2) Composition chimique des phases.....	82
3) Fractions de phases.....	83
III.1.ii.b. Discussion.....	84

1) Composition chimique des précipités	84
2) Fractions de phase	85
III.1.ii.c. Structure polycristalline	86
III.1.iii. Alliage 4004	87
III.1.iii.a. Phases présentes	87
III.1.iii.b. Discussion	89
III.1.i.a. Structure granulaire	89
III.2. Evolution au chauffage - Diffusion	90
III.2.i. Observations	90
III.2.ii. Discussion	92
III.2.iii. Zone désaturée	92
III.3. Evolution au chauffage – Alliage 3003	93
III.3.i. Précipitation	93
III.3.i.a. Observations expérimentales	93
1) Composition chimique des précipités	94
2) Fraction des précipités	95
III.3.i.b. Discussion	95
III.3.ii. Recristallisation	98
III.3.ii.a. Observations	98
III.3.ii.b. Discussion	99
III.4. Evolution au chauffage - Alliage 4004	100
III.4.i.a. Changements microstructuraux observés	100
III.4.i.b. Température de début de fusion	101
1) Observations	101
2) Discussion	102
III.5. Synthèse du Chapitre III	103
III.6. Références	104
Chapitre IV : Fusion et solidification du métal d'apport.....	107
PARTIE 1 : Premiers stades de la fusion	108
IV.1. Evolution de la microstructure du 4004	108
IV.1.i. Micrographies optiques	108
IV.1.ii. Evolution de la précipitation	111
IV.1.iii. Discussion	114

IV.1.iii.a. Littérature	114
IV.1.iii.b. Calculs thermodynamiques	117
IV.1.iv. Rosettes	118
IV.2. Phénomènes physico-chimiques mis en jeu	120
IV.2.i. Evaporation du Mg	120
IV.2.i.a. Observations	120
IV.2.i.b. Discussion	122
IV.2.ii. Diffusion du Si	123
IV.2.ii.a. Profils de diffusion.....	123
IV.2.ii.b. Zone désaturée.....	125
1) Observations	125
2) Profils de diffusion	125
3) Discussion	127
IV.2.ii.c. Déroulement de la fusion	129
PARTIE 2 : Maintien isotherme	131
IV.3. Maintien isotherme sur tôles assemblées	131
IV.3.i. Diffusion du Si.....	131
IV.3.ii. Microstructure résultante de l'âme	133
IV.3.ii.a. Observations.....	133
IV.3.ii.b. Discussion	135
IV.3.iii. Evaporation du Mg	136
IV.3.iv. Dissolution.....	137
IV.4. Synthèse du chapitre IV	139
IV.5. Références.....	140
Chapitre V : Brasage en conditions industrielles	143
V.1. Essais réalisés	144
V.1.i. Maquettes	144
V.1.ii. Observations	146
V.1.ii.a. Vue d'ensemble	146
V.2. Analyse synthétique des maquettes	148
V.2.i. Structure granulaire	148
V.2.ii. Profils de concentration.....	151
V.2.iii. Pénétration de liquide aux joints de grains	154

V.2.iii.a. Précipités à l'interface	154
V.2.iii.b. Précipités de Si dans le feuillard à l'état O	155
V.2.iii.c. Observation du phénomène dans l'âme à l'état H14.....	159
V.3. Discussion.....	160
V.3.i. Effet de la recristallisation	160
V.3.ii. Influence des désorientations intergranulaires	161
V.3.iii. Influence de la diffusion du Mg à l'état solide	162
V.3.iv. Cas industriels.....	163
V.4. Perspectives : Formation du ménisque	164
V.4.i. Composition chimique.....	164
V.5. Synthèse du Chapitre V	166
V.6. Références.....	167
Conclusions générales de l'étude.....	169
Annexe 1 : Etalonnage du dispositif d'ATD	173

Chapitre I : Bibliographie

I.1. Généralités sur les échangeurs.....	13
I.1.i. Principe de fonctionnement.....	13
I.1.ii. Pièces constitutives des échangeurs.....	13
I.1.iii. Brasage	15
I.2. Alliages d'aluminium pour échangeurs.....	16
I.2.i. L'aluminium	16
I.2.ii. Procédés de brasage	17
I.2.iii. Le brasage sous vide.....	18
I.2.iv. Alliages utilisés	19
I.2.iv.a. Choix des alliages	19
I.2.iv.b. Rôle des éléments d'alliage	19
I.2.iv.c. Phases présentes.....	20
1) Alliage 3003.....	20
2) Alliage 4004.....	23
I.3. Le brasage isotherme.....	24
I.3.i. Principe théorique	24
I.3.i.a. Alliages binaires	24
I.3.i.b. Application aux alliages ternaires.....	27
I.3.ii. Mécanismes structuraux intervenant durant le brasage	28
I.3.ii.a. Chauffage et fusion	28
I.3.ii.b. Formation du joint brasé.....	30
1) Mouillabilité.....	30
2) Ecoulement de la brasure	31
I.3.iii. Influence des paramètres du procédé	34
I.3.iii.a. Atmosphère du four	34
I.3.iii.b. Vitesse de chauffage	35
I.4. Réalité du brasage isotherme.....	35
I.4.i. Evaporation du Mg	36
I.4.ii. Rôle du Si.....	37
I.4.ii.a. Microstructure du placage en 4004	37

I.4.ii.b. Diffusion du Si	37
I.4.ii.c. Zone désaturée	38
I.4.ii.d. BDP (Bande Dense en Précipités)	39
I.4.iii. Recristallisation du 3003.....	39
I.4.iii.a. Ecrouissage critique	39
I.4.iii.b. Influence des précipités	40
I.5. Interactions liquide-solide	41
I.5.i. Dissolution transgranulaire	41
I.5.ii. Dissolution intergranulaire	42
I.5.ii.a. Influence de la composition chimique du matériau de base	42
I.5.ii.b. Influence de la structure granulaire	44
I.5.iii. Migration de film liquide	46
I.6. Mouillage secondaire	48
I.7. Conclusions.....	49
I.8. Références	49

I.1. Généralités sur les échangeurs

I.1.i. Principe de fonctionnement

Un échangeur thermique est un appareil dans lequel un fluide transmet sa chaleur à un autre fluide. On trouve de façon courante des échangeurs dans lesquels deux fluides circulent, comme par exemple les radiateurs de voiture caractérisés par un échange eau-air. Très vite, les progrès technologiques ont permis d'aboutir à des systèmes multi fluides (Figure I-1). Dans le cas d'un système où plusieurs liquides circulent, assurer l'étanchéité des pièces devient déterminant. Les températures d'emploi vont du cryogénique (méthaniers) au craquage de gaz (fabrication de l'hydrogène), sous contraintes hydrauliques et à des pressions souvent élevées qui font que le choix des matériaux est déterminant.

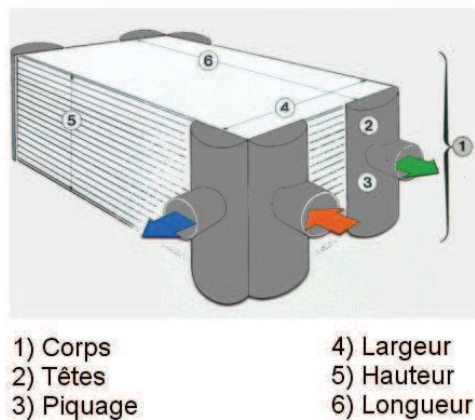


Figure I-1. Schéma d'un échangeur thermique composé du corps et des têtes qui permettent de faire entrer et sortir les fluides de l'appareil.

La demande est de plus en plus importante en ce qui concerne la taille des échangeurs. Les dimensions maximales d'un échangeur sont imposées par la taille des fours de fabrication et la logistique de transport. Les dimensions maximales actuelles d'un échangeur Fives Cryo sont données dans le Tableau I-1.

Largeur	90 à 1300 mm
Longueur maximale	7820 mm
Hauteur d'empilage maximale	2000 mm

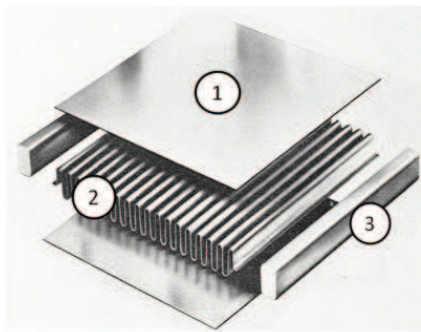
Tableau I-1. Contraintes dimensionnelles d'un échangeur thermique à plaques brasées.

En termes de conditions d'utilisation, un échangeur peut fonctionner avec des fluides ayant une température comprise entre -200°C et 65°C , et une pression allant jusqu'à 150 bar.

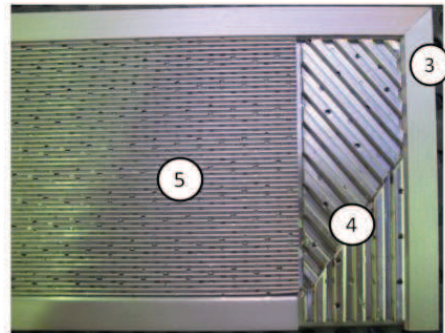
I.1.ii. Pièces constitutives des échangeurs

On distingue plusieurs types d'échangeurs en fonction de la géométrie des pièces qui les constituent. On trouve ainsi les échangeurs à tubes et ailettes ou tubes et ondes par exemple. Nous considérons ici des échangeurs à plaques brasées (EPB), constitués d'une alternance d'ondes et de plaques (Figure I-2). A gauche de la

Figure I-2, on peut voir le motif élémentaire d'un échangeur, constitué d'une onde, de tôles de séparation préalablement revêtues de brasure et de barres d'extrémité. Un fluide circule dans chaque passage de l'échangeur, représenté sur la Figure I-2 à droite, constitué d'ondes de distribution qui ont pour rôle de répartir le fluide sur toute la largeur de l'échangeur, et d'ondes d'échange. Chaque passage est fermé par des barres d'extrémité et isolé du suivant par des tôles de séparation.

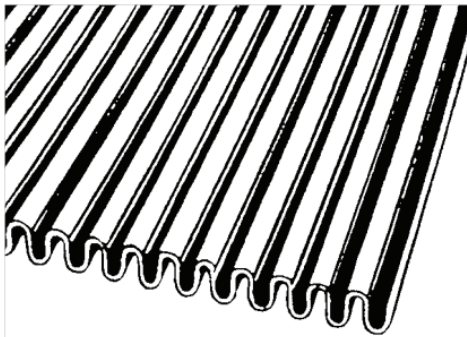


- 1) Tôle de séparation
- 2) Ondes
- 3) Barre d'extrémité

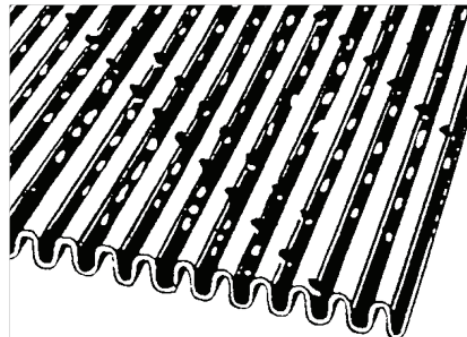


- 4) Distributeur
- 5) Ondes d'échange

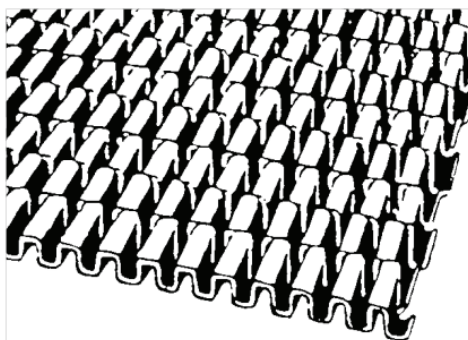
Figure I-2. A gauche, un motif élémentaire constitué d'une onde entourée de deux tôles de séparation et de barres d'extrémité. A droite, un passage d'un échangeur fermé de barres et constitué d'ondes de distribution et d'échange.



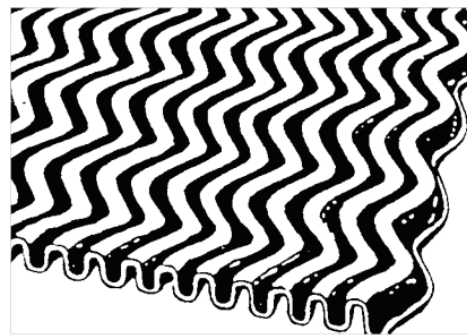
Ondes droites



Ondes perforées



Ondes en chicane



Ondes sinueuses

Figure I-3. Types d'ondes utilisées pour les échangeurs thermiques Fives Cryo : droites, perforées, en chicane et sinueuses.

Le profil des ondes est dessiné pour optimiser le transfert de chaleur, les pertes de charge et la tenue mécanique en service. La Figure I-3 référence les principaux types d'ondes utilisées dans la conception des EPB. Les plus simples, celles que nous utiliserons au cours de cette étude, sont les ondes droites. Les ondes droites perforées permettent au fluide de passer d'un canal à l'autre. Elles sont utilisées principalement lors de changement d'état thermodynamique (ébullition par exemple) et dans les distributeurs. Les ondes en chicane (serrated) créent de fortes turbulences qui améliorent le transfert. Elles sont obtenues en coupant les ailettes à une longueur donnée et en les décalant sur la largeur par rapport aux précédentes. Les ondes sinueuses (herringbones) sont obtenues en déplaçant les ailettes pour former des zigzags. Leurs caractéristiques (hydrauliques et thermiques) sont intermédiaires entre celles des ondes en chicane et des ondes droites.

Hauteur des ondes	3,53 à 9 mm
Espacement des ailettes	0,80 à 3,18 mm soit 240 à 1000 ailettes par mètre
Épaisseur des ondes	0,2 à 0,6 mm
Longueur de serration	3,175 à 22,225 mm
Taux de perforation	2,5 à 25 %

Tableau I-2. Paramètres standards géométriques des ondes Fives Cryo.

La géométrie de ces ondes (Tableau I-2) est minutieusement contrôlée : hauteur constante et planéité sont essentielles pour assurer un contact parfait entre tôles de séparation et ondes au moment du brasage.

I.1.iii. Brasage

L'American Welding Society a défini ainsi le brasage fort : « ensemble de procédés qui assurent la continuité métallique des métaux de base à assembler en les chauffant à une température convenable et en utilisant un métal d'apport dont le liquidus est supérieur à 450°C¹ et inférieur au solidus des métaux de base. Le métal d'apport pénètre par capillarité entre les surfaces du joint soigneusement ajustées ». On recense trois critères auxquels doit répondre le brasage fort [1] :

- Les métaux de base ne doivent pas participer par fusion à la constitution du joint lors de l'assemblage des pièces.
- La température du liquidus du métal d'apport doit être supérieure à 450°C.
- Le métal d'apport doit mouiller les surfaces des métaux de base et être attiré ou maintenu dans les joints par capillarité.

Les procédés de brasage les plus couramment utilisés dans l'industrie sont le brasage au chalumeau, au four, par induction, par résistance, au trempé (dont fait partie le brasage en bain de sel) et par infrarouge. Après avoir été brasés pendant de nombreuses années en bain de sel, les échangeurs Fives Cryo sont à présent brasés au four. Plus précisément, ils sont assemblés par brasage isotherme. L'American Welding Society a dans un premier temps nommé ce procédé « brasage par diffusion ». On le trouve également sous les dénominations suivantes : brasage par diffusion avec formation d'un liquide à l'interface, brasage avec phase liquide transitoire (ou TLP pour Transient Liquid Phase) et brasage eutectique. Nous

¹ En-dessous de 450°C, on parle de brasage tendre.

étudierons le cas particulier du brasage avec phase liquide transitoire des alliages d'aluminium.

Lorsque toutes les pièces constitutives de l'échangeur sont empilées et maintenues en place par un cadre équipé de ressorts de serrage, l'ensemble est placé dans un four sous vide secondaire (10^{-5} mbar) pour y être brasé. L'opération a pour but de créer des jonctions entre les pièces, et lorsque l'échangeur sort du four, ce n'est plus qu'un seul bloc. Afin que la température soit homogène dans tout l'échangeur, la montée en température est très lente, de l'ordre de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le four doit être régulé de façon très précise, il est équipé de quatre-vingt zones de chauffe. Chaque échangeur est muni de thermocouples répartis entre son cœur et sa peau (partie la plus externe). Huit groupes de pompage sont nécessaires pour atteindre le vide secondaire dans l'enceinte de brasage, que l'on peut voir sur la Figure I-4.

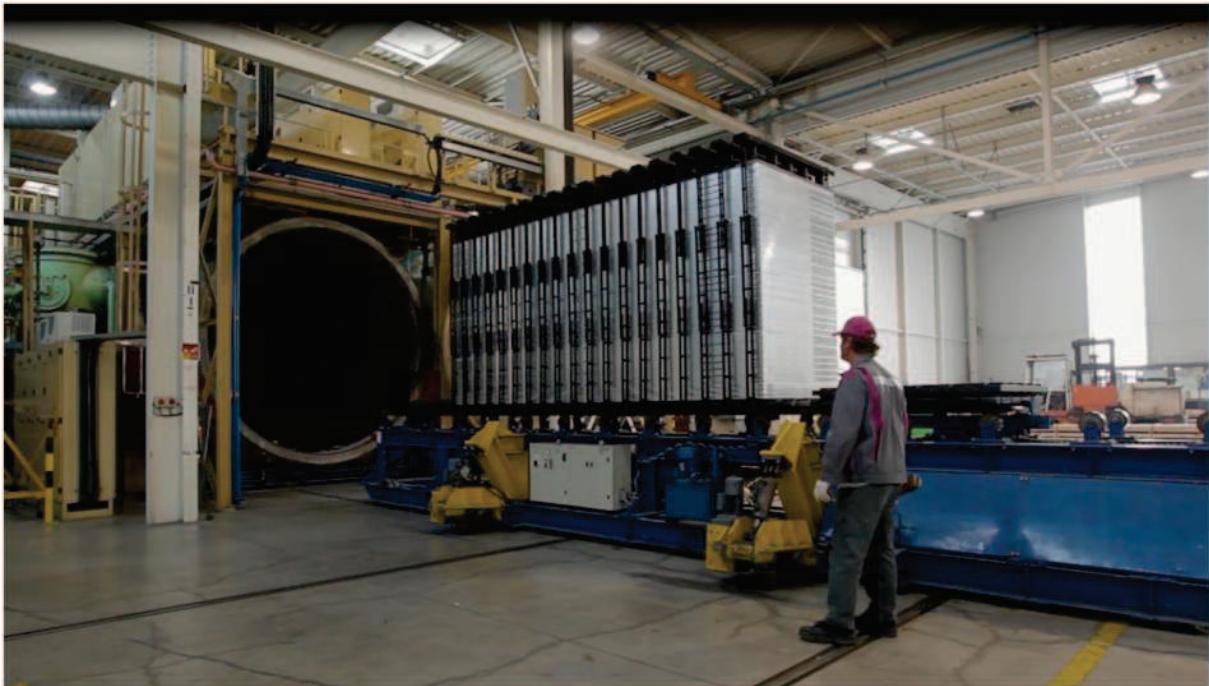


Figure I-4. Un opérateur fait entrer un échangeur dans le four de brasage.

I.2. Alliages d'aluminium pour échangeurs

I.2.i. L'aluminium

Jusque dans les années 1970, les échangeurs thermiques pour automobiles étaient en cuivre et en bronze. Les fabricants, s'étant rendu compte de la difficulté à s'approvisionner en cuivre, ont cherché des alternatives dans beaucoup d'applications commerciales. L'aluminium, de part son abondance sur terre, sa bonne conductivité thermique, sa faible densité et sa bonne formabilité, s'est vite imposé comme un excellent candidat pour les échangeurs thermiques [2]. L'article de Miller et coll. [3] fait état des développements en matière de matériaux pour l'automobile, secteur dans lequel les alliages d'aluminium sont largement utilisés pour le refroidissement du moteur et les organes de climatisation en général. Ils conviennent aussi particulièrement aux utilisations cryogéniques des appareils Fives Cryo.

L'aluminium est naturellement recouvert d'une couche d'oxyde continue créée spontanément à sa surface ; elle a une épaisseur de l'ordre de 45 Å à température ambiante, mais lorsqu'elle est chauffée durant une longue période à 500-600°C, le film peut avoir jusqu'à 2000 Å d'épaisseur. Son point de fusion est très élevé (2000°C) comparé à celui de l'aluminium (660°C) [4]. Cette protection le rend inerte face à d'autres éléments avec lesquels l'aluminium est habituellement très réactif. Mais pour de nombreux procédés d'assemblage, et en particulier le soudage ou le brasage, le film d'oxyde est un obstacle qui peut être difficile à éliminer. Ainsi, il empêche le mouillage des pièces à assembler par le matériau d'apport, et l'écoulement de ce dernier. Un des enjeux des procédés d'assemblage de l'aluminium est donc de détruire cette couche d'oxyde et d'empêcher la ré-oxydation des pièces.

I.2.ii. Procédés de brasage

Les tôles de séparation constitutives des EPB (Figure I-2) sont en réalité des tôles plaquées où le placage est le matériau d'apport pour le brasage, comme le schématise la Figure I-5. Ces tôles sont colaminées à partir de lingots de coulée semi-continue. On n'a représenté qu'une onde pour simplifier le schéma, mais en réalité des ondes sont brasées de chaque côté de la tôle de séparation. Le procédé de brasage doit éliminer les couches d'oxyde présentes sur les pièces à assembler, pour que la brasure liquide puisse s'écouler sur l'onde et former le joint de brasure.

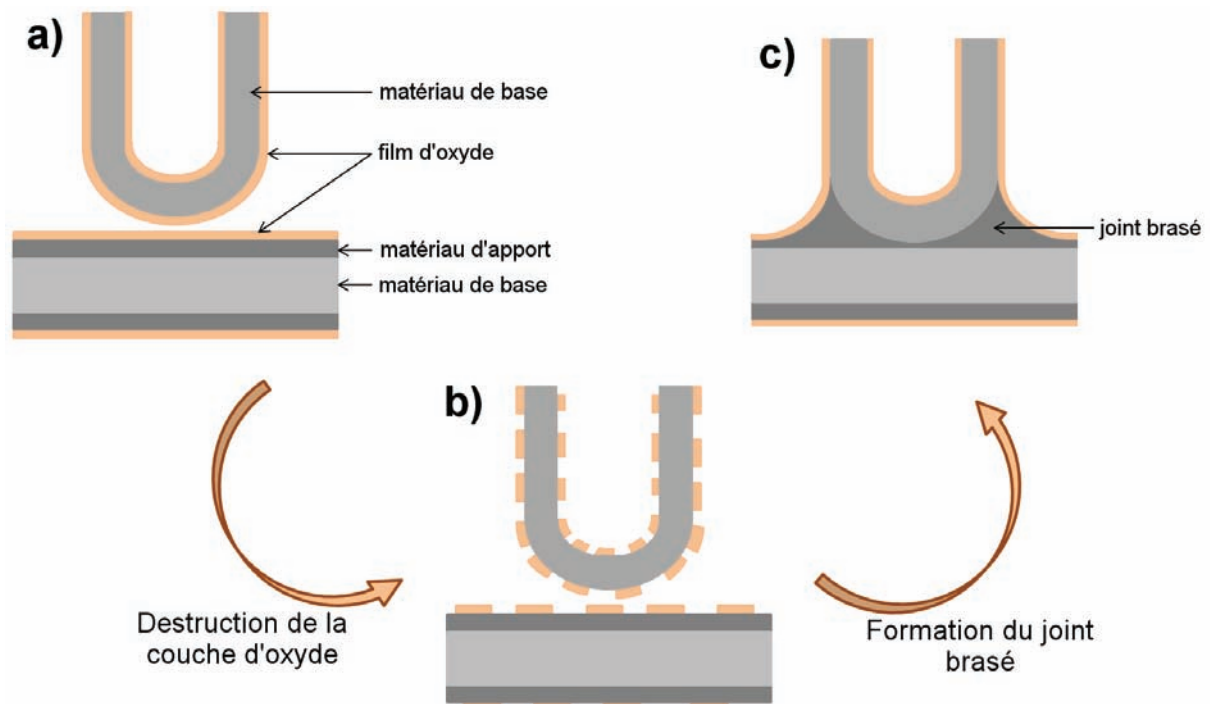


Figure I-5. Déroulement du brasage : a) mise en contact, b) destruction de la couche d'oxyde, et c) formation du joint brasé

Les différents procédés de brasage de l'aluminium se différencient par la méthode de destruction de la couche d'oxyde. On distingue deux grands types de procédés qui sont détaillés dans le Tableau I-3. La première catégorie regroupe les brasages avec flux qui utilisent des produits chimiques pour décaper la couche d'oxyde qui recouvre les pièces à assembler. Les effluents obtenus doivent être traités, et les normes en matière de rejets sont de plus en plus strictes. De plus, compte tenu de

l'augmentation de la taille des échangeurs thermiques, le brasage avec flux est devenu inenvisageable dès les années 1970 [5]. La deuxième catégorie, le brasage sans flux, s'est vite imposée pour les assemblages complexes. Cette technique utilise le magnésium ou le bismuth pour détruire la couche d'oxyde.

Procédé	Conditions	Environnement	Flux
Brasage avec flux	Flux corrosif	Bain de sel	KCl – NaCl LiCl – AlF ₃ NaF
		Four à air	KCl – NaCl LiCl – AlF ₃ NaF ZnCl ₂
	Flux non corrosif Procédé Nocolok	Atmosphère inerte à bas point de rosée	AlF ₃ KF – LiF NaF – CaF ₃
Brasage sans flux	Sous atmosphère contrôlée	Atmosphère neutre Point de rosée ≤ -40°C	
	Sous vide avec évaporation de Mg ou Bi	Vide poussé ≤ 1,10 ⁻⁵ Torr	
		Vide moyen ≤ 1,10 ⁻⁴ Torr	

Tableau I-3. Caractéristiques des procédés de brasage avec flux et sans flux utilisés industriellement.

I.2.iii. Le brasage sous vide

Parmi les brasages sans flux, on distingue le brasage sous vide et le brasage sous atmosphère contrôlée. Dans les travaux de Sugiyama [4], des essais sous différentes atmosphères sont recensés et le brasage sous vide apparaît comme celui étant le plus fiable, avec le moins de défauts observés.

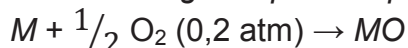
Miller a découvert que la présence de vapeur de magnésium dans le four de brasage permettait au métal d'apport de s'écouler sous vide ou sous atmosphère inerte. Cette découverte a fait l'objet d'un brevet [6]. La vapeur peut être produite par du magnésium sous forme de poudre, fil ou feuillard placé dans l'enceinte de brasage ou en chauffant du Mg dans un compartiment séparé et en l'envoyant ensuite dans l'atmosphère du four de brasage. Dans notre cas, le Mg est contenu dans le matériau d'apport, à savoir le placage des tôles de séparation.

Terrill et coll. [7] ont expliqué le mécanisme par lequel le Mg, les terres rares et certains gaz réactifs permettent le brasage sous vide de l'aluminium. Si M représente le métal et MO l'oxyde, les réactions suivantes sont nécessaires pour que le brasage ait lieu :

1. Destruction de la couche d'oxyde



2. Effet getter pour empêcher la ré-oxydation de surfaces



On dit que le magnésium a un effet piègeur (appelé getter dans la littérature) car il réagit avec l'eau et l'oxygène présents dans l'atmosphère de brasage. En effet, même si le four est sous vide secondaire, des résidus d'eau et d'oxygène sont toujours présents (des pièces à l'intérieur de l'enceinte peuvent dégazer, par exemple). Les auteurs de l'article ont démontré que c'est le magnésium qui a la plus haute pression de vapeur parmi les métaux qui permettent le brasage sous vide. Le

mécanisme de destruction de la couche d'oxyde par le magnésium sera décrit plus en détails ultérieurement.

Le Bi est également ajouté à certains alliages (le 4104 par exemple) car il diminue la viscosité du matériau d'apport, et cela est exacerbé sous vide. Il permet ainsi d'obtenir des joints brasés plus uniformes [8].

I.2.iv. Alliages utilisés

I.2.iv.a. Choix des alliages

Au cours du brasage, le métal d'apport fond pour former le joint brasé, et le métal de base doit rester solide. La température de brasage doit donc être comprise entre le liquidus du métal d'apport et le solidus du métal de base.

Les alliages de la série 3XXX sont utilisés pour la fabrication de tôles plaquées pour échangeurs en raison de leur bonne conductivité thermique, de leur aptitude au formage et de leur résistance élevée à la corrosion.

Les alliages 4343 et 4045/4047 sont couramment choisis comme métal d'apport pour les échangeurs automobiles. Ils ne contiennent pas ou peu de Mg et sont brasés sous flux. Ce sont ceux qui sont le plus décrits dans la littérature. Les alliages 4104 et 4004 sont spécifiques au brasage sous vide [9] ; ils ont des intervalles de fusion compris entre 555°C et 590°C, contiennent 9-10,5% de Si, 1-2% de Mg, et le 4104 contient également du bismuth.

Le couple 3003/4004 est exploité dans les échangeurs Fives Cryo. Sur la Figure I-5, nous voyons que les tôles de séparation sont constituées d'une âme en 3003 plaquée des deux côtés par un alliage 4004. Les ondes sont en alliage 3003 sans placage. Le Tableau I-4 et le Tableau I-5 présentent les intervalles de compositions chimiques du 3003 et du 4004.

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Autres	Al
% mass.	≤0,6	≤0,7	≤0,05-0,2	1,0-1,5	-	≤0,1	≤0,05	Base

Tableau I-4. Intervalles de composition chimique du 3003, spécifications

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Autres	Al
% mass.	9,0-10,5	≤0,8	≤0,25	≤0,10	1,02-2,02	≤0,2	≤0,05	Base

Tableau I-5. Intervalles de composition chimique du 4004, spécifications

I.2.iv.b. Rôle des éléments d'alliage

Le manganèse est l'élément d'alliage majoritaire dans la série 3XXX. Il rend l'alliage relativement apte au formage [2]. Des précipités riches en Mn de petite taille (appelés dispersoïdes) stabilisent la taille de grain durant les recuits à haute température, ce qui améliore la résistance mécanique et l'aptitude au formage de l'alliage concerné. Le Mg peut être ajouté pour augmenter la résistance mécanique de l'alliage. Le Fe, généralement présent en petite quantité, est connu pour son effet de « polissage » lors des opérations d'emboutissage. On verra par la suite qu'il est présent dans certains précipités riches en Mn.

Les alliages 4XXX sont peu ductiles, et cela est dû à leur forte teneur en Si, qui est l'élément d'alliage majoritaire. Ce dernier est présent sous forme d'intermétalliques ou de particules de Si qui rendent l'alliage fragile. Les alliages 4XXX, dont le 4004 fait partie, sont choisis comme matériaux d'apport pour le brasage car le Si abaisse leur température de fusion [9] grâce à l'eutectique biphasé (Al)-Si. Dans le système binaire Al-Si, l'eutectique est à environ 12,6 %mass. et 577°C (Figure I-6). Enfin, le Si améliore la coulabilité de l'alliage. Cela a un intérêt évident pour des utilisations de fonderie. Nous verrons par la suite que le matériau d'apport doit s'écouler sur les pièces à assembler lors du brasage. Sa viscosité et sa tension interfaciale sont donc des paramètres à maîtriser dans ce procédé.

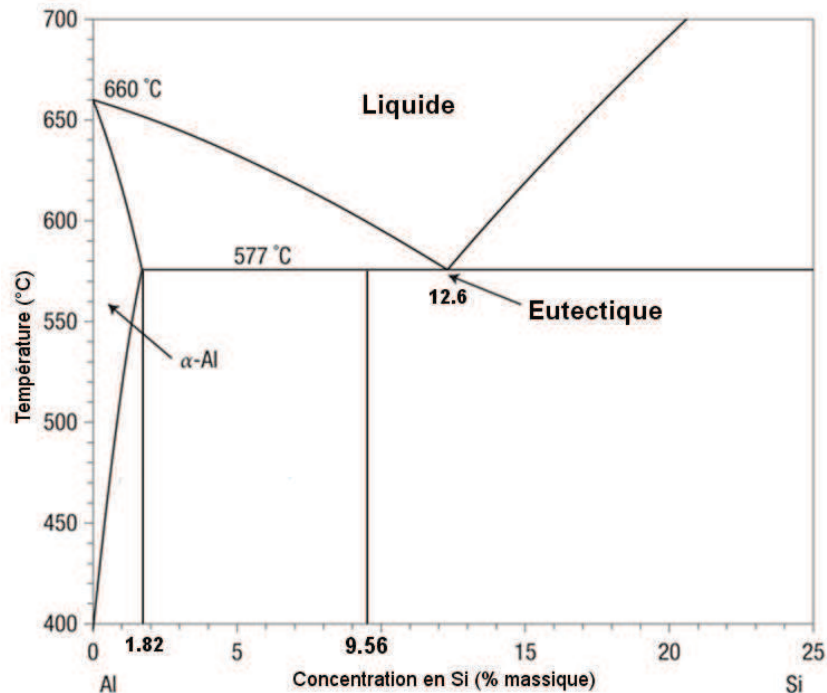


Figure I-6. Diagramme binaire Al-Si. La concentration de 9,56%mass. en Si correspond à la composition nominale du 4004 (voir Chapitre II) [2]

Le Mg est le deuxième principal élément d'alliage dans le 4004. Il permet de détruire la couche d'oxyde à la surface des pièces à assembler, et il a un effet getter. Childree et Harris [10] se sont intéressés à l'influence de la quantité de Mg sur la taille des joints formés. Ils montrent que la quantité optimale de Mg dans le métal d'apport est comprise entre 0,6 et 1%, et trouvent que c'est pour cet intervalle de concentration que la tension de surface liquide-vapeur est optimale. Comme c'était le cas pour le Si, le Mg permet également d'abaisser le point de fusion du 4004 qui est l'alliage d'apport, jusqu'à un eutectique aux alentours de 550°C (nous le verrons dans le paragraphe suivant).

1.2.iv.c. Phases présentes

1) Alliage 3003

Les phases identifiées dans le 3003 sont (Al), $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$. La Figure I-7 présente la section isoplèthe calculée par Balitchev et coll. pour le système quaternaire Al-Mn-Fe-Si à 1,0%Mn et 1,0%Fe [11].

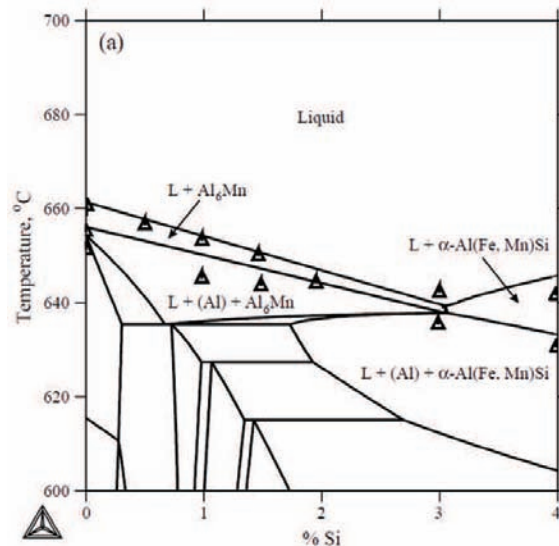


Figure I-7. Isoplèthe du système Al-Mn-Fe-Si calculé pour 1,0% Fe et 1,0% Mn [11].

Pour les alliages à 1% et plus de Mn et des teneurs en Si et en Fe assez faibles, comme c'est le cas du 3003, Mondolfo [12] montre que la première phase qui se forme lors de la solidification est $\text{Al}_6(\text{MnFe})$, en accord avec la Figure I-7. Pour des teneurs en Si supérieures à environ 0,8%, la Figure I-7 montre que la phase $\text{Al}_6(\text{MnFe})$ réagit péritectiquement avec le liquide pour former une phase $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{FeMn})_3$, appelée communément $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. On note que la dénomination $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ ne fait pas référence à la stœchiométrie de la phase, mais aux éléments qui la constituent, en considérant que Fe et Mn sont équivalents par substitution. Munson [13] s'intéresse au système Al-Fe-Si et en particulier à la phase $\alpha\text{-AlFeSi}$. Il montre que l'ajout de Mn stabilise la phase cubique centrée $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ au lieu de la phase hexagonale $\alpha\text{-AlFeSi}$.

Li et Arnberg présentent une image obtenue par MEB d'un alliage 3003 brut de coulée, où l'on distingue les particules que l'on appelle primaires, issues de la solidification du lingot (Figure I-8). Alexander et Greer [14] nous expliquent que ces particules appartiennent majoritairement à la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$, issue de la réaction : $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$. La phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ représente 5% du volume des particules.

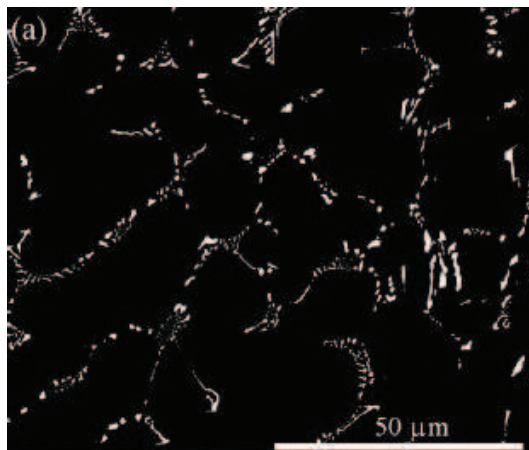


Figure I-8. Observation au MEB de la microstructure d'un lingot de 3003 à l'état brut de coulée, réalisée par Li et Arnberg [15]

L'évolution de la microstructure du 3003 durant les traitements thermiques subis par le lingot initial a été observée [14]–[18]. Avant l'opération de laminage à chaud, le lingot subit généralement un recuit d'homogénéisation de plusieurs heures à 600°C, durant lequel une partie des particules $Al_6(Mn,Fe)$ est transformée en $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$. Cette réaction a été étudiée en 1979 par Furrer [19]. Li et Arnberg ont montré que la transformation devient active au-dessus de 400°C, comme en témoigne la Figure I-9.

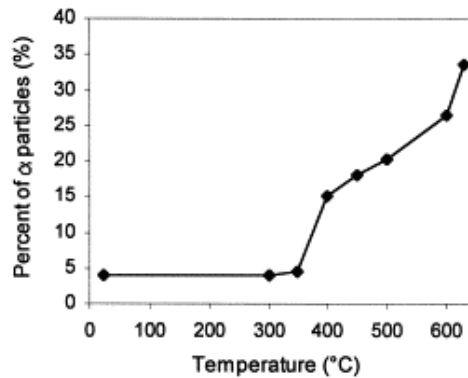


Figure I-9. Evolution de la fraction des particules $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ sur l'ensemble des particules du 3003 au cours du chauffage, déterminée par Li et Arnberg [15]

Dehmas et coll. [16] montrent que la fraction totale des particules primaires est constante durant le traitement d'homogénéisation (de $3,0\pm 0,2$ %surf. à 20°C à $3,1\pm 0,2$ %surf. à 600°C). Si tel est le cas, le recuit d'homogénéisation ne permet pas de diminuer la quantité de précipités primaires.

Furrer [19] a montré qu'au cours du chauffage, des particules de faible taille appelées dispersoïdes précipitent. Li et Arnberg [17], qui montrent que ces dispersoïdes sont constitués de phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$, ont étudié l'évolution de leur fraction volumique au cours du recuit d'homogénéisation. Sur la Figure I-10, on voit que les dispersoïdes atteignent une taille d'environ 100 nm après un chauffage du lingot à 580°C.

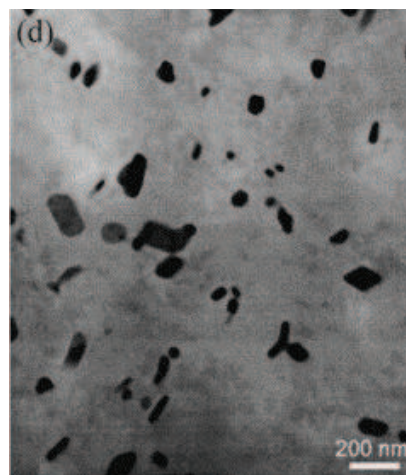


Figure I-10. Observation au MET des dispersoïdes dans un lingot de 3003 chauffé à 580°C [17].

D'après la littérature, on distingue donc couramment dans l'alliage 3003 des particules de tailles micrométrique (5 à 10 μm) que l'on appellera précipités dans la suite de ce mémoire, et des particules de taille nanométrique ou sub-micrométrique (100 nm) que l'on appellera dispersoïdes. Les précipités peuvent être constitués de

phases $Al_6(Mn,Fe)$ et/ou $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$, alors que les dispersoïdes sont de la phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$.

2) Alliage 4004

La Figure I-11 représente la projection du liquidus du système Al-Si-Mg dans le coin riche en Al. On y trouve la présence d'un eutectique à 555°C, qui implique les phases (Al), Si et Mg_2Si . On s'attend à trouver ces phases dans le 4004.

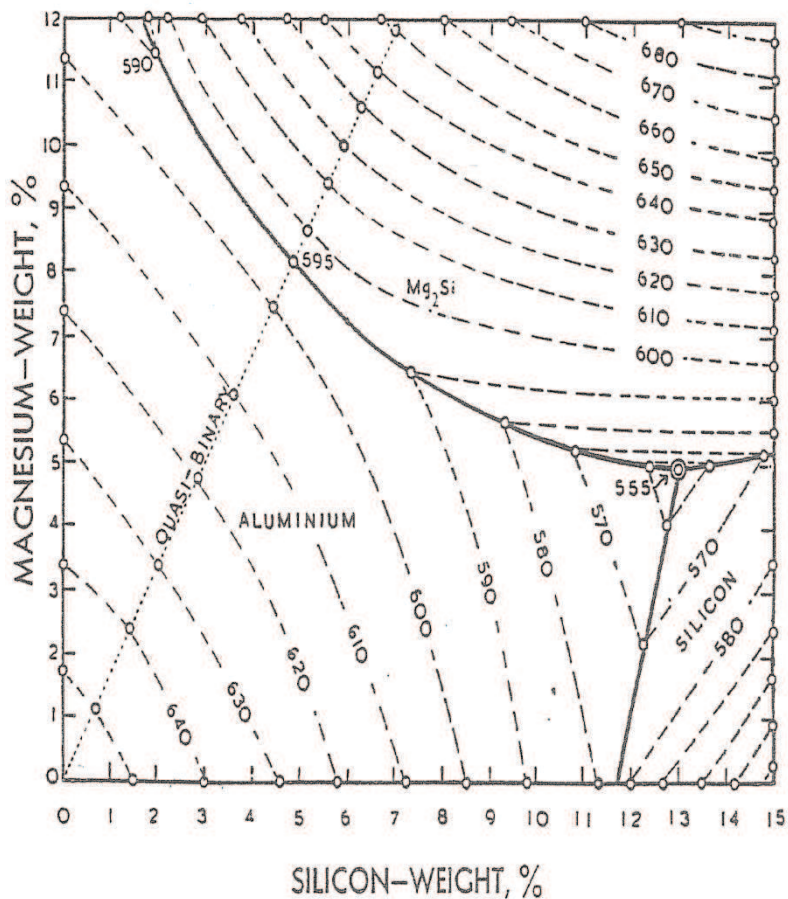


Figure I-11. Projection du liquidus dans le système Al-Mg-Si [20]

Dans sa thèse, Ferdian [21] s'intéresse à la solidification d'un alliage A356 qui est relativement proche du 4004 en termes de composition chimique. Par analyse ATD, Ferdian observe au cours de la solidification la précipitation des dendrites (Al), l'apparition de l'eutectique (Al)-Si, et enfin les eutectiques terminaux présentés dans le Tableau I-6, tirés des travaux de Backerud et coll. [22].

Réactions lors de la Solidification d'un alliage A356	Température de début de réaction (°C)
L → dendrites (Al)	610-615
L → (Al) + Si ou	577
L → (Al) + Si + β -Al ₅ FeSi	575
L → (Al) + Si + Mg ₂ Si	555
L → (Al) + Si + Mg ₂ Si + π -Al ₈ FeMg ₃ Si ₆	550-554

Tableau I-6. Réactions prenant place lors de la solidification d'un alliage A356. Adapté de la thèse de Ferdian [21], qui cite Backerud et coll. [22].

D'autres phases doivent leur présence au Fe et au Mn contenus dans le 4004. Mondolfo a étudié les alliages de base Al-Si [12] et trouve, pour un alliage brut de coulée contenant 7% Si, 0,5% Mg et 0,2% Fe, des aiguilles de Si, des précipités de Mg₂Si et des aiguilles de FeSiAl₅. La phase FeMg₃Si₆Al₈ est aussi susceptible de se former et, si la concentration Mn+Fe dépasse 0,8%, la phase α -Al(Mn,Fe)Si peut être trouvée. Enfin, concernant la température de fusion, l'auteur situe l'eutectique contenant les phases Al- FeMg₃Si₆Al₈- Mg₂Si-Si à 555°C.

Nafshar et coll. [23], qui s'intéressent à des tôles plaquées en aluminium (3XXX plaqué 4XXX) observent la présence de particules de Si dans le placage. Tu et coll. [24], Yoon et coll. [25] et Lacaze et coll. [26] font le même constat pour un alliage 4343 qui ne contient pas de Mg (Lacaze et coll. détectent également des particules contenant Al, Fe et Si). Marshall et coll. [27] caractérisent un alliage 4104, qui contient du Mg (1 à 2%) et ne font état que de particules de Si. Anderson s'intéresse à un alliage qui contient 9,7% Si, 1,5% Mg et 0,1% Bi [28] et observe des particules de Si et des particules Mg₂Si. Cela est confirmé par l'étude de Winterbottom et Gilmour [29]. Ambrose fait la même observation pour un 4004 [9]. Nylén et coll. [30] font état de plusieurs phases présentes dans un 4104 (0,20%Fe, 1,23%Mg, 0,06%Mn, 9,85%Si), dont la composition est très proche de celle du 4004. Ils recensent les phases Si, Al₈FeMg₃Si (π), Al₅FeSi (β) et Mg₂Si.

L'alliage 4004 a été peu étudié dans la littérature, mais en recoupant les informations données pour d'autres alliages de la série 4XXX, on peut donc s'attendre à trouver les phases : Si, Mg₂Si, Al₈FeMg₃Si (π), Al₅FeSi (β) et α -Al(Mn,Fe)Si. Un objectif de l'étude sera de confirmer cela, et également d'étudier l'évolution de la nature et de la composition des phases au cours du cycle de brasage complet.

I.3. Le brasage isotherme

I.3.i. Principe théorique

I.3.i.a. Alliages binaires

L'assemblage isotherme à phase liquide transitoire (TLP est l'acronyme anglais) est couramment utilisé pour les alliages résistant à hautes températures, comme les superalliages par exemple. Tuah-Poku et coll. [31] ont décrit les étapes qui caractérisent ce procédé basé sur la diffusion. Elles sont illustrées sur la Figure I-12 dans le cas d'un système binaire avec eutectique A-B où une couche d'un métal pur B est intercalée entre deux pièces d'un métal pur A ^{a)}. Le sandwich ainsi créé est porté à la température d'assemblage T_B (au-dessus de la température d'eutectique

T_E), sous vide ou sous atmosphère inerte. En raison du contact intime entre les atomes de A et les atomes de B à l'interface entre les deux métaux, la couche intermédiaire fond rapidement et la zone fondue s'élargit très vite en dissolvant une partie du métal A adjacent ^{b)}. Le liquide ainsi créé s'homogénéise pour atteindre la concentration $C^{L\alpha}$. Le processus d'élargissement de la zone fondue est inversé lorsque les atomes de B commencent à diffuser dans le solide A, le métal de base ^{d)}. La solidification commence. Elle continue jusqu'à ce que le liquide résiduel soit totalement consommé ^{e)}. Un recuit est enfin effectué pour homogénéiser la zone correspondant à l'ancienne interface ^{f)}. Lesoult [32] a modélisé ces étapes, comme le soulignent Tuah-Poku et coll. [31].

En pratique, le brasage tel que décrit ci-dessus nécessite des temps très longs. Compte tenu des impératifs industriels, on ne va pas toujours jusqu'au bout de la solidification isotherme. Lorsqu'on refroidit alors qu'il reste du liquide, il peut y avoir formation d'un eutectique durant la (re)solidification.

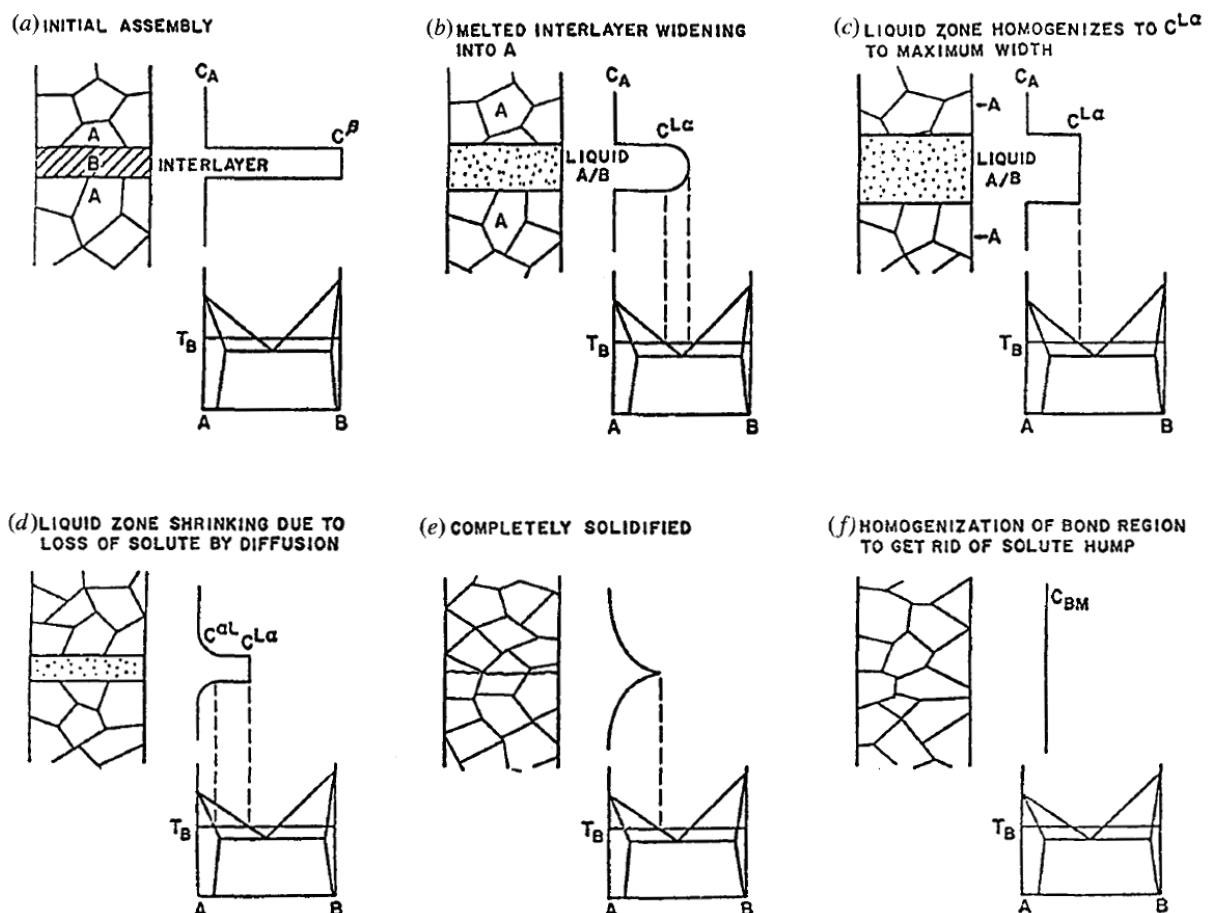


Figure I-12. L'assemblage TLP (Transient Liquid Phase brazing) décrit par Tuah-Poku [31]

En pratique, plutôt que d'apporter un matériau d'apport pur B, on utilise un alliage A-B proche de l'eutectique pour diminuer l'épaisseur de A redissoute et pouvoir passer plus rapidement à l'état liquide, permettant ainsi le mouillage par capillarité. Dans leur article, Engström et Gullman [33] prennent l'exemple d'un système binaire Al-Si dans lequel la brasure contient 10 %mass. de Si et le métal de base en contient 0,5 %mass. Lorsque la température de brasage est atteinte, ce système n'est pas à l'équilibre. L'équilibre correspond à un liquide contenant environ 8,5 %mass. de Si et un solide en contenant environ 1 %mass (Figure I-13). Afin d'atteindre cet équilibre

thermodynamique, le liquide dissout une partie du solide. Durant le processus de dissolution, la concentration en Si du côté solide est maintenue à l'équilibre local par diffusion du Si depuis le liquide dans le solide. Lorsque suffisamment de métal de base a été dissous, et que la concentration du liquide a atteint celle d'équilibre (environ 8,5 %mass. de Si), la dissolution s'arrête.

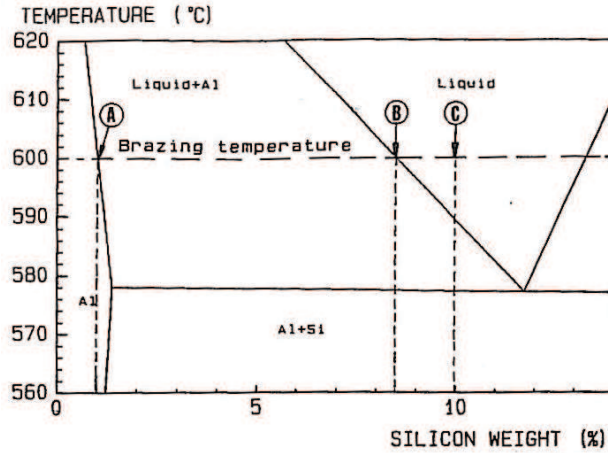
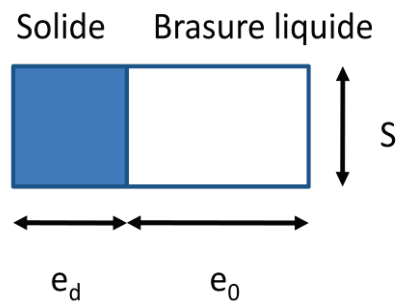


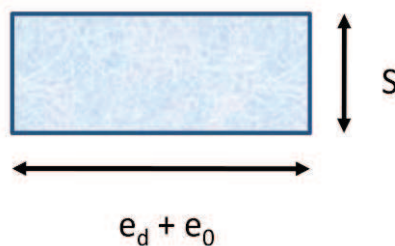
Figure I-13. Dissolution dans le cas d'un système binaire. A : Concentration en Si à l'équilibre à l'interface entre la brasure en fusion et l'âme solide. B : concentration en Si à l'équilibre du métal d'apport en fusion à l'interface entre la brasure et l'âme solide. C : concentration en Si du métal d'apport. [33]

Il est possible de prévoir l'épaisseur de matériau de base dissoute pour un système binaire. On note C_L^* la composition (en masse) du liquidus et C_S^* la composition (en masse) du solidus, à l'équilibre. On considère, à l'état initial, que la brasure est un liquide homogène de composition massique C_B , d'épaisseur e_0 et de masse volumique ρ_B . Le métal de base solide est homogène, de composition massique C_{MB} et de masse volumique ρ_{MB} .



Soit e_d l'épaisseur de métal de base dissoute.

A la fin du processus, on considère que le liquide est homogène, de composition C_L^* et de masse volumique ρ_L .



Si m est la masse totale de soluté, on a à l'état initial : $m = C_{MB} \cdot m_{MB} + C_B \cdot m_B$, avec m_{MB} , masse totale du métal de base sur l'épaisseur « e_d » et m_B , masse totale de la brasure sur l'épaisseur « e_0 ». On a donc $m = C_{MB} \cdot \rho_{MB} \cdot e_d \cdot S + C_B \cdot \rho_B \cdot e_0 \cdot S$.

A la fin, on trouve : $m = C_L^* \cdot m_L = C_L^* \cdot \rho_L \cdot (e_d + e_0) \cdot S$, avec m_L la masse totale de liquide sur l'épaisseur « $e_d + e_0$ ».

Finalement, il y a conservation de la masse (on ne tient pas compte de la diffusion dans le métal de base) :

$C_{MB} \cdot \rho_{MB} \cdot e_d + C_B \cdot \rho_B \cdot e_0 = C_L^* \cdot \rho_L \cdot e_d + C_L^* \cdot \rho_L \cdot e_0$ et $(C_L^* \cdot \rho_L - C_{MB} \cdot \rho_{MB}) e_d = (C_B \cdot \rho_B - C_L^* \cdot \rho_L) e_0$.
D'où l'expression de l'épaisseur dissoute :

$$e_d = \frac{(C_B \cdot \rho_B - C_L^* \cdot \rho_L)}{(C_L^* \cdot \rho_L - C_{MB} \cdot \rho_{MB})} \cdot e_0.$$

1.3.i.b. Application aux alliages ternaires

L'emploi d'alliages autres que binaires aura un impact sur le déroulement du brasage. L'addition d'un élément d'alliage ou plus implique ainsi que le système possède au moins un degré de liberté en plus. Ainsi, lors du brasage isotherme, les compositions du solidus et du liquidus peuvent varier, en particulier en fonction de la différence entre les vitesses de diffusion des éléments chimiques. Schnell analyse cela en détails dans sa thèse [34].

Schnell donne l'exemple d'un système ternaire biphasé A-B-C. Les seules phases stables à la température de brasage sont le liquide et une solution solide de la phase α . A est l'élément majoritaire pour les métaux de base et d'apport. B est un élément qui abaisse le point de fusion contenu dans le métal d'apport uniquement. C est contenu dans les deux métaux. On considère le cas où deux pièces de composition A-C sont brasées avec un métal d'apport A-B-C.

On se place dans le cas où le coefficient de diffusion de B dans la phase α est beaucoup plus élevé que le coefficient de diffusion de C ($D_B \gg D_C$). Schnell fait l'hypothèse que la température T_b est atteinte instantanément, et néglige donc l'étape de chauffage. Au début du brasage par diffusion, lorsque le métal d'apport fond, une partie de l'alliage de base A-C fond, puis l'élément B diffuse dans ce dernier. Mais cette diffusion se fait en compétition avec celle de l'élément C. Contrairement au cas des systèmes binaires, le liquide n'est pas à l'équilibre et change constamment de composition durant la dissolution. La dissolution prend fin lorsque la composition du liquide atteint la composition d'équilibre.

La principale différence entre alliages ternaires et binaires concerne l'étape de solidification isotherme. Dans le cas des alliages ternaires, la composition du liquide résiduel et la solubilité dans le solide des éléments abaissant le point de fusion changent en permanence. Ainsi, dans le cas où $D_B \gg D_C$, la solidification isotherme et le mouvement de l'interface solide/liquide sont gouvernées par B, l'élément qui diffuse le plus rapidement.

I.3.ii. Mécanismes structuraux intervenant durant le brasage

Le brasage isotherme, qui est un cas d'assemblage TLP, est caractérisé par des mécanismes physico-chimiques particuliers illustrés sur la Figure I-14 pour le cas de l'aluminium.

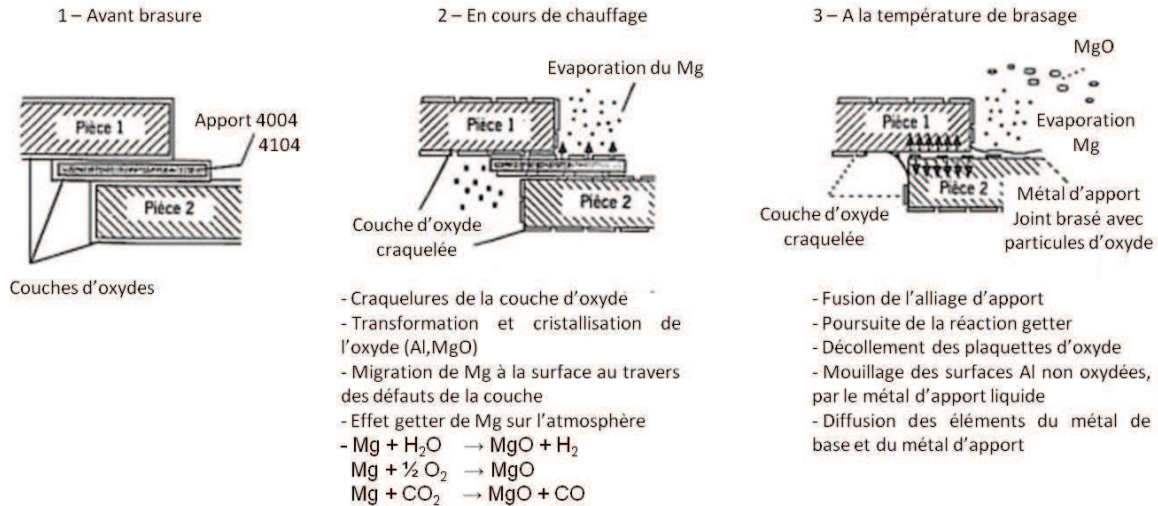


Figure I-14. Phénomènes physico-chimiques mis en œuvre durant le brasage [35]

On distingue, sur la Figure I-14, le chauffage, la destruction de la couche d'oxyde, la fusion du métal d'apport et l'écoulement de ce dernier pour former la brasure. Détaillons chacune de ces étapes pour le cas particulier des alliages d'aluminium.

I.3.ii.a. Chauffage et fusion

Cette étape du cycle est caractérisée par l'apparition du liquide et la destruction de la couche d'oxyde. McGurran [36] et Anderson [28] ont étudié par observation directe ou après trempé l'évolution de la surface d'un alliage Al-Si-Mg au cours d'un cycle de brasage.

Ils observent que jusqu'à 450 – 550°C la surface des alliages n'est pas modifiée. Au-delà de cet intervalle de température, la surface du placage change [36]. Cette altération, visible sur la Figure I-15, est associée par les auteurs à la réaction du Mg avec la couche d'oxyde qui recouvre le placage.

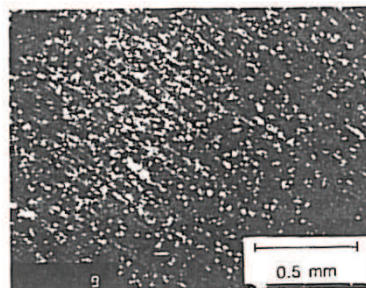


Fig. 2 – Surface of Al-9.3% Si-1.45% Mg brazing filler metal cladding heated to approximately 500°C (932°F)

Figure I-15. Modification de la surface du placage vers 500°C observée par McGurran et Nicholas [36]

A des températures plus élevées, proches de la température eutectique ternaire (555 - 560°C), la fusion partielle du placage commence, et le liquide à la composition eutectique est exsudé à travers la couche d'oxyde pour former une nouvelle surface [28]. Les photos de la Figure I-16 [36], montrent l'impact de l'exsudation de la phase liquide sur la surface du placage. Mc Gurran et Nicholas montrent que l'exsudation n'a lieu qu'en présence de magnésium et le phénomène semble être gouverné, d'après les auteurs, par la volatilité de cet élément chimique.

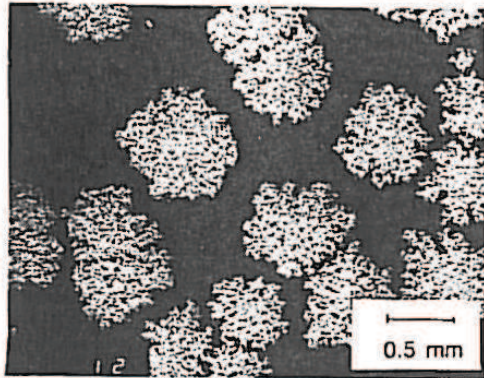


Fig. 4—Same as Fig 3: temperature still at 555°C (1031°F), but exuded areas have spread outwards over a period of several minutes

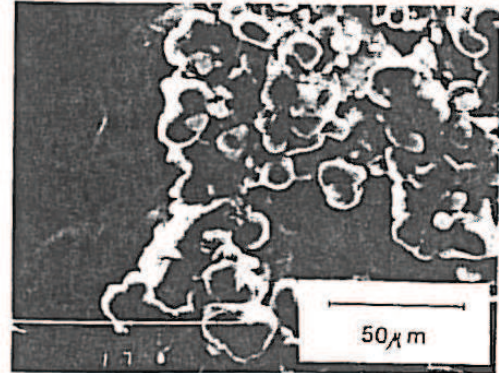


Fig. 5—Exuded region at 555°C (1031°F). Alloy globules have been raised above the original surface

Figure I-16. Modification de la surface de la brasure à 555°C [36]

Des opinions différentes s'affrontent pour la destruction de la couche d'oxyde. D'après Anderson [28] et Mc Gurran [36], l'exsudation de l'eutectique est responsable de la destruction de la couche d'oxyde initiale, qui devient perméable à l'écoulement du liquide eutectique.

En revanche, d'autres travaux [7], [37] et [38] montrent que le Mg en phase vapeur réduit la couche d' Al_2O_3 en un composé de type spinelle (AlMgO) qui favorise le mouillage du métal d'apport. La brasure liquide serait aspirée à la surface de l'oxyde et la recouvrirait totalement dès 551°C. Selon Winterbottom et Gilmour [29], la structure d' Al_2O_3 initialement amorphe devient cristalline et poreuse à une température supérieure à 400°C. Le Mg réagit avec l'oxyde au niveau des porosités (formation de MgO) et rend la couche d'oxyde perméable au liquide. Creber et coll. [39] ont repris et illustré cette hypothèse (voir Figure I-17).

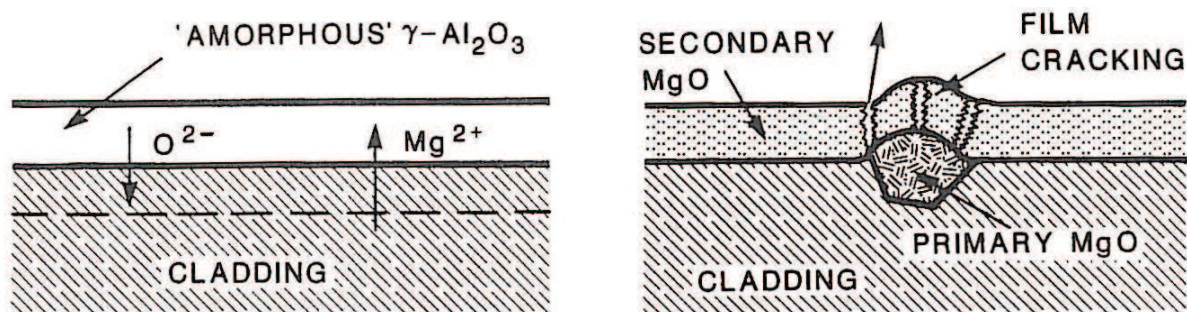


Figure I-17. Destruction schématisée de la couche d'oxyde [39]

La disparition du Mg au moment de l'exsudation du liquide eutectique conduit à la resolidification des exsudats. Ainsi, la nouvelle surface est maintenue solide jusqu'à 577°C, la température de l'eutectique binaire Al-Si [28], en supposant que le Fe et le Mn affectent peu cette température. Des observations in situ [36] montrent que la

surface du placage évolue de manière continue jusqu'à la température de l'eutectique binaire où la brasure devient liquide, et à ce moment la structure s'effondre et forme une couche continue de liquide (voir Figure I-18).

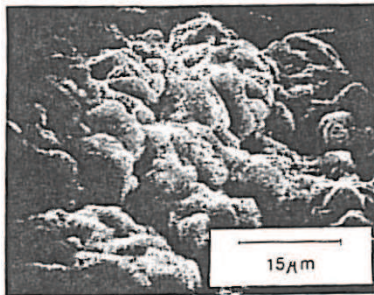


Fig. 12 – Same as Fig. 10, but at approximately 565°C (1049°F). The exudations are just beginning to form, disrupting the original surface

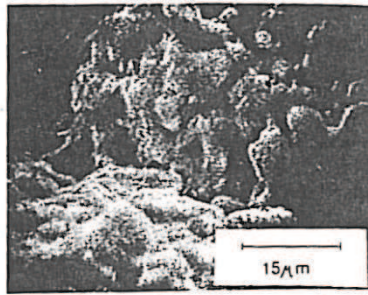


Fig. 13 – Same as Fig. 10, but at approximately 575°C (1067°F). The exudations have become greatly enlarged

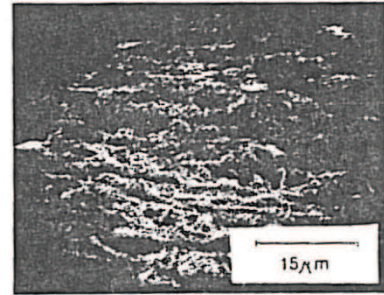


Fig. 14 – Same as Fig. 10, but at 577°C (1067°F). As the alloy approaches the fully molten state, the exudation structure collapses and braze flow takes place

Figure I-18. Effondrement des exsudats [36]

I.3.ii.b. Formation du joint brasé

1) Mouillabilité

Lors du brasage, le métal d'apport en fusion doit mouiller les ondes à l'état solide pour créer la jonction. On évalue la possibilité d'étalement de la brasure liquide via l'angle de contact entre le métal d'apport en fusion et la surface des ondes. L'angle de contact, noté θ sur la Figure I-19, est défini par la relation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} représentent respectivement les tensions de surface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. La mouillabilité est bonne lorsque θ se rapproche de 0° . Pour un solide donné, la composition du liquide doit être telle que γ_{SL} et γ_{LV} soient faibles. Ces deux paramètres contrôlent le mouillage.

La tension de surface liquide-vapeur dépend de la composition de l'alliage d'apport et de l'atmosphère de brasage. Le Mg abaisse la tension de surface du liquide [40].

La tension d'interface solide-liquide dépend encore de l'état de surface du solide ; les surfaces à braser doivent être dégraissées et débarrassées de la couche d'oxyde qui les recouvre.

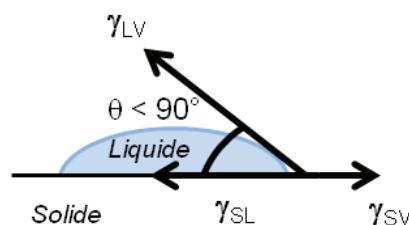


Figure I-19. Définition de l'angle θ , qualifiant la mouillabilité d'un solide par un liquide

Nous verrons par la suite que les joints de grains peuvent être sujets au mouillage par la brasure liquide. Le phénomène peut être néfaste à la qualité du brasage, il sera important de comprendre le mécanisme qui gouverne le mouillage préférentiel aux joints de grains.

2) Ecoulement de la brasure

L'alliage d'apport liquide peut s'écouler sur les parois des ondes à condition que les surfaces à assembler soient « nettoyées » de leur couche d'oxyde. Le temps de formation du joint brasé est estimé à une seconde (Winterbottom [37] cite Warner [41] pour cette information). Le cycle de brasage est donc déterminé par le temps qu'il faut pour amener l'échangeur à la température de brasage et détruire la couche d'oxyde. Terrill [42] s'intéresse à la taille du ménisque formé. Considérant une éprouvette dite « T » schématisée sur la Figure I-20 (a), Terrill explique comment calculer le facteur d'écoulement k (rendement de la brasure) en déterminant dans un premier temps l'aire A_f du ménisque formé (voir Figure I-20 (b)).

Le facteur k est défini par $k = \frac{V_f}{V_{ba}}$ où V_f est le volume du ménisque formé et V_{ba} est le volume de métal d'apport disponible pour former le ménisque. On considère que $\frac{V_f}{V_{ba}} = \frac{A_f}{A_{ba}}$ où A_f est la surface du ménisque formé et A_{ba} est la surface de métal disponible pour former le ménisque.

La relation liant A_f à k est $A_f = \frac{k.h.p.m}{n}$ où h.p.m est la quantité de liquide disponible, avec :

- h l'épaisseur initiale du placage
- p la largeur de la tôle plaquée
- n le nombre de ménisques formés
- m le nombre de surfaces plaquées qui participent à la formation des ménisques.

Les valeurs de h , p , m et n étant connues, il reste à calculer A_f pour obtenir la valeur de k . L'aire du ménisque formé est déterminée expérimentalement en mesurant le rayon de courbure r ou la gorge du ménisque w (voir Figure I-20 b) :

$$A_f = 0,215.r^2 \text{ ou } A_f = 1,3.w^2.$$

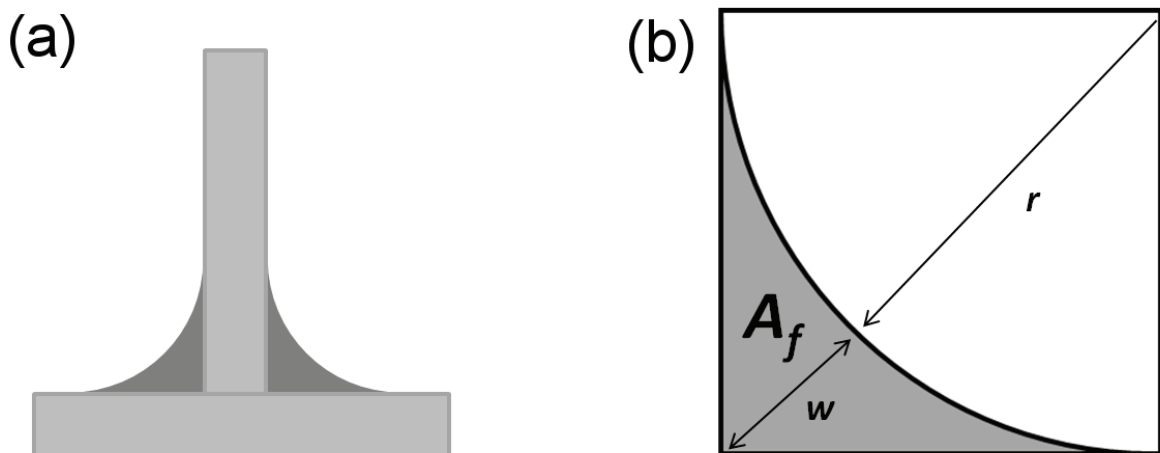


Figure I-20. Géométrie de l'éprouvette brasée considérée par Terrill [42] (a) et calcul de l'aire du ménisque formé (b)

L'auteur démontre ainsi qu'une partie seulement du placage participe au brasage. La Figure I-21 représente la quantité de liquide théoriquement disponible en fonction de la température, et les valeurs que l'auteur trouve expérimentalement. Les éprouvettes utilisées sont sous forme de T, et l'aire des jonctions formées est mesurée. Cette figure permet de prédire quelle quantité de placage est liquide au

moment du brasage (courbe du haut), et quel pourcentage de cette phase fluide s'écoule réellement (courbe du bas). Pour un alliage contenant 7,5 %mass. de Si (celui utilisé pour l'obtention de la Figure I-21), Terrill trouve que 50% seulement du métal d'apport est disponible pour le brasage. L'auteur explique cela de la manière suivante : la fusion commence aux joints de grain du placage, une grande partie de la phase liquide formée est retenue à ces endroits par capillarité et ne peut pas s'écouler pour former le joint brasé. L'auteur étudie le brasage en bain de sel, et il explique que le placage ne fond pas complètement lorsque le brasage est atteint. Dans le cas où la fusion est totale, les joints de grain disparaissent, et le phénomène décrit par Terrill n'est plus censé être observé.

Terrill a réalisé les mêmes essais pour une géométrie dans laquelle une surface plane est brasée à une surface courbe (comme dans le cas des ondes par exemple). Il trouve des facteurs d'écoulement trois fois plus grands que lorsque les deux pièces à assembler sont perpendiculaires. Cela est dû aux effets de capillarité et de tension de surface.

Enfin, il est avancé que plus la température de brasage est élevée, plus les ménisques sont larges, et plus le temps de brasage est long, plus les ménisques sont petits. Ainsi, si les temps de brasage sont trop longs, le Si contenu dans les ménisques toujours en fusion peut pénétrer dans les pièces à assembler, diminuant ainsi la quantité de matière qui constitue le joint brasé. Ce point sera abordé dans le paragraphe suivant. Nous verrons également qu'il existe un phénomène appelé mouillage secondaire, et qui peut être source de perte de brasure liquide, diminuant ainsi l'efficacité de la brasure.

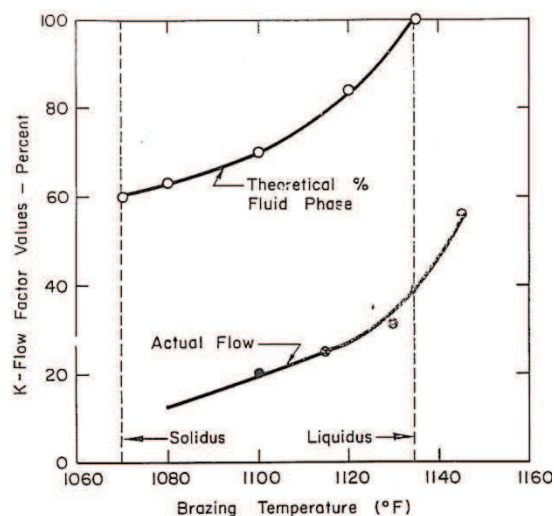


Figure I-21. Quantité de liquide théorique et quantité de liquide qui s'écoule réellement en fonction de la température [42]

Plus récemment, Gao et coll. [43] se sont appliqués à prévoir la topologie du joint brasé grâce au principe de conservation de la masse.

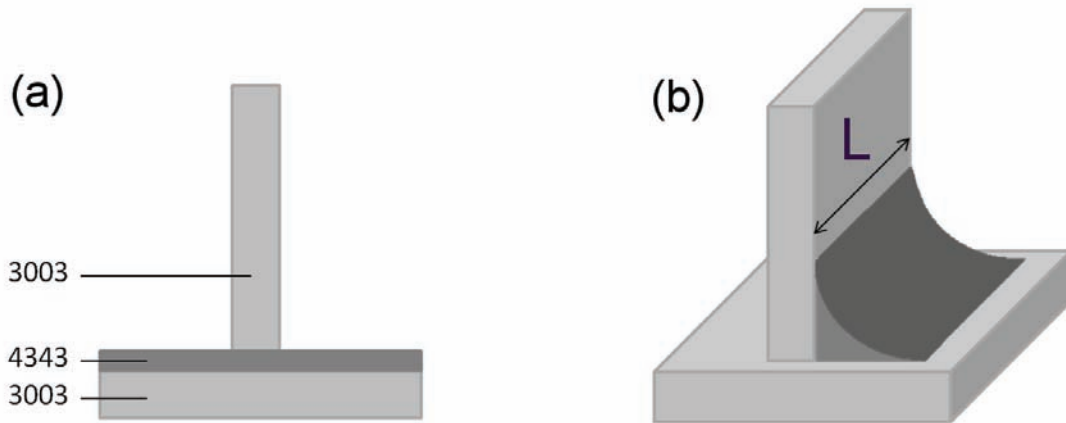


Figure I-22. Eprouvette en T utilisée par Gao et coll. en vue de la prédiction de la topologie du joint brasé a) avant brasage et b) après brasage [43].

Le système 3003/4343 avec brasage sous atmosphère contrôlée est étudié (Figure I-22 (a)). Les auteurs se basent sur certaines hypothèses :

- le placage résiduel est plan et a une épaisseur uniforme
- le placage résiduel a une épaisseur constante sur toute la profondeur du joint (L sur la Figure I-22 (b)), donc la mesure de l'aire du ménisque en 2D suffit pour calculer le volume du ménisque
- l'âme est très peu érodée, la masse du placage résiduel peut donc être calculée à partir de son épaisseur
- la durée du palier isotherme dans le cycle thermique considéré n'a pas d'influence sur le placage résiduel.

Pour un volume de joint donné, les auteurs définissent des énergies d'interfaces liquide/solide et liquide/vapeur, et prennent également en compte une énergie gravitationnelle. Ils modélisent ensuite la forme de la surface du joint pour laquelle la somme de ces énergies est minimale.

La Figure I-23 illustre les résultats de la modélisation effectuée. On peut en déduire que cette approche est en mesure de prédire correctement la topologie du joint brasé.

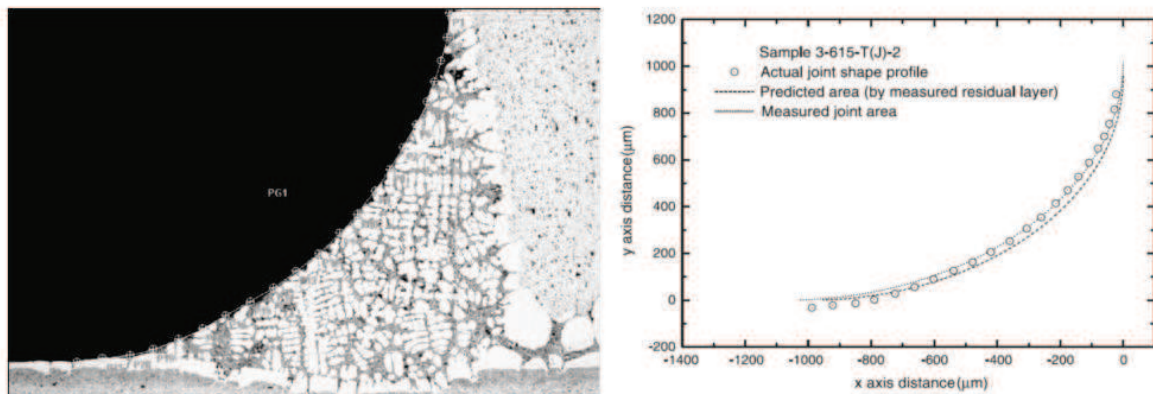


Figure I-23. A gauche, observation expérimentale de la formation d'une jonction brasée à 615°C. A droite, comparaison entre la topologie réelle de la jonction (par fit de points) et la prédiction de sa topologie. Les résultats concordent. [43]

Cependant, notons qu'il est complexe de calculer directement la quantité de placage effective pour le brasage, à cause de toutes les interactions qui impliquent le placage durant le brasage telles que la diffusion des éléments du placage vers l'âme, la dissolution de l'âme ou encore l'évaporation du Mg (cet élément est un tensio-actif et a une influence sur la tension de surface liquide/vapeur).

I.3.iii. Influence des paramètres du procédé

Voyons dans quelle mesure les différents paramètres du cycle de brasage influent sur le déroulement des étapes que nous venons de décrire.

I.3.iii.a. Atmosphère du four

Si la qualité de vide à l'intérieur du four n'est pas suffisante, la surface de la brasure peut être réoxydée avec la formation d'une couche de MgO à la surface de l'alumine [37] et [38]. Cela a pour effet d'empêcher un écoulement correct de la brasure. La Figure I-24, tirée des travaux de Winterbottom [37] résume les conditions expérimentales en terme de qualité du vide et de pressions partielles en O₂ et H₂O nécessaires pour mener à bien le brasage en fonction de la température. Avant d'atteindre 400°C, la couche d'oxyde protège le placage de l'oxydation, et le chauffage peut même être mené sous air. A partir de 400°C, la couche d'oxyde est poreuse, la qualité du vide devient critique, et les pressions partielles en O₂ et H₂O doivent être réduites ($<10^{-5}$ Torr = 10^{-5} mbar) afin d'empêcher la formation de MgO à la surface du placage. Si cela est fait correctement, lorsque le placage commence à fondre, celui-ci peut mouiller correctement les surfaces à assembler jusqu'à l'écoulement du métal d'apport liquide et la formation du ménisque. De la même manière, Singleton et Mc Namara [44] mettent en garde les utilisateurs de fours de brasage contre une humidité excessive à l'intérieur de ceux-ci, qui pourrait entraîner des pressions partielles en O₂ et H₂O contre lesquels l'effet getter du Mg ne pourrait rien.

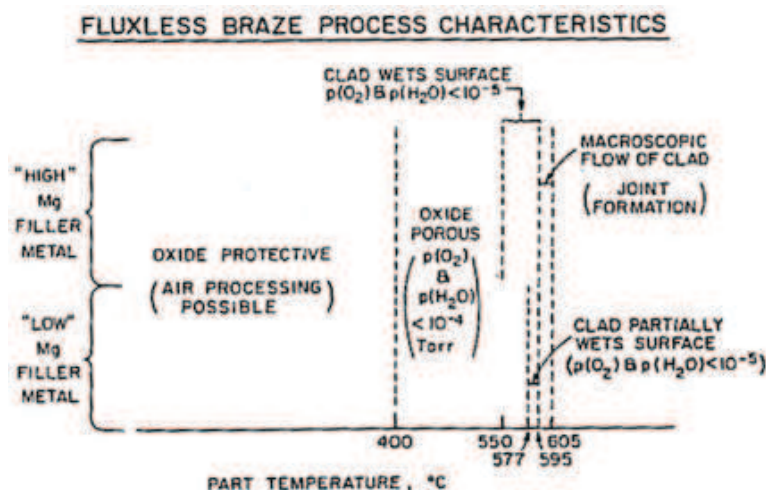


Figure I-24. Conditions expérimentales (qualité du vide, pressions partielles en oxygène et vapeur d'eau) requises pour accomplir un brasage satisfaisant en fonction de la température. Une teneur de 1,5 %mass. en Mg est qualifiée de haute (« high »). Tiré de Winterbottom [37].

I.3.iii.b. Vitesse de chauffage

Winterbottom montre qu'une vitesse de chauffage trop importante a des effets néfastes sur la destruction de la couche d'oxyde [37]. Les travaux de cet auteur portent sur l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique d'évaporation du Mg, dans le cas d'un alliage contenant 9,5% de Si et 1,5% de Mg. Sur la Figure I-25, on peut voir que pour une élévation de la vitesse de chauffage à 85°C/min, la sublimation du Mg démarre à 525°C et elle est exacerbée à la température de l'eutectique ternaire (550°C). Si le Mg ne remplit pas son rôle de getter, l'écoulement de la brasure est empêché par la présence de la couche d'oxyde.

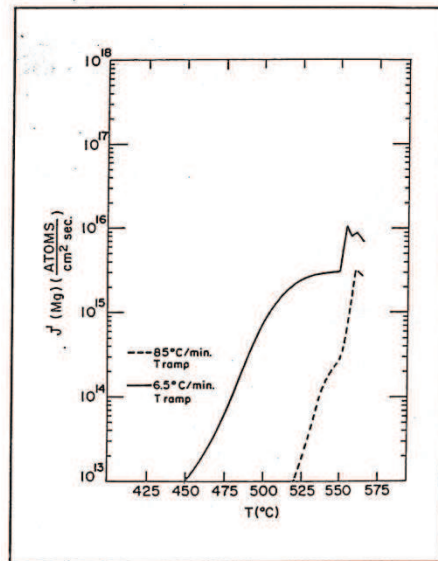


Fig. 3 — Magnesium vaporization rates for an Al-9.5Si-1.5Mg Alloy. Results with 85°C/min and 6.5°C/min heating rates

Figure I-25. Influence de la vitesse de chauffage sur la sublimation du Mg [37]

Nous savons également qu'une vitesse de chauffage lente permet d'assurer une bonne homogénéité de température. Cependant, Winterbottom souligne que des temps de chauffage trop longs entraînent des interactions excessives de l'environnement avec la couche d'oxyde, rendant celle-ci trop épaisse pour être détruite. Il est donc très important de trouver un compromis concernant la vitesse de chauffage pour la construction du cycle de brasage.

Les cycles de brasage présentés dans la littérature utilisent une vitesse de chauffage souvent cinq à dix fois supérieure à celle que nous étudions dans le cas des échangeurs. Nous pouvons nous demander quelle sera la cinétique d'évaporation du Mg dans de telles conditions.

I.4. Réalité du brasage isotherme

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que de nombreux phénomènes physico-chimiques sont mis en jeu durant le brasage. Ils interagissent et rendent plus complexe la compréhension des stades successifs du brasage en conditions industrielles.

I.4.i. Evaporation du Mg

Nous venons de voir au paragraphe précédent que le niveau de vide et la vitesse de chauffage ont une grande importance dans l'évaporation du Mg (voir les Figure I-24 et Figure I-25).

A ces paramètres s'ajoute le confinement des pièces au centre de l'échangeur. En effet, il est évident que le niveau de vide au cœur de l'échangeur peut ne pas être le même que celui en peau d'échangeur. Un mauvais niveau de vide peut avoir deux conséquences : le Mg pourrait ne pas détruire la couche d'oxyde et la ré-oxydation de surfaces pourrait être inévitable. Takemoto et Okamoto [45] ont étudié l'influence du couple quantité de Mg / degré de fermeture du système sur la qualité du brasage réalisé. Un schéma de leur essai est représenté sur la Figure I-26. Comme on peut le voir sur cette figure, un trou est percé dans la tôle plaquée. Dans le cas où aucun trou n'est fait, le système est fermé. Dans le cas où on n'utilise pas de tube, le système est ouvert. Pour les conditions intermédiaires, le degré de fermeture du système est directement relié au rayon du trou.

Même dans un four sous vide, des fuites peuvent survenir. Dans un système ouvert (la peau de l'échangeur en ce qui nous concerne), l'oxygène « de contamination » réagirait très rapidement avec les surfaces des pièces à braser, rendant ainsi la couche d'oxyde plus épaisse. Dans un système fermé (le cœur de l'échangeur), les surfaces sont protégées d'une oxydation excessive. C'est pour cela que, selon ces auteurs, une concentration en Mg plus importante (1,5 – 2 %mass.) est nécessaire pour des systèmes ouverts, même si le taux d'évaporation est plus élevé, que pour des systèmes fermés (où moins de 1%mass. suffit). Pour un système semi-ouvert, on constate une accumulation de MgO à la surface des pièces, et on observe que les joints brasés sont de mauvaise qualité quelle que soit la concentration en Mg.

Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre degré d'ouverture et quantité de Mg contenu dans la brasure. La concentration de Mg avant brasage étant la même dans tout l'échangeur (seul l'alliage 4004 est utilisé comme matériau d'apport), il sera donc intéressant d'étudier quelles peuvent être les différences entre le cœur et la peau de l'échangeur.

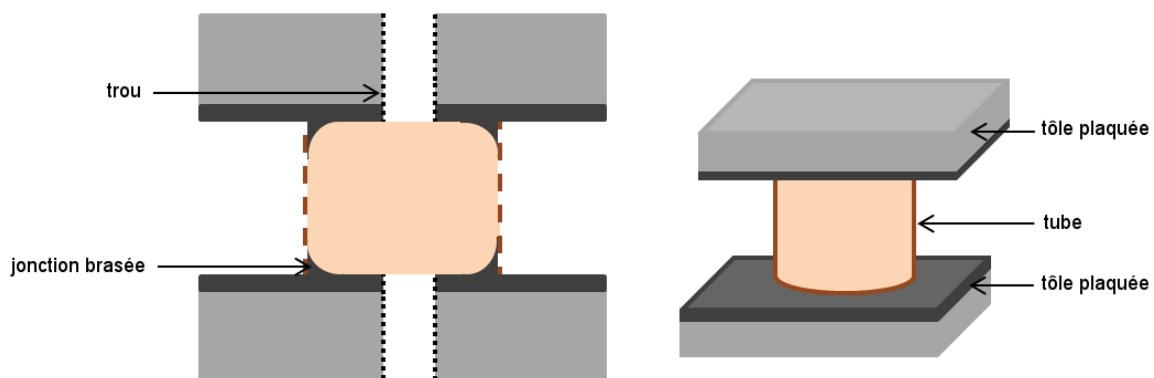


Figure I-26. Schéma de l'essai effectué par Takemoto et Okamoto [45] pour évaluer l'effet du degré de fermeture de l'enceinte de brasage sur la qualité des jonctions formées. Un tube est placé entre deux tôles plaquées, et ces dernières sont percées. Le degré de fermeture est directement lié au rayon du trou. Les jonctions brasées permettent d'assembler les tôles plaquées au tube.

I.4.ii. Rôle du Si

I.4.ii.a. Microstructure du placage en 4004

Hawksworth et Gray [46] ont étudié l'influence de la morphologie des particules de Si sur l'aptitude au brasage d'un alliage Al-Si.

Dans leur étude bibliographique, les auteurs expliquent que selon plusieurs études, il est préférable que la brasure possède une faible taille de grain. Sharples [47] étudie des microstructures d'échantillons brasés. Après l'opération d'assemblage, il observe que lorsque la brasure resolidifiée possède des grains sphériques de phase (Al) avec peu de liquide eutectique autour de celles-ci, les jonctions formées sont de bonne qualité. Au contraire, lorsque la brasure après brasage est caractérisée par des particules irrégulières de phase (Al) accompagnées d'une grande quantité de liquide les jonctions formées sont de mauvaise qualité. Sharples explique cela de la manière suivante. Au début de la fusion, les particules de Si présentes au sein de la matrice (Al) sont redistribuées et remplacées par les plaquettes grossières qui résultent de la fusion eutectique, de la coalescence, de la diffusion et de la solidification lente. Des petits grains (Al) entourés de phase liquide s'écoulent facilement, alors qu'à la même température le liquide riche en Si serait formé à l'intérieur des gros grains (Al) et ne pourrait pas participer à l'écoulement. L'auteur précise que cette explication est valable au tout début de la fusion. A des températures élevées, lorsque la brasure est complètement liquide, la taille de grains n'a plus d'importance.

Concernant la morphologie des particules de Si, Hawksworth et Gray expliquent qu'elle n'a pas d'influence sur la température et l'enthalpie de fusion. En revanche, Woods et coll. [48] ont montré que si la taille des particules excède 3 μ m, les propriétés d'écoulement de la brasure sont affectées.

I.4.ii.b. Diffusion du Si

Les échangeurs thermiques pèsent jusqu'à plusieurs tonnes, et comme il a été souligné précédemment, un chauffage lent est nécessaire pour, entre autres, garantir une homogénéité de température entre le cœur et la peau du corps brasé. La vitesse de montée en température est de l'ordre de 1°C/min au moment du brasage, et elle est à l'origine de phénomènes de diffusion exacerbés.

La Figure I-27 donne les coefficients de diffusion des éléments d'alliage dans l'aluminium. Le Si et le Mg sont ceux ayant les plus grands coefficients de diffusion.

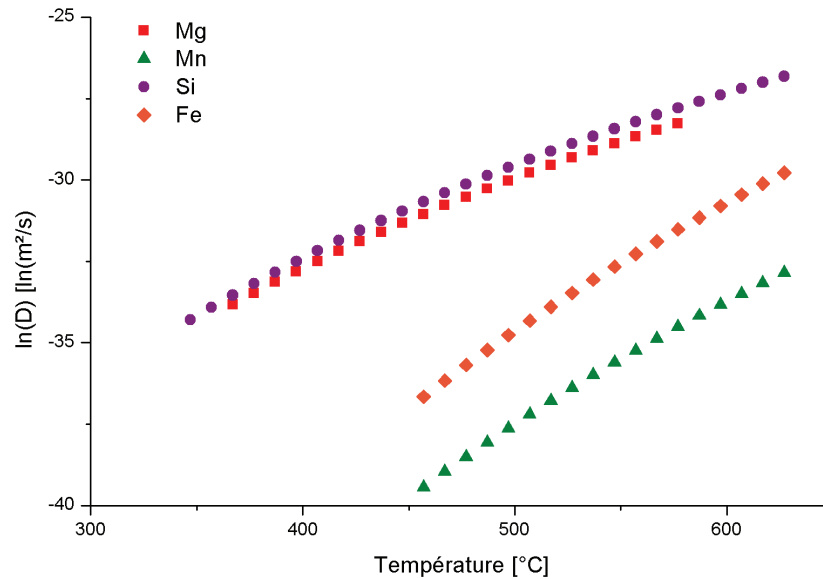


Figure I-27. Coefficients de diffusion des éléments d'alliage dans l'aluminium [49]

I.4.ii.c. Zone désaturée

La zone désaturée est un effet visible de la diffusion du Si. Terrill [42] a observé la présence d'une zone désaturée en Si qui apparaît au cours du chauffage et qui est schématisée sur la Figure I-28. Il donne l'exemple d'un placage contenant 13% de Si. Celui-ci est constitué d'une matrice d'aluminium contenant environ 1,5 %mass. de Si en solution solide et de particules de Si pur. Lors de maintiens isothermes, le Si en solution solide diffuse vers l'âme. Pour rétablir l'équilibre, les précipités sont dissous pour remettre du Si en solution. Une zone parallèle à l'interface placage/âme, vide de précipités, est ainsi créée à l'interface placage/âme. Dans les résultats de Terrill, la zone désaturée est visible à partir de temps de chauffage de 45 minutes à 574°C. On peut d'ores et déjà imaginer que le chauffage lent que l'on impose lors du brasage des échangeurs aura des effets similaires sur la diffusion du Si.

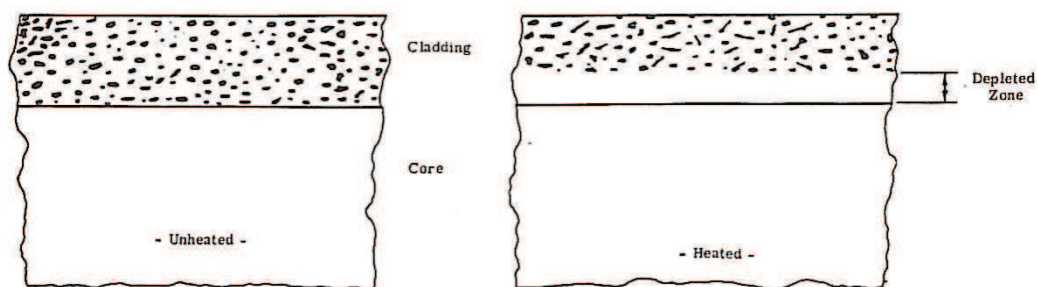


Figure I-28. Apparition de la zone désaturée en Si au cours du chauffage [42]

Le point de fusion de cette zone désaturée n'est plus le même que celui du placage initial, et il est probable qu'elle ne participe pas au brasage.

Nous avons vu dans un paragraphe précédent que Terrill prédit l'aire du ménisque formé à l'aide de la formule : $A_f = \frac{k.h.p.m}{n}$. La zone désaturée a un effet sur la taille du ménisque car elle diminue la quantité de placage disponible pour la formation du joint brasé. Il remplace ainsi h par $(h-y)$ où y est l'épaisseur de la zone désaturée.

I.4.ii.d. BDP (Bande Dense en Précipités)

La zone désaturée est due à la diffusion du Si à l'état solide, elle est formée au chauffage, avant que l'alliage d'apport ne fonde. Après la solidification de la jonction, on observe inversement l'apparition d'une bande dense en précipités dans la zone de l'âme proche du placage. Cette zone riche en Si est due à diffusion du liquide vers l'âme lors de l'étape de solidification. Elle a été observée par Lacaze et coll. [26] sur le couple 3003/4343, comme le montre la photo de la Figure I-29. La BDP joue un rôle dans la tenue à la corrosion de l'assemblage, c'est donc un effet de la diffusion à ne pas négliger.

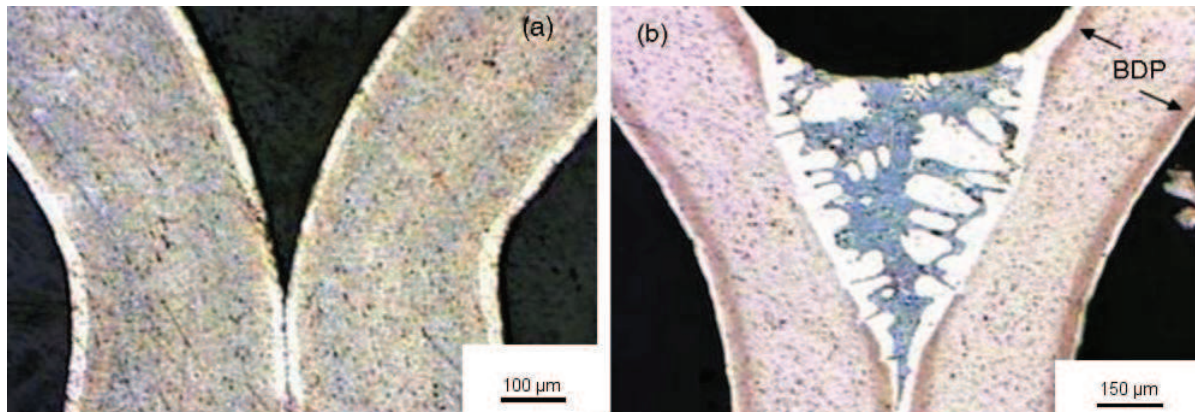


Figure I-29. Observation métallographique d'un assemblage avant brasage (a) et après brasage (b) par [26]

I.4.iii. Recristallisation du 3003

Les tôles plaquées sont issues d'un procédé qui regroupe des passes de laminage à froid et à chaud ainsi que des recuits². Les tôles avant brasage sont donc dans un état plus ou moins déformé, et le cycle thermique qui leur est imposé va donner lieu à des phénomènes de recristallisation et/ou restauration. Cela a un impact sur la taille de grains au moment du brasage, et il est important de maîtriser le phénomène. En effet, nous verrons au cours de l'étude que l'apparition de problèmes métallurgiques au cours du brasage semble être fortement liée à la taille de grains de l'âme.

I.4.iii.a. Ecroissage critique

Sur la Figure I-30 (tirée des Techniques de l'Ingénieur), on voit qu'il existe une relation entre l'écroissage induit par l'opération de laminage et la taille de grains atteinte après recuit. Notamment, on sait qu'il existe une valeur d'écroissage critique en-dessous de laquelle la recristallisation ne peut avoir lieu.

² Pour des alliages d'aluminium écrouis, la dernière étape est une passe de laminage à froid.

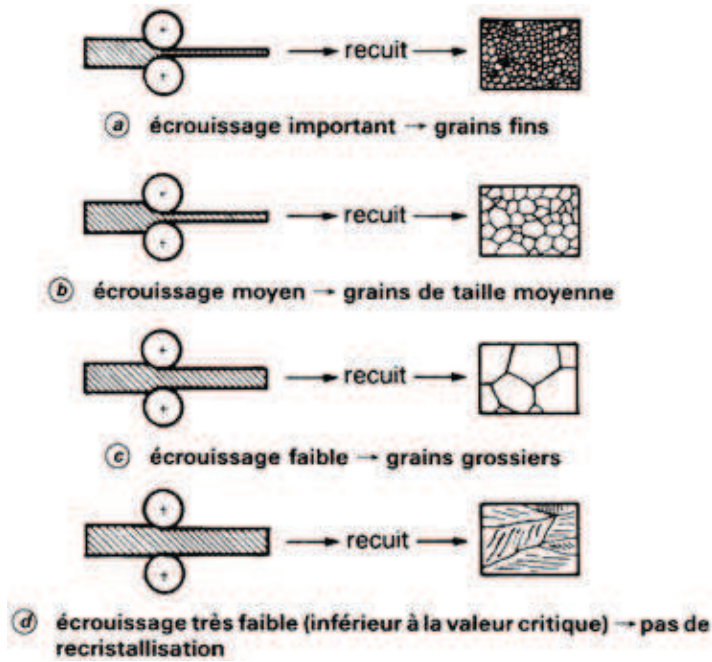


Figure I-30. Relation entre l'écroutissage induit par l'opération de laminage et la taille de grains obtenue après recuit (Techniques de l'Ingénieur).

I.4.iii.b. Influence des précipités

En 1975, Nes [50] s'est intéressé à l'impact des particules présentes dans un alliage Al-0,9%Mn sur la recristallisation du matériau. Il développe un modèle de germination de grains, basé sur la microstructure schématisée sur la Figure I-31. Les inclusions ($>1\mu\text{m}$) sont assimilées aux précipités $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ ou $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ et les petits précipités aux dispersoïdes. Les sous-grains sont quant à eux attribués au laminage à froid. L'auteur arrive à la conclusion que pour être un site de germination de grain, une particule doit avoir un diamètre équivalent au diamètre moyen des sous-grains avant germination, c'est-à-dire $0.5\text{-}1\ \mu\text{m}$ pour l'alliage Al-Mn étudié. Nes explique que les dispersoïdes retardent la germination de nouveaux grains et ralentissent leur croissance.

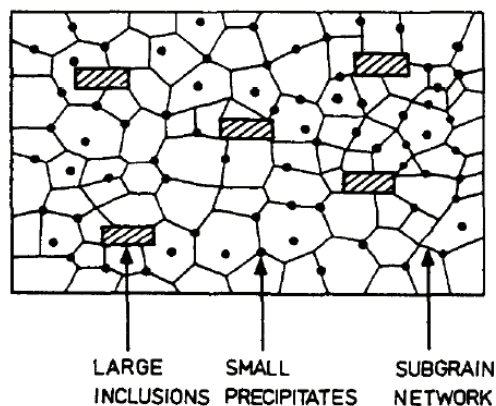


Figure I-31. Schéma d'un système (alliage Al-Mn) laminé à froid utilisé par Nes afin d'établir un modèle pour la germination de nouveaux grains

Humphreys [51] arrive à la même conclusion : la recristallisation de monocristaux déformés d'alliages d'aluminium qui contiennent des particules non déformables de tailles variables mais de mêmes distances inter-particules est plus rapide pour les

cristaux qui contiennent de grosses particules. La vitesse de germination est dans ce cas plus importante que la vitesse de croissance. L'auteur montre que la germination sur une particule a lieu lorsque cette dernière a un diamètre équivalent d'environ 1-2 μm pour une réduction d'épaisseur de 95% (déformation par laminage à froid). Le diamètre critique augmente lorsque la déformation diminue. Lorsque la germination sur une particule a lieu, la taille de grain finale obtenue est du même ordre que la distance inter-particules. Humphreys nous apprend que la germination n'a pas toujours lieu à l'interface particule/matrice, mais également dans des sous-grains préexistants dans la zone de déformation. Il existe une relation d'orientation entre les grains recristallisés et les grains déformés, et la désorientation augmente lorsque la déformation initiale augmente.

La recristallisation de tôles de 3003 a été étudiée par Kwag et Morris [52]. Pour des tôles de 1,4 mm d'épaisseur (laminage à froid avec déformation de 80%), les auteurs observent que pour un recuit à 288°C, seule de la restauration a lieu. Les tôles sont partiellement recristallisées à 371°C, et totalement recristallisées à 454°C.

On trouve peu d'informations sur l'évolution de la taille de grains au cours du brasage des alliages 3003/4004. Il sera important de comprendre cela, afin d'anticiper d'éventuels problèmes métallurgiques que nous allons présenter dans les paragraphes suivants.

I.5. Interactions liquide-solide

Lorsque le métal d'apport est en fusion, il est en contact avec l'âme de la tôle de séparation et l'onde qui sont à l'état solide. Les interactions liquide-solide sont déterminantes pour le bon déroulement du brasage et elles sont parfois à l'origine de défauts métallurgiques graves, c'est pourquoi il est nécessaire de comprendre leurs mécanismes [28], [33], [53]–[55].

Nous avons vu précédemment que le métal d'apport dissout une partie du métal de base, sans quoi le brasage ne peut pas s'effectuer. Kucza et coll. [55] distinguent deux types de dissolution : la dissolution régulière transgranulaire (indispensable à la mise en équilibre du liquide de brasage) et la dissolution irrégulière intergranulaire (nocive pour les propriétés mécaniques de l'assemblage). Nous verrons quels paramètres influencent le passage d'un mode de dissolution à l'autre.

I.5.i. Dissolution transgranulaire

La dissolution transgranulaire se traduit par un front plan, comme le montre la Figure I-32.

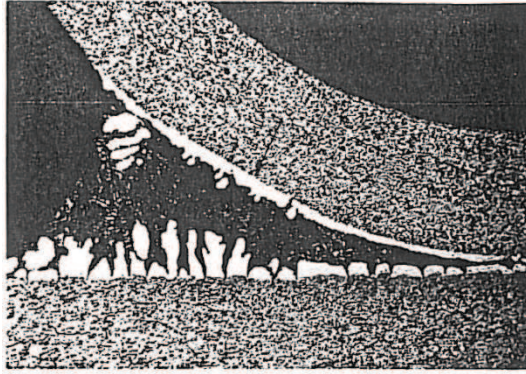


Figure I-32. Observation au microscope optique du phénomène de dissolution transgranulaire [55]

Kucza et coll. [35] avancent différents facteurs influençant l'épaisseur de matériau de base dissoute :

- l'épaisseur du métal d'apport et plus vraisemblablement de la quantité de brasure disponible pour la formation du joint
- la composition du métal d'apport
- la température de brasage
- la composition de l'alliage de base.

I.5.ii. Dissolution intergranulaire

La dissolution intergranulaire est caractérisée par un front de dissolution très irrégulier, comme le montre la Figure I-33, et elle s'avère catastrophique pour la tenue mécanique de l'onde « atteinte ». Il est nécessaire de comprendre quel paramètre favorise l'apparition de ce mode de dissolution au détriment de la dissolution transgranulaire classique.

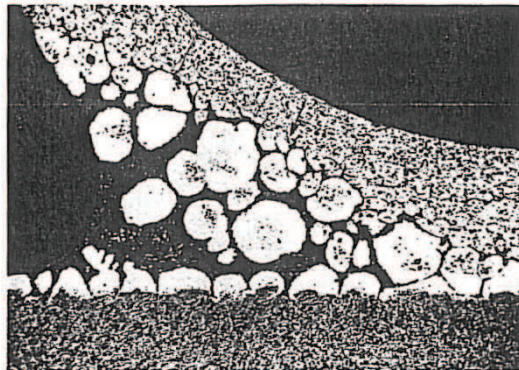


Figure I-33. Observation au microscope optique du phénomène de dissolution transgranulaire [55]

I.5.ii.a. Influence de la composition chimique du matériau de base

Schmatz [54] montre que le phénomène de dissolution intergranulaire, qu'il appelle pénétration de Si aux joints de grain, est exacerbé pour certains alliages. Cela laisse penser que la composition chimique joue un rôle important. Le phénomène serait dû soit à un changement de ratio d'énergie libre entre le liquide et le solide, soit à une fusion localisée aux joints de grains.

Schmatz explique que le mouillage peut être gouverné dans certains cas par l'énergie d'interface liquide/solide et l'énergie des joints de grains (il donne l'exemple

du frittage en phase liquide). L'angle dièdre θ entre le liquide et le solide à un joint de grain est relié aux tensions de surface solide-liquide et l'énergie du joint de grain par : $\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{j.d.g.}}{\gamma_{SL}}$. Ainsi, si $\gamma_{SL} \leq \frac{1}{2} \gamma_{j.d.g.}$, on a $\cos \frac{\theta}{2} = 1$ et $\theta = 0$; le mouillage est total. Autrement dit, il faut que la condition $2\gamma_{SL} \leq \gamma_{j.d.g.}$ soit remplie pour que le mouillage ait lieu. Schmatz observe de grands angles dièdres pour des alliages tels que le 3003 et le 3004 lorsqu'ils sont brasés avec des alliages d'apport Al-Si et il n'observe pas de pénétration pour ces alliages. Mais l'auteur ne parvient pas à appliquer cela à une autre composition chimique.

Après avoir écarté cette première explication, Schmatz propose un mécanisme de fusion localisée aux joints de grains. On considère un système dans lequel le métal de base contient plus de Cu que le métal d'apport. Lorsque le métal d'apport est liquide, il agit comme un puits à Cu. Ce dernier diffuse depuis le métal de base vers l'interface liquide-solide. La température de fusion du liquide est alors abaissée (l'addition de 3% de Cu au système Al-Si abaisse la température de début de fusion de 577°C à 548°C). A la même température, on a alors plus de liquide qui est formé, plus d'(Al) qui est mis en solution et l'interface liquide/solide est déplacée vers le solide. Lorsque cela se produit aux joints de grain, le liquide progresse et il y a pénétration.

Kudoh et coll.[56] ont étudié l'influence de la concentration en Mg de l'âme sur la qualité du brasage. On considère un alliage d'apport Al-Si-Mg et différents alliages de base dont la composition en Mg varie. Les auteurs observent que la profondeur de dissolution intergranulaire augmente avec la concentration en Mg de l'âme, comme le montre la Figure I-34.

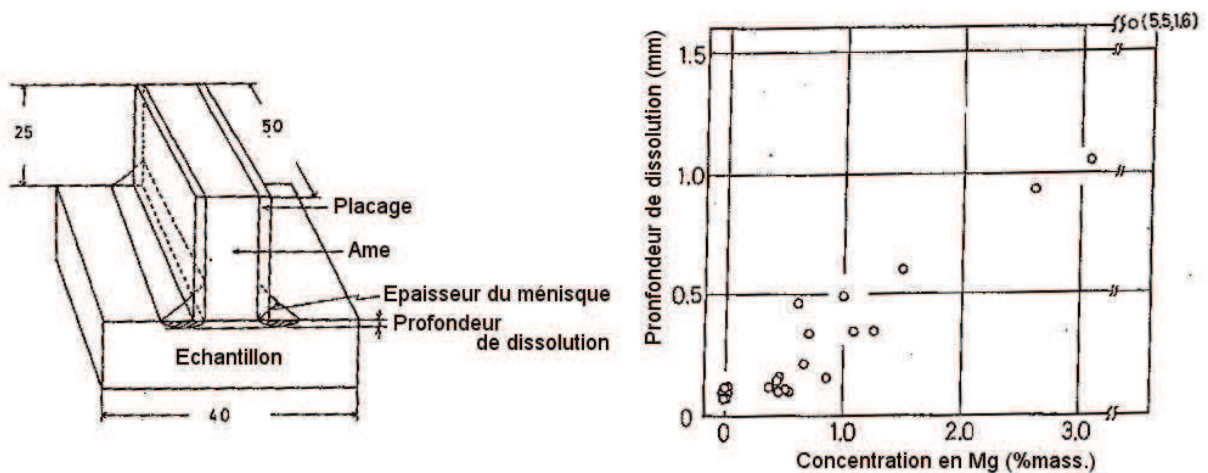


Figure I-34. Relation entre la profondeur de dissolution (mesurée à gauche) et la concentration en Mg du métal de base.[56]

Dans la zone de dissolution intergranulaire, Kudoh et coll. observent une ségrégation en Mg et Si aux joints de grains, diminuant ainsi fortement la quantité de Mg présente initialement en solution dans les grains. Cela laisse penser qu'un eutectique Al-Si-Mg est présent dans les joints de grains au moment du brasage, et que des particules Mg_2Si sont formées au refroidissement. Les auteurs considèrent que le Mg de cet eutectique provient de l'âme par diffusion depuis la solution solide. En effet, le Mg contenu dans le placage s'en va par évaporation, il ne peut donc pas participer à l'eutectique. Les joints de grains ainsi enrichis en Mg voient leur point de fusion

baissé, et le phénomène d'érosion se poursuit aux joints de grains. Kudoh et coll. expliquent que la diffusion du Mg depuis la solution solide vers le liquide est causée par la différence d'activité du Mg entre les deux phases à la température de brasage. L'explication de Kudoh et coll. est schématisée sur la Figure I-35.

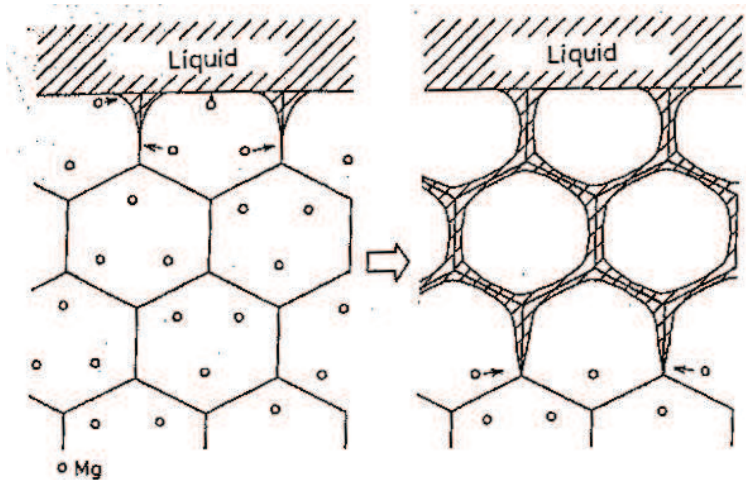


Figure I-35. Pénétration de liquide aux joints de grain dans un métal de base contenant du Mg. [56]

1.5.ii.b. Influence de la structure granulaire

Okamoto et coll. [53] ont étudié le phénomène de pénétration aux joints de grain dans un système où le métal d'apport est un alliage Al-10%Si et le métal de base un alliage d'aluminium auquel on a ajouté du fer, du nickel ou du zirconium. Comme le montre la Figure I-36, Okamoto et coll. arrivent à la conclusion que la profondeur de pénétration dépend de la taille de grain après recristallisation au cours du cycle de brasage ; une faible taille de grain conduit à une grande profondeur de pénétration. Les auteurs montrent que plus la température de recristallisation est élevée, plus la profondeur d'érosion est grande. Enfin, Okamoto et coll. expliquent que l'addition d'éléments dans le métal de base augmente la température de recristallisation de ce dernier, et ce résultat leur permet de relier la concentration en éléments d'alliage à la profondeur de pénétration, comme on peut le voir sur la Figure I-36.

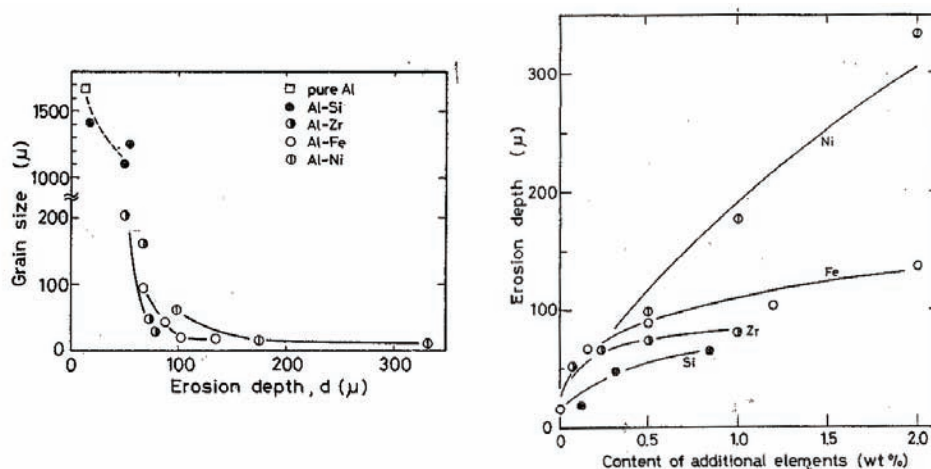


Figure I-36. Influences de la taille de grain (à gauche) et de la concentration en éléments d'alliage dans le métal de base (à droite) sur la profondeur de pénétration aux joints de grains. [53]

Une étude de Tu et coll. [24] traite de l'effet de la microstructure de l'âme sur le déroulement du brasage d'une tôle 4343/3005/4343. Les auteurs étudient le devenir du liquide formé lors du brasage (métal d'apport en fusion). Tu et coll. montrent que la structure granulaire du matériau de base joue un rôle sur la dernière étape de solidification par diffusion (voir le principe théorique du brasage isotherme). Ainsi, comme le montre la Figure I-37, ils comparent deux matériaux de base de même composition chimique, mais ayant été produits par deux méthodes différentes. En résultent deux structures granulaires pour les deux matériaux A et B. Les grains du matériau A sont relativement sphériques, alors qu'ils sont très allongés pour le matériau B. Les auteurs analysent les désorientations angulaires intergranulaires pour les deux matériaux, et montrent que les grains du matériau A sont beaucoup plus désorientés entre eux que ne le sont ceux du matériau B. Tu et coll. étudient l'évolution de la fraction liquide au cours du brasage, et montrent qu'elle devient nulle au bout de 35 minutes pour le matériau A contre 125 pour le matériau B. En d'autres termes, la solidification par diffusion est beaucoup plus rapide pour le matériau A que pour le matériau B. Or, les auteurs montrent que la contribution des joints de grain au coefficient de diffusion est faible dans le cas qu'ils considèrent. Tu et coll. nous expliquent que le liquide pénètre aux joints de grain du matériau A, de la même manière que ce qu'ont observé les auteurs cités précédemment. La force motrice de la pénétration aux joints de grain est directement reliée aux tensions de surface solide - liquide et à l'énergie du joint de grains. Or, cette énergie est plus importante lorsque les grains sont fortement désorientés, offrant ainsi une force motrice plus grande pour la pénétration de liquide.

On notera enfin que l'expérience de Fives Cryo sur des jonctions 3003/4004 l'a également conduit à privilégier les âmes de tôles à gros grains recristallisés et à inclure un critère de tailles de grains dans son cahier des charges de réception. En effet, des brasures défectueuses ont été observées en quelques occasions en association avec des petites tailles de grains et un mécanisme de pénétration intergranulaire.

La littérature propose donc plusieurs mécanismes pour la pénétration de film liquide, qui semble être lié à la composition chimique de l'alliage ou à la taille de grains du métal de base. Nous pouvons alors nous poser la question suivante : la pénétration aux joints de grains est-elle liée à un de ces paramètres ou aux deux ? Dans le second cas, quel est le paramètre le plus important et comment le contrôler ?

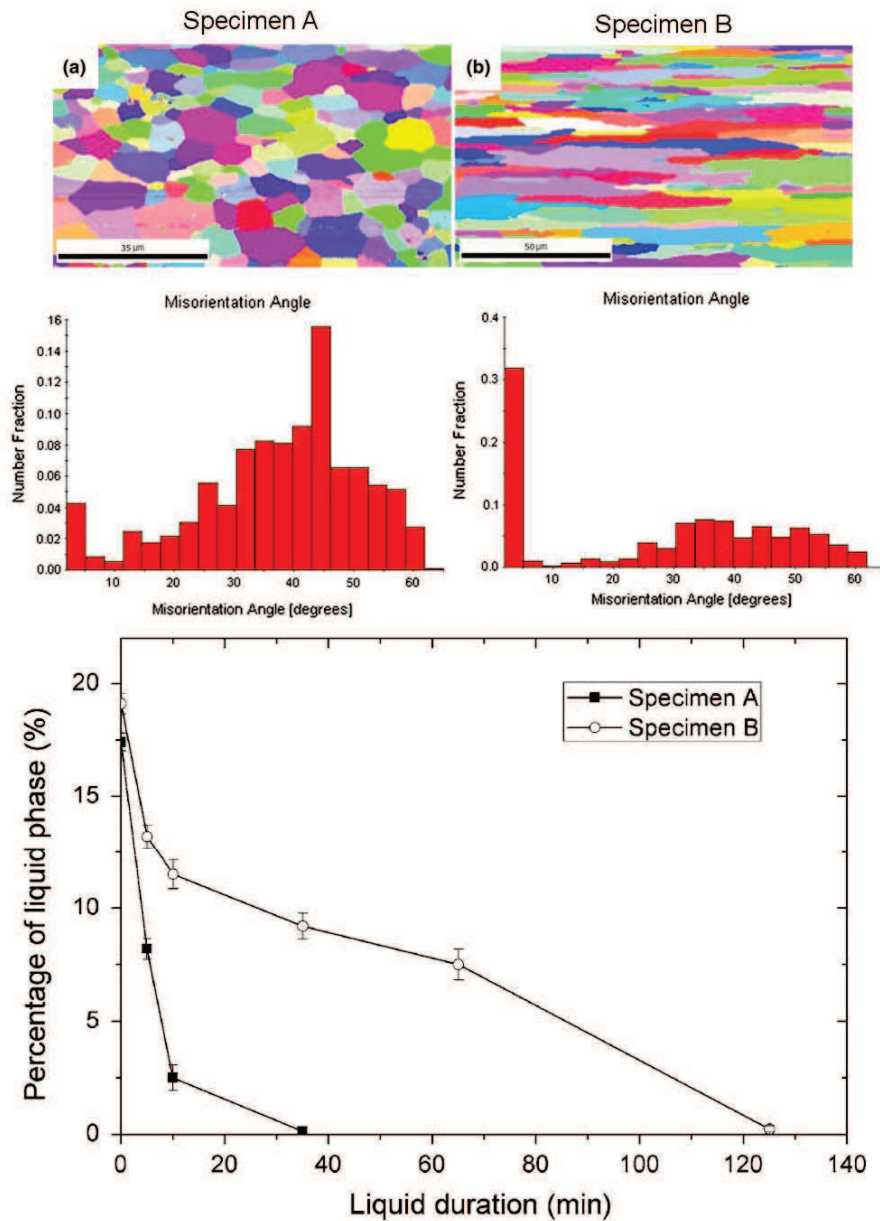


Figure I-37. Influence de la taille de grain de l'âme sur la quantité de phase liquide dans le placage

I.5.iii. Migration de film liquide

Le phénomène de migration de film liquide est apparenté à la dissolution intergranulaire, mais certains auteurs font la distinction et ont choisi d'utiliser ce terme précis. Wittebrood [57] a observé la microstructure présentée sur la Figure I-38. Les changements obtenus sont dus à la migration de film liquide (LFM) qu'il définit ainsi : réaction statique durant laquelle une structure à l'état solide est consommée par un front liquide en mouvement, abaissant ainsi l'énergie libre du système, et laissant derrière lui un solide dont la composition a changé [58]. La tenue à la corrosion de la pièce est compromise par l'apparition de cette nouvelle structure.

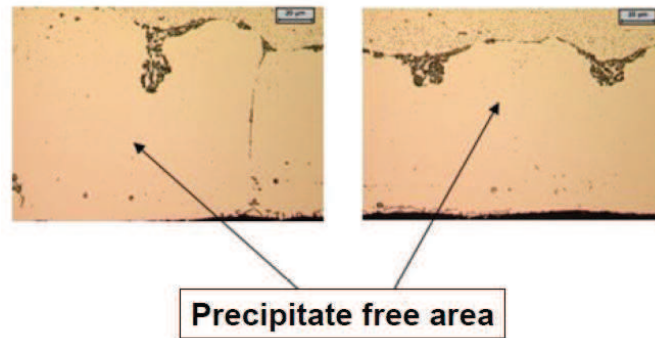


Figure I-38. Microstructure due à la migration de film liquide.[57]

L'étude bibliographique réalisée par Wittebrood montre que des contraintes résiduelles dans l'âme encore présentes à la température de brasage et une faible taille de grains dans l'âme sont des conditions favorables à la LFM. Wittebrood s'intéresse au phénomène dans les tôles plaquées en particulier, et aux forces motrices qui gouvernent le phénomène. Il montre ainsi que le début de recristallisation de l'âme (qui a été présentée plus haut) joue un rôle primordial dans l'apparition de LFM. L'auteur explique que les mécanismes qui contrôlent la LFM sont similaires à ceux observés lors de la migration des joints de grain sous contrainte. Ainsi, c'est la contrainte résiduelle, présente sous forme de sous-grains ou de dislocations, qui fournit l'énergie nécessaire au mouvement de film liquide. La recristallisation, qui diminue la densité de dislocations, annulerait ainsi la force motrice nécessaire à la LFM.

Nylen et coll. montrent que la migration de film liquide est exacerbée lorsque le métal de base possède de petits grains. Les auteurs décrivent le phénomène en deux étapes. Dans un premier temps, le liquide mouille les joints de grains de l'âme qui sont directement à son contact. Tous les joints de grain de l'âme sont susceptibles d'être mouillés, même ceux qui séparent des grains faiblement désorientés. Durant la deuxième étape, le liquide est entraîné dans le métal de base par capillarité aux joints de grain. Nylen et coll. considèrent que lorsque le film traverse les premiers grains, il les dissout, et laisse derrière lui de nouveaux grains plus gros, resolidifiés. La force résultante appliquée au film est gouvernée par la différence de surface de joints de grains entre les deux côtés du film de liquide (voir Figure I-39). Par conséquent, lorsque les grains de l'âme sont petits, la différence de tailles de grains de chaque côté du film liquide est importante, la force motrice est plus grande et le liquide avance d'avantage dans l'âme. Nylen et coll. estiment expérimentalement la vitesse d'avancée du film liquide à $0,1 \mu\text{m/s}$.

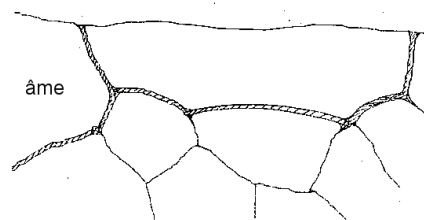


Figure I-39. Description schématisée de la migration d'un film liquide. Lorsque le film traverse des grains, ils les dissout. La situation résultante est un film liquide qui sépare une zone à gros grains resolidifiés et le métal de base qui possède de plus petits grains.[30]

I.6. Mouillage secondaire

Nous avons vu au cours de cette étude bibliographique qu'un bon mouillage des surfaces à assembler par le métal d'apport liquide est indispensable pour le bon déroulement du brasage. Sans cela, aucune jonction ne pourrait être formée. Cependant, il existe un phénomène indésirable, appelé mouillage secondaire, qui est quant à lui associé à un trop bon mouillage entre liquide et solide. Il se caractérise par un épanchement du liquide vers des zones autres que les parties à assembler et donc par des jonctions défectueuses par manque d'approvisionnement. La Figure I-40 est un exemple de mauvaise jonction attribué directement à du mouillage secondaire, observée dans le cadre d'une étude menée par Guillaume Benoit [59]. Sur l'image de droite, on voit que la brasure liquide qui devait servir à former le joint a « disparu » ; le liquide s'est en fait déplacé, puisque l'on retrouve des amas de liquide plus loin sur l'onde.

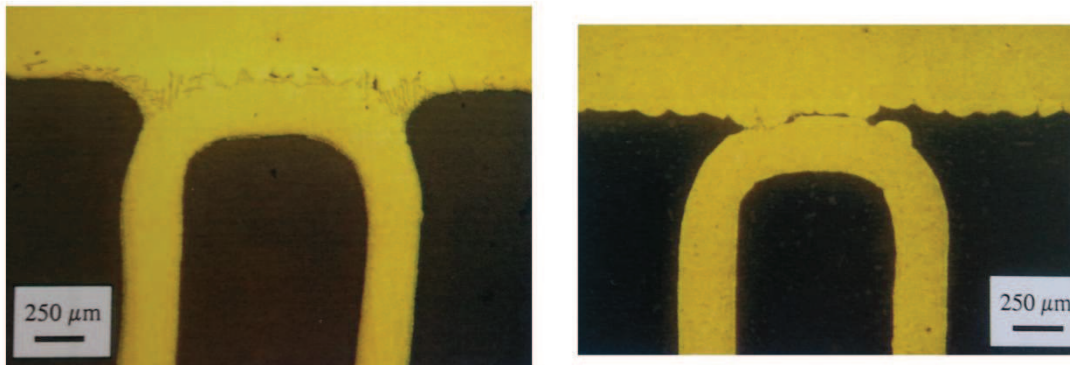


Figure I-40. A gauche, essai de brasage réalisé sous vide. A droite, essai réalisé sous azote, la jonction est défectueuse et cela est dû au phénomène de mouillage secondaire. [59]

Ce phénomène est très mal connu car difficile à étudier dans la mesure où il est assez aléatoire et où il met en jeu des déplacements de liquide sur des distances importantes. Benoît propose plusieurs chemins de mouillage secondaire : a) un mouillage préférentiel le long des joints de grain de l'onde, et/ou b) la remontée capillaire du liquide dans des rayures. L'auteur montre que le Mg, qui détruit la couche d'oxyde à la surface des pièces, joue un rôle très important dans le phénomène du mouillage secondaire. Ainsi, Benoît montre que le confinement et le brasage sous azote (cf Figure I-40) permettent au magnésium de rester dans la brasure, ce qui exacerbe le mouillage secondaire au détriment de la qualité du joint brasé. Plus globalement, la cinétique du mouillage secondaire semble limitée par le transport des espèces chimiques dans le film liquide ; le Mg pour la désoxydation en avant du front liquide et le Si qui est nécessaire pour la présence de liquide aux températures de brasage. Le cycle de brasage choisi doit pouvoir limiter la diffusion de la brasure seulement vers les ondes, afin d'optimiser la quantité de métal d'apport liquide disponible pour la formation de la brasure.

I.7. Conclusions

Cette revue bibliographique a montré que le procédé de brasage isotherme, bien que simple à décrire en théorie (ex. modèle de Tuah-Poku et coll. sur le système binaire [31]), est en pratique extrêmement complexe dès lors que l'on prend en compte la nature poly-constituée et poly-cristalline des alliages industriels, ainsi que la géométrie complexe des assemblages à réaliser. A cela s'ajoutent des sources de défauts ou de dispersions d'origine technologique : qualité du vide local, état des surfaces, état de déformation des ondes, etc...

Le système 4004/3003/4004 a été peu étudié dans la littérature, encore moins dans le cas de cycles de brasage longs effectués sous vide secondaire. En effet, la plupart des couples cités dans la bibliographie présentée ici impliquent les alliages utilisés dans l'industrie automobile, dont la plupart sont brasés sous atmosphère contrôlée et en des temps très courts. Le 4004, qui contient du Mg, est dédié au brasage sous vide, qui concerne en majorité les échangeurs thermiques tels que ceux fabriqués par Fives Cryo, et au sujet desquels peu d'articles ont été publiés. Il sera donc intéressant d'étudier si le comportement de cet assemblage particulier est comparable à ceux observés jusqu'à présent.

De nombreux phénomènes physico-chimiques gouvernent le brasage. Pour n'en citer que quelques uns, la recristallisation de l'âme, la diffusion du Si et du Mg dans le solide, la dissolution du métal de base ou encore l'évaporation du magnésium font que les métaux de base et d'apport sont fortement modifiés avant même d'atteindre la température de brasage. Nous pouvons alors nous poser les questions suivantes :

- Quelles interactions existent entre ces mécanismes ?
- Quels sont ceux qui impactent majoritairement le brasage ?
- Quelles influences ont-ils sur la microstructure du métal de base et du joint brasé ?
- Comment se déroulent la fusion et la solidification de la jonction ?
- Le brasage effectif peut-il toujours être assimilé à un brasage isotherme ?
- Comment ces phénomènes peuvent-ils conduire, s'ils ne sont pas maîtrisés, à des problèmes métallurgiques ?

Nous tâcherons, dans les parties qui suivent cette revue bibliographique, de répondre à ces interrogations.

I.8. Références

- [1] *Manuel de brasage fort, 3rd edition, American Welding Society*. Publications de la soudure autogène, 1975.
- [2] Site Internet AluMatter : <http://aluminium.matter.org.uk>.
- [3] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge, "Recent development in aluminium alloys for the automotive industry," *Mater. Sci. Eng. A*, no. A280, pp. 37–49, 2000.
- [4] Y. Sugiyama, "Brazing of aluminium alloys," *Weld. Int.*, no. 8, pp. 700–710, 1989.

- [5] E. P. Patrick, "Successful Brazing of Aluminum," *Weld. J.*, no. March, pp. 159–163, 1975.
- [6] C. J. Miller, "US Patents 3, 321, 828, May 30, 1967 ; 3, 322, 517, May 30, 1967 ; 3, 373, 482, March 19, 1968 ; 3, 373, 483, March 19, 1968, assigned to General Electric Company," 1967.
- [7] J. R. Terrill, C. N. Cochran, J. J. Stokes, and W. E. Haupin, "Understanding the mechanisms of aluminum brazing can improve results in production operations," *Weld. J.*, no. December, pp. 833–839, 1971.
- [8] I. Okamoto and T. Takemoto, "Brazability of aluminium using Al Si filler alloys with different compositions and microstructures," *Trans. JWRI*, vol. 10, no. 2, pp. 35–43, 1981.
- [9] J. C. Ambrose and M. G. Nicholas, "Alloys for Vacuum Brazing Aluminum," *Brazing Solder.*, no. 11, pp. 34–38, 1986.
- [10] D. L. Childree and J. F. Harris, "Effect of vacuum brazing filler metal Mg level and surface tension on heat exchanger fillet sizes," *SAE Tech. Pap.*, no. 950120, 1995.
- [11] E. Balitchev, T. Jantzen, I. Hurtado, and D. Neuschütz, "Thermodynamic assessment of the quaternary system Al-Fe-Mn-Si in the Al-rich corner," *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, no. 27, pp. 275–278, 2003.
- [12] L. F. Mondolfo, *Aluminum alloys: structure and properties*. Butterworth Publications, 1976.
- [13] D. Munson, "A clarification of the phases occurring in Aluminium-rich Aluminium-Iron-Silicon alloys, with particular reference to the ternary phase alpha-AlFeSi," *J. Inst. Met.*, vol. 95, pp. 217–219, 1967.
- [14] D. T. L. Alexander and A. L. Greer, "Formation of eutectic intermetallic rosettes by entrapment of liquid droplets during cellular columnar growth," *Acta Mater.*, no. 52, pp. 5853–5861, 2004.
- [15] Y. J. Li and L. Arnberg, "Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization," *Mater. Sci. Eng. A*, no. 347, pp. 130–135, 2003.
- [16] M. Dehmas, P. Weisbecker, G. Geandier, P. Archambault, and E. Aeby-Gautier, "Experimental study of phase transformations in 3003 aluminum alloys during heating by in situ high energy X-ray synchrotron radiation," *J. Alloys Compd.*, no. 400, pp. 116–124, 2005.
- [17] Y. J. Li and L. Arnberg, "Quantitative study of the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization," *Acta Mater.*, no. 51, pp. 3415–3428, 2003.

- [18] D. T. L. Alexander and A. L. Greer, "Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys," *Acta Mater.*, no. 50, pp. 2571–2583, 2002.
- [19] P. Furrer, "Structural Changes in the Heat Treatment of Continuously Cast Al-Mn Ingots," *Zeitschrift fuer Met.*, vol. 70, no. 11, pp. 699–706, 1979.
- [20] Phillips, *Equilibrium diagrams of aluminium alloy systems*. 1961.
- [21] D. Ferdian, "Cooling rate effects on grain size, eutectic modification and Fe-bearing intermetallic precipitation in hypoeutectic Al-Si alloys," Université de Toulouse, 2014.
- [22] L. Backerud, G. Chai, and J. Tamminen, *Solidification characteristics of aluminum alloys, Vol.2*. 1990.
- [23] F. N. Afshar, R. Ambat, C. Kwakernaak, J. H. W. de Wit, J. M. C. Mol, and H. Terryn, "Electrochemical depth profiling of multilayer metallic structures: An aluminum brazing sheet," *Electrochim. Acta*, no. 77, pp. 285–293, 2012.
- [24] Y. Tu, Z. Tong, and J. Jiang, "Effect of microstructure on diffusional solidification of 4343/3005/4343 multi-layer aluminum brazing sheet," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, pp. 1760–1766, 2013.
- [25] J. S. Yoon, S. H. Lee, and M. S. Kim, "Fabrication and brazeability of a three-layer 4343/3003/4343 aluminum clad sheet by rolling," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 111, pp. 85–89, 2001.
- [26] J. Lacaze, S. Tierce, M.-C. Lafont, Y. Thebault, N. Pébère, G. Mankowski, C. Blanc, H. Robidou, D. Vaumousse, and D. Daloz, "Study of the microstructure resulting from brazed aluminum materials used in heat exchangers," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A, no. 413–414, pp. 317–321, 2005.
- [27] G. J. Marshall, R. K. Bolingbroke, and A. Gray, "Microstructural Control in an Aluminum Core Alloy for Brazing Sheet Applications," *Metall. Trans. A*, vol. 24A, no. September, pp. 1935–1942, 1993.
- [28] W. A. Anderson, "Metallurgical studies of the vacuum brazing of aluminum," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 314–318–s, 1977.
- [29] W. L. Winterbottom and G. A. Gilmour, "Vacuum brazing of aluminum: Auger studies of wetting and flow characteristics," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 634–643, 1976.
- [30] M. Nylén, U. Gustavsson, B. Hutchinson, and A. Örnäs, "Mechanistic studies of brazing in clad aluminium alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, pp. 1703–1708, 1996.

- [31] I. Tuah-Poku, M. Dollar, and T. B. Massalski, "A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint," *Metall. Trans. A*, vol. 19A, no. March, pp. 675–686, 1988.
- [32] G. Lesoult, "Center for Joining Materials Report, Carnegie Mellon University, Pittsburgh," 1976.
- [33] H. Engström and L. O. Gullman, "A multilayer clad aluminum material with improved brazing properties," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 222–226–s, 1988.
- [34] A. Schnell, "A study of the diffusion brazing process applied to the single crystal superalloy CMSX-4," Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, 2004.
- [35] J. C. Kucza, A. Uhry, and J. C. Goussain, "Le brasage fort de l'aluminium et ses alliages," *Soudage Tech. connexes*, pp. 18–19, 1991.
- [36] B. McGurran and M. G. Nicholas, "A study of aluminum brazing filler metals using hot stage scanning electron microscopy," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 295–299–s, 1984.
- [37] W. L. Winterbottom, "Process control criteria for brazing aluminum under vacuum," *Weld. J.*, no. October, pp. 33–39, 1984.
- [38] O. W. Swaney, D. E. Trace, and W. L. Winterbottom, "Brazing aluminium automotive heat exchangers in vacuum: process and material," *Weld. J.*, pp. 49–57, 1986.
- [39] D. K. Creber, J. Ball, and D. J. Field, "A Mechanistic Study of Aluminium Vacuum Brazing," *SAE Tech. Pap.*, no. 870185, 1987.
- [40] J. Bohdansky and H. E. J. Shins, "Surface tension and density of the liquid earth alkaline metals Mg, Ca, Sr, Ba," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, no. 30, p. 2331, 1938.
- [41] J. C. Warner and W. C. Weltman, "The fluxless brazing of aluminium radiators, SAE Technical Paper 780299," 1978.
- [42] J. R. Terrill, "Diffusion of Silicon in aluminum brazing sheet," *Weld. Res. Suppl.*, no. May, pp. 202–208–s, 1966.
- [43] F. Gao, D. P. Sukulic, Y. Qian, and X. Ma, "Residual clad formation and aluminum brazed joint topology prediction," *Mater. Lett.*, no. 57, pp. 4592–4596, 2003.
- [44] O. R. Singleton and P. Mc Namara, "Richmond aluminium vacuum brazing, materials and surface effects," *Aluminium1*, vol. 6, pp. 407–409, 1974.

- [45] T. Takemoto and I. Okamoto, "Effect of magnesium content in brazing sheet claddings in vacuum brazeability of aluminium in relatively enclosed volumes," *Brazing Solder.*, no. 15, pp. 32–36, 1988.
- [46] D. Hawksworth and A. Gray, "The influence of silicon particle morphology on the melting mechanism of aluminium brazing sheet, 2005/01/2043, SAE International," 2005.
- [47] P. Sharples, "Aluminium brazing problems due to grain size," *Weld. J.*, pp. 164–169, 1975.
- [48] R. A. Woods and R. I. B., "Flow of Aluminium Dip Brazing Filler Metals," *Weld. Res. Suppl.*, pp. 440 – 445, 1974.
- [49] Y. Du, Y. A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.-Y. Xie, "Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al : critical evaluation and correlation," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A, no. 363, pp. 140–151, 2003.
- [50] E. Nes, "The Effect of a fine particle dispersion on heterogeneous recrystallization," *Acta Metall.*, vol. 24, pp. 391–398, 1976.
- [51] F. J. Humphreys, "The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium," *Acta Metall.*, vol. 25, pp. 1323–1344, 1977.
- [52] Y. Kwag and J. G. Morris, "The effect of structure on the mechanical behavior and stretch formability of constitutionally dynamic 3000 series aluminum alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 77, pp. 59–74, 1986.
- [53] I. Okamoto, T. Takemoto, and K. Uchikawa, "Brazability and erosion by molten filler alloy of aluminum base plates with intermetallic compounds," *Trans. JWRI*, vol. 12, no. 1, pp. 57–64, 1983.
- [54] D. J. Schmatz, "Grain boundary penetration during brazing of aluminum," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 267–271–s, 1983.
- [55] J. C. Kucza, A. Uhry, and J. C. Goussain, "L'optimisation du procédé de brasage par la méthodologie des plans d'expériences," *Soudage Tech. connexes*, no. Janvier-Février, pp. 35–40, 1992.
- [56] H. Kudoh, S. Takeuchi, and K. Tohma, "Vacuum Brazeability of Aluminum Alloys Containing Mg."
- [57] A. J. Wittebrood, S. Desikan, R. Boom, and L. Katgerman, "Liquid Film Migration in Aluminium Brazing Sheet," *Mater. Sci. Forum*, vol. 519–521, pp. 1151–1156, 2006.
- [58] A. Wittebrood, "Microstructural changes in brazing sheet due to solid-liquid interaction," 2009.

- [59] G. Benoit, "Optimisation des paramètres de brasage sous vide d'échangeurs thermiques en aluminium, Mémoire de DRT," Université Joseph Fourier, 2002.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

II.1. Matériaux.....	56
II.1.i. Tôles plaquées	56
II.1.i.a. Élaboration.....	56
II.1.i.b. Etats métallurgiques.....	56
II.1.i.c. Géométrie	57
II.1.ii. Ondes.....	57
II.2. Cycle de brasage : étude à différentes échelles.....	58
II.2.i. Etude en laboratoire	58
II.2.i.a. Eprouvettes.....	58
II.2.i.b. Dispositif de chauffage.....	59
II.2.ii. Maquette industrielle	61
II.3. Préparation des échantillons	62
II.3.i. Enrobage.....	62
II.3.ii. Polissage.....	63
II.4. Caractérisation par microscopie	64
II.4.i. Imagerie	64
II.4.i.a. Microscopie optique	64
II.4.i.b. Microscopie électronique	64
II.4.ii. EDS	67
II.4.ii.a. Principe théorique	67
II.4.ii.b. Application aux alliages étudiés	69
II.4.ii.c. Microsonde de Castaing.....	71
II.4.iii. EBSD.....	73
II.5. ATD (Analyse Thermique Différentielle).....	74
II.6. Microdureté	75
II.7. Calculs thermodynamiques	75
II.7.i. Thermo-Calc.....	76
II.7.ii. DICTRA	76
II.8. Références.....	76

II.1. Matériaux

II.1.i. Tôles plaquées

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, les tôles plaquées sont constituées de deux alliages d'aluminium différents, à savoir le 3003 et le 4004. Toutes les tôles plaquées utilisées pour l'élaboration d'échantillons de laboratoire et de maquettes industrielles proviennent du même lot matière d'un seul fournisseur, dans le but de limiter le nombre de facteurs pouvant impacter la microstructure des matériaux considérés.

On donne dans les Tableaux II-1 et II-2 les compositions chimiques des alliages 3003 et 4004 quantifiées par spectrométrie d'émission optique à étincelle (analyses réalisées par la société MECASEM). Afin d'analyser le placage, des copeaux ont été prélevés sur celui-ci par usinage. Pour l'âme, le placage est éliminé par fraisage avant la caractérisation.

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
% mass.	0.24	0.60	0.09	1.27	0.02	0.02	0.02	Base

Tableau II-1. Composition chimique du 3003

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
% mass.	9.56	0.21	0.02	0.04	1.37	0.02	0.02	Base

Tableau II-2. Composition chimique du 4004

II.1.i.a. Elaboration

Les tôles plaquées sont obtenues par colaminage. Dans un premier temps, le lingot de 3003, qui constituera l'âme de la tôle, est coulé et il peut être homogénéisé en fonction des propriétés mécaniques qu'il doit posséder. Les lingots de 4004 sont laminés à chaud pour atteindre l'épaisseur désirée, et ils sont ensuite étirés pour assurer leur planéité. Les deux lingots amincis de 4004 sont placés de part et d'autre du lingot de 3003, des soudures par point sont réalisées pour maintenir les deux lingots en contact étroit, et l'assemblage est ensuite laminé à chaud. La première passe est celle qui est à l'origine de l'adhésion entre les deux alliages. D'autres passes de laminage à chaud, du laminage à froid et des étapes de recuit sont ensuite mises en œuvre pour obtenir des tôles plaquées avec les épaisseurs et les états métallurgiques désirés.

II.1.i.b. Etats métallurgiques

Le 3003 est un alliage soumis au durcissement par écrouissage, et on distingue plusieurs états métallurgiques, référencés dans le Tableau II-3. Les trois états utilisés dans notre étude pour l'âme des tôles plaquées ou pour la fabrication des ondes sont O, H12 et H14. Nous verrons par la suite de quelle manière l'état métallurgique peut influencer la taille de grain des alliages et par conséquent leur aptitude au brasage.

Niveau de dureté	Etats écrouis	Etats restaurés	Etats stabilisés
Recuit	0	-	-
1/8 dur	H11	-	H31
1/4 dur	H12 H13	H22	H32
1/2 dur	H14 H15	H24	H34
3/4 dur	H16 H17	H26	H36
4/4 dur	H18	H28	H38
Extra dur	H19	-	-

Tableau II-3. Etats métallurgiques du 3003

II.1.i.c. Géométrie

La Figure II-1 nous renseigne sur les épaisseurs respectives du placage et de l'âme pour les tôles plaquées qui ont été utilisées dans la partie expérimentale de cette thèse. Il s'agit de valeurs moyennes et des variations peuvent être observées au sein d'une même tôle. Les tôles plaquées ont la même dimension que celles utilisées pour les échangeurs, soit plusieurs mètres de long et de large. Les essais en laboratoire ont été effectués sur des échantillons prélevés sur la même tôle.

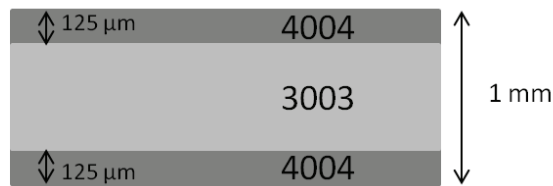


Figure II-1. Schéma et dimensions d'une tôle plaquée.

A titre d'information, le Tableau II-4 présente les résultats d'essais de traction d'une tôle plaquée similaire à celle que nous étudions ici à son état de réception (l'âme est à l'état H14) et après un recuit d'une heure à 600°C.

	Epaisseur (mm)	R _m (MPa)	R _p 0.2% (MPa)	A _{rupture}
Etat de réception	1,2	170,8	160,4	3,9
Recuit 1h à 600°C	1,1	118,8	42,9	27

Tableau II-4. Résultats des essais de traction réalisés sur une tôle plaquée à l'état de réception et sur une tôle plaquée recuite 1h à 600°C

II.1.ii. Ondes

Les ondes sont fabriquées au sein de Fives Cryo par emboutissage à partir de feuillets en alliage 3003. Les tapis d'ondes qui sortent des presses (voir Figure II-2) sont ensuite découpés au fur et à mesure aux longueurs souhaitées. L'écrouissage ainsi appliqué à l'onde a un effet sur sa tenue mécanique ainsi que sur la recristallisation du 3003 au cours du cycle de brasage. La formation des ondes est donc une étape critique qu'il faut parfaitement maîtriser.

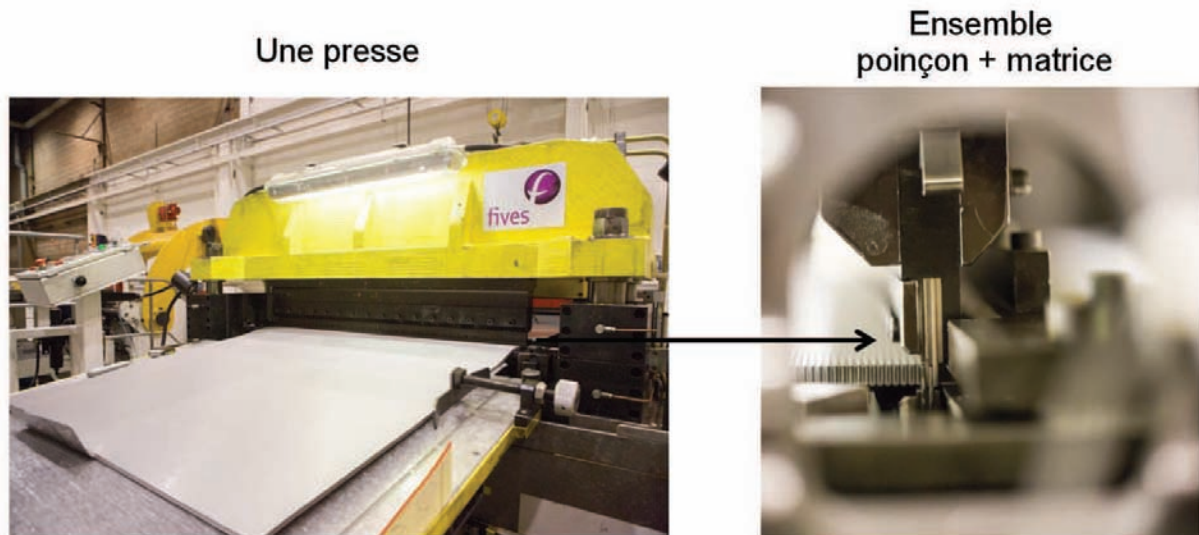


Figure II-2. Photographies d'une des machines d'emboutissage des ondes

II.2. Cycle de brasage : étude à différentes échelles

II.2.i. Etude en laboratoire

II.2.i.a. Eprouvettes

Dans un premier temps, afin de simplifier autant que faire se peut le système à étudier, nous nous sommes intéressés à l'évolution au chauffage d'une tôle plaquée simple.

Des échantillons de 1*2 cm ont été découpés dans le sens de laminage à la tronçonneuse (Secotom-10 de Struers) ou à la scie à fil puis ébavurés à l'aide d'un papier abrasif 500 ou 1000.

Nous avons vu dans le Chapitre I que l'évaporation du Mg jouait un rôle important dans le bon déroulement du brasage. Dans le cas d'une tôle plaquée seule, les deux surfaces sont libres, et le Mg peut s'évaporer des deux côtés. Afin de limiter la perte en Mg, des essais sur deux tôles plaquées brasées ensemble ont également été réalisés. Des anneaux de serrage ont permis de maintenir les deux tôles l'une contre l'autre durant l'essai, le montage est représenté sur la Figure II-3.

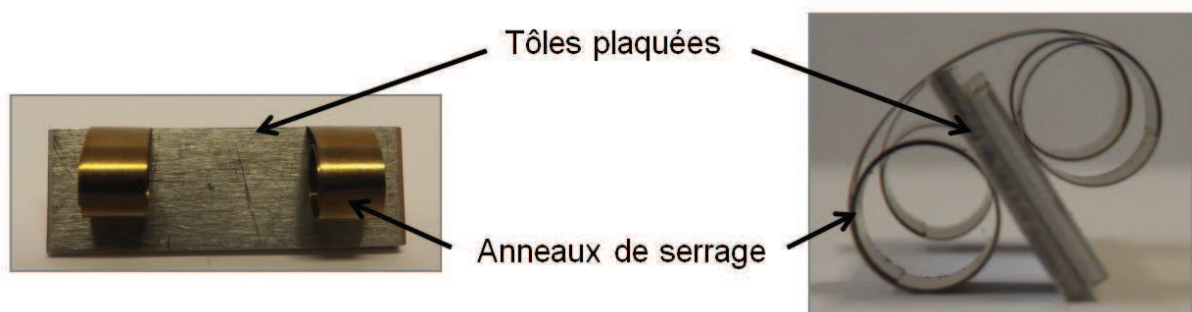


Figure II-3. Echantillons de tôles plaquées

II.2.i.b. Dispositif de chauffage

1) Four utilisé

Le four utilisé est un dilatomètre Netzsch DIL402E. Seule la partie four est utilisée, la partie dilatomètre ne l'est que pour l'étalonnage des températures. Le pompage est assuré par un groupe constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe turbo moléculaire. Le vide atteint lors des essais est de l'ordre de 5.10^{-5} mbar, comparable à celui utilisé en industrie pour braser les échangeurs.

2) Etalonnage

Le dispositif de chauffage a nécessité un étalonnage, propre aux caractéristiques des cycles de température (chauffage très lent et vide secondaire). Pour ce faire, comme recommandé par le constructeur de l'appareil, des essais ont été réalisés sur trois matériaux différents. Les températures apparentes d'un alliage eutectique Al-13%Si (Figure II-4) et de l'aluminium pur (Figure II-5) ont été déterminées. La température de transition ferrite/austénite du fer pur (Figure II-5) a permis d'obtenir une troisième donnée. Ces températures sont déterminées par le changement de volume (transformation du fer pur) ou l'affaissement (fusion) observé lors du changement de phase.

Les valeurs effectives de ces températures de transformation pour les différents matériaux ont été quant à elles déterminées par ATD (la vitesse de chauffage utilisée est 1 K/min), méthode qui sera présentée dans la suite de ce chapitre. En effet, l'appareil de mesure a été étalonné au préalable (voir Annexe), et on considère que c'est une méthode plus sensible dans sa gamme de travail.

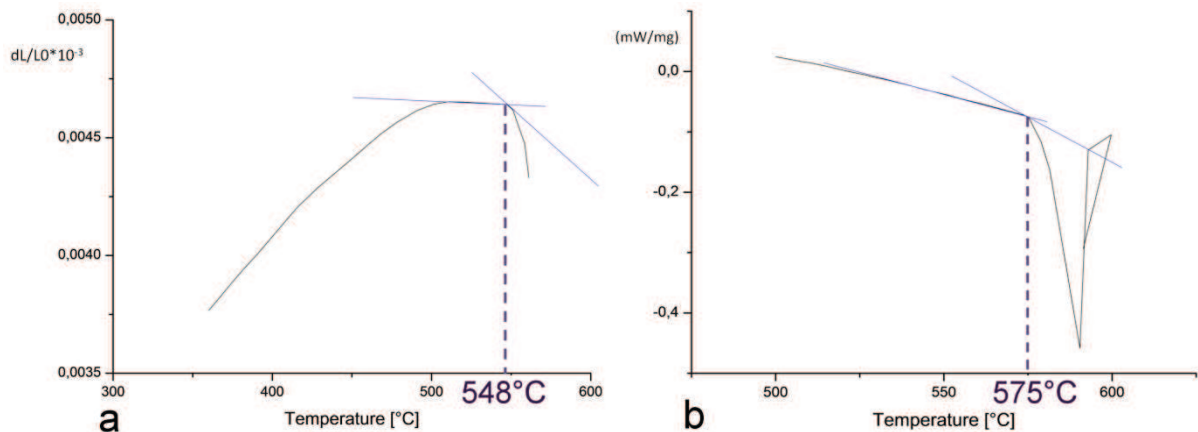


Figure II-4. Courbes obtenues sur un alliage AlSi13 en dilatométrie (a) et en DSC (b)

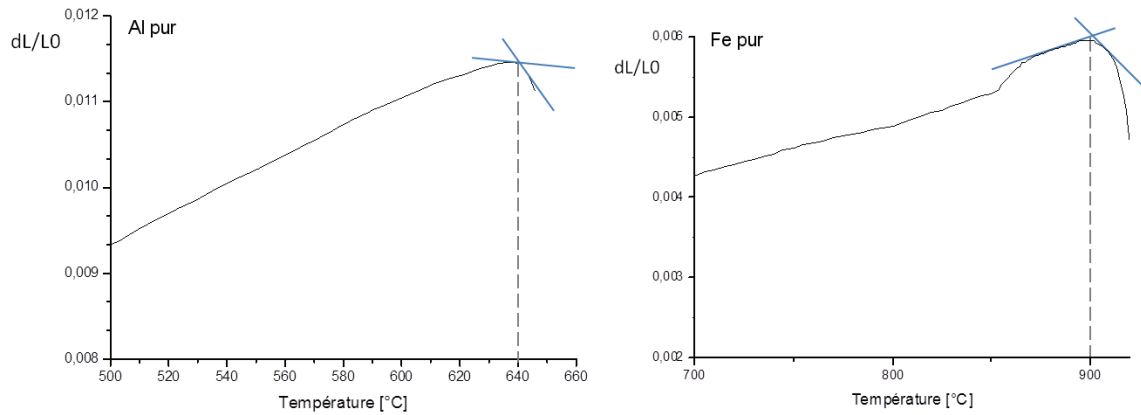


Figure II-5. Courbes de dilatométries obtenues sur un échantillon d'Al pur (à gauche) et de Fe pur (à droite)

La Figure II-6 représente la température donnée par le dilatomètre en fonction de la température effective de ces changements de phases. L'équation de la droite obtenue permet de relier la température donnée par le dilatomètre à celle que subit réellement l'échantillon :

$$T_{\text{dilatomètre}} = -53(\pm 6) + 1,048(\pm 0,009) \cdot T_{\text{théorique}}$$

avec les températures exprimées en °C.

La valeur réelle de la température est donc donnée par l'équation :

$$T_{\text{réelle}} = 51(\pm 6) + 0,954(\pm 0,01) \cdot T_{\text{dilatomètre}}$$

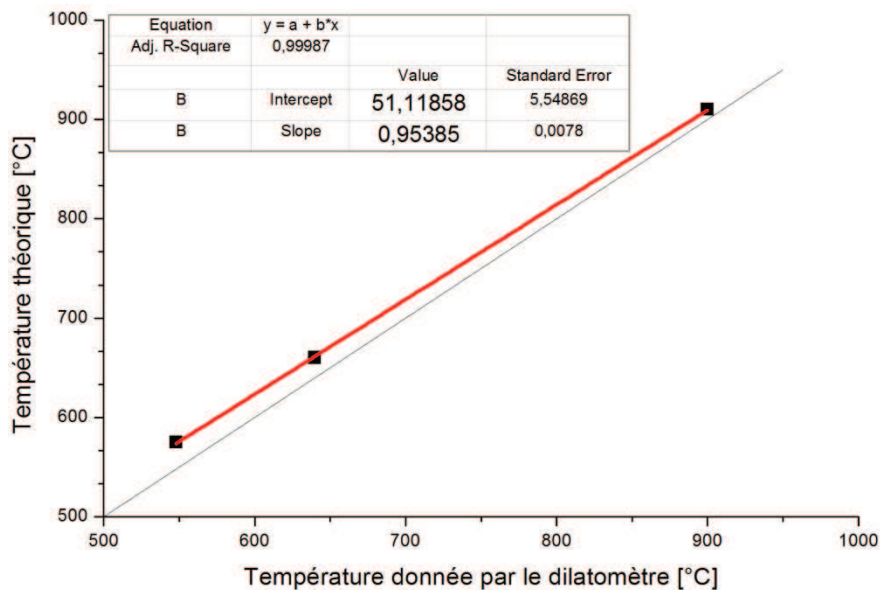


Figure II-6. Etalonnage du dispositif de chauffage

3) Cycles thermiques

Afin d'étudier l'évolution d'une tôle plaquée au chauffage avant le brasage en lui-même, les échantillons ont subi des montées lentes (1 K/min) jusqu'à différentes températures allant de 250 à 590 °C, suivies de refroidissements plus rapides (20 K/min). Comme il sera montré par la suite, l'accent est mis sur les températures proches de celle de brasage (590°C), car c'est aux alentours de celle-ci que les

changements majeurs de microstructure sont observés. Les températures intermédiaires, de 250 à 400°C, sont utilisées pour suivre la recristallisation du 3003. Pour étudier le processus de fusion à la température de brasage, et les interactions liquide/solide, les échantillons ont subi des montées lentes (1K/min) jusqu'à 590°C, pour que le placage soit totalement liquide, suivies de maintiens isothermes allant de 5 minutes à 15h et de refroidissements plus rapides (20 K/min), voir Figure II-7.

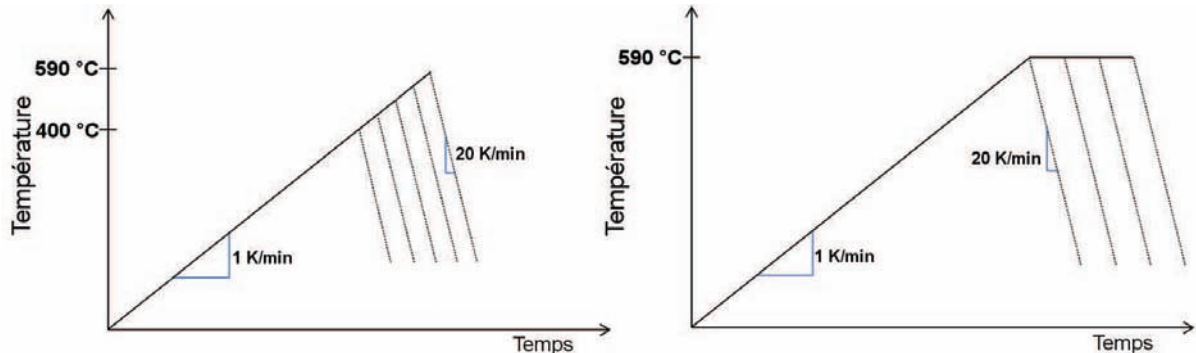


Figure II-7. Cycles thermiques pour étude de l'évolution d'une tôle plaquée au chauffage

II.2.ii. Maquette industrielle

Des essais ont été conduits au sein de l'usine Fives Cryo, et ce dans plusieurs buts :

- Comparer les résultats obtenus pour un cycle industriel à ceux du cycle de laboratoire.
- Caractériser les effets de l'emboutissage du feuillard sur son aptitude au brasage.
- Etudier l'influence de l'état métallurgique du feuillard sur la microstructure résultante après brasage.

Une maquette aux dimensions d'un échangeur réel dont le schéma est présenté sur la Figure II-8 a été brasée. La maquette est constituée de deux passages. Pour chacun de ceux-ci, une tôle plaquée est brasée à un feuillard en alliage 3003 « à plat » et à ce même feuillard embouti, devenu un tapis d'ondes. Chaque passage utilise un feuillard à un état métallurgique différent. On recense les états O et H12, qui sont parmi les plus courants dans l'industrie. L'empilage ainsi réalisé est ce qu'on appelle industriellement un passage de calage : ces modules de quelques passages aux mêmes dimensions (section) que l'échangeur sont brasés en même temps que le corps principal et servent ensuite aux tests d'explosion, pour valider le comportement mécanique de l'appareil. Dans notre cas, une fois l'assemblage brasé, il a été découpé pour en prélever des échantillons.

Les feuillards utilisés ont une épaisseur de 450µm.

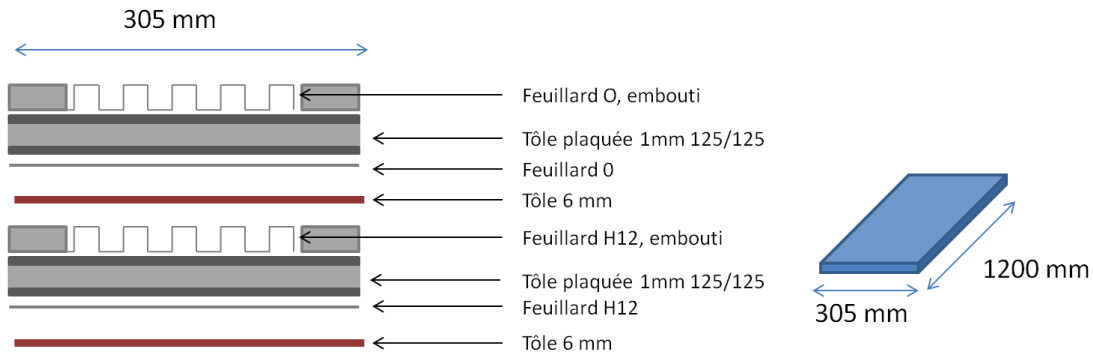


Figure II-8. Schéma de la maquette réalisée chez Fives Cryo.

Les échantillons ont été prélevés au centre de la maquette, comme on peut le voir sur la Figure II-9, afin de se placer dans les conditions les plus proches d'un échangeur standard, constitué d'un grand nombre de passages.

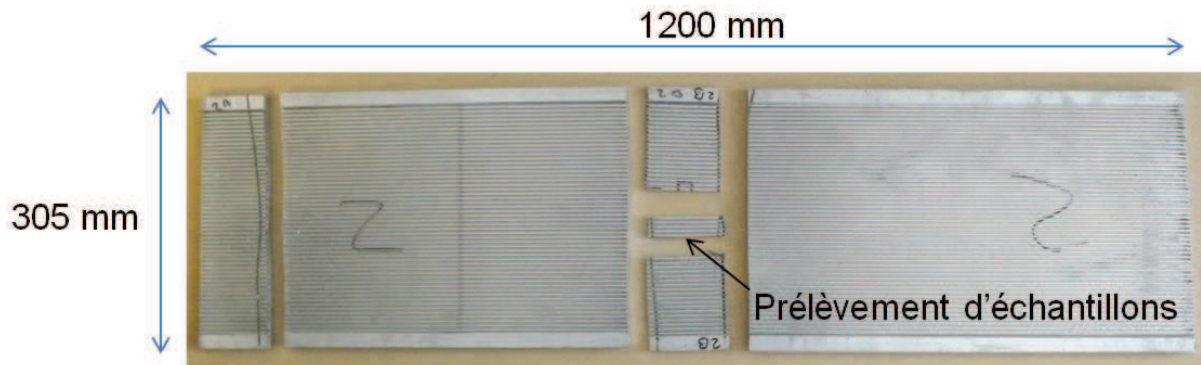


Figure II-9. Vue de dessus d'une maquette industrielle découpée en vue du prélèvement d'échantillons

II.3. Préparation des échantillons

II.3.i. Enrobage

On veille, avant tout enrobage, à ébavurer les échantillons avec du papier 500 ou 1000 afin de limiter les risques d'arrachement de copeaux et donc de rayures durant le polissage. Une précaution particulière sera prise pour les ondes de la maquette industrielle, voir la Figure II-10.

Les échantillons de tôles ou feuillards bruts à l'état de livraison sont enrobés à froid dans la résine non conductrice ClaroCit de Struers, afin de limiter l'altération de la microstructure par une montée en température non désirée. Il en est de même pour les échantillons avec ondes (Figure II-10), car ces dernières ne supportent pas la pression exercée lors de l'enrobage à chaud et sont fortement déformées par l'opération. Pour les échantillons devant être observés au microscope électronique, la résine est ensuite éliminée en laissant l'échantillon immergé dans de l'acétone durant une nuit.

Pour les éprouvettes ayant subi des traitements thermiques au-delà de 400°C, la résine conductrice PolyFast de Struers avec enrobage à chaud (enrobeuse Citopress-1 de Struers) est choisie. Les conditions d'enrobage sont données par le fournisseur.

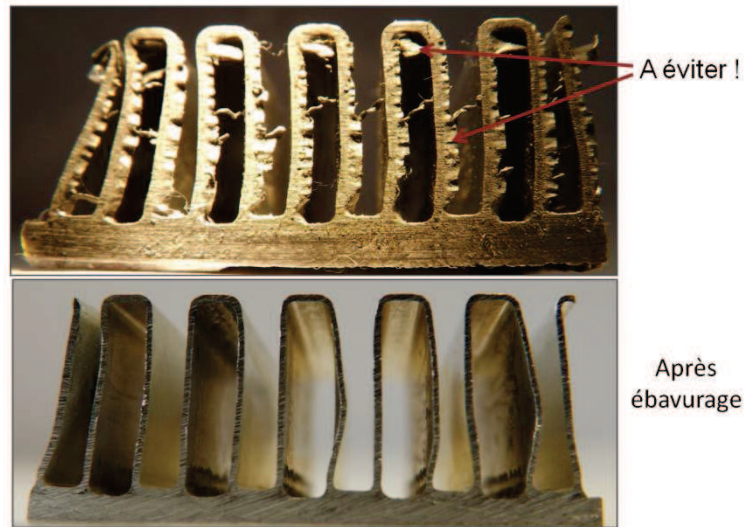


Figure II-10. Echantillon avant et après ébavurage

II.3.ii. Polissage

Tous les échantillons enrobés de cette étude ont été polis avec la polisseuse automatique Tergamin-25 de Struers. Les conditions expérimentales des différentes étapes de polissage sont précisées dans le Tableau II-5.

Etape	Disque	Lubrification	Force	Temps	Vitesse de rotation	
					Disque	Porte-échantillon
1	Papier abrasif 500	eau	25N	1min10s	300t/min	150t/min
2	MD Dur	solution diamantée 9 μ m	35N	6min	150t/min	150t/min
3	MD Mol	solution diamantée 3 μ m	25N	3min30s	150t/min	150t/min
4	MD Nap	solution diamantée 1 μ m	15N	1min40s	150t/min	150t/min
5	MD Chem	OPS	15N	1min10s	150t/min	150t/min
ou 5	MD Nap	solution diamantée ¼ μ m	15N	1min40s	150t/min	150t/min

Tableau II-5. Conditions expérimentales pour le polissage des échantillons

Concernant l'étape n°5, l'OPS est adapté pour les échantillons destinés à l'EBSD et à l'imagerie en microscope optique (il n'est pas toujours nécessaire d'effectuer une attaque chimique). La solution diamantée ¼ μ m est préférée pour les échantillons destinés à l'analyse chimique et à l'imagerie en microscope électronique. En effet, l'OPS risque de contaminer l'échantillon avec du Si, ce qui pourrait fausser les résultats en cas d'analyse chimique. Si une attaque chimique s'impose, on choisira une solution contenant 1% d'acide fluorhydrique.

Une fois le polissage terminé, les échantillons sont immergés dans un récipient d'éthanol dans un bain à ultra-sons, puis rincés rapidement à l'éthanol, et séchés à l'aide d'un séchoir à main.

Les échantillons désenrobés après ces étapes sont resoumis à un polissage manuel léger à l'OPS pour éliminer toute trace de résine qui peut se déposer à la surface de

l'échantillon lorsqu'il est immergé dans l'acétone, avant de les rincer et de les sécher comme décrit précédemment.

Aucune précaution particulière n'a été prise pour la conservation des échantillons, aucune altération de la surface n'a été constatée, et ce même après plusieurs mois.

II.4. Caractérisation par microscopie

II.4.i. Imagerie

II.4.i.a. Microscopie optique

Les observations au microscope optique ont été conduites sur un appareil Olympus BX61. Couramment utilisées chez Fives Cryo, elles permettent d'avoir accès à des informations telles que les dimensions de la tôle, la forme et la nature des précipités présents dans les deux alliages étudiés. Sur la Figure II-11, il est facile de distinguer l'âme du placage, et le contraste en microscopie optique est suffisant pour identifier trois types de précipités dans le 4004, qui n'apparaissent pas avec les mêmes nuances de gris. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de la morphologie de ces précipités au cours du chauffage et de la fusion de l'alliage d'apport.

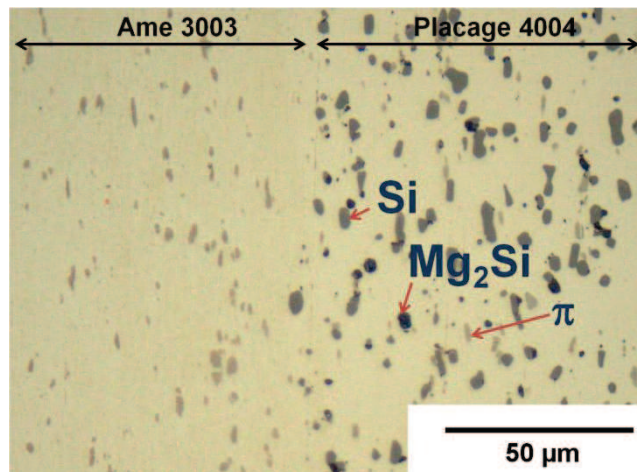


Figure II-11. Observation au microscope optique d'une tôle plaquée, avec identification des précipités présents dans le placage

II.4.i.b. Microscopie électronique

1) Observations

Les images MEB (Microscope Electronique à Balayage) de cette étude ont été acquises sur un microscope Zeiss Supra 40. La meilleure configuration pour l'imagerie a été obtenue avec une tension d'accélération de 10 kV, une intensité de l'ordre de 1 nA, et une distance de travail inférieure à 10 mm. Les électrons secondaires sont choisis pour recueillir des informations de surface, alors que les électrons rétrodiffusés (comme sur la Figure II-12), sont sélectionnés pour observer des contrastes chimiques (phases de compositions différentes) et/ou des contrastes d'orientation. L'observation au MEB permet d'avoir accès à des informations que la microscopie optique ne peut pas fournir. Sur la Figure II-12, exemple de cliché obtenu au MEB, il est ainsi possible de mettre en évidence la présence de

dispersoïdes qui ont une taille inférieure au μm , plus petits que les précipités que l'on pouvait voir sur la Figure II-11 (dans le 3003, nous verrons que ces précipités appartiennent aux phases $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$). Le MEB donne également accès à des informations de contraste cristallographique ; sur la Figure II-12 un joint de grain est visible.

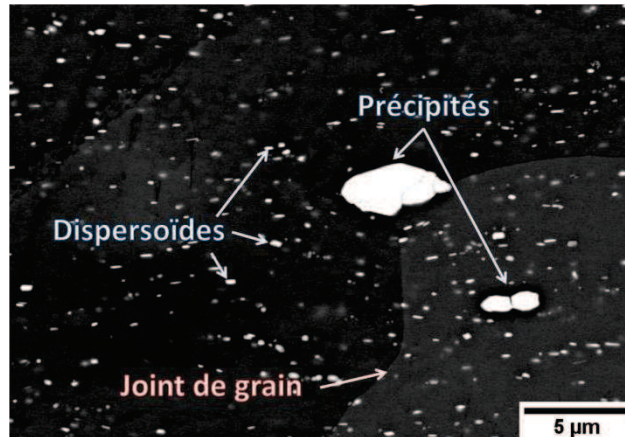


Figure II-12. Observation au MEB du 3003 en électrons rétrodiffusés. On distingue un joint de grain et des précipités de tailles différentes ; les plus gros sont appelés précipités et ceux de petite taille sont appelés dispersoïdes.

2) Analyse d'images

Les images obtenues par microscopie optique (Figure II-11) ou par MEB (Figure II-12) nous permettent de distinguer les précipités contenus dans les deux alliages de la matrice. La proportion de ces phases peut être estimée par analyse d'images, grâce au logiciel Aphelion, développé et commercialisé par ADCIS SA. Un exemple de méthode est présenté ci-après et illustré sur la Figure II-13. On analyse l'évolution de fraction et de tailles des précipités et des dispersoïdes à partir d'images MEB de 1024×768 pixels et dont la taille d'un pixel est de 28 nm.

Le critère de seuillage est le même pour toutes les images. Les objets de taille inférieure à 2 pixels sont éliminés car considérées comme des artefacts. Pour cela, une opération de nettoyage (érosion + reconstruction) est appliquée aux images. Les précipités et dispersoïdes sont différenciés sur un critère de taille. Les précipités sont les particules qui résistent à une érosion de taille 8 (8 érosions de taille 1) et les dispersoïdes sont les particules encore présentes après une érosion de taille 2 mais éliminées par l'érosion de taille 8.

Sur chaque image, on réalise des mesures de fraction surfacique (surface seuillée / surface totale) et de taille moyenne. Pour cette dernière, l'aire totale et le nombre de particules (comptées pour 1/2 lorsqu'elles touchent le bord de l'image) sont comptées et on en déduit la surface moyenne S_m . Le diamètre équivalent moyen est calculé ainsi : $D_m = \sqrt{4S_m/\pi}$. Pour chaque série d'images et chacun des paramètres sont calculés les valeurs moyennes, les écart-types σ ainsi qu'un intervalle égal à $\frac{2 \cdot \sigma}{\sqrt{N_{im}}}$, où N_{im} est le nombre d'images analysées. Cette dernière grandeur donne une idée de la dispersion moyenne des mesures. Elle est supérieure à la largeur de l'intervalle de confiance à 95% dont le calcul nécessiterait de connaître la surface élémentaire représentatives des microstructures analysées.

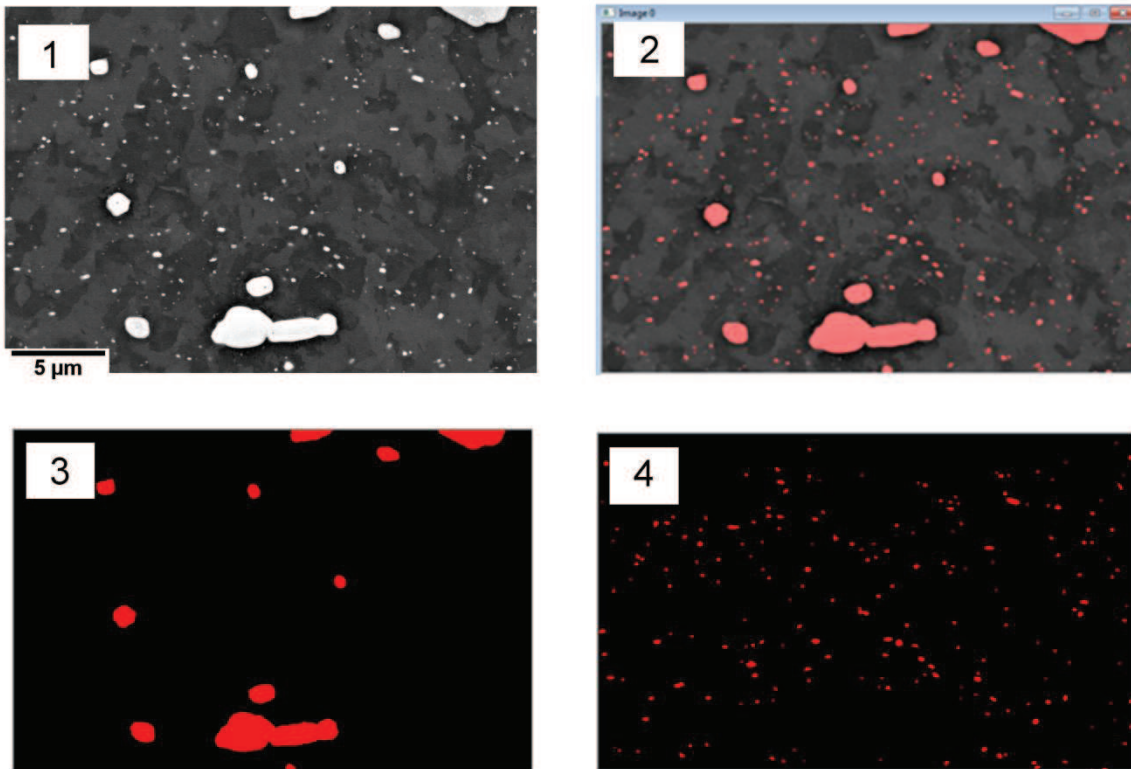


Figure II-13. Illustration du traitement d'images utilisé pour l'analyse quantitative des microstructures (1 : image initiale, 2 : image seuillée, 3 : image des précipités, 4 : image des dispersoïdes).

Nous avons également souhaité caractériser un gradient de fraction volumique de précipités dans l'épaisseur du placage. La méthode que nous venons de présenter n'est pas utilisable pour ce genre d'analyse. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode des intercepts (on mesure des fractions linéiques), schématisée sur la Figure II-14. Les précipités « non entiers » au bord de l'image sont comptés pour moitié. La fraction linéaire obtenue nous permet de déduire la fraction volumique des précipités en fonction de la position de la ligne d'analyse.

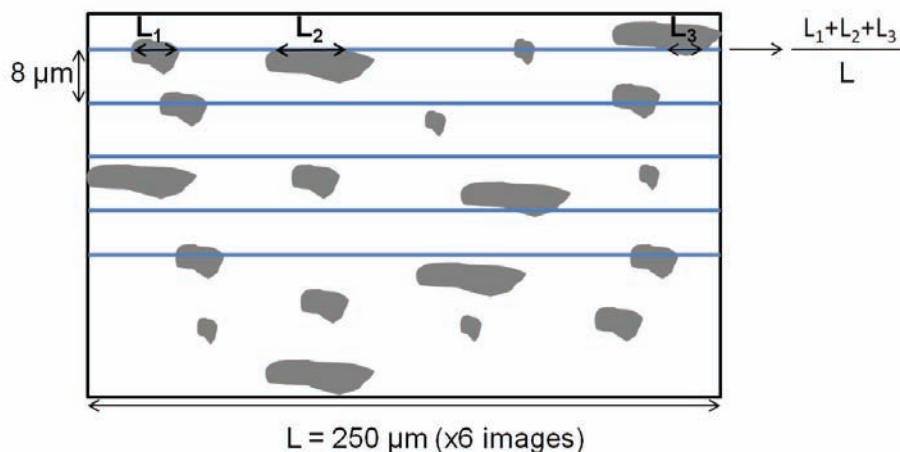


Figure II-14. Schéma de la méthode des intercepts utilisée pour estimer la fraction volumique de précipités à partir de micrographies optiques.

II.4.ii. EDS

Dans le Chapitre I, le phénomène de diffusion a été abordé. Par exemple, nous savons que le Si diffuse depuis le placage vers l'âme au cours du brasage. Quantifier une profondeur de diffusion nécessite une analyse chimique. La technique choisie, disponible au laboratoire, est l'EDS. Elle permet également d'analyser la composition des précipités contenus dans les deux alliages. Comme pour toute technique d'analyse chimique, de nombreuses précautions sont à prendre lors de l'interprétation d'un spectre. Un bref rappel sur la théorie de l'analyse chimique par dispersion d'énergie permettra d'identifier certains pièges qu'il faudra éviter, notamment lors de l'acquisition de données quantitatives.

II.4.ii.a. Principe théorique

L'EDS, acronyme de "Energy Dispersive Spectrometry" (en français "spectrométrie à sélection d'énergie"), est la technique utilisée au cours de cette étude pour les analyses chimiques. Elle nécessite une source électronique énergétique et équipe ainsi les Microscopes Electroniques à Balayage ("MEB") ou les Microscopes Electroniques en Transmission ("MET").

Les résultats bruts d'une analyse chimique sont obtenus sous forme de spectres d'énergie, dont un exemple est présenté sur la Figure II-15.

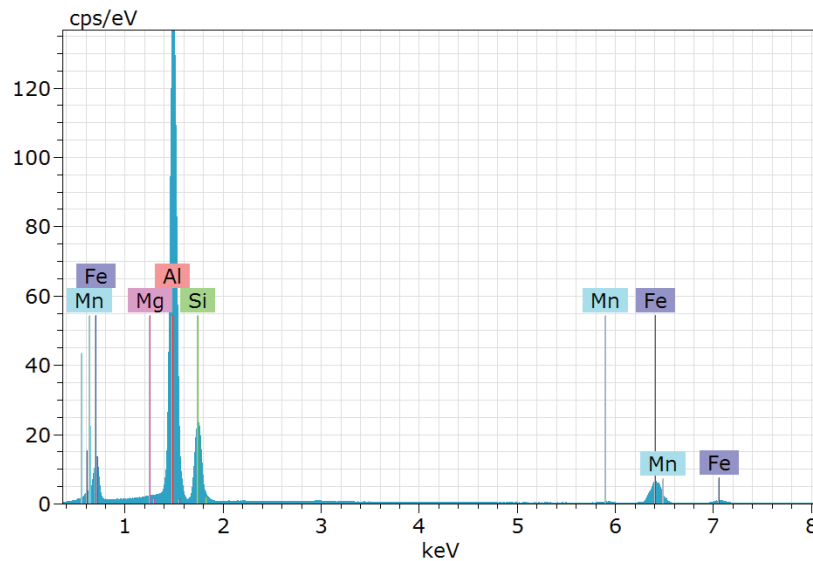


Figure II-15. Exemple de spectre d'analyse chimique EDS dans le cadre de l'étude réalisée ici (en abscisse on trouve l'énergie d'émission des photons caractéristique de chaque élément, et en ordonnée le nombre de coups reçus par le détecteur).

Lorsqu'un électron ayant une énergie suffisante, en général quelques keV, éjecte un électron d'une couche électronique (processus d'ionisation), un électron d'une couche moins liée vient combler la lacune ainsi créée ("désexcitation"). Dans le cas où la désexcitation est radiative, cette transition s'accompagne de l'émission d'un rayon X dit "caractéristique" puisque son énergie est égale à la différence des énergies de liaison des deux niveaux électroniques (Energie de liaison du niveau initial - Energie de liaison du niveau final) (voir Figure II-16).

En fonction de l'énergie des électrons produits dans la cascade électronique et des éléments constituant le matériau analysé, plusieurs types de transitions peuvent avoir lieu. Si l'ionisation est produite sur le niveau K, la transition s'appellera K ($K\alpha$ si

l'électron vient d'une couche L ou K β pour un électron provenant d'un niveau M ou N). De même, les transitions L sont consécutives à une ionisation du niveau L, les transitions M du niveau M...

Les rayonnements sont caractéristiques de l'atome parce que les énergies des différents niveaux sont caractéristiques de l'atome. Les probabilités de désexcitation sont également intrinsèques à l'atome.

La technique EDS permet d'identifier ainsi tous les éléments constituant une phase (à partir du bore).

Les photons émis par l'échantillon proviennent d'un volume réduit situé sous la surface. Une partie du faisceau électronique incident pénètre dans le matériau et provoque une cascade électronique, les interactions avec les atomes du matériau ayant un effet sur leur trajectoire et sur leur énergie (pertes successives jusqu'à une énergie cinétique nulle). Ceci est relativement bien modélisé par les simulations de Monte Carlo (à droite sur la Figure II-16). La profondeur de pénétration des électrons incidents dépend principalement de l'énergie "primaire" du faisceau et de la densité du matériau.

Les photons caractéristiques sont donc générés dans cette cascade électronique (dont le volume est plus grand que celui qui pourrait être déduit du diamètre du faisceau d'électrons) et le spectromètre mesurera l'énergie des photons émis, c'est-à-dire ceux qui ne sont pas absorbés lors de leur trajet vers le détecteur.

On définit une fonction de distribution Φ qui dépend des paramètres ρ (densité du matériau) et z (profondeur depuis laquelle les photons sont émis). Elle est notée $\Phi(\rho,z)$ (représentée sur la Figure II-16). Cette fonction représente les photons générés dans le matériau en fonction de la profondeur. Elle est nécessaire pour déterminer la concentration d'un élément dans le matériau étudié à partir du rapport entre l'intensité émise par l'échantillon et l'intensité d'échantillons témoins. On acquiert en effet des spectres sur des échantillons de métaux purs qui sont appelés témoins (on utilise ici le bloc de témoins n°7478 de la société Micro-Analysis Consultants Ltd.).

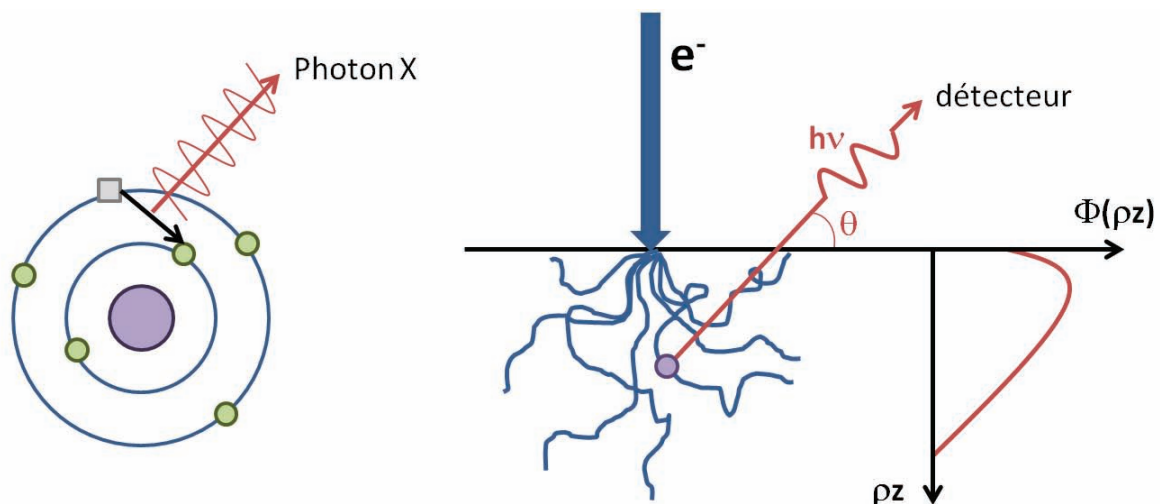


Figure II-16. Emission d'un photon X et information reçue par le spectromètre

II.4.ii.b. Application aux alliages étudiés

1) Mode opératoire

Le détecteur EDS utilisé, un SDD de surface 10 mm², est fabriqué par la société Bruker, et il est équipé du logiciel d'acquisition "Esprit".

Ci-dessous, on détaille rapidement les étapes à franchir pour acquérir un spectre EDS sur l'alliage qui nous intéresse.

Étape 1 : Sur le microscope, on fixe la tension d'accélération à 15 kV. Cette dernière a été choisie en fonction des éléments chimiques contenus dans les deux alliages étudiés, afin d'optimiser le rendement d'ionisation pour des raies énergétiques (notamment pour les éléments Fe, Mn et Cu). En d'autres termes, il faut que les raies caractéristiques de tous les éléments chimiques présents dans l'alliage analysé soient visibles sur le spectre. Le courant de sonde est fixé à 2 nA environ pour un spectre ponctuel¹.

Étape 2 : On réalise la mise au point sur l'échantillon à analyser. La distance de travail doit être comprise entre 8.5 et 9mm (intervalle pour lequel l'intensité reçue par le détecteur EDS est la plus élevée). Il est ensuite nécessaire d'étalonner le système d'acquisition EDS. Pour ce faire, on mesure l'intensité du courant électronique incident, via le system factor : on mesure l'intensité du signal obtenu sur un échantillon de référence, ici un scotch de cuivre collé sur la surface de l'échantillon (il est également possible de le faire dans une cage de Faraday située à l'intérieur du microscope).

Étape 3 : On sélectionne les paramètres du spectromètre (taux de comptage d'environ un million de coups pour un spectre ponctuel), le but étant d'obtenir le meilleur rapport signal / bruit de fond dans un temps raisonnable. Les raies caractéristiques du Si, Mg et Al étant proches en énergie, il faut choisir une configuration donnant la meilleure résolution spectrale.

Étape 4 : On sélectionne la zone à analyser qui doit avoir une taille supérieure à quelques μm^3 . Pour des électrons primaires de 15 kV, le diamètre de la cascade électronique d'où proviennent les photons est d'environ 3 μm dans l'aluminium. Les précipités de dimension inférieure ne pourront donc pas être analysés. En particulier, il est impossible de déterminer la composition chimique des dispersoïdes présents dans le 3003.

Étape 5 : Acquisition des données.

Étape 6 : Post-traitement des données. La méthode d'analyse quantitative utilisée est une méthode dite "Phi-Rho-Z" avec témoins.

Pour un spectre acquis, il est rare que la somme des teneurs vraies fasse 100%. Lors du post-traitement, les valeurs sont normalisées à 100%. Par soucis de fiabilité, on ne prendra en compte que les spectres dont la somme des teneurs vraies varie entre 94 et 106%. Sur la Figure II-17, on peut voir deux exemples de quantification qui montrent les teneurs vraies en bleu et la normalisation à 100% en rouge pour chacun des spectres.

¹ Il est possible d'acquérir des spectres ponctuels, ou des cartographies qualitatives et/ou quantitatives (hypermap dans ce dernier cas). Dans le cas d'une cartographie, le courant de sonde à sélectionner doit être supérieur, de l'ordre de 4 nA, pour minimiser le temps d'analyse.

Spectrum: placage 1					Spectrum: placage 2				
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
magnésium	K-series	0,55	0,54	0,70	aluminium	K-series	1,58	1,51	1,57
aluminium	K-series	57,32	57,16	66,57	silicium	K-series	102,88	98,49	98,43
silicium	K-series	16,11	16,06	17,97					
cuivre	K-series	0,18	0,18	0,09	Total:		104,46	100,00	100,00
manganèse	K-series	1,55	1,54	0,88					
fer	K-series	24,58	24,51	13,79					
Total:		100,28	100,00	100,00					

Figure II-17. Deux exemples de quantification de spectres sur lesquels on peut lire la somme des teneurs vraies encadrée en bleu et la normalisation à 100% encadrée en rouge.

2) Types de mesures

La composition chimique d'une particule est déterminée par des pointés de mesure individuels.

Les profils de diffusion d'éléments chimiques sont obtenus de différentes manières. Au début de la thèse, la méthode présentée sur la Figure II-18 a) a été utilisée. On réalise des lignes de 40 pointés espacés d'environ 2 µm que l'on moyenne et dont on lance manuellement l'acquisition, ce sont les profils. Au cours de la thèse, une option supplémentaire a été intégrée au logiciel d'acquisition, c'est la possibilité de programmer des déplacements de la platine du microscope. Ainsi, afin d'obtenir plus de points pour les profils, on réalise des hypermaps dans lesquelles chaque ligne est moyennée automatiquement par le logiciel de post-traitement (voir Figure II-18). Une hypermap est en fait un ensemble de pointés dont les spectres sont quantifiés. On réalise des hypermaps où les pointés sont espacés d'environ 2 µm.

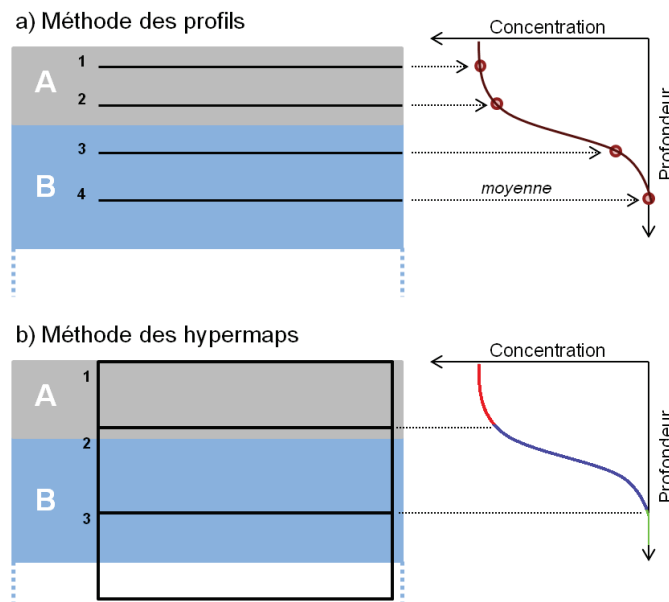


Figure II-18. Méthodes d'acquisition EDS pour obtenir des profils de diffusion a) par lignes de pointés b) par hypermaps

3) Attention !

Des précautions sont à prendre lors du traitement d'un spectre EDS. Un premier exemple est la présence d'un pic à environ 3 keV, visible sur la Figure II-19. Il ne s'agit pas d'un élément non identifié, mais d'un « pic-somme » lié à la présence en grande quantité (>90% mass.) d'aluminium. Le détecteur recevant principalement des photons $K\alpha$ de l'aluminium, les événements correspondant à deux photons mesurés ensemble produisent ce pic à deux fois cette énergie.

Un autre exemple concerne le Mg, dont le pic est situé juste à côté du pic d'aluminium. La quantification de cet élément doit être réalisée avec une grande précaution, la soustraction du fond continu étant délicate et déterminante sur la justesse de la teneur de Mg.

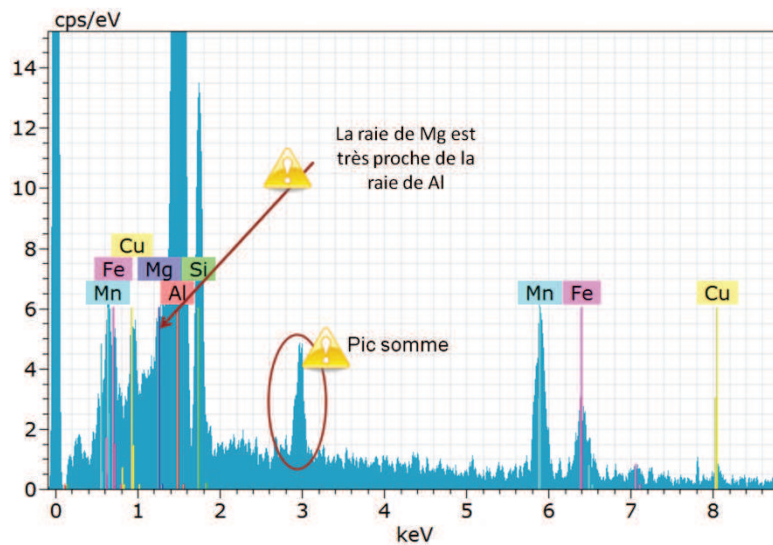


Figure II-19. Exemple de spectre obtenu dans l'alliage 3003

II.4.ii.c. Microsonde de Castaing

Comme nous venons de le voir, la quantification du Mg peut s'avérer complexe. Afin d'être sûr de la fiabilité des mesures effectuées par EDS, et compte tenu des problèmes rencontrés pour la mesure du taux de Mg, certaines analyses ont été doublées par mesures WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry, spectrométrie à dispersion de longueur d'onde), qui possède une bien meilleure résolution spectrale. Ces mesures ont été faites en dehors du laboratoire, au service commun de microscopie (SCMEM) à Vandoeuvre les Nancy sur l'appareil Cameca SX100.

1) Principe du WDS

C'est Raymond Castaing qui, en 1950, a développé cette technique lors de sa thèse en fabriquant la première microsonde électronique ; c'est pour cela qu'en France on réfère le plus souvent à la « microsonde de Castaing » pour désigner cette technique. Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde comporte un ou plusieurs cristaux monochromateurs et un compteur à flux gazeux reliés par un système mécanique [1]. Ce composant sépare les rayonnements X émis par l'échantillon sur un critère de longueur d'onde et mesure leurs intensités respectives. La discrimination est effectuée par le cristal monochromateur par un processus de diffraction (utilisation de la loi de Bragg), ce qui permet une résolution spectrale bien supérieure à l'EDS. La

mesure d'intensité est assurée par le compteur proportionnel à flux gazeux. La Figure II-20 schématise le principe de fonctionnement du WDS.

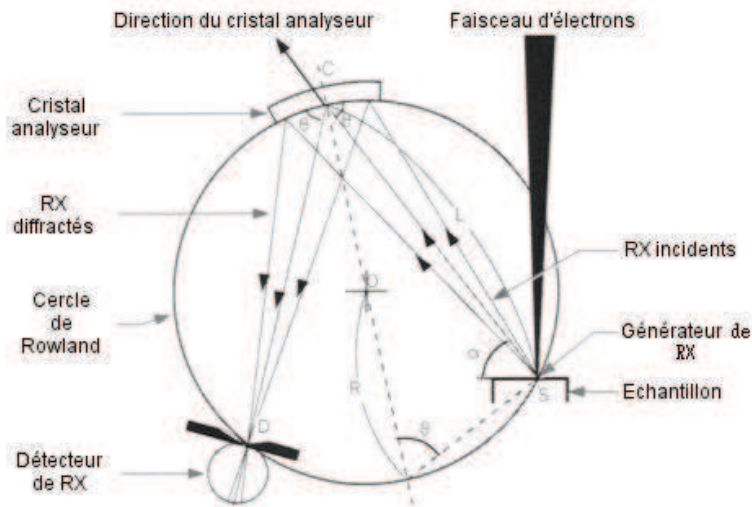


Figure II-20. Schéma de principe du WDS.

2) Comparaison avec l'EDS

On a réalisé un profil de concentration en Mg sur un échantillon de tôle plaquée par analyse EDS. Au cœur de l'âme qui ne contient pas de Mg, on trouve une concentration non nulle, de 0,7% mass. Ceci correspond à la surestimation en Mg faite lors du post-traitement. On estime que l'erreur faite est systématique et constante, ce qui est raisonnable dans la mesure où l'erreur provient d'une mauvaise déconvolution d'avec le pic d'aluminium, élément fortement majoritaire, et donc la composition peut être considérée comme constante. A partir de là, on peut retrancher cette valeur à toutes les concentrations mesurées pour obtenir un profil « corrigé ». Cela sera fait sur tous les profils de concentration en Mg au cours de l'étude. On fixe à 0 la valeur la plus faible de la série de compositions obtenue, et on retranche cette même valeur à toutes les autres.

Si on compare alors le résultat d'une analyse EDS compensée au même profil acquis par microsonde de Castaing (Figure II-21) on peut considérer que la technique EDS est fiable. En effet, on observe que l'erreur que l'on commet avec l'EDS est inférieure à 0.02%mass.

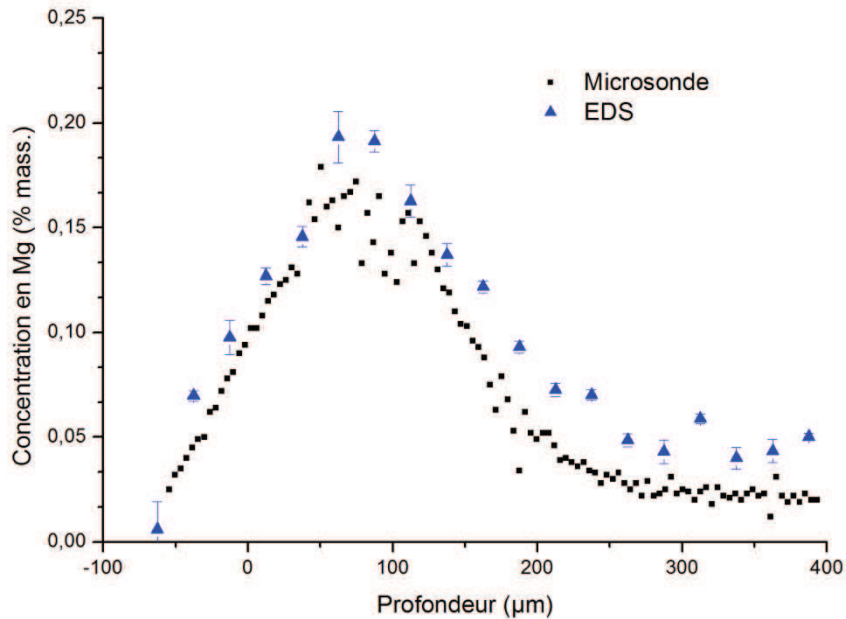


Figure II-21. Comparaison entre des profils de concentration en Mg obtenus par EDS et par microsonde de Castaing sur le même échantillon.

II.4.iii. EBSD

La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés, appelée EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) permet de déterminer les orientations cristallographiques sur les alliages étudiés. Cette technique a été peu utilisée dans l'étude et sera donc décrite succinctement. Elle donne accès à différentes informations, telles que la taille de grain, les désorientations entre grains ou encore à l'intérieur des grains.

Les tôles plaquées à l'état de réception et donc non recuites, présentent un état d'écrouissage relativement important. Un MEB FEG Jeol JSM6500f équipé d'une caméra EBSD Oxford avec système d'acquisition AZTEC a donc été utilisé pour ces échantillons, avec un pas de quelques centaines de nm. Un MEB Tungstène Jeol JSM6490 couplé à une caméra rapide Oxford avec système d'acquisition AZTEC a permis d'identifier la microstructure des échantillons recuits. Ces derniers présentent des tailles de grain relativement importantes (>50 µm), et le pas choisi est alors de l'ordre du µm. La tension d'accélération sélectionnée est de 20 kV pour les deux échantillons.

Channel5 est le logiciel de post-traitement ayant permis d'analyser les cartographies d'orientation obtenues ; la taille de grain et le suivi de la recristallisation du matériau de base essentiellement sont étudiées.

L'EBSB a enfin été utilisée pour caractériser la cristallographie de précipités lorsque l'analyse chimique ne permettait pas de les identifier avec certitude.

II.5. ATD (Analyse Thermique Différentielle)

De nouveau, cette technique a été peu utilisée, nous rappellerons brièvement son principe de fonctionnement. Dans leur article des Techniques de l'Ingénieur, Eyraud et Accary [2] nous expliquent que l'appareil d'analyse thermique (Figure II-22 a) est constitué d'une enceinte à l'intérieur de laquelle règne une température que l'on a programmée. On y trouve deux cellules équipées d'un thermocouple et contenant l'échantillon étudié et un corps de référence inerte appelé témoin. Toute réaction endo ou exothermique de l'échantillon, telle qu'un changement de phase, se traduit par une différence de températures entre les deux cellules. Cette différence se matérialise par un pic sur une courbe, appelée thermogramme, qui reporte l'écart de température entre les deux cellules en fonction de la température moyenne (cf Figure II-22 b). Ce pic permet de déterminer les températures de début de transformation (début du pic ; Figure II-22 c)). La fin de transformation ainsi que sa cinétique sont un peu délicates à estimer car elles demandent de connaître le temps de réponse des cellules de mesure.

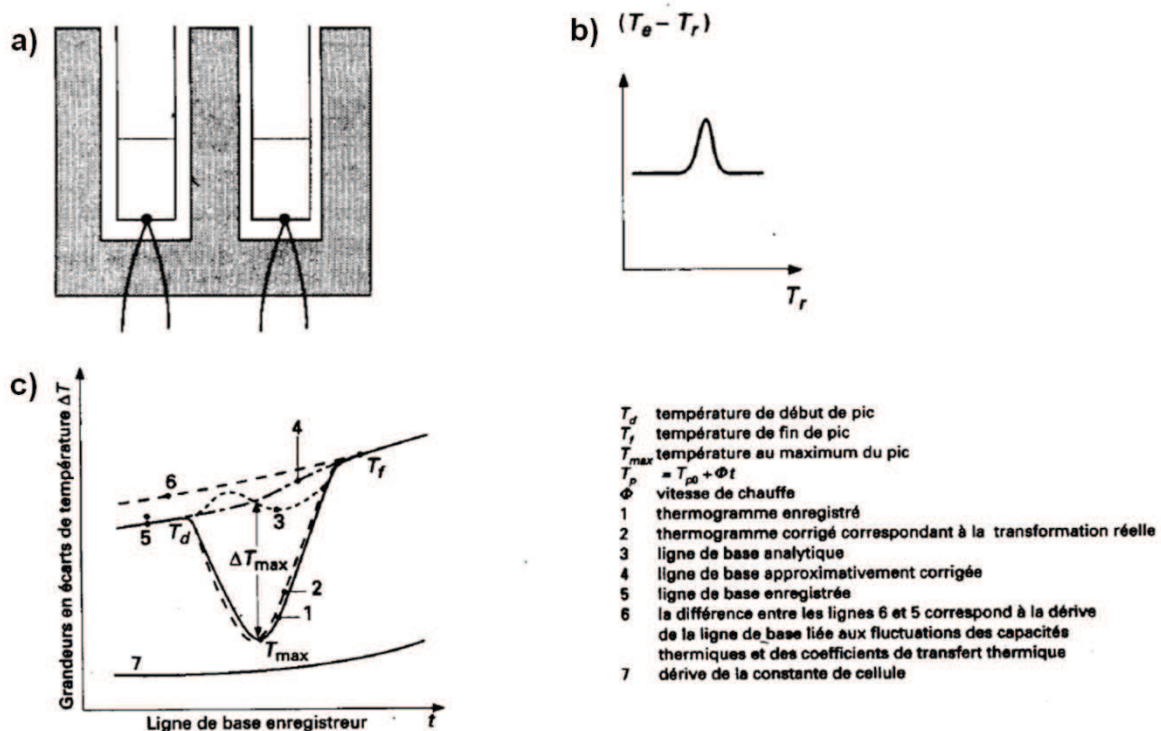


Figure II-22. Analyse Thermique Différentielle (ATD). a) Principe de l'appareil, b) Signal obtenu et c) Traitement du signal. [2]

L'appareil d'ATD utilisé pour l'étude est le Netzsch Pegasus DSC404C. Le dispositif a été utilisé au cours de l'étude pour l'étalonnage du dispositif de chauffage et pour conforter le choix de températures de traitements thermiques.

Les creusets utilisés sont en alumine, et le creuset de référence contient une masse d'alumine en poudre environ égale à la masse de l'échantillon à tester. Différentes vitesses de chauffage ont été utilisées, et les essais ont été réalisés sous flux d'argon.

Le logiciel d'analyse couplé à l'appareil est Netzsch Proteus Thermal Analysis. Les températures sont mesurées avec une précision globale de 0,5%. Un étalonnage du

dispositif d'ATD a été réalisé en parallèle de cette étude à l'aide de métaux purs (Au, Ag et Zn), voir l'Annexe 1.

II.6. Microdureté

En complément à l'EBSD, des essais de microdureté ont été effectués sur l'âme de la tôle plaquée aux différentes températures considérées. Sur l'appareil Duramin de Struers, le déplacement de l'échantillon est automatisé, permettant ainsi de couvrir une zone de quelques cm. L'essai est de type Vickers, avec un indenteur pyramidal à base carrée avec un angle au sommet de 136° . La valeur de dureté Vickers est calculée par le rapport entre la force appliquée et la surface de l'empreinte F/A , où F représente la force appliquée et A l'aire de contact de l'empreinte. La surface est calculée à partir de la diagonale médiane d de l'empreinte (d = voulant dire la moyenne des deux diagonales mesurées d_1 et d_2), visible sur la Figure II-23. La charge appliquée lors de ces essais est de 25g.

La relation entre H , F et d (avec F en N et d en mm) est : $H = 0.189 \frac{F}{d^2}$.

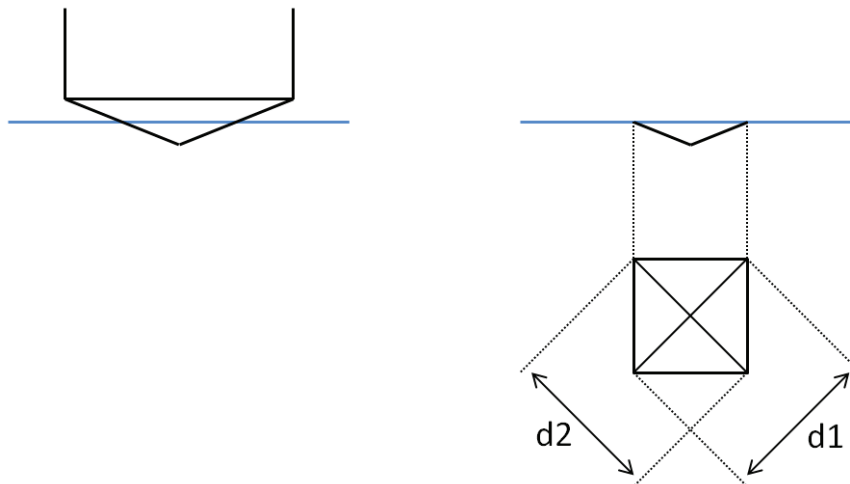


Figure II-23. Mesure de microdureté

II.7. Calculs thermodynamiques

Une des particularités importantes du procédé de brasage étudié est la très faible vitesse de montée en température. Celle-ci va certainement entraîner une diffusion chimique et donc une évolution des phases présentes, avant même que le brasage proprement dit ne débute. L'évolution de la nature des précipités et la diffusion de certains éléments sont ainsi suivies aux différentes températures que nous avons pointées. Afin de comprendre et de prédire ces changements, mais aussi les interactions qui existe entre eux, des calculs thermodynamiques ont été effectués au CIRIMAT à Toulouse. Les calculs DICTRA font appel aux données thermodynamiques à l'équilibre fournies par Thermo-Calc. La vitesse de chauffage lente utilisée pour les traitements thermiques (1 K/min) nous permet de penser que la condition d'équilibre est remplie. Nous nous appliquerons à comprendre de quelle manière les phénomènes tels que l'évaporation du Mg ou la diffusion du Si jouent un rôle sur la thermodynamique du brasage isotherme.

II.7.i. Thermo-Calc

Thermo-Calc est un logiciel de calculs thermodynamiques utilisant des bases de données (dans notre cas la base TCAL 2) établies par la technique CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams). Dans cette méthode, toutes les informations expérimentales et théoriques qui existent sur les équilibres de phase et les propriétés thermo-chimiques d'un système sont recensées (source Thermo-Calc). Les propriétés de chaque phase sont ensuite décrites grâce à l'évolution de son énergie de Gibbs, obtenue par un modèle mathématique qui contient des paramètres ajustables. Ces paramètres sont déterminés en optimisant le modèle avec toutes les informations collectées. Connaissant l'énergie de Gibbs de toutes les phases en fonction de la température et de la composition, il est ensuite possible de recalculer un diagramme de phase, ainsi que toutes les propriétés thermodynamiques des phases et du système dans son ensemble.

Ainsi, nous sommes en mesure d'avoir accès à différentes données telles que :

- La proportion des phases attendue à l'équilibre dans les deux alliages étudiés aux différentes températures atteintes par l'échantillon.
- La composition de ces phases.
- Les températures de transformation de phase, ainsi que l'influence de la concentration de certains éléments sur celles-ci.

II.7.ii. DICTRA

Le logiciel DICTRA, couplé à Thermo-Calc, permet d'avoir accès à des évolutions de profils de concentration dans des systèmes multi-constitués hors d'équilibre. Dans notre cas, il a été utilisé pour calculer les profils de diffusion de part et d'autre des interfaces entre âme et placage. La base thermodynamique utilisée est la même que pour Thermo-calc. Le logiciel nécessite également une base de données cinétiques, qui contient des informations sur la mobilité des atomes constituant les différentes phases du système (ici MOBAL2). Les simulations sont faites en une dimension, en géométrie plane, cylindrique ou sphérique. Dans notre cas, on utilise une géométrie plane.

Nous avons vu dans le Chapitre I que les alliages étudiés dans cette étude sont caractérisés par la présence de précipités. DICTRA prend en compte cette précipitation lors du calcul d'un profil de diffusion, via un facteur de tortuosité (auss appelé de labyrinthe). Ainsi, la fraction de précipités à chaque température est prise en compte et permet d'obtenir un profil de diffusion plus proche de la réalité.

II.8. Références

- [1] M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, and F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. EDP Sciences, 2006.
- [2] C. Eyraud and A. Accary, "Analyses thermique et calorimétrie différentielles," *Tech. l'Ingénieur*, p. PE 1295.

Chapitre III : Evolution au chauffage d'une tôle plaquée

III.1. Etat initial.....	79
III.1.i. Profils de concentrations	79
III.1.ii. Alliage 3003.....	80
III.1.ii.a. Observation expérimentale des phases en présence.....	80
1) Identification	80
2) Composition chimique des phases.....	82
3) Fractions de phases	83
III.1.ii.b. Discussion.....	84
1) Composition chimique des précipités	84
2) Fractions de phase.....	85
III.1.ii.c. Structure polycristalline	86
III.1.iii. Alliage 4004	87
III.1.iii.a. Phases présentes.....	87
III.1.iii.b. Discussion	89
III.1.iii.c. Structure granulaire.....	89
III.2. Evolution au chauffage - Diffusion.....	90
III.2.i. Observations	90
III.2.ii. Discussion	92
III.2.iii. Zone désaturée.....	92
III.3. Evolution au chauffage – Alliage 3003	93
III.3.i. Précipitation.....	93
III.3.i.a. Observations expérimentales.....	93
1) Composition chimique des précipités	94
2) Fraction des précipités	95
III.3.i.b. Discussion.....	95
III.3.ii. Recristallisation	98
III.3.ii.a. Observations	98
III.3.ii.b. Discussion.....	99
III.4. Evolution au chauffage - Alliage 4004	100

III.4.i.a. Changements microstructuraux observés	100
III.4.i.b. Température de début de fusion	101
1) Observations	101
2) Discussion	102
III.5. Synthèse du Chapitre III	103
III.6. Références	104

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'état métallurgique des deux alliages 3003 et 4004 observé avant le brasage proprement dit. En d'autres termes, posons-nous la question suivante : quelle est la nature du matériau que l'on brase ? Ensuite, lors de la montée en température à vitesse lente, on peut s'attendre à des phénomènes de diffusion entre le placage et l'âme ou encore d'évaporation du magnésium, tout ceci conduisant à un changement de la structure du matériau. Ces phénomènes seront étudiés. De plus, on sait que les joints de grains jouent un rôle dans la diffusion à l'état solide et plus tard dans les interactions entre métal d'apport liquide et métal de base solide. Il nous semble donc pertinent d'étudier également les phénomènes de recristallisation.

Le motif de base de l'échangeur est constitué d'une tôle et d'une onde. Afin de le simplifier, on caractérise, dans un premier temps, l'évolution au chauffage d'une tôle plaquée seule. La partie du cycle considérée dans ce chapitre est la montée en température, durant laquelle l'âme et le placage de la tôle sont à l'état solide. La limite supérieure de l'intervalle de température est fixée juste avant la fusion du métal d'apport (alliage 4004). Des essais préliminaires ont permis d'observer, pour le montage expérimental observé, un début de fusion au-dessus de 570°C, cette température a donc été choisie comme borne supérieure de chauffage sans début de liquation.

III.1. Etat initial

Avant toute chose, intéressons-nous à l'état initial d'une tôle plaquée, dont les dimensions ont été présentées dans le Chapitre II. On rappelle que l'âme (métal de base) est en alliage 3003, et que le placage (métal d'apport) est en alliage 4004.

III.1.i. Profils de concentrations

On étudiera dans ce chapitre l'évolution des profils de concentrations de différents éléments chimiques, le Si et le Mg en particulier. L'interface entre le placage et l'âme, symbolisée par un trait blanc sur la Figure III-1, est déterminée grâce à une cartographie en Mn. Cet élément diffuse très lentement dans l'aluminium, et on utilise donc le Mn comme marqueur de la position initiale de l'interface, qui est difficile à déterminer sans ambiguïté par simple observation micrographique, notamment du fait de la disparition de certains précipités (voir ci-dessous).

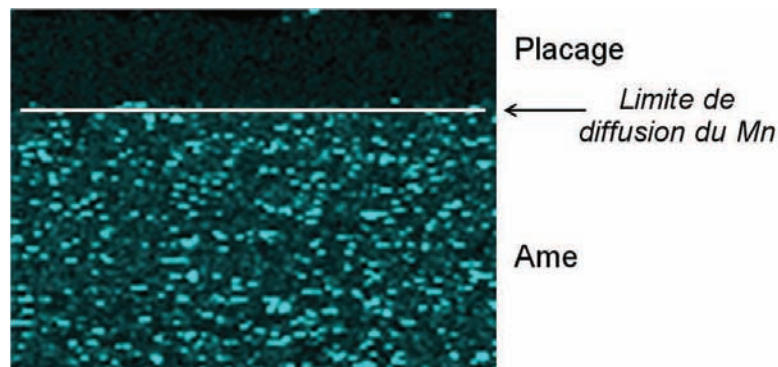


Figure III-1. Cartographie EDS en Mn sur une tôle plaquée. Détermination de l'interface entre placage et âme par le positionnement de la limite de diffusion du Mn.

On a mesuré les profils des concentrations autour de l'interface 3003/4004 dans une tôle plaquée dans son état initial (état de réception, avant brasage). Ils sont représentés sur la Figure III-2, pour les éléments chimiques Si, Mn et Mg. L'interface entre le placage et l'âme est symbolisée par un trait noir vertical.

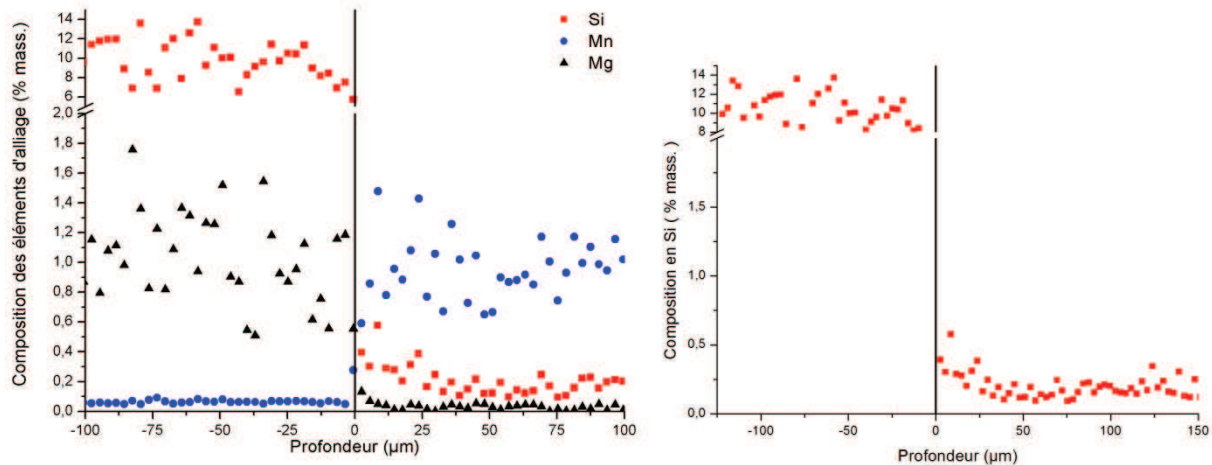


Figure III-2. Profils de concentrations en Mn, Mg et Si dans une tôle plaquée dans son état initial. Pour chacune des figures, le placage est à gauche et l'âme est à droite de l'interface.

On remarque que le Si a diffusé sur environ 30 μm dans l'âme, et le Mg sur environ 10 μm . Les traitements thermomécaniques subis par la tôle au cours de son élaboration (laminages à chaud et recuits) sont sans doute à l'origine de la diffusion. Nous verrons ultérieurement dans ce chapitre l'évolution de la profondeur de diffusion de chacun des éléments au cours du chauffage.

On remarque une forte dispersion des valeurs de concentration pour le Si et le Mg dans le placage et pour le Mn dans l'âme de la tôle. Cela est dû à la présence de précipités. En effet, les particules présentes dans les deux alliages 3003 et 4004 ont une taille relativement importante (jusqu'à 10 μm) pour une zone analysée de 381 μm .

III.1.ii. Alliage 3003

III.1.ii.a. Observation expérimentale des phases en présence

1) Identification

La Figure III-3 représente des clichés d'observation du 3003 à différentes échelles. La microscopie optique (Figure III-3 a)) permet de distinguer des précipités ayant une taille de l'ordre de quelques μm . Le MEB (Figure III-3 b) et c)) permet de distinguer une deuxième population de précipités dont le diamètre est inférieur à 1 μm et que l'on nomme dispersoïdes.

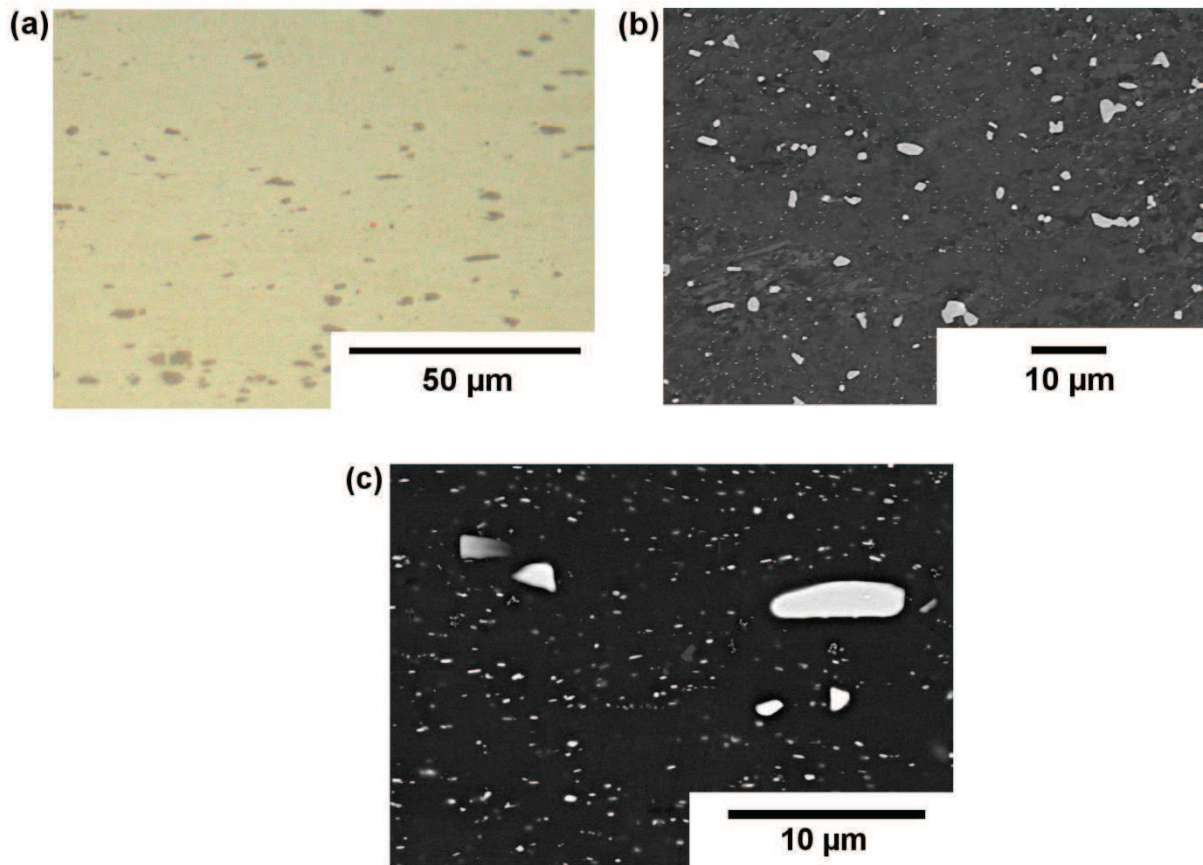


Figure III-3. Observations au microscope optique (a) et au MEB (b) de l'âme en 3003 à faible grandissement et observation au MEB à plus fort grandissement (c). La direction de laminage est horizontale

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, deux phases sont attendues dans le 3003 à l'état d'équilibre à basse température : $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ [1]–[11]. Il est difficile de les distinguer en microscopie optique ou électronique car ces deux phases ont des contrastes chimiques très proches. Une cartographie EDS, illustrée sur la Figure III-4, permet rapidement de les différencier. La phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ contient du Si contrairement à la phase $Al_6(Mn,Fe)$. On remarque que les deux phases ne peuvent pas vraiment être séparées sur un critère de morphologie, même si les précipités de phase $Al_6(Mn,Fe)$ peuvent paraître légèrement plus facettés sur la Figure III-4. Par EDS on ne peut malheureusement différencier que les précipités. Néanmoins, la littérature suggère que les dispersoïdes sont essentiellement constitués de phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ [1]–[3], [6].

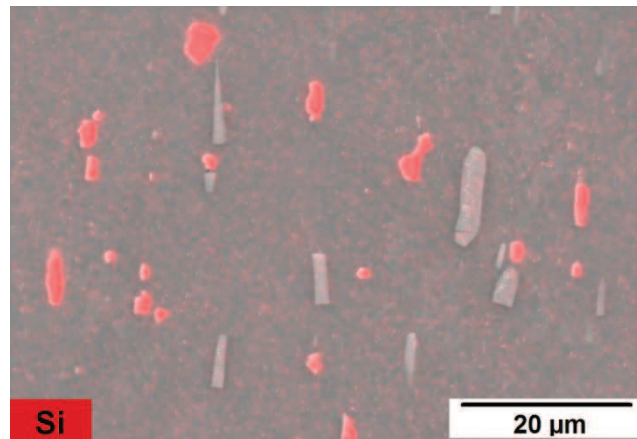


Figure III-4. Cartographie EDS du Si dans le 3003, les précipités α -Al(Mn,Fe)Si apparaissent en rouge, et les précipités Al_6 (Mn,Fe) en gris clair (la direction de laminage est verticale)

On recense donc trois populations de particules dans le 3003 à l'état initial :

- les précipités appartenant à la phase α -Al(Mn,Fe)Si
- les précipités appartenant à la phase Al_6 (Mn,Fe)
- les dispersoïdes, de petite taille et assimilés à la phase α -Al(Mn,Fe)Si.

Nous verrons dans la suite qu'une étude EBSD sera utilisée pour différencier certains précipités. Nous caractériserons alors plus en détails la structure cristalline de ces phases.

2) Composition chimique des phases

La technique EDS a été utilisée sur les précipités dont le diamètre est supérieur à 1 μ m afin de déterminer la composition chimique moyenne des phases que nous observons. Le Tableau III-1 présente les résultats de ces analyses. Pour chaque valeur de concentration, on donne également l'intervalle de confiance à 95%, calculé comme étant égal à $2 \cdot \sigma / \sqrt{N}$ où σ est l'écart-type de la série de mesures et N le nombre de précipités analysés. On rappelle que les valeurs ont été normalisées à 100% (voir le Chapitre II pour des explications complémentaires).

Phase	Elément	Valeurs expérimentales (% mass.)
Al_6 (Mn,Fe)	Al	$87 \pm 0,9$
	Mn	$7,2 \pm 0,5$
	Fe	$6,1 \pm 0,6$
α -Al(Mn,Fe)Si	Al	$78 \pm 0,7$
	Mn	$9,1 \pm 0,3$
	Fe	$7,6 \pm 0,4$
	Si	$5,8 \pm 0,3$

Tableau III-1. Composition chimique des précipités présents dans le 3003 à l'état initial, évaluée par la méthode EDS. On donne pour chaque valeur l'intervalle de confiance expérimental à 95%.

3) Fractions de phases

La fraction surfacique et le diamètre équivalent des précipités et des dispersoïdes ont été déterminés par analyse d'images. La méthode expérimentale a été détaillée dans le Chapitre II et les résultats sont présentés dans le Tableau III-2. Rappelons qu'en l'absence de biais induit par la préparation de l'échantillon, la fraction surfacique est égale à la fraction volumique, même dans le cas d'une microstructure anisotrope comme celle de ces tôles [12].

Fraction surfacique des précipités (%)	Diamètre équivalent des précipités (μm)	Fraction surfacique des dispersoïdes (%)	Diamètre équivalent des dispersoïdes (μm)
4,4	1,6	4,8	0,3

Tableau III-2. Fraction surfacique et diamètre équivalent des précipités et des dispersoïdes déterminés par analyse d'images

Parmi les quatre-vingt précipités analysés pour obtenir les concentrations moyennes reportées dans le Tableau III-1, 55% appartenaient à la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$, contre 45% à la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$. On a vu dans le Tableau III-2 que la fraction surfacique des précipités est égale à 4,40% contre 4,79% pour les dispersoïdes. Les précipités de taille équivalente ayant été sélectionnés au hasard et sans a priori, on en déduit que :

- la fraction volumique des particules de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ peut être estimée égale à $0,55 \cdot 0,044 + 0,048 = 0,072$ soit 7,2 %.
- la fraction volumique des particules de phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ est estimée à $0,45 \cdot 0,044 = 0,0198$ soit 2,0 %.

En connaissant les masses volumiques des différentes phases :

- $\rho(\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}) = 3,7085 \text{ g.cm}^{-3}$
- $\rho(\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})) = 3,3087 \text{ g.cm}^{-3}$
- $\rho(\text{Al}) = 2,6978 \text{ g.cm}^{-3}$

on déduit les fractions massiques de ces phases, présentées dans le Tableau III-3.

Phase	Fraction massique déterminée expérimentalement (% mass.)
$\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$	9,6
$\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$	2,6

Tableau III-3. Fractions massiques des phases présentes dans le 3003 à l'état initial, déterminées expérimentalement par analyse d'images.

III.1.ii.b. Discussion

1) Composition chimique des précipités

Phase	Elément	EDS		Thermo-Calc (400°C)		Littérature					
		% at.		% at.		% at.					
Al ₆ (Mn,Fe)	Al	87 ± 0,9		86							
	Mn	7,2 ± 0,5	Mn+Fe 13,3	9,0	Mn+Fe 14,3						
	Fe	6,1 ± 0,6		5,3							
α-Al(Mn,Fe)Si	Al	78 ± 0,7		74,0		Al ₁₂ (Fe,Mn) ₃ Si	75	Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₁₋₂	77	Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	75
	Mn	9,1 ± 0,3	Mn+Fe 16,7	13,1	Mn+Fe 17,4		19		15		15
	Fe	7,6 ± 0,4		4,3			6		8		10
	Si	5,8 ± 0,3		8,6							

Tableau III-4. Comparaison entre la composition des précipités contenus dans le 3003 déterminée expérimentalement, les prévisions Thermo-Calc et la littérature.

Dans le Tableau III-4, on compare les compositions des précipités du 3003 que l'on a déterminées par analyses EDS à celles prédites par Thermo-Calc à 400°C. Thermo-Calc prédit une composition en Fe nulle à température ambiante pour les deux phases, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales. Ceci provient du fait que le modèle thermodynamique des phases Al₆(Mn,Fe) et α-Al(Mn,Fe)Si est basé sur Al₆Mn et α-AlMnSi respectivement. L'introduction de Fe dans ces phases est obtenue par substitution dans le réseau Mn. Elle est décrite par un terme d'interaction entre Mn et Fe dépendant de la température. À basse température, le modèle forcera le système vers les composés sans Fe. Il paraît donc préférable d'une part de prendre les valeurs calculées à 400°C comme celles à comparer aux valeurs expérimentales. En effet, 400°C représente la plus basse température pour laquelle des résultats expérimentaux étaient disponibles pour l'optimisation des paramètres de la base. D'autre part, pour les comparaisons, il est également préférable de s'appuyer sur la somme des concentrations en Fe et Mn. Rappelons également que Thermo-Calc ne discrimine bien sûr pas dans les calculs de concentrations les deux formes de la phase α-Al(Mn,Fe)Si (précipités ou dispersoïdes) et que la composition donnée est une composition moyenne supposée commune aux deux populations.

La littérature reporte quant à elle différentes stœchiométries pour la phase α-Al(Mn,Fe)Si : Mondolfo donne Al₁₅(FeMn)₃Si₂ [8]. On trouve également Al₁₆(Fe,Mn)₄Si₁(Al,Si)₂ [13]. Les auteurs Alexander et Greer [1] qui citent d'autres articles ont recensé les stœchiométries Al₁₂(Fe,Mn)₃Si ou Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₁₋₂. On constate dans le Tableau III-4 que ces stœchiométries correspondent en fait à des compositions assez peu différentes.

Nos mesures sont globalement en accord avec les calculs thermodynamiques ainsi qu'avec les autres résultats de la littérature, si ce n'est la concentration en Si dans la

phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ qui apparaît plus faible dans notre cas. Il est impossible de savoir si ce déficit en Si correspond à un enrichissement de la matrice. En effet, compte tenu de la forte densité de dispersoïdes présents dans cet alliage, il n'a pas été possible d'avoir une estimation de la composition de la matrice. D'autres techniques devraient être utilisées pour accéder à cette information (EDS sous MET ou sonde atomique). Nos mesures ne permettent pas non plus de trancher entre les différentes formes de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$. La somme $\text{Mn}+\text{Fe}$ ($\approx 17\%$) est cohérente avec ce qui est prévu par Thermo-Calc et la littérature. Dans leur étude, Lacaze et coll. [11] ont mesuré les concentrations en Mn et Fe des particules $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ dans un alliage 3003. Leurs résultats, ainsi que ceux qu'ils ont relevés dans la littérature, sont reportés sur la Figure III-5. On y représente également le résultat moyen obtenu pour les particules $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ analysées dans notre étude et il apparaît que ce résultat est également cohérent avec les observations de Lacaze et coll..

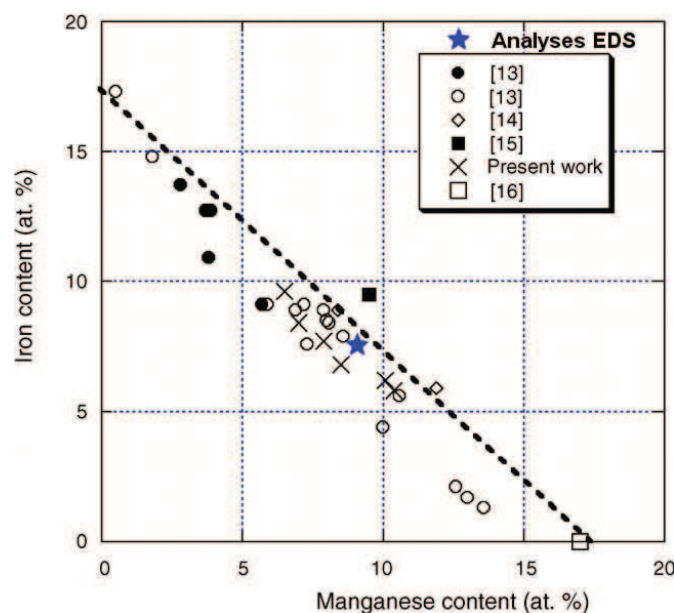


Figure III-5. Composition en Fe en fonction de la composition en Mn des particules $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ d'un alliage 3003 à l'état initial mesurées par Lacaze et coll. [13] comparée aux données que les auteurs ont relevé dans la littérature. L'étoile bleue représente notre mesure.

Aucune analyse chimique n'a été réalisée sur les dispersoïdes assimilés à la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$. Les auteurs Li et Arnberg [4] ont mesuré leur composition par EDS (au MET) et reportent : $\text{Al}_{12-13}(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{Si}_{1,2-2}$ avec une composition en Si qui peut varier d'une particule à l'autre. La composition associée est donc : 73%at. d'Al, 17,5%at. de (Mn+Fe) et 9%at. de Si. Si l'on compare ces valeurs à celles mesurées expérimentalement sur les précipités et celles prévues par Thermo-Calc, l'hypothèse selon laquelle les dispersoïdes et les précipités ont la même composition est réaliste.

2) Fractions de phase

Concernant les fractions respectives des différentes phases, nos résultats diffèrent des prédictions thermodynamiques, comme en atteste le Tableau III-5. On observe que la fraction massique de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ que l'on détermine est un peu inférieure à celle prédite. En revanche, pour la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$, la fraction

massique déterminée expérimentalement (9,6%) est bien supérieure à celle prédite par Thermo-Calc (2,2%). La différence ne paraît pas pouvoir être expliquée par un excès de phase α -Al(Mn,Fe)Si moins riche en Si au détriment de la phase Al_6 (Mn,Fe). On peut imaginer que la fraction de précipités issus de la solidification (associés à des réactions eutectiques finales) est plus importante que celle prédite par Thermo-Calc. Cela pourrait expliquer l'écart à l'équilibre que l'on observe à l'état initial. Nous verrons par la suite si les résultats expérimentaux et les prédictions thermodynamiques se rejoignent au cours du chauffage.

Phase	Fraction massique déterminée expérimentalement (% mass.)	Prédiction Thermo-Calc (%. mass)
α -Al(Mn,Fe)Si	9,6	2,2
Al_6 (Mn,Fe)	2,6	4,3

Tableau III-5. Comparaison entre les fractions massiques des précipités déterminées expérimentalement par analyse d'images et les prédictions thermodynamiques dans le 3003 à l'état initial.

III.1.ii.c. Structure polycristalline

La technique EBSD a été utilisée pour observer la microstructure à l'état initial du 3003. Une cartographie obtenue est représentée sur la Figure III-6. La microstructure révélée est caractéristique d'une tôle déformée par laminage à froid. Le 3003 est ici à un état métallurgique H14, non recuit et fortement écroui. On observe des grains allongés allant jusqu'à 200 μm de long, à l'intérieur desquels on trouve des cellules de déformation dont le diamètre est de l'ordre de 1 μm . Aramovic-Cingara et coll. [9] ont étudié l'évolution d'une tôle plaquée de 750 μm d'épaisseur pour laquelle le placage est un alliage Al-Si et l'âme un 3005 modifié (contenant du Mg) et dont l'état métallurgique est qualifié de H. Ils observent également des sous-grains dont le diamètre équivalent est égal à 0.75 μm et qui contiennent de nombreuses dislocations. La microstructure que nous observons semble être similaire à celle que les auteurs de cet article identifient.

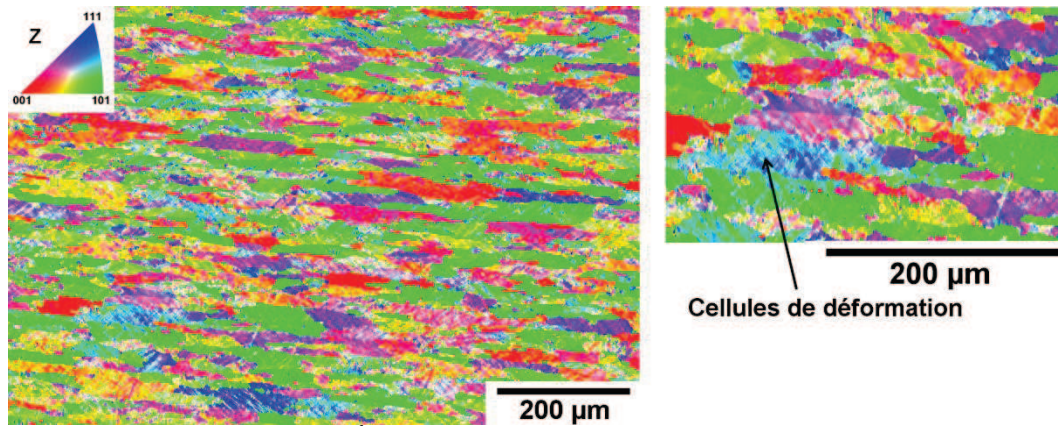


Figure III-6. Cartographie IPF¹ de l'âme en 3003, acquise par EBSD, la direction de laminage est horizontale. A droite, on distingue les cellules de déformation, dont la taille est environ égale à 1 µm.

III.1.iii. Alliage 4004

III.1.iii.a. Phases présentes

De nombreux auteurs se sont intéressés au brasage par des alliages 4XXX [6], [9]–[11], [14]–[20]. Cette étude est centrée sur l'utilisation du 4004 comme matériau d'apport, et on recense trois types de précipités dans cette nuance à l'état initial. Il est possible de les distinguer en microscopie optique, comme illustré sur la Figure III-7, grâce au contraste et à leur morphologie. Les précipités de Si pur sont allongés, de taille importante (jusqu'à 10 µm de long) et ont un niveau de gris intermédiaire. Les précipités π sont gris clair, souvent allongés et en moyenne plus petits que les précédents. Enfin, les particules de phase Mg_2Si sont noires (gris très foncé), souvent irisés lorsqu'ils sont très oxydés², et relativement sphériques. Ils ont un diamètre équivalent proche de celui des particules π .

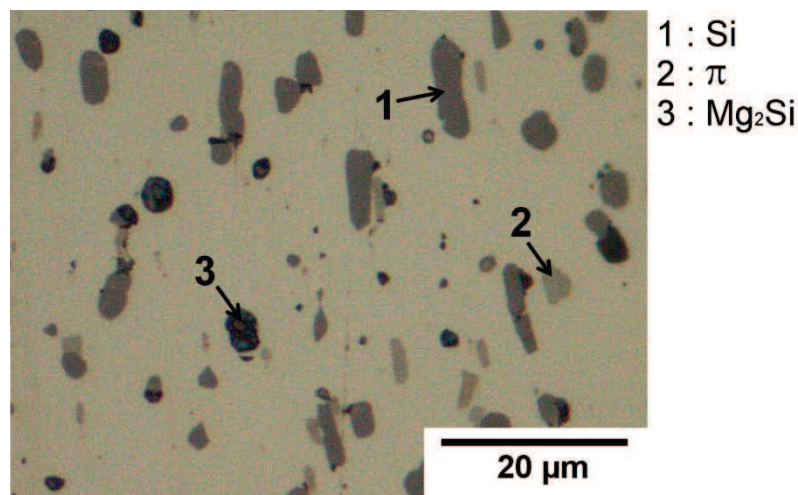


Figure III-7. Observation au microscope optique du 4004. On distingue trois types de précipités : Si, π et Mg_2Si (la direction de laminage est verticale)

¹ Une IPF est une cartographie qui donne l'orientation des grains via un code couleur. Chaque couleur correspond à l'orientation cristallographique parallèle à la direction z, normale à l'échantillon, ici la direction transverse au laminage.

² L'oxydation des particules Mg_2Si se produit a priori lors de l'étape de polissage.

L'EDS a permis de caractériser la composition chimique moyenne de chacune de ces phases. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-6.

Phase	Élément	Valeurs expérimentales
		% at.
Si	Al	20,6 ± 13,3
	Si	78,8 ± 13,4
Mg ₂ Si	Al	26,7 ± 5,2
	Mg	32,3 ± 10,6
	Si	24,3 ± 1,5
	O	17,5 ± 7,2
π Al ₁₈ Fe ₂ Mg ₇ Si ₁₀	Al	59,5 ± 6,8
	Mg	13,5 ± 2,8
	Si	22,6 ± 3,2
	Fe	4,2 ± 0,6

Tableau III-6. Composition chimique des précipités présents dans le 4004 évaluée par la méthode EDS.

Les précipités Mg₂Si sont fortement oxydés. En témoigne la forte teneur en oxygène que l'on trouve pour ceux-ci. La composition relevée sur les précipités de Si pur et Mg₂Si présente une fraction apparente d'Al significative. Cela est certainement dû au fait que l'épaisseur des précipités est inférieure à 2 µm : une partie de la matrice est analysée en même temps que le précipité ciblé.

On s'interroge également sur la présence de précipités de phase α -Al(Mn,Fe)Si, le 4004 contenant des traces de Mn (0,04 %mass.). Sur la Figure III-8 a), on distingue, dans le placage, des particules (entourées en gris) ayant la même taille et le même contraste chimique que les particules α -Al(Mn,Fe)Si repérées dans l'âme. Aucune analyse EDS n'a pu être effectuée en raison de leur petite taille (<1µm), mais des cartographies EDS (cf Figure III-8 b)) ont montré des concentrations locales élevées en Mn, Fe et Si, ce qui laisse supposer que ces précipités appartiendraient bien à la phase α -Al(Mn,Fe)Si.

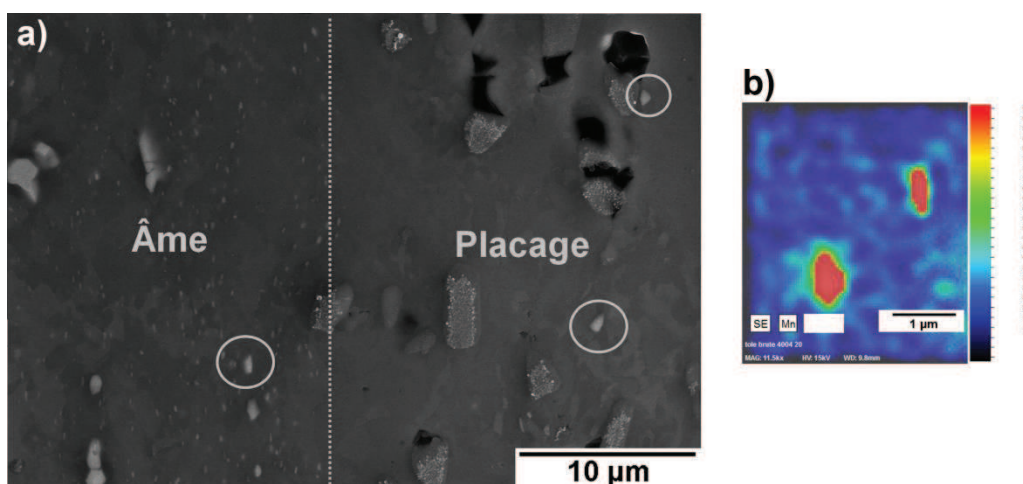


Figure III-8. a) Observation au MEB de précipités α -Al(Mn,Fe)Si dans le 3003 (âme) et dans le 4004 (placage) et b) Cartographie chimique en Mn sur deux particules du 4004 assimilées à la phase α -Al(Mn,Fe)Si

III.1.iii.b. Discussion

Mondolfo[8] recense cinq phases pour des alliages ayant une composition proche de celle du 4004 : (Al), $Al_8FeMg_3Si_6$ (nommée π), Mg_2Si , Si et $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ (nommée aussi $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$, la même que pour le 3003). Ceci est en accord avec nos observations expérimentales.

Thermo-Calc prédit à température ambiante la présence des phases Si, $Al_9Fe_2Si_2$, aussi appelée β , et Mg_2Si . Cela semble donc en contradiction avec ce que nous observons, à savoir la présence de π et l'absence de β à température ambiante.

Il est nécessaire de se référer à l'histoire thermomécanique de la tôle plaquée et en particulier du placage. Si la pièce a subi un traitement thermique au-dessus de $480^\circ C$, il est fort probable que les précipités présents à cette température soient maintenus à la température ambiante. Cela peut expliquer les divergences entre Thermo-Calc et les observations expérimentales, comme c'était le cas pour le 3003.

Le Tableau III-7 présente les compositions chimiques des précipités de l'alliage 4004 déterminées par l'expérience et permet de les comparer aux prévisions Thermo-Calc. On trouve, dans la littérature, la stœchiométrie $Al_8FeMg_3Si_6$ pour la phase π [8], [17]. La composition que l'on détermine par EDS est proche de celle-ci, et de celle prédite par Thermo-Calc, son identification paraît donc certaine.

L'analyse des particules Mg_2Si est compliquée par leur tendance à s'oxyder.

Phase	Elément	Valeurs expérimentales % at.	Thermo-Calc % at.	Littérature
Si	Al	20,6	0	
	Si	78,8	100	
Mg_2Si	Al	26,7	0	
	Mg	32,3	66,7	
	Si	24,3	33,3	
	O	17,5	0	
π $Al_{18}Fe_2Mg_7Si_{10}$	Al	59,5	48,6	
	Mg	13,5	18,9	17
	Si	22,6	27,0	33
	Fe	4,2	5,4	6

Tableau III-7. Compositions chimiques des précipités de l'alliage 4004 déterminées par EDS et comparaison avec la littérature et les calculs thermodynamiques.

III..1.i.a. Structure granulaire

L'état microstructural observé pour le 4004 est présenté sur la Figure III-9. Il témoigne, comme pour le 3003 (Figure III-6), d'un état fortement écroui. Les grains ont une taille inférieure, de l'ordre de $10 \mu m$, contre 100 à $200 \mu m$ pour l'âme et apparaissent beaucoup moins allongés. Nylén et coll. [17] ont étudié la microstructure d'une tôle plaquée au cours du chauffage. Ils montrent qu'à l'état initial, le placage est formé de petits grains equiaxes.

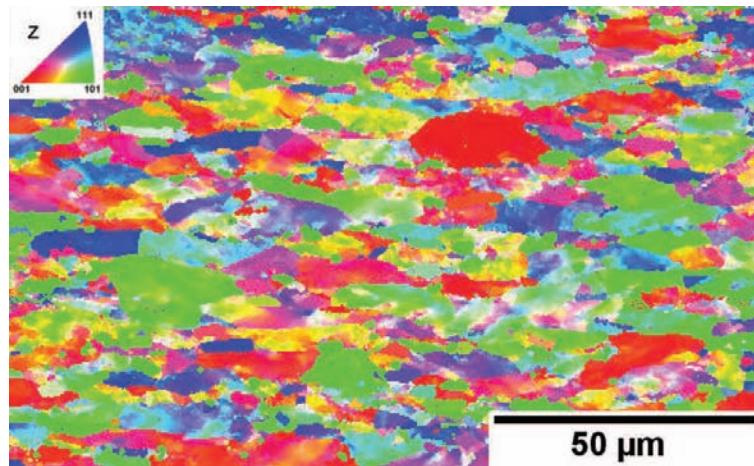


Figure III-9. Cartographie EBSD du placage en 4004 à l'état initial, la direction de laminage est horizontale

III.2. Evolution au chauffage - Diffusion

Des échantillons de tôle plaquée ont été soumis à des chauffages lents (1 K/min) sous vide secondaire.

III.2.i. Observations

On détermine la profondeur de diffusion du Si par calcul et par observations expérimentales.

Le logiciel utilisé pour la partie modélisation est DICTRA. Le calcul a concerné l'évolution des profils de diffusion au cours d'un chauffage à 1 K/min à partir de tôles initialement homogènes. La présence de précipités est prise en compte dans les calculs.

Les profils expérimentaux sont quant à eux obtenus par EDS. Le profil expérimental représenté sur la Figure III-10 est mesuré sur un échantillon de tôle plaquée ayant subi une montée en température à 1K/min jusqu'à 570°C, température d'apparition du premier liquide. Les concentrations initiales moyennes en Si sont égales à 9,6%mass. pour le placage et 0,2%mass. pour l'âme. On remarque une forte dispersion des valeurs côté placage, cela est dû à la présence de précipités de Si pur dispersés et de taille relativement importante (5 à 10 µm) rapportée à la zone analysée (381 µm).

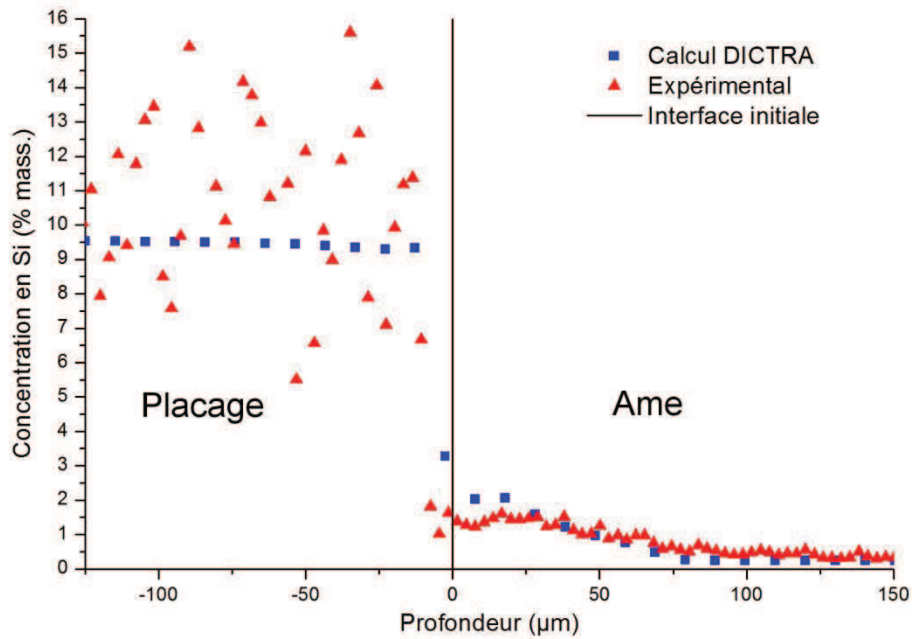


Figure III-10. Profils de diffusion du Si déterminés par analyse EDS et par calculs DICTRA sur un échantillon ayant subi une montée en température à 1K/min jusqu'à 570°C. L'interface initiale placage/âme est représentée par un trait noir vertical.

Les conditions d'obtention du profil de diffusion du Mg sont les mêmes que pour le Si. Les résultats expérimentaux comparés aux calculs DICTRA sont représentés sur la Figure III-11. Une nouvelle fois, la dispersion est forte côté placage, et cela est dû aux précipités riches en Mg. Côté âme, cet élément est en solution dans la matrice, donc réparti de façon homogène.

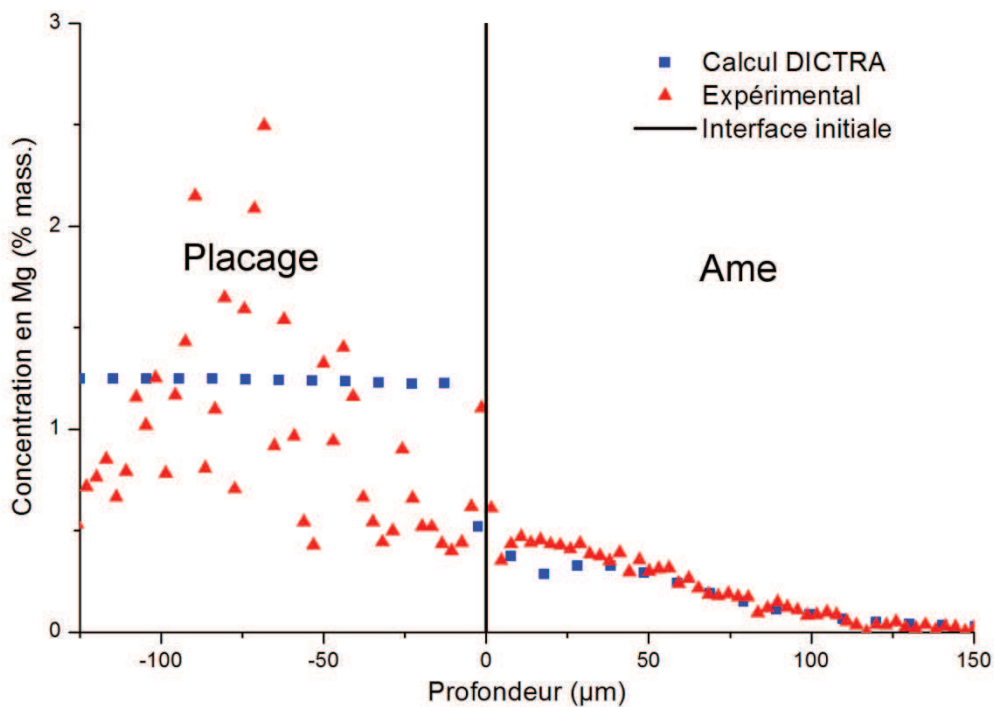


Figure III-11. Profils de diffusion du Mg déterminé par analyse EDS sur un échantillon ayant subi une montée en température à 1K/min jusqu'à 570°C. L'interface initiale placage/âme est représentée par un trait noir vertical.

III.2.ii. Discussion

Le Si a le plus grand coefficient de diffusion dans l'Al parmi tous les éléments d'alliage. D'après Du et coll. [21] qui ont recensé les coefficients de diffusion de certains éléments dans l'aluminium on a par exemple $D_{Si}^{Al} = 7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ à 570°C. Le calcul DICTRA pour un système binaire Al-Si donne une profondeur de diffusion d'environ 125 μm à 570°C. L'intégration des éléments d'alliage, de la précipitation et d'un facteur de tortuosité dans le calcul implique une diminution de la profondeur de diffusion estimée à 75 μm , comme le montre la Figure III-10. On observe que le profil de diffusion du Si obtenu expérimentalement est comparable à celui prédit par DICTRA. La profondeur de diffusion après un chauffage jusqu'à 570°C à 1K/min est située entre 75 et 100 μm .

Le Mg a le deuxième coefficient de diffusion le plus important après le Si ($D_{Mg}^{Al} = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ à 570°C). En plus de son évaporation, on s'intéressera donc également à sa diffusion dans l'âme. La Figure III-11 représente le profil de diffusion pour un échantillon chauffé à 1K/min jusqu'à 570°C. On observe que le profil de diffusion du Mg obtenu expérimentalement est lui aussi en accord avec celui prédit par DICTRA. La profondeur de diffusion à 570°C est située entre 100 et 125 μm . Cette valeur est plus importante que pour le Si (75 à 100 μm), malgré le coefficient de diffusion plus faible du Mg. On verra que comme le Si participe à la réaction $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe}) \rightarrow \alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$, on peut penser que cette réaction consomme du Si, ce qui entraîne une profondeur de diffusion de ce dernier plus faible, malgré un coefficient de diffusion plus élevé.

III.2.iii. Zone désaturée

Nous avons vu dans le Chapitre I qu'une conséquence de la diffusion du Si est l'apparition d'une zone désaturée. Terrill [22] explique cela par la dissolution des précipités de Si dans la zone du placage proche de l'âme pour maintenir à l'équilibre la concentration en Si de la matrice (le Si de la matrice diffuse dans l'âme). Nous venons de mettre en évidence que la diffusion est déjà effective à 570°C. Afin de voir si la zone désaturée existe déjà, nous avons évalué par la méthode des intercepts l'évolution de la fraction surfacique des précipités dans le placage après chauffage à 570°C. La Figure III-12 nous apprend que dans une zone du placage de 20 μm environ, à l'interface avec l'âme, la fraction surfacique des précipités diminue fortement pour être quasi nulle au contact de l'âme.

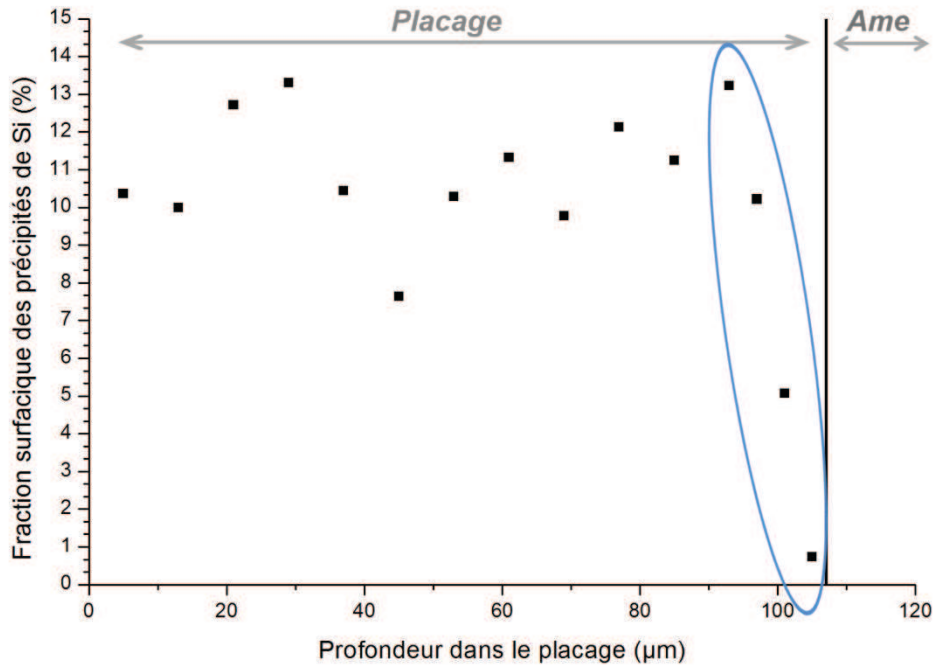


Figure III-12. Evolution de la fraction surfacique des précipités de Si dans le placage à 570°C.

Nous pouvons donc affirmer que la zone désaturée (au sens d'une diminution notable de la fraction de précipités) existe déjà à 570°C, avant le début de fusion du placage. Cette zone ne s'étend néanmoins que sur une profondeur d'environ 20 µm, et comporte encore une population de précipités de Si.

III.3. Evolution au chauffage – Alliage 3003

III.3.i. Précipitation

III.3.i.a. Observations expérimentales

L'observation au microscope optique du 3003 ne montre aucun signe de changement jusqu'à 570°C (voir Figure III-13). Les précipités sont toujours présents, leur morphologie est la même et l'arrière-plan de dispersoïdes persiste.

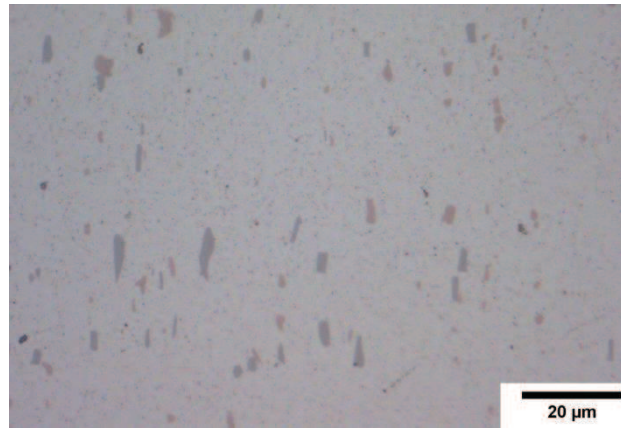


Figure III-13. Observation au microscope optique de l'âme (alliage 3003) pour un échantillon ayant subi une montée en température à 1K/min jusqu'à 570°C. La direction de laminage est verticale.

1) Composition chimique des précipités

La composition chimique des précipités à 570°C est mesurée par EDS, les résultats sont présentés dans le Tableau III-8. Notons que la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 20K/min, et on considère que l'on mesure la composition des précipités telle qu'elle est à 570°C.

Quatre-vingt précipités ont été sélectionnés dans deux zones de l'âme ; au centre et près du placage (environ 20 µm). Le but de cette distinction est de suivre l'évolution de ces deux populations au chauffage, et de déterminer quel rôle joue la diffusion du Si sur leur composition chimique.

En comparant ces données avec celles du Tableau III-1 pour l'état initial, on conclut qu'il n'y a eu aucune modification de la composition chimique des précipités, et que ceux au centre de l'âme et dans une zone proche du placage ont la même composition. La composition chimique des précipités présents dans la zone de diffusion du Si (75 à 100 µm) mise en évidence dans le paragraphe précédent ne semble pas avoir été impactée.

Phase	Element	Valeurs expérimentales	
		Centre de l'âme % at.	Proche du placage % at.
Al ₆ (Mn,Fe)	Al	87 ± 1,3	89 ± 2,7
	Mn	7,1 ± 0,8	6,3 ± 1,0
	Fe	6,1 ± 0,9	5,3 ± 1,5
	Mn/Fe	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,3
α-Al(Mn,Fe)Si (Al ₁₅ Si ₂ (Mn,Fe) ₄)	Al	77 ± 3,4	77 ± 2,1
	Mn	9,0 ± 1,0	8,7 ± 0,9
	Fe	7,9 ± 1,3	7,4 ± 1,2
	Si	5,7 ± 0,4	6,5 ± 1,2
	Mn/Fe	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,2

Tableau III-8. Composition chimique des précipités présents dans le 3003 à 570°C évaluée par la méthode EDS

2) Fraction des précipités

On évalue, par analyse d'images, l'évolution de la fraction surfacique des précipités, des dispersoïdes et leur fraction cumulée dans le 3003 au cours du chauffage (les conditions d'expérience sont les mêmes pour toutes les températures, et les précipités analysés sont situés au cœur de la tôle). La Figure III-14 présente ces résultats.

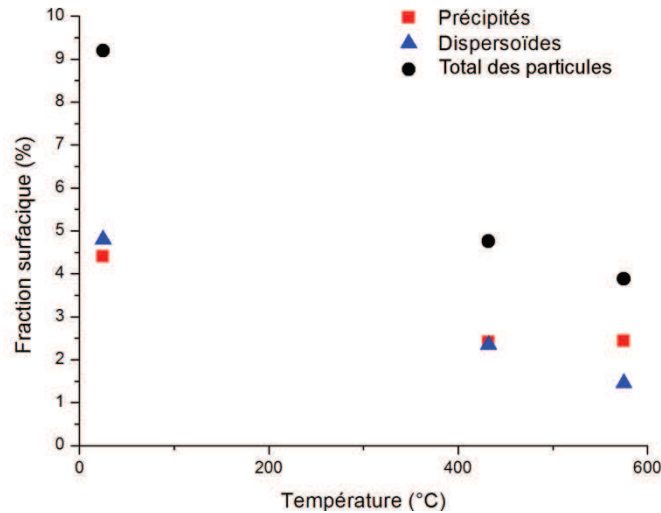


Figure III-14. Evolution de la fraction surfacique des précipités dans le 3003 au cours du chauffage, déterminée par analyse d'images.

On observe que la fraction surfacique totale des particules (précipités et dispersoïdes) diminue de 9,2% à 3,8% lorsque la température augmente. Parmi les gros précipités, la proportion respective des phases n'a pas évolué significativement depuis l'état initial. On dénombre 51% de particules $Al_6(Mn,Fe)$ et 49% de particules $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ (cf. paragraphe III.1.ii.a.3)). On déduit de ces analyses les fractions surfaciques et massiques des deux phases dans le 3003 à 575°C.

Phase	Fraction surfacique déterminée expérimentalement (% surf.)	Fraction massique déterminée expérimentalement (% mass.)
$\alpha-Al(Mn,Fe)Si$	2,6	3,5
$Al_6(Mn,Fe)$	1,2	1,5

Tableau III-9. Fractions surfaciques et massiques des phases présentes dans le 3003 à 575°C déterminées expérimentalement, par analyse d'image.

III.3.i.b. Discussion

D'après la littérature et les calculs thermodynamiques, nous n'attendons pas de modification majeure de la précipitation dans le 3003 dans l'intervalle de température que nous considérons. Cela conforte nos observations qui montrent que les populations de précipités présentes dans le 3003 après chauffage sont toujours de même nature.

La Figure III-15 présente l'évolution de la composition des phases $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ au cours du chauffage prédite par Thermo-Calc. On remarque qu'à partir de 400°C (cf la discussion pour l'état initial), les concentrations en Mn et Fe dans les

deux phases $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ sont stables et comparables à celles que l'on observe expérimentalement.

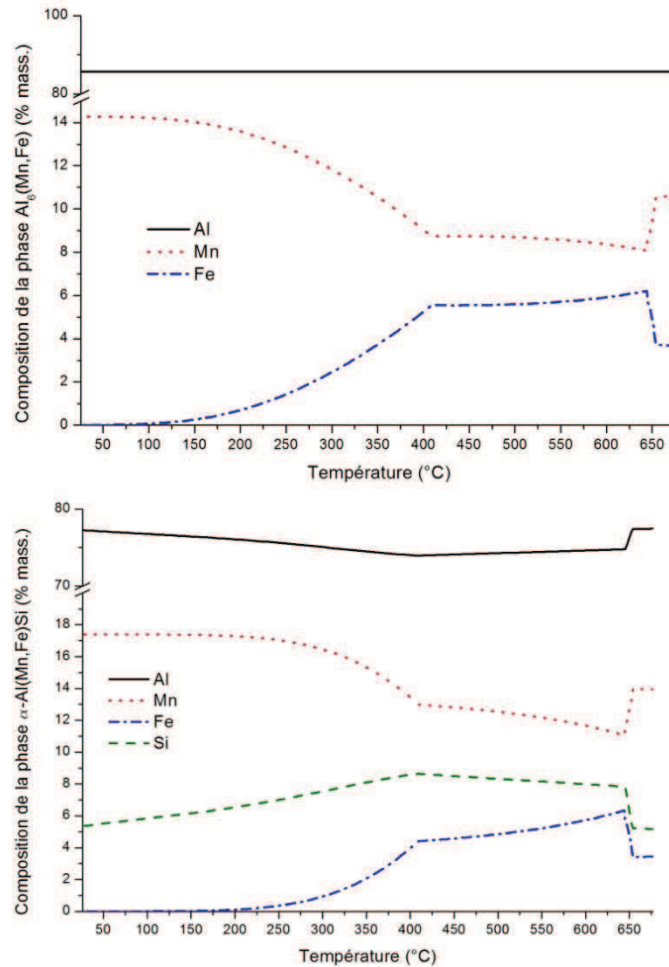


Figure III-15. Prédiction Thermo-Calc pour l'évolution de la composition chimique des phases $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ au cours du chauffage.

On en déduit le Tableau III-10, qui permet de comparer la composition des précipités obtenue par analyses chimiques aux prédictions thermodynamiques.

Phase	Element	Valeurs expérimentales		Composition prédite par Thermo-Calc à 570°C
		Centre de l'âme	Proche du placage	
		% at.	% at.	% at.
$Al_6(Mn,Fe)$	Al	87	89	85,7
	Mn	7,1	6,3	Mn + Fe = 14,3
	Fe	6,1	5,3	
	Mn/Fe	1,2	1,3	1,5
$\alpha-Al(Mn,Fe)Si$	Al	77	77	74,5
	Mn	9,0	8,7	Mn + Fe = 17,4
	Fe	7,9	7,4	
	Si	5,7	6,5	8,1
	Mn/Fe	1,2	1,2	2,2

Tableau III-10. Comparaison de la composition chimique des phases déterminée par analyse chimique aux prédictions thermodynamiques à 570°C.

On observe que les résultats expérimentaux concordent avec les prédictions thermodynamiques à 570°C pour ce qui est de la composition chimique des précipités.

Pour ce qui est des proportions respectives de chaque phase, la Figure III-16 présente la comparaison entre les observations expérimentales et les prédictions thermodynamiques. A partir de 450°C, les résultats expérimentaux concernant la phase α -Al(Mn,Fe)Si se rapprochent des prédictions thermodynamiques. Cependant, des écarts subsistent, notamment une plus forte proportion de phase α -Al(Mn,Fe)Si au détriment de la phase Al_6 (Mn,Fe). On peut penser que le chauffage lent aboutit à une situation plus proche de l'équilibre thermodynamique.

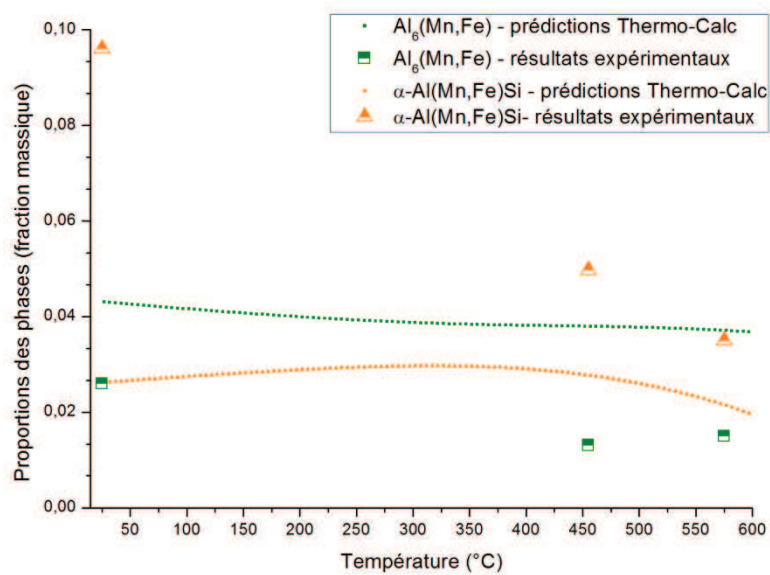


Figure III-16. Prédictions Thermo-Calc pour la proportion des phases présentes dans le 3003 en fonction de la température de chauffage et comparaison avec les résultats expérimentaux

La Figure III-17 représente l'évolution de la fraction cumulée des phases présentes dans le 3003 au cours du chauffage d'après les prédictions thermodynamiques. L'écart constaté à la température initiale est dû à la quantité trop élevée de précipités issus de la solidification. Le système revient ensuite progressivement à l'équilibre.

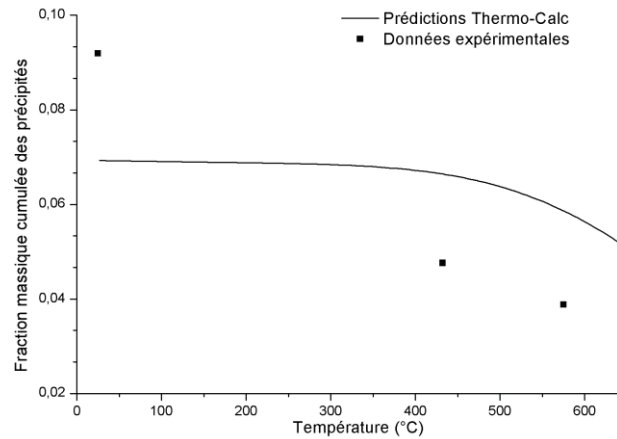


Figure III-17. Evolution de la fraction massique cumulée des phases (précipités et dispersoïdes) présentes dans le 3003 au cours du chauffage. Comparaison entre les données expérimentales et les prédictions Thermo-Calc.

III.3.ii. Recristallisation

La littérature nous apprend que la taille de grains de l'âme de la tôle plaquée est un paramètre important pour le bon déroulement du brasage et la qualité du joint obtenu. En effet, une taille de grains trop faible peut être à l'origine de la pénétration excessive du Si dans le 3003, ce qui est néfaste pour l'efficacité du brasage et pour la tenue à la corrosion du produit brasé ([17], [23], [24]).

III.3.ii.a. Observations

L'EBSD nous donne accès à l'évolution de la taille de grain au cours du brasage, les résultats sont présentés sur la Figure III-18 sous forme de cartographies d'orientations.

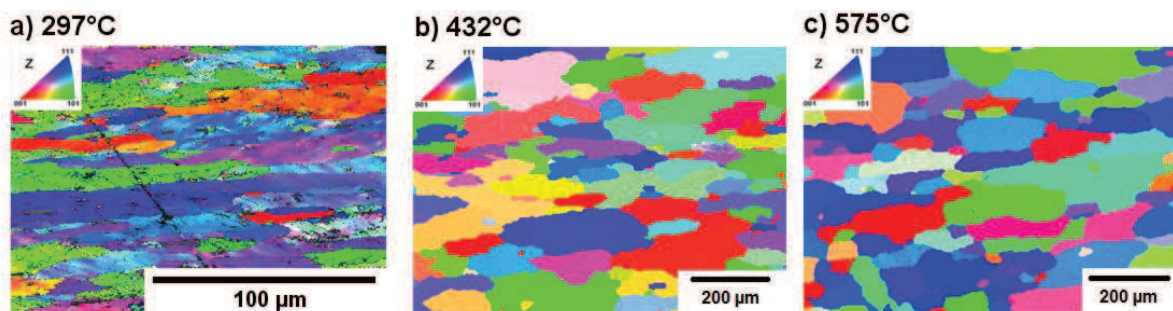


Figure III-18. Caractérisation par cartographie EBSD de l'évolution de la microstructure de l'alliage 3003 au cours du chauffage. La direction de laminage est horizontale.

A 297°C (Figure III-18 a)), la taille de grain et les désorientations internes sont similaires à celles observées pour l'état initial, comme nous l'avons vu au paragraphe III.1.ii.c sur la Figure III-6. La recristallisation n'a pas commencé à cette température. La taille des cellules de déformation est estimée entre 2 et 5 µm, ce qui suggère une part de restauration (réorganisation des cellules initialement de taille 1 µm). En revanche, à 432°C (Figure III-18 b)), les grains n'ont plus la même morphologie : ils sont moins allongés, ne présentent quasiment plus de désorientations internes, et la

taille de grains³ est estimée entre 30 et 50 μm . A 575°C (Figure III-18 c)), le diamètre équivalent des grains mesure de 50 à 73 μm et on n'observe plus de désorientations internes.

Des analyses de microdureté complètent ces observations et l'évolution de la dureté du 3003 au cours du chauffage est représentée sur la Figure III-19. On constate une nette diminution de la dureté (de 55 HV à 35 HV) lorsque la température augmente. Cette diminution est probablement associée à la recristallisation, même si une part peut également provenir de la diminution de la fraction de précipités et dispersoïdes reportée au paragraphe précédent.

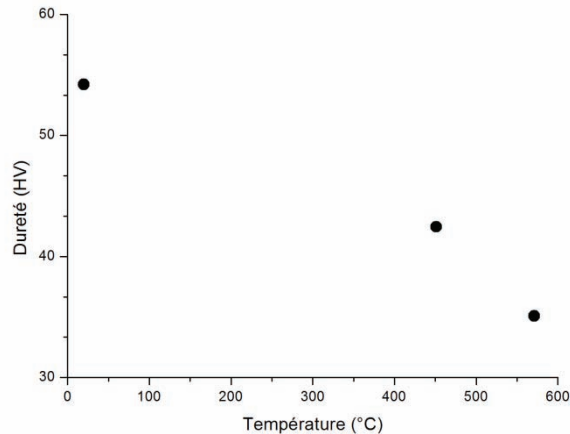


Figure III-19. Evolution de la dureté du 3003 au cours du chauffage. Mesures réalisées à l'aide d'un microduromètre avec une charge de 25 g.

III.3.ii.b. Discussion

Les résultats obtenus ici nous permettent d'affirmer que la recristallisation est achevée relativement tôt durant le chauffage (entre 300°C et 400°C), laissant ensuite place à la croissance des grains.

Nes [25], Humphreys [26] et Kwag et Morris [27] ont étudié la recristallisation d'alliages d'aluminium déformés, comme nous avons pu le lire au Chapitre I. En particulier, Kwag et Morris [27] ont suivi la recristallisation de tôles de 3003 laminées à froid à un taux de 80% de réduction pour atteindre une épaisseur de 1.4 mm. A 288°C, les auteurs n'observent que de la restauration. A 371°C, le matériau est partiellement recristallisé, et à 454°C la recristallisation est achevée. Ceci est cohérent avec nos observations.

Les auteurs Aramovic-Cingara et coll. [9] ont étudié la recristallisation d'une tôle plaquée dont l'âme est en 3005. Ils montrent qu'elle se fait par la germination de nouveaux grains, permise par une concentration locale de déformation. Cette concentration est associée à une hétérogénéité de propriétés, due par exemple à la présence des particules $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$. Humphreys [26] explique que ce type de germination peut avoir lieu si les particules ont une taille suffisante. Il cite une taille de grains de 1 à 2 μm pour une déformation de 95% lors de l'étape de laminage à froid avant recuit. Une zone de déformation importante et riche en dislocations se

³ Pour chaque taille de grains, on donne un intervalle. Pour une des bornes, on assimile chaque grain à un cercle et on estime sa surface à partir du nombre de pixel qu'il contient. L'autre borne est définie par le rapport entre la surface totale de la cartographie et le nombre de grains (une nouvelle fois on assimile les grains à des cercles).

développe autour de ces particules, formant ainsi un site de germination pour la recristallisation. Ayant abaissé l'énergie de cette zone de défaut, le nouveau grain peut croître dans la matrice environnante.

III.4. Evolution au chauffage - Alliage 4004

III.4.i.a. Changements microstructuraux observés

La Figure III-20 présente l'observation au microscope optique du placage après chauffage lent et refroidissement rapide jusqu'à l'ambiante. On n'observe pas de modification visible du placage jusqu'à 570°C (Figure III-20 a) et b)). En revanche, à 575°C (Figure III-20 c)), la morphologie des précipités et l'aspect de surface de la tôle sont fortement modifiés.

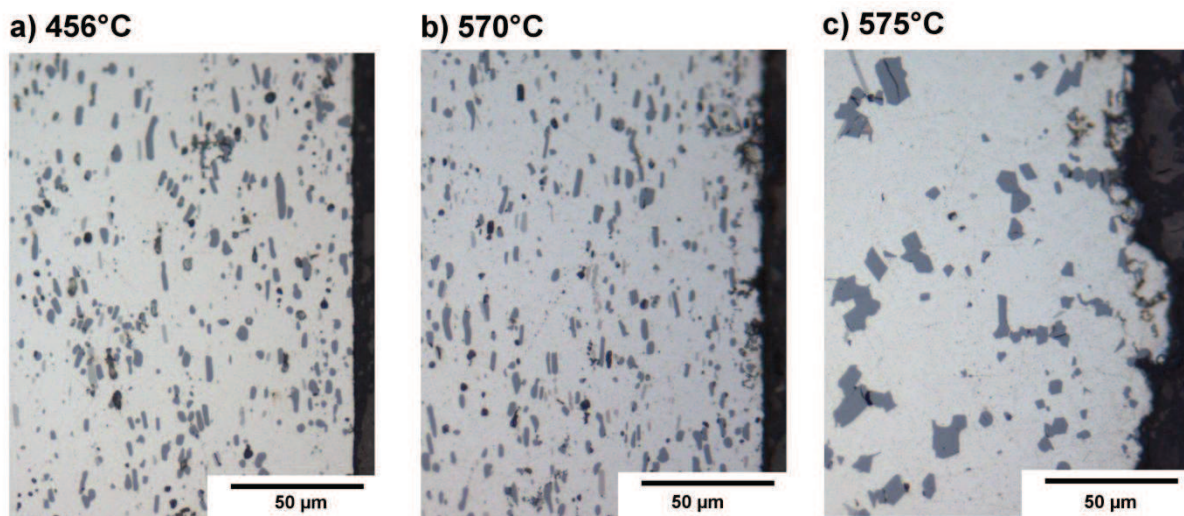


Figure III-20. Observation au microscope optique du placage chauffé à différentes températures a) 456°C, b) 570°C et c) 575°C. La direction de laminage est verticale.

Concernant la nature des précipités présents dans le 4004 à 570°C, ils se répartissent entre les phases Si, π et Mg_2Si , comme c'était le cas pour l'état initial (cf paragraphe III.1.iii.a). Comme le montre le Tableau III-11, on ne constate pas de changement significatif de composition chimique pour les précipités du 4004 entre l'état initial et la température de 570°C. Notons tout de même que pour les particules de phase Mg_2Si , la teneur en Mg est plus faible à 570°C qu'à l'état initial. Le fait que l'on se situe à une température proche du point de fusion du 4004 pourrait expliquer cette baisse.

Phase	Elément	Valeurs expérimentales à l'état initial % at.	Valeurs expérimentales à 570°C % at.
Si	Al	21	35
	Si	79	65
Mg ₂ Si	Al	27	26
	Mg	32	21
	Si	24	22
	O	18	30
π Al ₁₈ Fe ₂ Mg ₇ Si ₁₀	Al	60	56
	Mg	14	16
	Si	23	24
	Fe	4	5

Tableau III-11. Composition des précipités du 4004 déterminée par EDS. Comparaison entre l'état initial et le placage chauffé à 570°C.

Nous verrons dans le chapitre suivant que le début de fusion s'accompagne d'un changement important de la microstructure, et qu'à 575°C, les phases rencontrées ne sont plus les mêmes, comme en témoigne la Figure III-20.

III.4.i.b. Température de début de fusion

1) Observations

Un essai ATD a été réalisé sur une tôle plaquée, la courbe obtenue est représentée sur la Figure III-21. On choisit une vitesse de 1 K/min, proche de celles utilisées pour les essais ultérieurs et des conditions industrielles.

On distingue quatre pics endothermiques. Le dernier, aux alentours de 600°C, correspond à la fusion du 3003. Trois autres pics sont détectés à 559°C, 561°C et 567°C.

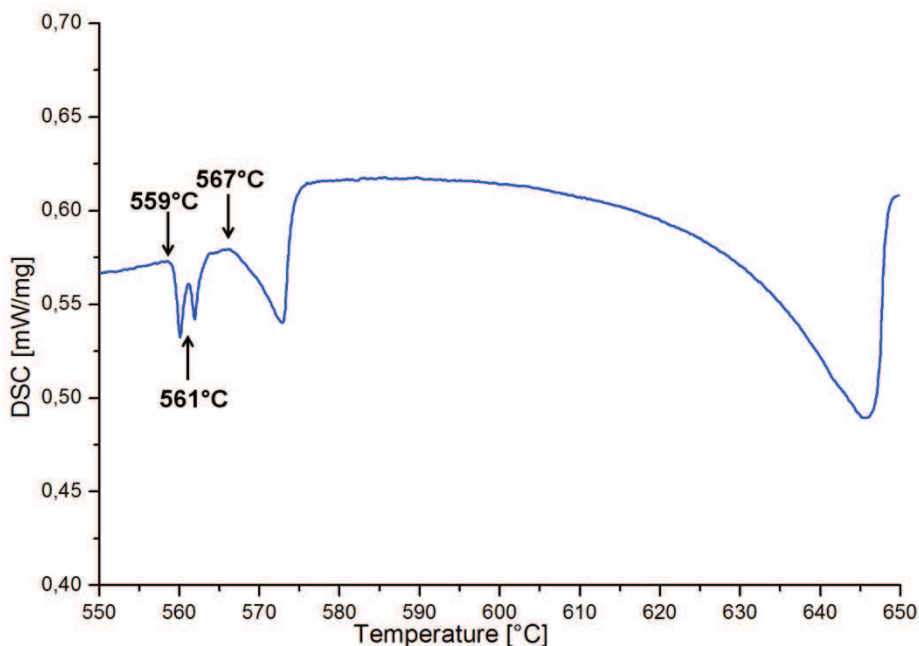


Figure III-21. Cycle ATD effectué avec une vitesse de chauffage de 1K/min sur une tôle plaquée. Deux pics endothermiques sont observés à 559°C et 567°C.

2) Discussion

Les résultats de l'essai ATD sont comparés à l'évolution de la fraction de liquide dans le 4004 au cours du chauffage prédite par Thermo-Calc, représentée sur la Figure III-22. Thermo-Calc prévoit le début de fusion de l'alliage 4004 à 558°C. C'est à cette température qu'apparaît le premier liquide. Un deuxième changement de pente est observé à 561°C, et un dernier à 569°C. Les prédictions Thermo-Calc sont donc en parfait accord avec les résultats obtenus par ATD.

Dans le Chapitre I, nous avons vu que d'après D. Ferdian [28], Backerud et coll. [29] identifient les réactions suivantes au cours de la solidification d'un alliage A356 (dont la composition est proche de celle du 4004, mais avec moins de Mg, environ 0,5 %mass.):

- $L \rightarrow (Al) + Si$ à 577°C ou $L \rightarrow (Al) + Si + \beta-Al_5FeSi$, qui correspond au pic que nous observons à 569°C.
- $L \rightarrow (Al) + Si + Mg_2Si$ à 555°C, qui correspond au pic que nous observons à 561°C
- $L \rightarrow (Al) + Si + Mg_2Si + \pi-Al_3FeMg_3Si_6$, qui correspond au pic que nous observons à 558°C.

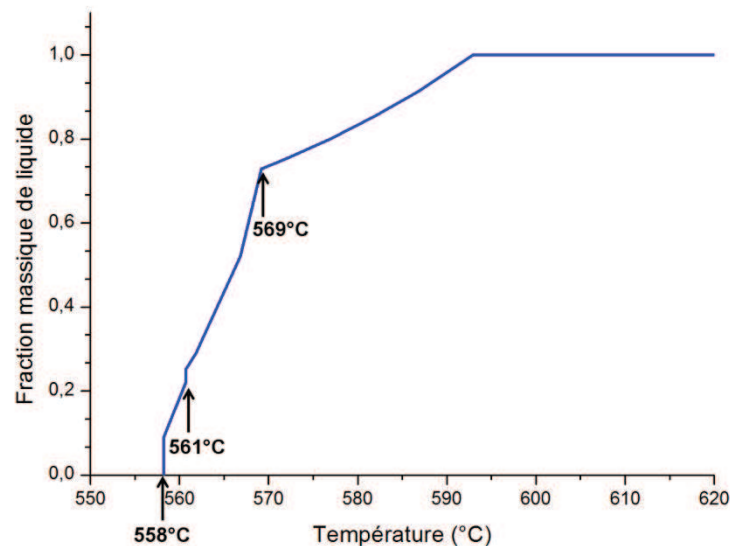


Figure III-22. Evolution de la fraction liquide dans l'alliage 4004 au cours du chauffage, prédiction de Thermo-Calc.

À 570°C, l'échantillon réalisé en laboratoire ne présente pas de trace de liquide. On a donc un retard à la fusion d'une dizaine de degrés. L'essai ATD est réalisé sous argon, donc a priori le Mg ne peut pas s'évaporer du placage. Les prévisions Thermo-Calc sont faites à concentration en Mg constante.

Le retard à la fusion observé pour les échantillons en laboratoire pourrait être dû à l'évaporation du Mg, qui est un élément abaissant le point de fusion. Cependant, des analyses EDS nous apprennent que la composition moyenne en Mg du placage ne diminue pas significativement, puisqu'elle est estimée à $1,1 \pm 0,1$ %mass. à l'état initial et à $0,94 \pm 0,15$ à 570°C. Cela ne suffit pas à justifier un tel écart de température.

Une autre hypothèse est la suivante : du liquide se forme dans le placage, mais en trop petite quantité pour que l'on puisse le détecter. La Figure III-23 représente l'évolution de la fraction liquide dans le placage au cours du chauffage pour deux

concentrations en Mg : 1,37 % mass. (composition nominale de l'alliage 4004) et 0,5 %mass. Nous voyons que l'abaissement de la concentration en Mg conduit à un décalage des températures de transformations de phase vers les plus hautes températures, mais de 5°C seulement au début de la fusion. De plus, on voit qu'à 570°C, la fraction de liquide formé prédite est autour de 70 %mass. Si une telle quantité de liquide s'était formée dans le placage, nous l'aurions détectée.

Enfin, le décalage provient certainement en grande partie d'une erreur de mesure concernant les températures relevées sur le dispositif de chauffage.

Nous tâcherons donc dans notre étude de suivre l'évolution des changements microstructuraux du 4004 lors de sa fusion, en accordant une confiance toute relative aux températures absolues des changements de phase observés. D'autre part, nous soupçonnons une forte influence de la cinétique d'évaporation du Mg sur les évolutions structurales en début de fusion. Il s'impose donc également que le système modèle formé d'une seule tôle plaquée –i.e. système complètement ouvert-utilisé pour décrire l'évolution des tôles au chauffage, ne sera pas adapté pour rendre compte du processus de brasage industriel. C'est pourquoi nous travaillerons dans le chapitre suivant avec des échantillons modèles constitués de deux tôles en contact (système fermé).

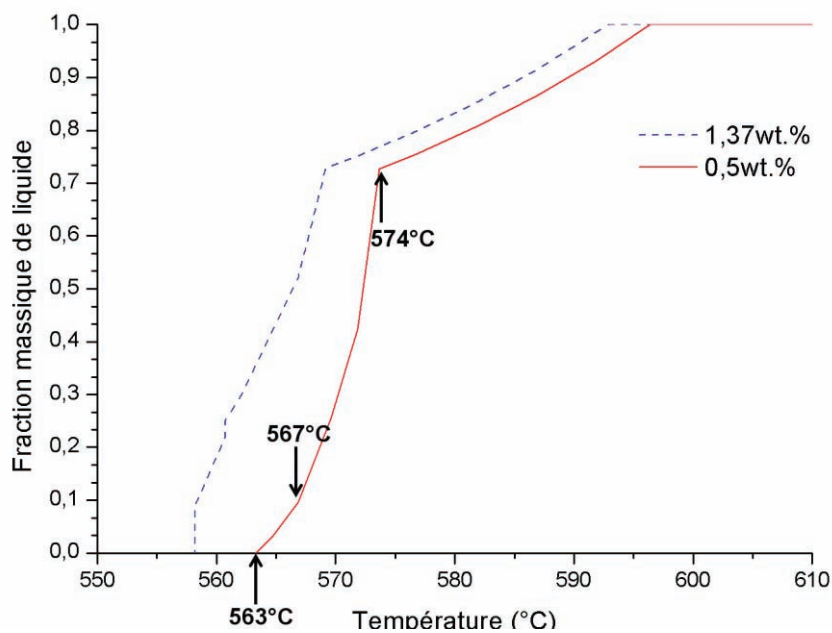


Figure III-23. Evolution de la fraction liquide dans l'alliage 4004 au cours du chauffage pour deux concentrations en Mg (1,37 %mass. et 0,5 %mass.), prédiction de Thermo-Calc.

III.5. Synthèse du Chapitre III

Ce chapitre a permis de décrire précisément la microstructure d'une tôle plaquée à son état de réception. Nous avons ainsi identifié les phases en présence dans les deux alliages et caractérisé leur structure granulaire. Ainsi nous avons recensé les phases (Al), $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ au sein de l'alliage 3003 et les phases (Al), Si, Mg_2Si et π au sein de l'alliage 4004.

L'étude de l'évolution microstructurale des deux alliages au cours du chauffage nous a appris que certains changements ont lieu avant d'atteindre la température de fusion. Ainsi, même si la nature des phases présentes dans le 3003 et dans le 4004 ne change pas au cours de cette partie du cycle de brasage, on détecte des phénomènes de diffusion entre le métal d'apport et le métal de base. En effet, à 570°C, le Si et le Mg contenus dans le placage ont diffusé dans l'âme de la tôle plaquée sur des profondeurs allant jusqu'à 100 µm. La composition chimique des deux alliages n'est donc plus tout à fait la même au moment du brasage. Enfin, l'alliage 3003 est totalement recristallisé avant d'atteindre la température de brasage. L'utilisation de Thermo-Calc nous apprend que cet outil est particulièrement fiable aux hautes températures. Quant à DICTRA, il nous apparaît pertinent de l'utiliser pour la prédiction de profils de concentration, au vu de la comparaison de ces calculs avec les profils obtenus expérimentalement.

L'étude de l'évolution au chauffage d'une tôle plaquée nous amène naturellement à l'étape suivante du cycle qui est la fusion du métal d'apport, et qui sera abordée dans le chapitre suivant.

III.6. Références

- [1] D. T. L. Alexander, "Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys," *Greer, A. L.*, no. 50, pp. 2571–2583, 2002.
- [2] Y. J. Li and L. Arnberg, "Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization," *Mater. Sci. Eng. A*, no. 347, pp. 130–135, 2003.
- [3] M. Dehmas, P. Weisbecker, G. Geandier, P. Archambault, and E. Aeby-Gautier, "Experimental study of phase transformations in 3003 aluminum alloys during heating by in situ high energy X-ray synchrotron radiation," *J. Alloys Compd.*, no. 400, pp. 116–124, 2005.
- [4] Y. J. Li and L. Arnberg, "Quantitative study of the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization," *Acta Mater.*, no. 51, pp. 3415–3428, 2003.
- [5] D. T. L. Alexander and A. L. Greer, "Formation of eutectic intermetallic rosettes by entrapment of liquid droplets during cellular columnar growth," *Acta Mater.*, no. 52, pp. 5853–5861, 2004.
- [6] G. J. Marshall, R. K. Bolingbroke, and A. Gray, "Microstructural Control in an Aluminum Core Alloy for Brazing Sheet Applications," *Metall. Trans. A*, vol. 24A, no. September, pp. 1935–1942, 1993.
- [7] F. N. Afshar, E. Szala, A. Wittebrood, R. Mulder, J. M. C. Mol, H. Terry, and J. H. W. de Wit, "Influence of material related parameters in Sea Water Acidified Accelerated Test, reliability analysis and electrochemical evaluation of the test for aluminum brazing sheet," *Corros. Sci.*, no. 53, pp. 3923–3933, 2011.

- [8] L. F. Mondolfo, *Aluminum alloys: structure and properties*. Butterworth Publications, 1976.
- [9] G. Aramovic-Cingara, S. Thorpe, B. Cheadle, and M. Kozdras, "The microstructure evolution during brazing of an aluminium alloy for automotive applications," *Prakt. Metallogr.*, vol. 34, no. 2, pp. 56–70, 1997.
- [10] S. Tierce, N. Pébère, C. Blans, G. Mankowski, H. Robisou, D. Vaumousse, and J. Lacaze, "Solidification and phase transformations in brazed aluminium alloys used in automotive heat exchangers," *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 370–376, 2005.
- [11] J. Lacaze, S. Tierce, M.-C. Lafont, Y. Thebault, N. Pébère, G. Mankowski, C. Blanc, H. Robidou, D. Vaumousse, and D. Daloz, "Study of the microstructure resulting from brazed aluminum materials used in heat exchangers," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A, no. 413–414, pp. 317–321, 2005.
- [12] R. T. DeHoff and F. N. Rhines, *Microscopie quantitative*, Masson et . 1972.
- [13] J. Lacaze, L. Eleno, and B. Sundman, "Thermodynamic assessment of the aluminum corner of the Al-Fe-Mn-Si system," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 41, pp. 2208–2214, 2010.
- [14] J. C. Ambrose and M. G. Nicholas, "Alloys for Vacuum Brazing Aluminum," *Brazing Solder.*, no. 11, pp. 34–38, 1986.
- [15] W. A. Anderson, "Metallurgical studies of the vacuum brazing of aluminum," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 314–318–s, 1977.
- [16] W. L. Winterbottom and G. A. Gilmour, "Vacuum brazing of aluminum : Auger studies of wetting and flow characteristics," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 634–643, 1976.
- [17] M. Nylén, U. Gustavsson, B. Hutchinson, and A. Örtinä, "Mechanistic studies of brazing in clad aluminium alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, pp. 1703–1708, 1996.
- [18] F. N. Afshar, R. Ambat, C. Kwakernaak, J. H. W. de Wit, J. M. C. Mol, and H. Terryn, "Electrochemical depth profiling of multilayer metallic structures : An aluminum brazing sheet," *Electrochim. Acta*, no. 77, pp. 285–293, 2012.
- [19] J. S. Yoon, S. H. Lee, and M. S. Kim, "Fabrication and brazeability of a three-layer 4343/3003/4343 aluminum clad sheet by rolling," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 111, pp. 85–89, 2001.
- [20] P. Vernia, "Mechanism for critical magnesium diffusion in vacuum brazing of aluminum sheet," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 194–198–s, 1981.
- [21] Y. Du, Y. A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.-Y. Xie, "Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al : critical

- evaluation and correlation," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A, no. 363, pp. 140–151, 2003.
- [22] J. R. Terrill, C. N. Cochran, J. J. Stokes, and W. E. Haupin, "Understanding the mechanisms of aluminum brazing can improve results in production operations," *Weld. J.*, no. December, pp. 833–839, 1971.
- [23] J. R. Terrill, "Diffusion of Silicon in aluminum brazing sheet," *Weld. Res. Suppl.*, no. May, pp. 202–208–s, 1966.
- [24] D. J. Schmatz, "Grain boundary penetration during brazing of aluminum," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 267–271–s, 1983.
- [25] E. Nes, "The Effect of a fine particle dispersion on heterogeneous recrystallization," *Acta Metall.*, vol. 24, pp. 391–398, 1976.
- [26] F. J. Humphreys, "The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium," *Acta Metall.*, vol. 25, pp. 1323–1344, 1977.
- [27] Y. Kwag and J. G. Morris, "The effect of structure on the mechanical behavior and stretch formability of constitutionally dynamic 3000 series aluminum alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 77, pp. 59–74, 1986.
- [28] D. Ferdian, "Cooling rate effects on grain size, eutectic modification and Fe-bearing intermetallic precipitation in hypoeutectic Al-Si alloys," Université de Toulouse, 2014.
- [29] L. Backerud, G. Chai, and J. Tamminen, *Solidification characteristics of aluminum alloys, Vol.2*. 1990.

Chapitre IV : Fusion et solidification du métal d'apport

PARTIE 1 : Premiers stades de la fusion	108
IV.1. Evolution de la microstructure du 4004	108
IV.1.i. Micrographies optiques	108
IV.1.ii. Evolution de la précipitation	111
IV.1.iii. Discussion	114
IV.1.iii.a. Littérature	114
IV.1.iii.b. Calculs thermodynamiques	117
IV.1.iv. Rosettes	118
IV.2. Phénomènes physico-chimiques mis en jeu	120
IV.2.i. Evaporation du Mg	120
IV.2.i.a. Observations	120
IV.2.i.b. Discussion	122
IV.2.ii. Diffusion du Si	123
IV.2.ii.a. Profils de diffusion	123
IV.2.ii.b. Zone désaturée	125
1) Observations	125
2) Profils de diffusion	125
3) Discussion	127
IV.2.ii.c. Déroulement de la fusion	129
PARTIE 2 : Maintien isotherme	131
IV.3. Maintien isotherme sur tôles assemblées	131
IV.3.i. Diffusion du Si	131
IV.3.ii. Microstructure résultante de l'âme	133
IV.3.ii.a. Observations	133
IV.3.ii.b. Discussion	135
IV.3.iii. Evaporation du Mg	136
IV.3.iv. Dissolution	137
IV.4. Synthèse du chapitre IV	139
IV.5. Références	140

Nous venons de voir au Chapitre III que les matériaux à braser subissent des changements microstructuraux au cours du chauffage. Observons à présent l'étape de brasage à proprement parler, à savoir la fusion du métal d'apport, ici un alliage 4004. Nous essaierons de comprendre quels mécanismes la gouvernent, et quelles sont les interactions qui ont lieu entre le placage et l'âme de la tôle plaquée. Afin de limiter les paramètres qui pourraient influencer le brasage, nous avons fait le choix de travailler sur des tôles seules, dont le placage est libre. Cela fera l'objet d'une première partie. La deuxième partie de ce chapitre s'appuiera sur l'étape de maintien isotherme, indispensable au cycle de brasage. Afin de nous rapprocher de la géométrie des échangeurs, nous avons travaillé sur des tôles assemblées, dans lesquelles un des deux placages n'est plus libre.

PARTIE 1 : Premiers stades de la fusion

IV.1. Evolution de la microstructure du 4004

IV.1.i. Micrographies optiques

On a suivi la fusion du métal d'apport par sauts de température de 5°C. La vitesse de chauffage est la même que pour les essais présentés dans le chapitre précédent, à savoir 1 K/min. Sur chaque image de la Figure IV-1, la surface libre du placage est à gauche et l'âme est à droite. On n'observe ici que le placage, car au moins à cette échelle, aucune modification de l'âme n'est constatée.

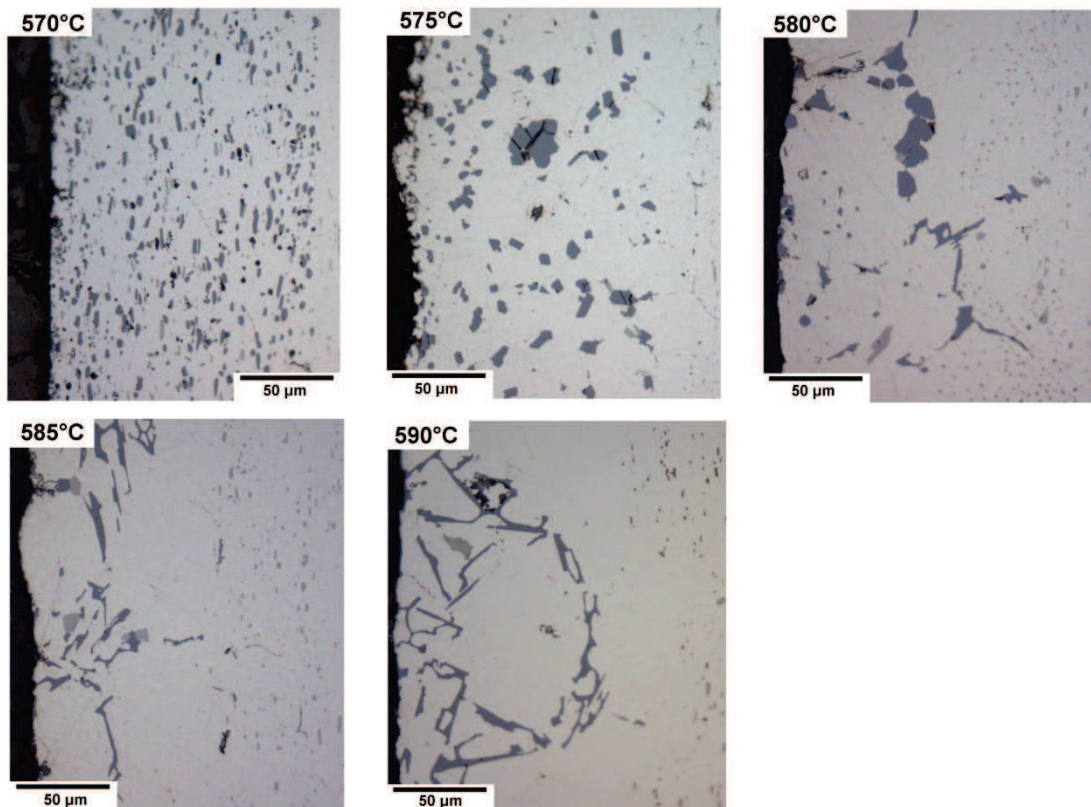


Figure IV-1. Vue globale de l'évolution de la morphologie du placage durant sa fusion, de 570°C à 590°C. Observations au microscope optique après resolidification.

Intéressons-nous à présent plus précisément à chaque étape de la fusion. La surface extérieure du placage semble fortement perturbée à 575°C (à droite sur les deux images de la Figure IV-2), elle n'est plus lisse comme c'était le cas aux températures inférieures. Ceci est a priori un signe de l'évaporation du Mg, comme nous avons pu le voir au Chapitre I [1] et [2]. Les précipités de Si sont compacts, et ils semblent regroupés en chapelets aux joints de grains et à la surface de l'échantillon. On peut penser qu'ils ont coalescé en présence de phase liquide. Nous verrons plus tard que d'autres hypothèses pourraient expliquer la forme compacte de ces précipités. On distingue également d'autres particules aciculaires de couleur gris clair. Leur taille (jusqu'à 50 µm de long) est certainement associée à une re-solidification. Des analyses chimiques nous permettront d'identifier cette phase. On ne distingue plus de précipités noirs associés à la phase Mg₂Si dans les observations précédentes jusqu'à 570°C.

À chaque étape de la fusion, nous tâcherons de dissocier les précipités selon qu'ils semblent être issus de coalescence ou de la solidification d'une phase liquide. Ainsi, on associe une morphologie grossière et compacte à de la coalescence, et une morphologie fine et facettée à de la solidification.

575°C

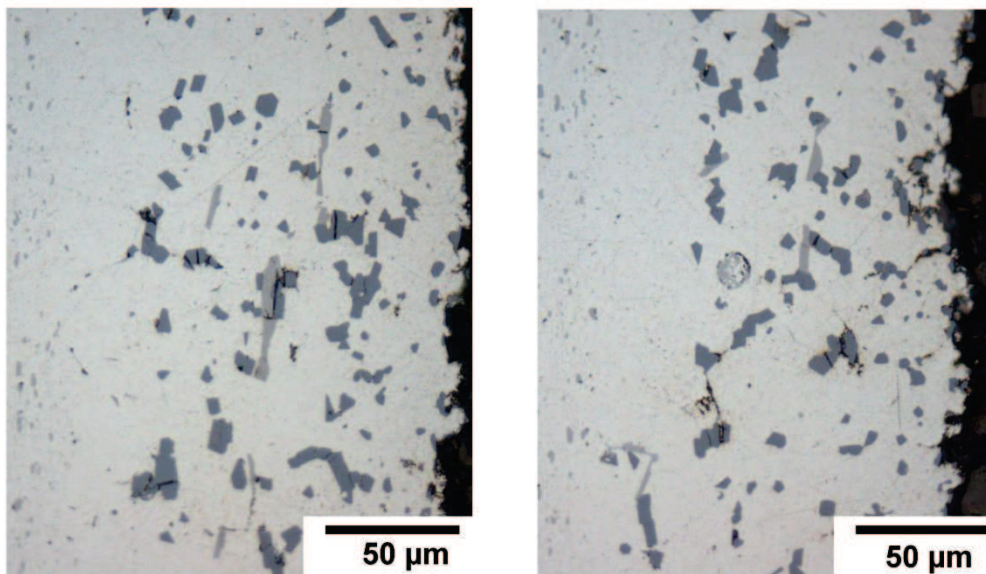


Figure IV-2. Observation au microscope optique du placage à 575°C. La surface du placage est à droite et l'âme est à gauche.

A 580°C (Figure IV-3), on observe une fusion partielle du placage. Des particules compactes de Si subsistent et semblent présenter des excroissances qui font penser à un phénomène de croissance de ces précipités. La surface libre du placage redevient plus lisse. On observe la présence de plaquettes de Si, caractéristiques de l'eutectique (Al)-Si. On distingue une nouvelle fois des particules aciculaires gris clair. Pour résumer, on a à cette température :

- des précipités compacts de Si qui ont coalescé
- des plaquettes de Si issues de resolidification
- des précipités non identifiés issus de resolidification.

580°C

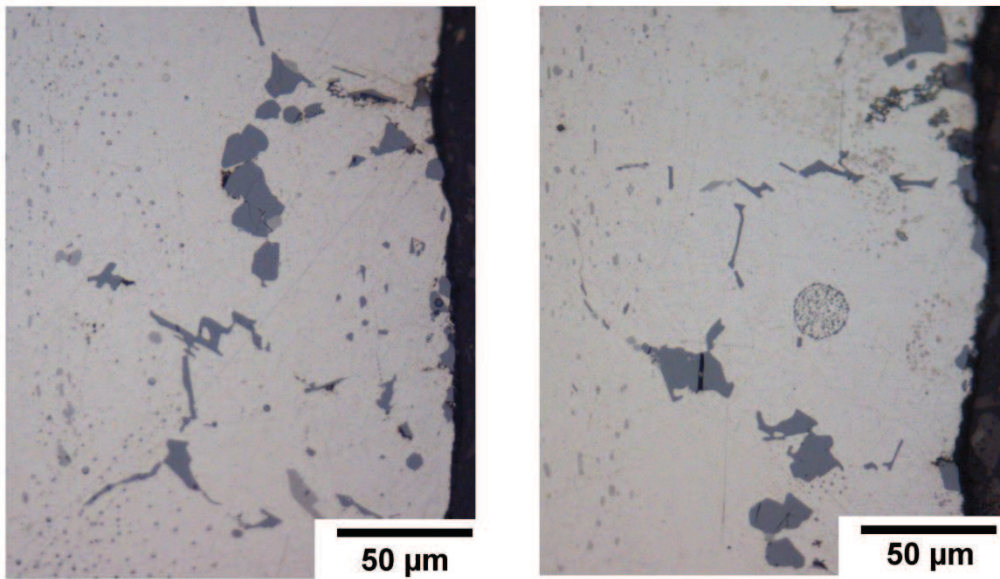


Figure IV-3. Observation au microscope optique du placage à 580°C. La surface du placage est à droite et l'âme est à gauche. La direction de laminage est verticale. Une rosette est entourée en rouge sur l'image de droite.

Aux températures supérieures, 585°C et 590°C (Figure IV-4 et Figure IV-5), le placage a complètement fondu et on observe la microstructure issue de sa resolidification. On distingue des plaquettes de Si et des précipités assez gros (quelques dizaines de µm) identifiés par la suite.

585°C

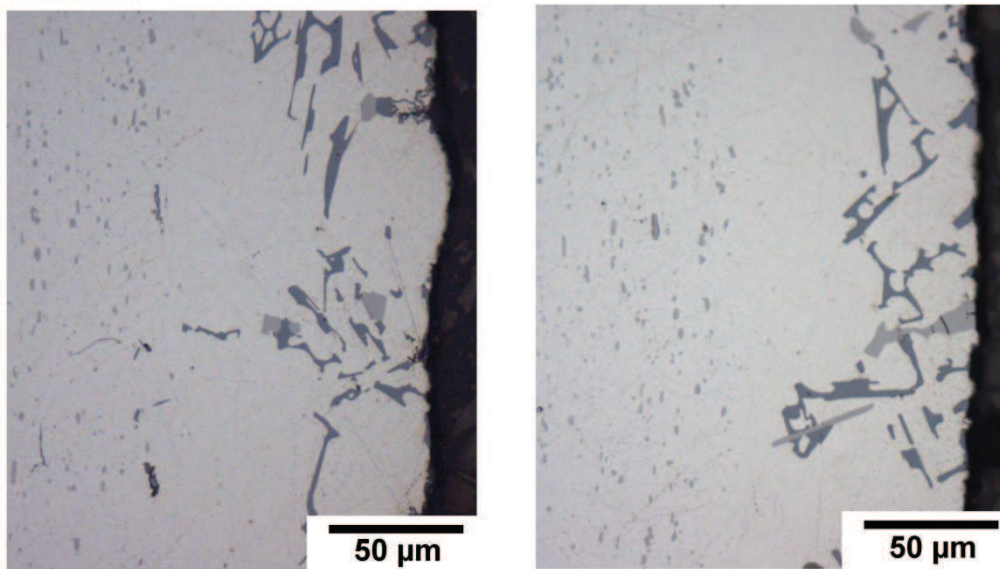


Figure IV-4. Observation au microscope optique du placage à 585°C. La surface du placage est à droite et l'âme est à gauche. La direction de laminage est verticale.

590°C

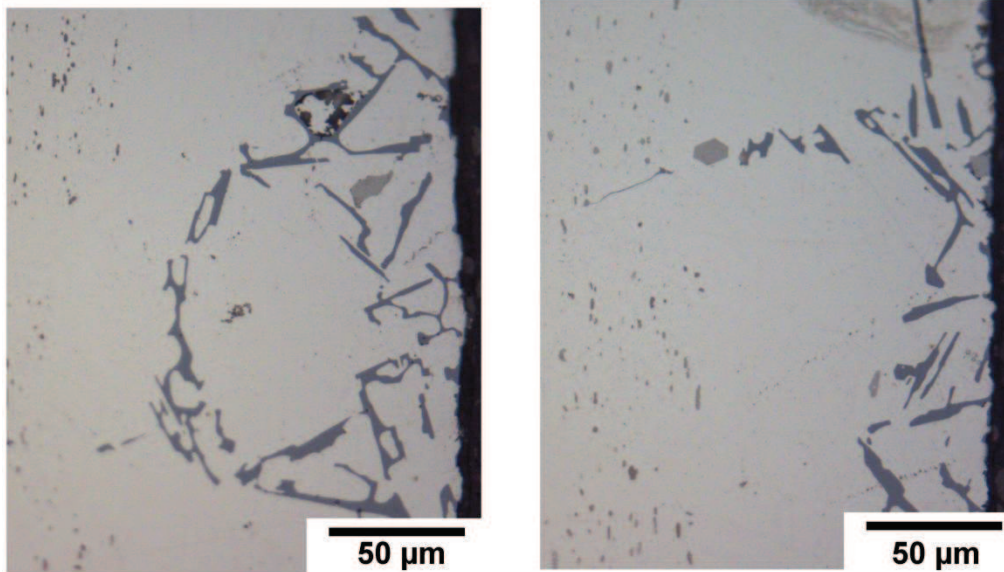


Figure IV-5. Observation au microscope optique du placage à 590°C. La surface du placage est à droite et l'âme est à gauche. La direction de laminage est verticale.

De manière générale, sur toutes les micrographies à partir de 575°C, on observe que les particules de Si semblent être concentrées sur la partie extérieure du placage (visible sur le haut de la Figure IV-6), nous tenterons d'expliquer ce phénomène.

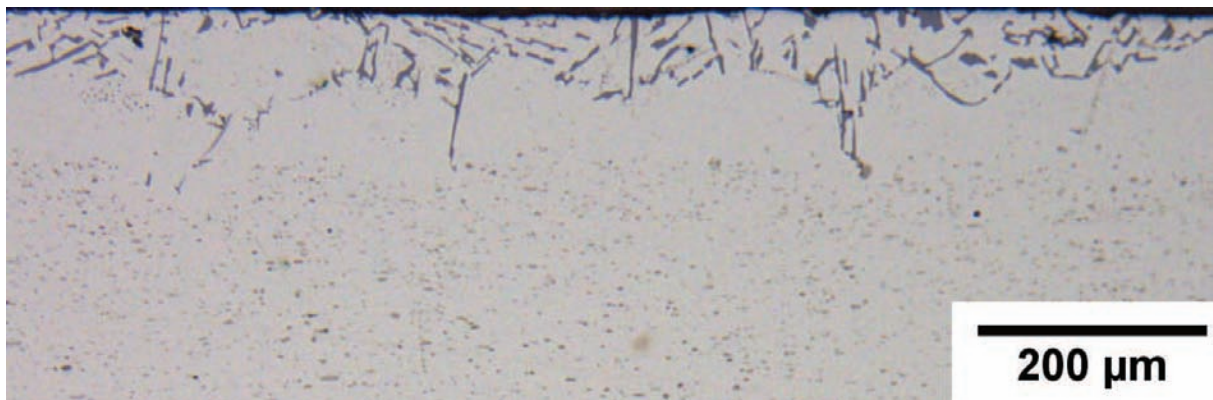


Figure IV-6. Observation du placage à 590°C. La surface du placage est en haut de l'image, l'âme est en bas. La direction de laminage est horizontale.

IV.1.ii. Evolution de la précipitation

La nature des phases présentes dans le placage au cours de la fusion est étudiée par analyse chimique, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-1.

Phase	Composition déterminée par EDS (%at.)							
	575°C		580°C		585°C		590°C	
Si	Al	2,3 ± 0,66	Al	1.4 ± 0,14	Al	2,1 ± 0,28	Al	2,3 ± 0,13
	Si	97,7 ± 0,66	Si	98.6 ± 0,14	Si	97,9 ± 0,28	Si	97,7 ± 0,13
	coalescés		coalescés + resolidifiés		resolidifiés		resolidifiés	
β -Al ₉ Fe ₂ Si ₂	Al	67,8 ± 1,98	Al	65.4 ± 1,29				
	Si	17,7 ± 1,01	Si	19.9 ± 1,93				
	Fe	13,4 ± 0,99	Fe	13 ± 0,57				
	Mn	1,1 ± 0,06	Mn	1.72 ± 0,06				
	resolidifiés		resolidifiés					
α -Al(Mn,Fe)Si			Al	72.2 ± 0,1	Al	71,9 ± 0,1	Al	72,1 ± 0,31
			Si	10.9 ± 0,22	Si	11,1 ± 0,13	Si	10,8 ± 0,24
			Fe	11.1 ± 0,66	Fe	10,1 ± 0,62	Fe	10,8 ± 0,98
			Mn	5.62 ± 0,45	Mn	6,89 ± 0,48	Mn	6,24 ± 9
			resolidifiés		resolidifiés		resolidifiés	

Tableau IV-1. Composition chimique mesurée par EDS et nature des phases présentes dans le 4004 au cours de la fusion.

Les phases Mg₂Si et π ont disparu à 575°C, au profit de l'apparition de la phase β -Al₉Fe₂Si₂.

A 580°C, on recense les phases Si, β -Al₉Fe₂Si₂ et α -Al(Mn,Fe)Si. A 580°C, la phase α -Al(Mn,Fe)Si présente des taux d'Al et de Mn plus faibles et des taux de Si et de Fe plus élevés que les particules appartenant à cette même phase à d'autres températures. Afin d'identifier la phase avec certitude, une analyse par EBSD est effectuée sur les précipités pour lequel un doute existe et elle est couplée à une analyse chimique EDS. Le Tableau IV-2 récapitule les paramètres de maille et les positions des atomes associées utilisés pour aider à l'identification des phases présentes dans le placage. Les résultats du couplage EBSD / EDS sont présentés dans le Tableau IV-3, on en conclut que :

- les phases α -Al(Mn,Fe)Si et Al₉Fe₂Si₂ coexistent à 580°C
- la phase α -Al(Mn,Fe)Si présente dans le placage a la même structure cristallographique mais pas la même composition chimique que celle présente dans l'âme.

A 585°C, on ne trouve plus que les phases Si et α -Al(Mn,Fe)Si.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Position des atomes			
		a	b	c	Elément	x	y	z
Al ₆ (Mn,Fe) [3], [4]	Cmcm (orthorhombique)	7,5551	6,4994	8,8724	Mn	0,4567	0	1/2
					Al(1)	0	0,3240	0
					Al(2)	0,1402	0	0,1020
					Al(3)	0,2838	0,3170	1/4
α-Al(Mn,Fe)Si [5]	Pm3	12,68			Mn(1)	0,3271	0,2006	0
					Mn(2)	0,1797	0,3085	0,5
					Al(1)	0,3638	0	0
					Al(2)	0,1216	0,5	0,5
					Al(3)	0,2897	0	0,5
					Al(4)	0,1636	0,0997	0
					Al(5)	0,3342	0,3990	0,5
					Al(6)	0,3319	0,4037	0
					Al(7)	0,1205	0,107	0,5
					Al(8)	0,1185	0,1892	0,2980
β-Al ₉ Fe ₂ Si ₂ [6]	A2/a (monoclinique)	6,161	6,175	20,813	Fe(1)	0,5024	0,2605	0,1367
					Al(1)	0,3583	0,6062	0,1863
					Al(2)	0,3387	-0,0884	0,0897
					Al(3)	0,1669	0,4167	0,0908
					Al(4)	0,4972	0,2666	0,0181
					Al(5)	0,5	0,25	0,25
					Al(6)	0,1526	0,1	0,1836
β = 90,42°								

Tableau IV-2. Paramètres de maille et position des atomes des phases Al₆(Mn,Fe), α-Al(Mn,Fe)Si et β-Al₉Fe₂Si₂ [3]–[6]

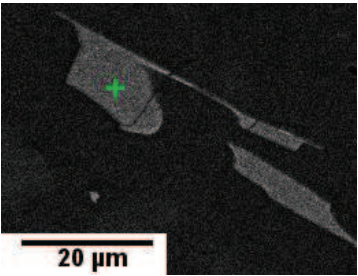
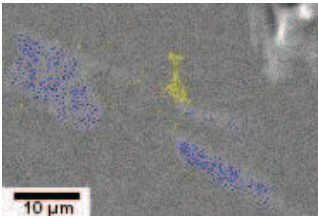
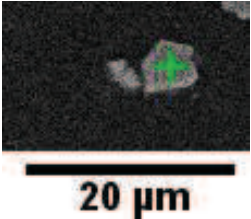
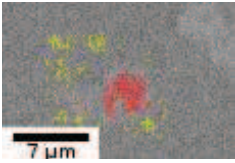
Précipité	Composition chimique mesurée par EDS	Cartographie EBSD du précipité analysé	Résultat identification de phase
	Al : 66% at. Si : 19% at. Mn : 2% at. Fe : 13% at.		Al ₉ Fe ₂ Si ₂
	Al : 70% at. Si : 12% at. Mn : 9% at. Fe : 8% at.		α-Al(Mn,Fe)Si
Légende EBSD : Al ₉ Fe ₂ Si ₂ en bleu et α-Al(Mn,Fe)Si en rouge. La matrice (Al) est en jaune.			

Tableau IV-3. Identification des phases présentes dans le 4004 à 580°C par couplage EBSD / EDS.

Le Tableau IV-4 résume l'évolution de la nature des phases présentes dans le 4004 après chauffage aux températures indiquées puis refroidissement.

	Température					
	Etat de réception	570°C	575°C	580°C	585°C	590°C
Phases	Si π Mg ₂ Si	Si π Mg ₂ Si	Si β -Al ₉ Fe ₂ Si ₂	Si β -Al ₉ Fe ₂ Si ₂ α -Al(Mn,Fe)Si	Si α -Al(Mn,Fe)Si	Si α -Al(Mn,Fe)Si

Tableau IV-4. Evolution de la nature des phases présentes dans le 4004 au cours du chauffage.

On verra dans la suite de ce chapitre qu'une partie de l'âme est dissoute lors du brasage. On sait que la concentration en Mn peut avoir un impact sur la nature des phases en présence dans le 4004. On a donc mesuré l'évolution de la concentration moyenne en Mn du 4004 au cours du chauffage grâce à une cartographie quantitative en EDS (sur une zone de 381*285µm) réalisée à chaque température, les résultats sont présentés sur la Figure IV-7.

On ne voit pas d'évolution significative de la concentration en Mn, et cela est dû en partie à la forte variabilité des mesures.

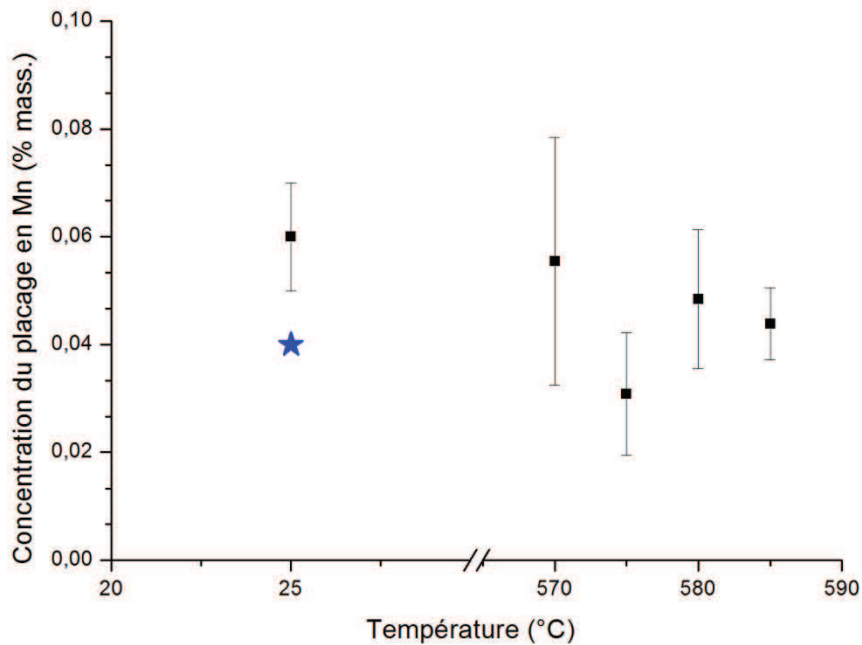


Figure IV-7. Evolution de la composition moyenne en Mn du placage au cours du chauffage déterminée par EDS. La composition mesurée par ICP est représentée par une étoile bleue.

IV.1.iii. Discussion

IV.1.iii.a. Littérature

Turriff et coll. [7] étudient via des mesures DSC les interactions entre le placage en 4343 et l'âme en 3003 d'une tôle destinée au brasage. Le 4343 ne contient pas de Mg, et ils observent de larges particules de Si à l'état initial dans cet alliage (voir la Figure IV-8 a). Les auteurs localisent le début de fusion à 575°C, ce qui est cohérent

avec ce que nous trouvons. Le placage présente, à cette température, des particules de Si plus grosses qu'à l'état initial, et la formation d'eutectique (Al)-Si re-solidifié. La microstructure visible sur la Figure IV-8 b) est proche de celle que nous observons sur les Figure IV-2 et Figure IV-3 à 575°C et 580°C respectivement.

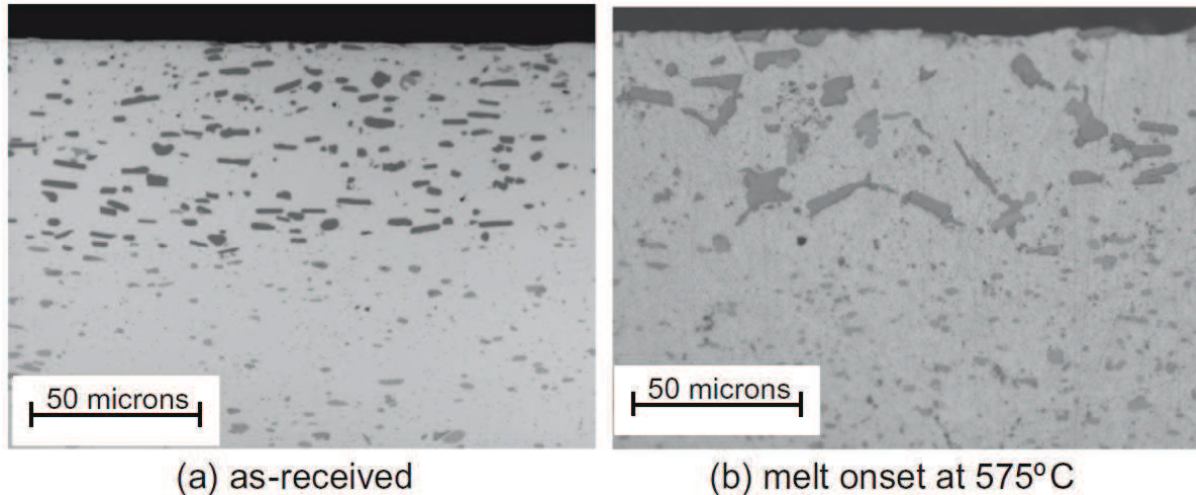


Figure IV-8. Observation de l'évolution au chauffage d'une tôle plaquée 3003/4343 par Turriff et coll.[7]. Micrographie à l'état initial (a) et au début de fusion à 575°C (b).

Anderson [2] s'intéresse aux changements microstructuraux prenant place durant le brasage sous vide d'un alliage Al-Mn-Mg par un alliage Al-Si-Mg. Ce dernier contient 9,7 %mass. de Si et 1,5 %mass. de Mg. A l'état initial, le placage présente des particules de Si et de Mg_2Si . Anderson propose le schéma de fusion suivant. A 560°C, la fusion commence, et le liquide formé, un eutectique Al-Si-Mg, exsude vers la surface par les joints de grain. Ce phénomène est simultanément à la rupture de la couche d'oxyde. La surface du placage est alors fortement perturbée, de manière tout à fait comparable à celle que nous observons à 575°C (Figure IV-2). Cet aspect de surface serait dû à l'évaporation du Mg depuis l'exsudat lorsque ce dernier arrive au contact de l'atmosphère sous vide. Le liquide formé perd le Mg qu'il contient, et voit donc son point de fusion s'élever, il se solidifie. Le processus d'exsudation est répété jusqu'à ce que la surface soit recouverte de « métal propre ». A 577°C, le métal d'apport s'écoule et le brasage a lieu. A 580°C, l'auteur n'observe plus de particules de Mg_2Si .

Plus tard, McGurran et Nicholas [1] font les mêmes constats et montrent que l'évaporation du Mg, permettant l'écoulement du métal d'apport sur les surfaces à assembler, est un facteur déterminant pour la réussite du brasage.

Nylén et coll. [8] présentent l'évolution au chauffage d'une tôle 6063/4104. Le 4104 a une composition proche de celle du 4004, et contient du Mg. Ils recensent à l'état initial, dans le 4104, les phases Si, Mg_2Si , π et $\beta-Al_5FeSi$. A 565°C, ils observent que la fusion du placage a déjà commencé ; ils distinguent de larges grains d'Al qui n'ont pas fondu entourés par une phase liquide, qui est également présente sous forme d'ilots à l'intérieur des grains. Il reste des particules de Si, et la phase π est dissoute. A 585°C, une grande partie du métal d'apport a fondu, il ne reste plus que quelques particules de Mg_2Si et toutes les autres phases ont été dissoutes (aucune précision n'est donnée quant à l'atmosphère de brasage, on ne sait pas si le Mg s'évapore). A 600°C, le placage est entièrement fondu.

Des auteurs ont étudié les particules en présence dans des alliages 4XXX après brasage. Tierce et coll. [9], caractérisent un placage 4343 (sans Mg) après brasage, et observent la présence de phases Si et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Les auteurs expliquent que le Mn contenu dans le placage stabilise la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ au profit de la phase $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$. Dans un autre article, Lacaze et coll. [10] décrivent le chemin de solidification d'un alliage contenant 8 %mass. de Si, 0.1 %mass. de Fe et 0.15 %mass. de Mn (proche du 4004, mais ne contient pas de Mg) ainsi : la phase (Al) apparaît en premier, puis il y a précipitation de $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ et Si. La modélisation qu'ils utilisent prévoit la présence de la phase $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ en petite quantité, mais ils ne l'observent pas expérimentalement. Ils expliquent cela par un phénomène de rétrodiffusion ou par la vitesse de germination de cette phase.

Une étude EBSD nous a permis de confirmer la nature de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$, dont la composition chimique diffère de celle observée dans le chapitre précédent. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, Lacaze et coll. [11] ont étudié le coin riche en Al du système Al-Fe-Mn-Si. En se référant à la littérature, ils expliquent que la phase $\alpha\text{-AlMnSi}$ est cubique simple, mais avec une maille de grande taille et un ordre chimique différent à fortes et faibles concentrations en Mn. Ainsi, le Mn est relativement facilement substitué par le Fe dans cette phase. Ces auteurs ont observé jusqu'à 85 % d'atomes de Mn substitués par des atomes de Fe. Une réaction ordre-désordre a lieu lorsque la concentration en Fe augmente dans la phase $\alpha\text{-AlMnSi}$, qui voit passer sa structure de cubique simple à cubique centré.

La Figure IV-9 résume le déroulement de la fusion que nous observons et tel qu'il est décrit par la littérature. Les états initial et final concordent, même si les nuances étudiées ne sont pas exactement les mêmes. En revanche, peu de données sont disponibles sur l'évolution précise des précipités dans l'alliage 4004 à la fin de la fusion. En particulier, nos observations montrent que la fusion est plus complexe qu'il n'y paraît. Ainsi, la phase $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ apparaît avant la structure finale. De plus, les vitesses de chauffage utilisées dans les articles cités sont généralement au moins dix fois plus élevées que celle utilisée dans cette étude. Cela peut conduire à un décalage des transformations vers les plus hautes températures et à une diffusion moindre du Mg et du Si.

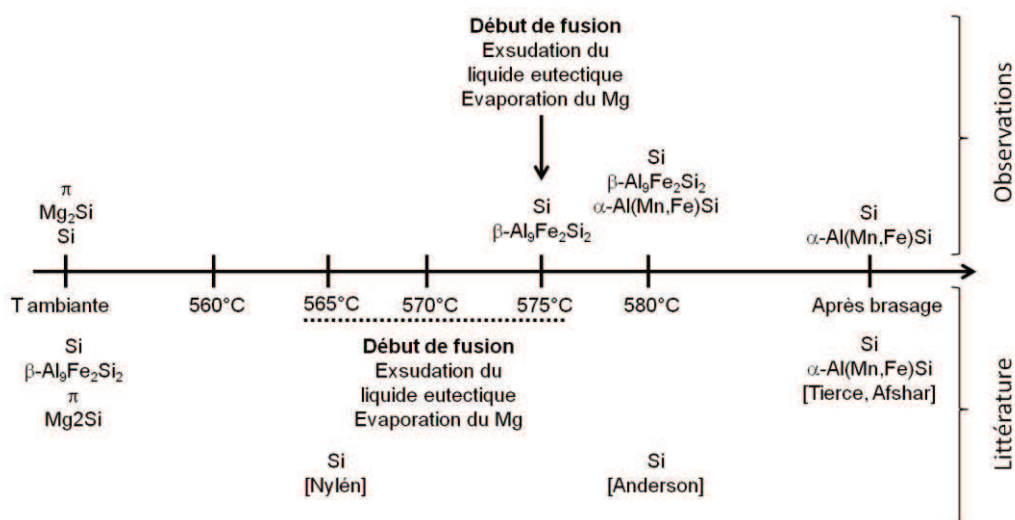


Figure IV-9. Fusion du 4004. Comparaison entre les observations expérimentales et la littérature.

IV.1.iii.b. Calculs thermodynamiques

La Figure IV-9 illustre les prédictions thermodynamiques pour la proportion à l'équilibre des phases dans l'alliage 4004 que nous étudions, qui contient 1,37 %mass. de Mg. A 560°C, on prévoit la dissolution des précipités π et Mg_2Si , les précipités $\beta-Al_9Fe_2Si_2$ ayant été dissous à 480°C. En se focalisant sur l'intervalle 550-570°C (Figure IV-9 b)), on voit qu'en réalité à 561°C les précipités π sont dissous au profit de la réapparition – en faible quantité, moins de 0.2% mass. – de la phase $\beta-Al_9Fe_2Si_2$. La dissolution complète de la phase Si est attendue à 570°C.

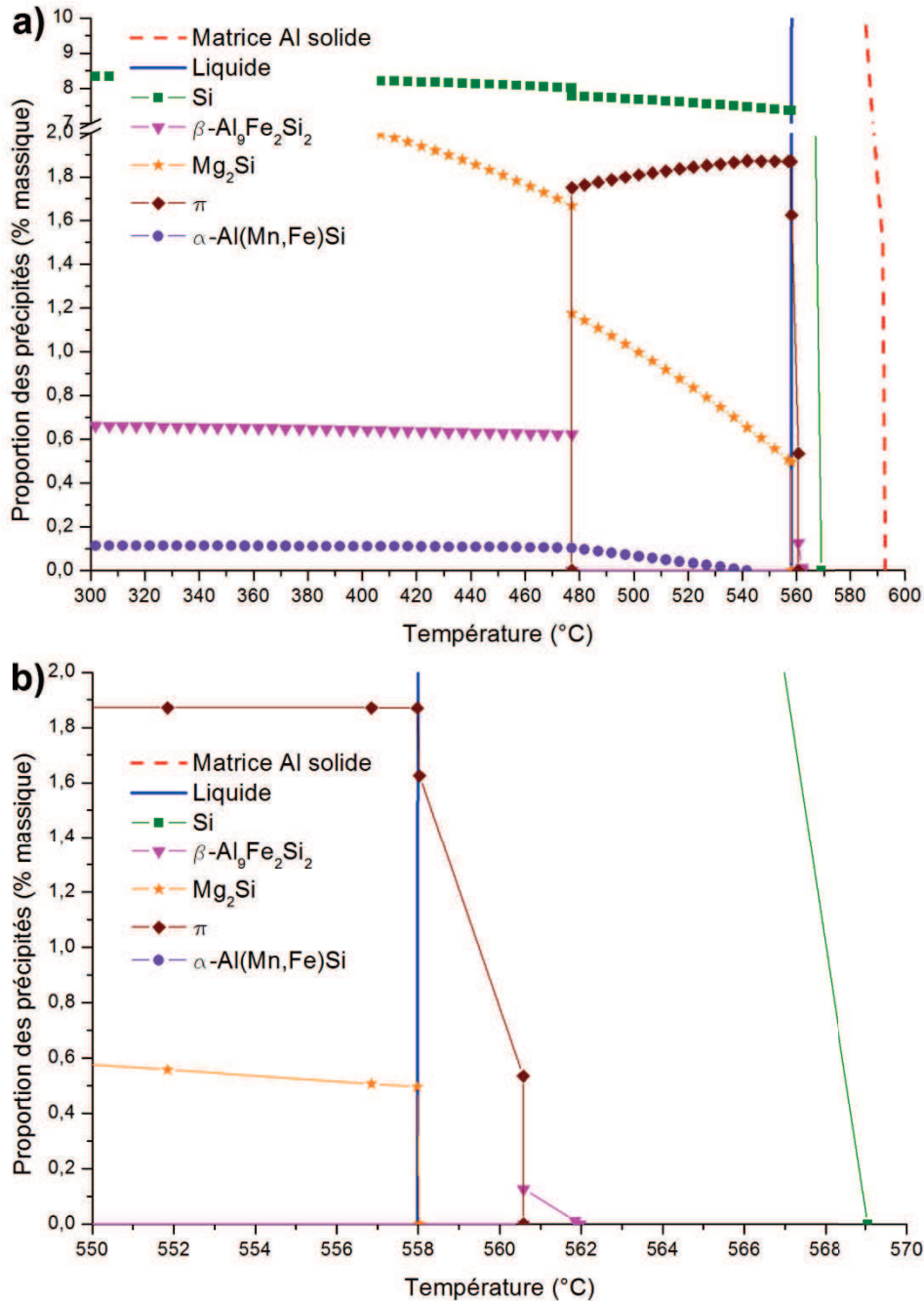


Figure IV-10. Evolution des phases présentes dans le 4004 au cours du chauffage, observations a) de 300 à 600°C et b) de 550 à 570°C. Les prédictions Thermo-Calc sont faites à partir de la composition initiale du placage, à savoir 1,37%mass. de Mg.

Sur la Figure IV-11, on schématise une nouvelle fois la comparaison entre l'évolution de la précipitation dans le placage observée expérimentalement et les prévisions thermodynamiques, sachant que celles-ci ne prennent pas en compte l'évaporation du Mg. On prend 550°C comme point de départ car on considère qu'à cette température, le placage est à l'équilibre thermodynamique (cf Chapitre III).

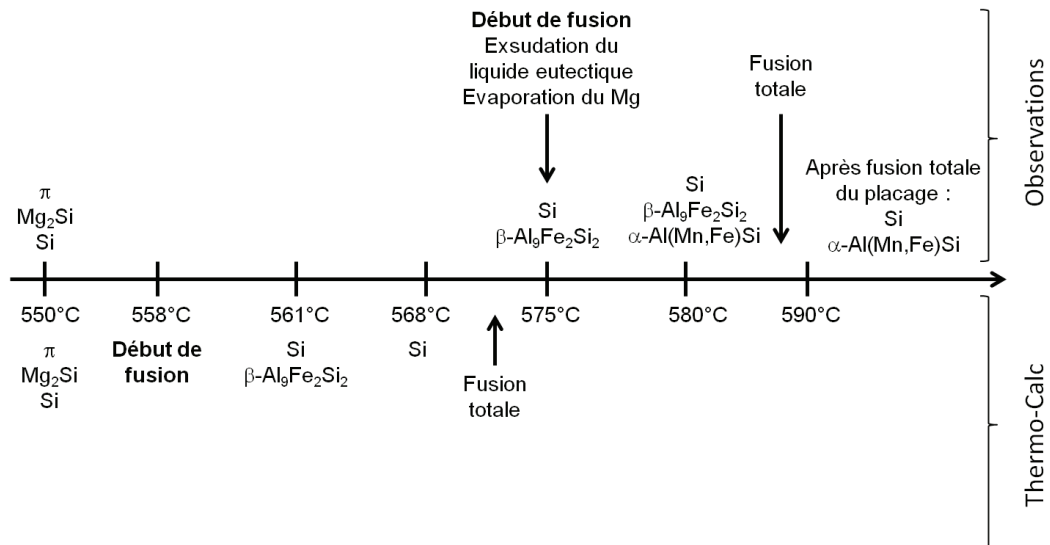


Figure IV-11. Fusion du 4004. Comparaison entre les observations expérimentales et les prédictions Thermo-Calc.

L'évolution de la nature des phases en présence est relativement en accord qualitatif avec les prédictions de Thermo-Calc avec dans l'ordre : dissolution de π et Mg₂Si, puis précipitation de β -Al₉Fe₂Si₂ et enfin fusion totale. On peut souligner qu'on observe expérimentalement l'apparition de la phase α -Al(Mn,Fe)Si pendant l'intervalle de fusion, mais que son existence (en très faible quantité) n'est prédite par Thermo-Calc qu'en-dessous de 550°C. Les températures de changements de phases ne sont pas parfaitement en accord, mais on rappelle que Thermo-Calc ne prend en compte ni la diffusion des éléments du placage vers l'âme, ni l'évaporation du Mg. Or, le Si et le Mg étant des éléments abaissant le point de fusion, on imagine que la baisse de concentration de ceux-ci dans le placage augmente la température de fusion. De plus, nous avons vu au chapitre précédent qu'il subsiste un doute quant à l'erreur commise sur les températures absolues relevées dans cette étude.

IV.1.iv. Rosettes

Au cours de la fusion du placage, des structures sphériques apparaissent dès les premiers signes de fusion à 575°C. Elles sont appelées rosettes. Sur la Figure IV-12, on voit que leur diamètre est compris entre 10 et 20 μ m, qu'elles se situent à l'intérieur des grains, et qu'elles sont constituées de plusieurs phases (on trouve plusieurs niveaux de gris à l'intérieur d'une rosette).

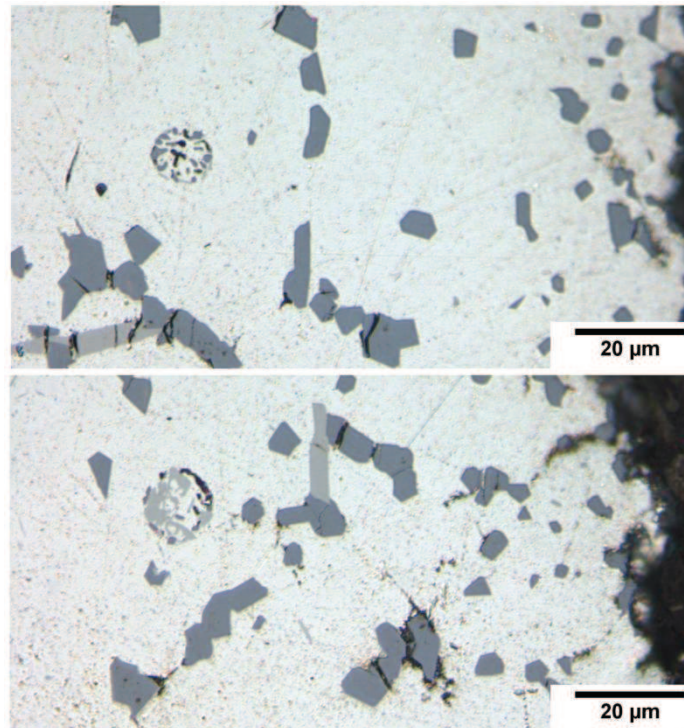


Figure IV-12. Observation au microscope optique de rosettes à 575°C

Une observation au MEB est réalisée sur une rosette à 575°C. Elle est visible sur la Figure IV-13. On distingue clairement une rosette de forme sphérique et un précipité cubique à l'intérieur de celle-ci.

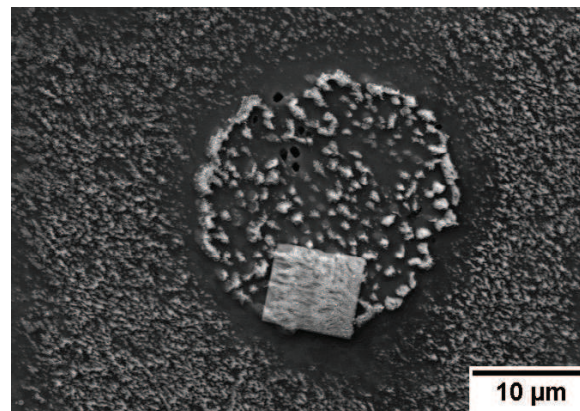


Figure IV-13. Observation au MEB d'une rosette dans le placage à 575°C. On précise que l'aspect « rugueux » est dû au polissage à l'OPS.

Afin d'en savoir plus sur la composition chimique des rosettes, on présente sur la Figure IV-14 l'observation au MEB d'une rosette ainsi qu'une cartographie chimique de la structure. On observe qu'elle contient du Si, et semble inclure un précipité riche en Fe. La rosette semble également contenir du Mg.

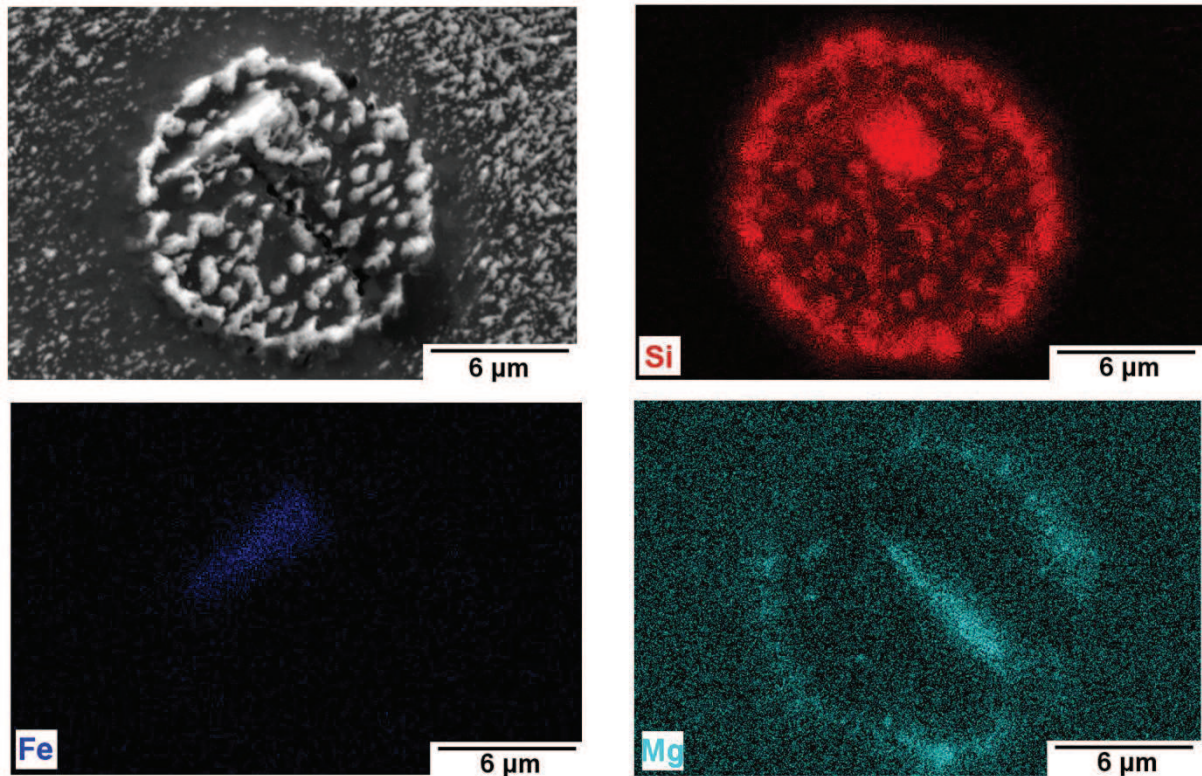


Figure IV-14. Cartographie chimique (EDS) d'une rosette, observée dans le placage à 575°C.

Lacaze et coll. [12] ont étudié les rosettes dans les alliages Al-Cu-Mg-Si. Ils montrent que la solidification de gouttelettes à l'intérieur de la matrice (Al) peut être associée à un phénomène de surfusion important. Ainsi, les rosettes sont plus nombreuses lorsque la vitesse de refroidissement est augmentée. Lacaze et coll. expliquent que les gouttelettes sont formées lorsque du liquide est piégé entre deux dendrites.

Nous verrons un peu plus loin dans ce chapitre que les rosettes sont certainement issues de précipités de Si autour desquels du liquide s'est formé. Ainsi piégés dans la matrice (Al), les précipités ont fondu puis se sont resolidifiés sous cette forme finale.

IV.2. Phénomènes physico-chimiques mis en jeu

IV.2.i. Evaporation du Mg

IV.2.i.a. Observations

Le placage contient 1.37%mass. de Mg, qui s'évapore en détruisant la couche d'alumine à la surface des pièces à assembler et en empêchant leur réoxydation [2], [13]–[15]. Les profils de diffusion en Mg de 570°C à 585°C, déterminés par EDS, sont représentés sur la Figure IV-15. L'interface initiale est déterminée par l'intermédiaire du profil en Mn, comme c'était le cas pour les profils présentés dans le Chapitre III. On rappelle que les profils de Mg obtenus par EDS ont été validés après comparaison avec des résultats obtenus en WDS.

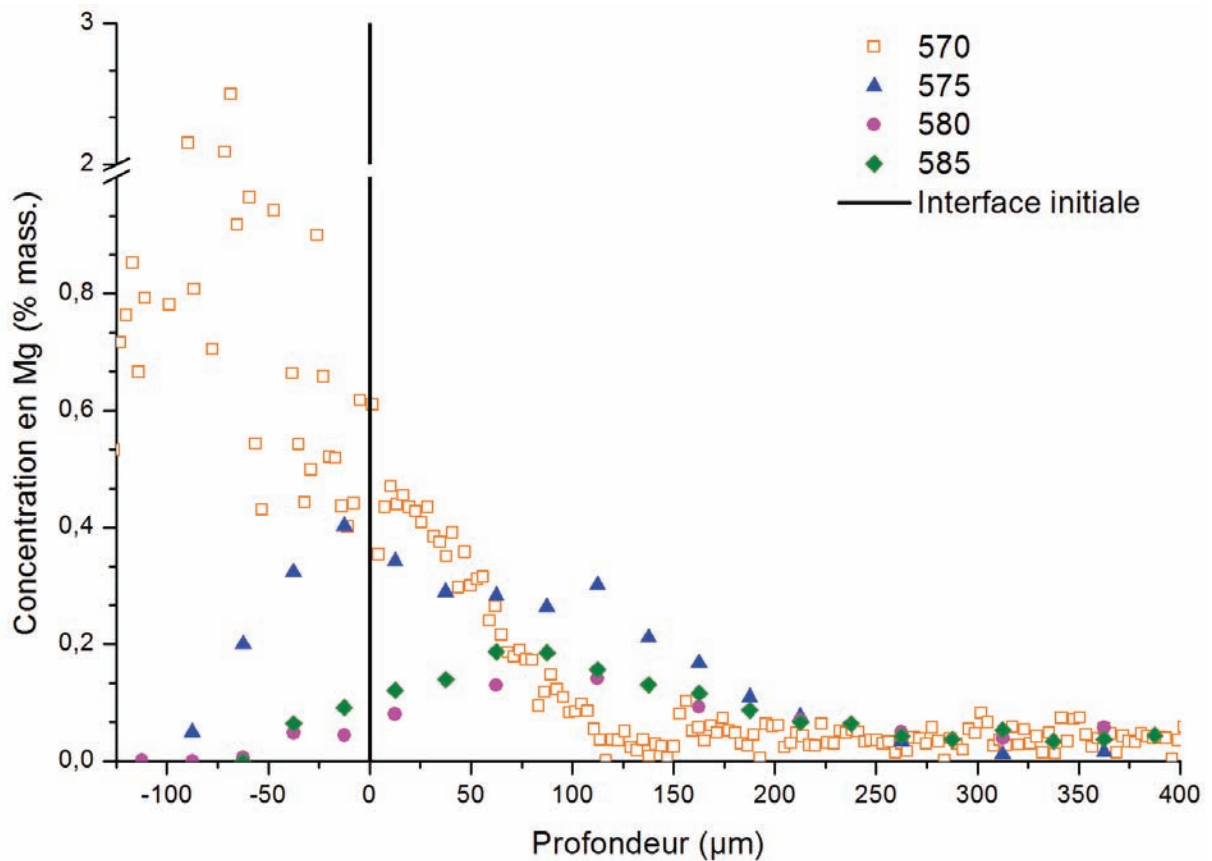


Figure IV-15. Profils de diffusion du Mg de 570 à 585°C déterminés par EDS. Le placage est à gauche de l'interface symbolisée par un trait noir, l'âme est à droite

On observe que le Mg commence à s'évaporer du placage entre 570°C et 575°C, intervalle de température qui correspond également au début de fusion. L'évaporation du Mg vers l'extérieur associée à sa diffusion vers l'âme se traduit par un profil en cloche à partir de 575°C. La Figure IV-16 montre l'évolution de la concentration globale en Mg du placage au cours du chauffage (on moyenne la concentration en Mg mesurée par EDS sur une surface de 0,1 mm²).

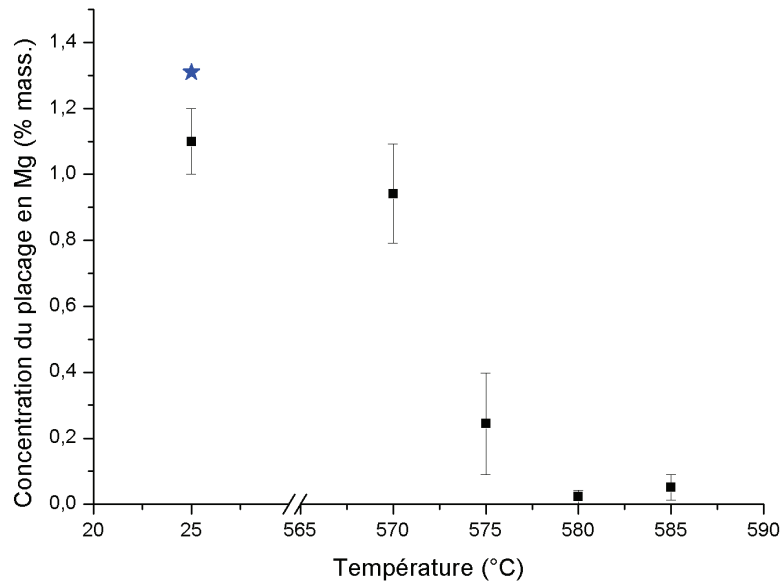


Figure IV-16. Evolution de la composition moyenne en Mg du placage au cours du chauffage. Les intervalles de confiance à 95% sont représentés. Le point symbolisé par une étoile bleue correspond à la composition initiale mesurée par ICP. Le reste des mesures est effectué par EDS.

IV.2.i.b. Discussion

Karlsson et coll. [16] ont étudié l'évaporation du Mg dans le couple 6063/4104, via des mesures thermogravimétriques. L'alliage 4104 contient 9,47%mass. de Si et 1,34%mass. de Mg ; il a donc une composition proche de celle du 4004. Ils observent que peu de Mg est évaporé avant 575°C, et que le pic d'évaporation se situe entre 575°C et 580°C, à des températures proches de celle de l'eutectique (Al)-Si binaire. Etant donné que peu de Mg a été évaporé avant la fusion, une plus grande quantité de cet élément est disponible au moment de l'écoulement de la brasure, ce qui est bénéfique au brasage. Nous avons localisé expérimentalement le pic d'évaporation entre 570 et 575°C (voir Figure IV-15), ce qui est cohérent avec les observations des auteurs cités. Notons que Karlsson et coll. observent un début d'évaporation autour de 505°C, ce qui est bien au-dessus des 400°C annoncés par de nombreux auteurs (voir le Chapitre I), mais ils ne fournissent pas d'explication à cela. Ils utilisent une pression de $2 \cdot 10^{-5}$ mbar et une vitesse de chauffage de 5 K/min. Les auteurs quantifient l'évaporation du Mg par analyse thermogravimétrique et annoncent un seuil de détection de 10 μ g. Nous pouvons supposer que les pertes en Mg de 400°C à 505°C sont trop faibles pour être détectées.

Ishikawa et Kawase [17] se sont également intéressés à l'évaporation du Mg dans un alliage 4004. Ils mesurent la quantité de Mg évaporé dans le four de brasage via un spectromètre de masse. Ils localisent le début d'évaporation à 350°C, et le pic d'évaporation à 570°C. Nous pouvons penser que les mesures EDS que nous effectuons n'ont pas une précision suffisante pour localiser le début d'évaporation du Mg, mais seulement la chute « brutale » de sa concentration.

La diminution de la quantité de Mg dans le placage a un impact direct sur la fraction de liquide formé dans le placage, en témoignent les calculs présentés à la Figure IV-17. Ainsi on constate qu'à une température donnée entre 560 et 575°C, la fraction de liquide est quasiment divisée par deux lorsque la composition en Mg du placage passe de 1,37%mass. (composition initiale) à 0,5%mass. (chute observée entre 570 et 575°C).

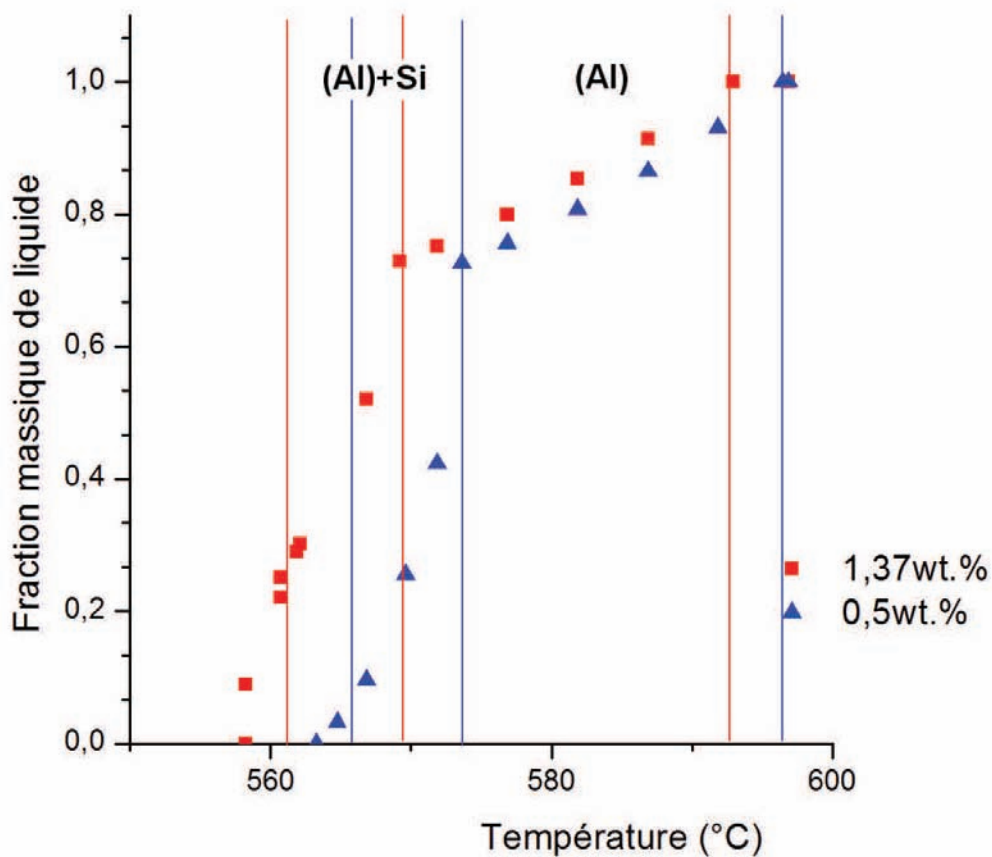


Figure IV-17. Evolution de la fraction liquide dans le placage en 4004 en fonction de la température et de la composition en Mg. Les intervalles de fusion de l'eutectique (Al)-Si et de la phase (Al) sont repérés, en rouge pour la composition en Mg égale à 1,37%mass. et en bleu pour la composition en Mg égale à 0,5%mass..

IV.2.ii. Diffusion du Si

IV.2.ii.a. Profils de diffusion

La Figure IV-18 compile les profils de diffusion du Si déterminés par EDS pour des tôles plaquées ayant été chauffées à 570°C, 585°C et 590°C.

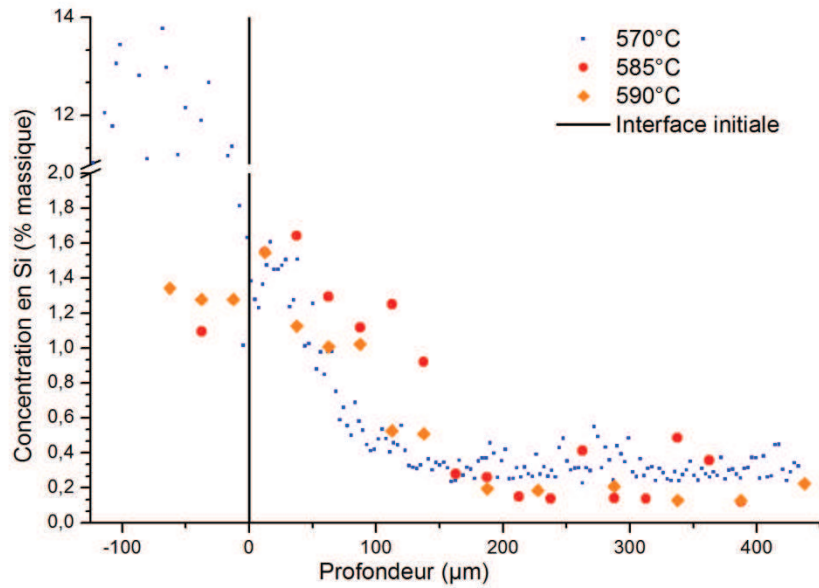


Figure IV-18. Profils de diffusion du Si à 570°C, 585°C et 590°C, obtenus par analyse chimique EDS.

La Figure IV-19 permet de comparer, pour la température de 590°C, les résultats expérimentaux et les prédictions DICTRA. On observe que DICTRA prévoit une profondeur de diffusion égale à 100 µm, celle que l'on trouve par analyse chimique est plutôt de l'ordre de 150 µm. Au vu des courbes, cette différence ne paraît pas significative.

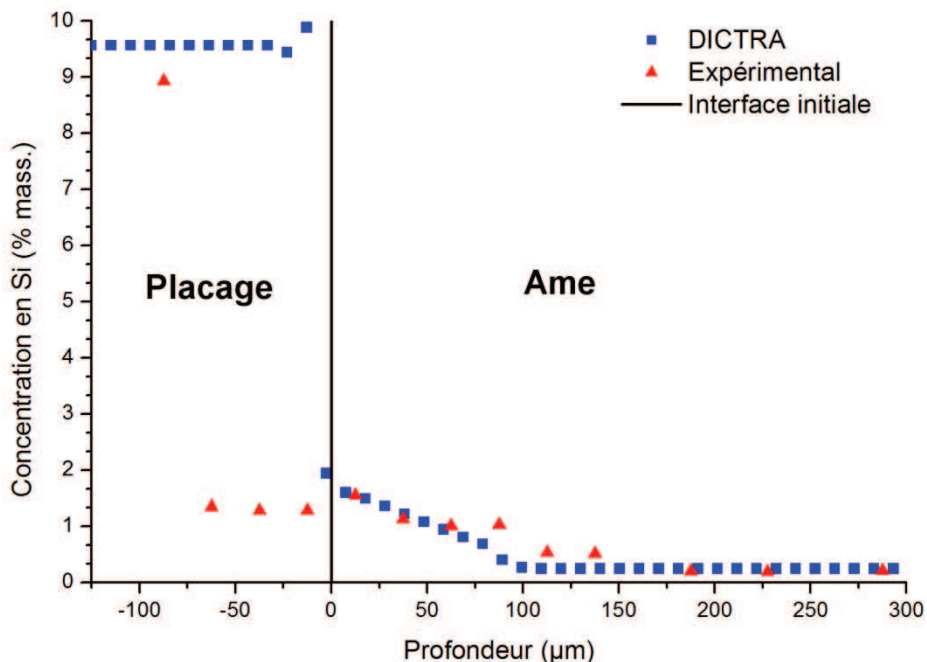


Figure IV-19. Comparaison des profils de diffusion du Si à 590°C déterminés expérimentalement et par calculs thermodynamiques.

On remarque que la concentration en Si dans le placage diffère entre les mesures expérimentales et DICTRA. Comme il a déjà été noté précédemment, depuis le début de la fusion (environ 575°C) jusqu'à la température considérée à 590°C, les

précipités de Si se regroupent vers la surface libre du placage. Il faudrait tenir compte dans DICTRA du gradient de composition ainsi formé pour comparer les mesures avec les prédictions.

IV.2.ii.b. Zone désaturée

1) Observations

Nous avons vu au Chapitre II que la zone désaturée commence à apparaître à 570°C avec une diminution de la fraction surfacique des précipités en Si dans la zone du placage proche de l'âme. On observe clairement, à 575°C (Figure IV-20), l'apparition d'une zone sans précipités. Cette zone désaturée, dont la largeur est irrégulière (inexistante à certains endroits de la tôle), persiste à 580°C, 585°C et 590°C. Même si aucune étude statistique n'a été réalisée, il semble que la largeur de la zone désaturée augmente lorsque la température augmente. Ainsi, elle peut atteindre plus de 50 µm à 590°C (Figure IV-20 d)).

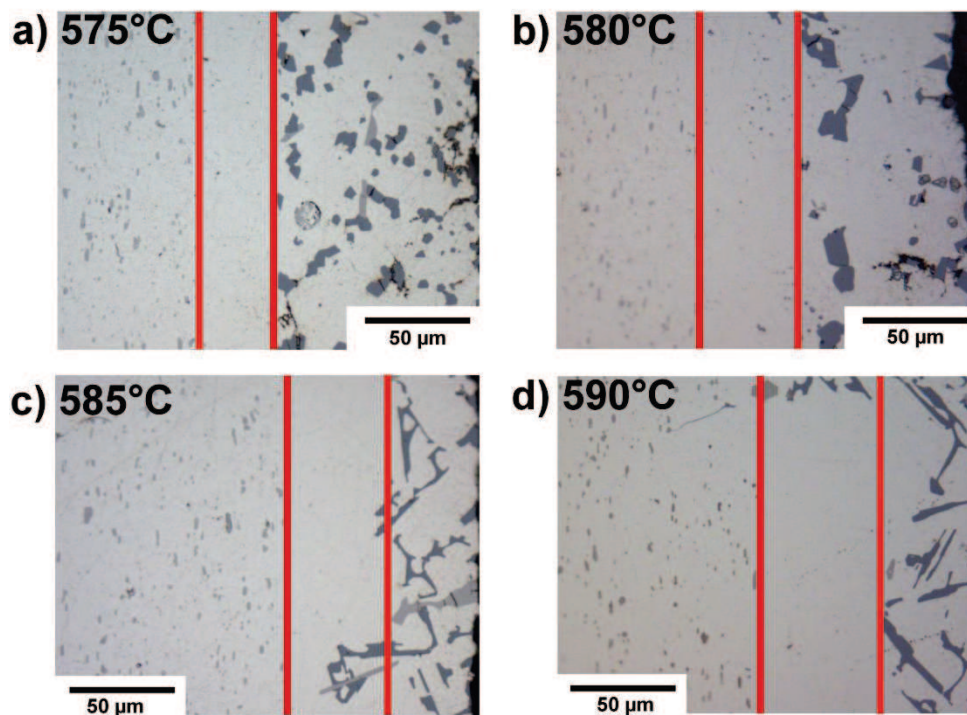


Figure IV-20. Apparition et évolution de la zone désaturée, limitée par deux traits rouges, entre 575°C et 590°C.

2) Profils de diffusion

Un profil de diffusion a été acquis sur une zone désaturée dans une tôle plaquée ayant été chauffée jusqu'au début de fusion, à 575°C. Il est représenté sur la Figure IV-21. On observe que la zone désaturée a une largeur d'environ 25 µm et se situe dans le placage. Sa composition moyenne en Si (entre 1 et 2 % mass.) est bien inférieure à la composition initiale du placage en Si (9.56 % mass.).

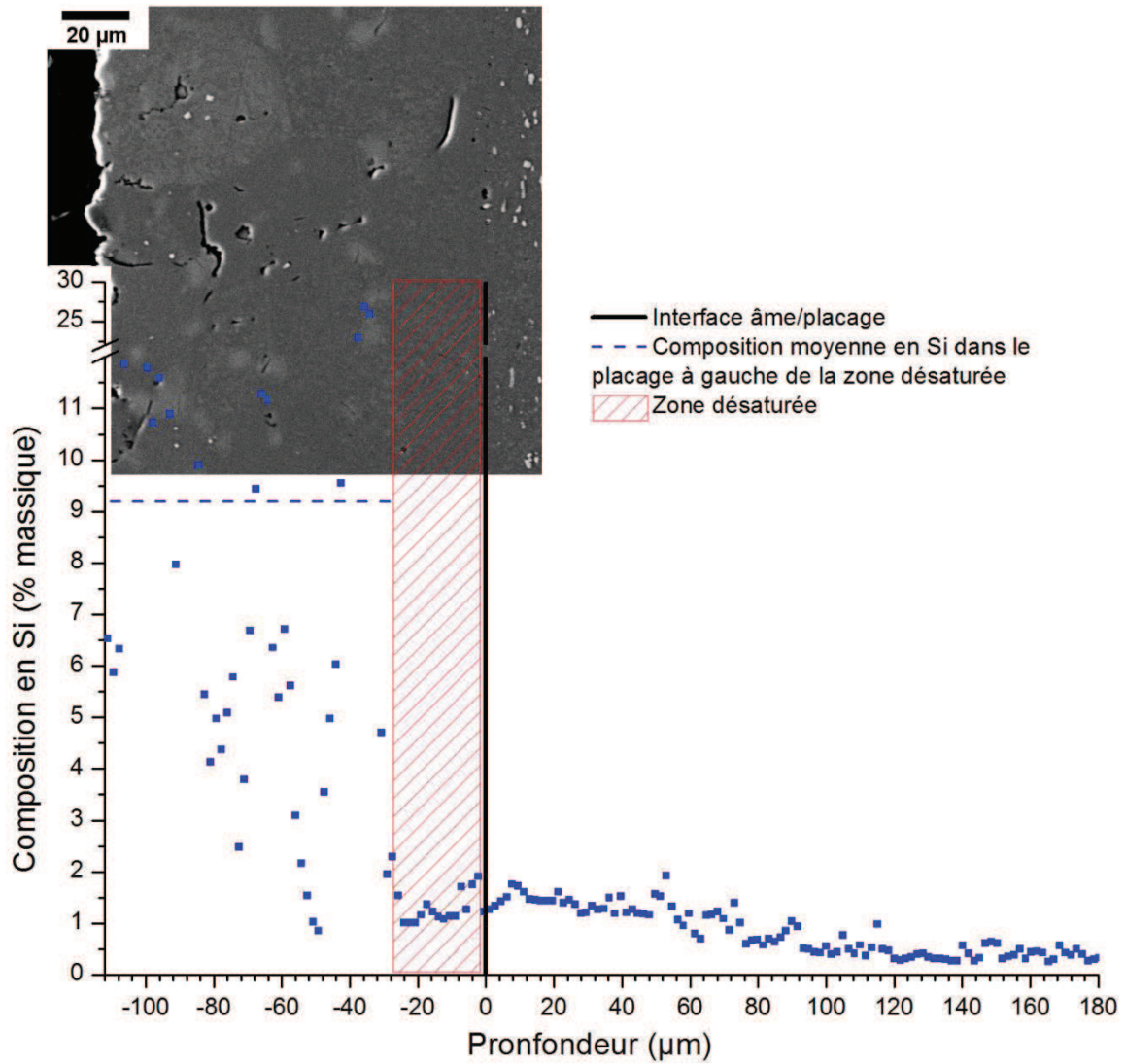


Figure IV-21. Profil de diffusion dans la zone désaturée présente à l'interface entre le placage et l'âme pour une tôle plaquée ayant été chauffée à 575°C.

Afin de confirmer que la zone désaturée se situe dans le placage, on trace également le profil de diffusion en Mn, voir la Figure IV-22.

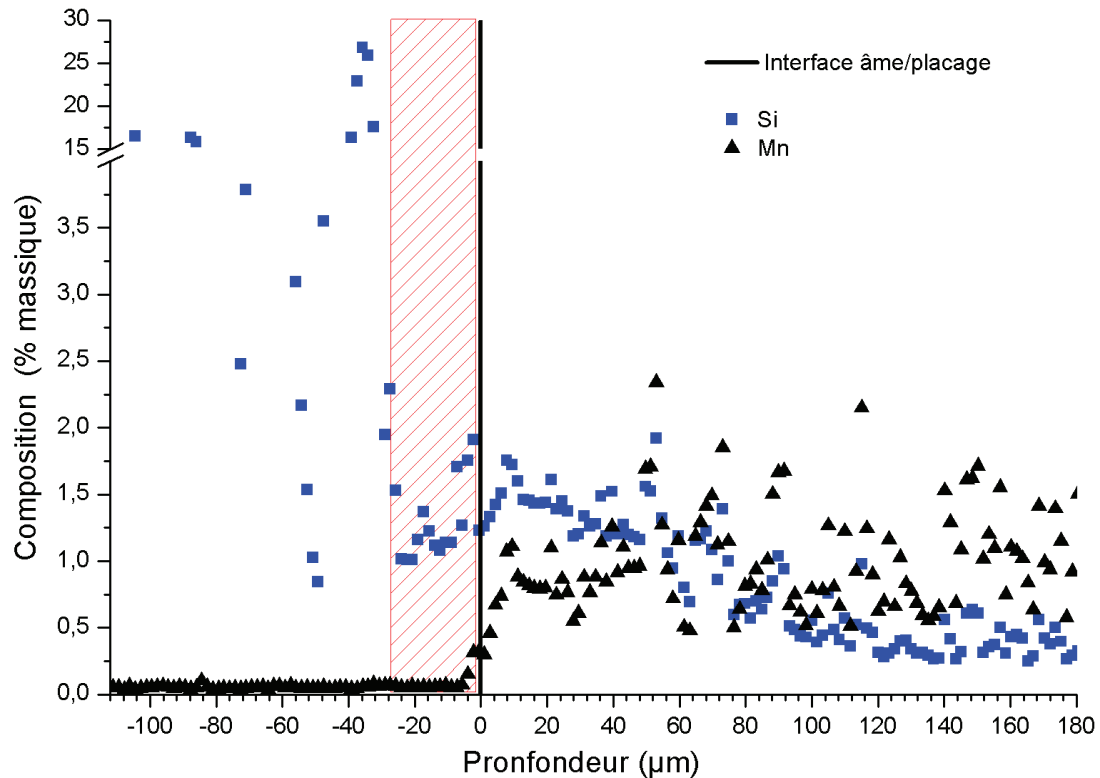


Figure IV-22. Profils de diffusion en Si et Mn à l'intérieur de la zone désaturée à 575°C.

3) Discussion

La concentration en Mn est égale à celle initiale dans tout le placage, à savoir proche de 0%mass., ce qui nous conforte dans l'idée que la zone désaturée est bien située dans le placage, et qu'il ne s'agit a priori pas de dissolution (on aurait alors vu la concentration en Mn du placage augmenter).

Terrill [18] a observé ce phénomène et l'explique de la manière suivante. Lorsque le Si contenu dans le placage commence à diffuser dans l'âme, les particules de Si sont alors progressivement dissoutes pour maintenir l'équilibre et atteindre la concentration égale à la solubilité du Si dans l'aluminium. On estime la concentration moyenne en Si de la zone désaturée à 575°C à 1,35 % massique, la solubilité du Si à cette température étant égale à 1,4 % mass. Ainsi, lorsque le temps de chauffage augmente, une zone parallèle à l'interface âme/placage apparaît, et elle est désaturée, vide de précipités. L'épaisseur désaturée ne participe a priori pas au brasage, sa température de fusion étant plus élevée que celle du 4004.

Sur la Figure IV-23, on représente les profils de diffusion en Si et Mn calculés par DICTRA en système ouvert à 575°C (dans le cas d'un système ouvert, on impose une activité du Mg égale à 5.10^{-7} à la surface du placage, cela permet de simuler l'évaporation du Mg). On voit qu'une zone désaturée de 20 µm de large environ apparaît. Cette observation est confirmée par la Figure IV-24, sur laquelle on peut voir une zone où aucune phase présente sous forme de précipités n'apparaît. La largeur de la zone désaturée prédite par Thermo-Calc est cohérente avec nos

observations expérimentales. Cela semble donc confirmer le mécanisme proposé par Terrill.

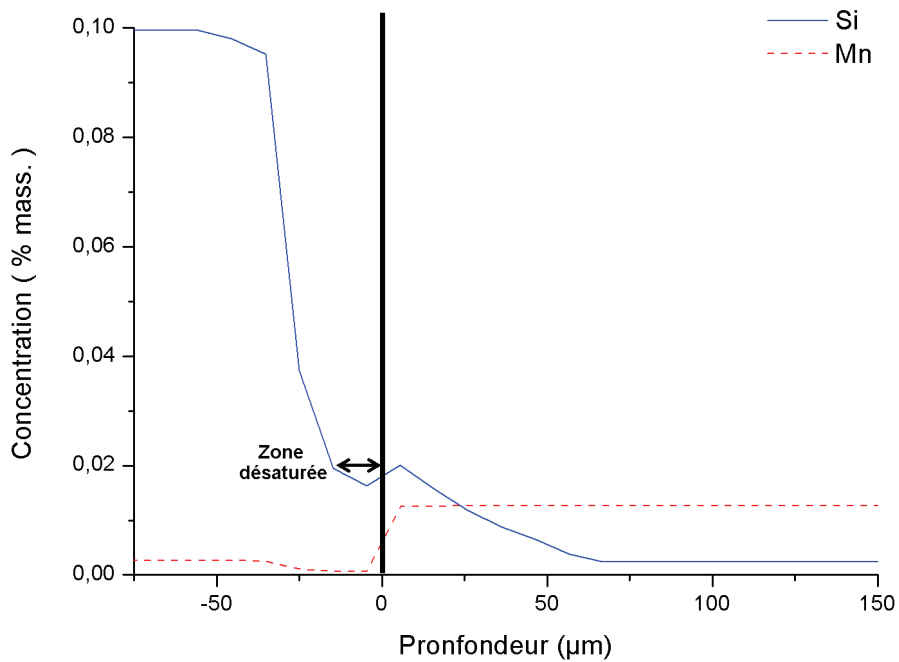


Figure IV-23. Profils de diffusion en Si et Mn à 575°C calculés avec DICTRA dans un système ouvert. On repère la zone désaturée.

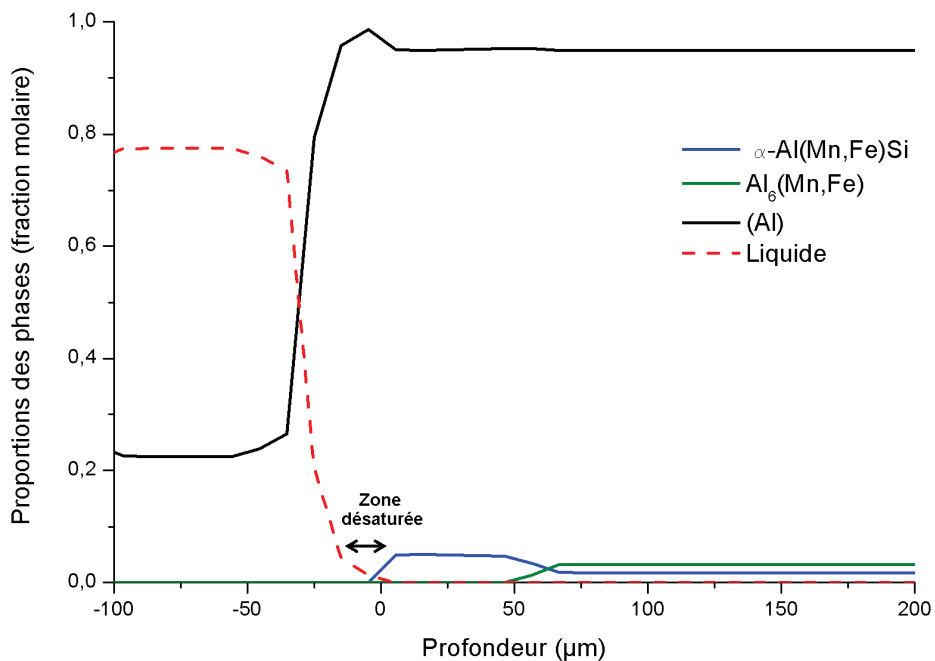


Figure IV-24. Evolution des phases présentes en fonction de la profondeur dans la tôle plaquée à 575°C. On repère la zone désaturée.

IV.2.ii.c. Déroulement de la fusion

Nous avons vu que le début de fusion se situe entre 570°C et 575°C. Dans cet intervalle de température, on observe simultanément :

- la création d'une zone désaturée
- la coalescence des précipités de Si
- l'évaporation brutale du Mg
- la migration des particules de Si vers la surface du placage.

L'évaporation du Mg est bien décrite dans la littérature. Il en est de même pour l'apparition d'une zone désaturée ; à 575°C, celle-ci est due à la diffusion du Si à l'état solide dans l'âme. Cependant, nous avons vu sur la Figure IV-20 d) que l'épaisseur de la zone désaturée peut atteindre plus de 50 μm à 590°C. Cela dépasse largement les prédictions de Thermo-Calc ; selon les calculs, cette épaisseur ne doit pas dépasser 20 μm . Le mécanisme de diffusion à l'état solide ne peut pas expliquer seul ce résultat. Il nous faut donc comprendre comment se déroule la suite de la fusion du placage.

Thermo-Calc prédit l'apparition du liquide à 558°C. À cette température, la fraction massique totale de particules (Mg_2Si , π et Si) est égale à 9,45 %mass. A 561°C, lorsque seules les particules Si et $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ subsistent, cette fraction est estimée à 5,7 %mass. Pour l'échantillon de laboratoire, au début de fusion à 575°C, on ne trouve plus que des particules Si et $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ et leur fraction massique est estimée par analyse d'images à 13,4 %mass (on réalise les mesures sur la partie du placage qui ne contient pas la zone désaturée). La fraction que l'on trouve expérimentalement est donc supérieure à celle prédite par Thermo-Calc. Cela nous permet de dire que la zone étudiée contient plus de Si que ce qu'elle ne devrait ; cela prouve que le liquide remonte à la surface du placage et qu'il est ségrégué en Si.

Concernant la remontée du liquide à la surface du placage, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses :

- les densités du Si à l'état solide (2,33) et à l'état liquide (2,53) sont plus faibles que la densité de l'aluminium (2,7). La gravité pourrait donc être la force motrice pour la décantation des particules. Or, on observe une migration des particules des deux côtés (haut et bas) de l'échantillon dans des sens opposés, toujours vers la surface du placage. Cette hypothèse est donc écartée.
- la coalescence de la phase (Al) pourrait repousser mécaniquement le liquide vers la surface.
- les effets de tension de surface (accompagnés de l'évaporation du Mg depuis liquide lorsque ce dernier arrive en surface) pourraient favoriser la remontée du liquide. A priori, ce dernier point est le mécanisme prépondérant dans la remontée du liquide.

Lorsque le liquide arrive en surface, il perd le Mg qu'il contient par évaporation. Cela peut favoriser localement la formation d'un alliage Al-Si hypereutectique, puisque l'eutectique ternaire Al-Si-Mg qui doit fondre en premier a initialement une fraction en Si plus élevée que l'eutectique binaire Al-Si (voir la Figure I-11 du Chapitre 1). Il peut alors y avoir resolidification et formation de précipités de Si compacts facettés, comme on en observe sur la Figure IV-2. Simultanément, ailleurs dans le placage, d'autres cristaux de Si non dissous sont transportés par le liquide qui se déplace vers la surface. Pour les cristaux de Si, le liquide à leur contact doit correspondre au

liquidus du Si ($C_{eq}(Si)$ sur la Figure IV-25) alors que le liquide en contact avec la phase (Al) doit correspondre au liquidus de cette phase ($C_{eq}(Al)$ sur la Figure IV-25). On aurait donc un liquide dont la composition varie entre les deux liquidus, mais pas nécessairement de composition eutectique.

Lorsqu'un précipité de Si autour duquel se forme du liquide est bloqué par le solide (Al), il doit fondre, et cela abouti à la formation d'une rosette (voir la Figure IV-13). Dans le mécanisme décrit précédemment, les particules qui sont emportées par le liquide dans les joints de grains se trouvent dans un système ouvert, duquel il peut y avoir évaporation du Mg. Dans le cas des rosettes, elles se trouvent au centre de grains d'(Al) non fondus et qui représentent un système fermé. Cela peut expliquer le fait qu'elles sont totalement dissoutes et qu'elles ont une structure de re-solidification.

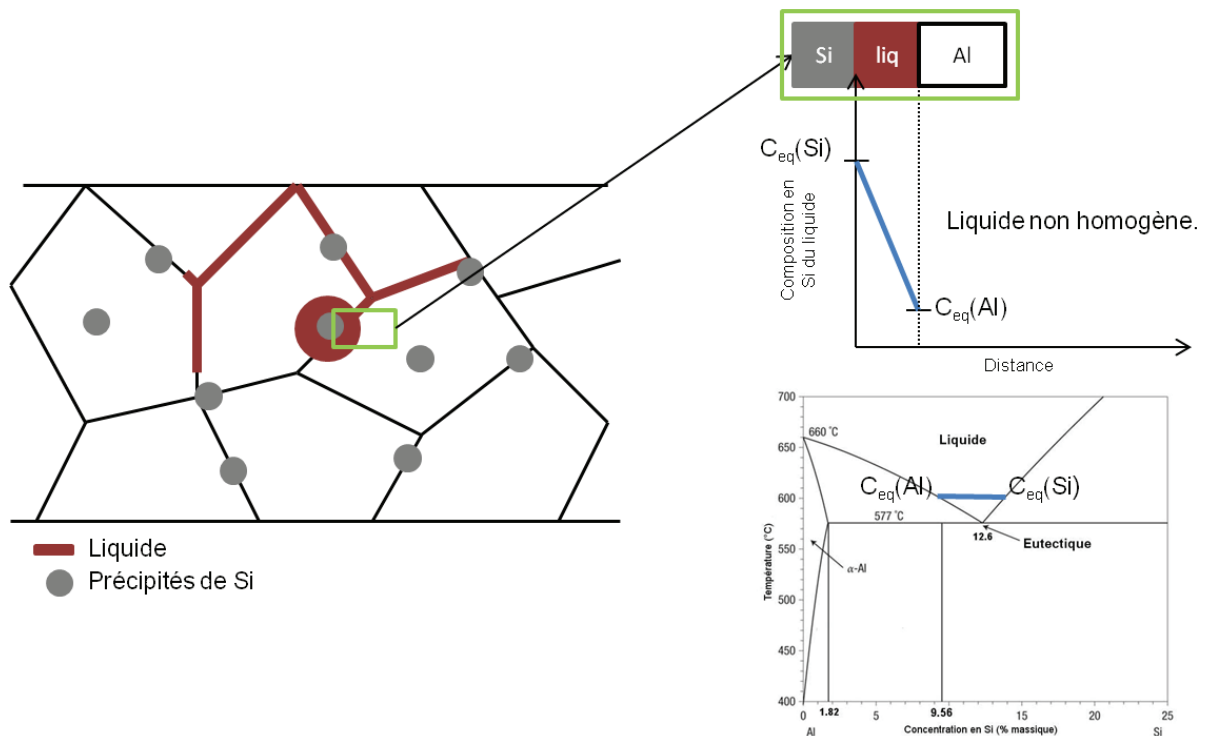


Figure IV-25. Composition moyenne du liquide formé autour des particules qui remontent à la surface du placage.

Un des résultats significatifs de notre étude est donc de montrer qu'on assiste à une stratification du placage en début de fusion, avec ségrégation d'un liquide riche en Si à la surface.

Anticipons quelque peu et pensons à la géométrie réelle de l'échangeur. Dans les expériences décrites dans ce chapitre, le liquide ségrégé en Si qui se forme à la surface du placage ne se déplace pas. En revanche, en condition industrielle, ce liquide sera le premier à mouiller la surface des ondes pour former une jonction brasée. Nous pouvons alors nous demander : quelles seront les conséquences d'un contact entre ce liquide enrichi en Si et les ondes en 3003 ?

PARTIE 2 : Maintien isotherme

IV.3. Maintien isotherme sur tôles assemblées

L'étape de maintien isotherme est déterminante dans le cycle de brasage, elle permet d'aboutir à une certaine homogénéité de température entre le cœur et la surface de l'échangeur. Nous avons réalisé des maintiens isothermes sur des tôles plaquées, afin de caractériser les évolutions microstructurales des deux alliages durant cette étape. En outre, nous avons pu voir que l'évaporation du Mg joue un rôle important dans le bon déroulement du brasage. Nous savons que le vide atteint n'est pas le même dans l'ensemble de l'échangeur (cela est dû à l'effet de tortuosité imposé par les ondes), et afin de nous rapprocher des conditions industrielles, nous avons réalisé les essais de maintiens isothermes sur des assemblages pour lesquelles deux tôles plaquées sont brasées l'une contre l'autre. Cela a pour but de limiter l'évaporation du Mg entre les deux tôles.

IV.3.i. Diffusion du Si

Dans un cycle de brasage industriel, la partie extérieure de l'échangeur est à une température allant de 590 à 600°C durant un temps pouvant aller jusqu'à 3h. Des maintiens isothermes de 5 minutes à 15 heures à 590°C ont été réalisés sur deux tôles plaquées assemblées. On peut visualiser l'évolution de la microstructure des tôles plaquées en fonction du temps de maintien à 590°C sur la Figure IV-26.

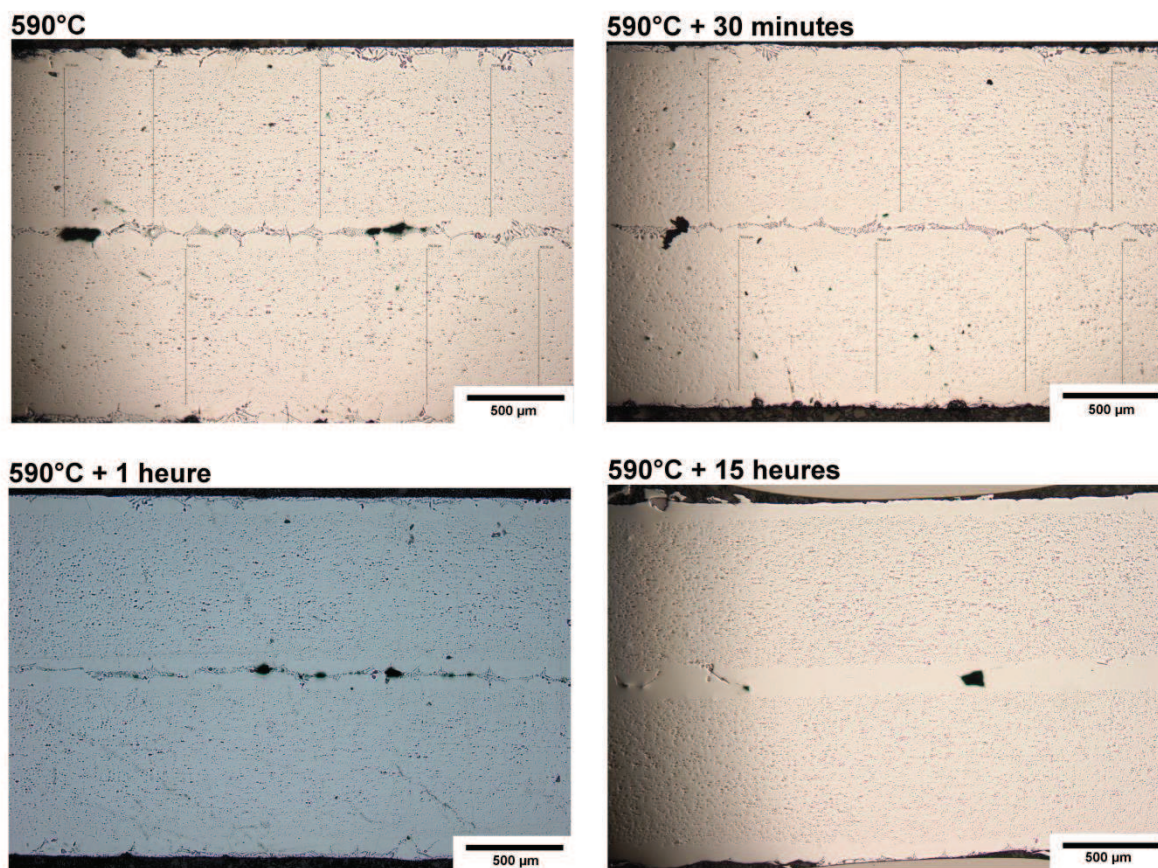


Figure IV-26. Micrographie de deux tôles plaquées assemblées sans maintien et avec maintien de 30min, 1h et 15h à 590°C.

À cette échelle, on ne remarque pas de changement majeur pour l'âme des tôles. Concernant le placage externe et le placage au centre des deux tôles, on voit de moins en moins de précipités de Si lorsque le temps de maintien augmente, jusqu'à ce qu'ils disparaissent complètement après 15h, comme le montre la Figure IV-27.

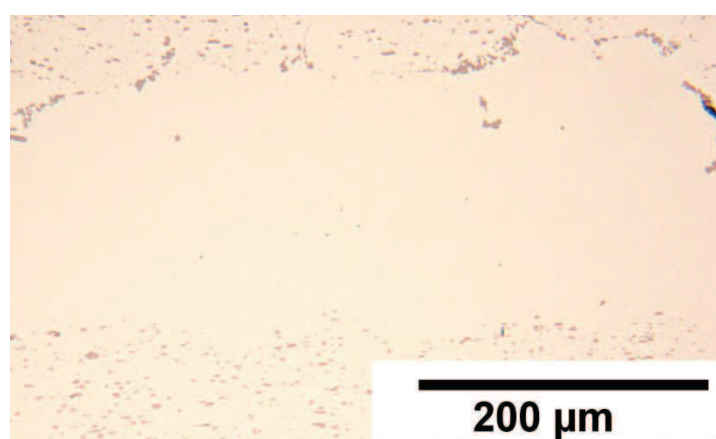


Figure IV-27. Placage résiduel après un maintien isotherme de 15h à 590°C

La Figure IV-28 représente les profils de diffusion en Si mesurés par EDS en fonction des temps de maintien à 590°C. On observe qu'au bout de 10h, la concentration en Si au centre de l'âme atteint environ 1.5%mass.

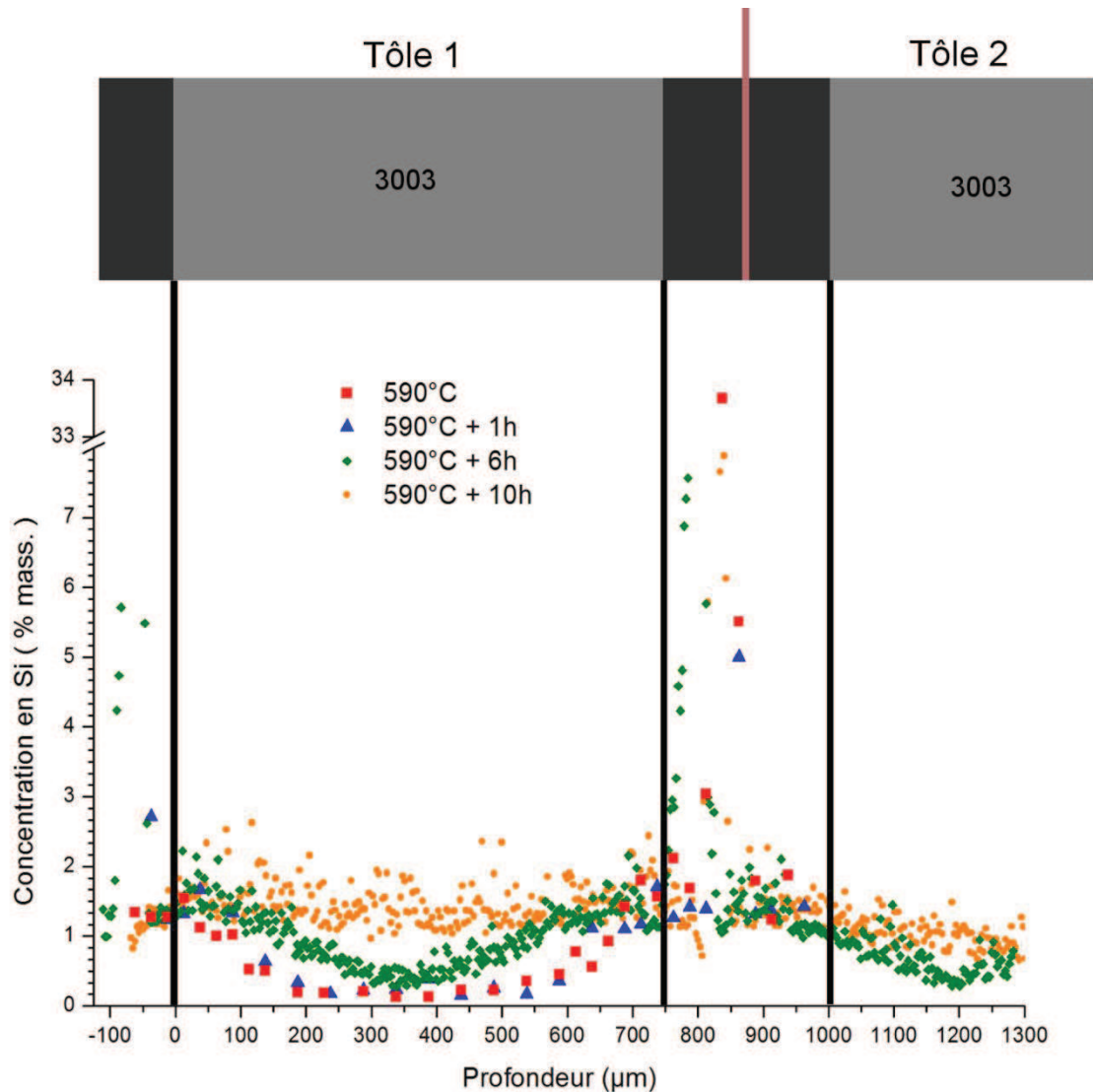


Figure IV-28. Profils de diffusion du Si sur des échantillons composés de deux tôles plaquées et maintenues à 590°C durant des temps allant jusqu' à 10h.

IV.3.ii. Microstructure résultante de l'âme

La profondeur de diffusion du Si dans l'âme est comprise entre 150 et 175 μm à 590°C sans maintien, ce qui est en accord avec les observations précédentes. On sait que le Si a une influence sur la nature des précipités de l'âme, puisqu'il participe à la réaction $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe}) + \text{Si} \rightarrow \alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ ([4], [19]–[23]). Etudions donc à présent la nature des phases en présence dans l'âme lorsque la température de brasage est atteinte et maintenue.

IV.3.ii.a. Observations

Quatre-vingt précipités ont été analysés dans l'âme pour différents temps de maintien à 590°C. La moitié a été sélectionnée dans la zone proche du placage (moins de 20 μm) et l'autre moitié dans une zone au centre de l'âme. On présente les résultats obtenus sur la Figure IV-29 et sur la Figure IV-30 respectivement.

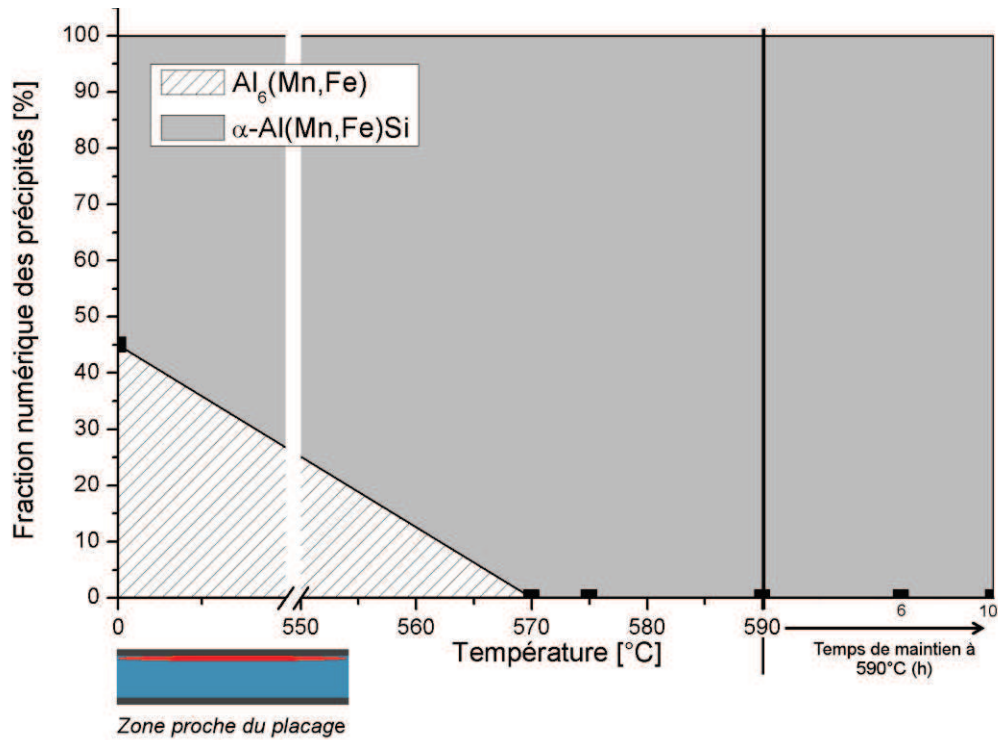


Figure IV-29. Proportions des précipités $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ dans le 3003, dans une zone de $20\ \mu m$ adjacente au placage, pour différentes températures de chauffage et différents temps de maintien à $590^\circ C$.

On observe que dans la zone proche du placage, la totalité des précipités $Al_6(Mn,Fe)$ a disparu à partir de $575^\circ C$. Au-delà de cette température, tous les précipités analysés correspondent à la phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$.

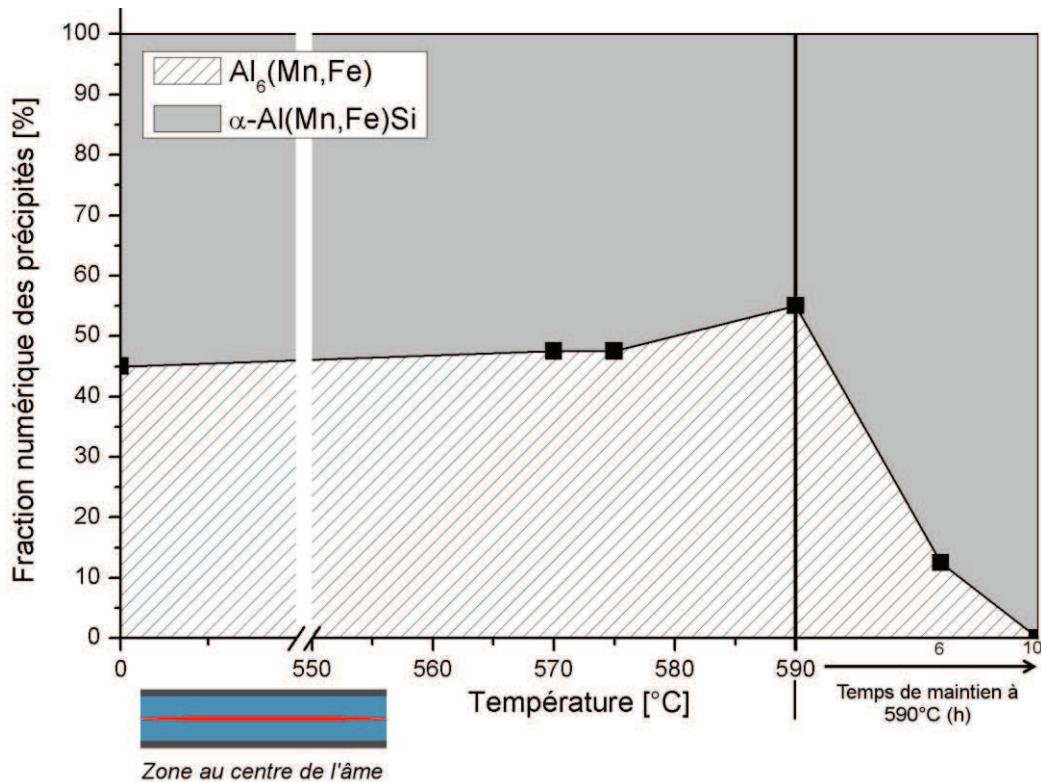


Figure IV-30. Fractions numériques des précipités $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ au centre du 3003, pour différentes températures de chauffage et différents temps de maintien à 590°C.

Dans la zone au centre de l'âme, les proportions respectives des deux phases sont maintenues jusqu'à 590°C. Après cette température, la proportion de $Al_6(Mn,Fe)$ chute à 12.5% pour un maintien de 6h, et elle est nulle à partir de 10h à 590°C.

IV.3.ii.b. Discussion

Les profils de diffusion présentés dans les paragraphes précédents nous permettent de connaître la composition en Si dans les différentes zones de l'âme. Thermo-Calc est utilisé pour calculer les fractions volumiques théoriques des différentes phases en fonction des concentrations en Si mesurées au cours du chauffage. Ainsi, on procède de la même façon que précédemment pour calculer les fractions de phase dans le 3003, en changeant sa composition en Si (estimée grâce aux profils de diffusion).

Il nous est possible de comparer les fractions volumiques des phases obtenues expérimentalement à celles prédites par la thermodynamique. Sur la Figure IV-31, on peut voir que le comportement observé est très bien prédit par Thermo-Calc. Après 10h à 594°C, on ne s'attend effectivement plus à trouver de particules $Al_6(Mn,Fe)$ au centre de l'âme.

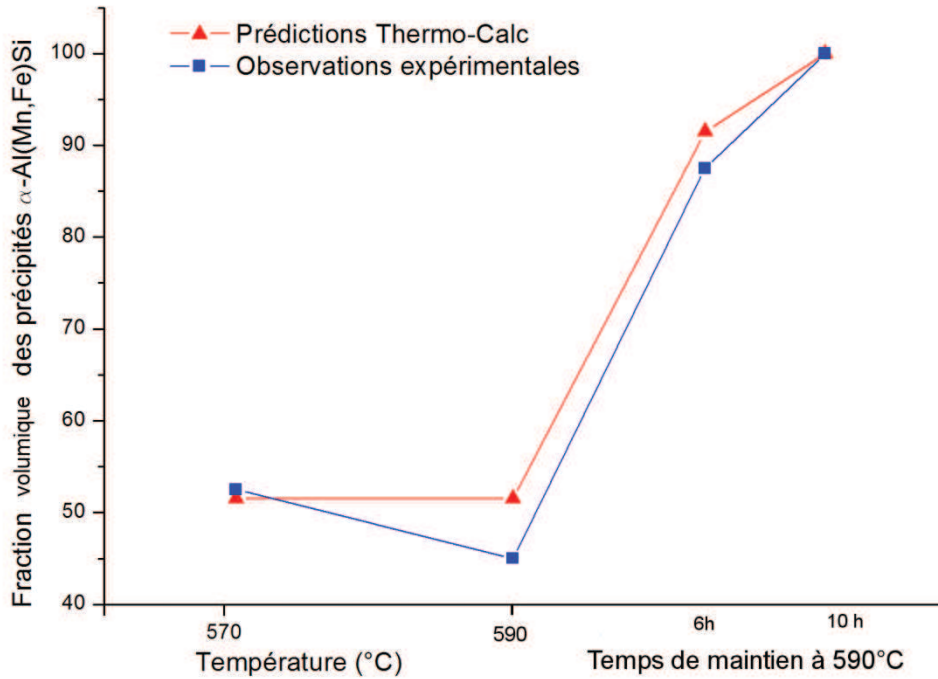


Figure IV-31. Evolution de la fraction volumique des précipités $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$ dans la zone au centre de l'âme en 3003. Comparaison entre les observations expérimentales et les prédictions thermodynamiques.

Concernant la zone proche du placage, les mesures EDS montrent qu'à partir de 570°C on ne trouve plus que des particules $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$. Ces résultats concordent également avec les prédictions thermodynamiques, qui donnent 100% de particules $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$ pour la concentration en Si de la zone proche du placage à 570°C et au-delà.

IV.3.iii. Evaporation du Mg

Les essais pour lesquels deux tôles plaquées sont brasées limitent l'évaporation du Mg d'un côté de chaque tôle. La Figure IV-32 nous apprend qu'en effet, le Mg ne s'évapore pas du placage situé entre les deux tôles.

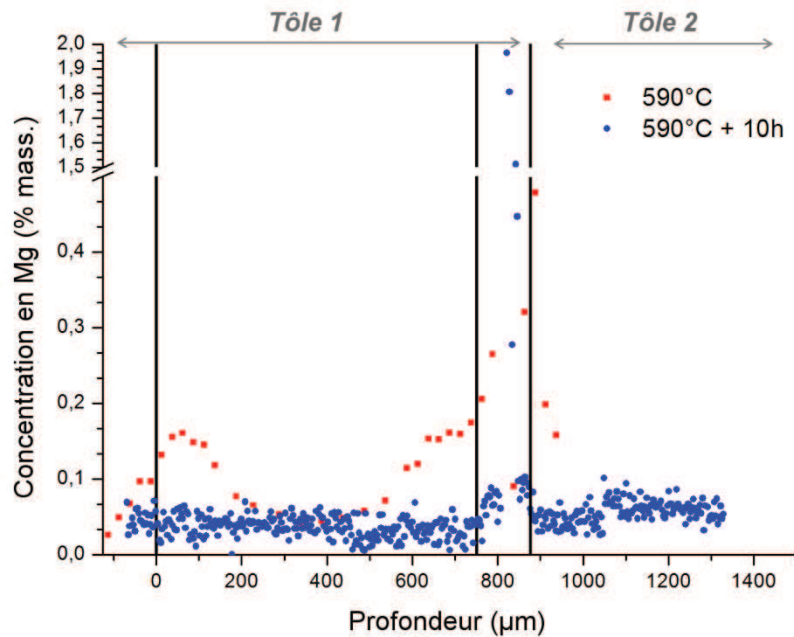


Figure IV-32. Profils de diffusion en Mg pour un chauffage à 590°C et un maintien à 590°C durant 10h.

Une autre preuve de l'absence d'évaporation du Mg est la présence de précipités de Mg_2Si et π dans le placage résiduel situé entre deux tôles plaquées brasées ensemble, comme en atteste la Figure IV-33. Ces phases ne sont par contre pas présentes dans le placage extérieur.

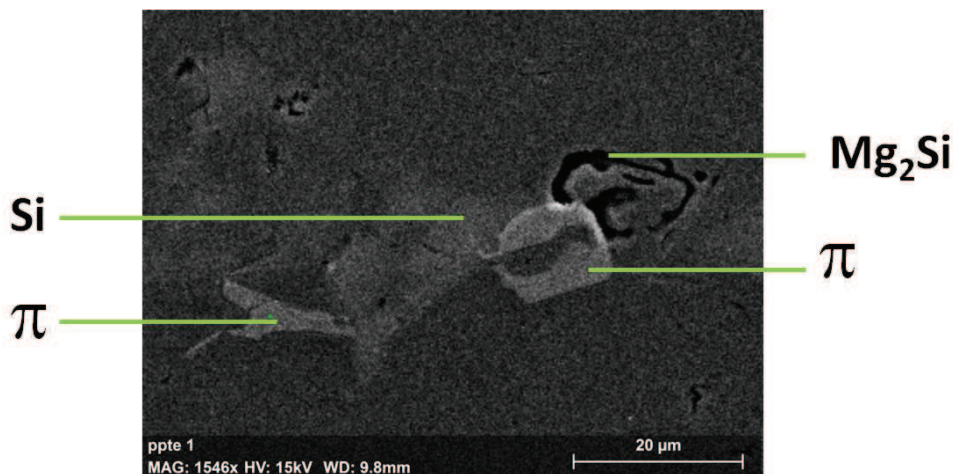


Figure IV-33. Observation au MEB et identification de précipités dans le placage résiduel d'un échantillon où deux tôles plaquées sont brasées ensemble.

IV.3.iv. Dissolution

Il arrive qu'on entende dans l'industrie qu'un maintien isotherme conduit à une érosion progressive de l'âme. La littérature montre que ce n'est pas le cas et nous permet de calculer l'épaisseur d'âme dissoute théorique. En effet, on sait que l'alliage de base a un solidus de 630°C environ, il ne peut donc pas être en équilibre avec un liquide à des températures inférieures sans changement de composition. On a vu au Chapitre I que l'on a :

$$e_d = \frac{(C_B \cdot \rho_B - C_L^* \cdot \rho_L)}{(C_L^* \cdot \rho_L - C_{MB} \cdot \rho_{MB})} \cdot e_0$$

où e_d est l'épaisseur de métal de base dissout et e_0 est l'épaisseur de placage qui fond. On considère, à l'état initial, que la brasure est un liquide homogène de composition massique C_B , d'épaisseur e_0 et de masse volumique ρ_B . Le métal de base solide est homogène, de composition massique C_{MB} et de masse volumique ρ_{MB} . A la fin du processus, on considère que le liquide est homogène, de composition C_L^* et de masse volumique ρ_L .

Dans un système polyconstitué, on considère que l'épaisseur dissoute est la même quel que soit l'élément d'alliage i . On peut donc réécrire cette égalité de la façon suivante :

$$C_{Li}^* = \frac{\rho_S}{\rho_L} \cdot \frac{C_{Bi} + C_{MBi} \frac{e_d}{e_0}}{1 + \frac{e_d}{e_0}}$$

Pour une valeur d'épaisseur dissoute donnée, la composition du liquide est alors déterminée pour l'ensemble des éléments d'alliage. La température de liquidus correspondante est calculée à partir de l'équation de Lesoult et Lacaze [24] :

$$T_L = 660 - 7,094 \cdot c_{Si} - 5,385 \cdot c_{Mg} + 0,2118 \cdot c_{Si} \cdot c_{Mg} - 3,60 \cdot c_{Fe} - 1,25 \cdot c_{Mn}$$

La Figure IV-34 montre finalement l'évolution de la température de liquidus en fonction de l'épaisseur dissoute. Inversement, pour une température de brasage donnée, par exemple 600°C, le liquidus donne la condition de saturation et donc la valeur de e_d/e_0 (voir les flèches sur la Figure IV-34). Ainsi, à 600°C, l'épaisseur dissoute théorique est de 31 μm environ pour une épaisseur de placage égale à 125 μm . À 590°C, cette épaisseur est très faible, de l'ordre de 8 μm .

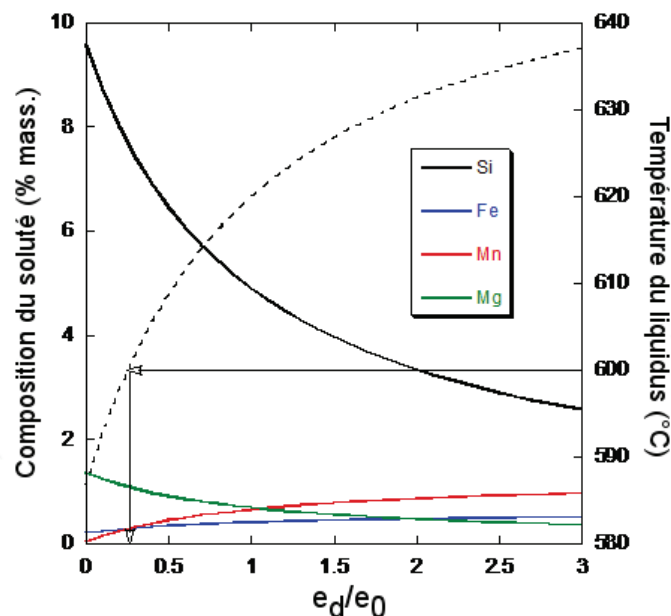


Figure IV-34. Evolution de la composition du liquide et de la température du liquidus en fonction du rapport e_d/e_0 [24]. Le calcul ne tient pas compte d'une éventuelle évaporation du Mg, et suppose une homogénéité du liquide en contact avec le métal de base.

Afin d'évaluer le phénomène en condition de brasage, deux tôles plaquées brasées ensemble ont été maintenues à 590°C de 1 minute à 15h. On mesure l'épaisseur de

l'âme, les dispersoïdes étant utilisés pour délimiter le 3003. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-35. On observe qu'au tout début du maintien, l'épaisseur d'âme dissoute est de l'ordre de 10 μm . Cette valeur est calculée en divisant par 2 la différence (épaisseur initiale de l'âme – épaisseur de l'âme après dissolution) ; on considère que l'âme en alliage 3003 est dissoute de façon similaire par les deux couches de placage en alliage 4004. Cela correspond sensiblement à la valeur calculée précédemment, ce qui renforce le raisonnement mené. Néanmoins, il faut noter que cette valeur est du même ordre de grandeur que les variations d'épaisseur de l'âme dans une tôle plaquée à l'état initial. On observe que l'épaisseur de l'âme est constante au cours des maintiens isothermes, et que ceux-ci ne semblent donc pas affecter l'intégrité de l'âme.

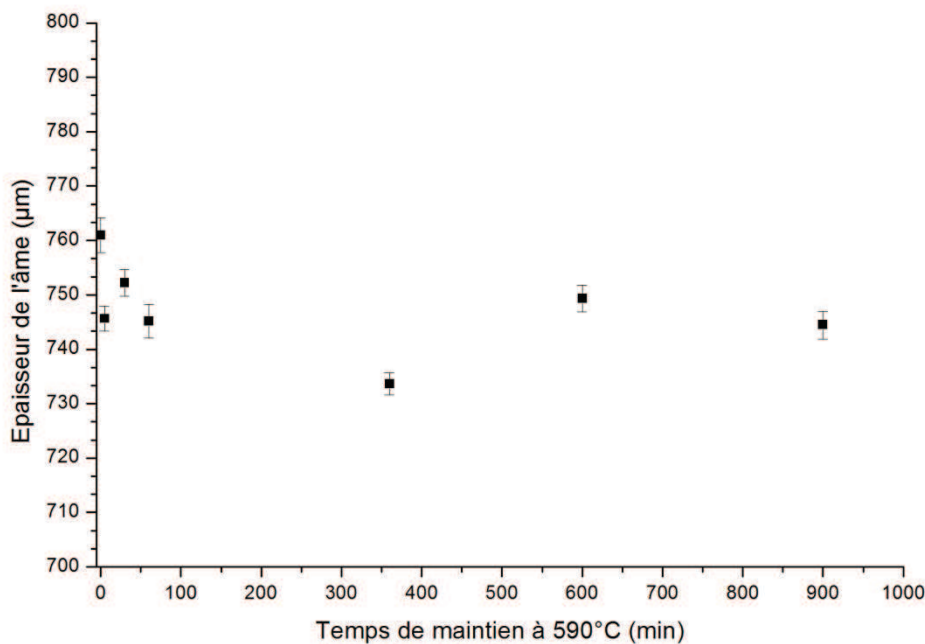


Figure IV-35. Evolution de l'épaisseur de l'âme en fonction du temps de maintien à 590°C.

IV.4. Synthèse du chapitre IV

Ce chapitre a permis de comprendre le déroulement de la fusion du métal d'apport. Ainsi, nous avons pu voir qu'aux premiers stades de la fusion, une zone désaturée vide de précipités apparaît. Elle est due à une diffusion du Si à l'état solide dans l'âme, et son épaisseur est bien prédite par DICTRA. Cependant, l'augmentation de son épaisseur dans la suite de la fusion ne peut pas être décrite de la même façon ; elle est probablement due à une remontée d'un liquide ségrégué en Si à la surface du placage. Ainsi, le début de fusion est compatible avec les mécanismes traditionnellement cités que sont la dissolution et la diffusion et il nous faut invoquer d'autres explications, comme la remontée du liquide, pour décrire l'évolution de cette épaisseur lors de la suite de la fusion.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié des tôles plaquées brasées l'une contre l'autre auxquelles nous avons fait subir des maintiens isothermes à la

température de brasage, afin de nous rapprocher de la géométrie et du cycle réels. Ainsi, nous avons vu que la diffusion du Si est à l'origine de modifications importantes dans l'âme ; la phase $Al_6(Mn,Fe)$ a totalement disparu au profit de la phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ pour des longs maintiens. Cette évolution est correctement décrite par les calculs thermodynamiques. Nous avons également montré l'influence de la non évaporation du Mg au centre des deux tôles. Elle résulte en la présence de précipités appartenant à la phase Mg_2Si dans la brasure et un profil de concentration différent dans l'âme.

Au vu de ces résultats sur des éprouvettes modèles, les mécanismes qui nous apparaissent complexes le seront encore plus dans les conditions industrielles de brasage. En effet, dans un échangeur, le liquide ségrégué en Si mouille les ondes pour former une jonction. Nous pouvons nous demander de quelle nature seront les interactions entre un tel liquide et les ondes en alliage 3003. De plus, nous pouvons nous attendre à un impact de l'état de vide (système ouvert/fermé) sur les microstructures résultantes.

IV.5. Références

- [1] B. McGurran and M. G. Nicholas, "A study of aluminum brazing filler metals using hot stage scanning electron microscopy," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 295–299–s, 1984.
- [2] W. A. Anderson, "Metallurgical studies of the vacuum brazing of aluminum," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 314–318–s, 1977.
- [3] A. Kontio and P. Coppens, "New study of the structure of $MnAl_6$," *Acta Crystallogr.*, vol. B37, pp. 433–435, 1981.
- [4] M. Dehmas, P. Weisbecker, G. Geandier, P. Archambault, and E. Aeby-Gautier, "Experimental study of phase transformations in 3003 aluminum alloys during heating by in situ high energy X-ray synchrotron radiation," *J. Alloys Compd.*, no. 400, pp. 116–124, 2005.
- [5] M. Cooper and K. Robinson, "The crystal structure of the ternary alloy $a(AlMnSi)$," *Acta Crystallogr.*, vol. 20, pp. 614–617, 1966.
- [6] C. Romming, V. Hansen, and J. Gjonnes, "Crystal structure of $b-Al_{4.5}FeSi$," *Acta Crystallogr.*, vol. B50, pp. 307–312, 1994.
- [7] D. M. Turriff, S. F. Corbin, and M. Kozdras, "Diffusional solidification phenomena in clad aluminum automotive braze sheet," *Acta Mater.*, no. 58, pp. 1332–1341, 2010.
- [8] M. Nylén, U. Gustavsson, B. Hutchinson, and A. Örtinä, "Mechanistic studies of brazing in clad aluminium alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, pp. 1703–1708, 1996.

- [9] S. Tierce, N. Pébère, C. Blans, G. Mankowski, H. Robisou, D. Vaumousse, and J. Lacaze, "Solidification and phase transformations in brazed aluminium alloys used in automotive heat exchangers," *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 370–376, 2005.
- [10] J. Lacaze, S. Tierce, M.-C. Lafont, Y. Thebault, N. Pébère, G. Mankowski, C. Blanc, H. Robidou, D. Vaumousse, and D. Daloz, "Study of the microstructure resulting from brazed aluminum materials used in heat exchangers," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A, no. 413–414, pp. 317–321, 2005.
- [11] J. Lacaze, L. Eleno, and B. Sundman, "Thermodynamic assessment of the aluminum corner of the Al-Fe-Mn-Si system," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 41, pp. 2208–2214, 2010.
- [12] J. Lacaze, G. Lesoult, and I. Ansara, "Rosettes in Al-Cu-Mg-Si aluminium alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, pp. 171–176, 1996.
- [13] C. J. Miller, "US Patents 3, 321, 828, May 30, 1967 ; 3, 322, 517, May 30, 1967 ; 3, 373, 482, March 19, 1968 ; 3, 373, 483, March 19, 1968, assigned to General Electric Company," 1967.
- [14] Y. Sugiyama, "Brazing of aluminium alloys," *Weld. Int.*, no. 8, pp. 700–710, 1989.
- [15] J. R. Terrill, C. N. Cochran, J. J. Stokes, and W. E. Haupin, "Understanding the mechanisms of aluminum brazing can improve results in production operations," *Weld. J.*, no. December, pp. 833–839, 1971.
- [16] A. Karlsson, B. Kohansson, R. Kiusalaas, and K. Schölin, "Braze clad aluminium : studies of materials with different behaviour in vacuum brazing," 1991.
- [17] K. Ishikawa and H. Kawase, "*Study on mechanism of aluminum vacuum brazing*", *Aluminum alloys - Their physical and mechanical properties, Vol. I.* 1986, pp. 141–153.
- [18] J. R. Terrill, "Diffusion of Silicon in aluminum brazing sheet," *Weld. Res. Suppl.*, no. May, pp. 202–208–s, 1966.
- [19] D. T. L. Alexander and A. L. Greer, "Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys," *Acta Mater.*, no. 50, pp. 2571–2583, 2002.
- [20] D. Munson, "A clarification of the phases occurring in Aluminium-rich Aluminium-Iron-Silicon alloys, with particular reference to the ternary phase alpha-AlFeSi," *J. Inst. Met.*, vol. 95, pp. 217–219, 1967.
- [21] Y. J. Li and L. Arnberg, "Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization," *Mater. Sci. Eng. A*, no. 347, pp. 130–135, 2003.

- [22] Y. J. Li and L. Arnberg, "Quantitative study of the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization," *Acta Mater.*, no. 51, pp. 3415–3428, 2003.
- [23] F. Norouzi Afshar, J. H. W. de Wit, H. Terryn, and J. M. C. Mol, "The effect of brazing process on microstructure evolution and corrosion performance of a modified AA4XXX/AA3XXX brazing sheet," *Corros. Sci.*, vol. 58, no. May, pp. 242–250, 2012.
- [24] G. Lesoult and J. Lacaze, "State of the art of computer simulation of casting processes," *MRS*, vol. 34, pp. 119–127, 1986.

Chapitre V : Brasage en conditions industrielles

V.1. Essais réalisés	144
V.1.i. Maquettes	144
V.1.ii. Observations	146
V.1.ii.a. Vue d'ensemble	146
V.2. Analyse synthétique des maquettes	148
V.2.i. Structure granulaire	148
V.2.ii. Profils de concentration.....	151
V.2.iii. Pénétration de liquide aux joints de grains	154
V.2.iii.a. Précipités à l'interface	154
V.2.iii.b. Précipités de Si dans le feuillard à l'état O	155
V.2.iii.c. Observation du phénomène dans l'âme à l'état H14.....	159
V.3. Discussion.....	160
V.3.i. Effet de la recristallisation	160
V.3.ii. Influence des désorientations intergranulaires	161
V.3.iii. Influence de la diffusion du Mg à l'état solide	162
V.3.iv. Cas industriels.....	163
V.4. Perspectives : Formation du ménisque	164
V.4.i. Composition chimique.....	164
V.5. Synthèse du Chapitre V	166
V.6. Références.....	167

Les essais présentés au cours des chapitres précédents correspondaient à des essais de laboratoire réalisés dans des conditions expérimentales bien maîtrisées. Les configurations choisies étaient simples ; une ou deux tôles plaquées assemblées, chauffées puis refroidies. Ces essais ont permis de comprendre l'évolution de la microstructure d'une tôle plaquée au cours du chauffage et de suivre le déroulement de la fusion du métal d'apport. Nous avons ainsi vu que la fusion aboutit à une stratification du placage avec la formation d'un liquide chargé en Si à sa surface. Dans les essais que nous avons présentés, le placage est statique, il fond puis est resolidifié sans mouvement de liquide à grandes distances. En conditions industrielles, les tôles plaquées sont en contact avec des ondes. Le liquide formé mouille la paroi des ondes pour former une jonction. Afin d'étudier cela, nous avons réalisé des maquettes en conditions industrielles ; on assemble des tôles plaquées à des ondes dans un dispositif de chauffage qui est le four de brasage utilisé par Fives Cryo pour la fabrication d'échangeurs. Après avoir analysé les résultats obtenus et discuté de l'impact du mouvement de liquide ségrégué sur la sévérité des phénomènes observés, nous identifierons des perspectives pour la suite de l'étude.

V.1. Essais réalisés

V.1.i. Maquettes

Une maquette représentative de la géométrie réelle des échangeurs pour laquelle on assemble une onde non plaquée en 3003 à une tôle plaquée (4004/3003/4004) a été brasée en conditions industrielles, elle est schématisée sur la Figure V-1. Contrairement aux conditions laboratoire, le niveau de vide à l'intérieur de la maquette n'est pas maîtrisé car il dépend fortement du degré d'ouverture des tapis d'ondes, nous avons abordé ce paramètre au Chapitre I [1]. De plus, une pression de quelques centaines de grammes au cm² est exercée sur les échangeurs pour assurer un bon contact entre les pièces, et compenser un affaissement dû à la fusion du placage.

Nous avons vu au Chapitre I que la taille de grain de l'âme au moment du brasage est un facteur qui semble déterminant dans la réussite du brasage. Nous étudierons deux paramètres ayant un impact sur la taille de grain : l'écroissage des ondes dû à l'emboutissage et l'état métallurgique initial du feuillard constitutif des ondes.

Ainsi, les feuillards utilisés pour la fabrication des ondes existent dans différents états métallurgiques (cf Chapitre II), définis par les différents traitements thermomécaniques subis par la matière lors du procédé d'élaboration. Les plus courants utilisés par l'industrie sont les états O et H12. On notera que l'âme en 3003 des tôles plaquées est à l'état H14 pour tous les échantillons analysés dans cette étude.

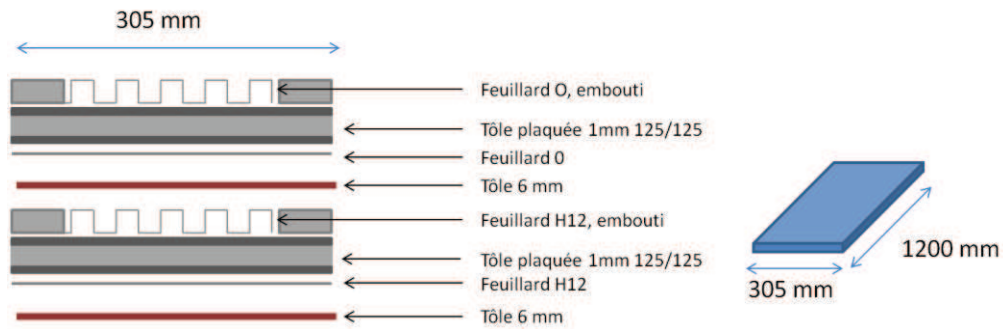


Figure V-1. Schéma de la maquette réalisée.

Nous avons prélevé des échantillons à plusieurs endroits de la maquette et nous nous sommes assurés que les faciès observés présentaient les mêmes caractéristiques (nous les détaillerons ultérieurement). Sur la Figure V-2, on voit ainsi les micrographies de trois échantillons prélevés à des endroits différents du passage de la maquette contenant le feuillard à l'état métallurgique O. Nous avons fait le choix de nous concentrer pour les deux configurations de feuillards sur des échantillons prélevés au centre de la maquette (position repérée par le n°2 sur la Figure V-2).

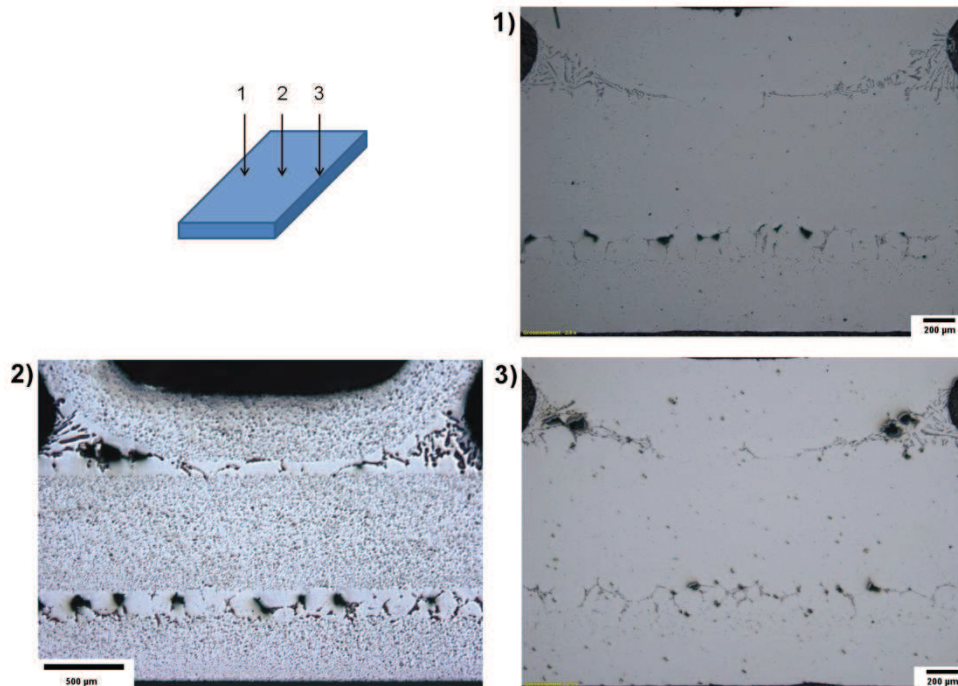


Figure V-2. Observation au microscope optique d'échantillons prélevés à trois endroits de la maquette et repérés sur un schéma. On note que les échantillons n°1 et 3 n'ont pas été attaqués, contrairement à l'échantillon n°2 qui a subi une attaque au HF.

V.1.ii. Observations

V.1.ii.a. Vue d'ensemble

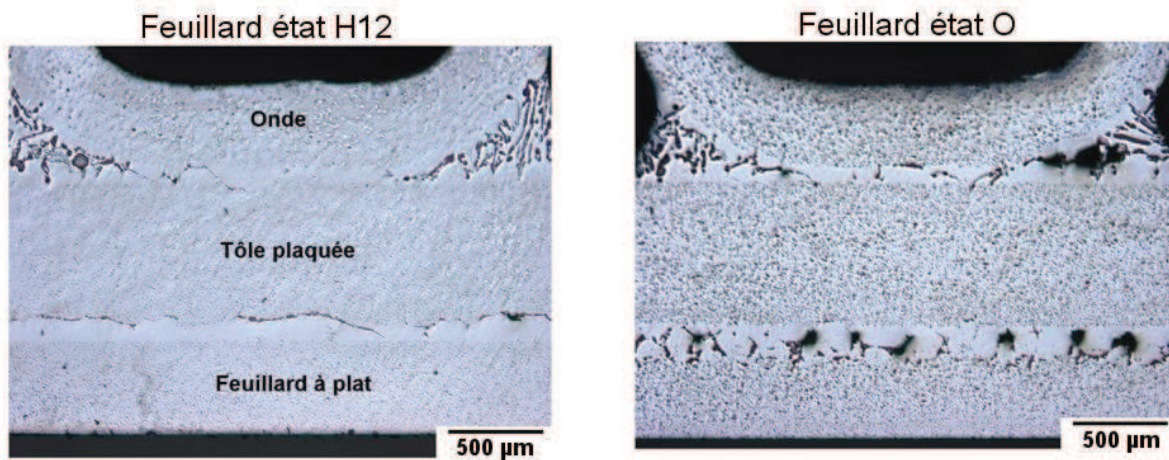


Figure V-3. Micrographies des échantillons brasés en conditions industrielles. A gauche, le feuillard utilisé est à l'état métallurgique H12. A droite, il est à l'état O.

La Figure V-3 présente les observations faites au microscope optique sur les échantillons analysés ayant subi une attaque chimique (des temps d'attaque différents ont été utilisés, c'est pour cela que les précipités ressortent d'avantage pour le feuillard à l'état O). La cohésion de l'onde à la surface de la tôle est assurée par la formation de ménisques entre ces deux pièces. Ces jonctions brasées ont des forme et taille similaires pour les deux échantillons. L'épaisseur de l'âme de la tôle plaquée des deux échantillons est mesurée après brasage, sa valeur varie entre 745 et 750 μm , pour environ 750 μm avant brasage. Si une partie de l'âme a été dissoute, son épaisseur est faible. Nous avons vu au chapitre précédent que pour les essais où le liquide est statique, l'épaisseur dissoute est de l'ordre d'une dizaine de μm . Cela équivaut à la dispersion d'épaisseur de l'âme avant brasage et semble concorder avec nos observations sur maquette industrielle.

On distingue des porosités entre la tôle plaquée et le feuillard à plat. Même si elles semblent être présentes en plus grande quantité dans le cas du feuillard à plat à l'état O, aucune étude statistique n'a été réalisée et nous ne sommes pas en mesure de le confirmer. Ces porosités sont généralement associées au phénomène de retrait lors de la solidification.

L'interface tôle plaquée/onde est relativement semblable pour les deux échantillons (voir la Figure V-4). On relève une épaisseur de brasure après brasage égale à 95 μm environ pour les deux échantillons, elle était égale à 125 μm à l'état initial. On peut attribuer cette diminution d'épaisseur à plusieurs mécanismes :

- la pression par effort mécanique exercée sur la maquette chasse le liquide formé et celui-ci s'accumule de chaque côté de l'onde.
- le liquide formé mouille une partie de l'onde par effet capillaire
- on peut également imaginer que lorsque la brasure perd du Si dans l'âme et dans l'onde par diffusion (nous verrons ultérieurement que c'est le cas), elle subit un retrait volumique.

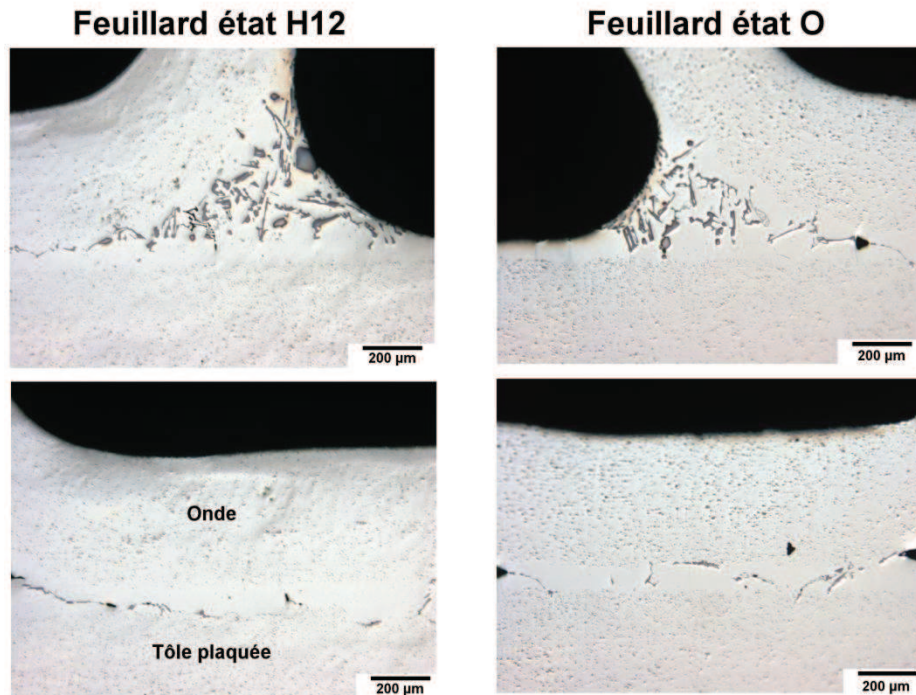


Figure V-4. Observation au microscope optique de l'interface onde / tôle plaquée. Sur le haut de la figure, on distingue les jonctions formées, appelées ménisques entre la tôle plaquée et l'onde. Sur le bas de la figure, on représente la brasure entre le sommet de l'onde (partie plate) et la tôle plaquée.

On observe en revanche des microstructures très différentes au niveau de l'interface entre la tôle plaquée et le feuillard à plat, comme en témoigne la Figure V-5.

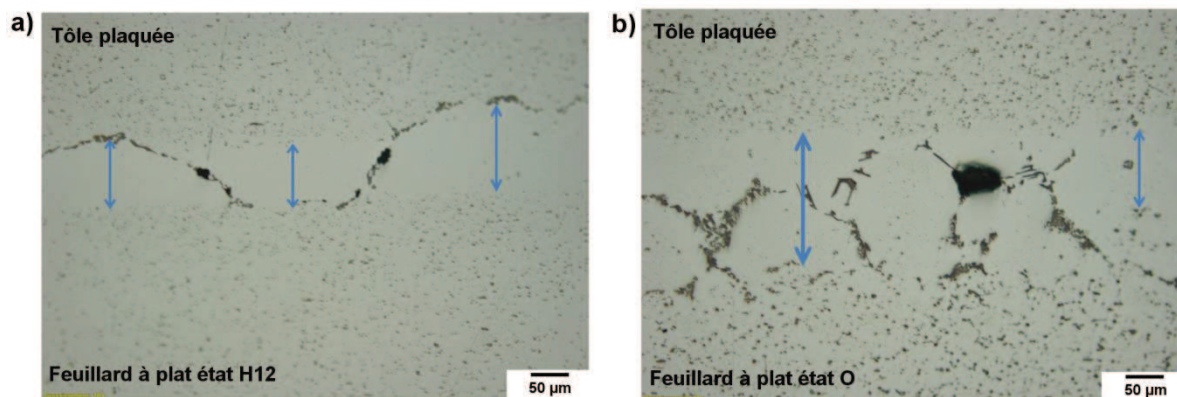


Figure V-5. Interface entre la tôle plaquée et le feuillard à plat à l'état H12 a) et à l'état O b). Les flèches bleues symbolisent l'épaisseur de la brasure, repérée grâce aux dispersoïdes de l'âme et du placage.

Sur la Figure V-5 a), on observe l'interface tôle plaquée/feuillard à plat dans le cas où ce dernier est à l'état H12. La brasure mesure en moyenne $117 \pm 11 \mu\text{m}$ (on rappelle que le placage initial mesure $125 \mu\text{m}$) et l'épaisseur minimale relevée est égale à $78 \mu\text{m}$. Dans le cas du feuillard à l'état O (Figure V-5 b)), la brasure mesure en moyenne $179 \pm 13 \mu\text{m}$ et l'épaisseur minimale relevée est égale à $131 \mu\text{m}$. La brasure est donc bien plus épaisse pour le feuillard à l'état O. On explique la diminution d'épaisseur constatée pour l'état H12 par les mêmes mécanismes que ceux évoqués pour l'interface tôle plaquée/onde.

Enfin, les précipités présents dans la brasure pour le feuillard à l'état H12 sont bien moins nombreux que pour le feuillard à l'état O. Ainsi, pour le feuillard à l'état O, on retrouve dans la brasure des chapelets de précipités d'épaisseur importante (jusqu'à 50 μm). Cette observation et l'augmentation de l'épaisseur de la brasure laissent à penser qu'une partie du feuillard à plat à l'état O a été dissoute. Essayons donc de comprendre l'origine de ces différences.

V.2. Analyse synthétique des maquettes

V.2.i. Structure granulaire

Des cartographies IPF ont été acquises par EBSD sur les deux échantillons, on présente ces résultats sur la Figure V-6. Les cartographies sont non post-traitées, on a conservé les pixels non indexés. On rappelle que la tôle plaquée utilisée est la même dans les deux cas.

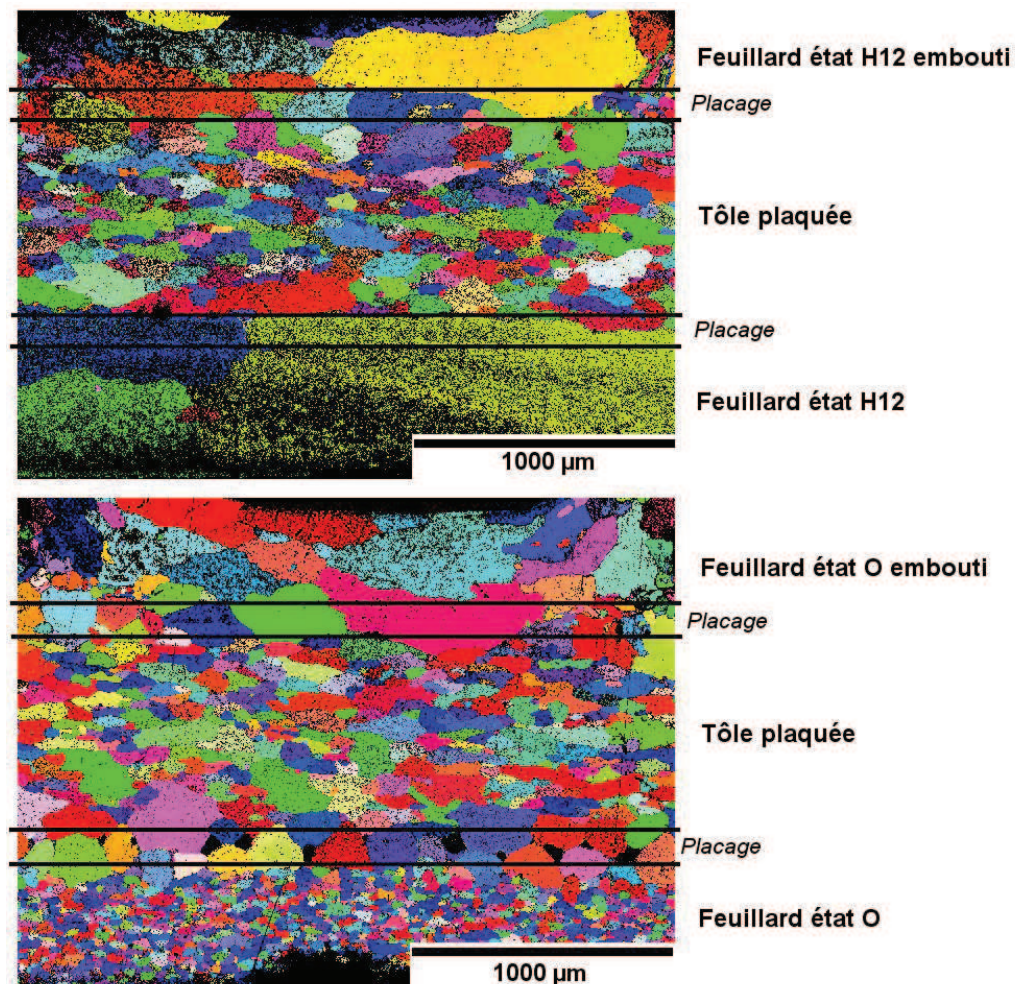


Figure V-6. Cartographies IPF des échantillons avec les feuillards aux états H12 (en haut) et O (en bas). Les interfaces initiales entre les différentes pièces sont représentées par des lignes noires.

Une grande différence entre les deux échantillons est observée pour le feuillard à plat. Les grains du feuillard H12 ont une taille pouvant aller jusqu'à 1 mm de long

après brasage. La taille de grain du feuillard à l'état O est comprise entre 5 et 10 μm , soit dix à cent fois plus faible. On peut penser que l'écroissage du feuillard H12 avant brasage était très proche de l'écroissage critique, au vu de la grande taille de grains observée après brasage. Pour l'état métallurgique O recuit, on estime que l'écroissage n'était pas suffisamment important puisque les grains présents ont la même taille que les grains initiaux du feuillard.

La taille de grain obtenue dans l'onde est comparable pour les deux états métallurgiques (de 50 à 100 μm). Dans le cas du feuillard à l'état O, on peut penser que l'écroissage critique induit par l'emboutissage a été atteint, et que la recristallisation a eu lieu durant le brasage. Pour le feuillard H12, on imagine que la déformation appliquée lors de l'emboutissage des ondes n'a pas entraîné une diminution excessive de la taille de grain au cours du chauffage.

Enfin, la taille de grain de l'âme après brasage est comprise entre 50 et 75 μm , ce qui est comparable à ce que l'on avait observé sur la même tôle en conditions laboratoire au Chapitre III.

Lorsque le métal présente un nombre important de joints de grains, il peut être intéressant de caractériser les désorientations angulaires associées à ces joints. Celles-ci peuvent, d'après la littérature [2]–[4], avoir une influence sur la pénétration de liquide dans le métal de base. Les analyses par EBSD que nous venons de présenter ont permis de dresser la cartographie de ces désorientations après brasage. Les résultats sont représentés sur la Figure V-7 pour le feuillard à l'état O après brasage et sur la Figure V-8 pour l'âme à l'état H14 après brasage (la taille de grains du feuillard à l'état H12 est trop grande pour que l'on obtienne une statistique raisonnable).

Sur la Figure V-7, on voit que les angles de désorientation les plus représentés sont entre 35° et 55°, on peut en conclure que les grains sont fortement désorientés dans le feuillard à l'état O. On a vu au Chapitre I que des désorientations supérieures à 15° sont considérées comme importantes ; c'est la limite au-delà de laquelle le mouillage aux joints de grain peut avoir lieu [3].

Sur la Figure V-8, on voit qu'une grande partie des désorientations intergranulaires dans l'âme à l'état H14 se situent entre 35° et 55°, comme c'était le cas pour le feuillard à l'état O.

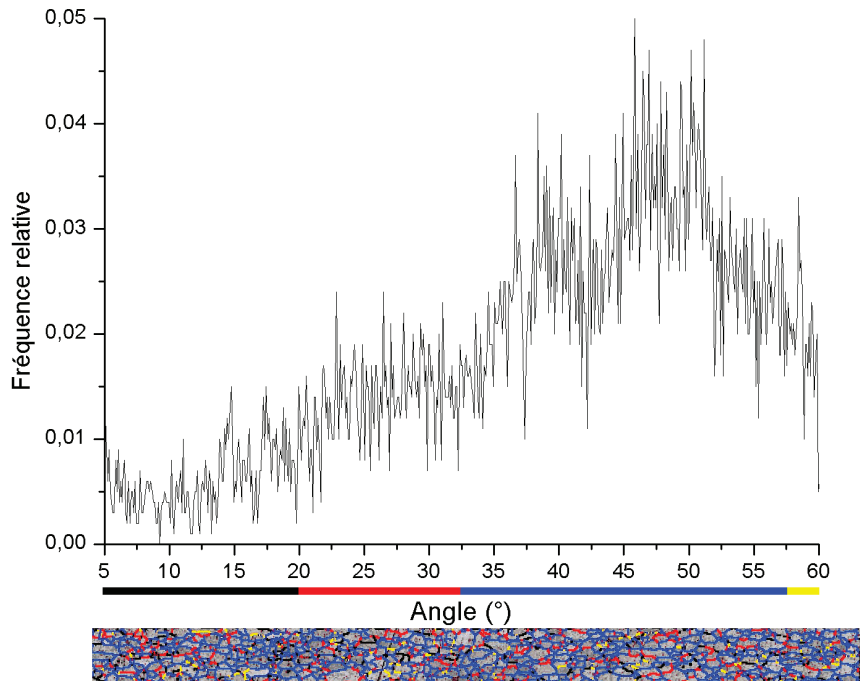


Figure V-7. Répartitions fréquentielle (graphe) et spatiale (cartographie des joints de grains) des désorientations angulaires intergranulaires pour le feuillard à l'état O.

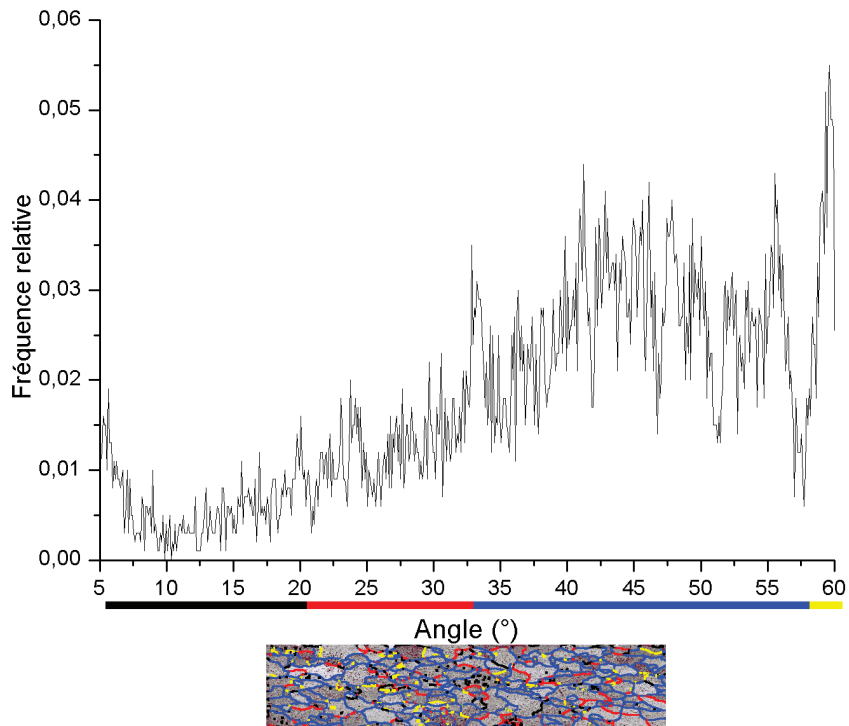


Figure V-8. Répartitions fréquentielle (graphe) et spatiale (cartographie des joints de grains) des désorientations angulaires intergranulaires pour l'âme de la tôle plaquée à l'état H14.

Ces observations nous permettent de conclure que les deux feuillards sont relativement comparables en termes de structure granulaire. Plus précisément, ils sont tous deux caractérisés par des désorientations intergranulaires assez importantes.

V.2.ii. Profils de concentration

On a étudié la répartition des éléments chimiques Si, Mn et Mg dans les deux feuilards. Sur la Figure V-9, on voit comment ont été tracés les profils de concentration. On représente également les positions des interfaces initiales, relevées à partir de la surface du feillard à plat.

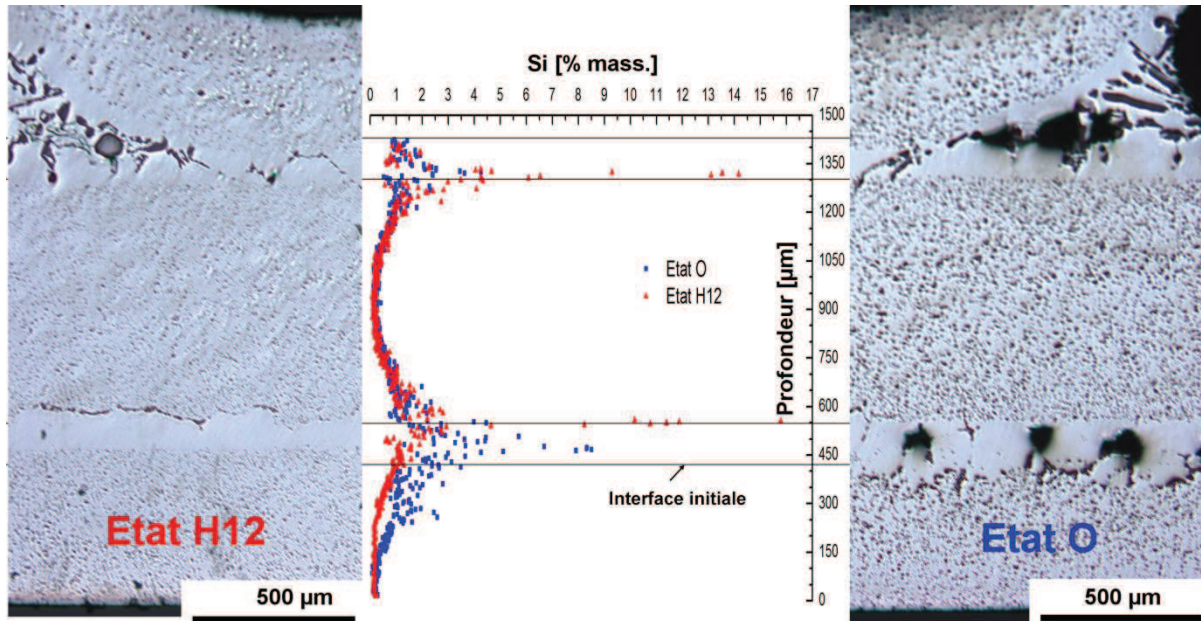


Figure V-9. Profils de diffusion en Si dans les échantillons avec feillard à l'état H12 (à gauche) et feillard à l'état O (à droite)

A l'interface âme/placage/onde (sur le haut de la Figure V-9), on ne constate pas de différence en termes de profondeur de diffusion du Si dans l'âme pour les deux états métallurgiques. En revanche, les profils ne se superposent pas à l'interface âme/placage/feillard à plat. On se concentrera sur la brasure qui sépare l'âme du feillard pour l'analyse des profils de concentration.

Comme nous l'avons fait aux chapitres précédents, on utilise le Mn comme marqueur pour localiser les interfaces entre la brasure et l'âme ou le feillard après brasage. Plus précisément, on choisit la fin de la zone contenant des dispersoïdes comme étant la limite du feillard en alliage 3003. Sur la Figure V-10, on voit que le positionnement de l'interface est plus compliqué dans le cas du feillard à l'état O, car elle est beaucoup plus irrégulière que dans le cas du feillard à l'état H12. On remarque que ce positionnement intègre une éventuelle dissolution de l'âme par la brasure liquide.

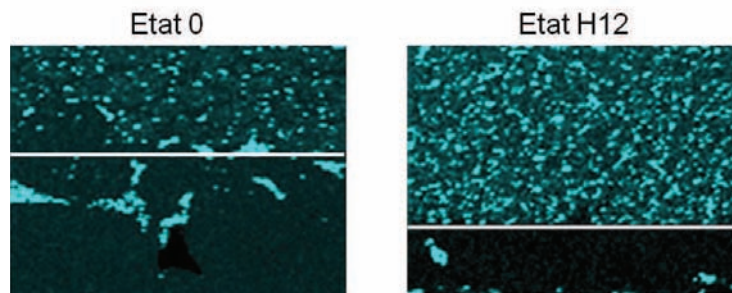


Figure V-10 . Positionnement de l'interface repérée par un trait blanc entre le feuillard (haut des images) et la brasure (bas des images) pour les feuillards aux états 0 et H12 sur des cartographies chimiques en Mn acquises par EDS.

On représente le profil de concentration en Mn pour les deux états métallurgiques sur la Figure V-11. On voit que la concentration en Mn dans le feuillard à plat dans la zone proche du placage (entre 300 et 450 μm sur le graphique) est plus faible pour l'état O que pour l'état H12. Cela peut être attribué à un phénomène de dissolution sur environ 50 μm ($\text{épaisseur}_{\text{brasure}} - \text{épaisseur}_{\text{placage initial}}$), entraînant ainsi des modifications de composition chimique. Cela concorde avec les mesures d'épaisseur de la brasure effectuées à partir de la Figure V-5 b). On a en effet trouvé une épaisseur de brasure 50 μm plus grande que l'épaisseur du placage initial.

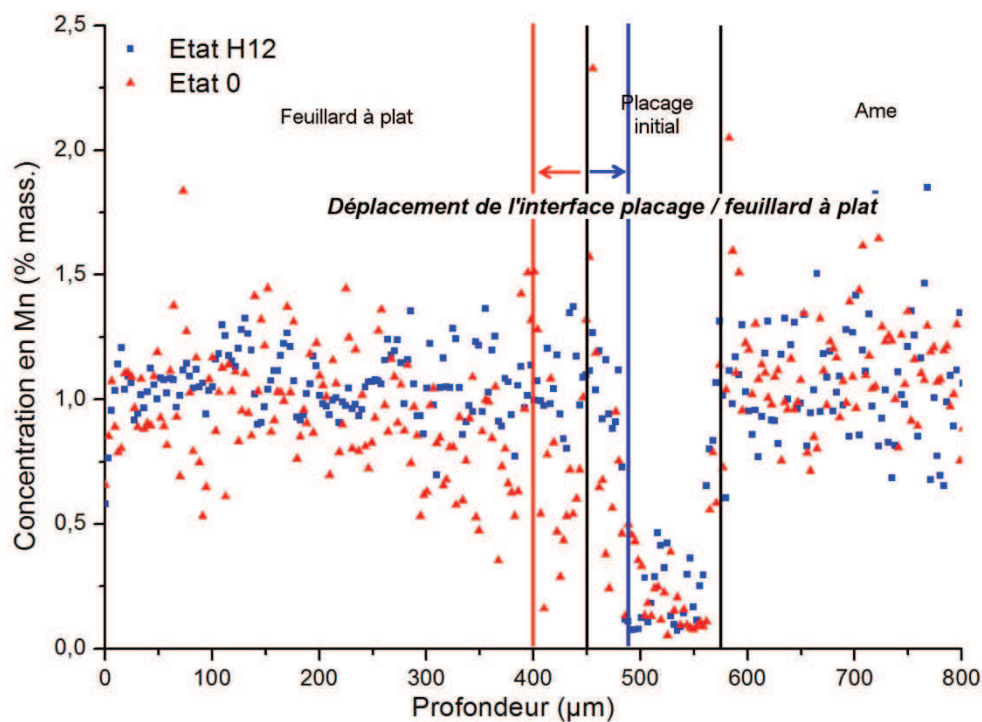


Figure V-11. Profil de concentration en Mn à travers le feuillard à plat, le placage et l'âme de la tôle, déterminé par analyse chimique EDS. Les traits noirs symbolisent les interfaces initiales. Les traits rouges et bleus permettent de localiser la limite entre la brasure et le feuillard pour l'état O et l'état H12 respectivement.

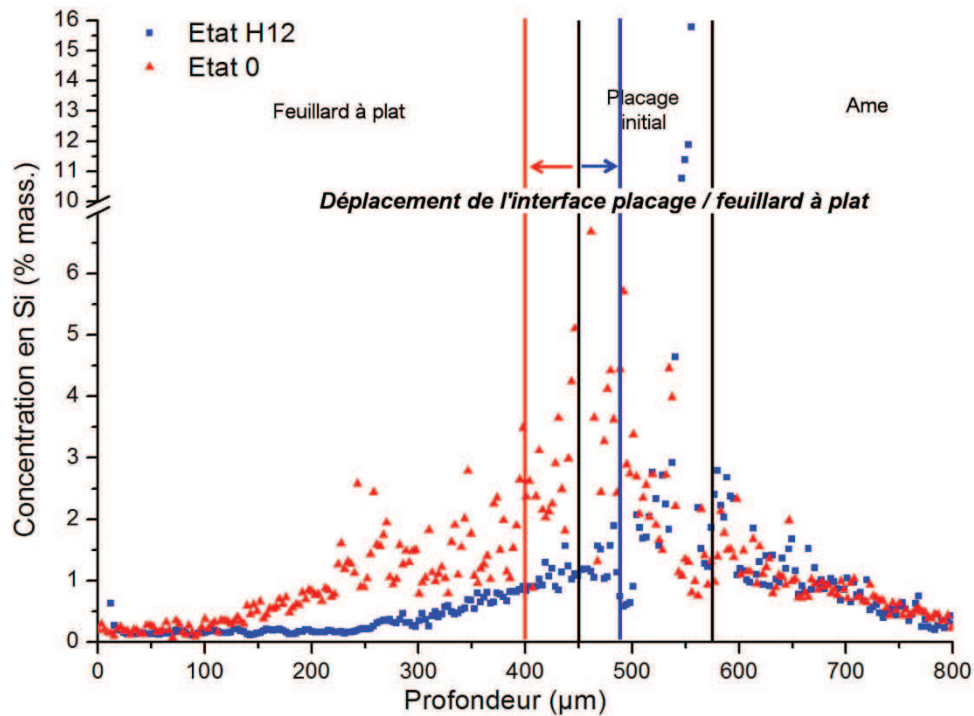


Figure V-12. Profil de diffusion en Si à travers le feuillard à plat, le placage et l'âme de la tôle, déterminé par analyse chimique EDS.

Sur la Figure V-12, on voit que la profondeur de diffusion du Si depuis le placage vers le feuillard à plat est d'environ 200 µm pour l'état H12, et 350 µm pour l'état O, soit 1,5 fois plus (on prend comme référence l'interface initiale placage/feuillard, symbolisée par un trait noir). On a vu précédemment que la taille de grains du feuillard à l'état O est bien plus faible que celle du feuillard à l'état H12 (d'un facteur 10 à 100). On sait que la diffusion est beaucoup plus rapide aux joints de grains que dans la matrice. Dans le cas des métaux, le coefficient de diffusion aux joints de grain peut être 10^3 à 10^6 fois plus grand que le coefficient de diffusion dans la matrice [5]. Pour un matériau qui possède des petits grains, donc une grande surface de joints de grains, on s'attend à trouver des profondeurs de diffusion plus importantes que dans un matériau à larges grains. Tu et coll. [6] étudient le brasage du système 3005/4343, où le métal de base en 3005 est élaboré de façons différentes et possède donc des structures granulaires qui peuvent varier. Ils expliquent que dans leur cas, la contribution des joints de grain à la diffusion est négligeable. Mais nous savons également que la vitesse de chauffage qu'ils emploient est dix fois supérieure à celle que nous avons utilisée pour le brasage des maquettes. La profondeur de diffusion plus importante pour l'état O peut être expliquée en partie par la diffusion préférentielle aux joints de grains. On remarque que pour l'état O dans le feuillard, le profil de diffusion est beaucoup plus irrégulier que pour l'état H12. La répartition du Si semble donc être différente d'un état à l'autre dans la zone de diffusion. Le phénomène de diffusion seul ne permet donc pas d'expliquer l'allure des profils de concentration.

On sait que le Mg diffuse rapidement dans l'aluminium ; son coefficient de diffusion est du même ordre de grandeur que celui du Si. On a donc tracé le profil de concentration en Mg (voir la Figure V-13). Pour les deux échantillons, le Mg a diffusé dans la totalité du feuillard à plat. On a vu dans les chapitres précédents que le Si est piégé dans le 3003 par la réaction $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe}) \rightarrow \alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Cela peut expliquer

pourquoi le Mg a diffusé sur une plus grande distance que le Si, comme nous avons pu l'observer aux chapitres précédents. Les profils tracés pour les deux échantillons sont toutefois différents. On observe ainsi une concentration en Mg plus élevée dans le feuillard à l'état O. Enfin, comme c'était le cas pour le Si, on observe plus de dispersion sur le profil de concentration en Mg pour l'état O.

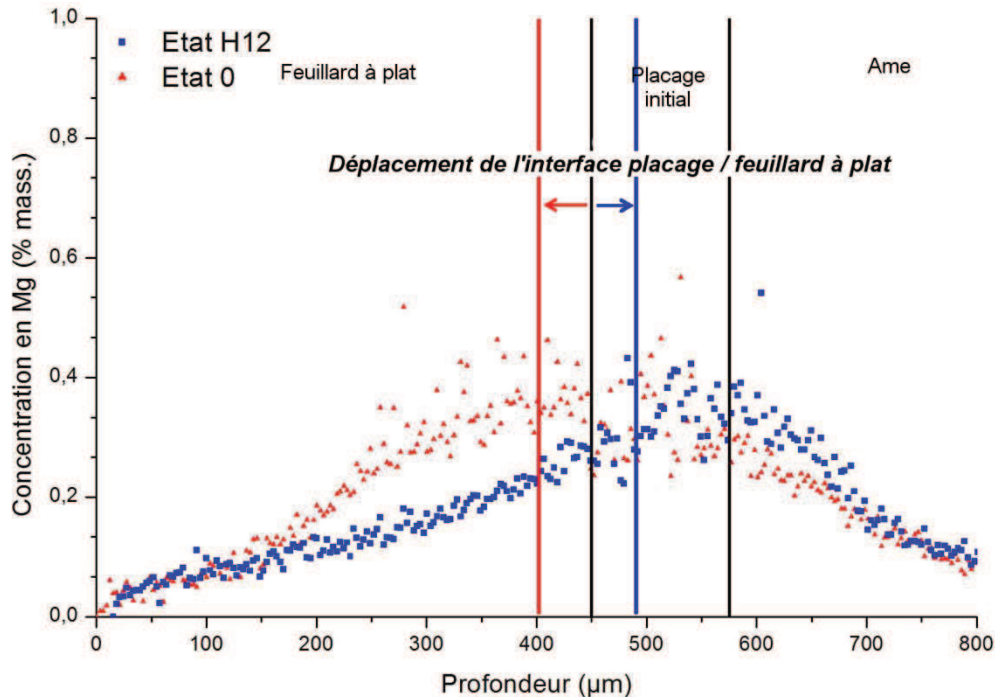


Figure V-13. Profil de diffusion en Mg à travers le feuillard à plat, le placage et l'âme de la tôle, déterminé par analyse chimique EDS.

Nous avons donc vu que les profils de concentration en Mn, Mg et Si sont très différents pour les deux états métallurgiques. La diffusion préférentielle aux joints de grain peut expliquer les différences observées en termes de profondeur de diffusion d'un état métallurgique à l'autre. Cependant, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer les dispersions sur les profils de concentration en Mg et en Si, la concentration en Mg plus élevée et les différences microstructurales observées sur la brasure resolidifiée pour le feuillard à l'état O. Il nous faut alors invoquer un autre mécanisme.

V.2.iii. Pénétration de liquide aux joints de grains

V.2.iii.a. Précipités à l'interface

Des analyses chimiques ont été effectuées afin de caractériser les phases en présence à l'interface entre le placage résiduel et le feuillard à l'état O. Sur la Figure V-14, on voit des particules de Si pur et des particules riches en Mn. Ces dernières appartiennent à la phase α -Al(Mn,Fe)Si, comme nous l'apprend la quantification des spectres ponctuels obtenus sur ces précipités.

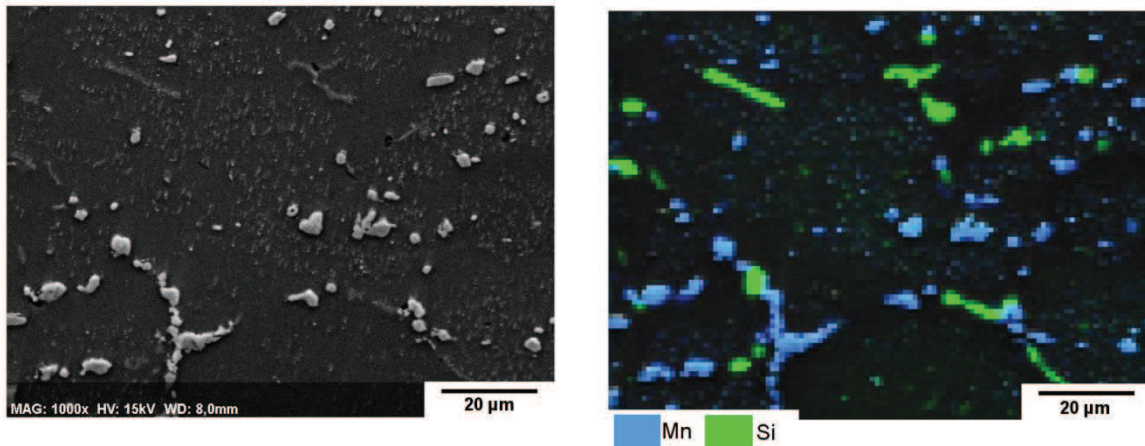


Figure V-14. Cartographie EDS en Mn et Si réalisée sur les précipités à l'interface entre le feuillard à l'état O (haut de l'image) et le placage résiduel (bas de l'image).

A y regarder d'un peu plus près sur la Figure V-15, on voit que les particules de phase α -Al(Mn,Fe)Si s'accompagnent systématiquement d'un précipité de Si de taille importante. Nous pouvons penser que le placage à l'état liquide a dissous une partie du feuillard, et que l'on observe une structure de resolidification. Le Mn contenu dans le feuillard a été redistribué dans le liquide, ce qui explique la grande quantité de précipités α -Al(Mn,Fe)Si observés à ce niveau.

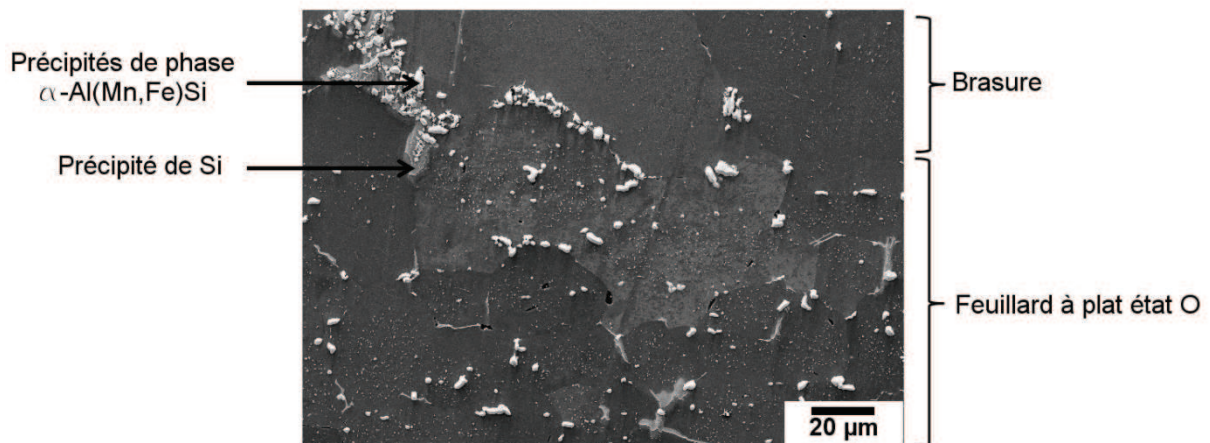


Figure V-15. Observation au MEB des précipités à l'interface entre la brasure et le feuillard à plat à l'état O. On repère des particules appartenant aux phases α -Al(Mn,Fe)Si et Si.

V.2.iii.b. Précipités de Si dans le feuillard à l'état O

On observe, pour l'état O, des précipités de Si situés aux joints de grains du feuillard à plat. Sur la Figure V-16, on voit que l'on peut trouver ces précipités jusqu'à 200 μ m sous la brasure (zone qui s'étend de 200 μ m à 400 μ m sur l'axe des abscisses de la Figure V-12). Une cartographie chimique acquise par EDS, comme le montre la Figure V-17 a), permet de voir que ces précipités sont constitués de Si. La présence de ces précipités de Si explique le profil de diffusion irrégulier observé sur la Figure V-12 pour l'état O. Pour le feuillard H12, on n'observe pas de précipités de Si, ce dernier est présent en solution dans la matrice.

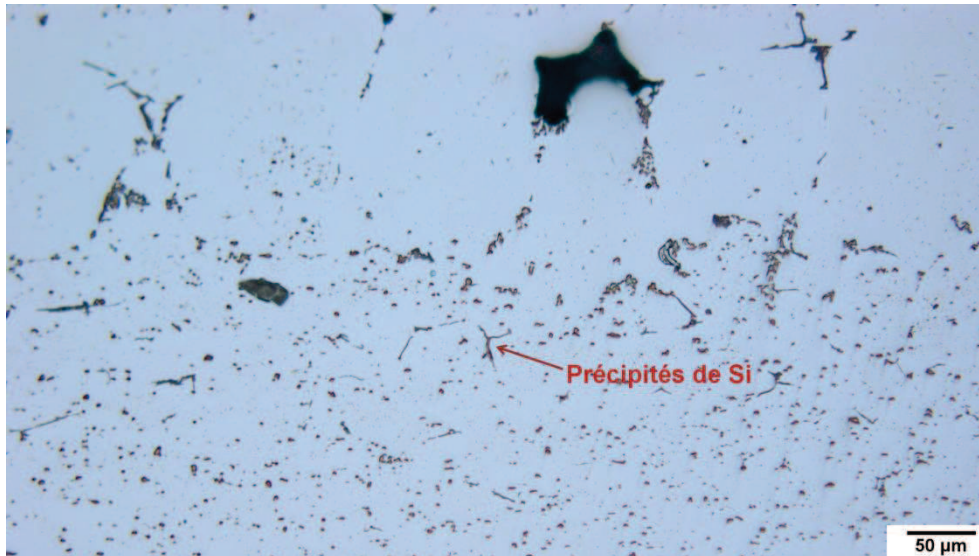


Figure V-16. Précipités de Si dans le feuillard à plat, observation au microscope optique.

Les précipités de Si que l'on observe sont soit issus de la précipitation après diffusion à l'état solide du Si soit issus de la solidification d'un liquide présent aux joints de grain. Sur la Figure V-17 b), on voit que les précipités en question ont une taille relativement importante, de l'ordre de 15 µm, ce qui joue en faveur d'une resolidification. De plus, il semble que le précipité observé soit entouré d'une zone désaturée, vide de dispersoïdes.

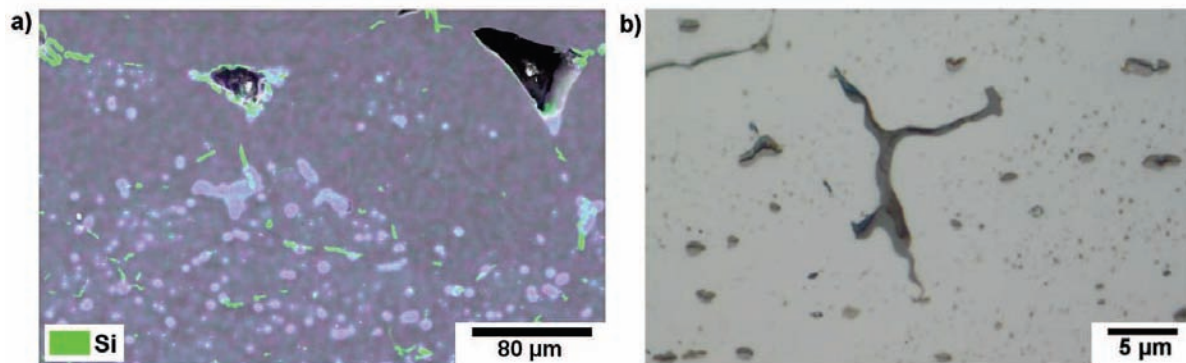


Figure V-17. a) Cartographie EDS sur le feuillard à plat, on voit en vert les précipités de Si. b) Observation d'un précipité de Si dans le feuillard à plat.

On étudie plus précisément la composition chimique autour d'une particule de Si, en particulier celle représentée sur la Figure V-18. Elle est située dans le feuillard à plat à l'état O à environ 200 µm de l'interface avec la brasure. On présente les résultats d'analyse chimique obtenus par EDS sur la Figure V-19.

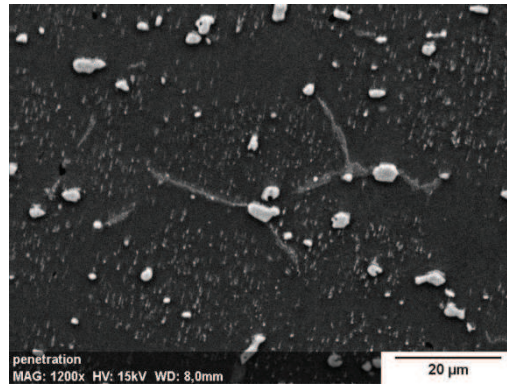


Figure V-18. Image MEB d'une particule de Si sur laquelle on effectue des analyses chimiques.

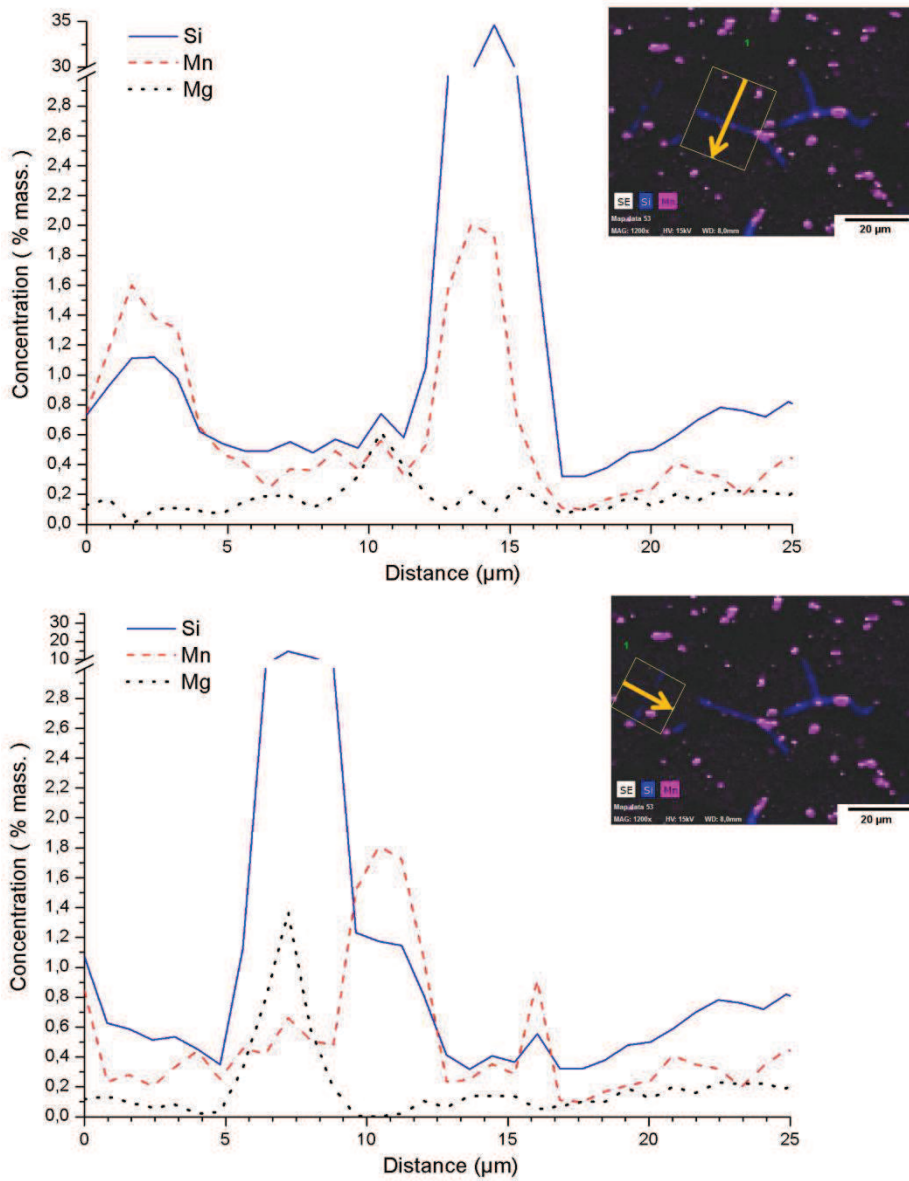


Figure V-19. Profils de composition chimique réalisés par EDS au niveau d'une particule de Si dans le feuillard à l'état O. Les flèches jaunes symbolisent ces profils de concentration.

Sur chacune des cartographies, on voit que le pic de concentration en Si s'accompagne de pics de concentration de moindre amplitude en Mn et Mg. Ce dernier élément n'est pas présent initialement dans l'âme, et nous pouvons nous demander si les concentrations observées ne sont dues qu'à la diffusion ou si elles résultent de l'existence d'un liquide qui contient du Mg présent à cet endroit du feuillard.

On observe des particules riches en Mn associées au précipité de Si analysé, on peut les voir sur les deux cartographies de la Figure V-19. Après analyse chimique ponctuelle, nous savons qu'elles appartiennent à la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$. On sait que cette phase est présente dans l'âme avant brasage, mais certaines sont facettées et laissent penser qu'elles sont issues d'une resolidification.

On observe également des précipités riches en Mg au niveau et autour de la particule en Si, on peut les voir sur la Figure V-20. Une analyse précise de la composition de ces précipités n'a pas été faite, mais ils contiennent du Mg et du Si, ce qui laisse à penser qu'ils appartiennent à la phase Mg_2Si . Comme c'est le cas pour les précipités $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$, ils sont soit issus de précipitation à l'état solide, soit resolidifiés et donc témoins de la présence de liquide aux joints de grain. On peut imaginer que la diffusion aboutit à une concentration en Mg dans le feuillard à l'état O suffisamment élevée pour qu'il y ait précipitation de phases qui contiennent du Mg à l'état solide. Cependant, les pics de concentration en Mg observé sur les profils de la Figure V-19 atteignent des niveaux importants, jusqu'à 1,37 %massique. Ils peuvent être associés aux points qui s'écartent du bruit de fond associé à la diffusion sur le profil de concentration présenté sur la Figure V-13. Cela pourrait justifier la présence d'une phase liquide dans l'âme.

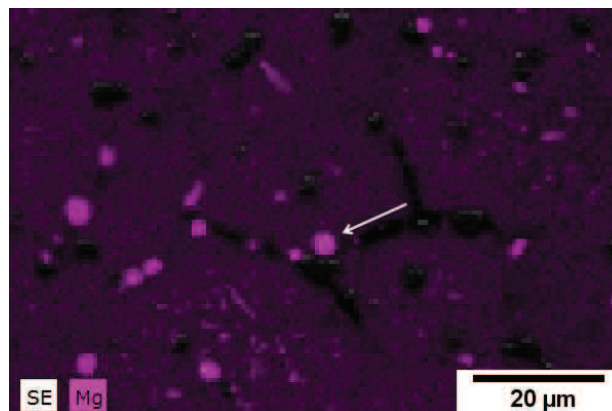


Figure V-20. Cartographie en Mg dans le feuillard à l'état O à 100 μm de la brasure acquise par EDS. La flèche blanche indique un précipité qui contient du Mg.

Un profil moyenné de concentration a également été acquis sur la même particule de Si, mais en prenant soin d'éviter une particule $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$, il est tracé sur la Figure V-21. On remarque qu'une zone désaturée en Si et en Mn se dessine autour du précipité. Cela confirme l'observation faite sur la Figure V-17 b) et semble confirmer l'existence d'un film liquide aux joints de grain de l'âme qui aurait dissous très localement l'alliage 3003.

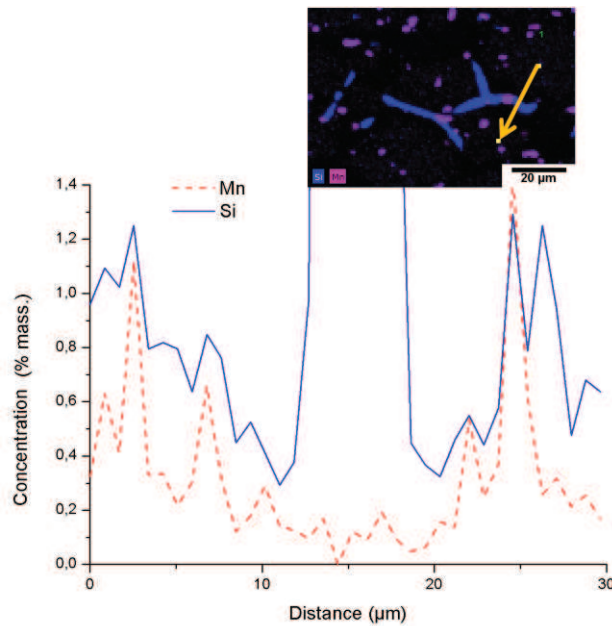


Figure V-21. Profils de composition chimique réalisés par EDS au niveau d'une particule de Si dans le feuillard à l'état O.

Les observations faites sur le feuillard à l'état O nous permettent de penser qu'il y a eu une pénétration de liquide riche en Si aux joints de grains du feuillard à plat et dissolution de celui-ci sur une épaisseur de 50 µm environ. Le phénomène conduit à la présence de particules de Si dans le feuillard à de grandes distances du placage (200 µm), et une distribution des éléments chimiques fortement modifiée par rapport à l'état initial et par rapport à l'état H12.

V.2.iii.c. Observation du phénomène dans l'âme à l'état H14

Sur la Figure V-22, on voit une particule de Si que l'on associe à un début de pénétration de liquide aux joints de grain pour l'état H14. En revanche, pour cet état métallurgique, la pénétration est stoppée à ce niveau. Pour l'état O, le liquide semble poursuivre son chemin aux joints de grain du feuillard, pour atteindre une profondeur de pénétration de quasiment 200 µm au-delà de la brasure.

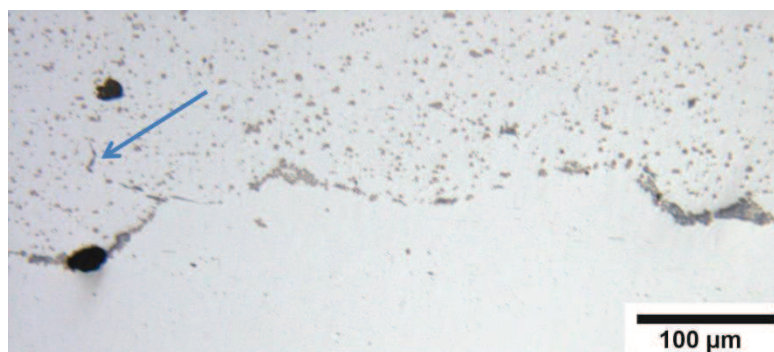


Figure V-22. Pénétration aux joints de grain observée pour l'état H14.

V.3. Discussion

Les essais réalisés nous montrent que le phénomène de pénétration aux joints de grain a lieu exclusivement pour l'état O. Pour être plus précis, nous pensons que le mouillage aux joints de grain est systématique pour les deux états métallurgiques, mais qu'il est exacerbé pour l'état O. Tâchons de comprendre ce qui pourrait provoquer la pénétration de liquide aux joints de grains.

V.3.i. Effet de la recristallisation

Une des origines possibles des différences de dissolution entre états O et H12 pourrait être une différence de composition des joints de grains. Nous savons que les joints de grains sont un lieu favorable à la précipitation. Dans le cas d'une précipitation préférentielle aux joints de grains, leur composition n'est alors plus la même que la composition moyenne de l'alliage. Dans notre cas, le feuillard en 3003 est caractérisé par des précipités appartenant aux phases $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$. On peut alors imaginer que des joints de grains riches en précipités ont une teneur en Mn, Fe et Si plus élevée que la composition moyenne du 3003. Or, la température de fusion d'un alliage dépend de sa composition. On a, pour le 3003 : $T_{liquidus} = 660 - 7,094 \cdot c_{Si} - 5,385 \cdot c_{Mg} + 0,2118 \cdot c_{Si} \cdot c_{Mg} - 3,60 \cdot c_{Fe} - 1,25 \cdot c_{Mn}$ [7]. On voit donc que la température de liquidus baisse lorsque les teneurs en Mn, Fe et Si augmentent. Les joints de grains pourraient donc fondre avant la matrice, donnant ainsi naissance à des films liquides continus qui pourraient drainer le Si et le Mn de la brasure et donner naissance après refroidissement aux microstructures observées. Ce scénario est plausible pour l'état O issu d'un traitement thermique et dont les joints de grain ne se déplacent pas au cours du recuit avant brasage. Pour un état écroui comme le H12 qui recristallise au chauffage, la position des joints de grains au moment de la fusion peut être supposée indépendante des précipités initiaux. Il en résulte que la composition des joints de grains doit être proche de la composition moyenne de l'alliage, et cela expliquerait pourquoi le feuillard à l'état H12 n'est pas affecté par le problème de pénétration de liquide. Cependant, l'expérience acquise par Fives Cryo nous apprend que le phénomène de pénétration de liquide aux joints de grain a été observé pour des matériaux recristallisés, cette hypothèse seule ne permet pas d'expliquer le phénomène de pénétration de liquide aux joints de grain.

Wittebrood [8] a observé un phénomène apparenté à la pénétration de liquide aux joints de grains qu'il appelle migration de film liquide (voir le Chapitre I). Les microstructures présentées par l'auteur ont une forte ressemblance avec celles que nous obtenons sur le feuillard à l'état O, comme en témoigne la Figure V-23. L'auteur a utilisé deux matériaux dont les procédés d'élaboration sont différents. Il montre que l'apparition de la migration de film liquide est directement reliée aux traitements thermomécaniques subis par les tôles plaquées. Plus précisément, Wittebrood explique que c'est le début de la recristallisation qui tient le rôle principal. L'auteur observe ainsi que les tôles écrouies qui ne sont pas recristallisées durant le brasage sont celles qui sont les plus sujettes à la migration de film liquide. La contrainte résiduelle présente dans le métal de base sous forme de sous grains (ce que l'on appelle dans cette étude cellules de déformation) ou de dislocations est la source d'énergie qui permet à la migration de film liquide d'avoir lieu. S'il y a recristallisation, cette force motrice disparaît et la migration n'a pas lieu.

Dans le cas que nous étudions, l'état O n'est pas un état écroui, et il est tout de même sensible à la pénétration de liquide aux joints de grains. Comme nous l'évoquions précédemment, l'expérience acquise chez Fives Cryo montre que même pour un état recristallisé, donc sans cellules de déformations, où la microstructure est caractérisée par des petits grains, il y a systématiquement pénétration de liquide aux joints de grain. Il nous faut donc nuancer l'explication émise par Wittebrood. Pour éviter la pénétration de film liquide, il ne faut pas seulement que la recristallisation du métal de base ait lieu avant le brasage, mais il faut aussi et surtout qu'elle aboutisse à une grande taille de grains. Nous avons vu au Chapitre I que si l'écroissage subi par une tôle est « trop » important, la recristallisation a lieu au cours du recuit, mais elle donne naissance à une structure à grains fins. Dans ce cas précis, il y a eu recristallisation, mais la tôle est néanmoins sensible à la pénétration de liquide aux joints de grain.

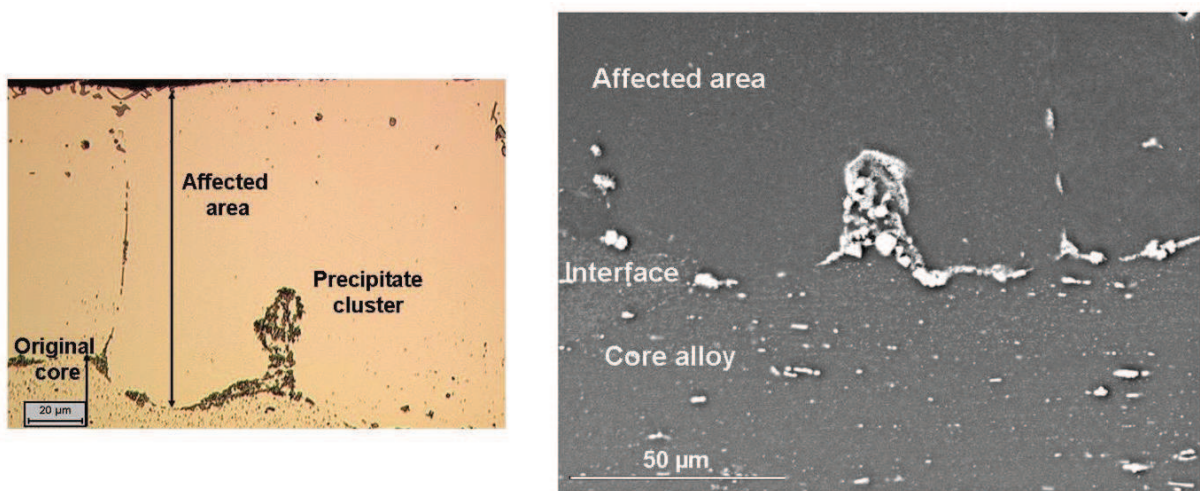


Figure V-23. Observations des microstructures résultantes de la migration de film liquide par Wittebrood [3]

V.3.ii. Influence des désorientations intergranulaires

Au Chapitre I, nous avons vu que Schmatz [9] explique que la condition nécessaire pour que le mouillage ait lieu est : $2\gamma_{SL} < \gamma_{j.d.g.}$. On montre sur la Figure V-24 comment sont définies les tensions de surface dans un système où un joint de grain qui sépare deux grains 1 et 2 est en contact avec un liquide. Humphreys [10] a montré que l'énergie d'un joint de grain dépend de la désorientation angulaire entre les deux grains adjacents. Wittebrood montre que la condition $2\gamma_{SL} < \gamma_{j.d.g.}$ n'est remplie que si l'angle de désorientation entre les deux grains adjacents est supérieur ou égal à 15° . On peut donc imaginer que le feuillard à l'état O et l'âme à l'état H14 présentent la même sensibilité au mouillage aux joints de grains. En effet, on a observé des désorientations intergranulaires importantes (supérieures à 15°) pour les deux états métallurgiques (voir la Figure V-7 et la Figure V-8).

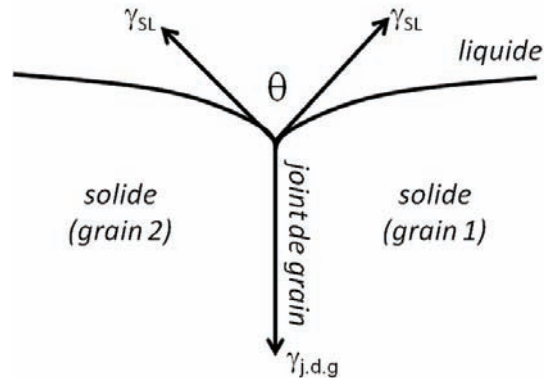


Figure V-24. On représente de façon schématique les tensions de surface liquide-solide et l'énergie du joint de grain.

Tu et coll. [6], qui observent le phénomène de pénétration de liquide pour un échantillon dont les grains sont fortement désorientés (voir le Chapitre I), arrivent à la même conclusion que Wittebrood : de fortes désorientations intergranulaires dans le métal de base seraient à l'origine de la pénétration de liquide aux joints de grains.

Nous avons vu que la répartition des désorientations intergranulaires pour l'âme à l'état H14 (Figure V-8) est relativement similaire à celle pour le feuillard à l'état O. Or, l'âme n'a pas été sensible à la pénétration au joint de grain. Si les désorientations intergranulaires peuvent être à l'origine du phénomène, elles n'en sont pas la cause unique.

V.3.iii. Influence de la diffusion du Mg à l'état solide

Le feuillard à l'état O est caractérisé par une structure à petits grains lorsque la température de brasage est atteinte, en opposition avec le feuillard H12 qui possède une taille de grain 10 à 100 fois supérieure. Durant le chauffage, cette différence de structure granulaire exacerbe le phénomène de diffusion préférentielle aux joints de grains dans le feuillard à l'état O. Il en résulte ainsi des concentrations en Si et en Mg plus élevées dans le feuillard à l'état O que dans le feuillard à l'état H12. Plus précisément, une ségrégation intergranulaire en Mg et en Si a lieu pour le feuillard à l'état O.

Lorsque la température de fusion est atteinte, le liquide formé dans le placage mouille les joints de grains du feuillard adjacent. Ce phénomène se produit quel que soit l'état métallurgique du feuillard. Mais dans le feuillard à l'état O, les joints de grain sont plus riches en Mg et en Si, éléments qui abaissent le point de fusion du liquide qui pénètre. Ce dernier progresse ainsi dans l'épaisseur du feuillard. Nous savons également que le Mg est un tensio-actif et pourrait favoriser un mouillage excessif des joints de grains. Lorsque le liquide qui a pénétré est resolidifié, il conduit à la précipitation des phases Si, α -Al(Mn,Fe)Si et a priori Mg_2Si . Leur présence aboutit à des profils de concentration en Si, Mg et Mn caractérisés par de fortes dispersions dans le feuillard à l'état O.

Si nous revenons aux résultats obtenus au Chapitre IV, nous savons que le liquide formé en fin de fusion du placage est enrichi en Si. Dans le cas du feuillard H12, il est probable que ce liquide ait été chassé à cause de la pression exercée sur la maquette. En résulte une brasure moins riche en Si qui est resolidifiée rapidement et qui aboutit aux microstructures observées pour le feuillard à l'état H12 (voir la Figure V-22). Dans le cas du feuillard à l'état O, si ce liquide n'est pas chassé par compression mais pénètre aux joints de par le mécanisme décrit précédemment,

nous pouvons penser qu'il doit dissoudre une quantité d'alliage 3003 non négligeable pour revenir à l'équilibre. Cela expliquerait pourquoi on observe une épaisseur de placage après brasage 1,5 fois plus épaisse pour le feillard à l'état O que pour le feillard à l'état H12.

C'est cette hypothèse associée aux mécanismes décrits que nous jugeons la plus probable.

V.3.iv. Cas industriels

Sur la Figure V-25, on observe un phénomène de dissolution sur les ondes d'un échangeur. Dans le cas d'une dissolution catastrophique (sur le haut de l'image), la tenue mécanique de l'onde n'est plus assurée.

On se concentrera sur l'exemple de dissolution excessive que nous observons ici.

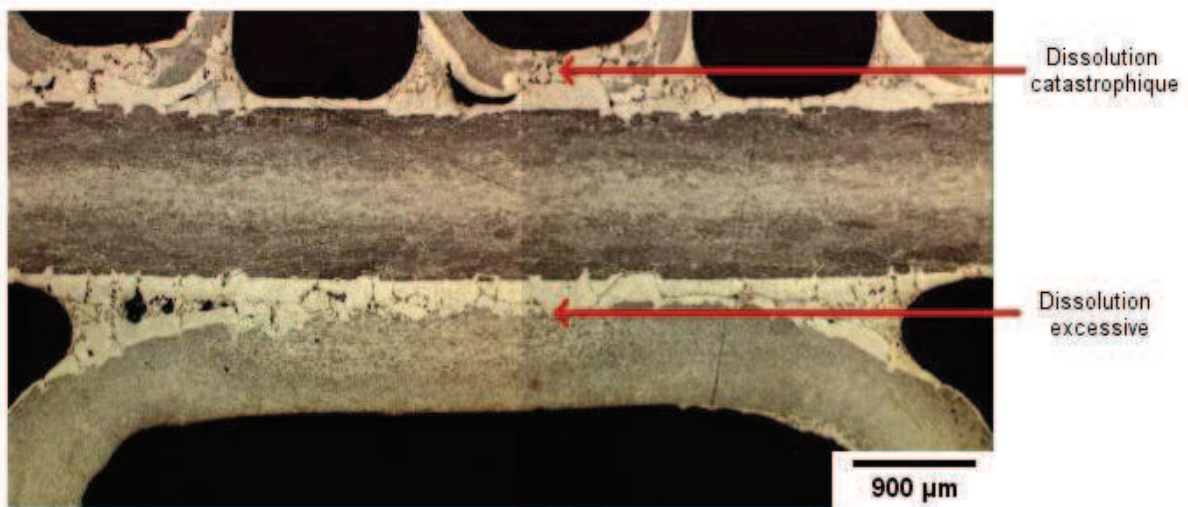


Figure V-25. Observation d'un cas de dissolution des sommets d'onde. La dissolution est soit excessive, soit catastrophique.

La Figure V-26 permet d'observer plus en détails les interfaces entre l'onde, le placage résiduel et l'âme dans le cas d'une dissolution excessive. La microstructure observée est très similaire à celle obtenue dans le cas du brasage sur le feillard à l'état O dans le paragraphe précédent (voir Figure V-5 b)).

L'interface entre le placage résiduel et l'âme est plane et ne présente pas de défaut. En revanche, la limite entre le placage résiduel et l'onde est très irrégulière, et il semble que le liquide ait pénétré dans les joints de grains de l'onde.

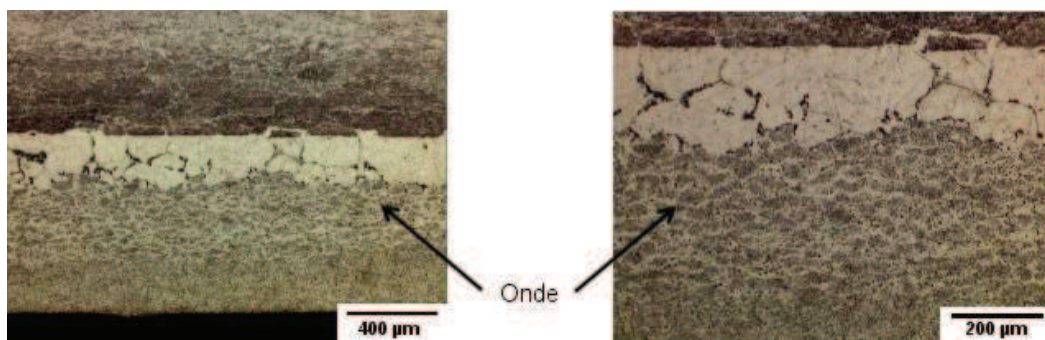


Figure V-26. Observation de la dissolution excessive d'une onde (de bas en haut on distingue l'onde, le placage résiduel et l'âme de la tôle de séparation). On peut voir les joints de grain en blanc sur la micrographie de droite.

Concernant les phases en présence, nous n'avons pas d'analyses chimiques à disposition mais seulement des micrographies telles que celles présentées sur la Figure V-27. On distingue des précipités fins et aciculaires, et des amas de plus petits précipités. Les microstructures observées sont très proches de celles présentées sur la Figure V-5, obtenues pour le brasage avec un feuillard à l'état O.

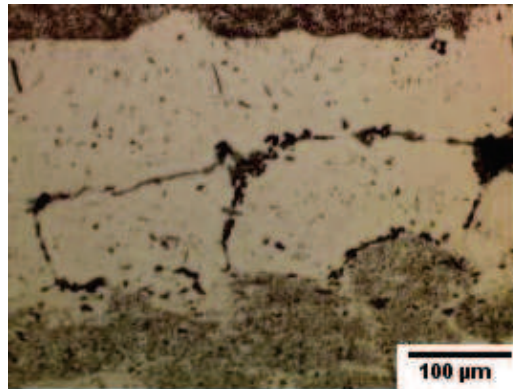


Figure V-27. Microstructure observée dans la zone de dissolution excessive.

Sur la Figure V-26, on voit que les grains du métal de base ont une faible taille (comparée à celle obtenue pour le feuillard H12 dans les essais précédents), de l'ordre de quelques dizaines de μm . Comme c'était le cas pour le feuillard O, c'est la taille de grain du métal de base qui semble être à l'origine du problème.

V.4. Perspectives : Formation du ménisque

Le paragraphe précédent nous a appris qu'une partie du liquide formé peut être « perdu » par pénétration aux joints de grain de la partie plate de l'onde, ceci ayant des conséquences graves pour le brasage. Nous savons également que le liquide doit servir à la formation des ménisques. Il apparaît donc pertinent de s'intéresser à présent au devenir du liquide lorsqu'il mouille les parois des ondes, et de façon plus générale à l'impact du mouvement de liquide à grandes distances sur les caractéristiques métallurgiques des joints ainsi formés.

V.4.i. Composition chimique

On a vu dans les chapitres précédents (Chapitre IV en particulier) que pour une tôle simple, les phases présentes après fusion et solidification du placage sont Si et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$. La Figure V-28 est une cartographie EDS réalisée sur la brasure de l'échantillon avec feuillard à l'état H12 présenté au paragraphe précédent. On identifie les phases suivantes : Si, $\beta\text{-Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Mg_2Si , π et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$, soit toutes les phases recensées au cours du chauffage dans l'alliage 4004 (se reporter au Chapitre IV). Le Mg a été partiellement évaporé, certainement à cause des conditions de vides différentes qu'en laboratoire, et les phases auxquelles cet élément appartient (Mg_2Si et π) sont présentes après brasage. On s'attend donc à trouver des compositions similaires sur les échangeurs Fives Cryo.

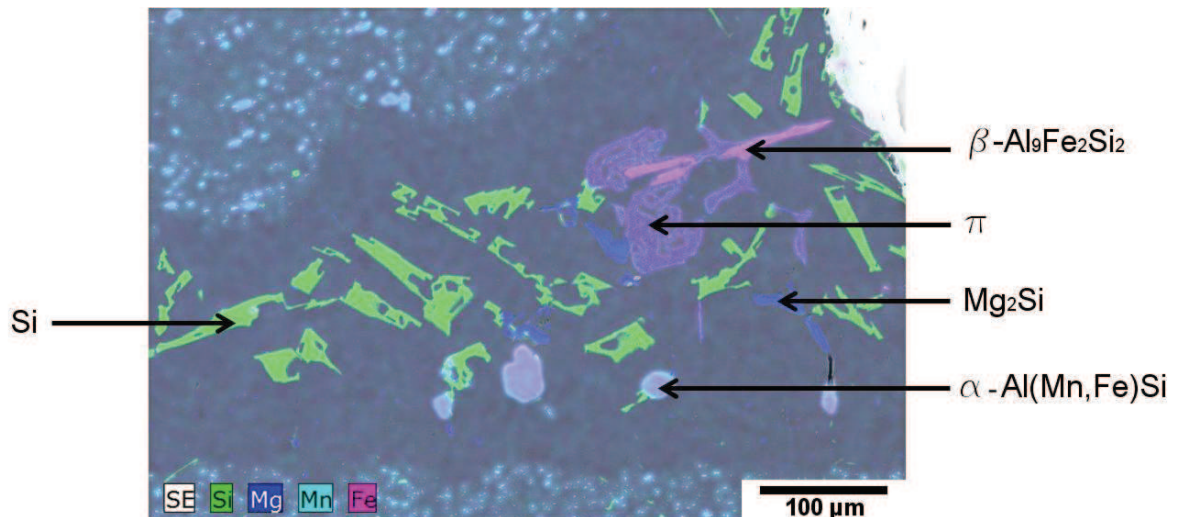


Figure V-28. Cartographie EDS de la brasure d'un échantillon brasé en conditions industrielles. On identifie les phases : Si, $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Mg_2Si , π et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$.

La composition chimique du ménisque est donc plus complexe que celle observée sur le placage des échantillons en laboratoire. Nous savons que la pression atteinte au centre d'un échangeur lors du brasage est certainement beaucoup plus élevée que celle obtenue dans le dispositif de chauffage utilisé pour les essais modèles de cette étude. En effet, les ondes représentent des barrières physiques à l'obtention du vide et donc par conséquent à l'évaporation du Mg. Cela peut expliquer la présence de précipités riches en Mg dans la jonction brasée. Il pourrait ainsi être intéressant d'effectuer des essais de brasage sur des assemblages tôles plaquées/ondes dans des conditions de vide qui varient, en vue d'étudier l'impact de la pression partielle en Mg sur la composition chimique des brasures formées. Un essai dans cette optique a été réalisé pour étudier la formation du ménisque dans le même dispositif de chauffage que celui utilisé pour les essais modèles présentés dans les chapitres précédents. On brase ici une tôle plaquée à plat avec un barreau de 3003 vertical. Les conditions utilisées sont les mêmes que pour les échantillons modèles, à savoir une montée en température à 1 K/min et un vide secondaire de 10^{-5} mbar. A priori, la faisabilité de l'étude est certaine, puisque comme nous le voyons sur la Figure V-29, un ménisque « sain » a été formé. Les premières observations montrent que le joint brasé ne contient pas de particules riches en Mg.

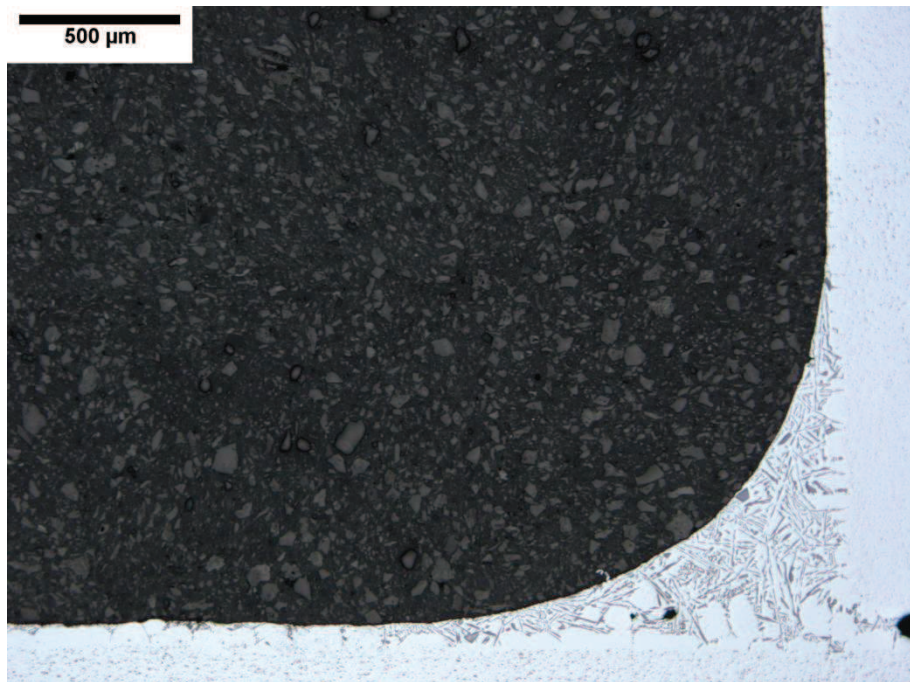


Figure V-29. Essai de brasage en laboratoire pour étudier la formation d'un ménisque.

De plus, nous avons vu au Chapitre IV que le liquide qui mouille les ondes serait chargé en Si. Dans les échantillons analysés au cours de cette étude, les brasures formées entre les tôles plaquées et ondes sont de bonne qualité et on n'observe pas de phénomène de dissolution excessive (voir la Figure V-25). Comme nous n'avons observé que des ondes à gros grains, il pourrait être intéressant de faire varier cette taille de grain afin de voir si les explications avancées pour le feuillard à plat sont également valables pour la partie courbée de l'onde.

V.5. Synthèse du Chapitre V

Au chapitre précédent, nous avons appris que le liquide formé au cours de la fusion du placage est enrichi en Si. Des essais en conditions industrielles nous permettent de comprendre quel est l'impact de ce résultat sur des microstructures observées au sein d'une maquette représentative d'échangeurs réels.

Dans un cas où le brasage se déroule normalement (pour le feuillard H12), le liquide chargé en Si est chassé de l'endroit où il se forme par différents mécanismes. Nous citons les effets d'une pression mécanique et des forces capillaires mises en jeu lors du brasage. Il en résulte une brasure moins riche en Si qui est rapidement resolidifiée et qui présente une microstructure qualifiée de saine.

Nous avons en revanche observé un brasage défectueux dans le cas où la tôle plaquée est assemblée avec un feuillard à l'état O. Le liquide chargé en Si pénètre aux joints de grains du feuillard à plat par un mécanisme que nous proposons. Au cours du chauffage et jusqu'à la température de brasage, le feuillard à l'état O est caractérisé par une structure à petits grains, en opposition avec le feuillard H12 qui possède des grains beaucoup plus gros. Durant la montée en température, cette différence entraîne une ségrégation intergranulaire en Mg et en Si pour le feuillard à

l'état O, à cause de la diffusion préférentielle aux joints de grains. Lorsque la température de fusion est atteinte, le liquide formé dans le placage mouille les joints de grains enrichis en Mg et Si du feuillard adjacent. Ces éléments chimiques abaissent le point de fusion du métal d'apport, et cela pourrait fournir la force motrice nécessaire à la progression du liquide dans joints de grains. Le liquide chargé en Si généré dans le placage à l'issue de la fusion dissout ainsi une quantité importante du feuillard en 3003 avant de continuer à pénétrer dans le feuillard jusqu'à des profondeurs de 200 μm . Au cours de la solidification du liquide qui a pénétré, les phases Si, $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ et a priori Mg_2Si précipitent.

Des observations sur échangeurs réels nous confortent dans la description du problème.

Nous nous sommes focalisés sur les interfaces tôle plaquée/feuillard à plat ou tôle plaquée/sommet plat de l'onde. En revanche, nous savons que des problèmes peuvent survenir au cours de la formation du ménisque entre la tôle plaquée et la partie courbe de l'onde. L'étude de la formation du ménisque et l'impact de paramètres tels que le niveau de vide ou la structure granulaire de l'onde nous apparaissent comme étant des perspectives pertinentes pour la suite de cette étude.

V.6. Références

- [1] T. Takemoto and I. Okamoto, "Effect of magnesium content in brazing sheet claddings in vacuum brazeability of aluminium in relatively enclosed volumes," *Brazing Solder.*, no. 15, pp. 32–36, 1988.
- [2] M. Nylén, U. Gustavsson, B. Hutchinson, and A. Örtinä, "Mechanistic studies of brazing in clad aluminium alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, pp. 1703–1708, 1996.
- [3] A. J. Wittebrood, S. Desikan, R. Boom, and L. Katgerman, "Liquid Film Migration in Aluminium Brazing Sheet," *Mater. Sci. Forum*, vol. 519–521, pp. 1151–1156, 2006.
- [4] H. Kudoh, S. Takeuchi, and K. Tohma, "Vacuum Brazeability of Aluminum Alloys Containing Mg."
- [5] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, and P. Combrade, *Métallurgie du minerai au matériau*. 1998, p. 417.
- [6] Y. Tu, Z. Tong, and J. Jiang, "Effect of microstructure on diffusional solidification of 4343/3005/4343 multi-layer aluminum brazing sheet," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, pp. 1760–1766, 2013.
- [7] G. Lesoult and J. Lacaze, "State of the art of computer simulation of casting processes," *MRS*, vol. 34, pp. 119–127, 1986.
- [8] A. Wittebrood, "Microstructural changes in brazing sheet due to solid-liquid interaction," 2009.

- [9] D. J. Schmatz, "Grain boundary penetration during brazing of aluminum," *Weld. Res. Suppl.*, no. October, pp. 267–271–s, 1983.
- [10] F. J. Humphreys, "The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium," *Acta Metall.*, vol. 25, pp. 1323–1344, 1977.

Conclusions générales de l'étude

Ce mémoire présente l'évolution microstructurale des alliages d'aluminium 3003 et 4004 constitutifs d'échangeurs thermiques au cours d'un cycle de brasage isotherme sous vide.

Une grande partie des articles consacrés au brasage isotherme des alliages d'aluminium concerne l'industrie automobile. Les essais qui y sont présentés portent sur d'autres alliages d'apport que ceux utilisés pour la fabrication des échangeurs thermiques considérés dans cette étude. Habituellement, les vitesses de chauffage employées sont beaucoup plus élevées que celles que nous avons retenues. Il est établi que la fusion du métal d'apport est une étape cruciale du brasage. Les interactions liquide/solide qui en découlent peuvent être à l'origine de problèmes métallurgiques, comme la pénétration de liquide aux joints de grains du métal de base. Un état de l'art basé sur une littérature abondante nous permet de constater que les mécanismes qui gouvernent ces phénomènes sont encore sujets à interrogation.

Concernant la partie expérimentale de cette étude, nous avons dans un premier temps élaboré et caractérisé des échantillons modèles en laboratoire. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des essais de type industriel sur une ligne de production, dans le but de nous rapprocher des conditions de brasage réelles.

Afin de simplifier le problème, nous avons fait le choix de nous intéresser à une pièce élémentaire d'un échangeur, à savoir une tôle plaquée. Elle est constituée d'un métal de base en alliage 3003 et d'un métal d'apport présent sous forme de placage en alliage 4004. Grâce à divers moyens de caractérisation, nous avons étudié la microstructure (phases en présence et structure granulaire) des deux alliages avant brasage. Nous avons employé la technique EDS pour analyser la composition chimique et la fraction volumique des phases $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ présentes dans le 3003 à l'état initial. Ces résultats ont été comparés à des prédictions thermodynamiques générées par le logiciel Thermo-Calc. On observe une discordance entre les résultats expérimentaux et ces prédictions concernant la fraction volumique des deux phases. On attribue les différences observées à un écart à l'équilibre de l'alliage 3003 dû aux traitements thermomécaniques subis par le matériau lors de son élaboration. Concernant l'alliage 4004, il contient des précipités appartenant aux phases Si, Mg_2Si et π . D'après les prédictions thermodynamiques, la phase $\beta-Al_9Fe_2Si_2$ est attendue et non la phase π . Une nouvelle fois, nous expliquons ce désaccord par un écart à l'équilibre de la matière à l'état initial et un manque de fiabilité des résultats issus de Thermo-Calc pour des températures inférieures à 400°C. Grâce à un dispositif de chauffage sous vide secondaire, nous avons étudié l'évolution au chauffage d'une tôle plaquée jusqu'à des températures inférieures au début de fusion du métal d'apport. La composition chimique et la fraction des phases présentes dans les deux alliages sont cette fois correctement prédites : les deux alliages 3003 et 4004 reviennent à l'équilibre thermodynamique au cours du chauffage. En outre, nous concluons que Thermo-Calc est un outil tout à fait pertinent pour l'étude des transformations de phase dans le domaine de température considéré (entre 400°C et 570°C) pour les nuances 3003 et 4004. Afin d'étudier le phénomène de diffusion, nous réalisons des profils de concentration par

EDS à l'interface entre le métal d'apport et le métal de base. Ceux-ci ont montré que des interactions à l'état solide ont lieu avant d'atteindre la température de brasage. En effet, on observe une diffusion du Si et du Mg depuis le placage vers l'âme. Les profondeurs de diffusion sont correctement prédites par le logiciel DICTRA, utilisé pour générer des profils de concentration théoriques. Enfin, nous avons suivi l'évolution de la structure granulaire de l'âme en alliage 3003 au chauffage par analyse EBSD. Nous avons conclu que pour les tôles analysées, la recristallisation du matériau de base est achevée avant d'atteindre la température de brasage.

Durant l'étape de brasage, nous avons suivi le déroulement de la fusion du métal d'apport. D'après nos observations, le début de fusion correspond à l'apparition d'une phase liquide dans le placage et à l'évaporation brutale du Mg contenu dans ce dernier. On observe également l'apparition d'une zone désaturée en Si et vide de précipités dans le placage à l'interface avec l'âme. Elle est due à une diffusion du Si à l'état solide depuis le placage vers l'âme, et son épaisseur est bien prédite par le logiciel DICTRA. Le début de fusion est ainsi compatible avec les mécanismes traditionnellement cités que sont la dissolution du métal de base (l'épaisseur d'âme en alliage 3003 dissoute observée expérimentalement, environ 10 μm , concorde avec les calculs théoriques) et la diffusion. En revanche, on montre que la fusion se poursuit par la remontée d'un liquide ségrégué en Si à la surface du placage ; cela n'est pas prédit par Thermo-Calc et, à notre connaissance, n'est pas expliqué dans la littérature. L'observation d'échantillons issus de maintiens isothermes à la température de brasage nous a appris que la microstructure de l'âme est fortement modifiée. Après quelques heures à 590°C, la totalité des précipités de phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ ont réagi avec le Si en provenance du placage, et on ne recense plus que des précipités appartenant à la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Nous avons suivi la cinétique de cette transformation et elle est en accord avec les prédictions Thermo-Calc.

Dans le cadre d'une approche plus industrielle, une maquette a été brasée dans les mêmes conditions qu'un échangeur. Nous avons réalisé des échantillons pour lesquels une tôle plaquée est brasée à un feuillard à plat et une onde. Nous avons identifié deux cas de figure suivant l'état métallurgique du feuillard utilisé (O ou H12). Lorsque le brasage se déroule normalement (feuillard à l'état H12), le liquide chargé en Si formé à l'issue de la fusion du métal d'apport est chassé de l'endroit où il se forme par différents mécanismes. Nous citons les effets d'une pression mécanique appliquée sur la maquette et des forces capillaires mises en jeu lors du brasage. Il en résulte une brasure moins riche en Si qui est resolidifiée rapidement et qui présente une microstructure qualifiée de saine. Nous avons en revanche observé un brasage défectueux dans le cas où la tôle plaquée est assemblée avec un feuillard à l'état O. Ce feuillard est en effet sujet à des phénomènes de dissolution excessive et de pénétration de liquide aux joints de grains. Après avoir écarté plusieurs explications fournies par la littérature, nous proposons le mécanisme suivant. Au cours du chauffage et jusqu'à la température de brasage, le feuillard à l'état O possède une structure à petits grains, en opposition avec le feuillard H12 qui possède des grains beaucoup plus gros. Durant la montée en température, cette différence microstructurale entraîne une ségrégation intergranulaire en Mg et en Si pour le feuillard à l'état O, à cause de la diffusion préférentielle aux joints de grains. Lorsque la température de fusion est atteinte, le liquide formé dans le placage mouille les joints de grains enrichis en Mg et Si du feuillard adjacent. Ces éléments chimiques abaissent le point de fusion du métal d'apport, et cela pourrait fournir la force motrice

nécessaire à la progression du liquide dans les joints de grains. Le liquide chargé en Si généré dans le placage à l'issue de la fusion dissout ainsi une quantité importante du feuillard en 3003 avant de continuer à pénétrer dans la matière jusqu'à des profondeurs de 200 μm . Au cours de la solidification du liquide qui a pénétré, les phases Si, $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ et a priori Mg_2Si précipitent.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à des tôles plaquées seules, puis à des assemblages tôle plaquée/feuillard à plat ou tôle plaquée/sommet plat de l'onde. En revanche, nous savons que des problèmes peuvent survenir au cours de la formation du ménisque entre la tôle plaquée et la partie courbe de l'onde. L'étude de la formation de ce ménisque et l'impact de paramètres tels que le niveau de vide ou la structure granulaire de l'onde nous apparaissent comme étant des perspectives pertinentes pour une étude future.

Annexe 1

Etalonnage du dispositif d'ATD

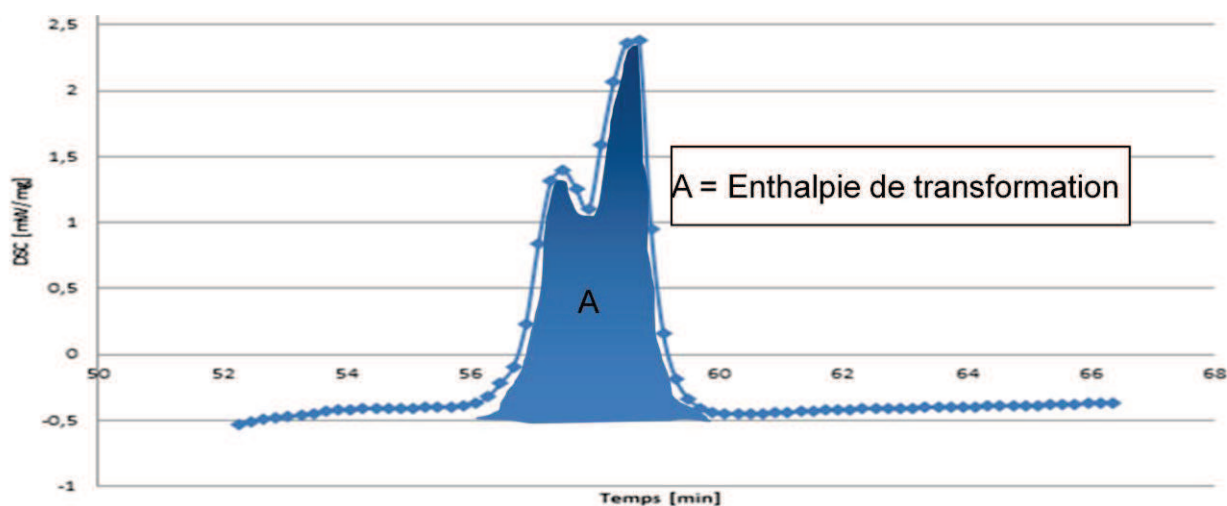
L'étalonnage du dispositif d'ATD a été réalisé par Jonathan Stef au cours d'un stage master au laboratoire.

Présentation des conditions de mesure

L'analyse thermique différentielle permet de mesurer les différences d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence qui ne subit pas de transformation de phase. L'équipement de DSC utilisé est le "NETZSCH PEGASUS DSC 404C" et son logiciel d'analyse "NetschProteus Thermal Analysis". Les essais ont été réalisés sous atmosphère Argon avec un débit de 50ml. Les creusets utilisés ainsi que la référence sont en alumine (Al_2O_3).

Les essais sont réalisés à différentes vitesses.

Pour obtenir les enthalpies de transformation, on a calculé l'aire sous la courbe notée A sur le graphique suivant.



Exemple d'une courbe $P_m = f(t)$ obtenue par DSC pour une phase de chauffe pour une vitesse de chauffe donnée.

Etalonnage sur métaux purs

La justesse et la précision de l'appareil en température et en enthalpie ont été testées avec des métaux purs fournis par Netzsch (Au, Ag et Zn).

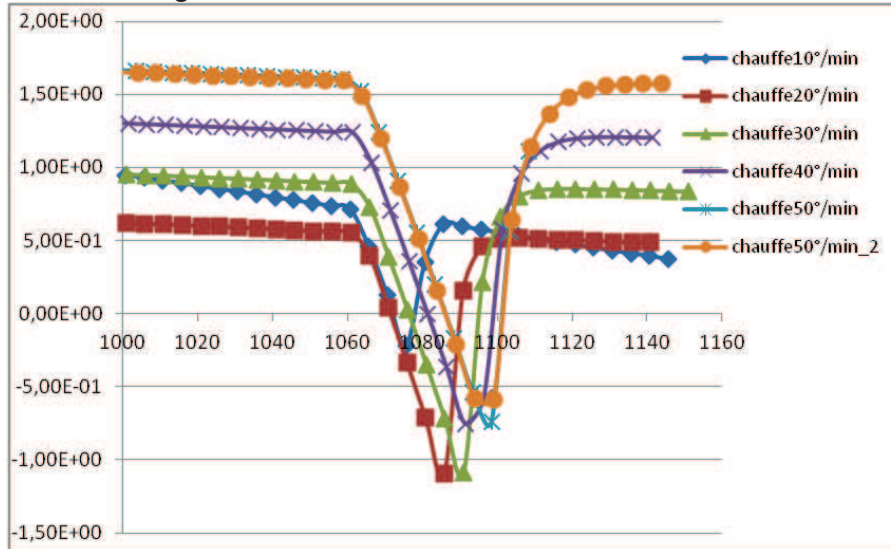
Si la température de solidification dépend de la vitesse au refroidissement, on constate que la température de début de fusion est indépendante de la vitesse de montée en température au chauffage. La température de fusion du métal pur sera donc considérée comme étant la valeur moyenne des températures pour lesquelles la courbe DSC commence à s'écarter au chauffage de la ligne de base, notée T1.

Métal pur : Or (Au)

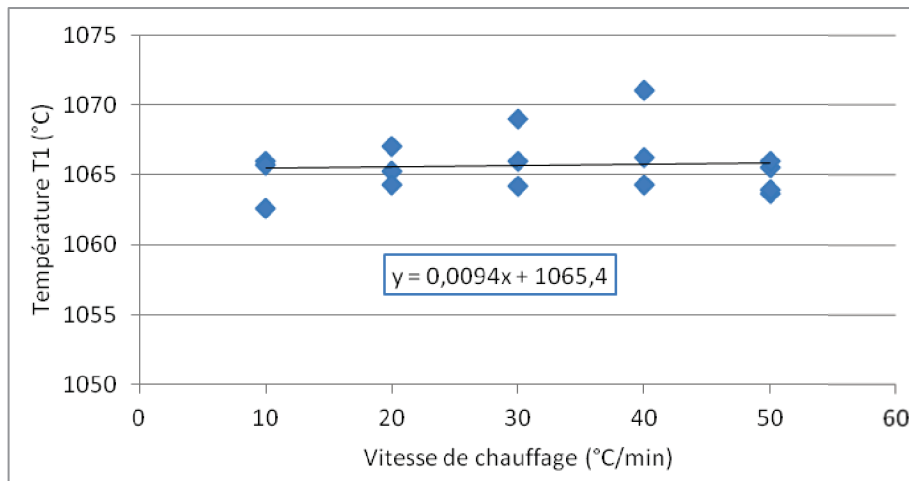
Données théoriques :

Température de fusion (°C)	1064.18
Enthalpie de fusion (J/g)	63.17
Masse Molaire (g/mol)	196.97

Résultats DSC au chauffage :



Courbes DSC relevées au chauffage pour Au



Température de début de fusion. On constate que les valeurs obtenues ne dépendent pas de la vitesse de chauffage.

	Vitesse (°C/min)	T (°C)	Enthalpie (J/g)
	10	1066	-78.48
	20	1067	-75.7
	30	1069	-73.56
	40	1071	-71.58
	10	1065.7	-69.83
	20	1065.3	-66.48
	30	1066	-65.38
	40	1066.2	-64.94
	50	1065.5	-65.41
	50	1066	-65.25
	10	1062.6	-64.36
	20	1064.3	-72.42
	30	1064.2	-72.38
	40	1064.3	-70.92
	50	1063.7	-70.53
	50	1063.9	-70.55
	Moyenne	1065.67	69.86
	Ecart-type	2.1	4.2
	Erreur relative par rapport à la valeur théorique(%):	0.14	10.59

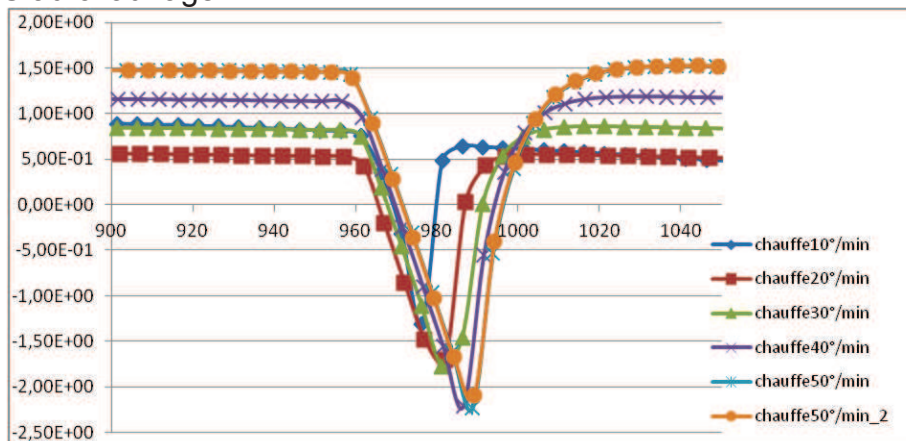
Tableau des valeurs T1 et de surface de pic relevées au chauffage pour Au pur

Métal pur : Argent (Ag)

Données théoriques :

Température de fusion (°C)	961.18
Enthalpie de fusion (J/g)	104.2
Masse Molaire (g/mol)	107.9

Résultats DSC au chauffage :



Courbes DSC relevées au chauffage pour Ag pur

	Vitesse (°C/min)	T (°C)	Enthalpie (J/g)
	10	958.7	-108.5
	20	961.6	-104.2
	30	961.9	-104.2
	40	961.1	-102.4
	50	960.4	-102.6
	50	960.3	-102.2
Moyenne		967,67	104,02
Ecart-type		1.15	2.4
Erreur relative par rapport à la valeur théorique(%):		0.05	0.176

Tableau des valeurs T1 et de surface de pic relevées au chauffage pour Ag pur

Métal pur : Zinc (Zn)

Données théoriques :

Température de fusion (°C)	419.05
Enthalpie de fusion (J/g)	112.05
Masse Molaire (g/mol)	65.35

Résultats DSC au chauffage :

	Vitesse (°C/min)	T (°C)	Enthalpie (J/g)
	10	417.8	-105.4
	20	413.6	-94.67
	30	410.2	-92.07
Moyenne		421,47	97,38
Ecart-type		3.8	7.1
Erreur relative par rapport à la valeur théorique(%):		0.46	13.1

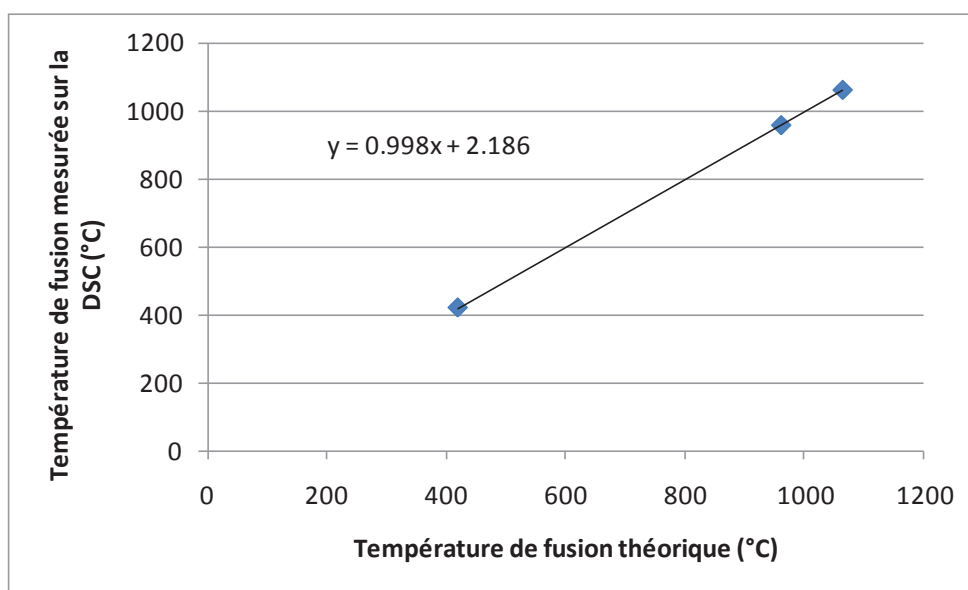
Table 4 : Tableau des valeurs T1 et de surface de pic relevées au chauffage pour Zn pur

Conclusion

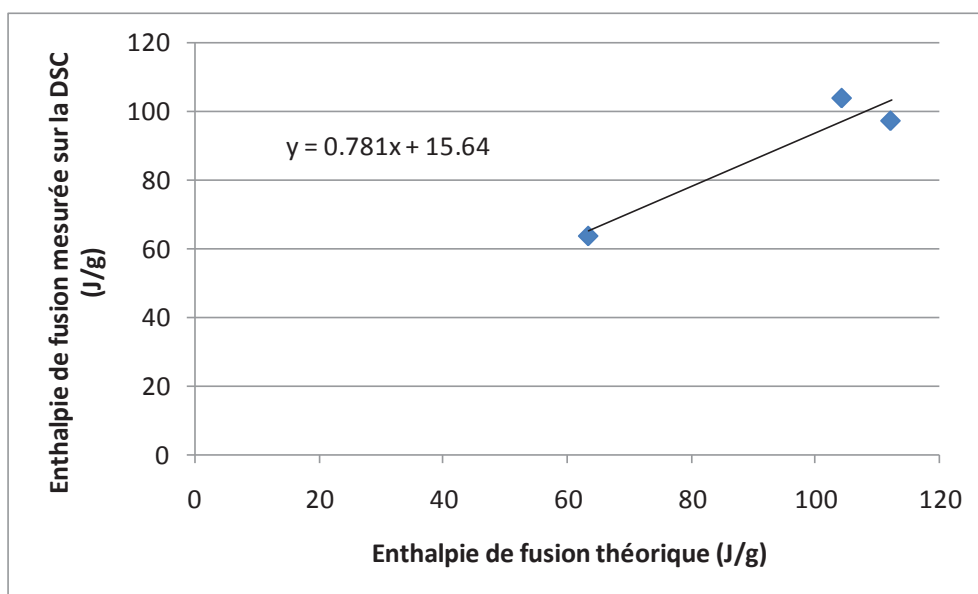
		Au	Ag	Zn
Point de fusion [°C]	DSC	1065,0	960,7	421,0
	V.officielles	1064,2	961,2	419,5
Enthalpie [J/g]	DSC	63,9	104,0	97,4
	V.officielles	63,2	104,2	112,1
Erreur de justesse (%)	Point de fusion	0,1	0,1	0,5
	Enthalpie	10,6	0,2	13,1
Erreur de fidélité (%)	Enthalpie	12,3	4,3	8,2

Table synthétique des résultats thermodynamiques obtenus en fonction du corps pur considéré

Les températures sont mesurées avec une précision de 0.5 % et les enthalpies avec une précision d'environ 25 %.



Evaluation de la justesse de la DSC en température



Evaluation de la justesse de la DSC en enthalpie

Résumé

Cette étude présente le brasage isotherme sous vide des alliages d'aluminium appliqué à la fabrication d'échangeurs thermiques.

Ainsi, on étudie les évolutions microstructurales des nuances 3003 (Al-Mn) et 4004 (Al-Si-Mg) au cours des différentes étapes du cycle de brasage. Une double approche est mise en œuvre.

Dans un premier temps, des échantillons modèles sont traités thermiquement en laboratoire. On suit l'évolution des phases en présence dans les deux alliages et les phénomènes de diffusion à l'état solide grâce à des analyses EDS. Nous montrons que les outils de simulation thermodynamique Thermo-Calc et DICTRA sont fiables à des températures supérieures à 400°C. On propose ensuite une description des mécanismes gouvernant la fusion du métal d'apport. Nous montrons qu'elle aboutit à la ségrégation d'un liquide enrichi en Si à la surface du métal d'apport.

Dans un deuxième temps, des essais sont réalisés en industrie afin de prendre en compte les paramètres du brasage réel. Nous mettons en évidence des phénomènes de dissolution excessive et de pénétration de liquide aux joints de grains. Nous identifions les mécanismes qui gouvernent l'apparition de ces problèmes métallurgiques au cours du brasage. Ainsi, une faible taille de grains du métal de base et une diffusion préférentielle aux joints de grain sont mises en cause.

Mots-clés : brasage isotherme, système 3003/4004, Thermo-Calc, DICTRA, fusion de l'alliage 4004, pénétration de liquide aux joints de grains

Abstract

This study deals with the vacuum TLP (Transient Liquid Phase) brazing of aluminum alloys applied to the manufacture of heat exchangers.

Thus, the microstructure evolutions of 3003 (Al-Mn) and 4004 (Al-Si-Mg) alloys during the whole assembly process are studied.

Firstly, model samples are heat treated in laboratory. The phase transformations and the solid state diffusion between the filler alloy and the base alloy are studied. The results are compared to thermodynamic predictions obtained with both Thermo-Calc and DICTRA softwares. We conclude that these tools are reliable at temperatures above 400°C. The fusion path of the filler alloy is described. It is shown that a Si enriched liquid is formed at the clad surface.

On a second time, tests are carried out in industrial conditions, in order to take actual brazing parameters into account. Excessive dissolution and liquid penetration at grain boundaries are observed. The fine grained structure of the base alloy associated to a preferential diffusion at grain boundaries appear to be the main causes.

Key words: TLP brazing, 3003/4004 system, Thermo-Calc, DICTRA, 4004 alloy fusion, liquid penetration at grain boundaries