



**HAL**  
open science

# Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d'un recuit d'austénitisation

Raisa Grigorieva

► **To cite this version:**

Raisa Grigorieva. Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d'un recuit d'austénitisation. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL019N . tel-01754556

**HAL Id: tel-01754556**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754556>**

Submitted on 30 Mar 2018

**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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole des Mines de Nancy

Ecole doctorale Energie, Mécanique, Matériaux (ED 409)

Institut Jean Lamour – UMR CNRS

Docteur de l'INPL

Science et Ingénierie des Matériaux

Raisa GRIGORIEVA

## **Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d'un recuit d'austénitisation.**

Soutenance à huis-clos  
Confidentialité durant cinq ans

Thèse dirigée par Abdelkrim REDJAIMIA

Soutenue le 05/05/2010

Jury :

Sabine DENIS	Professeur, Nancy-Université-INPL	Président
Dominique MANGELINCK	Chargé de Recherche, HDR Université de Marseille	Rapporteur
Anna FRACZKIEWICZ	Professeur, ENSM St Etienne	Rapporteur
Pascal DRILLET	Ingénieur ArcelorMittal, Maizières-lès-Metz	Examineur
Jean-Michel MATAIGNE	Ingénieur ArcelorMittal, Maizières-lès-Metz	Examineur
Abdelkrim REDJAIMIA	Professeur, Nancy-Université-INPL	Examineur

# Remerciements

✚ Au terme de cette thèse, effectuée pour sa grande majorité en Recherche et Développement ArcelorMittal à Maizières-lès-Metz, j'adresse ma gratitude à Michel BABBIT, directeur du Centre Auto, et à Antoine MOULIN, chef du groupe de Recherche AHSS, de m'avoir accueillie pendant cette période dans leur équipe.

✚ Je voudrais remercier tout particulièrement Pascal DRILLET, chef des projets sur l'emboutissage à chaud, de m'avoir confié cette étude et de m'avoir dirigée tout au long de ma thèse. Son soutien scientifique et technique à chaque étape de ma thèse m'a permis beaucoup de progresser durant ces trois années. Je n'oublierai jamais son aide précieuse pour la synthèse de tous mes résultats obtenus ainsi que dans la rédaction de ma thèse. Je voudrais également mentionner sa gentillesse et sa disponibilité pour répondre à mes nombreuses questions, tout en gardant une bonne humeur, et surtout de sa grande patience pour me supporter dans son bureau.

✚ Ma sincère gratitude va aussi à Jean-Michel MATAIGNE pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Il était toujours disponible pour m'accorder un peu de son temps malgré sa grande occupation. Je suis impressionnée par son aptitude à expliquer les aspects purement théoriques et à me guider dans les aspects industriels. Son expérience professionnelle et sa capacité de convaincre m'ont permis d'exprimer mes idées de façon simple pour donner plus de fluidité à ma thèse. Ce n'était pas toujours facile pour lui !

✚ Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Abdelkrim REDJAIMIA qui a suivi de près mes résultats expérimentaux ainsi que la rédaction de ce mémoire. Il m'a fait découvrir les méthodes de microdiffraction au MET, très utiles pour analyser les phases intermétalliques.

✚ J'aimerais tout particulièrement remercier Anne FRACZKIEWICZ et Dominique MANGELINCK d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Sabine DENIS présidente du jury. Ils ont consacré beaucoup de temps pour évaluer le contenu de la thèse.

✚ Je suis reconnaissante à Philippe MAUGIS d'avoir pris le courage de lire mon manuscrit jusqu'au bout. Toutes ses remarques étaient pertinentes et m'ont beaucoup servi dans l'amélioration du contenu de ma thèse.

✚ Je remercie vivement Patrick BARGES et Daniel BOULEAU de m'avoir laissée entrer dans le monde du MET pendant les derniers mois de ma thèse. Ils étaient toujours disponibles pour effectuer une analyse supplémentaire ou pour partager leur connaissance dans ce domaine. Par cette occasion je remercie également Grégory LEUILLIER, Isabelle FERRARI et Lucien JANTZEN pour m'avoir dépannée plusieurs fois durant ma thèse.

✚ Mes pensées vont aussi à Sabine FOGEL pour son aide et sa disponibilité lors de mes recherches documentaires d'articles utiles dans la partie bibliographique de cette thèse. Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à Ann DE VYT et à Annick WILLEMS, pour leur contribution dans la préparation des lames minces indispensables aux études MET.



✚ Je souhaite à exprimer ma reconnaissance à Géraldine GEORGES de m'avoir guidée à travers toutes les démarches administratives nécessaires pour mener ma thèse jusqu'à son terme.

✚ Mes vifs remerciements à Didier HUIN qui m'a conduit au laboratoire en première année de ma thèse. Il a rendu chaque arrivé à Maizières-lès-Metz plus agréable.

✚ Je voulais remercier Gérard METAUER, Jean STEINMETZ et Zoubir AYADI pour leur contribution au démarrage de cette thèse.

✚ En espérant n'oublier personne, je voudrais enfin remercier tout le personnel du laboratoire de Maizières-lès-Metz pour son aide directe ou indirecte, qui a rendu ma thèse possible et permis qu'elle se déroule dans les meilleures conditions.

# Plan

<b>Introduction</b>	3
<b>I) Etude bibliographie</b>	6
I.1 Acier pour emboutissage à chaud (USIBOR 1500P)	6
I.2 Revêtements	10
I.2.1 Mise en œuvre (bain d'immersion)	11
I.2.2 Revêtement aluminé (Alusi)	12
I.2.2.1 Transformations de phases dans le revêtement lors de l'étape d'aluminiage	13
I.2.2.2 L'influence de silicium	19
I.3 Rappel des principes généraux de la germination / précipitation et de la diffusion	20
I.3.1 Précipitation à l'état solide	20
I.3.2 Germination	21
I.3.3 Diffusion	21
I.3.3.1 Diffusion volumique	22
I.3.3.2 Diffusion intergranulaire	23
I.3.3.3 La notion de couple de diffusion	25
I.3.3.4 Diffusion réactive dans les systèmes binaires	25
I.3.3.5 Diffusion réactive dans les systèmes ternaires	27
I.3.3.6 Cas des couples de diffusion solide / liquide	29
I.3.3.7 Cas des systèmes étudiés	29
<b>II) Caractérisation du revêtement Al-Si avant austénitisation</b>	30
II.1 Identification des couches d'interface avec l'acier	35
II.2 Identification de la couche non-alliée	43
II.3 Synthèse	46
II.4 Conclusions	47
<b>III) Evolution du revêtement Al-Si durant le traitement thermique d'austénitisation</b>	48
III.1 Problématique rencontrée	48
III.2 Protocole expérimental	50
III.3 Microstructure du revêtement à la température de 615°C	50
III.4 Microstructure du revêtement à la température de 830°C	55
III.4.1 Echantillon d'épaisseur 1mm après 2 minutes de traitement thermique	55
III.4.2 Echantillon d'épaisseur 2,3mm après 3 minutes 30 secondes de traitement thermique	60
III.4.3 Mise en évidence de la réaction se produisant à 620°C	62
III.5 Microstructure du revêtement à la température de 865°C	68
III.6 Microstructure du revêtement à la température de 900°C	71

III.6.1 Echantillon d'épaisseur 1mm après 4 minutes de traitement thermique	71
III.6.2 Echantillon d'épaisseur 2,3mm après 5 minutes de traitement thermique	84
III.7 Microstructure du revêtement en fin d'austénitisation (T = 900°C)	87
III.7.1 Revêtement développé sur l'acier d'épaisseur 1mm	87
III.7.2 Revêtement développé sur l'acier d'épaisseur 2,3mm	89
III.8 Microstructure du revêtement après une durée extrême d'austénitisation à 900°C	93
III.9 Représentation des chemins réactionnels dans le diagramme ternaire Al-Fe-Si	95
III.10 Effet d'un chauffage rapide sur les microstructures développées	97
III.10.1 Protocole expérimental	97
III.10.2 Analyse des résultats	98
III.11 Conclusions	105
<b>IV) Application de la compréhension des chemins réactionnels à la résolution d'un problème industriel</b>	<b>106</b>
IV.1 Problématique rencontrée sur l'USIBOR Al-Si à Indiana Harbor (IH)	106
IV.2 Comparaison des revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon après traitement thermique	107
IV.3 Comparaison des états de livraison pour Al-Si IH et Al-Si Mouzon	108
IV.4 Hypothèses	109
IV.4.1 Modification du chemin réactionnel dans le cas du revêtement Al-Si IH	109
IV.4.2 Cartographie en Si des revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon après austénitisation	110
IV.4.3 Cartographie en Si des revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon à l'état de livraison	111
IV.4.4 Analyse chimique des bains aluminés IH et Mouzon	112
IV.5 Interprétation des résultats	113
IV.6 Nouvel essai industriel	115
IV.7 Conclusions	117
<b>V) Conclusions générales / perspectives</b>	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>120</b>
<b>Annexe</b>	<b>122</b>
1 Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB)	122
2 Principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission (MET)	127
3 Préparation des lames minces par la méthode FIB (Focused Ion Beam)	131

# Introduction

Depuis 1998, la production automobile mondiale s'est accrue de près de 15%. Les constructeurs cherchent sans cesse à améliorer la structure et le fonctionnement d'une automobile. Pour cela on peut utiliser les nouveaux matériaux qui répondent au mieux aux besoins des clients en termes de prix, de niveau de sécurité, etc.

Actuellement, une des priorités des constructeurs automobiles consiste à alléger au maximum les véhicules, dans le but de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et à également d'augmenter la tenue au crash. Pour répondre à ces objectifs, les fournisseurs développent de nouveaux aciers pouvant être utilisés dans des épaisseurs plus fines tout en garantissant les caractéristiques mécaniques équivalentes, voire supérieures à celles des aciers commercialisés actuellement. Comme exemple, on peut prendre l'acier **USIBOR 1500P** : ce type d'acier, embouti à chaud, a un niveau de caractéristiques mécaniques plus élevé ( $R_m$  de 1500MPa) par rapport à celui des aciers actuellement obtenus actuellement par emboutissage à froid, avec l'avantage majeur de ne pas être sensible au de retour élastique (figure 1).

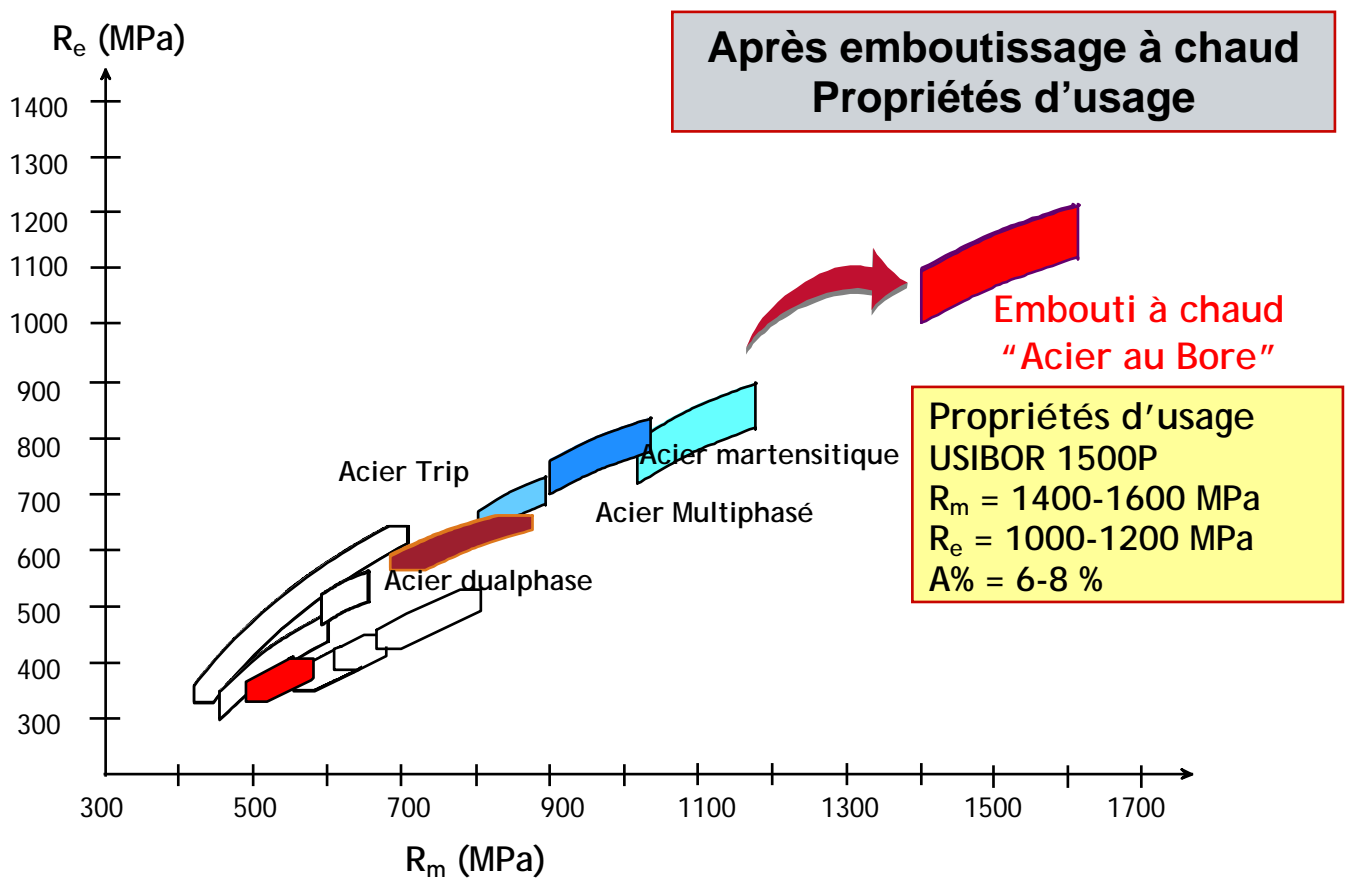


Figure 1 : Positionnement des différents aciers selon leurs propriétés mécaniques par rapport à l'USIBOR 1500P, grade destiné à l'emboutissage à chaud

Cet acier est utilisé dans toutes les pièces de structure de la caisse en blanc qui doivent garder une très grande résistance à l'intrusion, en particulier pour les pièces de sécurité comme les poutres de pare-chocs avant ou arrière, renforts de portières, pieds-milieu, montants de baie, traverses de pavillon, longerons, tunnels (figure 2)...

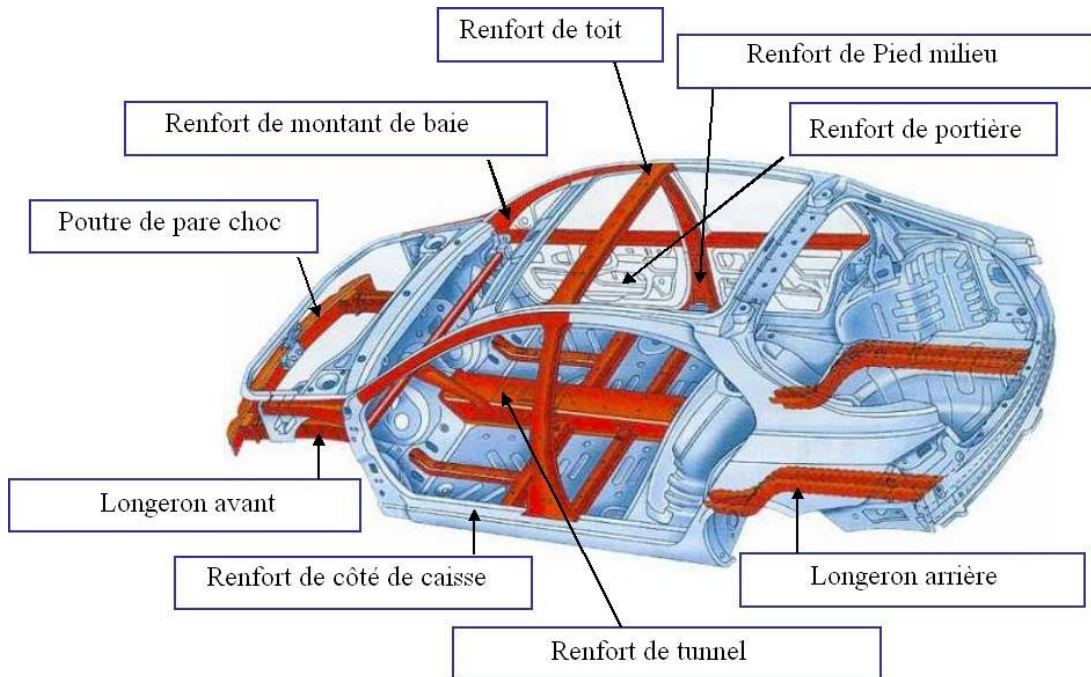


Figure 2 : Schéma représentant les pièces de structure de la caisse en blanc d'une automobile. Ces parties, colorées en rouge, sur la figure, sont proposées en USIBOR 1500P

Pour garantir de bonnes propriétés d'usage anticorrosion l'USIBOR 1500P est pré-revêtu par un revêtement déposé lors d'une étape d'aluminage, préalable à l'étape d'austénitisation. La présence du revêtement protège l'acier contre l'oxydation et décarburation lors de traitement thermique ultérieurs (austénitisation, ...).

Le sujet de cette thèse est donc consacré aux revêtements métalliques pour les aciers destinés à l'emboutissage à chaud, et en particulier à l'étude de leurs transformations de phases lors de l'austénitisation. La nature du revêtement après emboutissage à chaud conditionne en effet les propriétés d'emploi finales.

Un des objectifs principaux de la thèse est de déterminer les paramètres de traitement d'austénitisation conduisant à des microstructures conformes au soudage et à l'adhérence peinture. Pour résoudre ce problème on effectuera des traitements thermiques interrompus à différentes températures pour analyser l'évolution de la microstructure du revêtement obtenu durant l'austénitisation au moyen de différentes techniques d'analyse microstructurale : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET).

La seconde problématique de ce travail consiste à comprendre la conservation des gradients de composition en Al, Si et Fe après des traitements thermiques à haute température avec des temps de maintiens assez longs (austénitisation) qui sont censés en effet les supprimer.

La formation des revêtements par passage dans un bain d'aluminage sera également étudiée dans le but de démontrer l'importance de la microstructure du revêtement à l'état de livraison.

Ce travail de thèse nécessite un appel à de nombreuses notions métallurgiques ainsi qu'à une connaissance particulière de l'élaboration des revêtements métalliques.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une revue bibliographique afin de mieux répondre aux objectifs définis. Ce chapitre comprend trois parties principales.

Dans la première partie, on décrira l'intérêt du procédé d'emboutissage à chaud pour l'USIBOR 1500P, acier choisi pour mener à terme cette thèse. On va également rappeler les avantages majeurs liés à l'emboutissage à chaud ainsi que son influence sur les propriétés finales de cet acier. On décrira les nuances métallurgiques et les propriétés de l'acier choisi avant passage à l'opération d'emboutissage à chaud. On évoquera l'intérêt d'application d'un revêtement métallique sur cet acier destiné à l'emboutissage à chaud.

Dans la deuxième partie on s'intéressera plus au revêtement métallique appliqué sur les aciers destinés à l'emboutissage à chaud. On abordera le procédé de la mise en œuvre générale d'un revêtement métallique par l'immersion de la tôle d'acier dans un bain liquide. Ensuite, on se focalisera sur le revêtement Al-Si appliqué dans le cas du matériau d'étude, de son élaboration qui implique la connaissance pointue des transformations de phases lors de sa formation dans un bain liquide.

On terminera par la troisième partie qui est consacrée au rappel de principes généraux comme la germination / précipitation et la diffusion. Ces notions seront utiles pour la compréhension des différentes transformations de phases dans un bain liquide lors de l'immersion de la tôle d'acier ainsi que lors de l'austénitisation (900°C) de l'acier pré-revêtu.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude du revêtement Al-Si et à son état de livraison. On s'arrêtera ici à chaque constituant du revêtement pour mieux déterminer la nature des phases présentes dans ce revêtement avant le recuit d'austénitisation.

Dans le troisième chapitre, on abordera les transformations de phases subies par le revêtement Al-Si pendant le recuit d'austénitisation. Pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure au cours de l'austénitisation du revêtement, on effectuera des traitements thermiques interrompus précisément choisis, afin d'analyser dans chaque cas la microstructure du revêtement et mettre ainsi en évidence toutes les transformations de phases mises en jeu. On terminera ce chapitre par une description des chemins réactionnels se produisant dans le revêtement Al-Si durant la chauffe.

Le quatrième chapitre sera focalisé sur l'application de la connaissance des chemins réactionnels pour apporter une solution à un problème industriel.

On terminera cette étude par des conclusions et perspectives.

# I. Etude bibliographique

## I.1 Aciers pour emboutissage à chaud (USIBOR 1500P)

Les aciers au carbone représentent environ 90% en volume des aciers utilisés dans la construction (les ponts, les conteneurs, des poutres) et dans l'industrie automobile (caisse en blanc, pièces de peau...). Pour les applications automobiles, dans la caisse en blanc par exemple, les exigences principales demandées à ces aciers sont : résistance mécanique élevée, ductilité/ténacité élevées, soudabilité et bonne tenue à la corrosion.

L'acier USIBOR 1500P, par ses caractéristiques mécaniques très élevées après emboutissage à chaud, se positionne dans la gamme des aciers développés pour répondre aux exigences d'allègements des véhicules. L'USIBOR 1500P est un acier destiné aux pièces de structures et de sécurité pour l'automobile. Il est conçu pour être traité thermiquement dans le domaine austénitique puis trempé pendant l'opération d'emboutissage à chaud. Les caractéristiques mécaniques finales obtenues sur pièces permettent un allègement très significatif (jusqu'à 50% par rapport à un acier à haute limite d'élasticité standard). Sa très haute limite d'élasticité, après traitement thermique d'emboutissage à chaud, le destine aux fonctions anti-intrusions du véhicule (poutre de pare-choc, renforts de porte, pied milieu, montant de baie...). Sa chimie lui confère une excellente trempabilité.

Les avantages principaux de L'USIBOR 1500P sont :

- Séparation des fonctions de mise en forme et des propriétés d'emploi,
- Formage à chaud conduisant à l'absence totale de retour élastique,
- Résistance à la fatigue et aux chocs exceptionnelle permettant d'envisager d'importantes diminutions d'épaisseur et en conséquence un allègement très significatif,
- Simplification du procédé d'emboutissage à chaud et gains économiques (pas de grenailage, pas d'atmosphères inertes spécifiques dans les fours), avantage lié au pré-revêtement.

L'USIBOR 1500 P est pré-revêtu par un revêtement à base d'aluminium et de silicium qui a été développé afin de protéger le métal de l'oxydation (calamine) et de la décarburation lors de l'étape d'austénitisation avant emboutissage à chaud. Ce pré-revêtement, appliqué en continu sur les bobines, résiste parfaitement au traitement thermique d'emboutissage à chaud : il permet d'accroître la tenue à la corrosion après peinture des pièces obtenues par cette technique de mise en forme. Il permet aussi d'éviter un post-traitement de protection contre la corrosion. La suppression de l'étape de grenailage (étape permettant d'éliminer la calamine) permet de grandes tolérances géométriques des pièces finies (pas de déformation).

L'USIBOR 1500P est un acier 22MnB5 qui contient des ajouts de carbone, de manganèse, de chrome et de bore garantissant une bonne trempabilité entre les outils d'emboutissage à chaud après austénitisation dans les fours. Il contient également du silicium (durcissement par solution solide) et du titane (pour piéger N et éviter la formation de nitrures de B).

La composition chimique est donnée dans le tableau 1:

Tableau 1 - Composition chimique de l'USIBOR 1500P

Elément chimique	% massique mini	% massique maxi
C	0,2	0,25
Mn	1,10	1,3
P		≤0,025
S		≤0,008
Si	0,15	0,35
Al	0,02	0,06
Ti	0,02	0,05
N		≤0,009
Cr	0,15	0,3
B	0,002	0,004

Le bore ségrège aux joints de grains austénitiques lors du traitement thermique et empêche la germination de la ferrite lors du transfert des flans du four d'austénitisation vers la presse d'emboutissage à chaud. Le chrome augmente la trempabilité et améliore l'aptitude au revenu. Le Mn réduit très fortement la vitesse critique de refroidissement et augmente ainsi la trempabilité. La limite d'élasticité et la résistance sont accrues par une addition de Mn, lequel a en outre une influence favorable sur l'aptitude au forgeage et au soudage, tout en augmentant beaucoup la profondeur de pénétration de la trempe. Concernant le carbone, due à la cinétique rapide de transformation de phase le carbone n'a pas de temps de diffuser et il reste dans la martensite en solution solide en augmentant ainsi sa dureté.

Autrement dit, les éléments d'alliage (surtout le bore) déplacent vers la droite le nez de transformation dans les diagrammes TRC et TTT (figures 3 et 4a). Ceci diminue la vitesse de refroidissement critique nécessaire pour former une microstructure 100% martensitique dans toute l'épaisseur de la tôle d'acier.

Sur la figure 3 on a également indiqué les différentes températures de transformation :

- Ac3 : température à partir de laquelle l'acier est complètement austénitique au chauffage,
- Ac1 : température d'entrée dans le domaine ferrito-austénitique au chauffage,
- Bs : température de formation de la bainite au cours du refroidissement,
- Ms : température du début de formation de martensite au cours du refroidissement.

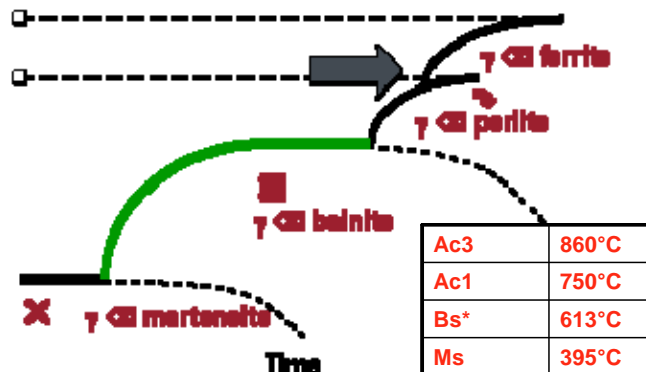


Figure 3 : Décalage des courbes de transformations ferritique et perlitique vers les temps les plus long par ajout de bore, les principaux points de transformation de l'acier 22MnB5 sont également donnés par cette figure



La concentration finale de la martensite peut être calculée à partir de la relation Koistinen-Marburger.

$$\%M(T) = 100 \cdot [1 - \exp(0,001(M_s - T))] \quad (1)$$

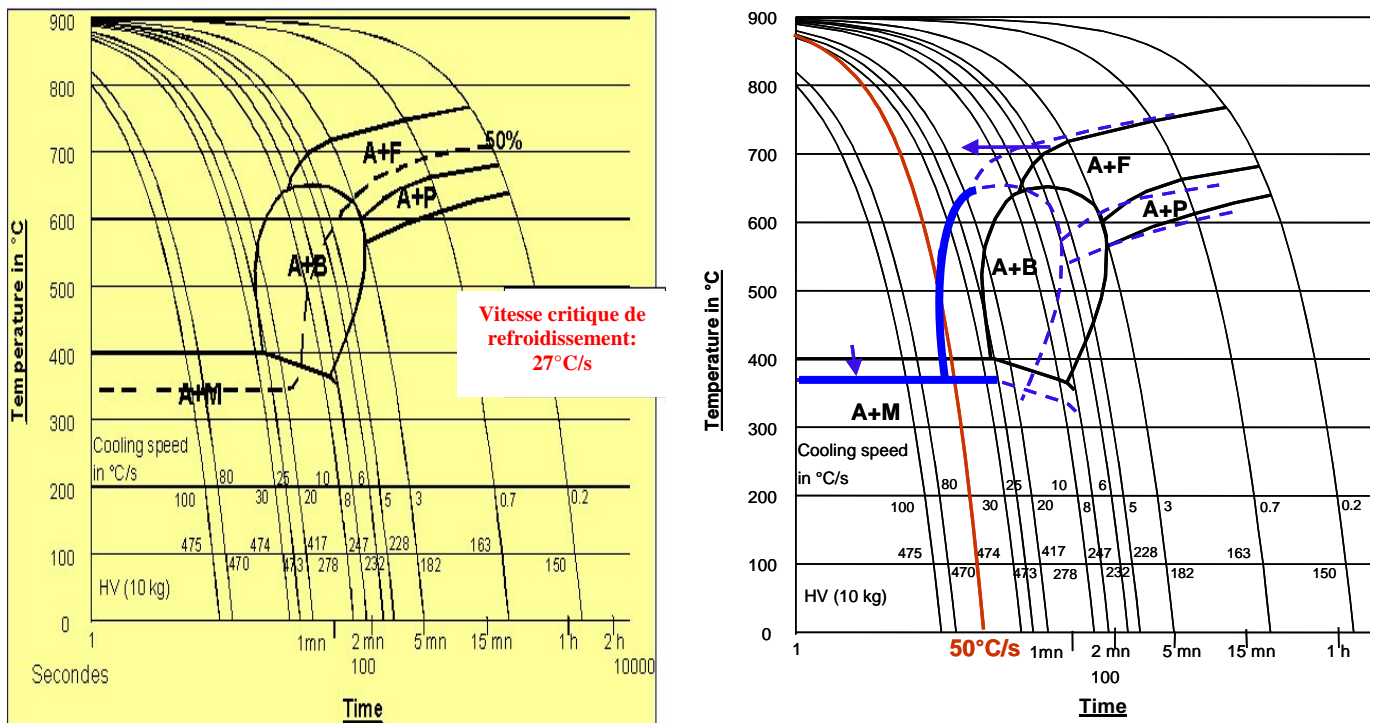
où  $M_s$  : température du début de transformation martensitique,  
 T : température d'arrêt de refroidissement.

Lors d'une trempe à l'eau, les propriétés mécaniques seront sensiblement plus élevées (environ 100 à 150 MPa en plus). La transformation martensitique est une réaction exothermique, donc la transformation de l'austénite en martensite se fait avec un dégagement de chaleur. En fonction de vitesse de refroidissement entre les outils ce dégagement de chaleur peut provoquer une élévation de la température au-delà du point  $M_s$ , et introduire une fraction de martensite auto-revenu dans la microstructure finale et donc une diminution de la dureté.

Un autre paramètre qui influence beaucoup la microstructure (notamment la température critique de refroidissement) ainsi que les propriétés mécaniques, c'est le taux de déformation à chaud (figure 4b). La déformation à chaud augmente les sites de germination pour la ferrite (dislocation, joints de grains) et dans ce cas, le bore n'a pas de temps de ségréger vers ces nouveaux sites de germination.

Le tableau 2 illustre bien l'effet de l'emboutissage à chaud sur les caractéristiques mécaniques du produit.

Après le traitement thermique d'austénitisation et la trempe entre les outils d'emboutissage à chaud, cet acier microallié présente des propriétés mécaniques très élevées.



a) Sans déformation, la vitesse critique de refroidissement pour obtenir une structure 100% martensitique est de 27°C/s

b) A partir de 10% de déformation, le TRC est déplacé vers la gauche et la vitesse critique de refroidissement devient égale à 50°C/s (courbe AM obtenue en laboratoire par plastodilatométrie)

Figure 4 : Incidence de la déformation sur la vitesse critique de trempe, illustration sur les courbes TRC

Tableau 2 – Caractéristiques mécaniques de l'USIBOR 1500P avant et après traitement thermique

Avant l'emboutissage à chaud (état de livraison)			
	$R_e$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	A, (%)
USIBOR 1500P	370-490	> 550	>10
Après emboutissage à chaud (réalisé par un emboutisseur à chaud)*			
	$R_e$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	A, (%)
USIBOR 1500P	1000	1500	6

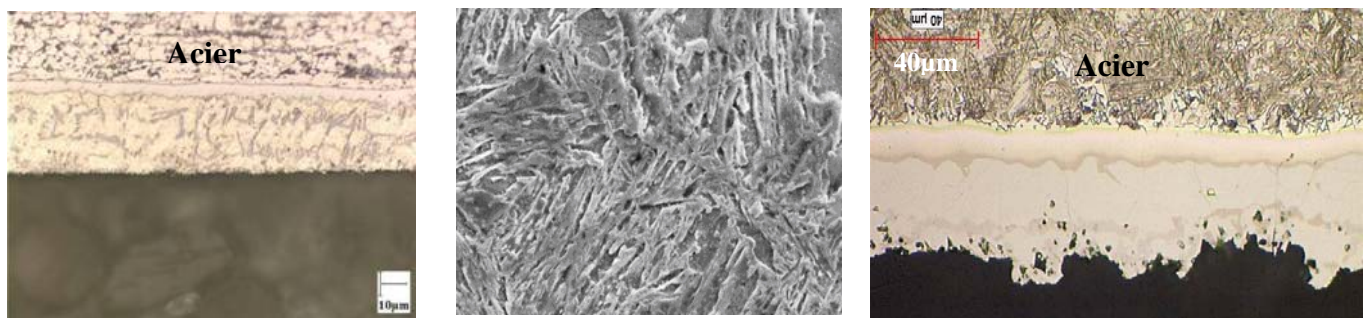
\* Traitement thermique du type 900-950°C pendant 5-10 minutes suivi d'une trempe entre outils d'emboutissage parfaitement refroidis par circulation d'eau (vitesse de refroidissement > 30°C/sec)

Avant austénitisation, l'USIBOR 1500P montre une répartition homogène de perlite dans une matrice ferritique à grains équiaxes (figure 5a). Le revêtement, d'environ 25  $\mu\text{m}$  est composé d'une couche d'intermétalliques Fe-Al-Si et d'une couche d'aluminium-silicium dans le cas du revêtement aluminé. La description du revêtement se trouve dans le chapitre I, (Paragraphe I.2).

Après traitement thermique suivi d'une trempe, la structure métallurgique est 100% martensitique (figure 5b). Cette transformation de phases est associée à une distorsion de la maille (cisaillement) : ce mouvement introduit des contraintes dans la matrice et conduit à des résistances mécaniques élevées. Pour l'USIBOR, la martensite est en lattes. Les contraintes résiduelles sur pièces finales sont relaxées par la température à laquelle se fait la déformation (entre 750°C et 800°C) et par le fait que la pièce est maintenue dans les outils jusqu'à la température ambiante.

Il faut ajouter que cette structure est entièrement martensitique, il n'y a pas d'austénite résiduelle. Cette martensite peut contenir une fraction de martensite auto-revenue (revenu spontané de la martensite au cours de la trempe) avec la présence de petits carbures. Cette présence de la martensite auto-revenue est généralement toujours observée, en faible proportion, sur les pièces réelles. Elle permet en fait d'adoucir légèrement la microstructure finale et de donner un peu de ductilité à la martensite.

Le revêtement, quant à lui, s'est transformé dans le four en un revêtement multi-phase complexe, protecteur et parfaitement adhérent (figure 5c).



- a) Microstructure de l'acier et du revêtement Al-Si avant emboutissage à chaud en coupe transverse
- b) Acier 100% martensitique après emboutissage à chaud
- c) Revêtement totalement allié après le traitement d'austénitisation en coupe transverse

Figure 5 : Micrographies illustrant des transformations de phases induites par le traitement thermique d'austénitisation et par la trempe

La composition chimique et la microstructure de l'USIBOR 1500P sont optimisées pour faciliter l'obtention d'une structure martensitique homogène pour une grande plage de vitesse de refroidissement

ce qui donne à l'intégralité de la pièce de très hautes caractéristiques mécaniques avec une grande régularité.

Le revêtement Al-Si de l'USIBOR 1500P a été optimisé afin de résister au traitement thermique en surface et à l'opération d'emboutissage à chaud. Il permet d'éviter la formation de calamine. La figure 6 représente un acier au bore sans revêtement après austénitisation et trempe.



Figure 6 : Sans revêtement, on observe une forte décarburation de la surface (a) qui conduit à une dégradation du comportement en fatigue, de plus le traitement thermique provoque la formation de calamine (b)

La résistance à la fatigue est caractérisée par la limite d'endurance (exprimée en contrainte maximale à nombre de cycle donné). Malgré la structure martensitique obtenue après emboutissage à chaud, l'USIBOR 1500P présente d'excellentes propriétés en fatigue, meilleures que celles obtenues sur aciers pour emboutissage à chaud nu (sans revêtement). Ces derniers présentent en effet dans la plupart des cas des surfaces décarburées. La décarburation de surface est bien connue pour diminuer les propriétés en fatigue. Grâce à la protection de son revêtement, l'Usibor 1500P n'a pas de surface décarburée. Les tests de fatigue en traction uniaxiale ondulée pour  $R = 0,1$  et  $R = -1$  ont été réalisés sur des éprouvettes d'épaisseur 1,5 mm. Les valeurs obtenues ( $R = 0.1, \sigma_D = 727$  MPa;  $R = -1 \sigma_D = 475$  MPa) sont fortement supérieures à celles obtenues sur des aciers HSLA standards ( $R = 0.1, \sigma_D = 617$  MPa;  $R = -1 \sigma_D = 305$  MPa). Cet exemple, montre une fois de plus, les gains potentiels d'allègement que l'on peut obtenir avec l'acier USIBOR 1500P.

## I.2 Revêtements

Comme il a été évoqué précédemment, le revêtement joue un rôle important dans le traitement des aciers. Il existe plusieurs techniques de revêtement de la surface pour protéger l'acier contre la corrosion, (au trempé, par électrodéposition). L'efficacité de ces techniques dépend, dans une large mesure, de la qualité du revêtement. Des blessures locales du revêtement peuvent mener à une corrosion localisée.

Par définition, les aciers revêtus de dépôts métalliques se définissent par un substrat acier, revêtu le plus couramment d'une couche de zinc, d'alliage de zinc/aluminium, d'alliage d'aluminium/silicium, voire d'aluminium pur (figure 7).

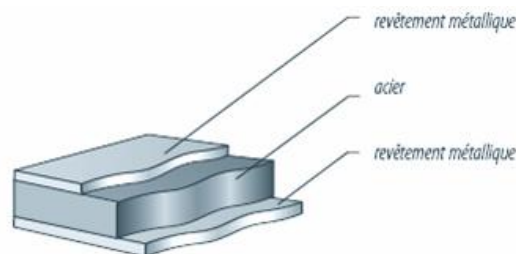


Figure 7 : Représentation schématique en coupe d'acier revêtu

### ***1.2.1 Mise en œuvre (bain d'immersion)***

Les tôles revêtues à chaud en continu sont obtenues à partir de bandes d'acier, laminées à froid pour des faibles épaisseurs entre 0,7 et 2,3mm, après leur passage sur une ligne d'aluminiage si on prend l'exemple du revêtement Al-Si (figure 8) [1].

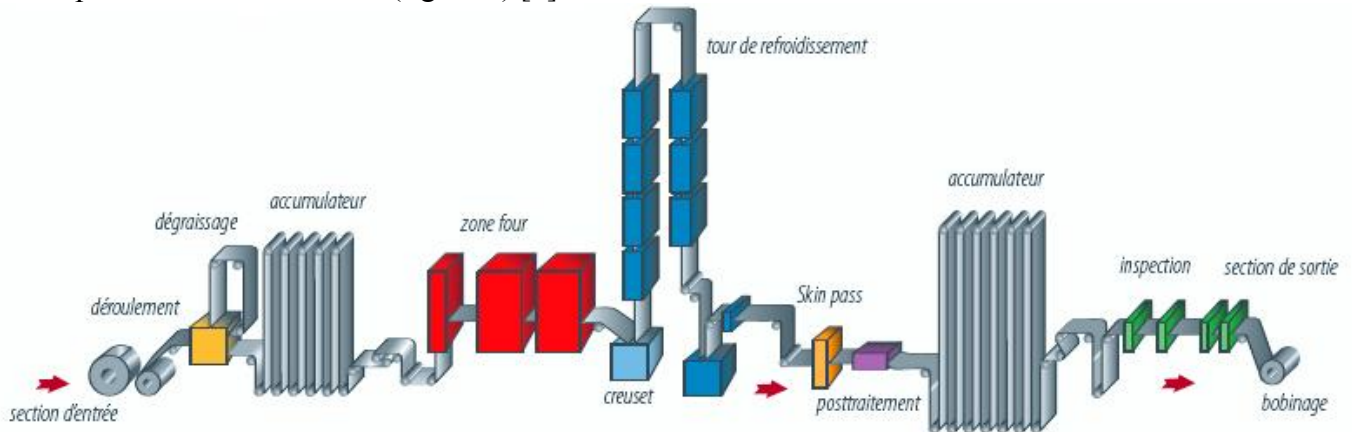


Figure 8 : Schéma d'une ligne d'aluminiage industrielle

Sur cette ligne, on distingue plusieurs étapes :

- Entrée du métal (état laminé à froid, donc écroui) : introduction de la bobine d'acier sur une dérouleuse.
- Préparation de surface : la bande peut être nettoyée de ses pollutions superficielles (huiles, oxydes) par plusieurs procédés (préchauffe à flamme directe ou dégraissage électrolytique).
- Recuit métallurgique : le recuit se caractérise par son cycle thermique et par l'atmosphère du four (réductrice vis-à-vis de l'oxyde de fer). Ces paramètres permettent de recristalliser l'acier et conditionnent la migration vers la surface des éléments d'addition plus oxydables que le fer présents dans l'acier (le pourcentage de ces éléments diffère suivant les nuances d'acier). La recristallisation permet la restitution de la ductilité après le fort écrouissage dû au laminage et l'affinement des grains.
- Refroidissement de la bande jusqu'au bain d'aluminiage ou de zinc : ce refroidissement (passage de la température du four de recuit  $\sim 820^{\circ}\text{C}$  à celle du bain d'aluminium  $\sim 675^{\circ}\text{C}$  ou bien à  $460^{\circ}\text{C}$  pour le bain de zinc) est contrôlé par des jets de gaz  $\text{N}_2\text{-H}_2$  (atmosphère protectrice vis-à-vis du fer)
- Immersion : la bande est immergée dans le bain d'aluminium ou de zinc liquide (figure 9).

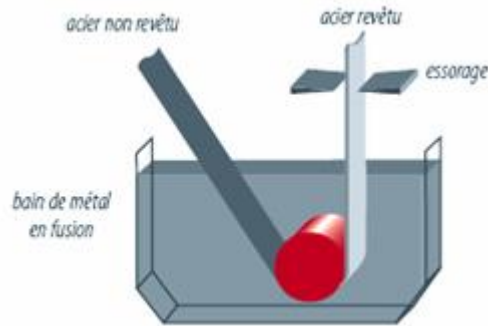


Figure 9 : Illustration de la partie correspondant à l'immersion de la bande d'acier dans le bain au creuset de métal liquide (d'aluminium ou de zinc)

- Essorage : à la sortie du bain, la bande entraîne par capillarité un film épais de revêtement liquide. Afin de contrôler l'épaisseur du dépôt métallique, la feuille d'acier passe entre deux couteaux d'air appelés plus communément des buses d'essorage ; avec ce système, la précision obtenue sur l'épaisseur est de l'ordre de 10%.
- Refroidissement final par trempe à l'eau, à la sortie de la tour de refroidissement.
- Skin-pass : cette opération permet de transférer la rugosité voulue sur la bande d'acier, d'assurer la planéité et de garantir un aspect homogène.
- Réembobinage de la tôle.

A ce stade, le revêtement est composé d'une couche alliée à l'interface avec l'acier et d'une couche majoritaire de composition chimique identique à celle du bain liquide. L'épaisseur totale du revêtement varie de 10 à 30 $\mu$ m. L'épaisseur de la couche alliée interfaciale (entre 0,1 et 5 $\mu$ m), pour un bain industriel, dépend alors principalement de :

- L'épaisseur de la couche d'interface formée à l'immersion, dépend de la quantité de fer mise en solution par dissolution de l'acier immergé. Les paramètres process qui contrôlent principalement ce phénomène sont la température du bain et la différence entre la température de l'acier et la température du bain à l'immersion.
- La diffusion du fer et de l'aluminium à travers la couche d'interface. Les paramètres qui influent la croissance de la couche d'alliage sont le temps d'immersion, la température du bain et le refroidissement à la sortie du bain (temps pour obtenir la solidification du revêtement).

### ***1.2.2 Revêtement aluminé (AluSi)***

Les revêtements à base d'aluminium des aciers faiblement alliés se révèlent économiques (les revêtements au trempé sont plus économiques que les revêtements obtenus par électrodéposition et par voie sous vide) et de bonne qualité. Ils combinent les avantages de la résistance à la corrosion de l'aluminium (effet barrière) et les avantages du comportement mécanique des aciers. Cette technique de dépôt de revêtement consiste en l'immersion du matériau dans un bain liquide impliquant un processus de



diffusion réactive entre les composés du bain et le fer de l'acier. De plus ce revêtement a une très bonne tenue aux hautes températures par rapport aux autres types de revêtement (de type Fe-Zn ou Zn).

Il existe deux types d'aciers aluminés qui se différencient par la nature du bain d'aluminage :

- Type I (AluSi), bains d'aluminium contenant de 5-11%mass de silicium et de 2-4%mass de Fe).
- Type II (Alupur), bains d'aluminium avec 2-4%mass de Fe sans élément d'addition.

Grâce à la composition du revêtement, l'AluSi (Al-Si) résiste particulièrement bien à l'oxydation à des températures élevées [2]. Au contact de l'oxygène, une couche de passivation composée d'oxydes d'aluminium se forme instantanément. Grâce à sa haute résistance à la température, l'AluSi peut être utilisé en tant qu'écran thermique. Certaines qualités peuvent également être émaillées.

La figure 10 présente une coupe micrographique d'un revêtement AluSi.

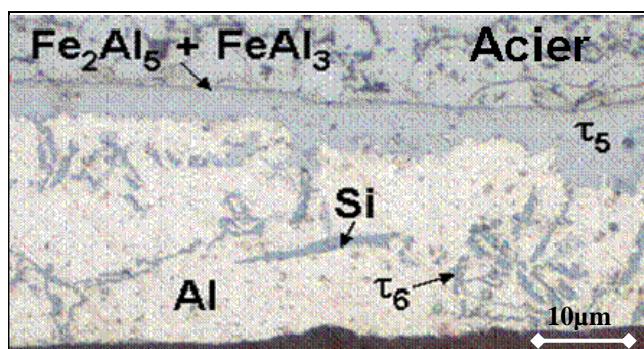
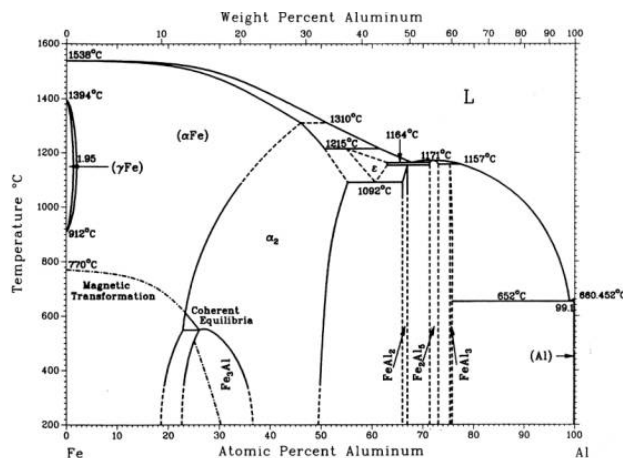


Figure 10 : Microstructure du revêtement AluSi obtenu après l'étape d'aluminage [3]

### 1.2.2.1 Transformations de phases dans le revêtement lors de l'étape d'aluminage

Toutes les phases formées lors de l'étape d'aluminage sont représentées sur les diagrammes de phases (figure 11a). Pour cette étape, on n'a besoin que du coin riche en aluminium du diagramme ternaire.



En revanche, pour étudier l'étape d'austénitisation, on aura besoin de la projection de la nappe du liquidus du diagramme ternaire Al-Fe-Si complet qui est représentée sur la figure 11b.

Dans le tableau 4 on a reporté toutes les réactions de transformations de phases ayant lieu dans ce système [6].

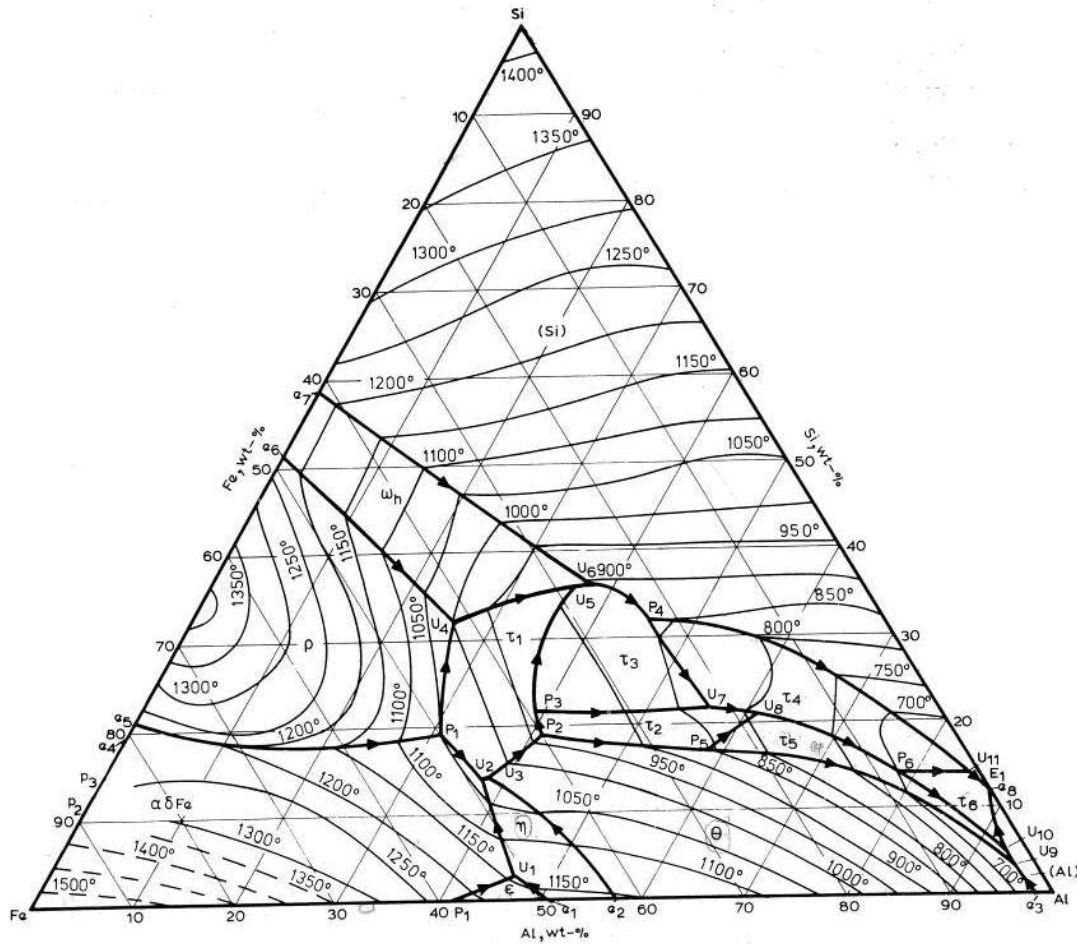


Figure 11b : Projection du liquidus du diagramme ternaire Al-Fe-Si [7]

Tableau 3 – Transformations de phases ayant lieu dans le système ternaire Al-Fe-Si

Symbole	Température de la réaction, °C	Réaction
U <sub>1</sub>	1120	$L + \varepsilon \Leftrightarrow \alpha\delta Fe + \eta$
P <sub>1</sub>	1050	$L + \alpha\delta Fe + \rho \Leftrightarrow \tau_1$
U <sub>2</sub>	1030	$L + \alpha\delta Fe \Leftrightarrow \eta + \tau_1$
U <sub>3</sub>	1020	$L + \eta \Leftrightarrow \theta + \tau_1$
U <sub>4</sub>	1000	$L + \rho \Leftrightarrow \omega + \tau_1$
P <sub>2</sub>	940	$L + \theta + \tau_1 \Leftrightarrow \tau_2$
P <sub>3</sub>	935	$L + \tau_1 + \tau_2 \Leftrightarrow \tau_3$
U <sub>5</sub>	885	$L + \tau_1 \Leftrightarrow \omega + \tau_3$
U <sub>6</sub>	880	$L + \omega \Leftrightarrow \tau_3 + (Si)$
P <sub>4</sub>	865	$L + \tau_3 + (Si) \Leftrightarrow \tau_4$

P <sub>5</sub>	855	$L + \theta + \tau_2 \Leftrightarrow \tau_5$
U <sub>7</sub>	835	$L + \tau_3 \Leftrightarrow \tau_2 + \tau_4$
U <sub>8</sub>	790	$L + \tau_2 \Leftrightarrow \tau_4 + \tau_5$
P <sub>6</sub>	700	$L + \tau_4 + \tau_5 \Leftrightarrow \tau_6$
U <sub>9</sub>	620	$L + \theta \Leftrightarrow (Al) + \tau_5$
U <sub>10</sub>	615	$L + \tau_5 \Leftrightarrow (Al) + \tau_6$
U <sub>11</sub>	600	$L + \tau_4 \Leftrightarrow \tau_6 + (Si)$
E <sub>1</sub>	577	$L \Leftrightarrow \tau_6 + (Al) + (Si)$

La description des phases ternaires ou binaires qu'on considère utiles pour cette étude est représentée dans le tableau 4.

Tableau 4 – Description des phases présentes dans le revêtement Alusi avant et après traitement thermique

Phase	Formule stœchiométrique	% massique	% atomique	Symétrie et paramètres de maille, Å	Références
$\theta$	FeAl <sub>3</sub>	Fe = 38,6-41,1 Si = 0-4,5	Fe = 23,5-25 Si = 0-5	Monoclinique, C2/m a = 15,49, b = 8,08, c = 12,47, $\beta = 107,69^\circ$	8, 9, 10
$\eta$	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Fe = 45 Si = 0-2		Orthorhombique, Cmc a = 7,65, b = 6,41, c = 4,22 ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	11
$\beta_1$	Fe <sub>3</sub> Al	Fe = 86	Fe = 75	Cubique, Fm-3m a = 5,80 ; $\alpha = 90^\circ$	12
$\tau_5$	Al <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Al <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Fe = 32-36 Si = 6-11 Fe = 31,9 Si = 5,6	Fe = 18,5-21,5 Si = 7-13	Hexagonal, P6 <sub>3</sub> /mmc a = 12,4, c = 26,23 Cubique a = 12,54	8, 13, 14, 13 25
$\tau_6$	Al <sub>9</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Fe = 27-29 Si = 15-17	Fe = 15,5-16,5 Si = 17-19	Monoclinique, A2/a a = 6,16, b = 6,17, c = 20,8, c = 41,5 [11], $\beta = 90,42^\circ$ Tetragonal, a = 6,18, c = 42,5	5, 8, 14  16
$\tau_2$	Al <sub>2</sub> FeSi	Fe = 40,5 Si = 17,6 -20,4	Fe = 25 Si = 25	Orthorhombique, Cmma a = 7,99, b = 15,16, c = 15,22 Monoclinique a = 17,8, b = 10,25, c = 8,9, $\beta = 132^\circ$ Cubique a = 16,03	17, 18  19  20
$\tau_1$	Al <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Fe = 55 Si = 18,4		Triclinique, aP16 a = 4,65, b = 6,32, c = 7,5 $\alpha = 101,38^\circ$ , $\beta = 105,92^\circ$ , $\gamma = 101,24^\circ$	21



Pour l'USIBOR 1500P, c'est le revêtement de type 1 (AluSi) qui est retenu. L'AluSi est composé de trois couches [22]. En partant de la surface, pour arriver à l'acier, on peut décliner les couches suivantes:

- Une couche (appelée par la suite, couche non-alliée) constituée des grains d'Al et de l'eutectique ternaire (Al + Si +  $\tau_6$ ) entre les joints de grains d'Al. Le volume de cette couche est principalement composé par les grains d'Al. Dans l'eutectique ternaire, on observe de nombreuses lamelles de silicium et des précipités de la phase ternaire  $\tau_6$  ( $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ ). Cette dernière phase étant en équilibre avec le bain liquide (les mattes du bain), est de type monoclinique et sa composition massique est d'environ : Fe = 26-29%, Si = 13-16% et Al [7]. L'épaisseur de cette couche est fixée par l'essorage.

La couche non-alliée est la couche majoritaire qui présente de larges dendrites d'aluminium, contenant, en solution solide, du fer et du silicium. Entre ces dendrites on observe la présence de cristaux lamellaires de silicium et d'aiguilles d'alliage  $\tau_6$  appartenant à l'eutectique ternaire (figure 12).

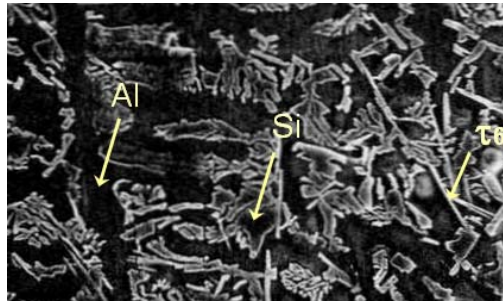


Figure 12 : Micrographie MEB de la surface d'un revêtement AluSi après attaque chimique HF à 0,5% (X1200) montrant l'eutectique ternaire [1]

La solidification de cette couche semble donc principalement dépendre de la transformation eutectique  $L \leftrightarrow \text{Al} + \text{Si} + \tau_6$  qui se produit à 577°C. Pour cet eutectique, la composition massique du liquide est : 0,78%Fe, 12,2%Si et 87,02%Al.

La couche d'interface est constituée de deux sous-couches :

- Une couche d'alliage  $\tau_5$  (couche supérieure), plus ou moins régulière, dont l'épaisseur varie de 3 à 7  $\mu\text{m}$ . La phase  $\tau_5$  est de réseau cristallin hexagonal ( $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ) et sa composition massique est d'environ : Fe = 29-36%, Si = 6-12% et Al [1].

Pour comprendre la formation de cette phase, il faut se reporter au diagramme d'équilibre ternaire Al-Fe-Si. Pour un bain industriel, de composition massique Si=9%, Fe=3% et Al=88% à 675°C, le composé intermétallique à l'équilibre avec le bain est  $\tau_6$  (indiqué par une étoile bleue sur la figure 11a). Sur le diagramme ternaire, la composition du bain est située à proximité de la limite entre la phase  $\tau_6$  et la phase  $\tau_5$ . Quand l'acier est immergé dans le bain, il y a tout d'abord dissolution de la ferrite dans le bain. Cette dissolution entraîne une augmentation du taux de fer du métal liquide situé au contact de l'acier. Le bain, qui était à l'origine en équilibre avec la phase solide  $\tau_6$ , du fait de cette augmentation du taux de fer, devient localement à l'équilibre avec la phase  $\tau_5$ . La figure 13 illustre la dissolution du fer dans le bain et le changement local d'équilibre. Il y a alors formation d'une couche d'intermétallique  $\tau_5$  à la surface de l'acier. Cette réaction de dissolution est un cas particulier de la diffusion liquide / solide dont les notions théorique seront rappelées dans le chapitre I (Paragraphe I.3).

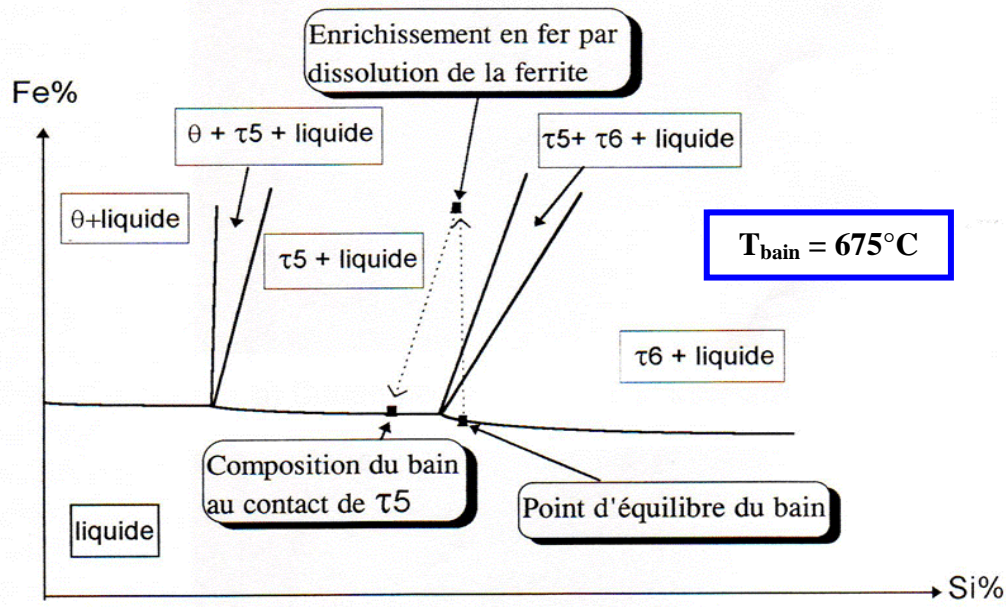


Figure 13 : La courbe de solubilité du Fe et du Si dans l'Al à la température du bain d'aluminiage : 675°C [22]

- Une couche très fine constituée de phases  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (couche inférieure) en contact avec l'acier, dont l'épaisseur, pour les conditions industrielles habituelles d'aluminiage, est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Cette couche n'est pas toujours observée. Par rapport à  $\tau_5$ , le taux de fer est ici plus important et le taux de silicium nettement inférieur. La formation de la couche inférieure est due à la germination aux joints de grains, puis croissance principalement par l'interdiffusion, du fer et de l'aluminium, au travers de la couche  $\tau_5$ . Les notions théoriques de la germination sont également décrites dans le paragraphe I.3.

Pour résumer, les transformations de phase qui se produisent lors du procédé d'aluminiage sont les suivantes [22]:

- 1) Dès immersion de la bande dans le bain, il y a dissolution de la ferrite, entraînant une sursaturation locale en fer au contact de la bande et la formation d'une couche d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  du composé intermétallique  $\tau_5$ .
- 2) Durant l'immersion, l'interdiffusion du fer et de l'aluminium, par réaction des atomes aux interfaces (diffusion réactive), conduit à la croissance de la couche  $\tau_5$  et à la formation d'une seconde couche entre  $\tau_5$  et la ferrite. Cette couche inférieure d'alliage est probablement constituée d'un mélange des phases  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Dès que la couche d'alliage supérieure ( $\tau_5$ ) a atteint une épaisseur critique (environ 2  $\mu\text{m}$ ) ce n'est plus la réaction des atomes aux interfaces qui gouverne la croissance, mais le flux de diffusion des atomes.
- 3) A la sortie du bain et jusqu'à la solidification du revêtement, la croissance de la couche d'alliage se poursuit. Une partie de la croissance est liée à la vitesse de diffusion des atomes en volume (cette vitesse décroît avec la température). Une autre partie peut être attribuée à la diminution de la température qui entraîne une sursaturation en fer du liquide et donc la croissance de la phase  $\tau_5$  depuis le liquide.
- 4) Au moment de la solidification, le liquide présente un excès en fer et un défaut en silicium par rapport à la composition de l'eutectique. Il y a alors d'abord formation de précipités de  $\tau_6$  (entraînant un appauvrissement du liquide en fer et en silicium), puis formation de dendrites d'aluminium contenant du

fer et du silicium en solution solide (conduisant un rejet, à la périphérie de ces dendrites, d'un liquide ayant la composition eutectique) et enfin la solidification du liquide de composition eutectique, entraînant la formation des lamelles de silicium, des précipités de la phase  $\tau_6$  et de l'aluminium.

La figure 14 représente le schéma de formation du revêtement lors de l'immersion de l'acier dans le bain ainsi que pendant son cycle de refroidissement. Il faut noter que ce schéma n'indique pas le taux de phases formées. La fine couche de  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$  n'est pas montrée sur la figure 14.

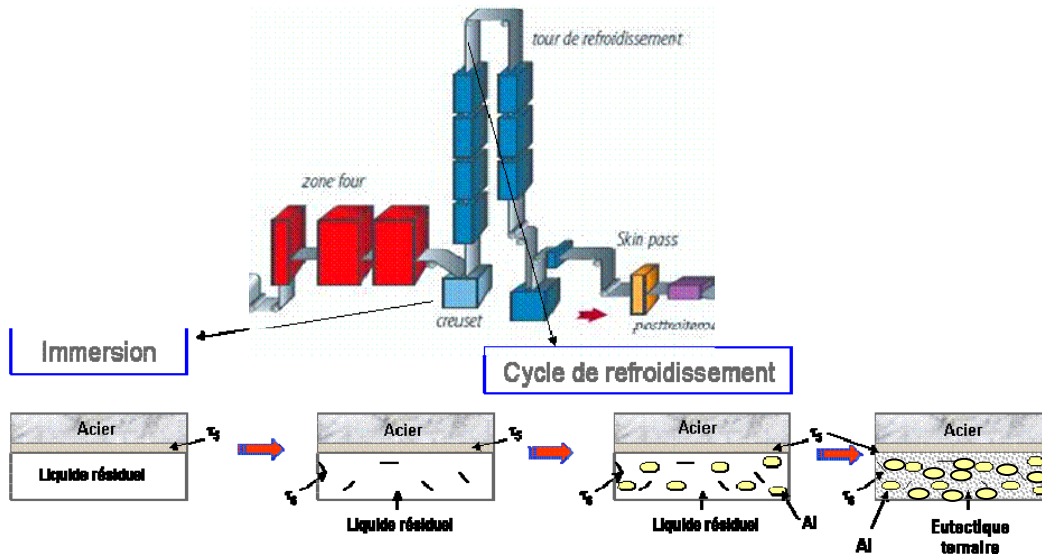


Figure 14 : Représentation schématique de la formation du revêtement Al-Si lors de l'aluminage

La figure 15 synthétise toutes les transformations de phases ayant lieu dans le revêtement pendant l'étape d'aluminage. Le chemin rouge en pointillés (chemin réactionnel proposé) placé sur le diagramme ternaire Al-Fe-Si illustre l'évolution de la composition du bain liquide (étoile rouge) au contact de l'acier pendant l'immersion et au cours du refroidissement. L'étoile bleue représente la composition de la partie du revêtement formée dans la tour de refroidissement.

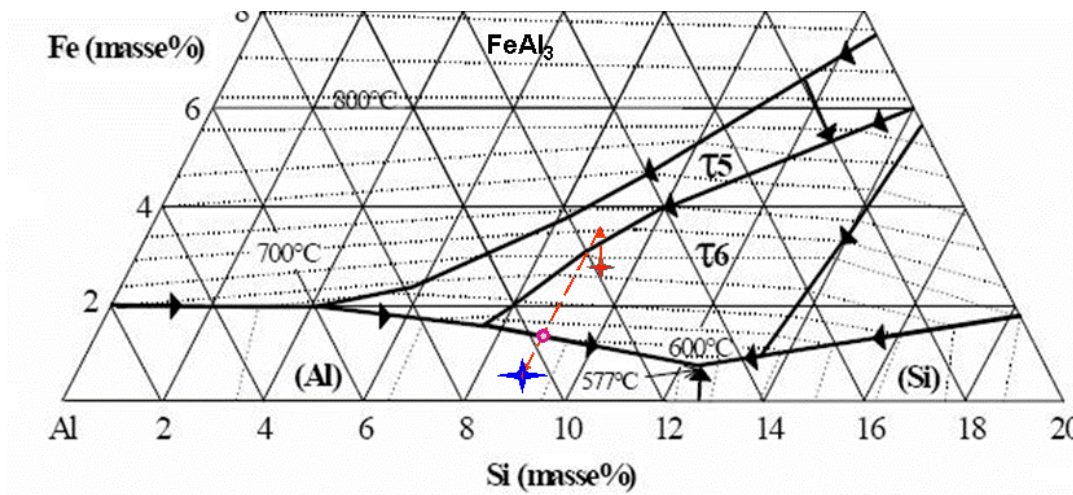


Figure 15 : Evolution de la composition chimique du revêtement, de la composition du bain (étoile rouge) vers celle obtenue après immersion et refroidissement (étoile bleue)

### 1.2.2.2 Influence du silicium

L'addition de silicium dans le bain, en freinant la croissance de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , permet de réduire l'épaisseur de l'alliage interfacial (figure 16) [23] - [27].

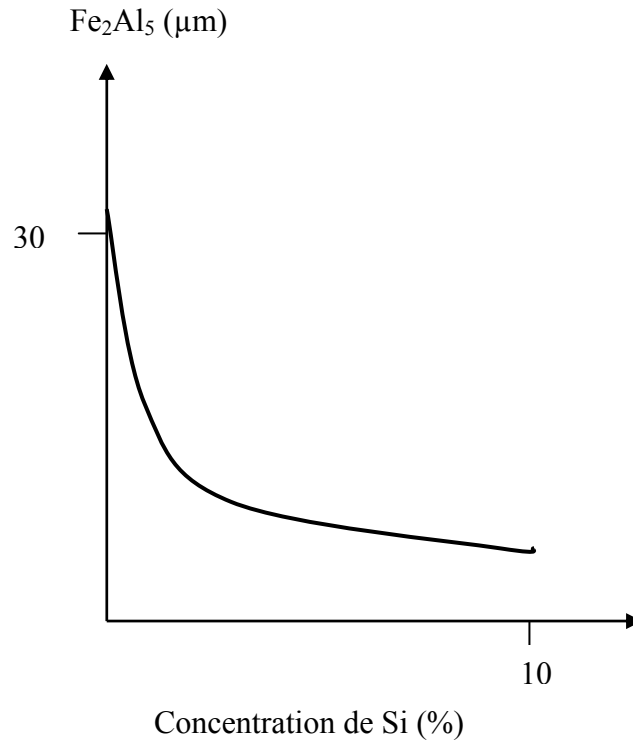


Figure 16 : Influence de la concentration en silicium dans le bain d'aluminiage, sur l'épaisseur de la couche inférieure  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , à la température de  $700^\circ\text{C}$  [22]

Pour les faibles pourcentages en silicium, la phase intermétallique en équilibre avec le liquide est  $\text{FeAl}_3$ . C'est donc ce composé qui précipite sur la tôle à l'immersion. La phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  germe alors le long de la nouvelle interface créée entre Fe et  $\text{FeAl}_3$ . En l'absence de Si, on observe une croissance colonnaire très rapide de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , qui est attribuée à la forte concentration en lacune le long de l'axe C du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  orthorhombique. Le silicium, supposé occuper les sites lacunaires, inhibe donc cette croissance colonnaire et permet de limiter l'épaisseur de la couche de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  [28].

Pour les taux de silicium plus élevés, c'est le composé ternaire  $\tau_5$  qui est en équilibre avec le bain, et qui germe sur la bande à l'immersion. Les phases  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , contenant du Si en solution solide, germent ensuite le long de l'interface acier /  $\tau_5$ .

Pour les taux de silicium utilisés pour l'Alusi (<12%mass.)  $\tau_6$ , pourtant en équilibre avec le bain, n'a toutefois jamais été observé comme phase constitutive de la couche d'alliage. On considère généralement que la sursaturation en Fe au voisinage de la surface de l'acier crée en fait les conditions de germination de  $\tau_5$  et non pas celle de  $\tau_6$  [29].

### I.3 Rappel des principes généraux de la germination / précipitation et de la diffusion

La solidification est l'opération au cours de laquelle un liquide passe à l'état solide. Cela peut se faire par refroidissement, par augmentation de la pression, ou bien par une combinaison des deux.

La solidification se fait en général par précipitation : il y a formation de germes de phase solide au sein du liquide (germination) puis croissance de ces germes. Il existe un autre type de précipitation – précipitation à l'état solide [30]. La précipitation en phase solide a lieu au sein d'un alliage (matrice).

#### I.3.1 Précipitation à l'état solide

Dans ce paragraphe, nous considérerons un système binaire A-B. Prenons un alliage de la composition initiale  $X_0$  (phase  $\alpha$  avec B en solution solide) trempé de  $T_1$  à  $T_2$ , avec  $T_2$  telle que la limite de solubilité de B dans  $\alpha$  (notée  $X_e$ ) est dépassée de la valeur  $\Delta X$  avec  $\Delta X = X_0 - X_e$  (figure 17).

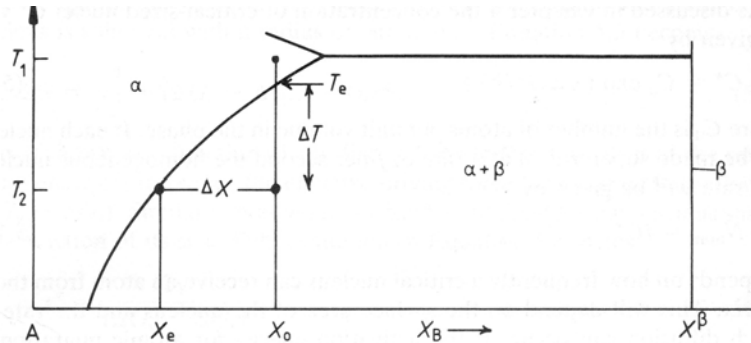


Figure 17 : Précipitation de  $\beta$  dans  $\alpha$  en fonction de la concentration de B dans  $\alpha$  [30]

En premier lieu, il est important de distinguer les deux forces motrices suivantes pour la réaction de précipitation à l'état solide  $\Delta G_n$  et  $\Delta G_0$  (figure 18):

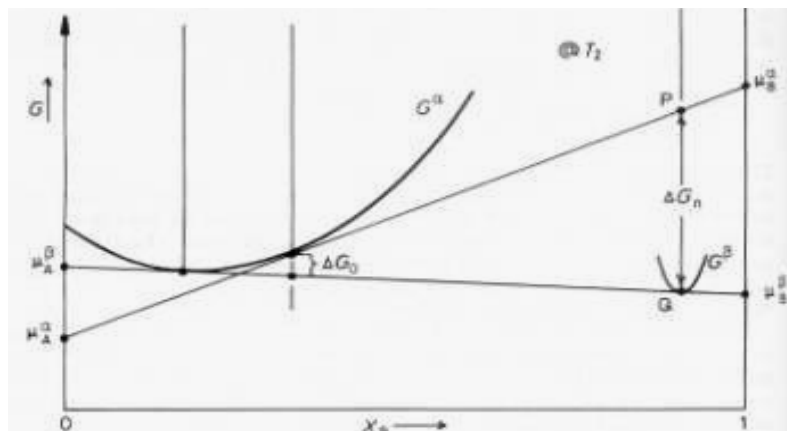


Figure 18 : Représentation schématisée des forces motrices pouvant générer la précipitation de  $\beta$  dans  $\alpha$  [30]

- $\Delta G_n$  est la force motrice à la germination de la phase  $\beta$  (composition  $X_\beta$ ) dans la matrice depuis la phase  $\alpha$  sursaturée. Cette transformation est ponctuelle et met en jeu un volume infinitésimal (force motrice correspondant à la formation des premiers germes de  $\beta$ ).
- $\Delta G_0$  est la force motrice globale de la transformation, correspondant à la croissance de précipités de  $\beta$  avec une composition  $X_\beta$  dans la matrice depuis la phase  $\alpha$  sursaturée. Cette transformation met en jeu l'ensemble de la matrice afin que celle-ci atteigne l'équilibre thermodynamique où  $\beta$  se présente sous la forme de précipités dans la matrice  $\alpha$  de composition  $X_e$ .

Sur la figure 18, il est possible de constater que pour de faibles sursaturations,  $\Delta G_n$  est directement proportionnelle à la sursaturation ( $\Delta X$ ).

Ces deux forces motrices régissent deux étapes bien distinctes de la précipitation, tout d'abord la germination des précipités, puis la croissance de ceux-ci pour ramener le système à l'équilibre (la germination pouvant continuer pendant la croissance des premiers précipités). On ne développera pas dans ce paragraphe les aspects de croissance des précipités, dans la mesure où les phénomènes de croissance sont les mêmes que ceux qui seront développés dans le paragraphe sur la diffusion réactive.

### ***1.3.2. Germination***

On distinguera par la suite deux types de germination :

- La germination homogène pour laquelle un germe a la même probabilité de se former à n'importe quel endroit de la matrice (qu'on suppose homogène en composition). C'est le cas le plus simple.
- La germination hétérogène pour laquelle un germe n'a pas la même probabilité de se former en tous points du système. Ce cas correspond à la grande majorité des cas connus de précipitation dans les alliages.

### ***1.3.3 Diffusion***

Après une première étape de germination par précipitation / dissolution, les revêtements métalliques se transforment par diffusion lors du traitement d'austénitisation appliqué aux aciers pour emboutissage à chaud.

Le terme général de diffusion désigne l'action de se propager pour une grandeur quelle qu'elle soit (température, particule, onde, information ...) à travers un milieu. Dans le cas présent, le terme de diffusion sera limité au transport de matière.

La diffusion atomique est un phénomène thermiquement activé qui nécessite une différence de potentiel pour permettre la migration des particules. Cette différence de potentiel appelée aussi force motrice peut être de différente nature : chimique (gradient de potentiel chimique), thermique (gradient de température), mécanique (gradient de contrainte) ou électrique (différence de potentiel électrique). Elle sert à ramener le système vers l'équilibre thermodynamique (l'état d'énergie minimum), où la force motrice à la migration des particules devient nulle.

Les premiers paragraphes sont consacrés à la "diffusion simple" par rapport à la "diffusion réactive" qu'on verra dans les paragraphes I.3.3.1 et I.3.3.4. La différence entre la diffusion simple (figure 19) et la diffusion réactive est la suivante : pour la diffusion réactive le transport de matière implique la création d'une nouvelle phase.



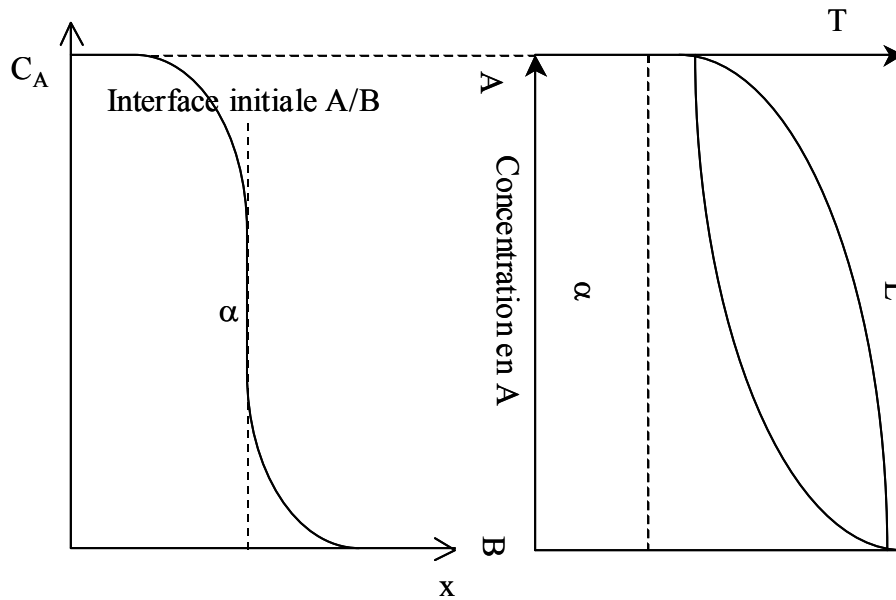


Figure 19 : Schéma de diffusion classique de A dans B (A et B sont totalement miscibles,  $\alpha$  est donc à la fois la solution solide de A dans B et de B dans A)

Dans les phénomènes de diffusion il faut regarder la nature de l'élément diffusant et la nature du milieu. Dans le cas de la diffusion de A dans A ou  $A_nB_m$ , on parle d'autodiffusion, alors que dans le cas de la diffusion de C dans  $A_nB_m$  ou de A dans B, on parle d'hétérodiffusion.

Il faut aussi prendre en compte le lieu de diffusion : dans le volume de la phase, ou aux joints de grains de cette phase. On applique le terme de diffusion volumique lorsque le transport de matière se situe à l'intérieur d'un cristal de la phase ordonnée, et le terme de diffusion intergranulaire, lorsque le transport se situe à l'interface entre plusieurs cristaux (joint de grains).

### 1.3.3.1 Diffusion volumique

La migration des atomes dans le volume d'un cristal met en jeu des défauts du réseau, ainsi qu'un mécanisme utilisant ces défauts. Dans le cas des métaux, ces mécanismes ont été largement étudiés, et les énergies de formation des défauts et d'interaction entre ceux-ci sont bien connues. Par contre, même si de nombreux travaux récents traitent de mécanismes possibles pour les composés intermétalliques (en particulier pour les composés cubiques), il existe très peu de données qualitatives et quantitatives concernant la diffusion dans un composé en particulier. Ceci est dû notamment à la grande diversité de composition et de symétrie cristalline rencontrée pour ce type de matériaux.

✓ Diffusion dans les métaux [30], [31] : la diffusion dans les réseaux cristallins est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et étendus (dislocations, joints de grains, surfaces, ...). Les lacunes et les interstitiels donnent lieu à trois mécanismes possibles (tous trois thermiquement activés) :

✓ Diffusion dans les composés intermétalliques : cas qui sera rencontré lors des transformations de phases des revêtements lors du recuit d'austénitisation. Le fait que les composés intermétalliques possèdent plusieurs sous réseaux induit la présence de défauts supplémentaires par rapport aux métaux, tels que :

- les atomes en antisite qui sont des atomes de l'élément A par exemple sur le sous réseau de B (site  $\beta$ ).
- les lacunes de structure.

Comme dans le cas des métaux, les lacunes sont les défauts de structure principaux pour la diffusion en volume dans les composés intermétalliques. On en dénombre deux types:

- Les lacunes d'origine thermique qui sont formées de la même manière que pour les métaux.
- Les lacunes de structure qui sont formées quand il est plus favorable d'un point de vue énergétique de former une lacune qu'un atome en anti-site. Ces lacunes sont généralement associées aux composés admettant un écart à la stœchiométrie.

Le fait que les composés intermétalliques présentent souvent une structure cristalline beaucoup plus complexe que les métaux (on parle de sur-structure), implique que de nombreux mécanismes sont possibles pour la migration des atomes dans le volume cristallin. Il est important de noter que contrairement au cas des métaux, la diffusion dans les composés intermétalliques implique la création d'un désordre dans le cristal. Ce désordre doit être pris en compte pour minimiser, à terme, l'énergie totale de la migration. Comme pour les métaux, les mécanismes de diffusion dans les composés intermétalliques sont thermiquement activés.

### 1.3.3.2 Diffusion intergranulaire

Les substrats métalliques utilisés sont rarement des cristaux parfaits, et les défauts de structure qu'ils contiennent modifient leurs propriétés vis-à-vis de la diffusion. Les joints de grains sont par exemple des surfaces peu ordonnées dans lesquelles les échanges atomiques sont faciles. Ils peuvent ainsi constituer des "courts circuits" de diffusion, et augmenter les vitesses de diffusion apparentes [32].

De manière classique, les joints de grains sont représentés par un domaine bidimensionnel d'épaisseur  $\delta$ , de l'ordre de quelques distances interatomiques, dans lequel la diffusion est caractérisée par un coefficient  $D_j$ .

Trois régimes de diffusion intergranulaire [33] et [34] peuvent alors être distingués, en fonction des paramètres structuraux de l'échantillon étudié (épaisseur des joints  $\delta$ , et taille de grains  $d$ ), et de la durée de diffusion ( $t$ ). Ces trois régimes de diffusion sont caractérisés par des cinétiques différentes :

✓ Cinétique de type A:  $\sqrt{D_j t} \gg d$  (figure 20). La pénétration due à la diffusion en volume ( $D_v$ ) est plus importante que celle due à la diffusion intergranulaire ( $D_j$ ). La profondeur de pénétration dans les matériaux varie en fonction de  $\sqrt{t}$ .

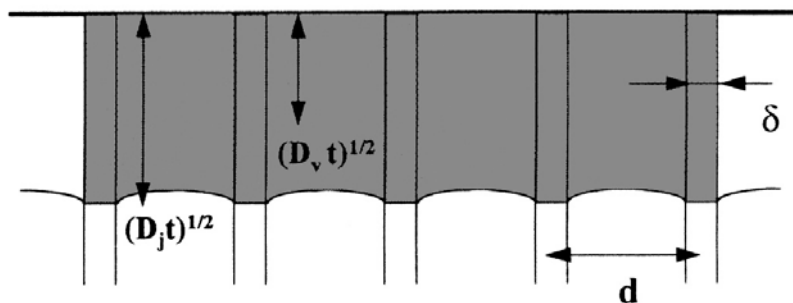


Figure 20 : Représentation schématique des flux de diffusion pour une cinétique de type A [34]



✓ Cinétique de type C:  $\sqrt{Dt} \ll \delta$  (figure 21). La pénétration due à la diffusion en volume est au contraire négligeable devant celle due à la diffusion intergranulaire. La profondeur de pénétration dans les joints de grains varie en fonction de  $\sqrt{t}$ .

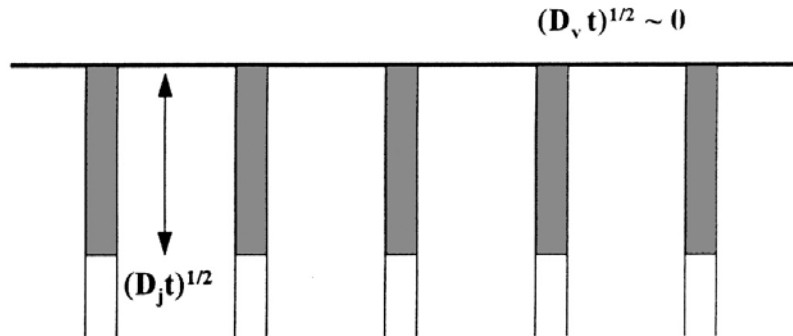


Figure 21 : Représentation schématique des flux de diffusion pour une cinétique de type C [34]

✓ Cinétique de type B:  $\delta \ll \sqrt{Dt} \ll d/2$  (figure 22). c'est le cas intermédiaire entre les deux situations précédentes. La profondeur de pénétration dans les joints de grains varie en fonction de  $t^{0.25}$  et en fonction de  $\sqrt{t}$  dans les grains;

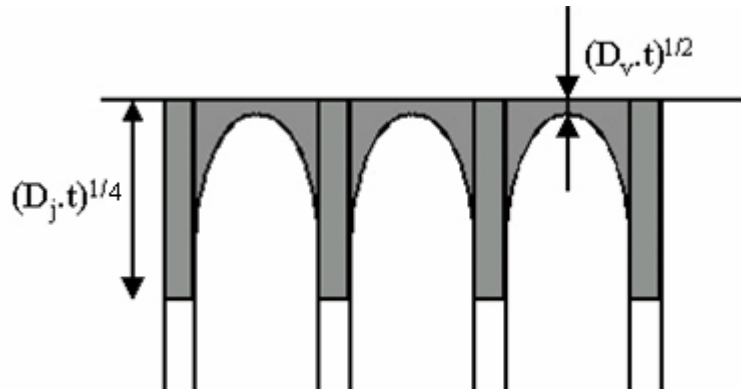


Figure 22 : Représentation schématique des flux de diffusion pour une cinétique de type B [34]

Il faut aussi remarquer que la diffusion intergranulaire peut, selon la nature de la source de l'élément diffusant, augmenter la concentration en soluté au voisinage des joints de grains (si la source est infinie) ou au contraire appauvrir le voisinage du joint de grains (si la source est limitée), en permettant une fuite de l'élément qui diffuse vers le cœur du substrat. La figure 23 présente les profils de concentration correspondant à ces deux cas.

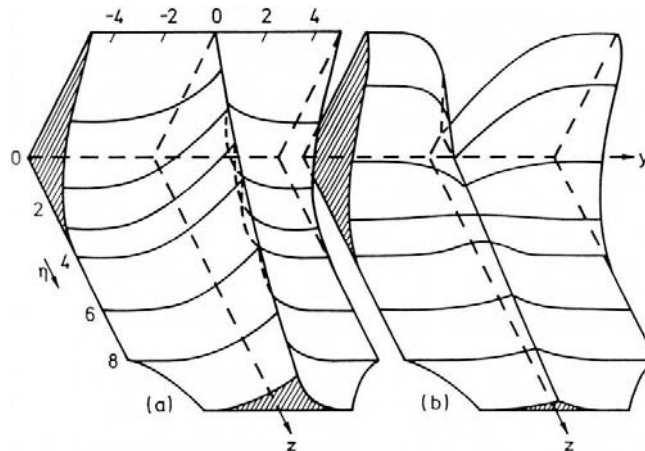


Figure 23 : Profils de concentration en 3D en fonction de la source de l'élément diffusant  
 a) source infinie b) source limitée [33]

Dans le cas où la diffusion est de type A, le matériau dans lequel s'effectue la diffusion peut être considéré comme un matériau homogène caractérisé par un coefficient de diffusion "effectif" qui prend en compte à la fois la diffusion dans le réseau (volume) et la diffusion intergranulaire. La valeur du coefficient de diffusion effectif peut être évaluée à partir de l'équation de Hart :

$$D_{eff} = (1 - f) \cdot D + f \cdot D_{jg} \quad (2)$$

où  $f$  est la fraction volumique de joints de grains, soit à peu près  $2\delta/d$  [35].

### 1.3.3.3 La notion de couple de diffusion

Lorsque l'on accole deux métaux, ou deux alliages binaires de compositions différentes, afin de les recuire à une température et pendant une durée fixées, on réalise un couple de diffusion.

Dans un couple de diffusion A / B, les coefficients de diffusion des deux éléments ne sont en général pas égaux. Les flux  $J_A$  et  $J_B$ , qui leur sont proportionnels, ne sont donc pas non plus égaux. On observe donc une asymétrie de la diffusion par rapport à l'interface initiale entre les deux côtés extrêmes du couple de diffusion. Cette asymétrie se traduit par un flux de lacunes dans la direction opposée (effet Kirkendall). Elle implique aussi un déplacement de l'interface initiale dans la direction opposée au flux de matière.

Dans le repère lié aux extrémités du couple de diffusion, le déplacement de l'interface initiale compense les effets de l'asymétrie de diffusion, et les profils de concentration seront identiques mais inversés. Il est alors possible de calculer un coefficient de diffusion global qui rende compte de la forme de l'unique profil de concentration. Un tel coefficient est appelé coefficient d'interdiffusion. Il n'est représentatif que du flux total de matière, et non du flux de chacune des deux espèces [35].

### 1.3.3.4 Diffusion réactive dans les systèmes binaires

Si les concentrations initiales des deux espèces du système sont suffisamment éloignées, en fonction de la structure du diagramme binaire, de nouvelles phases peuvent apparaître par diffusion. On parle de diffusion réactive.

✓ Les diagrammes de phases dans le cas de la diffusion réactive [34].

Un couple de diffusion est une structure hors équilibre thermodynamique. Si les deux constituants du couple ne sont pas miscibles en toute proportion, la zone de diffusion présente une succession de strates qui correspondent en principe à chacune des phases qu'indique le diagramme de phase pour la température donnée (figure 32). En réalité les différentes phases apparaissent successivement au cours de recuit de diffusion, mais il est difficile de prévoir laquelle apparaîtra la première. Cette incertitude est due à des raisons cinétiques (vitesse de germination et de réactions aux interfaces, valeurs différentes de coefficients de diffusion dans les diverses phases...) et non thermodynamiques: ce n'est pas nécessairement le composé qui a la plus grande enthalpie de formation (la plus stable) qui apparaît le premier, mais celui qui permet la diffusion la plus rapide.

La figure 24 montre la correspondance entre le profil de concentration dans un couple de diffusion et le diagramme de phases correspondant. Ainsi pour des métaux A et B alliés à la température  $T_0$ , on obtiendra successivement les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\beta$ , disposées sous la forme de couches parallèles à l'interface originelle. Chaque interface sera le lieu d'un saut de concentration, les concentrations d'une part et d'autre de l'interface sont définies par l'équilibre des deux phases en contact.

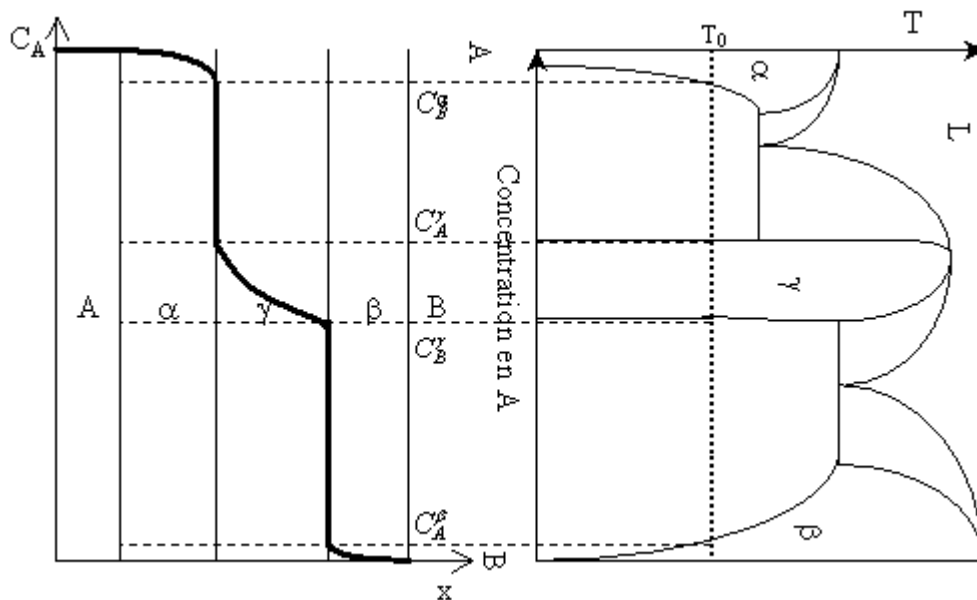


Figure 24 : Relation entre la structure d'un diagramme de phases linéaire typique A – B et le profil de concentration obtenu dans un couple de diffusion A-B recuit à une température  $T_0$ .

De plus aucune notion de distance n'est accessible via le diagramme de phases. C'est pourquoi les épaisseurs de chacune des phases dans un couple de diffusion ne sont fixées que par des considérations cinétiques, et non thermodynamiques.

✓ Cinétique de croissance des phases [34].

De manière générale, les lois de croissance des phases formées par interdiffusion sont de type linéaire-parabolique. En effet, pendant les premiers instants, la formation de la nouvelle phase est limitée par la cinétique de la réaction qui lui donne naissance. Elle suit donc une loi de cinétique linéaire. Cependant, lorsque l'épaisseur de la nouvelle phase devient importante, sa croissance est limitée par la diffusion des espèces qui la constituent. La croissance se poursuit alors selon une cinétique parabolique.

En raison des problèmes liés à l'apparition de nouvelles phases, la cinétique initiale peut donc ne pas être parabolique [36]. Toutefois F.M. d'HEURLE, P. GAS, J.PHILIBERT [37] indiquent que, pour des durées d'interdiffusion suffisamment longues, une loi parabolique doit nécessairement être suivie.

Dans le cas où la croissance d'une phase suit une loi parabolique, la cinétique peut être caractérisée par un coefficient dont les unités sont celles d'un coefficient de diffusion.

### *1.3.3.5 Diffusion réactive dans les systèmes ternaires*

Dans le cas des systèmes binaires, la succession des phases qui doivent apparaître par interdiffusion est déterminée à priori par le diagramme des phases à l'équilibre, mais seules des considérations cinétiques déterminent leur ordre d'apparition voire leur non-formation. Dans le cas des systèmes ternaires, la présence d'un troisième élément offre un degré de liberté supplémentaire au système. Ainsi, même la donnée du diagramme d'équilibre ne suffit pas pour déterminer à priori la succession théorique d'apparition des phases dans le couple de diffusion. Alors, dans les systèmes ternaires c'est le chemin de diffusion qui décrit la séquence des phases et des domaines biphasés rencontrée dans le couple de diffusion.

En particulier, pour déterminer l'ordre d'apparition des phases, il faut non seulement invoquer les critères cinétiques qui viennent d'être décrits dans le cas de systèmes binaires, mais surtout déterminer le "chemin de diffusion" qui sera suivi dans le diagramme ternaire.

✓ Cinétique de croissance des phases.

La croissance des phases suit une loi cinétique de type parabolique. Par contre, J.S. KIRKALDY et L.C. BROWN [38] ont montré que la cinétique de croissance ne pouvait en aucun cas suivre une loi parabolique dans le cas où la croissance des phases fait apparaître des zones biphasées liées à la perte de planéité des interfaces ou à l'apparition de zones de précipitation.

✓ La notion de chemin de diffusion [33], [39].

On considère la section isotherme d'un diagramme de phases ternaire A-B-C présenté sur la figure 25. On considère maintenant un couple de diffusion entre des membres extrêmes A et  $B_\alpha C_{(1-\alpha)}$  recuit à la température de l'isotherme choisie pour le diagramme.

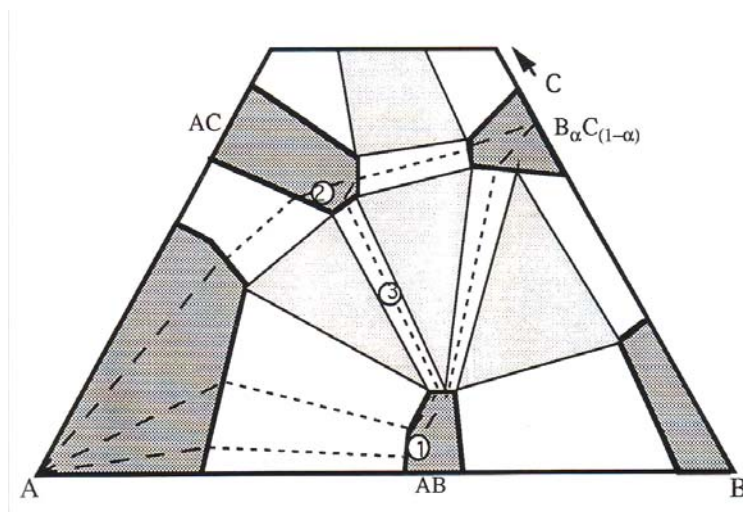


Figure 25 : Chemins de diffusion possibles pour un couple de diffusion A et  $B_\alpha C_{(1-\alpha)}$  dans le système ternaire (coupe isotherme) [33] et [39]

Selon le diagramme ternaire, on voit qu'il y a trois séquences des strates monophasées possibles : A / AB /  $B_\alpha C_{(1-\alpha)}$  (notée 1 sur la figure ), A / AC /  $B_\alpha C_{(1-\alpha)}$  (notée 2 sur la figure ) et A / AB / AC /  $B_\alpha C_{(1-\alpha)}$  (notée 3 sur la figure ). Tracer un chemin de diffusion consiste à reporter sur un diagramme ternaire la composition observée ou calculée dans les plans perpendiculaires à la direction de diffusion. On obtient alors trois courbes dans le diagramme de phases qui sont les chemins de diffusion des trois séquences décrites ci-dessus. Aux interfaces on aura un saut de concentrations, mais comme elles sont à l'équilibre thermodynamique, les points des concentrations de part et d'autres des interfaces sont reliés par les connodes dans le diagramme d'équilibre.

Si les chemins de diffusion représentent des structures stratifiées avec des interfaces planes et à l'équilibre thermodynamique, on parle de chemins de diffusion réels. Il faut noter que n'importe quelle courbe tracée dans un diagramme ternaire ne peut pas être considérée comme un chemin de diffusion. Il faut respecter les règles rapportées sous la forme de théorèmes par Kirkaldy [38].

La règle principale est celle de la conservation de la matière : le chemin de diffusion doit croiser au moins une fois la corde qui relie les compositions des membres extrémaux. Dans la plupart des cas les chemins de diffusion ont une forme en S. Le seul cas où le chemin de diffusion est une droite est celui où la diffusion s'effectue dans un domaine monophasé pour lequel les deux principaux coefficients de diffusion sont égaux.

Si les interfaces ne sont pas planes ou si les domaines traversés ne sont pas monophasés, on parle alors d'un chemin de diffusion virtuel. Dans ce cas, il faut comprendre un point donné le long du chemin comme représentatif de la composition moyenne à l'abscisse considérée dans l'échantillon. Un chemin de diffusion virtuel permet de définir la structure des couples de diffusion contenant des domaines biphasés (figure 26). Il existe un certain nombre de règles [33] et [38] permettant de prédire des structures obtenues à partir du chemin de diffusion.

- Un chemin de diffusion qui quitte un domaine monophasé pour entrer dans un domaine biphasé du diagramme de phases ternaire avec un certain angle par rapport aux connodes et revient dans le domaine monophasé initial fait apparaître une région de précipitation isolée (partie *def* sur la figure 26).
- Un chemin de diffusion qui quitte un domaine monophasé pour entrer dans un domaine biphasé du diagramme de phases avec un angle par rapport aux connodes mais ressort dans un autre domaine monophasé représente une interface ondulée associée à une zone de précipitation (partie *bc* sur la figure 26).

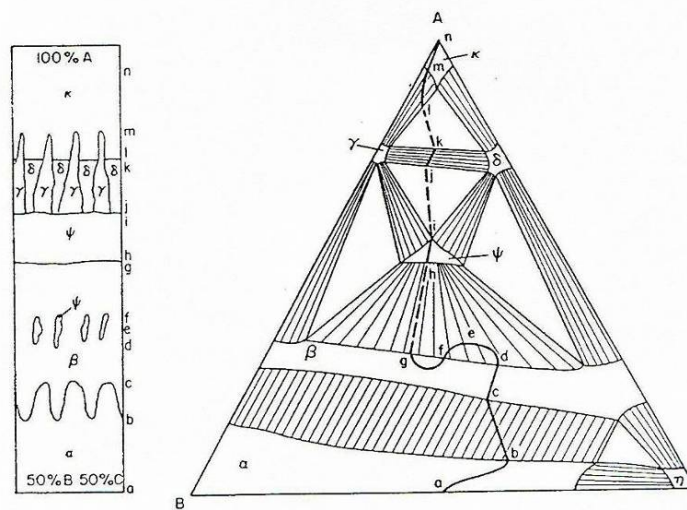


Figure 26 : Diagramme ternaire schématique illustrant les morphologies de différentes phases rencontrées lorsqu'on suit un chemin de diffusion tracé d'après J.B. Clark

### *1.3.3.6 Cas des couples de diffusion solide / liquide*

Jusqu'à présent, dans les phénomènes intervenants au cours de la diffusion réactive, l'état physique des constituants n'a jamais été mentionné. Seules leurs propriétés chimiques ont été abordées. Les principes énoncés sont donc valables pour les couples de diffusion solide / liquide, au même titre que pour les couples de diffusion solide / solide.

La diffusion dans les métaux liquides est beaucoup plus rapide que dans les solides: l'ordre de grandeur typique des coefficients de diffusion est de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s au voisinage de la température de fusion. Les couples de diffusion solide / liquide se caractérisent donc par une grande asymétrie de vitesse de diffusion. Lorsque le liquide est au contact d'un solide avec lequel il n'est pas en équilibre thermodynamique, il y a une dissolution du solide dans le liquide (ce sont les premiers instants de la réaction de galvanisation et d'aluminage).

Il faudra donc bien distinguer le cas des bains en équilibre de celui des bains hors équilibre. Dans le second cas, l'asymétrie de diffusion entraînera une dissolution du solide au contact du liquide jusqu'à ce que le bain se remette en équilibre. Si le chemin de diffusion prévoit l'apparition de nouvelles phases, la cinétique de croissance des nouvelles phases sera alors limitée par le terme de dissolution tant que le bain n'atteindra pas son équilibre. V.I. DYBKOV [40] a montré que les phases formées dans les bains non-équilibrés croissent jusqu'à une épaisseur limite. Les bains utilisés au cours de cette étude seront toujours en équilibre. On verra par la suite, que même lorsque le bain est en équilibre, la tôle se "dissout" dans le bain. La dissolution se traduit alors par la formation de phases solides (le bain se remet en équilibre pour former une autre phase), et la cinétique de "dissolution" devient ensuite celle d'une diffusion à l'état solide au travers du solide déjà formé (formation de la couche  $\tau_5$  lors de l'immersion).

Par ailleurs, l'asymétrie de diffusion rend d'autant plus facile la déstabilisation des couches réactives. Les domaines biphasés pourront donc se développer facilement, et on verra que les cinétiques de croissance peuvent alors être profondément modifiées. Ainsi, les cinétiques de croissance linéaires sont plus fréquentes que dans le cas des couples de diffusion solide / solide, car les processus d'interdiffusion peuvent être facilement gouvernés par les réactions d'interface, et non plus par la diffusion.

De plus, en raison des effets des termes d'énergie d'interfaces solide / solide (joints de grains), le liquide peut facilement pénétrer entre les cristaux d'un solide réactif, ce qui entraîne aussi l'apparition d'interfaces non planes. Ainsi, les interfaces avec les liquides sont rarement planes.

Les couples de diffusion comportant un membre liquide sont observés après émergence. Il ne faut donc pas oublier que la structure observée ne correspond pas à la totalité du couple de diffusion, mais seulement à sa partie solide, car l'autre membre est le liquide restant. Ceci doit en particulier être pris en compte dans les bilans matières.

Par ailleurs, les observations menées sur les revêtements ont lieu après refroidissement de l'échantillon. Si les effets en sont le plus souvent négligeables dans le cas des couples solide / solide, ils ne le sont plus dans le cas d'un liquide, car le refroidissement impose des transformations de phases indépendantes du processus d'interdiffusion lors de la solidification du liquide, et peut ainsi être à l'origine d'artéfacts. Dans cette étude les refroidissements sont effectués par trempe dans l'eau pour figer les réactions.

### *1.3.3.7 Cas des systèmes étudiés*

Dans le système Fe-Al-Si étudié dans ce travail, les coefficients de diffusion ne sont malheureusement pas bien connus. Leurs valeurs sont très dispersées dans les différentes études. On ne peut donc pas les utiliser de manière certaine. De plus, la recherche bibliographique fournit très peu de données sur le diagramme des phases à l'équilibre ternaire Fe-Al-Si. On va confronter les résultats expérimentaux avec le récent diagramme de phase publié par [41] et [42].

## II. Caractérisation du revêtement Al-Si avant austénitisation

Avant de passer à l'étude détaillée de l'évolution subie par le revêtement Al-Si durant le traitement thermique, il est nécessaire d'analyser finement la microstructure du revêtement dans son état de livraison.

Afin d'atteindre ce but, on a procédé à des analyses préliminaires de composition chimique par spectroscopie de sélection d'énergie (EDS) (tableau 5) et à des caractérisations microstructurales par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET). Les analyses EDS et les observations au MEB donnent respectivement une première indication sur la composition chimique des phases rencontrées et sur leur nature morphologique. Les analyses au MET permettent une identification cristallographique de ces phases et donc une validation des résultats obtenus en EDS et par MEB. Il s'agit de résultats originaux qui ne sont pas rapportés dans la littérature.

L'état des connaissances concernant le procédé d'aluminiage et les microstructures, que ce procédé engendre, a été présenté au chapitre I (paragraphe I.2.2). Le revêtement Al-Si est constitué des phases suivantes, présentées dans un ordre allant de l'interface de l'acier jusqu'à la surface du revêtement :

- A l'interface acier / revêtement on trouve une fine couche de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$ . Cette couche assure l'équilibre entre l'acier et la phase  $\tau_5$ .
- Une couche de composé ternaire  $\tau_5$ , formée par dissolution du Fe dans le bain au voisinage de l'acier lors de son immersion dans le bain. Cette couche se trouve au-dessus de la couche décrite précédemment. (Ces deux couches constituent la couche d'alliages interfaciale).
- La plus grande partie du revêtement est constituée de dendrites d'Al (les dendrites sont saturées en Fe et en Si). Cette couche d'Al renferme des lamelles d'eutectique ternaire Al + Si +  $\tau_6$  formées pendant la solidification à la sortie du bain. L'eutectique se trouve entre les dendrites d'Al.

Tableau 5 - Analyse EDS du revêtement Al-Si après aluminiage (voir figure 28)

Spot	Massique, %			Phase	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	50	8	42	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$	
Sp2	58	12	30	$\tau_5$	
Sp3	95	4	1	(Al + Si)	grains
Sp4	63	13	24	$\tau_6$	

La réaction d'aluminiage provoque l'apparition des phases riches en Si à deux endroits : la phase  $\tau_5$  (immersion) et l'eutectique ternaire (lors de solidification). Ces phases riches en Si possèdent des points de fusion inférieurs à la température d'austénitisation. La cartographie en Si réalisée par EDS (figure 27) illustre la distribution du Si dans le revêtement Al-Si à l'état de livraison.

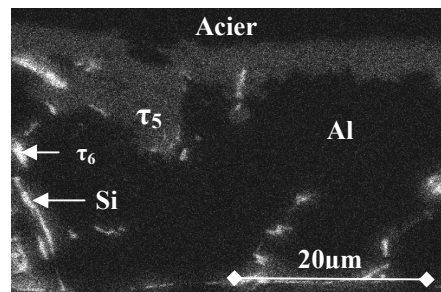


Figure 27 : Cartographie, réalisée par EDS, de la distribution du Si dans le revêtement Al-Si à l'état de livraison



La figure 28 montre le revêtement Al-Si à l'état de livraison en coupe, examiné au MEB et au microscope optique. L'eutectique ternaire (lamelles grises) est mieux visible au microscope optique. Il se trouve entre les gros grains d'Al qui contiennent jusqu'au 4% en masse de Si. La présence du Si et du Fe dans les grains d'Al diminue la température de fusion de ces grains, qui est alors située autour de 620°C.

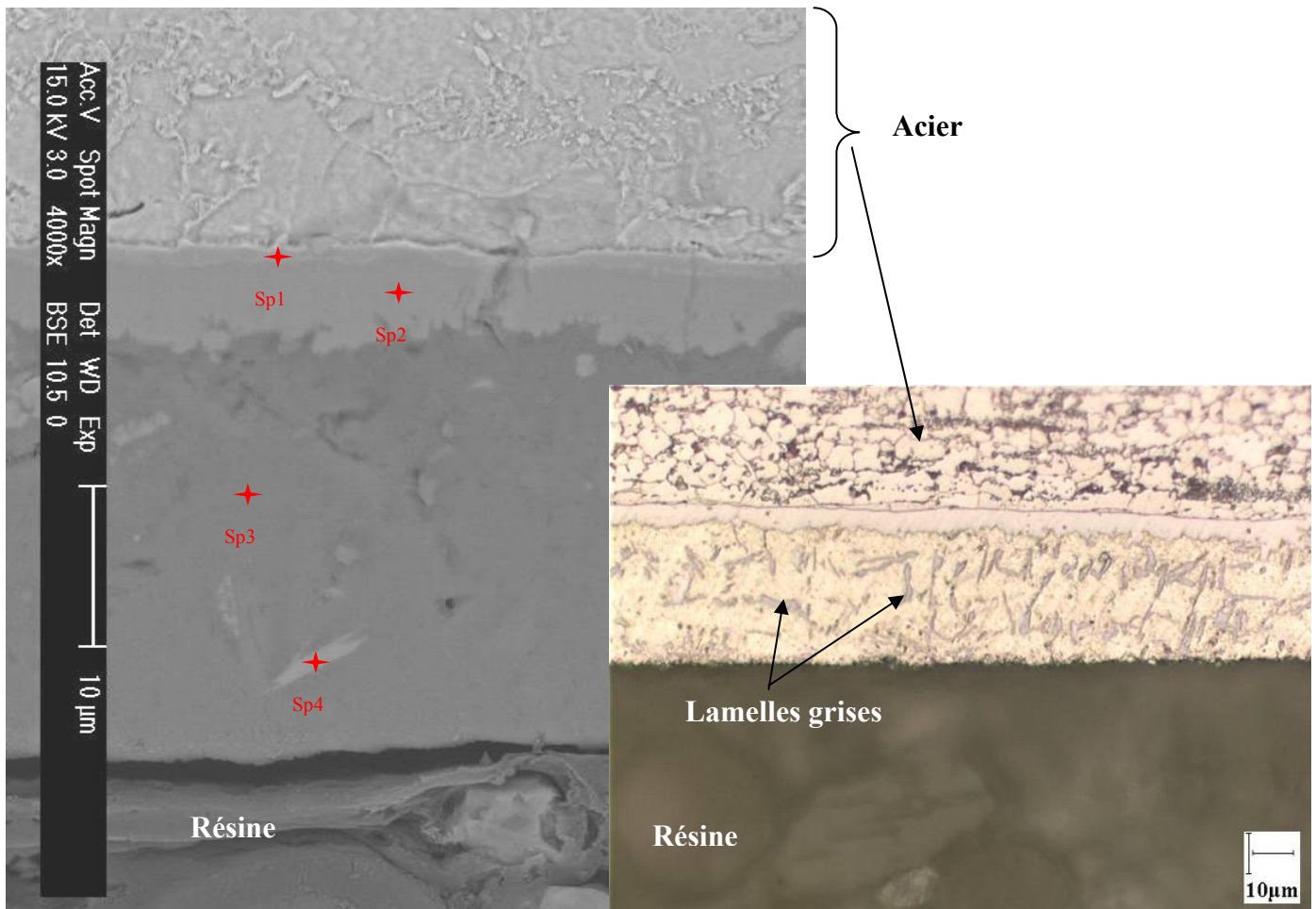


Figure 28 : Micrographie du revêtement Al-Si à l'état de livraison en coupe au MEB, en mode électrons rétrodiffusés (à gauche) et au microscope optique à droite

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à l'état de livraison à partir de la surface du revêtement confirment la présence de toutes les phases indiquées précédemment. La figure 29 correspond au spectre de diffraction obtenu dans l'épaisseur du revêtement, tandis que la figure 30 montre le spectre de diffraction de l'extrême surface. On retrouve toutes les phases principales notamment Al, Si et la phase ternaire attribuée au  $\tau_5$ . La ferrite détectée par les rayons X n'est pas montrée sur la figure 29. Comme attendu, le spectre issu de l'extrême surface ne montre plus de phase  $\tau_5$ , ni de ferrite.

Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : tube en Co, puissance utilisée 30kV et 30mA, l'angle compris entre 25° et 155° avec le pas 0,02°/3s. La pénétration des rayons en profondeur est estimée entre 11µm et 56µm selon l'angle pour les éléments Al, Si et Fe pris séparément. En extrême surface la pénétration est estimée à environ 3,5µm.



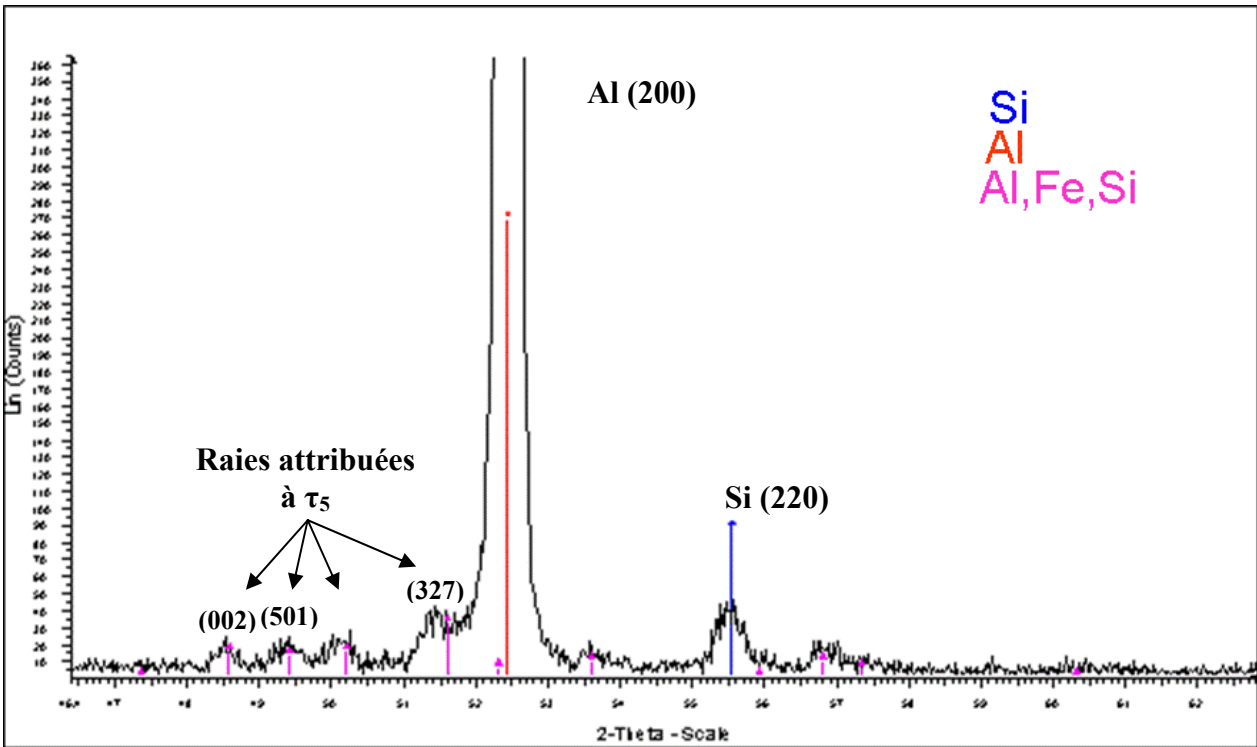


Figure 29 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu dans l'épaisseur du revêtement Al-Si, dans la zone angulaire  $2\theta$  située entre  $47$  et  $62^\circ$

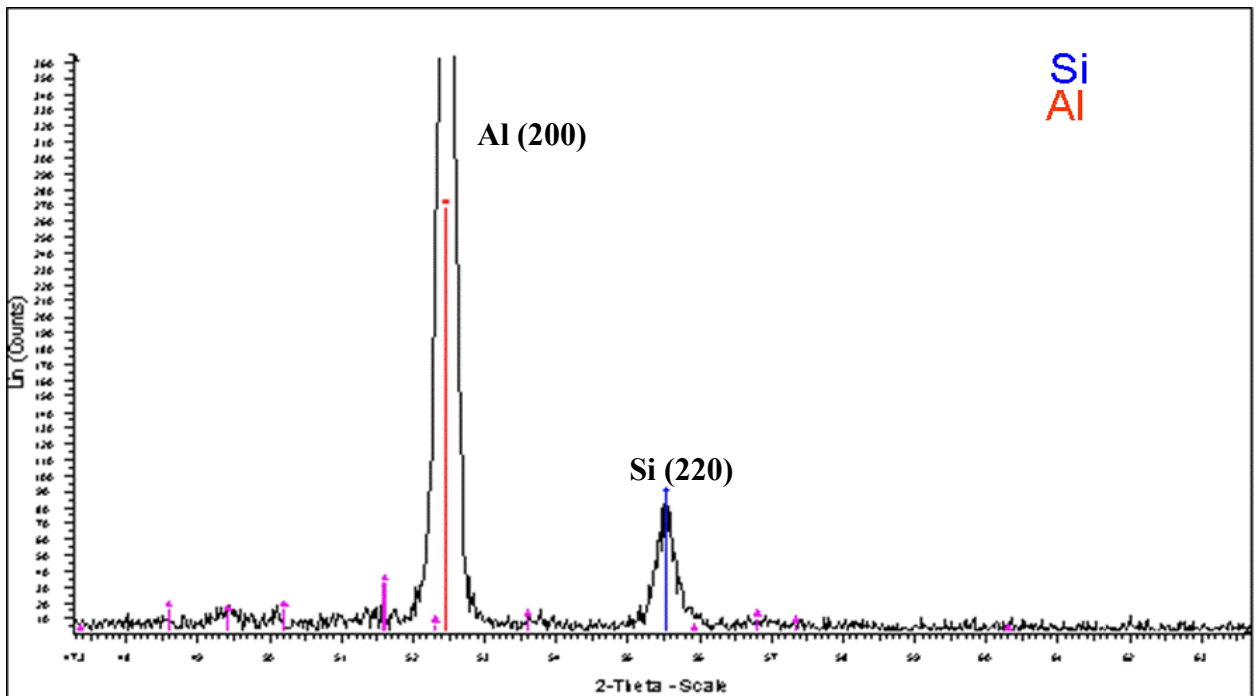


Figure 30 : Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante de l'extrême surface du revêtement Al-Si, raies situées dans la zone angulaire  $47 - 62^\circ$



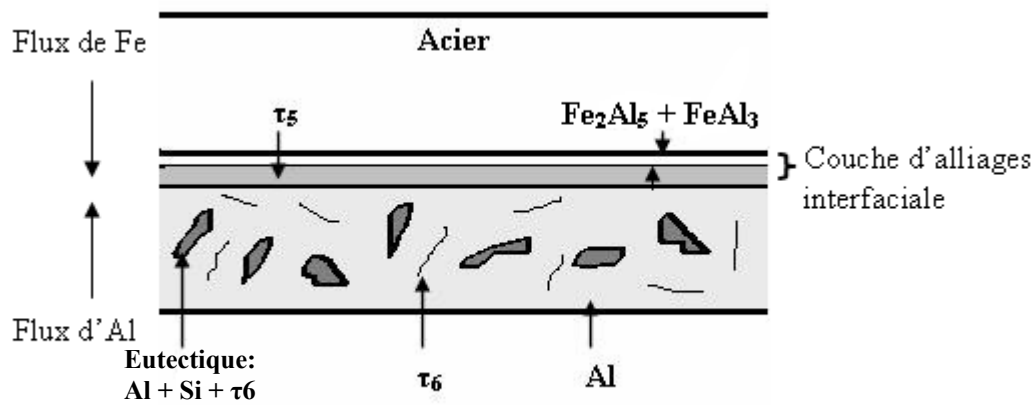


Figure 32 : Représentation schématique de la microstructure du revêtement Al-Si à la sortie du bain d'aluminiage

Les mécanismes de la formation du revêtement dans un bain d'aluminiage ainsi que la microstructure globale du revêtement Al-Si sont maintenant bien connus. Mais aucune analyse fine, à l'échelle du MET, n'a pour l'instant été conduite pour préciser l'identification de ces phases intermétalliques. On a donc décidé d'entreprendre une étude plus approfondie de ce revêtement.

Une lame mince de l'état de livraison a été préparée par la méthode Focused Ion Beam (FIB) décrite en annexe. Le prélèvement a été fait à travers le revêtement incluant un bout de l'acier dans le sens perpendiculaire au plan de la tôle. La figure 33 montre une micrographie MET, obtenue en fond clair, à partir d'une lame mince du revêtement entier, y compris l'interface avec l'acier.

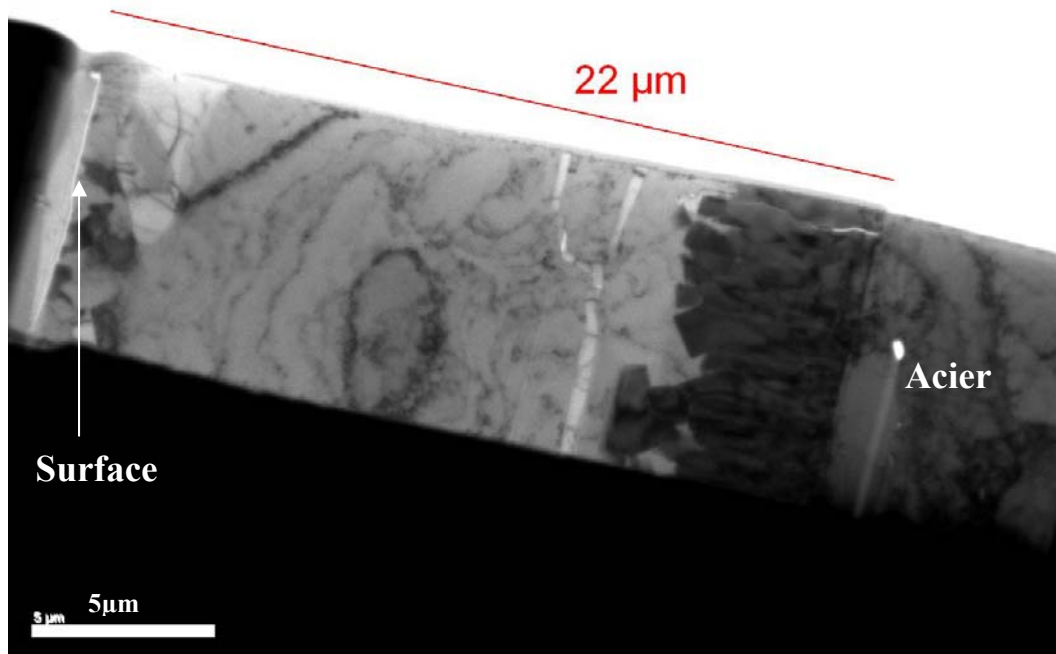


Figure 33 : Micrographie MET obtenue en champ clair à partir d'une lame mince préparée par FIB

Le tableau 6 résume tous les points d'analyse EDS enregistrés dans les différentes phases constituant la lame mince. Ces points sont montrés sur les extraits de la figure 33 qui suivent. Si l'analyse EDS montre les mêmes résultats pour différents points, on ne représente qu'un seul point.

Tableau 6 – Analyse EDS effectuée dans les différentes phases constituant la lame mince

Spot	Massique, %			Phase
	Al	Si	Fe	
NTT1	1	98	1	Si
NTT2	99	1	0	Al
NTT6	99	1	0	Al
NTT7	2	95	3	Si
NTT15	36	0	64	FeAl
NTT17	46	2	52	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
NTTX	52	9	39	$\tau_5$
NTTX9	53	10	37	$\tau_6$

## II.1 Identification des couches d'interface avec l'acier

Dans ce paragraphe, on présente la caractérisation de la couche d'alliage interfaciale inférieure. La figure 34 représente une micrographie MET agrandie de cette couche dont l'épaisseur a été délimitée par la ligne blanche pointillée.

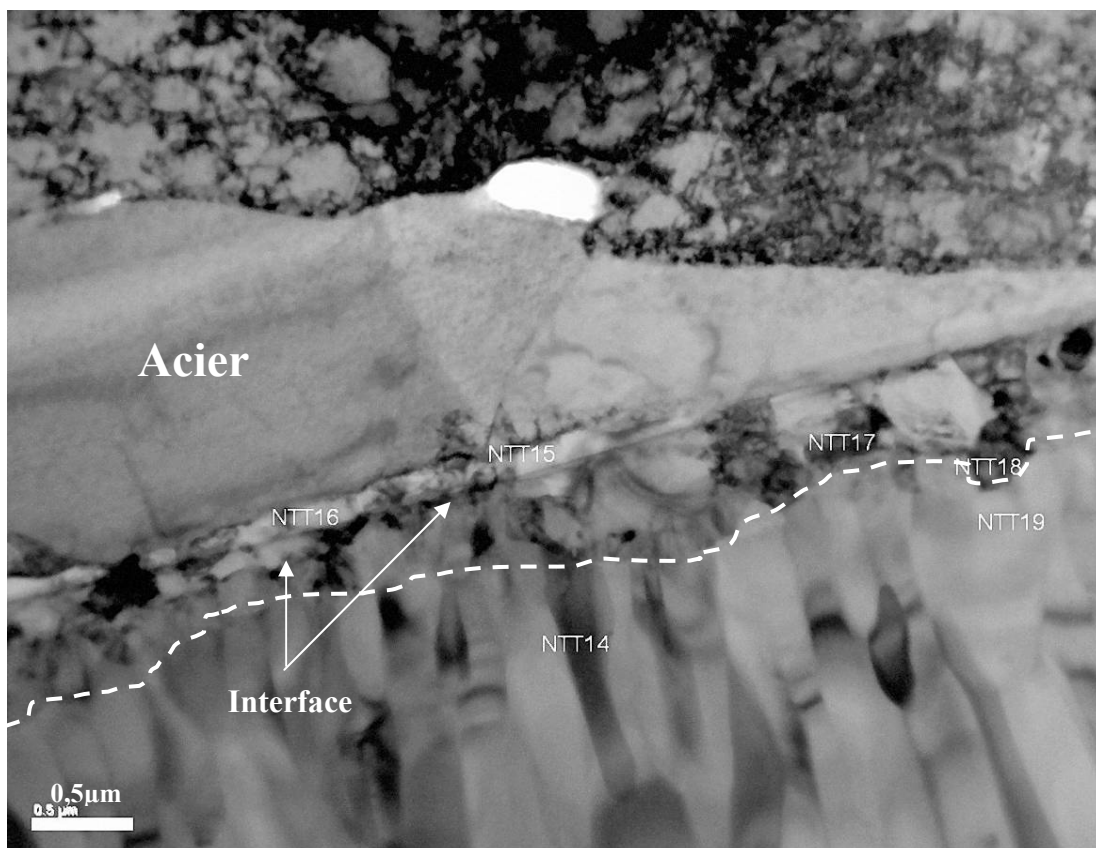


Figure 34: Micrographie de la couche interfaciale du revêtement Al-Si dans la zone en contact avec l'acier

Les points notés NTT15 à NTT18 indiquent les endroits d'analyse EDS semi-quantitative. On remarque que cette couche inférieure est constituée d'une bi-couche dont l'interface discontinue est pointée par les flèches blanches. Les points notés NTT15 et NTT16 correspondent à la couche au contact avec l'acier (les caractéristiques du point NTT15 sont données dans le tableau 6).

Le pourcentage atomique indique que cette couche peut être attribuée à la phase FeAl. En même temps, les résultats de l'analyse EDS pour Fe peuvent être erronés dû à la présence de l'acier à proximité. Vu la finesse de la couche, il n'a pas été possible d'obtenir un bon cliché de diffraction caractéristique.

Les points correspondants à la deuxième moitié de la couche inférieure sont les NTT17 et NTT18 dont l'analyse EDS semi-quantitative est également présentée dans le tableau 6 (NTT17, NTT18 étant identiques).

Le pourcentage atomique correspond plus ou moins à la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (ou FeAl<sub>3</sub>). Toutefois le pourcentage mesuré en Fe peut être erroné dû à la faible distance (moins de 0,5µm) entre les point NTT17 et l'acier. Pour confirmer la nature de cette couche un cliché de diffraction a été réalisé et est présenté à la figure 35.

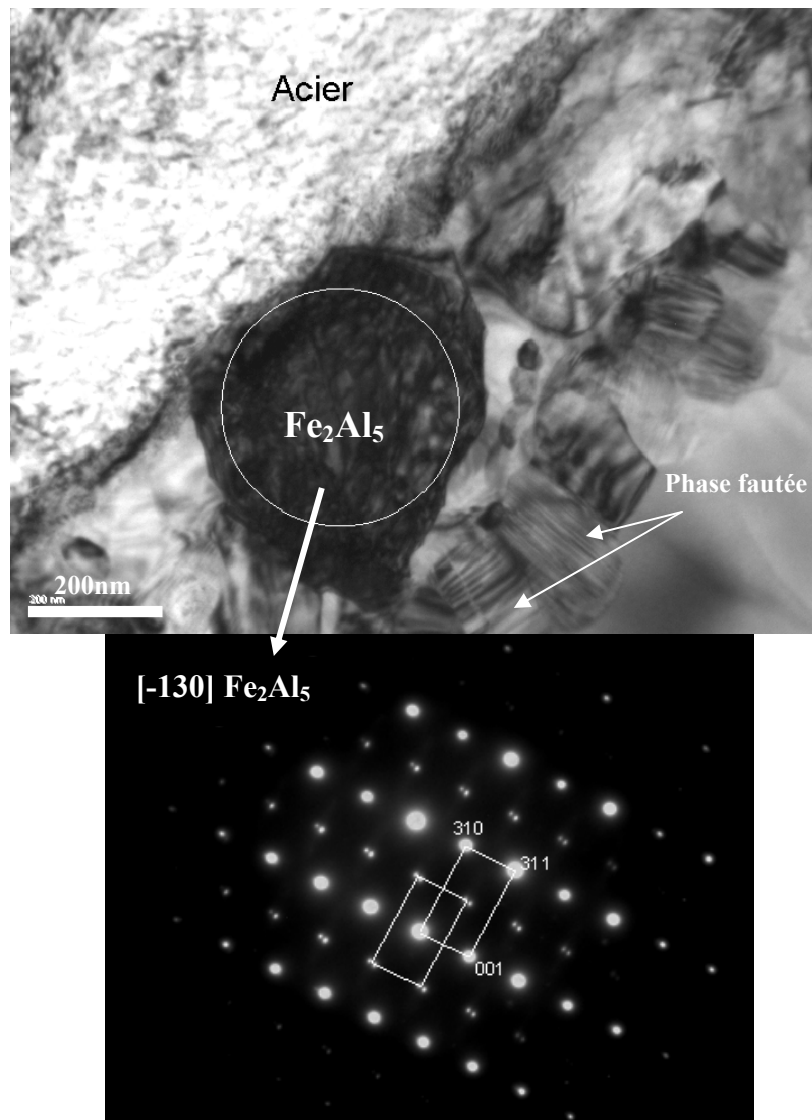


Figure 35 : Micrographie MET de l'interface acier / Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, et cliché de diffraction électronique de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (on note que cette phase est fautée)

Cette sous-couche présente une structure granulaire avec une phase fautée. Les clichés de diffraction obtenus sont caractéristiques de la phase  $Fe_2Al_5$ . La phase  $Fe_2Al_5$  cristallise dans le système orthorhombique et le cliché de diffraction présenté à la figure 35 a été obtenu suivant l'axe de zone  $[-130]$ . On note sur le cliché de diffraction des taches supplémentaires qui seraient liées soit à un micro-maclage soit à un effet d'ordre.

La couche supérieure de la couche d'alliage interfaciale est présentée sur la figure 36. L'épaisseur de cette couche est égale à environ  $5\mu m$ . L'analyse EDS au point NTTX se trouve dans le tableau 6.



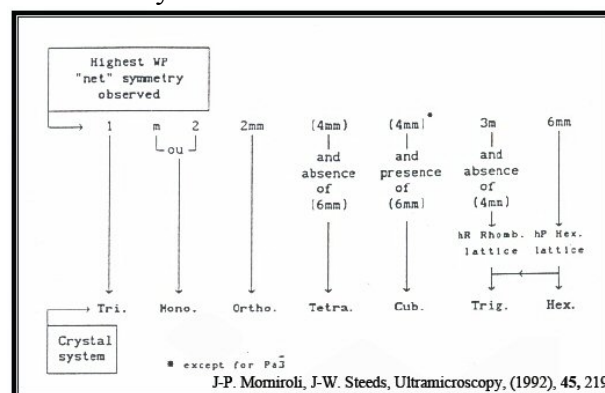
Figure 36 : Micrographie MET de la couche d'interface supérieure supposée  $\tau_5$  avec les points d'analyse EDS correspondants

La couche supérieure présente une structure colonnaire dont la nature serait attribuée, par analyse EDS, au composé intermétallique  $\tau_5$ . Les colonnes de cette structure sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres et semblent avoir une direction de croissance privilégiée. Pour rappel cette structure colonnaire se développe sur l'acier lors de son immersion dans le bain liquide d'Al.

Pour caractériser la phase colonnaire on a utilisé la microdiffraction, variante de la diffraction en faisceau convergent (CBED). Cette caractérisation comprend l'identification du système cristallin, du mode de Bravais, du groupe ponctuel et enfin du groupe spatial. Cette identification repose sur l'étude des symétries réduites et idéales de la zone de Laue d'ordre Zéro (ZOLZ) et du cliché entier (WP). La symétrie réduite tient compte uniquement de la position des réflexions alors que la symétrie idéale tient compte de la position et des intensités des réflexions [44] – [46].

Les clichés de diffraction obtenus suivant différents axes (figure 37) montrent que la plus forte symétrie réduite observée est  $\{(6mm), 6mm\}$ . D'après le tableau 7 cette symétrie indique que le système cristallin est hexagonal.

Tableau 7 – Identification du système cristallin en fonction de la symétrie réduite [44]



La symétrie idéale de ce cliché de diffraction, obtenue suivant l'axe de zone [0001], est  $\{(3m), 3m\}$  montrée également sur la figure 37 (lignes pleines). La figure 38 montre le cliché de diffraction entier (WP) suivant l'axe de zone [0001].

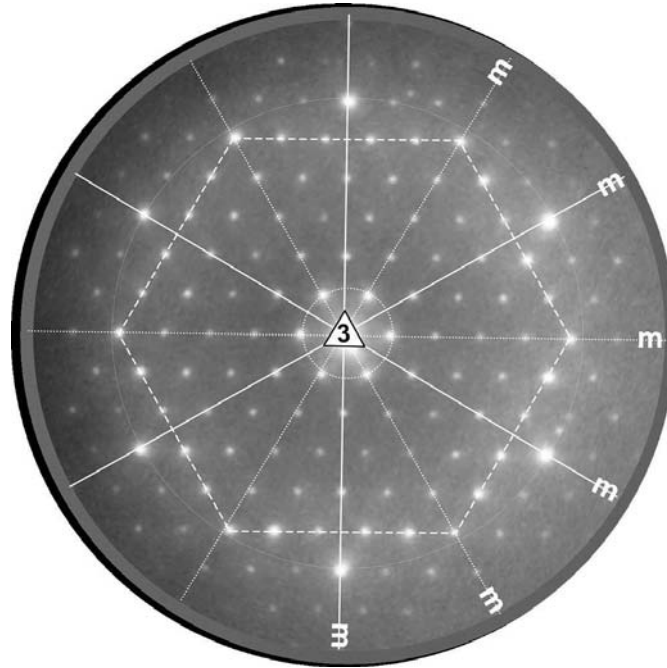


Figure 37 : Cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone [0001] montrant la symétrie  $\{(6mm), 3m\}$  pour la ZOLZ

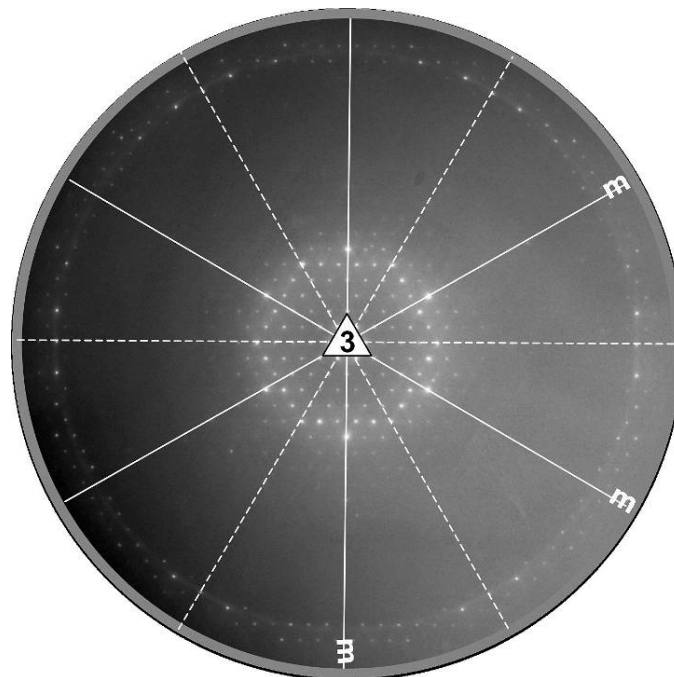


Figure 38 : Cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone [0001] montrant la symétrie  $\{(6mm), 3m\}$  pour le WP (les lignes pointillées indiquent la disparition des miroirs lorsque la symétrie idéale est prise en compte)



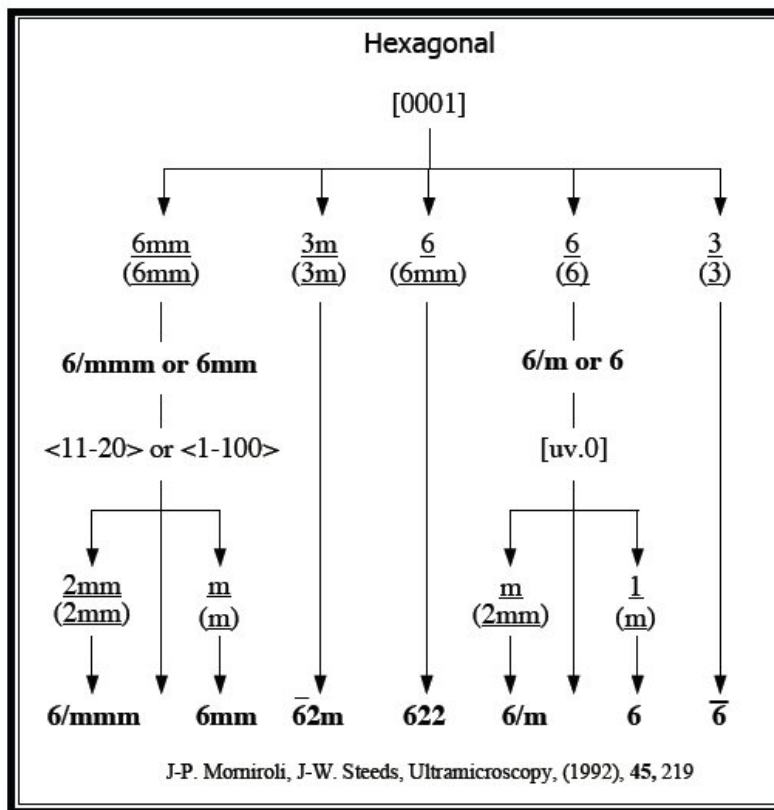
Les symétries réduites et idéales de la ZOLZ et du cliché WP (figure 38) sont regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8 - Symétries réduites et idéales de la ZOLZ et du WP

Axe de zone [0001]	Symétrie réduite	Symétrie idéale
ZOLZ	(6mm)	( <u>3m</u> )
WP	6mm	<u>3m</u>

Selon le tableau 9 [44], cette symétrie idéale qui tient compte de la position et de l'intensité des réflexions pour la ZOLZ et pour le WP, est caractéristique soit du groupe ponctuel  $\bar{6}2m$  soit du groupe ponctuel ( $\bar{6}m2$ ).

Tableau 9 - Identification des groupes ponctuels à partir des symétries idéales pour le système hexagonal [44]



Ces deux groupes ponctuels  $\bar{6}2m$  et ( $\bar{6}m2$ ) regroupe les groupes spatiaux suivants : P62m (P6m2), P62c (P6c2).

Ces groupes spatiaux se distinguent par la présence ou l'absence du plan de glissement axial c. Ce plan de glissement axial serait parallèle à la direction <1-100> ou parallèle à la direction <11-20> (c // <1-100> ou c // <11-20>). Les figures 39 et 40 montrent des clichés de diffraction dont les symétries sont idéales {(2mm), 2mm}. Cette symétrie est caractéristique du cliché de diffraction enregistrés suivant l'axe de zone <1-100> du système hexagonal.

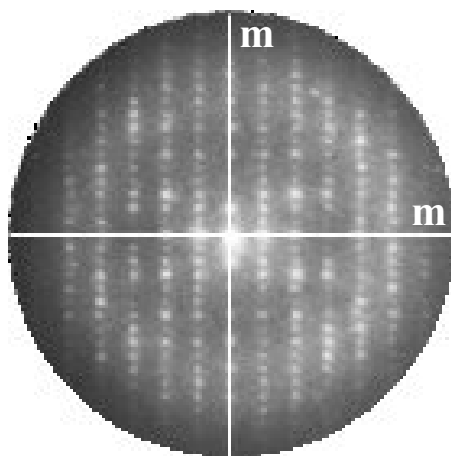


Figure 39 : Cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone  $\langle 1-100 \rangle$  montrant la symétrie  $\{(2mm), 2mm\}$  pour la ZOLZ

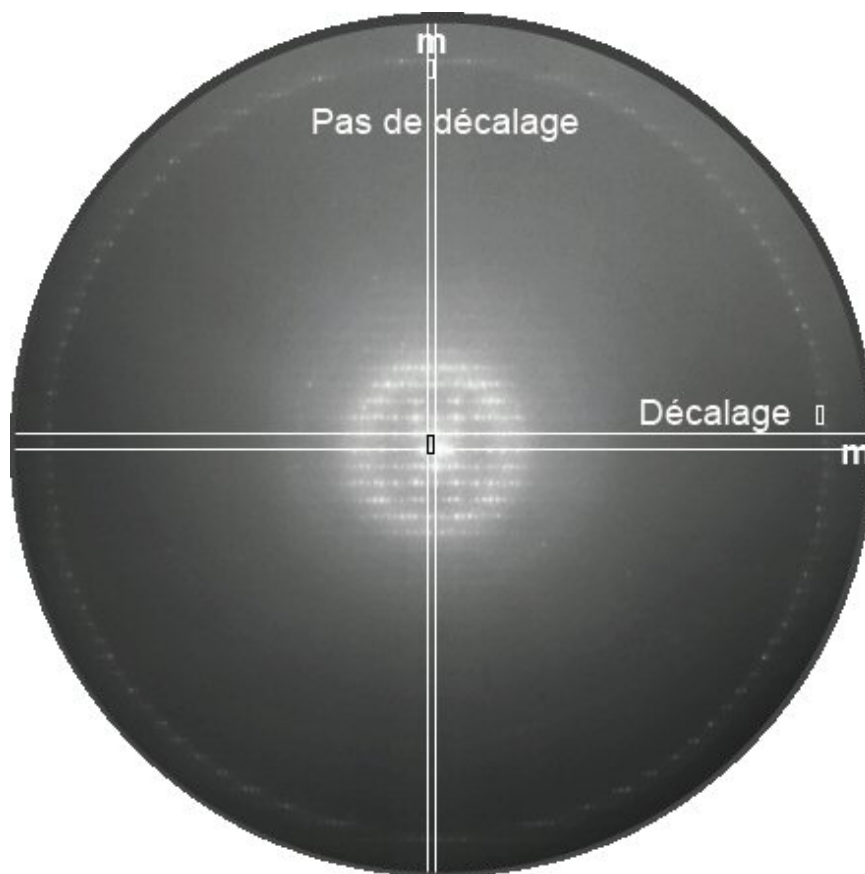


Figure 40 : Cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone  $\langle 1-100 \rangle$  montrant la symétrie  $\{(2mm), 2mm\}$  pour le WP

La comparaison de ce cliché enregistré avec les clichés simulés (voir figure 41) ne montre aucune différence de périodicité entre la ZOLZ et la zone de Laue d'ordre 1 (FOLZ), par contre il y a un décalage entre la ZOLZ et la FOLZ suivant le miroir horizontal (figure 40). Ces deux caractéristiques du cliché conduisent au symbole individuel d'extinction  $P..-$ . Ce symbole indique qu'il n'y a aucun plan de

glissement parallèle à l'axe  $\langle 1-100 \rangle$ . Par conséquent, ceci permet d'exclure le groupe spatial P62c. Il reste donc trois possibilités : P62m (P6m2), P6c2.

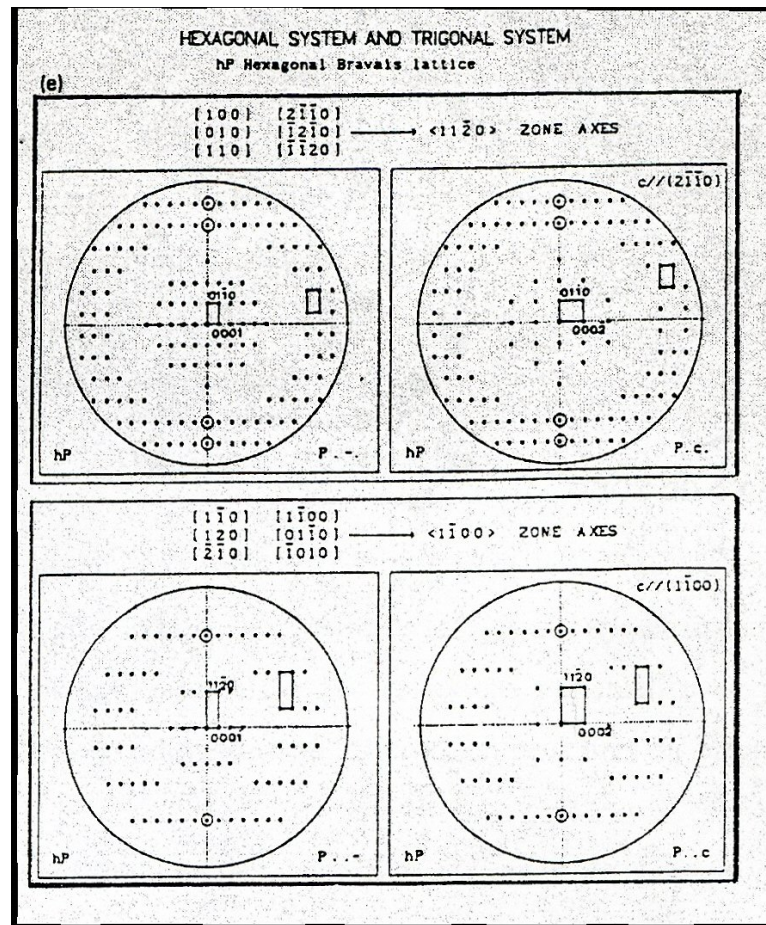


Figure 41 : Simulations des diagrammes pour le mode de Bravais P et les plans de glissements pour le système hexagonal

Pour enlever cette ambiguïté il faut enregistrer un cliché de diffraction suivant un axe de zone du type  $\langle 11-20 \rangle$ .

On n'a pas réussi à enregistrer ce cliché car la structure colonnaire croît probablement dans cette direction qui se trouve dans le plan de la lame mince. En revanche, on peut indexer les clichés de diffraction obtenus suivant les directions  $[0001]$  et  $[1-100]$  (figures 42 et 43).

En conclusion on peut affirmer que la structure colonnaire cristallise dans le système hexagonal et qu'elle appartient à l'un des deux groupes ponctuels  $\bar{6}2m$ , ( $\bar{6}2m$ ). La symétrie hexagonale correspond à la phase  $\tau_5$ , seul réseau hexagonal dans le système ternaire Al-Fe-Si, par contre son groupe ponctuel donné dans le tableau 4 ne correspond pas à celui trouvé par la microdiffraction. Cependant, la littérature rapporte une phase quaternaire  $Al_8FeMgSi_6$  [47] avec le même groupe spatial P62m. En même temps, il n'y a pas de Mg dans le revêtement Al-Si, ni dans l'acier. Il existe donc deux explications possibles: soit cette phase colonnaire est une phase hors équilibre non-identifiée, soit le groupe spatial attribué à la phase  $\tau_5$  est à reconsidérer. Il est peu probable que ce soit une phase hors équilibre par la nature même des réactions de dissolution dans le bain (équilibre locaux entre le bain et la surface de l'acier). On privilège donc la deuxième solution pour le composé ternaire  $\tau_5$ .

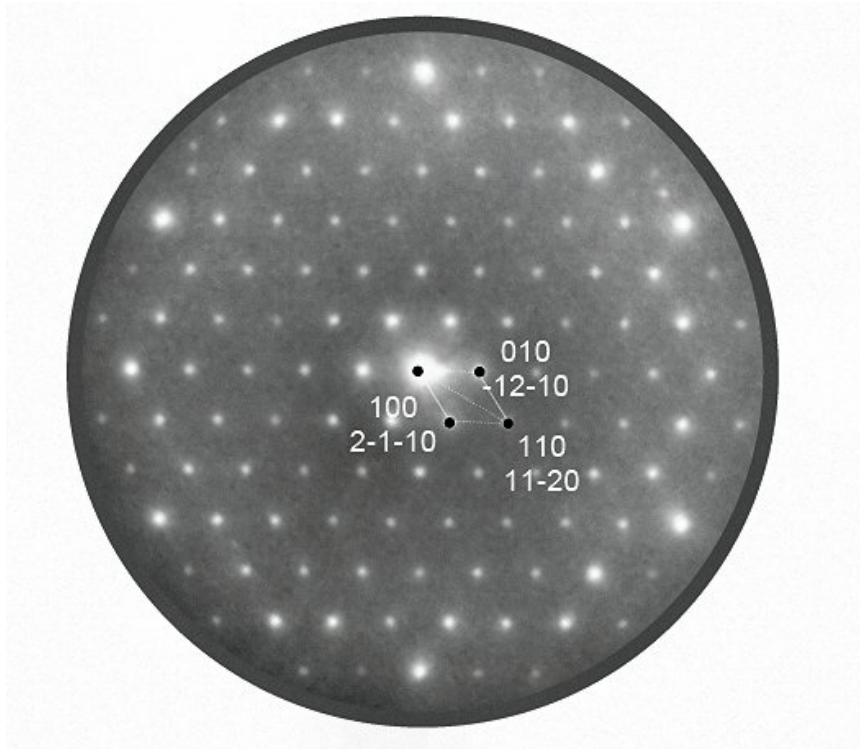


Figure 42 : Indexation du cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone  $[0001]$  de la phase colonnaire

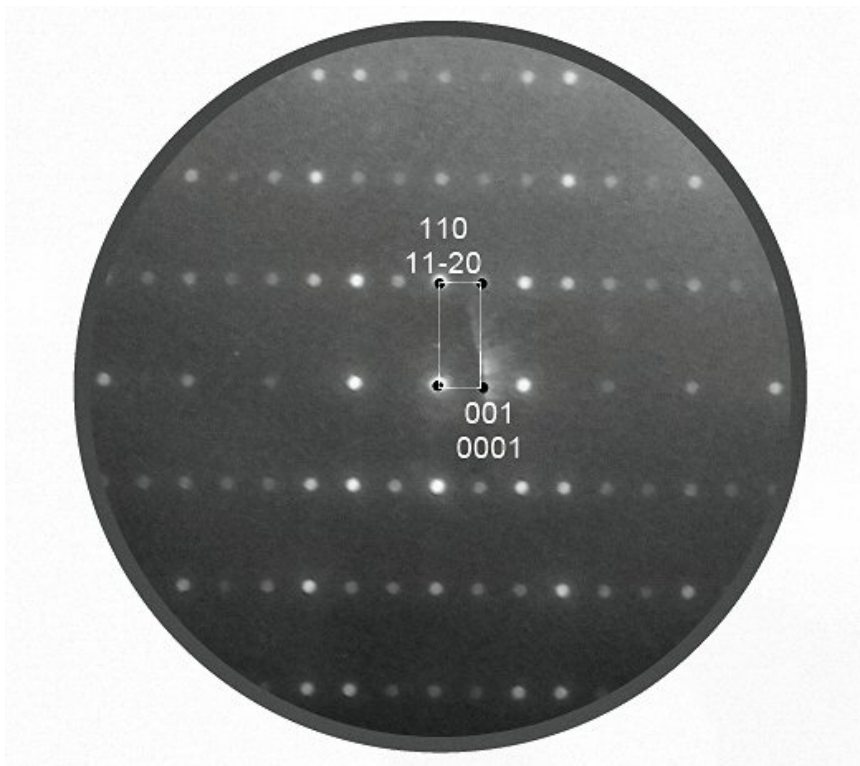


Figure 43 : Indexation du cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone  $[1-100]$  de la phase colonnaire





Par contre, la présence des taches supplémentaire fait penser que l'Al est en épitaxie avec une seconde phase (fine précipitation) dispersée en son sein.

L'analyse EDS du point NTT1 de la figure 44 (voir tableau 6) attribue cette phase à du Si contenant de l'Al et du Fe en solution solide. Le cliché de diffraction électronique enregistré au point NTT1 (figure 46) montre l'axe de zone [1-12] du Si (CFC).

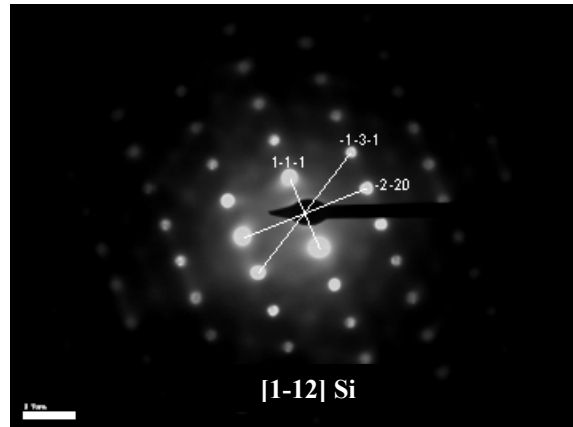


Figure 46 : Cliché de diffraction réalisé dans le point NTT1 correspondant au Si

On poursuit maintenant l'analyse de cette partie du revêtement par la zone représentée par le point NTTX9 de la figure 47. En ce point l'analyse EDS (tableau 6) attribue cette phase à un ternaire riche en Si, soit  $\tau_5$  ou  $\tau_6$ , seules phases ternaires présentes avant austénitisation.

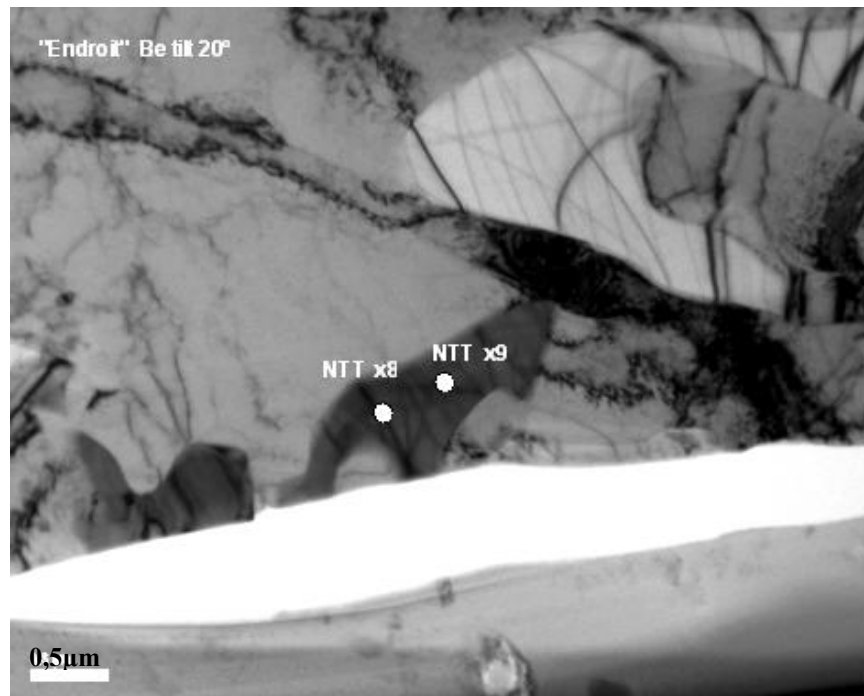


Figure 47 : Les endroits d'analyse EDS du composé ternaire riche en Si

Le seul moyen de distinguer ces deux phases ternaires est d'effectuer un cliché de diffraction, capable d'identifier la nature cristallographique de la phase. La figure 48 montre les clichés de diffraction enregistrés au point NTT3 (figure 44) correspondant probablement au composé ternaire  $\tau_6$ . Ces clichés peuvent être indexés suivant les axes [21-1] et [001] du système monoclinique, caractéristique du composé ternaire  $\tau_6$ .

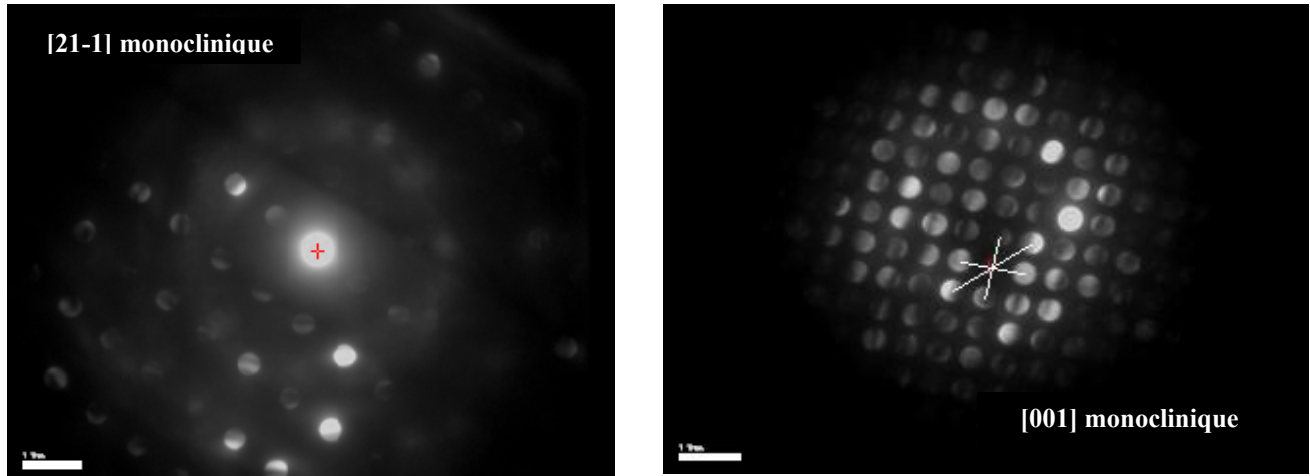


Figure 48 : Clichés de diffraction des électrons réalisés au point NTT3, ces clichés de diffraction seraient caractéristiques du composé ternaire  $\tau_6$  monoclinique

Plus loin, toujours dans cette partie non-alliée du revêtement (figure 49), on observe des plaquettes de Si (NTT7 – tableau 6), vues en coupe, au sein de la matrice Al (NTT11 de la figure 50). La composition aux points NTT7, NTT8 et NTT9 est identique.

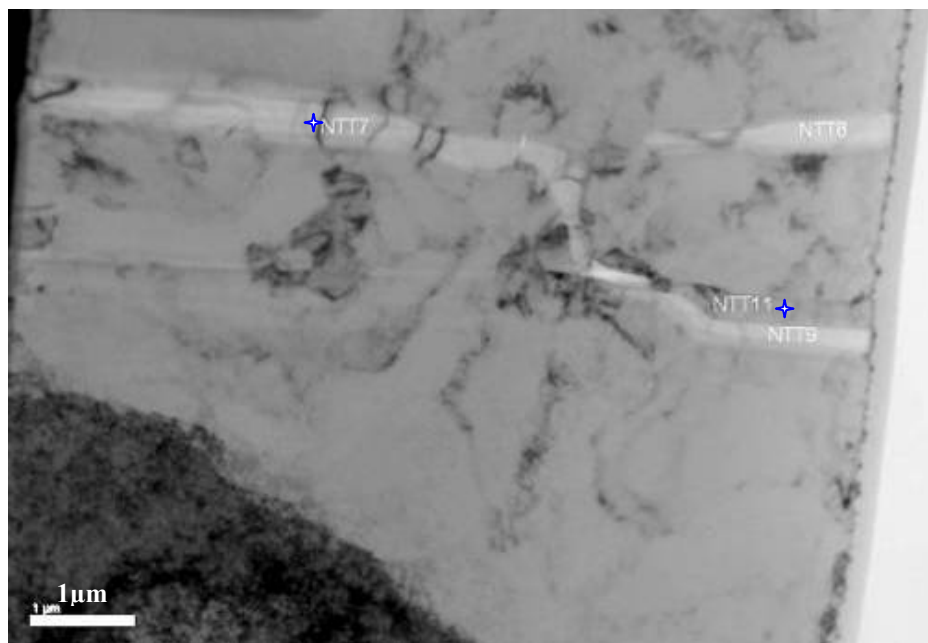


Figure 49 : Présences des plaquettes de Si (en coupe, elles apparaissent sous forme de bâtonnet), points NTT7, 8 et 9 au sein de la matrice Al (point NTT11)



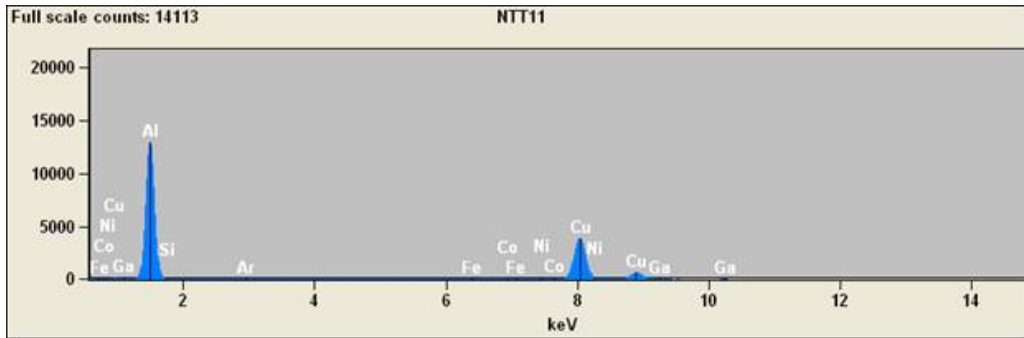


Figure 50 : Spectre d'analyse EDS montrant le pic d'Al enregistré au point NTT11

### II.3 Synthèse

L'analyse MET, réalisée sur cette lame mince préparée sur le revêtement à l'état de livraison (après aluminage) nous a permis de confirmer la nature des phases présentes avant traitement thermique d'austénitisation.

La figure 51 englobe toutes les phases identifiées par ces différentes techniques d'analyse mises en œuvre pour cette étude. Il faut noter que l'eutectique ternaire observé ne présente pas une structure lamellaire classique.

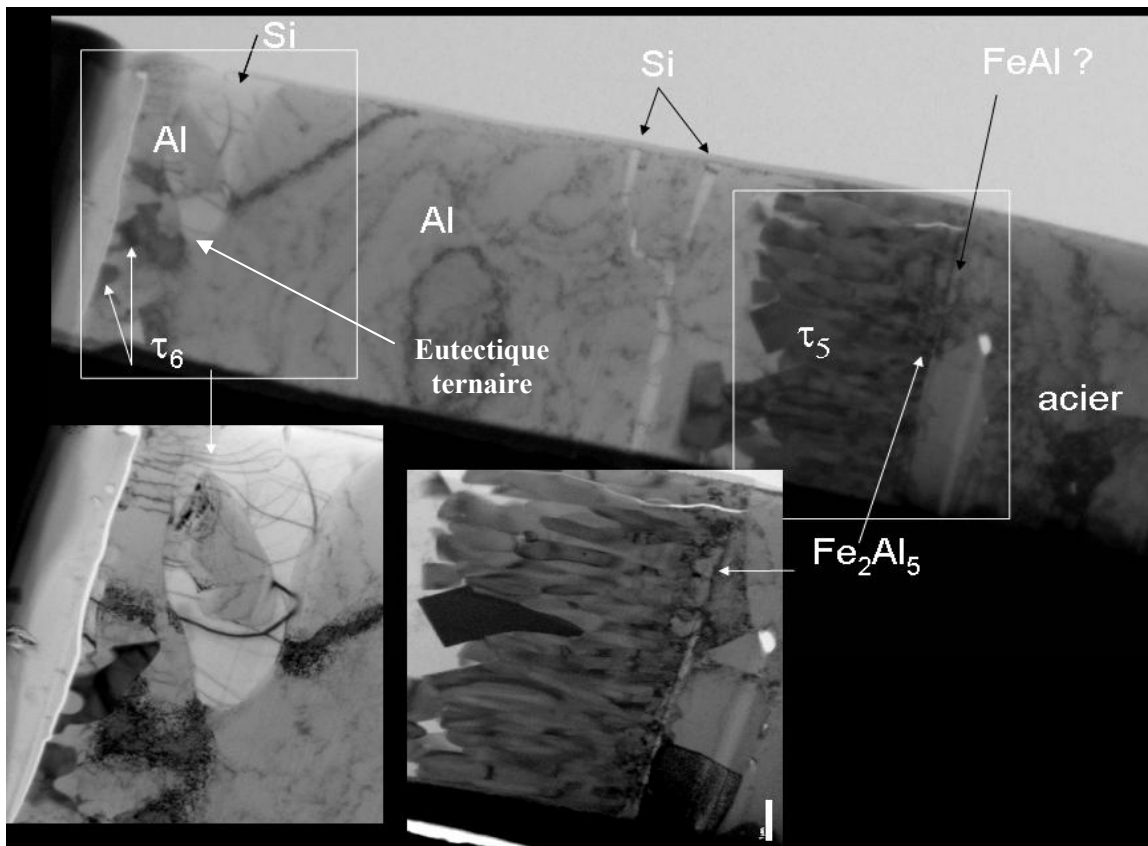


Figure 51: Image globale du revêtement Al-Si après l'étape d'aluminage avec toutes les phases identifiées

## II.4 Conclusions

1. L'analyse MET, conduite sur une lame représentative de l'état de livraison, a permis de confirmer la nature des phases présentes dans le revêtement Al-Si. Jusqu'à présent, seules analyses (MEB + EDS) avaient été effectuées sur ce type de revêtements.

2. La fine couche interfaciale inférieure consiste en deux sous-couches. La sous-couche discontinue le long de l'interface acier / revêtement correspond à la phase FeAl selon les analyses EDS. Il n'a pas été possible de prendre un cliché de diffraction de cette phase, en raison de la finesse de la zone. La seconde sous-couche à structure granulaire, au contact de la phase colonnaire, serait essentiellement en la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . La phase  $\text{FeAl}_3$ , annoncée dans le chapitre I de l'étude bibliographique (paragraphe I.2.2.1), n'a toujours pas pu être mise en évidence.

La présence de la phase FeAl à l'interface acier /  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  permet au système d'assurer l'équilibre thermodynamique le long de cet interface. Au contraire, l'absence de la phase  $\text{FeAl}_3$ , entre  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et la phase colonnaire, illustre que les équilibres thermodynamiques ne sont pas nécessairement établis le long de toutes les interfaces.

3. La couche d'alliage supérieure présente une structure colonnaire avec un axe de croissance privilégié. La microdiffraction indique le système cristallin hexagonal, ce qui correspond au composé ternaire  $\tau_5$ , conformément à ce qui était attendu. Toutefois le groupe spatial ne coïncide pas avec celui proposé par la littérature (voir tableau 4). Il est possible qu'on ait défini un nouveau groupe spatial pour le composé ternaire  $\tau_5$ , seul composé hexagonal dans le système ternaire Al-Fe-Si. La préparation d'une lame mince prélevée perpendiculairement à l'axe de croissance de cette phase colonnaire serait nécessaire pour déterminer avec exactitude le groupe spatial de la phase hexagonale  $\tau_5$ .

4. La couche non-alliée consiste essentiellement en Al contenant du Si en solution solide. On retrouve également les lamelles de Si qui font partie de l'eutectique ternaire, une zone particulière où les trois phases sont détectées au voisinage l'une de l'autre: la phase Al, les lamelles de Si et une phase identifiée comme le composé ternaire  $\tau_6$  riche en Si. Cette zone est représentative de l'eutectique ternaire se formant entre les joints de grains d'Al lors du refroidissement.

### III. Evolution du revêtement Al-Si durant le traitement thermique d'austénitisation

#### III.1 Problématique rencontrée

Le process d'emboutissage à chaud est une technologie de production des aciers à hautes caractéristiques mécaniques. Les avantages de l'emboutissage à chaud sont décrits dans la partie bibliographique. La technologie consiste à mettre une tôle pre-revêtue dans un four chauffé préalablement à la température d'austénitisation (880-900°C) pendant 5-10 minutes et ensuite de la transférer entre les outils d'emboutissage à chaud. La figure 52 montre le process d'emboutissage à chaud.

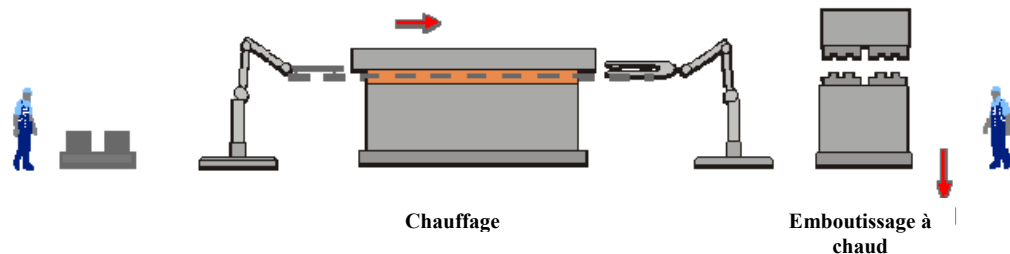


Figure 52 : Schéma des étapes du procédé d'emboutissage à chaud, proposé par Mercedes au cours d'un Symposium Auto (Cannes 2005)

Après emboutissage à chaud toutes les pièces sont soudées sur la caisse en blanc.

À l'état de livraison, le revêtement Al-Si est un revêtement multiphasé (les formations des phases de l'Al-Si pendant sa fabrication sont décrites dans le chapitre I.2.2.1). Après traitement thermique, ce revêtement se transforme en composés intermétalliques ternaires Al-Fe-Si et en Fe-Al binaires par interdiffusion et réactions de solidifications (figure 53).

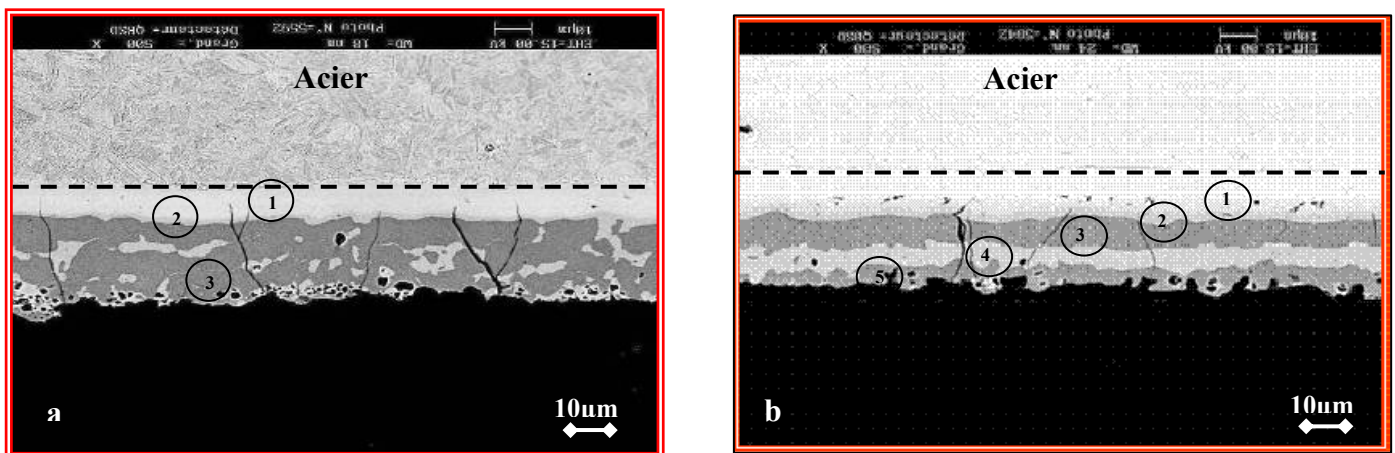


Figure 53 : Micrographies au MEB montrant différentes microstructures du revêtement Al-Si après austénitisation: a) microstructure à trois couches avec une surface hétérogène, b) microstructure à cinq couches montrant une surface homogène (une seule phase)

Les traitements d'austénitisation peuvent conduire à deux types de microstructure : une microstructure où on distingue clairement cinq couches (figure 53b), une autre microstructure où on ne distingue plus que trois couches (figure 53a). Sur la figure 53a, la couche correspondant à la couche 4 de la figure 53b est discontinue dans la couche majoritaire.

Avec la microstructure à trois couches on a rencontré les problèmes en soudage par point homogène : le domaine de soudage stable est trop petit pour garantir une bonne soudure des échantillons. Ceci peut être relié à la forte inhomogénéité et à la porosité de la surface des revêtements à trois couches.

Comme il a été indiqué dans l'introduction, un des objectifs de cette thèse est de déterminer les paramètres de traitement d'austénitisation conduisant à la constitution de la microstructure à cinq couches, idéale vis-à-vis des applications de soudage (pas de changements de microdureté surfacique pour le soudage par point homogène).

La seconde problématique de ce travail consiste à comprendre comment les gradients de composition en Al, Si et Fe sont conservés après des traitements thermiques à haute température avec des temps de maintien assez long (austénitisation) qui sont censés en effet les supprimer. La figure 54 illustre bien ce phénomène. Elle représente les profils de concentration en Al, Si et Fe (obtenus par EDS au MEB-FEG) après austénitisation. Des forts gradients chimiques sont conservés.

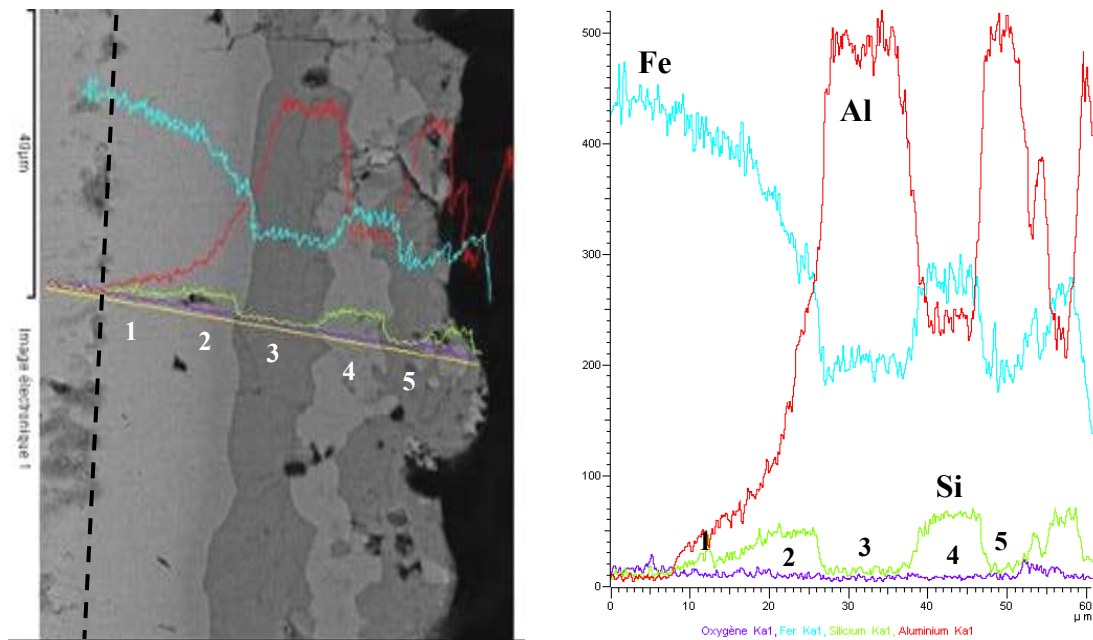


Figure 54 : Profils de concentration en Fe, Al et Si obtenus par EDS dans l'épaisseur du revêtement Al-Si après austénitisation

Cette thèse étudie l'ensemble des transformations de phases se produisant durant le traitement d'austénitisation.

Pour interpréter les résultats, on suppose ici que les équilibres thermodynamiques sont atteints le long des interfaces de toutes les phases, pendant les transformations de phases.

## III.2 Protocole expérimental

Des tôles pre-revêtues d'épaisseur 1mm et 2,3mm ont été traitées thermiquement à la température 900°C (température d'austénitisation) sous air.

Pour mieux comprendre toutes les transformations de phases, se produisant dans le revêtement pendant l'austénitisation, il a été décidé d'effectuer également des traitements thermiques interrompus. La figure 55 représente les enregistrements de température par thermocouples soudés sur les échantillons (1mm et 2,3mm) pendant leur chauffe dans le four pour deux températures d'austénitisation, 900 et 950°C. Une analyse complète du revêtement Al-Si est effectuée pour chacun de ces points.

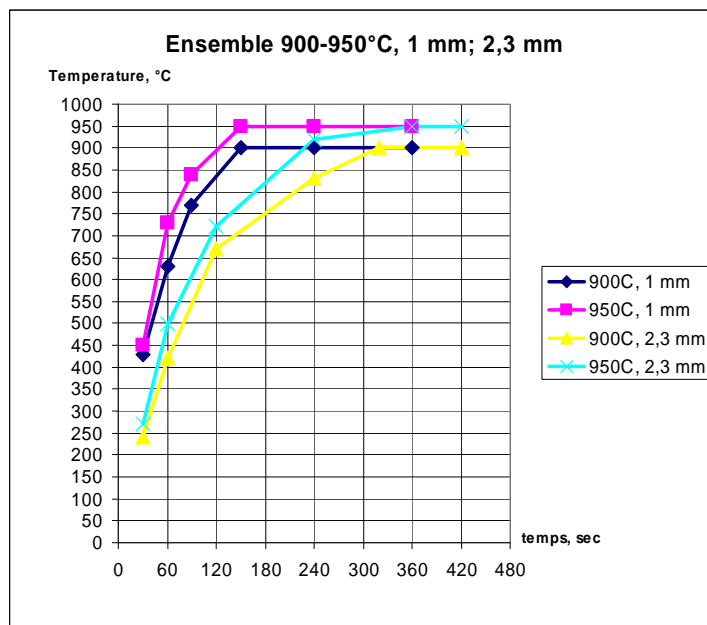


Figure 55 : Cycles de chauffe (à 900 et 950°C) par relevé des températures mesurées à l'aide de thermocouples soudés sur les échantillons aux temps 30, 60, 90, 150, 240 et 360 sec, pour deux épaisseurs d'acier de 1 et 2,3mm

Chaque échantillon a été poli et attaqué dans une solution Nital (2% de HNO<sub>3</sub> dans l'éthanol) pour révéler les microstructures. Ensuite, les échantillons ont été examinés en premier lieu au microscope optique (en coupe) et en second lieu au microscope électronique à balayage MEB (en coupe, analyse EDS et parfois en surface).

## III.3 Microstructure du revêtement à la température de 615°C

Ce premier traitement thermique interrompu correspond à 1 minute de chauffe d'un échantillon de 1mm d'épais, dans le four réglé à 900°C.

La température atteinte au bout de 1 minute pour cette épaisseur d'acier est de 615°C. A cette température, on s'attend à ce que la réaction suivante :  $Al + Si + \tau_6 \rightarrow L$  (transformation eutectique inverse à 577°C, repérée par le point E1 sur la figure 11a) se soit produite.

Le tableau 10 représente l'analyse EDS réalisée sur cet échantillon. Les points d'analyse EDS sont montrés sur la figure 56.

Tableau 10 – Résumé des analyses EDS effectuées sur l'échantillon ayant atteint la température de 615°C

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	92	5	3	Al	grains d'Al
Sp2	84	13	3	Eutectique	Riche en Si
Sp3	74	11	15	$\tau_6$	Riche en Si
Sp4	58	11	31	$\tau_5$	Riche en Si
Sp5	56	10	34	$\tau_5$	Riche en Si
Sp6	51	4	45	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	

La figure 56 montre l'image MEB de cette microstructure après le traitement interrompu au bout d'1 minute. La cartographie en Si par EDS au MEB-FEG de cet état (figure 56b) montre que le Si est localisé dans deux endroits: dans la phase intermétallique  $\tau_5$  et dans la zone entre les joints de grains d'Al (les grains d'Al restent solides à cette température). Cette zone marquée par la lettre L est en effet l'ancien eutectique fondu à 577°C. On peut comparer cette cartographie avec celle obtenue à l'état de livraison (voir figure 27). On note la croissance du composé ternaire  $\tau_5$  ainsi que l'évolution de tailles des grains d'Al, ici ils sont plus petits. L'eutectique ternaire fondu à 577°C entraîne la dissolution des grains d'Al à leur extrémité. Cette évolution sera mieux démontrée par le traitement thermique spécifique fait par effet Joule qui sera exposé plus loin.

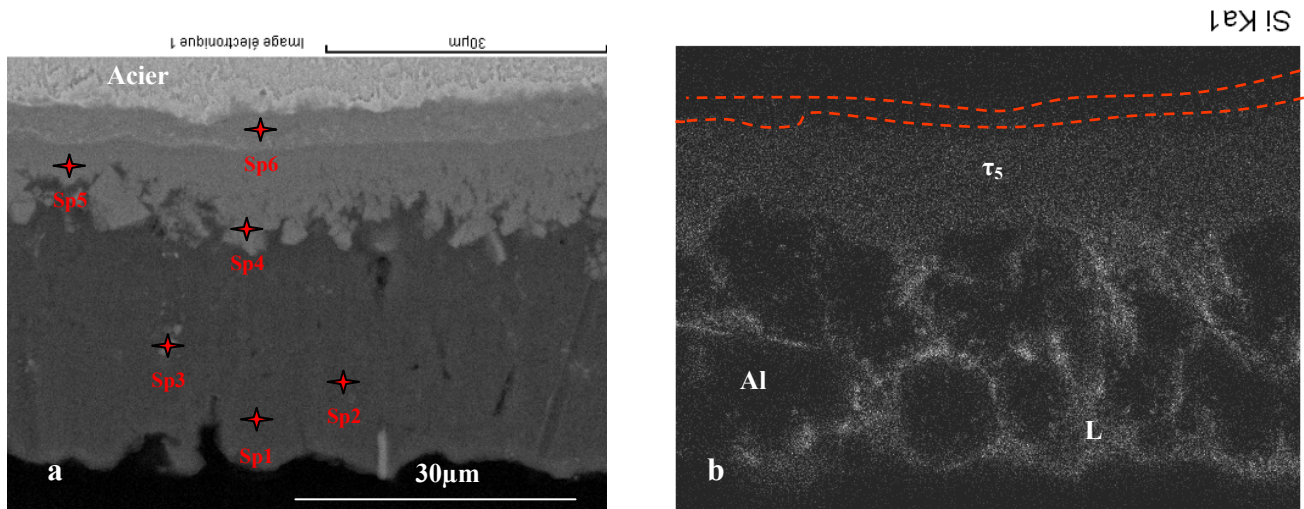


Figure 56: a) Micrographie MEB obtenue en mode rétrodiffusé et en coupe transverse du revêtement Al-Si après 1 minute de traitement thermique avec positionnement d'analyse EDS, b) cartographie du Si effectuée sur cet échantillon au MEB-FEG (à effet de champ)

La figure 57 représente une coupe isotherme réalisée à la température 600°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si. Cette coupe montre l'existence des domaines mono-, bi- et triphasés. La réaction eutectique a eu lieu à 577°C (tableau 3) en donnant de la phase liquide qu'on note sur le diagramme près de l'axe binaire Al-Si à environ entre 12 – 14% de Si. Toutefois, on note l'existence d'un petit domaine monophasé appartenant à l'Al solide (non-fondu) dont la température de fusion est de 620°C.

La figure 58 représente une partie basse agrandie de la coupe isotherme à 600°C où les points d'analyse EDS ont été positionnés. Le point sp1 appartient plutôt aux grains d'Al avec le Si et le Fe en solution solide. Le point sp2 se trouve à la limite des domaines triphasé  $\tau_6 + L + \text{Al}$  et biphasé  $\tau_6 + L$ . Le liquide provient de la réaction eutectique inverse et se trouve entre les joints de grains d'Al. Le point sp3



se trouve dans le domaine biphasé  $\tau_6 + \text{Al}$ . Ce composé se trouve aussi entre les joints de grains d'Al. Les points sp4 et sp5 se trouvent au voisinage du domaine du composé ternaire  $\tau_5$ . Le point sp6 se trouve à proximité du composé binaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  indiquant la croissance de cette couche pendant la chauffe.

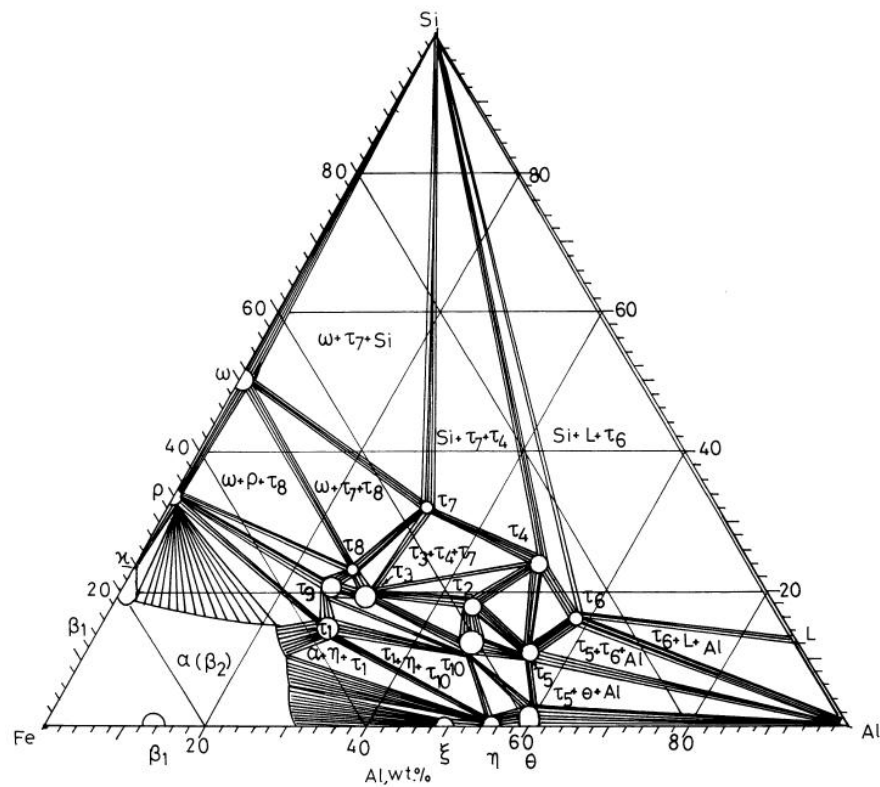


Figure 57 : Coupe isotherme réalisée à 600°C dans le ternaire Al-Fe-Si avec toutes les phases existantes dans ce système [42]

En conclusion on peut dire que les phases trouvées par analyse EDS coïncident bien avec la coupe isotherme à 600°C à l'exception peut-être de l'extension des domaines monophasés.

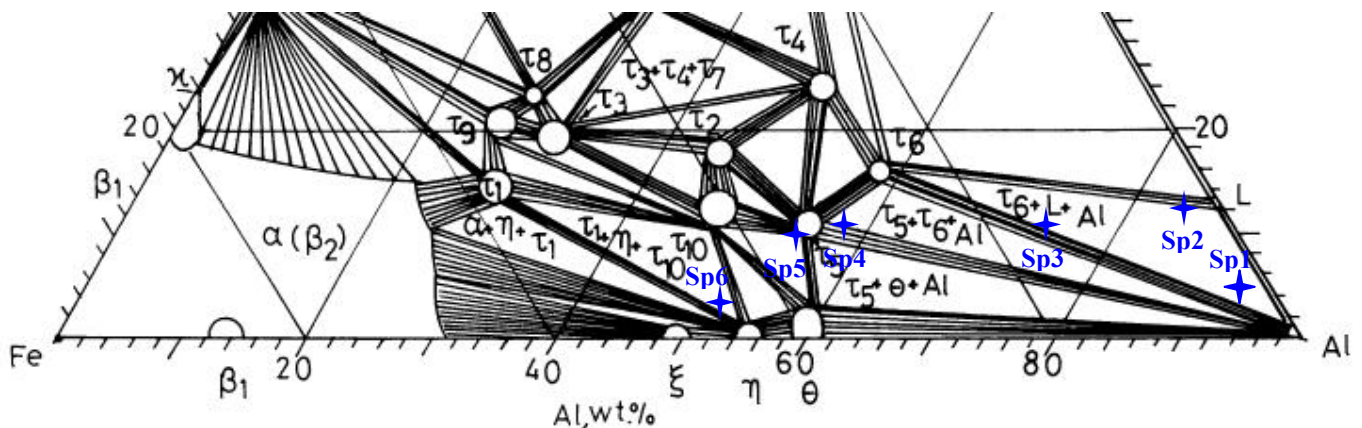


Figure 58 : Partie basse agrandie de la coupe isotherme réalisée à 600°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si avec les points d'analyse EDS (en bleu) superposés sur la coupe



❖ **Chauffage par effet Joule.** Pour mieux visualiser l'avancement de la transformation de phases à la température de 615°C on a effectué un autre traitement thermique (figure 59). Ce traitement consiste à chauffer rapidement (~100°C/s au lieu de 10°C/s pour le traitement thermique précédent) l'échantillon à 600°C par effet Joule (cette température a été choisie pour éviter la surchauffe de l'échantillon au-dessus de 615°C suite à un chauffage trop rapide) puis à effectuer un maintien isotherme à cette température pendant 1 minute suivie d'une trempe à l'eau.

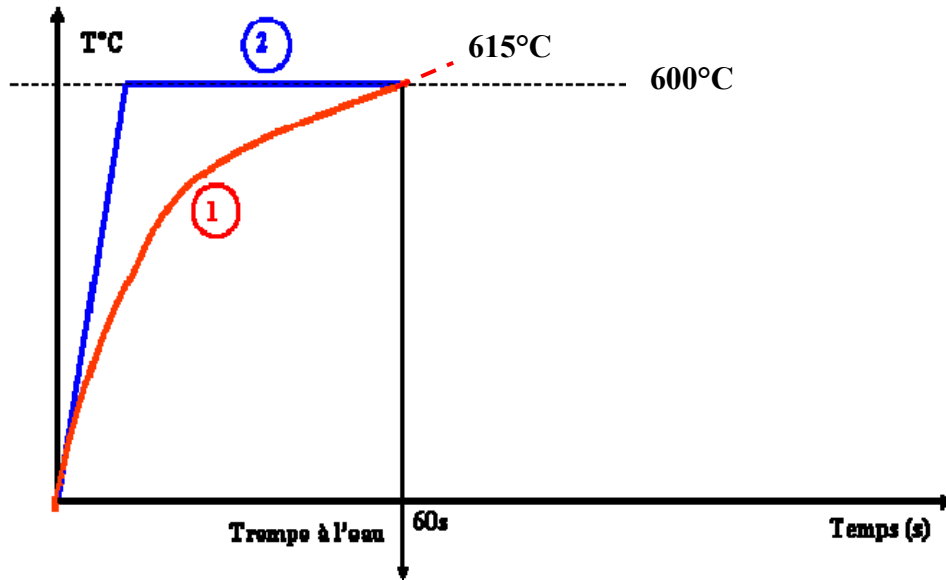


Figure 59 : Représentation des cycles de chauffage utilisés : 1) chauffage par convection dans un four à résistance (situation classique) et 2) chauffage par effet Joule

Pendant la chauffe on atteint la première température de transformation de phases à 577°C. A cette température on a la réaction suivante : l'eutectique ternaire (Al + Si +  $\tau_6$ ) fond en donnant du liquide riche en Si. On suppose que le flux de Fe venant de l'acier fait croître la phase intermétallique ternaire  $\tau_5$  aussi riche en Si dans cette phase liquide formée entre les joints de grains d'Al. L'existence de cette réaction dans la phase liquide est illustrée par les excroissances des cristaux de  $\tau_5$  croissant librement dans la phase liquide (ligne bleu sur la figure 60). La diffusion à l'état liquide est beaucoup plus rapide qu'à l'état solide, ceci permet l'enrichissement très rapide du liquide en Fe. Cette réaction est accompagnée par la solidification isotherme du  $\tau_5$  dans le liquide. L'existence des phases à point de fusion inférieur à la température d'austénitisation permet donc au système d'enrichir le revêtement en Fe tout en gardant les zones initialement riches en Si.

En même temps les grains d'Al restant solides (la température de fusion de l'Al saturé en Si est de 620°C) s'enrichissent lentement en Fe. La présence d'une phase liquide autour des grains d'Al entraîne la dissolution des grains d'Al à leur extrémité et la formation locale d'une phase liquide de composition eutectique grâce à l'enrichissement en Fe. L'enrichissement continu en Fe permet ensuite de solidifier ce nouveau liquide en  $\tau_5$  par le mécanisme de solidification isotherme décrit précédemment. Dans ce cas les cristaux de  $\tau_5$  croissent également librement dans le liquide (ligne rouge sur la figure 60).

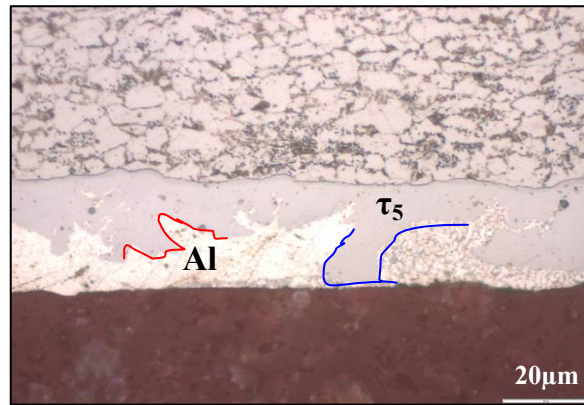


Figure 60 : Micrographie optique montrant la microstructure du revêtement Al-Si après chauffage rapide suivi d'un maintien isotherme pendant 1min à 600°C

Cette expérience en-dessous de la température de fusion des grains d'Al illustre la conservation de la teneur en Si dans les phases initialement riches en Si à points de fusion inférieur à la température d'austénitisation.

La figure 61 représente la microstructure schématisée du revêtement à cette température pour le chauffage classique dans un four à résistance.

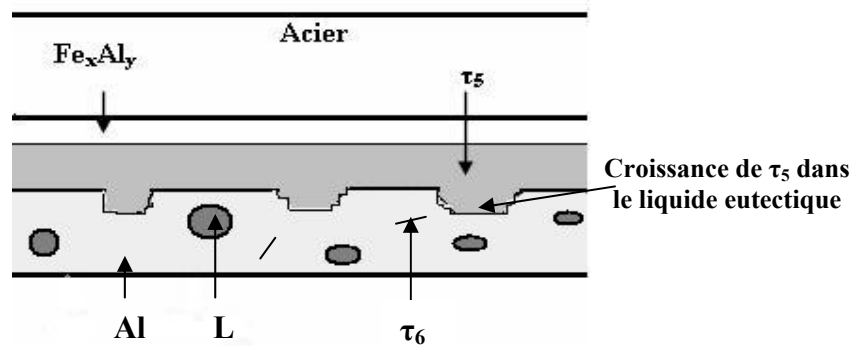


Figure 61 : Représentation schématisée du revêtement obtenu à la température de 615°C

### III.4 Microstructure du revêtement à la température de 830°C

A partir de ce stade de la réaction, on distingue alors, dans la suite des résultats, les expériences réalisées sur les 2 épaisseurs d'acier (1mm et 2,3mm) avec une même épaisseur du revêtement déposé initialement. Le temps pour arriver à la température étudiée diffère d'une modalité à l'autre.

#### III.4.1 Echantillon d'épaisseur 1mm après 2 minutes de traitement thermique

Si on réalise maintenant un traitement thermique dans un four réglé à 900°C pendant 2 minutes, on atteint la température de 830°C pour un échantillon de 1mm d'épaisseur (traitement thermique suivi par une trempe).

La microstructure du revêtement Al-Si, obtenue par ce traitement thermique interrompu, est illustrée par la figure 62. Cette figure montre une image MEB du revêtement en coupe ainsi que l'image réalisée du microscope optique, sur laquelle les différentes phases du revêtement apparaissent plus contrastées. L'analyse EDS des différentes phases repérées par les points sp1 – sp7 est résumée dans le tableau 11.

Tableau 11 – Synthèse des analyses EDS mesurées sur l'échantillon ayant atteint la température de 830°C

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	81	11	8	Al <sub>liquide</sub>	Liquide
Sp2	57	11	32	$\tau_5$	Riche en Si
Sp3	57	9	34	$\tau_5$	Riche en Si
Sp4	57	5	38	FeAl <sub>3</sub>	
Sp5	42	12	46	$\tau_1 + \tau_2$	Zone riche en Si
Sp6	48	3	49	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	
Sp7	11	1	88	Fe saturé en Al	

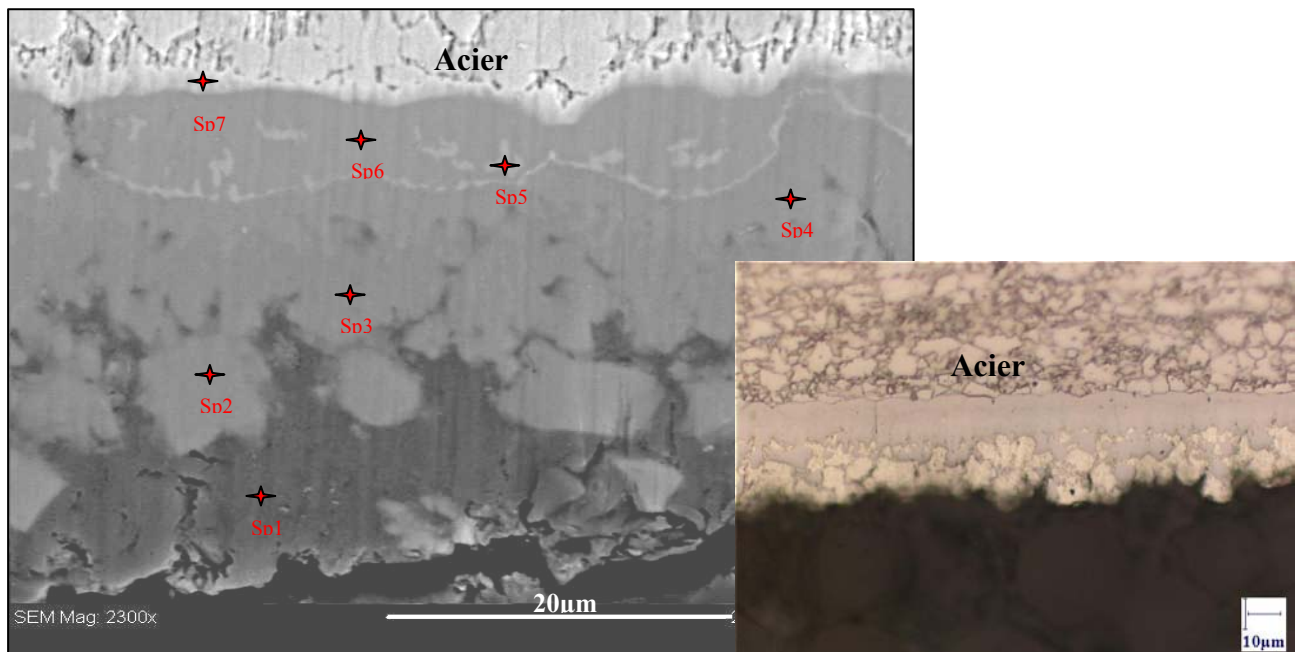


Figure 62 : Microstructure du revêtement Al-Si en coupe au MEB en mode rétrodiffusé (à gauche) et au microscope optique (à droite), positionnement des points d'analyse EDS

L'analyse EDS (sp2 et sp3) indique que la phase  $\tau_5$  croît dans le revêtement entièrement liquide (ce liquide contient 10% mass de Si – sp1) grâce à la diffusion du Fe. Encore une fois la réaction se fait par solidification isotherme du  $\tau_5$  dans le liquide.

La couche de  $\tau_5$  initiale peut être modifiée de la façon suivante : du côté de  $\tau_5$ , riche en Al, la diffusion de l'Al vers l'acier enrichit  $\tau_5$  en Al, ce qui amène la germination de la phase  $FeAl_3$  (sp4) selon la réaction suivante :  $Al + \tau_5 \rightarrow FeAl_3 + L$  (point U9 sur le diagramme ternaire de la figure 31). La figure 63 représente les phases avant et après la réaction U9.

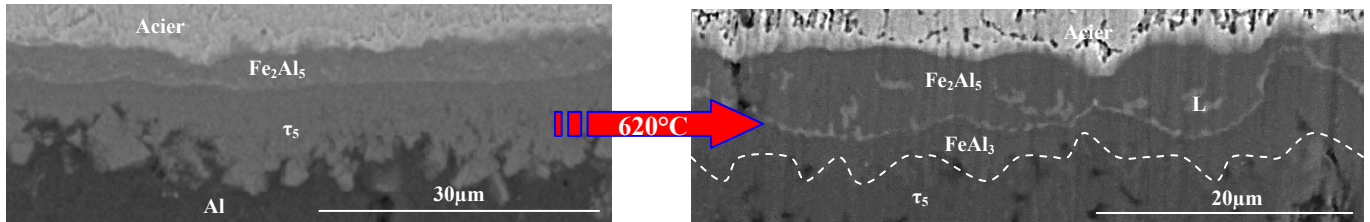


Figure 63 : Mise en évidence de la réaction U9 à 620°C par examens des microstructures du revêtement avant et après la transformation de phase

Le point sp5 appartient au liseré blanc (phase blanche près de l'acier marquée par lettre L sur la figure 63) riche en Si, dont l'analyse EDS correspond plutôt à la phase  $\tau_2$ . A noter que ce fin liseré blanc est continu.

On note également une croissance de la couche interfaciale  $Fe_2Al_5$  (sp6). En effet, le liseré blanc délimite la frontière entre la phase  $FeAl_3$  et  $Fe_2Al_5$ .

A la température de traitement (830°C) les grains d'Al deviennent liquides (sp1), pour rappel, la température de fusion des grains d'Al saturés en Si et en Fe se situe autour de 620°C. Des cartographies EDS en Al, Si et Fe ont été effectuées dans toute l'épaisseur du revêtement pour mieux positionner les phases ternaires riches en Si (figure 64).

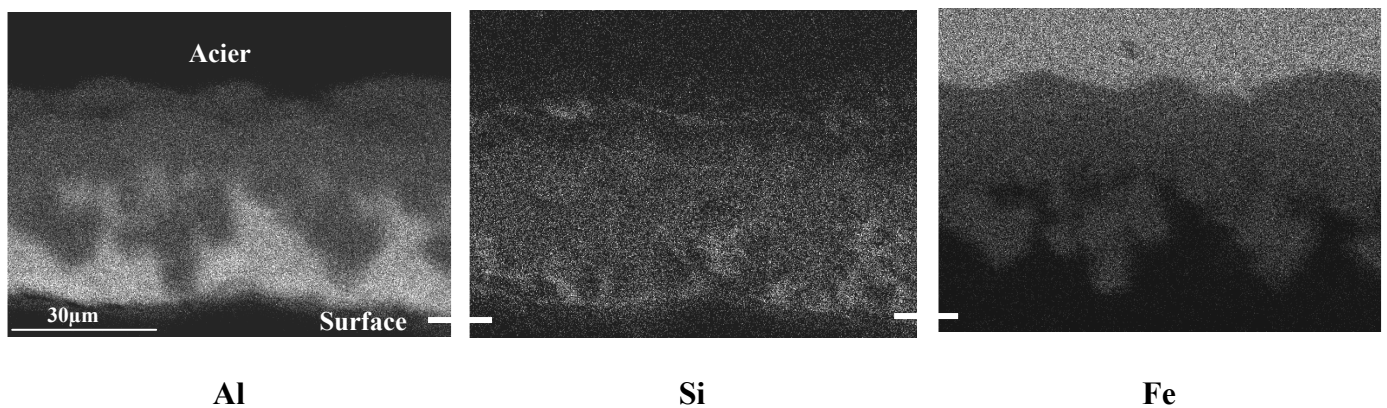


Figure 64 : Cartographie en Al, en Si et en Fe faite sur le revêtement Al-Si après 2min de chauffe

A la surface du revêtement, on retrouve l'Al liquide non-consommé issu de la fusion des grains d'Al. Il faut noter que ce liquide contient 10% de Si. On note également une quantité importante de Si dans le liseré blanc (sp5 sur la figure 62).

Les figures 65 montrent l'image en coupe au MEB du revêtement avec le profil de concentration superposé réalisé à travers tout le revêtement par EDS. En partant de l'acier, le profil en Fe décroît en

passant par la phase  $\tau_5$  et descend à zéro en arrivant à la surface du revêtement. Le profil en Al est inversement proportionnel au profil en Fe. Le profil en Si possède un petit pic en Si, entouré par un cercle, en passant par le liseré blanc. Son deuxième pic correspond à la phase liquide près de la surface du revêtement qui contient 11% mass en Si.

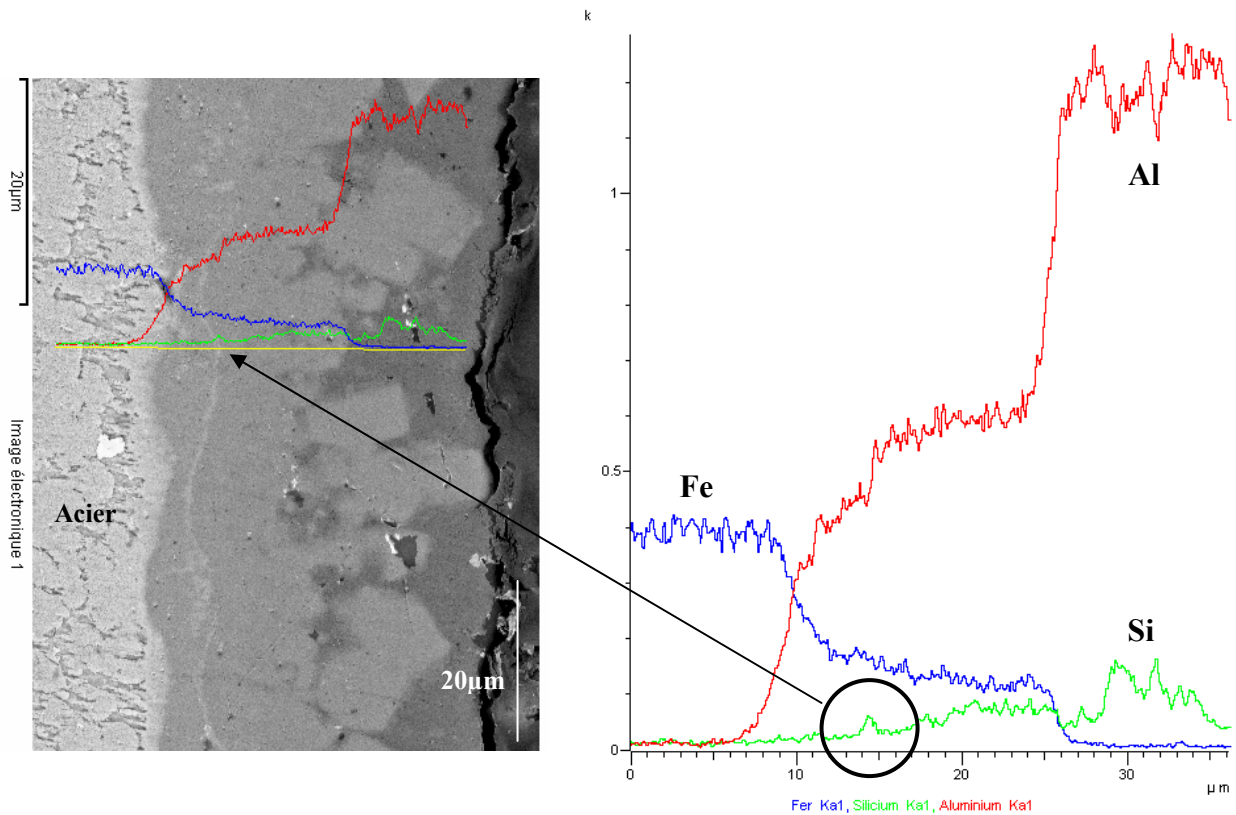


Figure 65 : Microstructure du revêtement en coupe au MEB avec le profil de concentration EDS sur l'échantillon correspondant ayant atteint 830°C

Le développement des phases dans le revêtement, pendant la chauffe de 2 minutes, est montré par une représentation schématisée sur la figure 66.

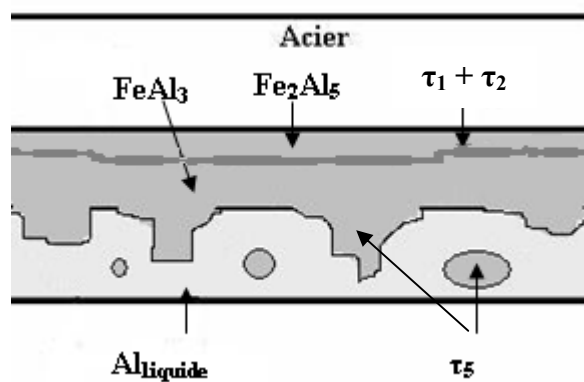


Figure 66 : Représentation schématisée de la microstructure du revêtement ayant atteint la température de 830°C



La figure 67 représente une coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-Al-Si, réalisée à 800°C. Dans le coin riche en Al on note un large domaine de la phase liquide : il n'y a plus d'Al solide, ni de composé ternaire  $\tau_6$ .

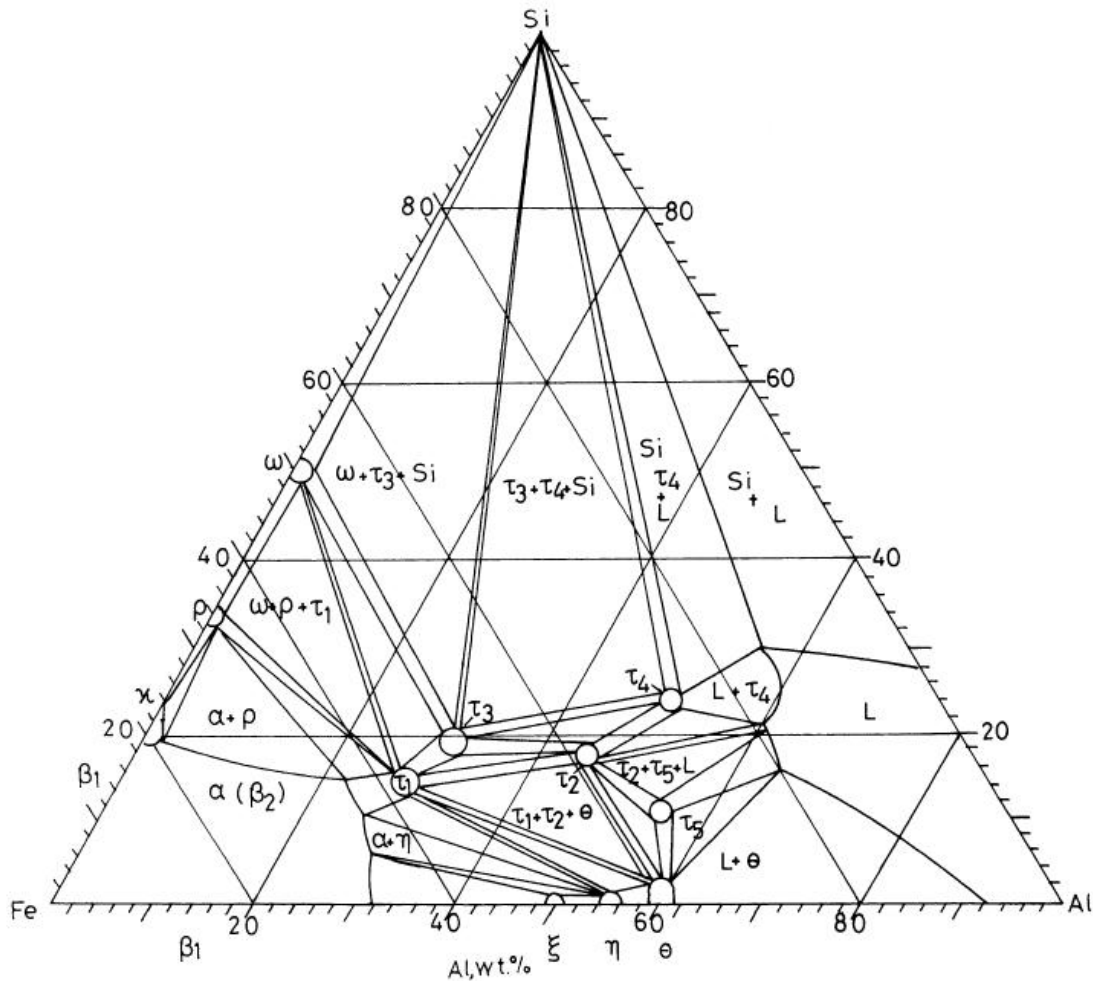


Figure 67 : Coupe isotherme réalisée à 800°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si [42]

On va placer les compositions trouvées par analyse EDS sur cette coupe isotherme pour voir si elle coïncide bien avec les mesures.

La figure 68 représente le coin riche en Al agrandi de la coupe isotherme à 800°C. Ce grandissement permet de mieux visualiser les points d'analyse EDS placés sur cette coupe.

Le point sp1 se trouve dans le domaine entièrement liquide qu'on a déterminé comme Al liquide. Le point sp2 attribué à  $\tau_5$  se trouve au voisinage du composé ternaire  $\tau_5$  (le point sp3 ayant pratiquement la même composition que sp2 n'est pas montré pour ne pas alourdir la figure 68). Le point sp4 se trouve plutôt au voisinage du composé binaire  $\text{FeAl}_3$ . Il y a deux explications possibles : soit l'analyse EDS n'est pas juste (trop affecté par l'environnement), soit le domaine d'existence de cette phase est plus étendu que ce qui est indiqué sur cette coupe isotherme. Le point sp6 appartient au domaine biphasé  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Cette phase se trouve à l'interface acier / revêtement.

Le point sp5, appartenant au liseré blanc (figure 62) qui délimite la frontière entre les phases  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , se trouve dans le domaine triphasé  $\tau_1 + \tau_2 + \text{FeAl}_3$ .

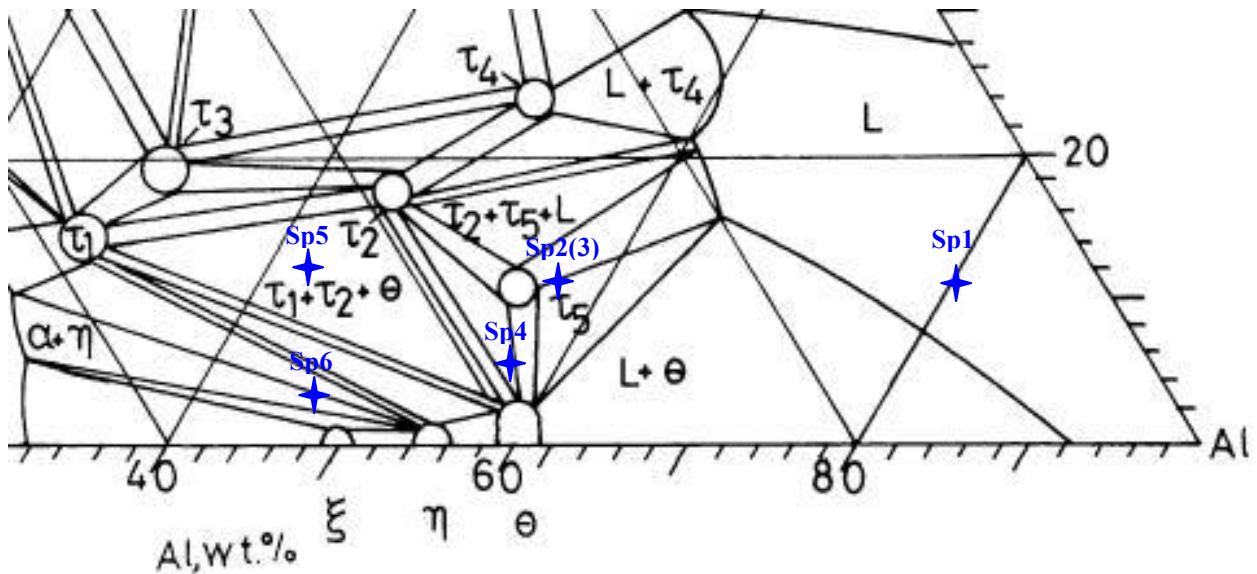


Figure 68 : Coin riche en Al de la coupe isotherme réalisée à 800°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si, positionnement des points d'analyse EDS (en bleu) sur cette coupe

Sur la figure 69, on a représenté schématiquement la section isotherme de quatre phases en équilibre thermodynamique à la température de 800°C. Le point sp5 est représenté par une étoile verte. On suppose qu'au début la composition initiale du point sp5 était située sur le diagramme à l'emplacement de l'étoile rouge. Ce point se trouve dans le domaine biphasé  $L + \text{FeAl}_3$  plutôt sur la conode  $ab$ . La phase liquide vient de la réaction U9 à 620°C ( $\text{Al} + \tau_5 \rightarrow \text{L} + \text{FeAl}_3$ ) décrite sur la figure 63. La composition chimique de ce liquide est donnée par le point  $b$ . Etant liquide, cette phase riche en Si permet l'enrichissement local rapide en Fe ce qui se traduit par un déplacement de l'étoile rouge vers la conode  $ac$ . Suite à l'enrichissement en Fe, l'équilibre entre liquide et  $\text{FeAl}_3$  (conode  $ab$ ) s'est transformé en un équilibre entre  $\tau_5$  et  $\text{FeAl}_3$  (conode  $ac$ ). L'enrichissement en Fe peut ensuite se poursuivre sans modifier l'équilibre local en passant de la conode  $ac$  à la conode  $de$ .

La structure du diagramme de phases permet la poursuite de l'enrichissement en Fe par diffusion sans déstabiliser la phase  $\text{FeAl}_3$  mais simplement en transformant  $\tau_5$  en  $\tau_2$  (conodes  $df$  puis  $gh$ ). De même, la poursuite de l'enrichissement en Fe provoque la nucléation de la phase  $\tau_1$ , toujours sans déstabiliser la phase  $\text{FeAl}_3$  (triangle  $ghi$ ). La composition initiale de sp5 atteint alors le point représenté par l'étoile verte.

On peut dire maintenant que le liseré blanc est composé de deux phases ternaires riches en Si  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , toujours en équilibre avec la phase binaire  $\text{FeAl}_3$ .

L'évolution de composition qu'a subie le liseré blanc pendant la chauffe est montrée schématiquement par les flèches pointillées bleues. L'enrichissement en Fe à l'état liquide permet de conserver la teneur en Si locale en passant par la phase ternaire riche en Si ( $\tau_5$ ) qui est en équilibre thermodynamique avec la phase binaire  $\text{FeAl}_3$ . Ensuite l'enrichissement en Fe à l'état solide permet de conserver la teneur locale en Si car à chaque fois une autre phase ternaire, riche en Si, peut précipiter en maintenant l'équilibre avec la phase  $\text{FeAl}_3$ . L'enrichissement en Fe n'exige donc pas la disparition du gradient de concentration en Si.

**On voit donc que c'est la structure même du diagramme de phases qui permet de maintenir les gradients en Si, grâce à la succession de phases ternaires ( $\tau_5$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_1$ ) qui peuvent maintenir un équilibre avec la phase  $\text{FeAl}_3$ .**



L'hypothèse proposée permet de dire que ce liseré blanc est constitué d'un mélange de  $\tau_1 + \tau_2$  qui reste en équilibre thermodynamique avec la phase  $\text{FeAl}_3$  (sp4). Du côté de sp6, l'équilibre est établi entre les phases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\tau_1$ . Ce liseré blanc délimite donc la frontière entre l'équilibre  $\tau_1 + \tau_2 / \text{FeAl}_3$  et  $\tau_1 / \text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

Cette expérience permet de valider la coupe isotherme proposée par [42] à l'exception faite sans doute de la taille des zones monophasées.

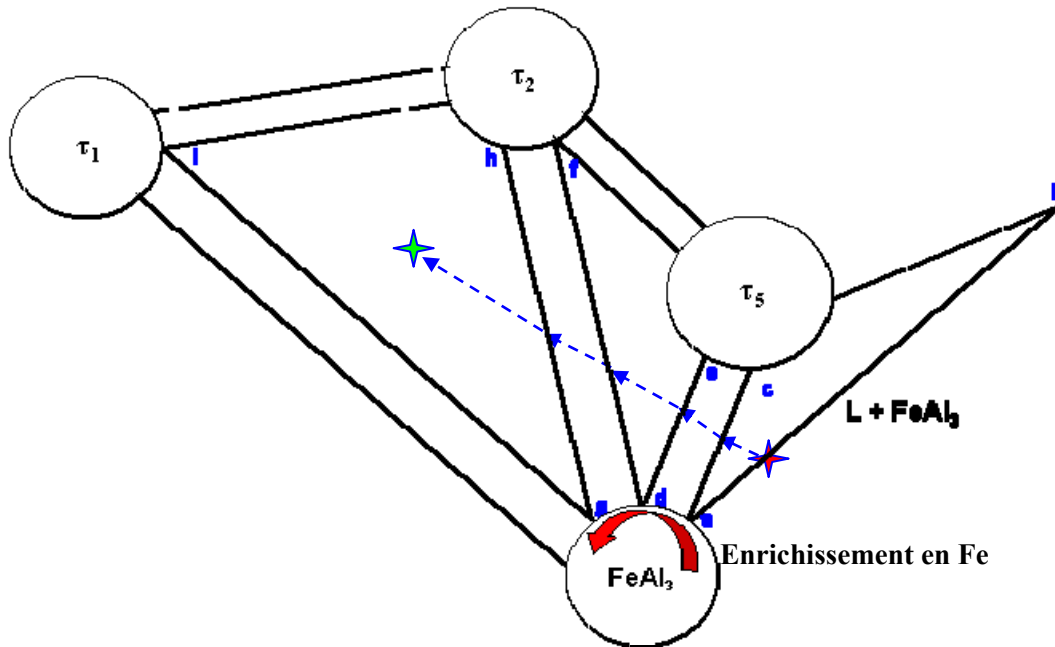


Figure 69 : Représentation schématique de quatre phases en équilibre thermodynamique à partir de la coupe isotherme à 800°C

### III.4.2 Echantillon d'épaisseur 1mm après 3min30sec de traitement thermique

Pour l'échantillon d'épaisseur de 2,3mm, la température de 830°C correspond à 3min30sec de traitement thermique dans un four réglé à 900°C (traitement thermique suivi par une trempe).

La figure 70 illustre l'image MEB rétrodiffusée en coupe transverse ainsi que l'image au microscope optique. Les points indiqués sur l'image MEB correspondent aux points d'analyse EDS montrés dans le tableau 12. Les points d'analyse EDS obtenus sur le revêtement de l'acier de 2,3mm ont également été placés sur la coupe isotherme correspondant à 800°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si (figure 71).

Tableau 12 – Résumé des analyses EDS effectuées sur l'échantillon de 2,3mm d'épaisseur après 3min30sec de chauffe

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	85	9	6	$\text{Al}_{\text{liquide}}$	Liquide
Sp2	55	10	35	$\tau_5$	Riche en Si
Sp3	56	10	34	$\tau_5$	Riche en Si
Sp4	57	4	39	$\text{FeAl}_3$	
Sp5	39	13	48	$\tau_1 + \tau_2$	Riche en Si
Sp6	52	3	45	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp7	25	2	73	Fe saturé en Al	

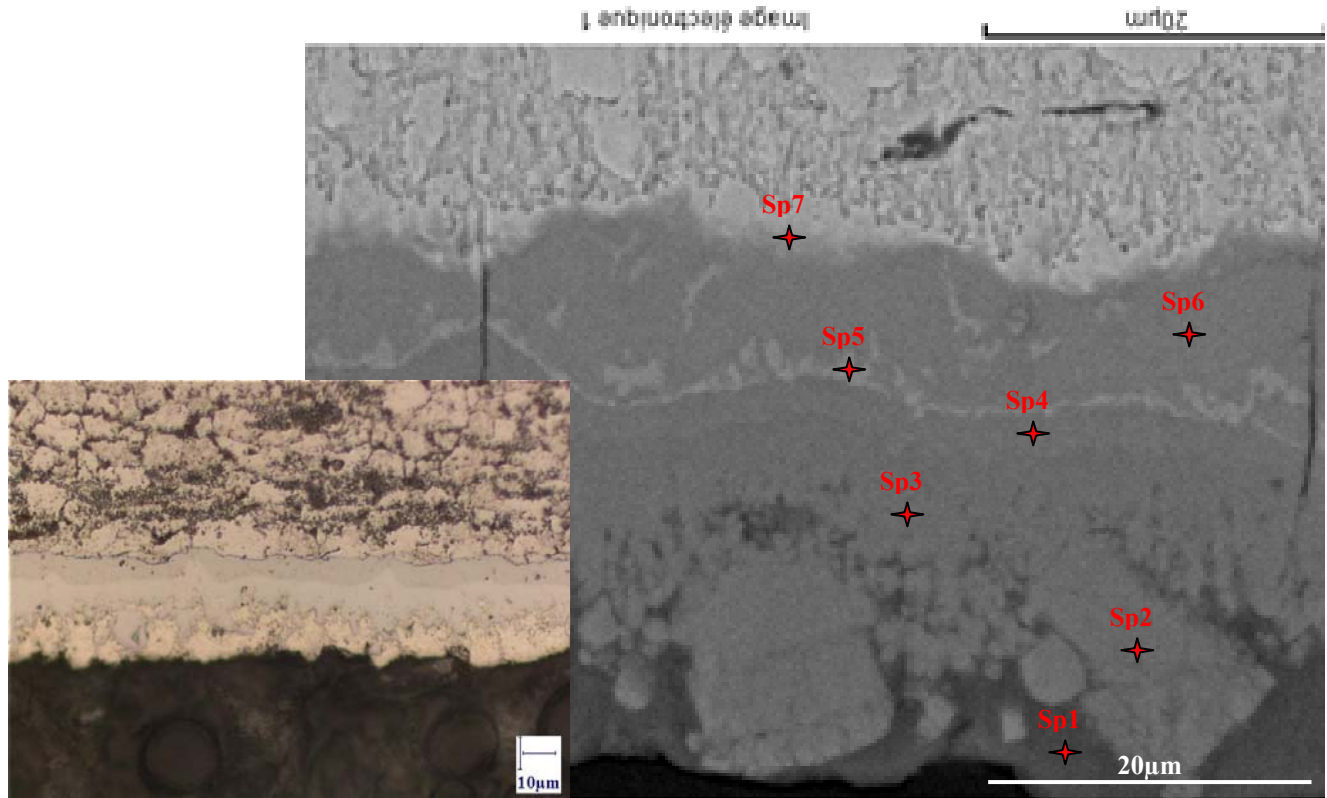


Figure 70 : Microstructure du revêtement Al-Si en coupe au MEB en mode rétrodiffusé (à droite) et au microscope optique (à gauche) au bout de 3min30sec de traitement thermique : positionnement des points d'analyse EDS

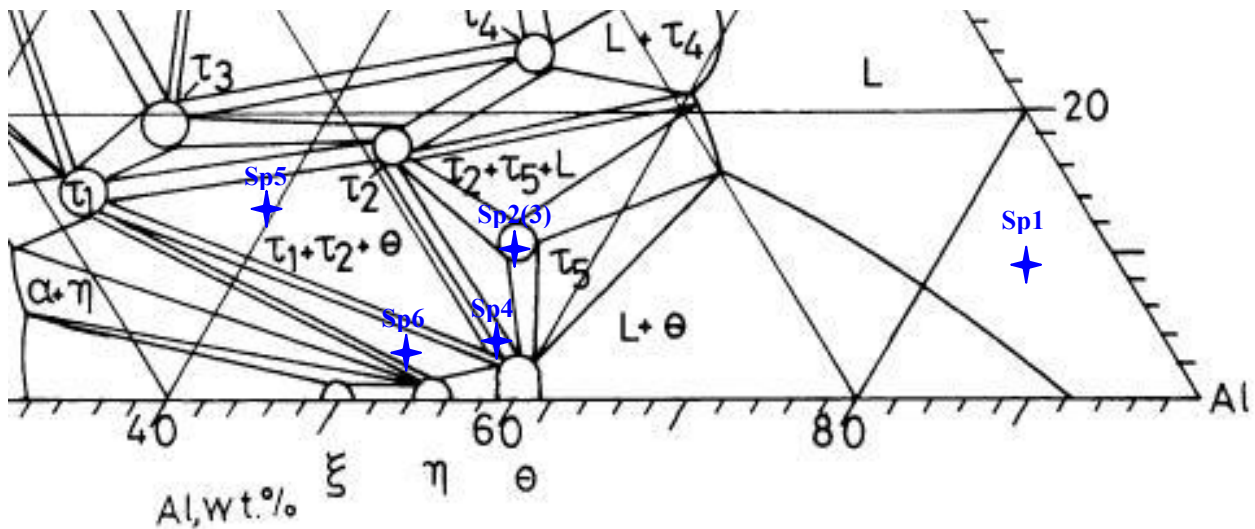


Figure 71 : Coin riche en Al de la coupe isotherme réalisée à 800°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si montrant les points d'analyse EDS (en bleu) du revêtement obtenu sur l'acier de 2,3mm à 830°C

La figure 70 montre qu'à la température donnée, la microstructure du revêtement développé sur l'acier de 2,3mm d'épais ressemble à celle de 1mm d'épaisseur. En revanche, on note le décalage dans le temps

pour arriver à la même température. On note également sur l'échantillon de 2,3mm d'épaisseur qu'il y a moins de phase liquide disponible. Ceci pourrait être lié aux différentes vitesses de chauffe imposées par les différentes épaisseurs des échantillons. En chauffant plus lentement (cas de 2,3mm d'épais) on observe moins de phase liquide formée. Ceci peut s'interpréter par la consommation par diffusion à l'état solide durant la chauffe de la phase destinée à devenir liquide.

Les points d'analyse EDS confirment l'équivalence des microstructures des échantillons de 1mm et 2,3mm d'épaisseur. On peut donc faire le même raisonnement pour expliquer la formation et la croissance des phases dans le revêtement sur l'échantillon de 2,3mm d'épais.

### ***III.4.3 Mise en évidence de la réaction se produisant à 620°C***

Pour mettre en évidence la réaction à 620°C ainsi que le développement et la croissance des phases, on a effectué un traitement thermique spécifique. Ce traitement consiste à mettre l'échantillon de 1mm d'épaisseur choisi pour ce traitement thermique dans le four réglé à 800°C et faire un maintien à cette température pendant 1 minute. On prélève ensuite une lame mince dans le sens longitudinal par la technique FIB.

La figure 72 représente la microstructure du revêtement après ce traitement thermique ainsi qu'une lame correspondante, destinée à l'observation au MET.

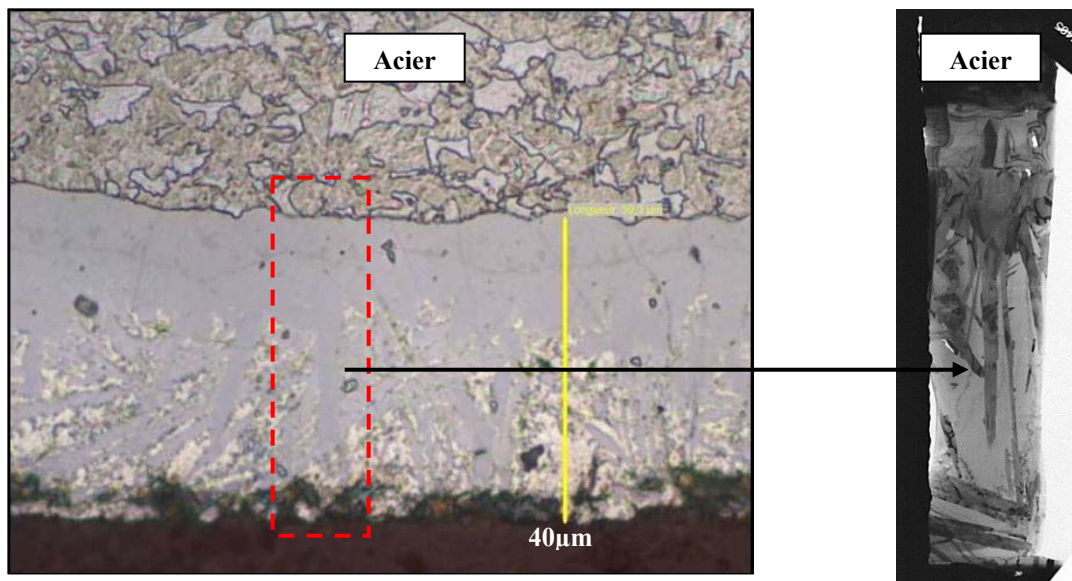


Figure 72 : Microstructure du revêtement en coupe au microscope optique après traitement thermique à 800°C pendant 1 minute et lame mince correspondante pour les observations au MET

Si on fait un agrandissement de cette lame (figure 73), on peut distinguer les différentes phases et couches en présence. On distingue une phase en bâtonnet, une phase majoritaire entre les bâtonnets et la couche interfaciale.

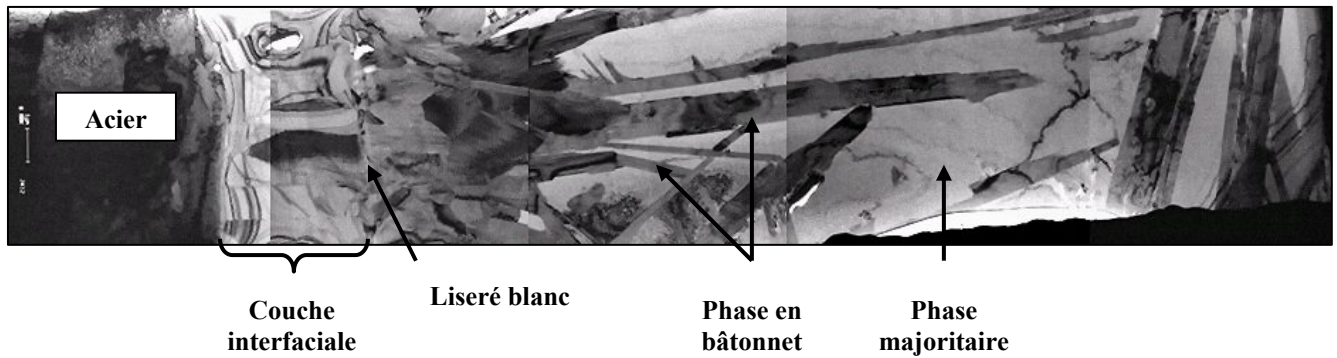


Figure 73 : Lame mince obtenue au FIB avec description morphologique des différentes phases présentes dans le revêtement

L'identification de la phase majoritaire. L'analyse EDS donne en pourcentage massique suivante : 97% d'Al, 2% de Si. On peut donc attribuer cette phase majoritaire à l'Al. La figure 74 montre une image agrandie de la phase majoritaire et un cliché de diffraction correspondant. Ce cliché de diffraction indique également que la phase majoritaire est l'Al et s'indexe comme étant l'axe de zone [112] du CFC.

Cette identification est confirmée par l'obtention d'un deuxième axe de zone [100] du CFC, illustrée par le cliché de diffraction électronique de la figure 75.

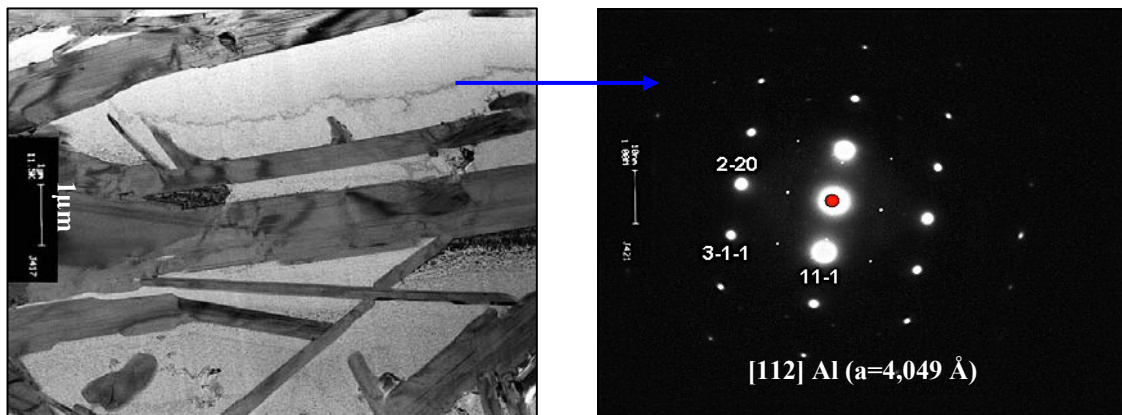


Figure 74 : Image de la phase majoritaire Al, apparaissant en blanc sur l'image, avec un cliché de diffraction correspondant : axe de zone [112] du CFC

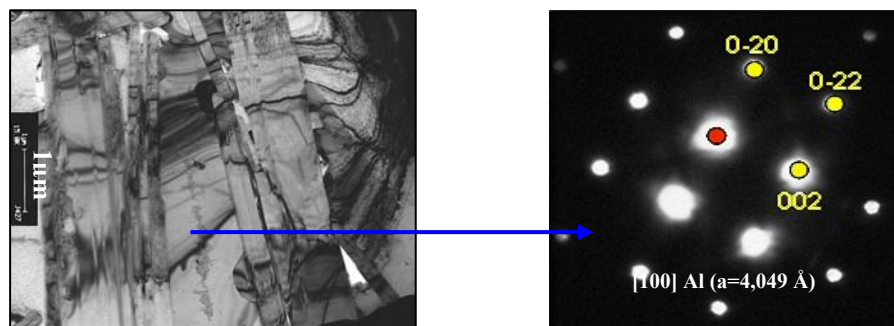


Figure 75 : Cliché de diffraction de l'Al correspondant à l'axe de zone : [100] du CFC ; l'image correspondante est à gauche, l'Al correspond à la phase située entre les bâtonnets



Pour révéler la quantité de la phase majoritaire (Al non-consommé) on fait une image en champ sombre. Dans ces conditions tout l'Al en position de diffraction va apparaître en clair (figure 76).

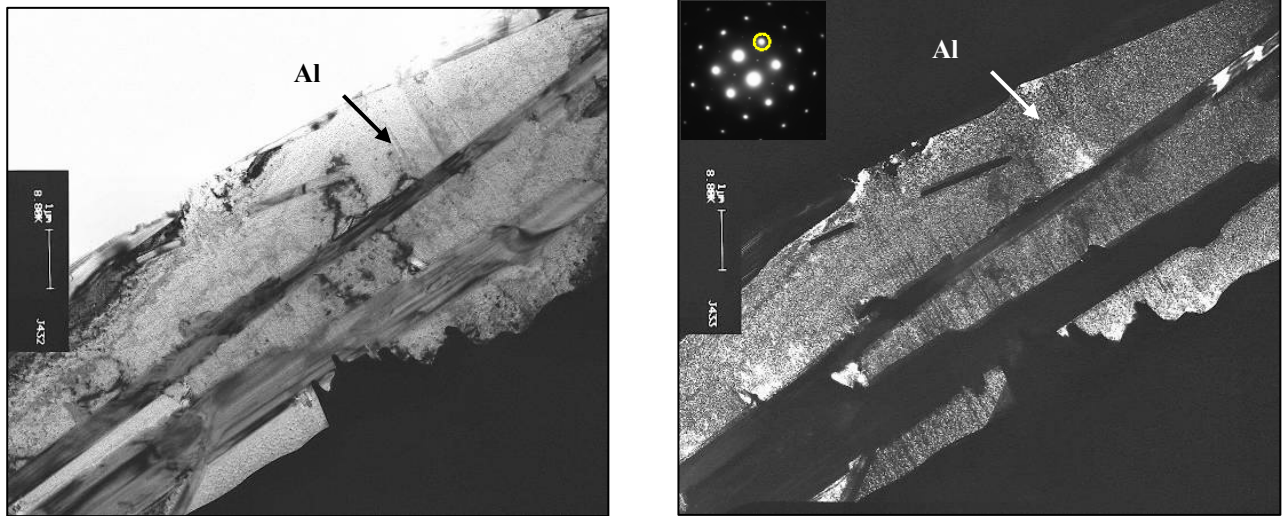


Figure 76 : Image de l'Al en champ sombre

On suppose que la phase en bâtonnet est le composé ternaire  $\tau_5$  (croissance colonnaire) de réseau cristallin hexagonal avec l'axe C parallèle à la lame longitudinale. Dans ce sens il est difficile de trouver un axe de zone de haute symétrie permettant une indexation fiable du cliché de diffraction. Pour cette raison il a été décidé de faire une lame mince FIB supplémentaire dans le sens travers, pour positionner l'axe C perpendiculairement à la lame (figure 77).

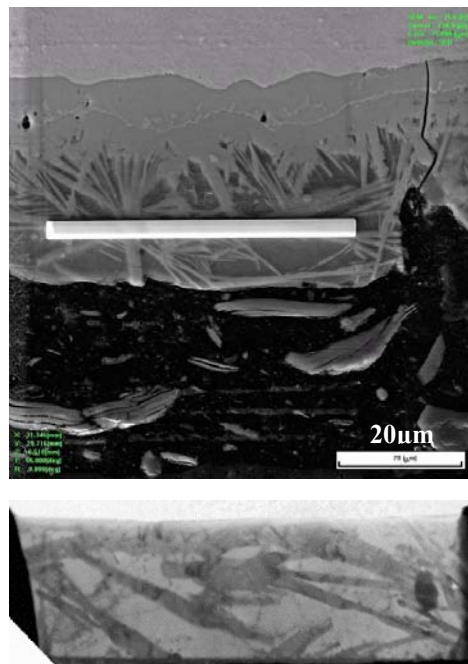


Figure 77 : Micrographie montrant la réalisation de la lame mince en sens travers - en haut image au MEB-FEG de la zone extraite au FIB (lame perpendiculaire au plan de l'image), en bas image au MET de la lame mince

La figure 78 représente la lame tiltée à 10°. Sur cette image on a marqué les endroits d'analyse EDS dont les résultats sont résumés dans le tableau 13.

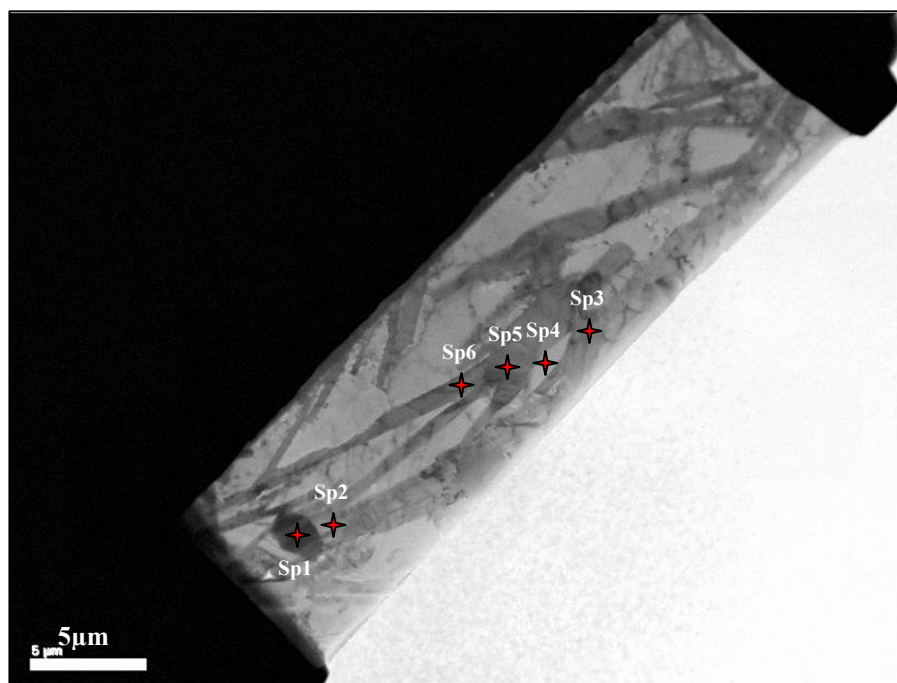


Figure 78 : Image MET à tilt 10° avec les points d'analyse EDS repérés sur la lame

Tableau 13 – Points d'analyse EDS réalisés sur la lame de la figure 88

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée
	Al	Si	Fe	
Sp1	53	5	42	FeAl <sub>3</sub>
Sp2	53	16	31	τ <sub>5</sub>
Sp3	52	4	44	FeAl <sub>3</sub>
Sp4	97	2	1	Al
Sp5	54	4	42	FeAl <sub>3</sub>
Sp6	51	15	34	τ <sub>5</sub>

L'analyse EDS permet de mettre en évidence la présence de deux phases en bâtonnet différentes : les gros bâtonnets perpendiculaires au plan de la lame (type sp1, figure 78) appartiennent à la phase binaire FeAl<sub>3</sub> issue de la réaction U9 à 620°C. Par contre, les bâtonnets fins dans le plan de la lame (type sp2, figure 78) appartiennent au composé ternaire τ<sub>5</sub> formé par solidification isotherme du liquide riche en Si.

L'identification des bâtonnets perpendiculaires (sp1) est confirmée par l'indexation des clichés de diffraction des électrons obtenus sur cette phase. Les axes de zone [001] et [1-10] de la phase FeAl<sub>3</sub> monoclinique illustrant cette identification sont montrés par les figures 79 et 80.

Les paramètres de maille (en Å) calculés pour cette phase sont les suivants : a = 15,9; b = 8,4; c = 12,7 et β = 107,69°.

Cette analyse a permis de mettre en évidence la présence de la phase FeAl<sub>3</sub> issue de la réaction U9 à 620°C donné par le diagramme ternaire. De plus, elle a montré que le maintien à 800°C pendant 1 minute fait croître la phase FeAl<sub>3</sub> assez rapidement.

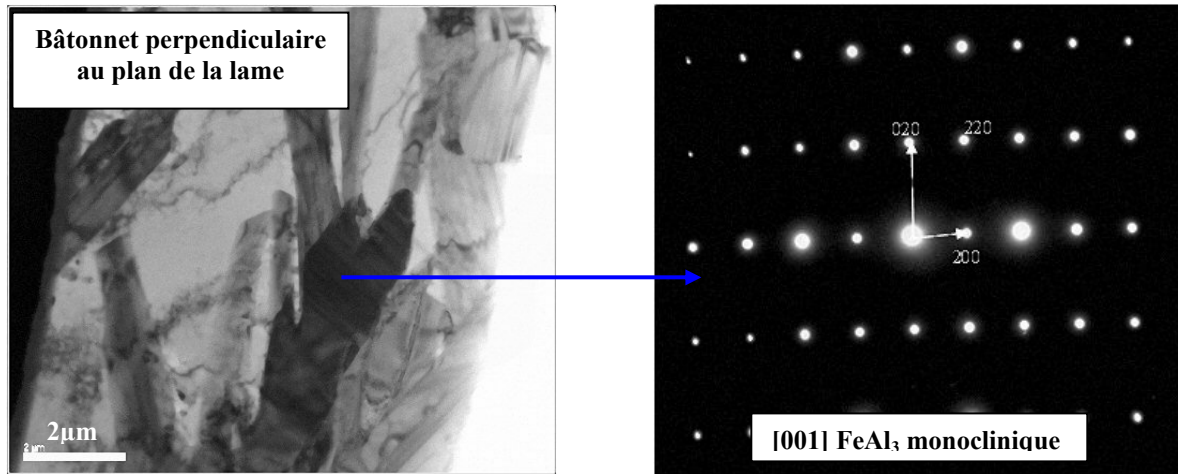


Figure 79 : Micrographie obtenue au MET avec un cliché de diffraction obtenu suivant axe de zone [001] de la phase  $\text{FeAl}_3$

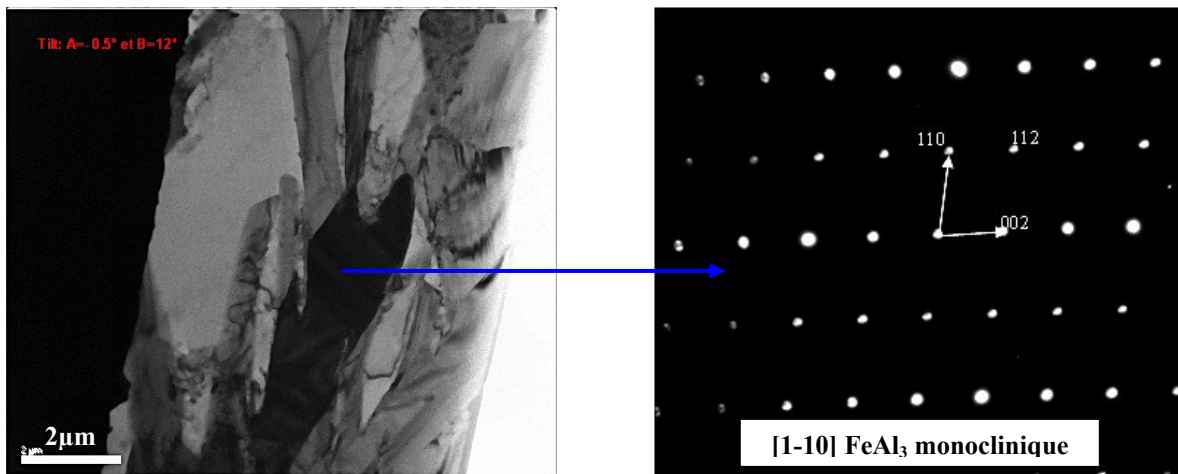


Figure 80 : Même zone que la figure 69 observée suivant l'axe de zone [1-10] de la phase  $\text{FeAl}_3$  monoclinique

L'analyse des bâtonnets de la phase  $\tau_5$  allongés dans le plan de la lame mince (du type sp2, sp6, figure 78) montre tout d'abord une forte densité de macles dans cette phase, en présentant des plans atomiques maclés sous très fort agrandissement (figure 81). Les distances interréticulaires, mesurées en première approximation (figure 82), sur l'image à haute résolution des bâtonnets de la phase  $\tau_5$  coïncident bien avec les distances relevées dans la littérature (voir tableau 4), pour le paramètre  $a$  de l'hexagonal :  $12\text{\AA}$  mesurés sur l'image obtenue en haute résolution contre  $12,4\text{\AA}$  donnés par la littérature.



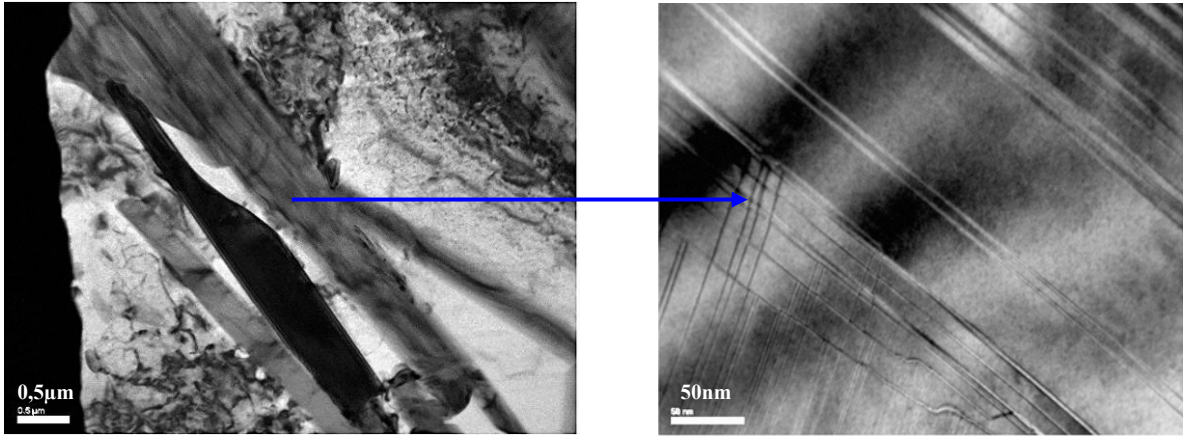


Figure 81 : L'image du bâtonnet de  $\tau_5$  à gauche avec une forte densité des macles dans cette phase (image à haute résolution à droite)

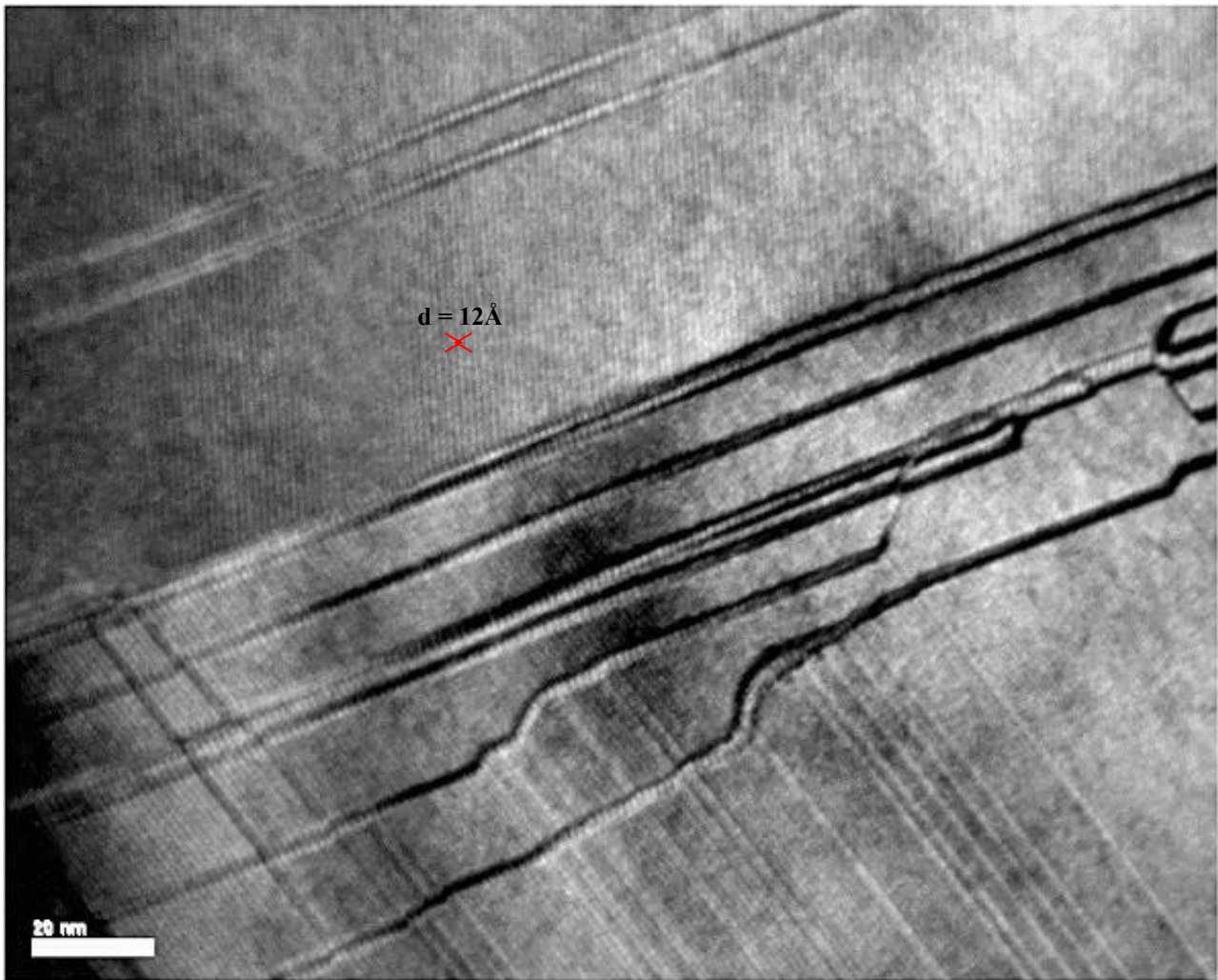


Figure 82 : Distance interréticulaire mesurée sur l'image MET obtenue en haute résolution de la phase  $\tau_5$ , correspondant au paramètre  $a$  de l'hexagonal

### III.5 Microstructure du revêtement à la température de 865°C

Le traitement thermique d'austénitisation est prolongé. Au bout de 2min20sec de ce traitement, le revêtement atteint la température de 865°C pour un échantillon de 1mm d'épaisseur. Cette température est au-dessus de la température de transformation de la phase ternaire  $\tau_5$  ( $T = 855^\circ\text{C}$ ). Dans ce cas la phase  $\tau_5$  se transforme alors suivant la réaction suivante :  $\tau_5 \rightarrow L + \text{FeAl}_3 + \tau_2$  (point de transformation péritectique, noté P5 sur le diagramme ternaire Al-Fe-Si, figure 31).

La température de 865°C est supérieure à celle de la réaction péritectique, mais encore en-dessous de la température d'austénitisation (900°C). La microstructure du revêtement résultant de ce traitement thermique est donnée par la figure 83 (en coupe transverse). Les résultats des analyses EDS effectués sur les différentes phases présentes dans le revêtement sont donnés dans le tableau 14.

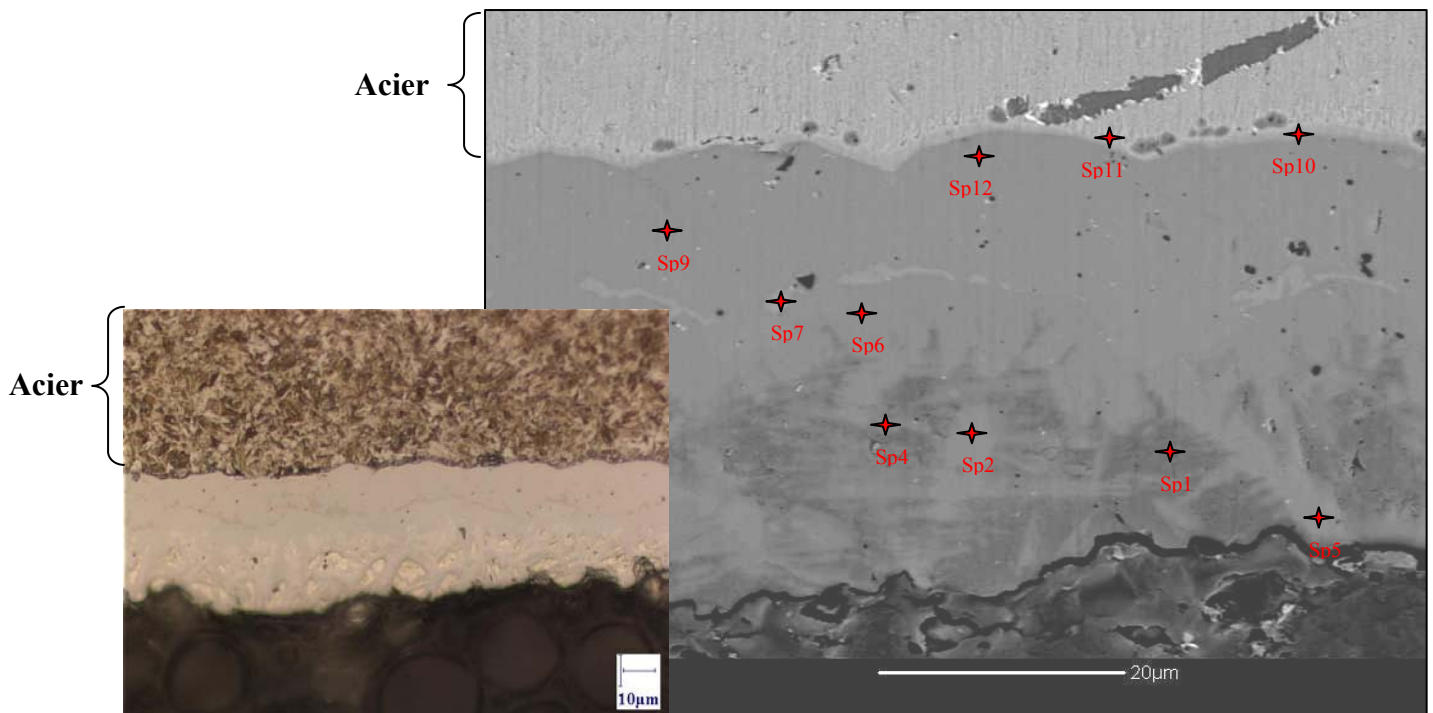


Figure 83 : Microstructure du revêtement en coupe au microscope optique (à gauche) et au MEB en mode rétrodiffusé (à droite) ayant atteint la température de 865°C; positionnement des points d'analyse EDS

Tableau 14 - Analyse EDS ayant atteint 865°C

Spot	% massique			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	70	12	18	$\text{Al}_{\text{liquide}}$	Liquide
Sp2	63	6	31	$\tau_2 / \text{FeAl}_3$	
Sp4	60	9	31	$\tau_2$	Riche en Si
Sp5	58	9	33	$\tau_2$	Riche en Si
Sp6	58	5	37	$\text{FeAl}_3$	
Sp7	43	14	43	$\tau_1 + \tau_2$	Riche en Si
Sp9	56	5	39	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 / \text{FeAl}_3$	
Sp10	6	3	91	<b>Fe</b>	
Sp12	54	6	40	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 / \text{FeAl}_3$	

Partant des résultats du MET obtenus au paragraphe précédent et se basant sur la morphologie de la particule sp2 (figure 83), il est raisonnable de supposer que ce point corresponde à la phase  $\text{FeAl}_3$  et pas au composé ternaire  $\tau_2$ .

Pendant ce traitement thermique la réaction péritectique a eu lieu à  $855^\circ\text{C}$  et a conduit à la transformation de  $\tau_5$  en  $\tau_2$  (sp4 et sp5, figure 83) et en  $\text{FeAl}_3$  (sp2 et sp6, figure 83).

En-dessous de  $855^\circ\text{C}$  la phase  $\tau_5$  croît dans la phase liquide (sp1, figure 83) par solidification isotherme (enrichissement du liquide en Fe). Une fois la température péritectique atteinte ( $855^\circ\text{C}$ ),  $\tau_5$  se transforme en  $\tau_2$ , en  $\text{FeAl}_3$  et en liquide également riche en Si. De même,  $\tau_2$  peut croître dans le liquide par enrichissement en Fe. Cette phase croît en consommant une quantité importante de Si provenant du liquide. Le liquide appauvri en Si se solidifie alors en  $\text{FeAl}_3$ .

On voit donc apparaître à nouveau une possibilité de germer des phases riches en Si ( $\tau_2$ ) par enrichissement en Fe, ce qui stabilise les zones riches en Si.

Le point sp7 de la figure 83 appartenant au liseré blanc correspond au mélange de phase ( $\tau_1 + \tau_2$ ) défini précédemment. Il faut noter qu'après ce traitement thermique, le liseré blanc devient discontinu.

Les points sp9 et sp12 de la figure 83 introduisent un doute dans l'attribution des natures de phases. L'analyse EDS montrée dans le tableau peut correspondre à la fois à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et à la phase  $\text{FeAl}_3$ . La phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  pourrait se transformer en phase  $\text{FeAl}_3$  suite à une diffusion de l'Al à travers le liseré blanc qui est devenu discontinu. N'ayant pas de coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-Al-Si réalisée à cette température, seule une analyse MET aurait pu permettre de résoudre ce problème.

Toujours pour mieux visualiser la répartition des phases riches en Si dans le revêtement à ce stade des réactions des cartographies en Al, Si et Fe ont été entreprises (figure 84) :

Il faut noter qu'il existe encore pas mal d'Al liquide non-transformé qui reste à la surface du revêtement à ce stade de la réaction.

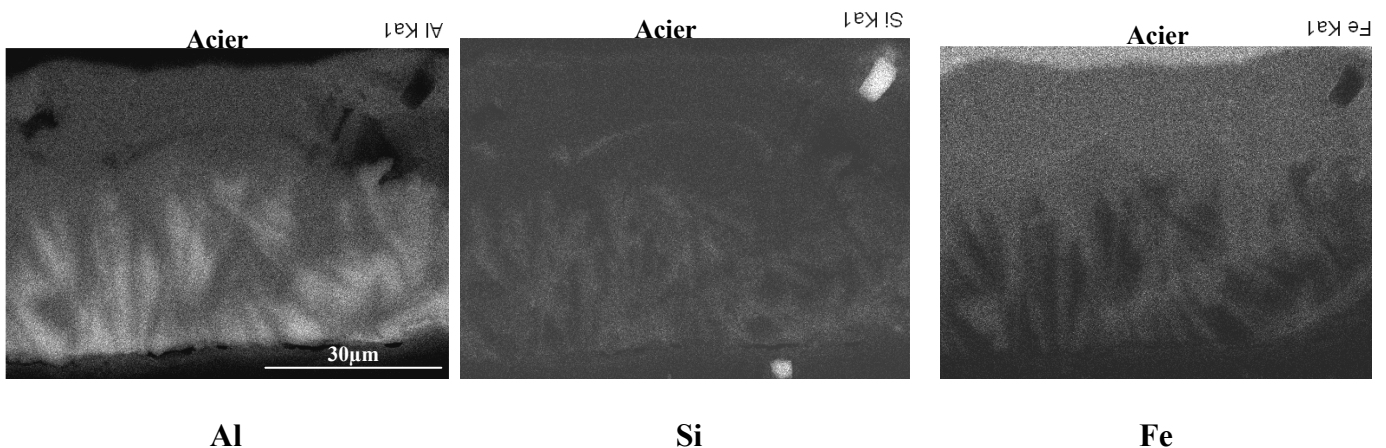


Figure 84 : Cartographie en Al, Si et Fe obtenue par EDS sur le revêtement chauffé pendant 2min20sec

La figure 85 montre le revêtement en coupe au MEB avec le profil de concentration mesuré par EDS superposé à l'image. Ce profil agrandi est représenté sur la même figure. Comme dans le cas précédent, on note un petit pic de Si qui correspond au liseré blanc discontinu. Une représentation schématique de la microstructure du revêtement, à ce stade des réactions ( $865^\circ\text{C}$ ), est donnée par la figure 86.

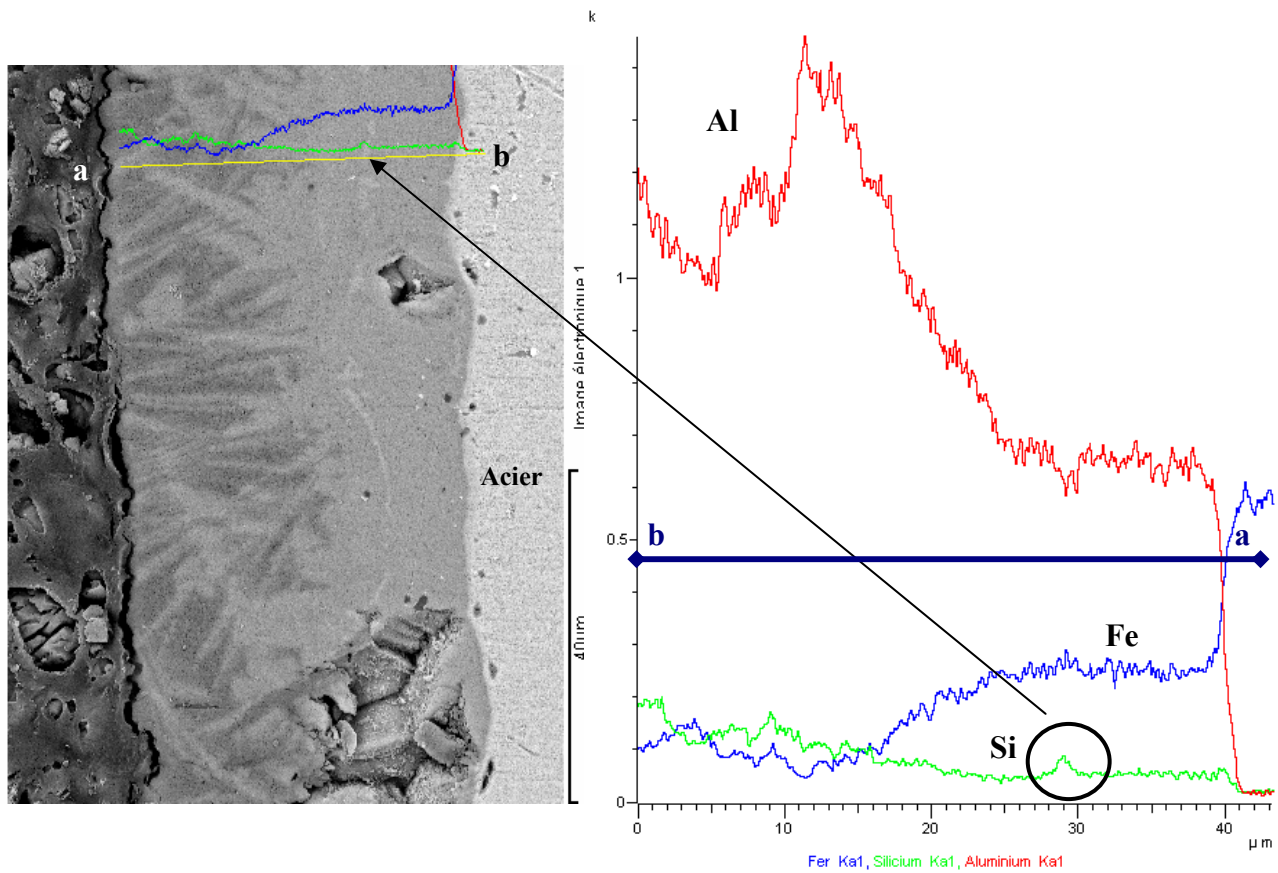


Figure 85 : Revêtement en coupe au MEB avec le profil de concentration EDS correspondant, à ce stade le revêtement a atteint 865°C

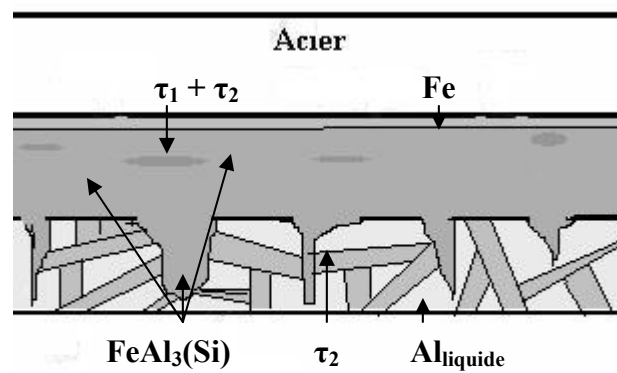


Figure 86 : Représentation schématique de la microstructure du revêtement à 865°C

Malheureusement, il n'y a pas d'étude équivalente faite pour l'échantillon de 2,3mm d'épaisseur à la température de 865°C.



### III.6 Microstructure du revêtement à la température de 900°C

On poursuit l'étude de l'évolution de la microstructure du revêtement pendant le traitement thermique d'austénitisation. On atteint la température de 900°C pour les deux épaisseurs d'acier : 1mm et 2,3mm.

#### III.6.1 Echantillon d'épaisseur 1mm après 4 minutes de traitement thermique

❖ **Analyse MEB.** Pour l'acier d'épaisseur 1mm, la température de 900°C est atteinte au bout de 3min. La figure 87 représente la microstructure du revêtement en coupe au microscope optique (figure 87a) et au MEB en mode rétrodiffusé (figure 87b) au bout de 4min de traitement thermique. Les résultats des analyses réalisées en EDS sont regroupés dans le tableau 15.

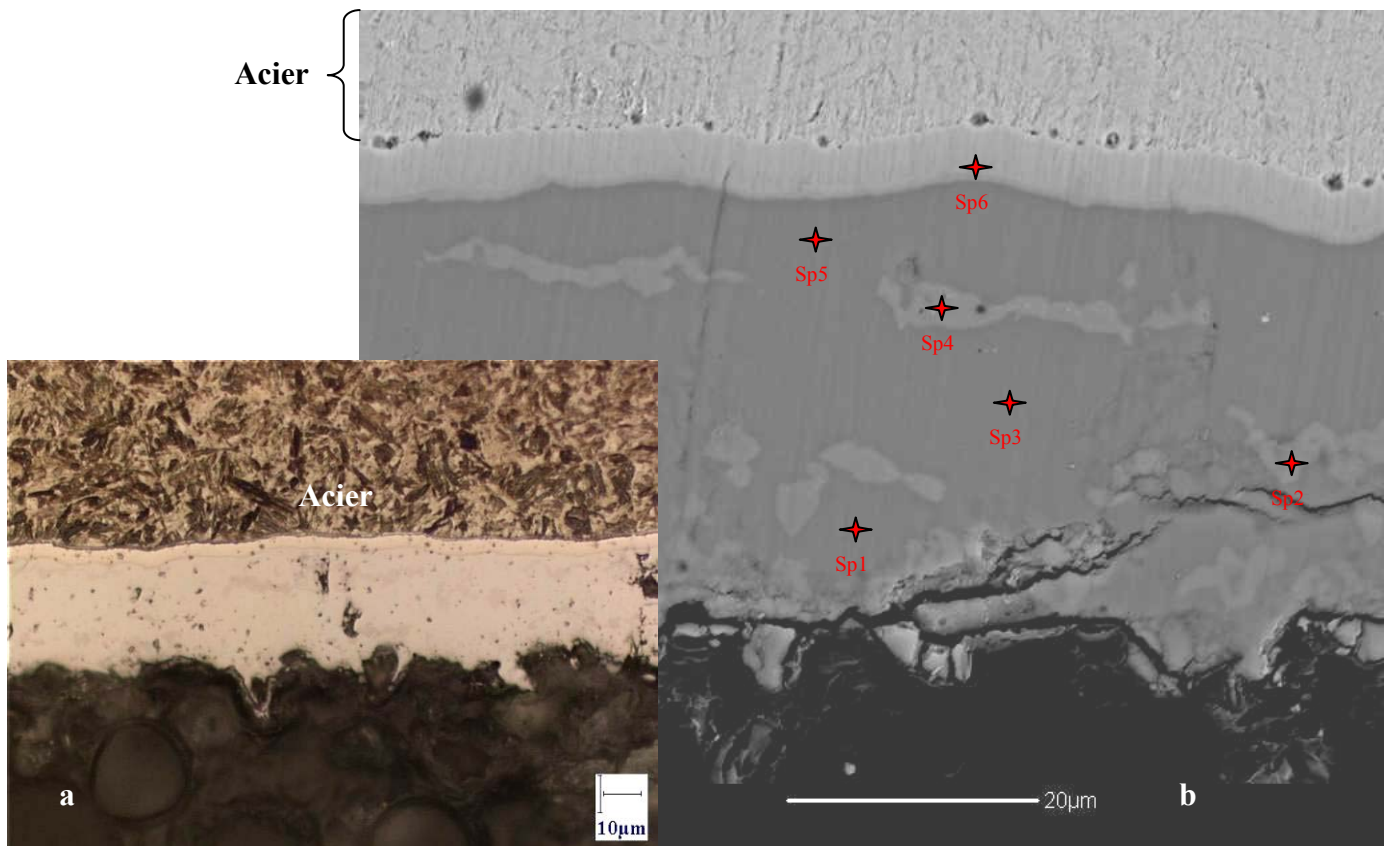


Figure 87 : Microstructure du revêtement en coupe après 4min de traitement thermique (1min à 900°C) a) au microscope optique, b) au MEB; positionnement des points d'analyse EDS

Tableau 15 - Analyse EDS du revêtement sur acier d'épaisseur 1mm au bout de 4 min de chauffe

Spot	% massique			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	50	4	46	$\text{FeAl}_3$	
Sp2	36	14	50	$\tau_1 + \tau_2$	Riche en Si
Sp3	51	5	44	$\text{FeAl}_3$	
Sp4	39	14	47	$\tau_1 + \tau_2$	Riche en Si
Sp5	51	5	44	$\text{FeAl}_3$	
Sp6	15	9	76	$\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{Al}$	

Après 4min dans le four réglé à 900°C, le revêtement est maintenu pendant 1 minute à la température d'austénitisation. La microstructure du revêtement montre une distribution discontinue de la phase analysée au MEB comme ( $\tau_1 + \tau_2$ ) (sp2, sp4, figure 87), riche en Si. Ces particules de ( $\tau_1 + \tau_2$ ) proviennent de différentes sources: les particules près de l'acier (sp4) viendraient du liseré blanc discontinu  $\tau_1 + \tau_2$ ; les particules près de la surface du revêtement (sp2, figure 87) viendraient de la transformation péritectique de  $\tau_5$  et de l'enrichissement du liquide en Fe au-dessus de 855°C. Il n'y a plus de liquide en surface, ce dernier s'est transformé en phase  $FeAl_3$  et  $\tau_2$ .

Du côté de l'interface de l'acier, on développe une ferrite saturé en Si (sp6, figure 87) dans laquelle  $Fe_3Al$  pourrait germer lors du refroidissement.

Le résultat des cartographies, réalisées au MEB par EDS pour les éléments Al, Si et Fe confirme la présence et la distribution des particules riches en Si (figure 88). De plus, on ne retrouve plus de phase liquide du type Al non-consommé en surface du revêtement ; l'Al est en effet distribué de manière uniforme dans la phase majoritaire  $FeAl_3$ .

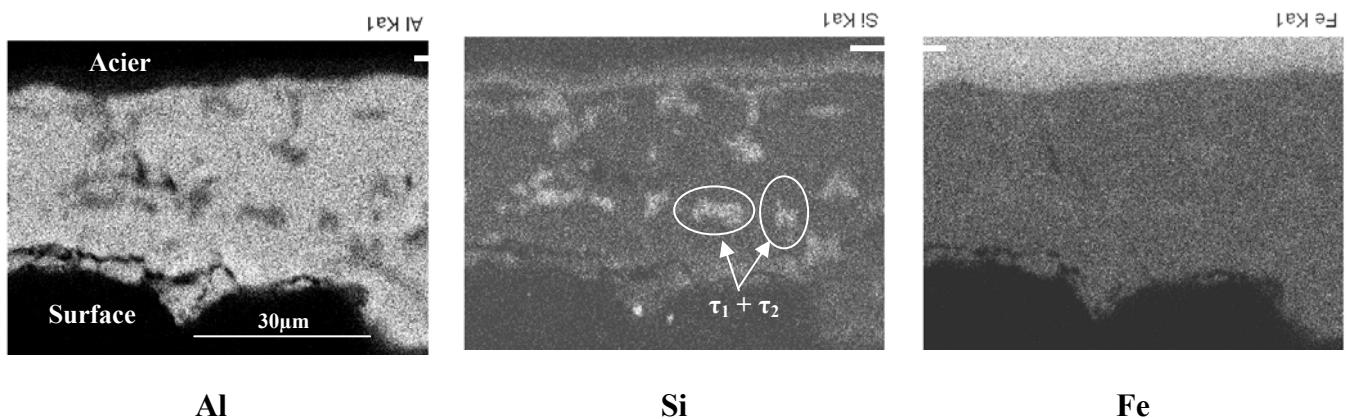


Figure 88 : Cartographies EDS pour Al, Si et Fe du revêtement en coupe pour l'acier d'épaisseur 1mm, après 4min de traitement thermique

La figure 89 montre le spectre de diffraction des DRX obtenu sur cette microstructure. Si on compare ce spectre avec le spectre à l'état de livraison, on note une apparition du pic attribué par analyse de diffraction des rayons X (DRX) à  $Fe_2Al_5$ , mais on attribue en fait cette phase à la phase  $FeAl_3$ . Comme il était attendu, on ne retrouve plus les pics de la phase  $\tau_5$ , inexistante à cette température. Il reste toutefois un nombre des pics non déterminés par DRX.

Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : tube en Co, puissance utilisée 30kV et 30mA, l'angle compris entre 25° et 155° avec le pas 0,02°/3s. La pénétration des rayons en profondeur est estimée entre 6µm et 56µm selon l'angle pour les éléments Al, Si et Fe pris séparément.

Là encore, pour aller plus loin dans l'identification cristallographique de toutes ces phases, une analyse à l'échelle du MET par diffraction des électrons s'avère nécessaire.

La figure 90, une représentation schématique de la microstructure du revêtement Al-Si d'épaisseur 1mm (au bout de 4min de traitement thermique) ayant atteint de la température de 900°C.



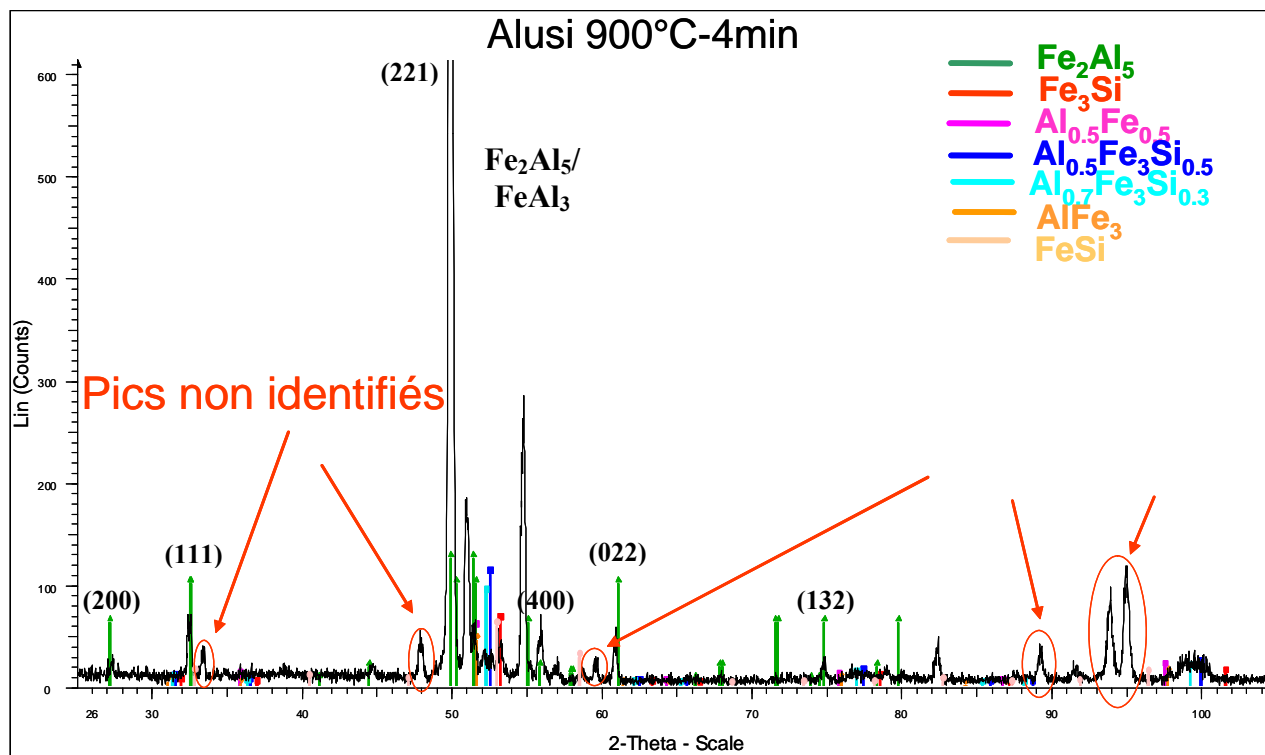


Figure 89 : Spectre de diffraction du revêtement résultant de 4min de traitement thermique

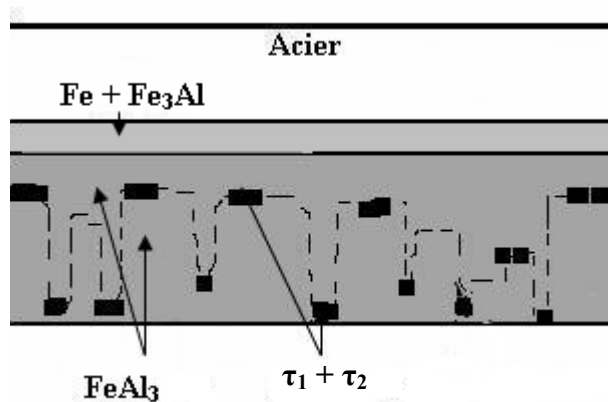


Figure 90 : Représentation schématisée du revêtement Al-Si ayant atteint 900°C pendant 4 minutes

La figure 91 représente une coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-Al-Si réalisée à 900°C. Le domaine de la phase liquide s'est élargi par la réaction péritectique qui a eu lieu à 855°C où le composé ternaire  $\tau_3$  se transforme en phase liquide, en phase binaire  $\text{FeAl}_3$  et en phase ternaire  $\tau_2$ .

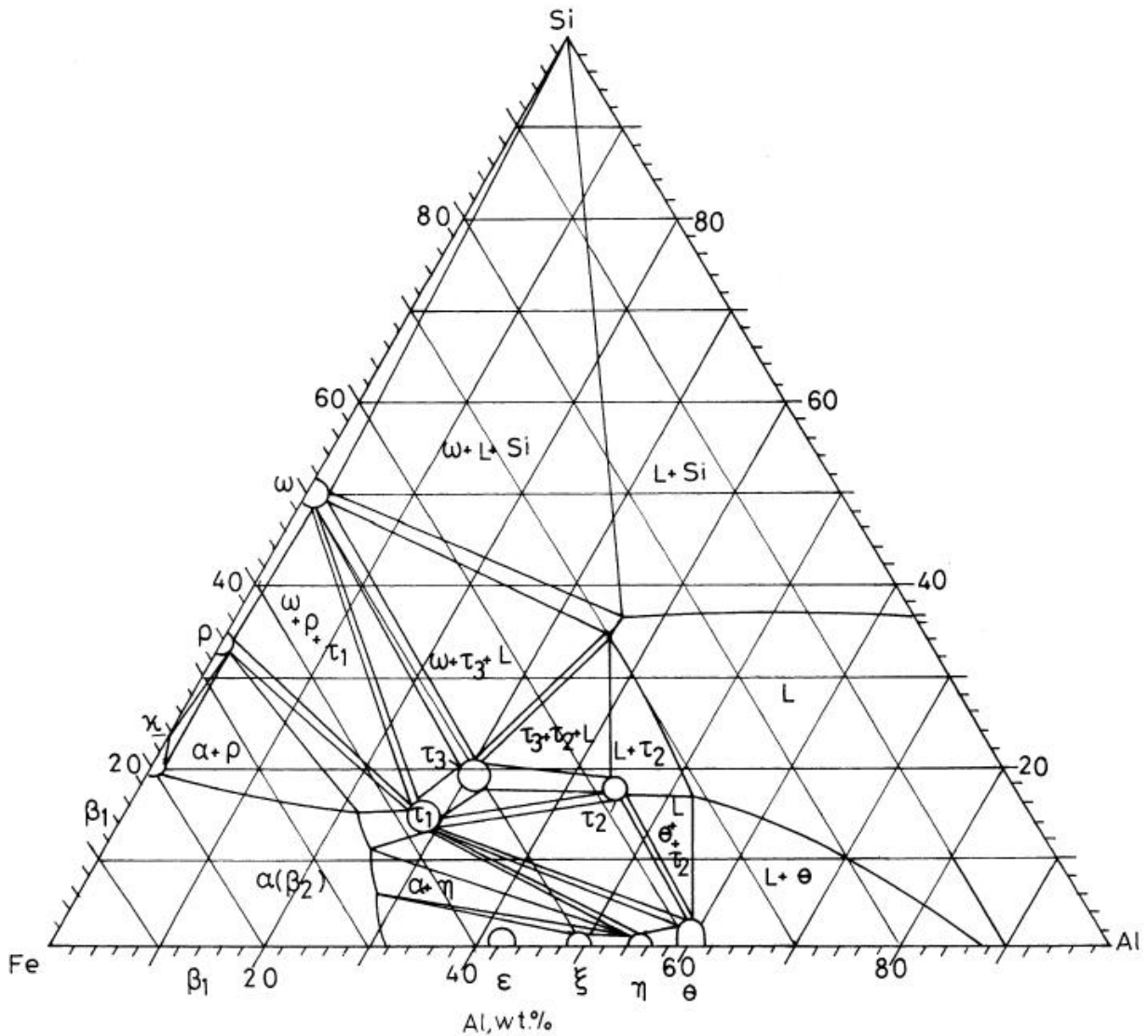


Figure 91 : Coupe isotherme du diagramme ternaire Al-Fe-Si réalisée à 900°C [42]

La figure 92 représente un coin riche en Fe agrandi de la coupe isotherme à 900°C. Comme dans le cas précédent on a placé les points d'analyse EDS sur la coupe pour vérifier la fiabilité de cette coupe. On n'a pas représenté tous les points dans la mesure où certains d'entre eux sont semblables.

Le point sp3 se trouve dans le domaine biphasé  $\text{FeAl}_3 + \tau_1$  mais au voisinage du domaine de  $\text{FeAl}_3$ . Ce point a été attribué par analyse EDS plutôt à la phase  $\text{FeAl}_3$ . Par rapport à la coupe à 800°C (voir figure 68, point sp4 placé sur la coupe), ce point a subi l'enrichissement en Fe pendant la chauffe. Sa composition chimique tourne autour de la phase binaire  $\text{FeAl}_3$ , vers son côté plus riche en Fe. Le point sp2 se trouve très proche du domaine biphasé  $(\tau_1 + \tau_2)$ . Cette zone a également subi l'enrichissement en Fe en se rapprochant du mélange des phases ternaires riches en Si  $\tau_1 + \tau_2$ . Malgré le phénomène de diffusion, ces zones continuent de garder leur teneur en Si, grâce à la possibilité de basculer de l'équilibre  $\tau_2 - \text{FeAl}_3$  vers l'équilibre  $\tau_1 - \text{FeAl}_3$  correspondant à une teneur en Fe plus élevée.

Le point sp1 est proche de la composition chimique du point sp3. Il est mesuré entre l'acier et le liseré blanc. Dans le cas de traitement thermique d'une durée de 2 minutes ( $T = 830^\circ\text{C}$ ), le point mesuré entre l'acier et le liseré blanc était dans le domaine biphasé  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{Al}_5$  avec une teneur en Si plus petite (figure 68, sp6). Ceci est un indice de l'enrichissement de cette phase en Al et en Si dû probablement à la

discontinuité du liseré blanc ( $\tau_1 + \tau_2$ ). Il est possible donc que cette phase devienne  $FeAl_3$  qui est capable de dissoudre plus de Si en solution solide que  $Fe_2Al_5$  selon la coupe isotherme.

Le point sp6 appartient à la couche supposée s'être développée par l'interdiffusion entre le revêtement solide et l'acier. Il se trouve dans le domaine ferritique monophasé, d'où germera  $Fe_3Al$  lors du refroidissement.

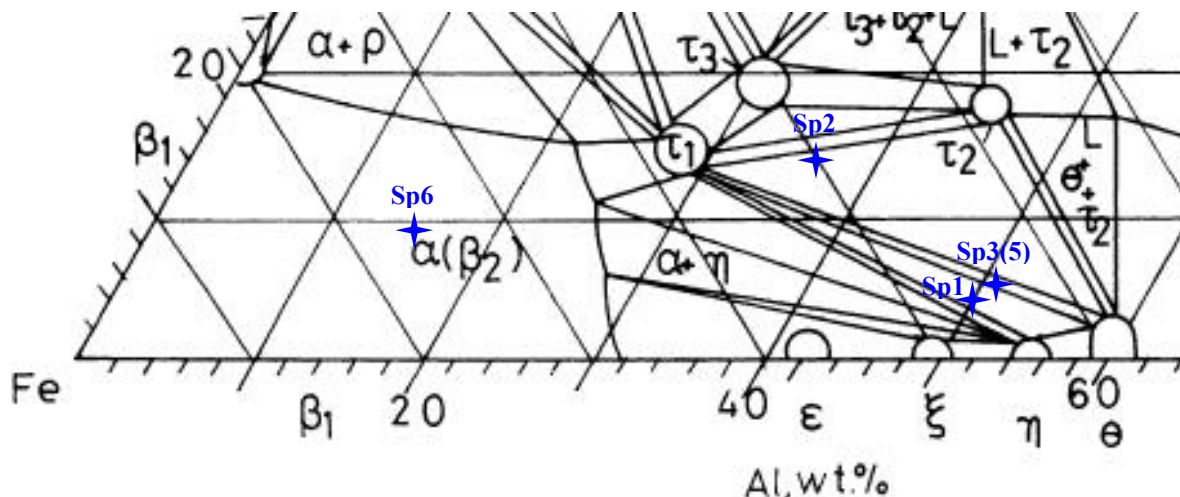


Figure 92 : Coin riche en Fe de la coupe isotherme réalisée à 900°C du diagramme ternaire Fe-Al-Si, positionnement des points d'analyse EDS (en bleu) sur cette coupe

❖ **Analyse MET.** Pour confirmer notre analyse des phases présentes au sein du revêtement sur l'acier d'épaisseur 1mm à ce stade de la réaction, on a entrepris une étude plus approfondie à l'échelle du MET.

La figure 93 représente la correspondance entre la microstructure (microscope optique) de l'échantillon ayant subi une austénitisation interrompue (900°C, 4 min) et la lame mince préparée selon la technique FIB. Le substrat (acier), se trouvant en bas de la micrographie, est suivi par une couche interfaciale. Ensuite on note la phase majoritaire du revêtement (phase claire en coupe) contenant les îlots de seconde phase. Deux lames minces de la totalité du revêtement ont ainsi été obtenues.

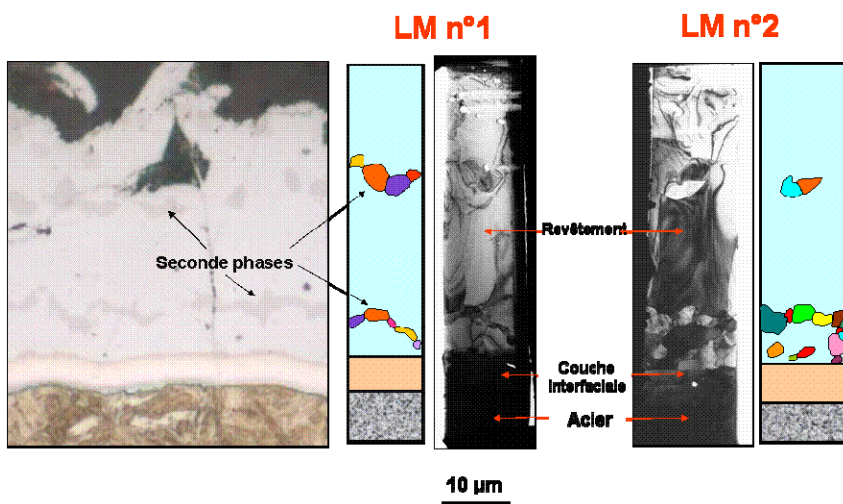


Figure 93 : Correspondance entre la microstructure de l'échantillon après 4min d'austénitisation en coupe au microscope optique et la lame mince à l'échelle du MET

1) **Couche interfaciale.** La première couche analysée est la couche interfaciale acier/revêtement. La figure 94 représente la microstructure de cette zone vue à l'échelle du MET, avec les clichés de diffraction des électrons correspondants. Les premiers clichés de diffraction réalisés dans cette partie du revêtement sont caractéristique de la ferrite (CC,  $a = 2,86\text{\AA}$ ). On a enregistré, ici, deux axes de zones. Il s'agit de [111] et [113] de la ferrite cubique centré (CC).

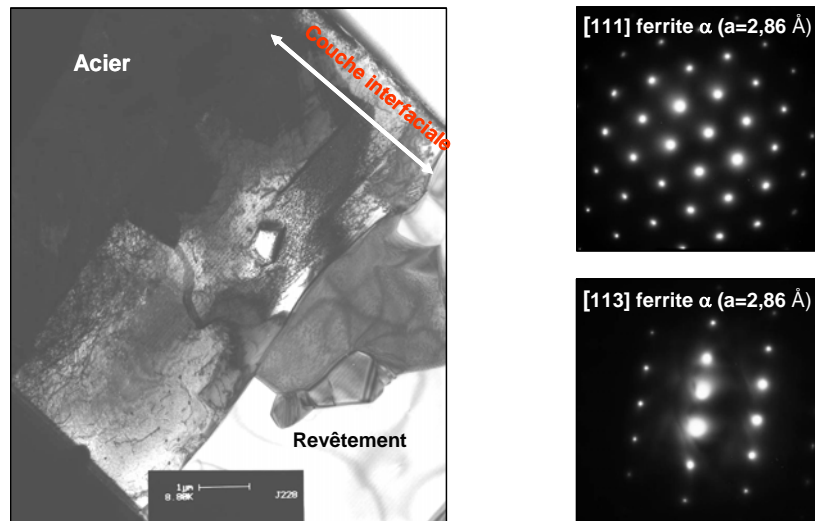


Figure 94 : Image MET de la couche interfaciale avec les clichés de diffraction des électrons correspondants, caractéristique de la ferrite

La présence majoritaire de ferrite dans cette couche interfaciale indique une forte diffusion du Fe dans le revêtement. On peut aussi remarquer la présence de dislocations près de l'interface acier / revêtement. Ceci pourrait être lié aux différences de coefficients de dilatation existantes entre l'acier et le revêtement lors de la trempe à l'eau.

Un agrandissement de cette zone (figure 95) permet de voir des détails plus fins notamment des sous-joints de grains, des petits précipités de seconde phase ainsi que l'épinglage des dislocations.

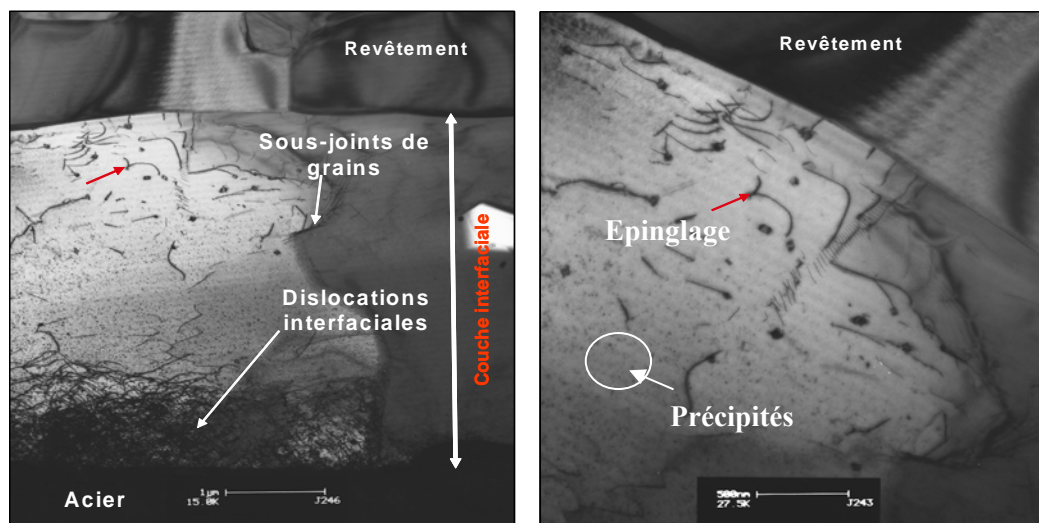


Figure 95 : Image de la couche interfaciale à plus fort grossissement montrant la présence de dislocations dans cette partie du revêtement

La précipitation très fine de seconde phase on identifie la phase  $Fe_3Al$  de refroidissement (voir diagramme binaire Al-Fe de la figure 11a). Ces précipités adopte des relations cube-cube avec la matrice ferritique (figure 96) :  $[110]$  Ferrite CC ( $a = 2.8\text{\AA}$ ) //  $[110]$   $Fe_3Al$  CFC ( $a = 5.8\text{\AA}$ ). La figure 97 donne l'indexation de cette relation d'orientation.

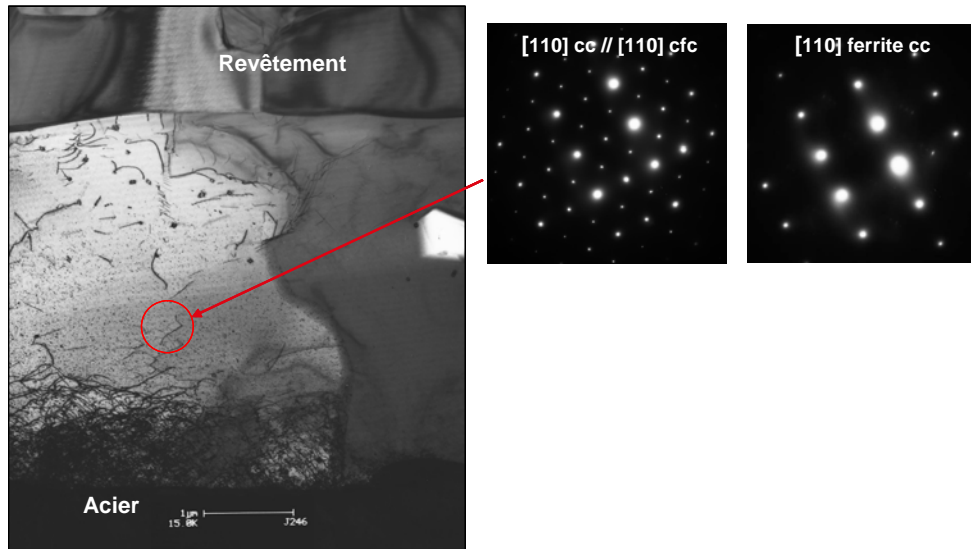


Figure 96 : Détermination de l'existence d'une relation d'épitaxie entre la ferrite (CC) et les précipités de  $Fe_3Al$  (CFC) dans la couche interfaciale:  $[110]$  ferrite //  $[110]$   $Fe_3Al$

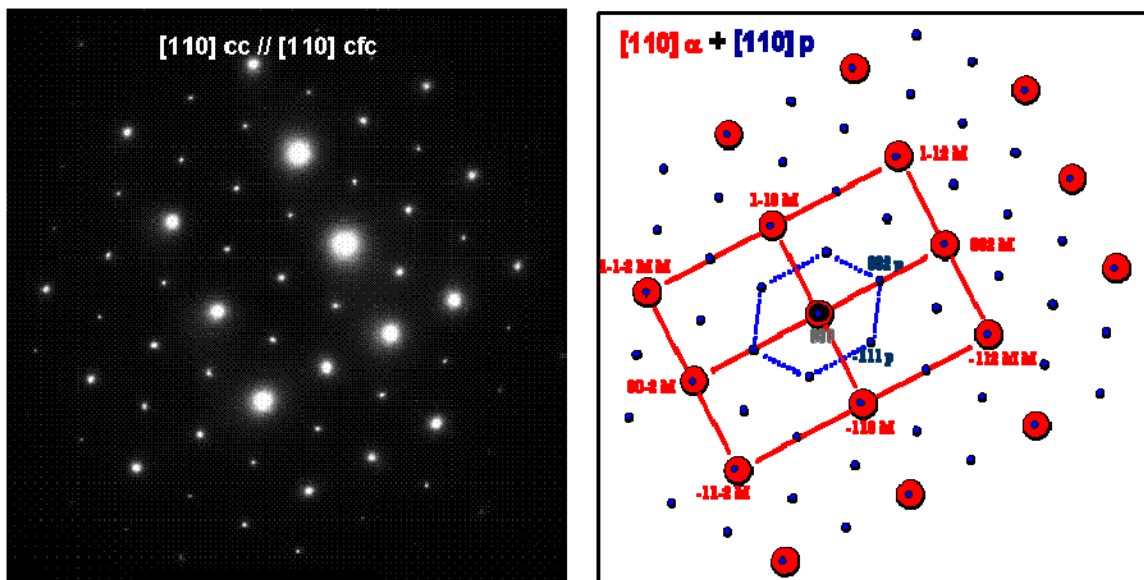


Figure 97 : Relation d'orientation  $[110]$  CC ferrite //  $[110]$  CFC  $Fe_3Al$

Pour confirmer cette précipitation de refroidissement (de  $Fe_3Al$  dans la ferrite) on a besoin de trouver au moins un deuxième axe de zone attribué à  $Fe_3Al$ . La figure 98 montre un cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone  $[001]$  de  $Fe_3Al$  en relation d'orientation avec l'axe de zone  $[001]$  de la ferrite. On confirme donc l'existence de cette relation d'épitaxie entre les précipités de  $Fe_3Al$  (structure ordonnée  $DO_3$ ) [43] et la matrice ferritique.



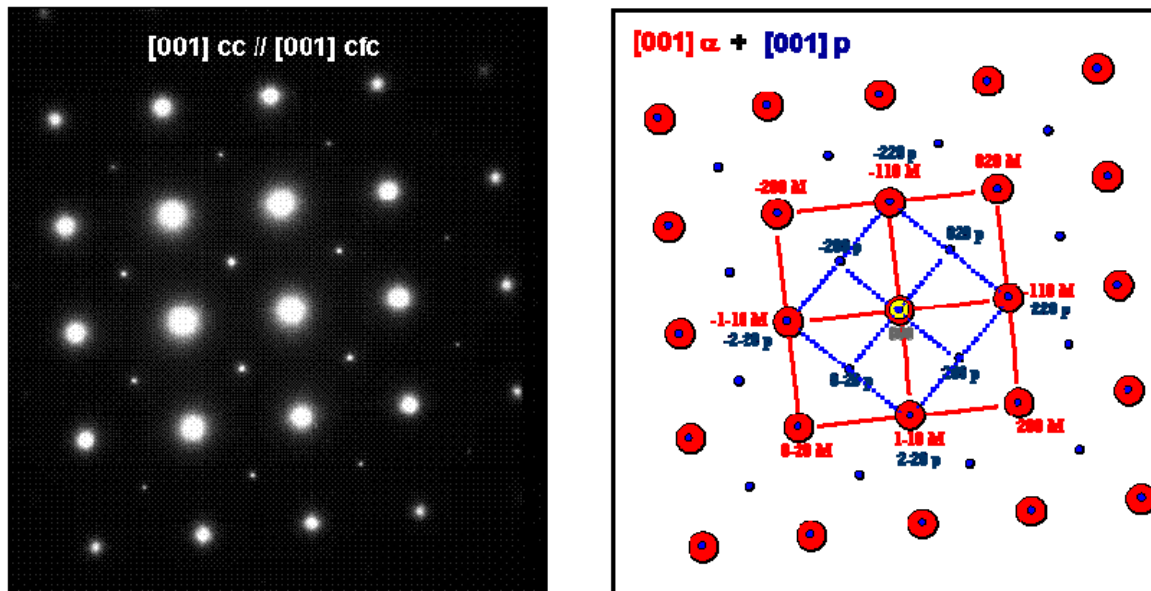


Figure 98 : Relation d'orientation entre la ferrite et les précipités de la phase Fe<sub>3</sub>Al, cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone [001] la ferrite // [001] Fe<sub>3</sub>Al

Dans cette couche interfaciale des petits précipités de Ti sous la forme de TiC. Ces précipités peuvent piéger les dislocations, mais le rôle principal du Ti est de piéger l'azote (TiN) pour préserver le B et éviter la précipitation néfaste de BN. Les précipités de TiC sont illustrés par la figure 99.

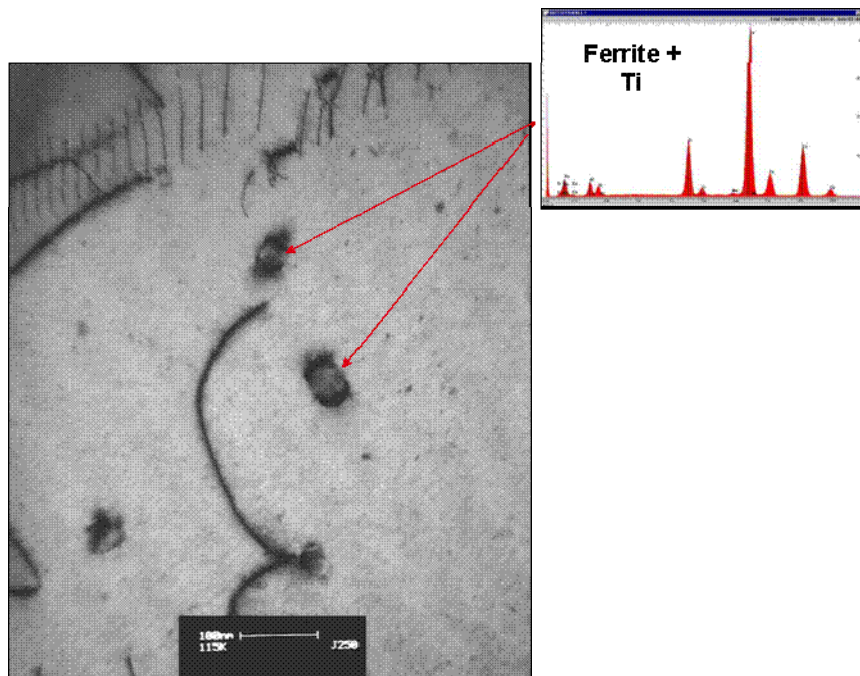


Figure 99 : Epinglage des dislocations par les précipités de TiC



**2) Phase majoritaire.** On passe maintenant à la phase majoritaire du revêtement (figure 100). D'après le diagramme ternaire Fe-Al-Si on doit trouver la phase  $\text{FeAl}_3$ . Mais on n'a pas pu le confirmer par diffraction des électrons. La seconde phase est considérée comme le mélange des composés ternaires ( $\tau_1 + \tau_2$ ) issu de différentes transformations ainsi que de l'enrichissement du liquide en Fe.

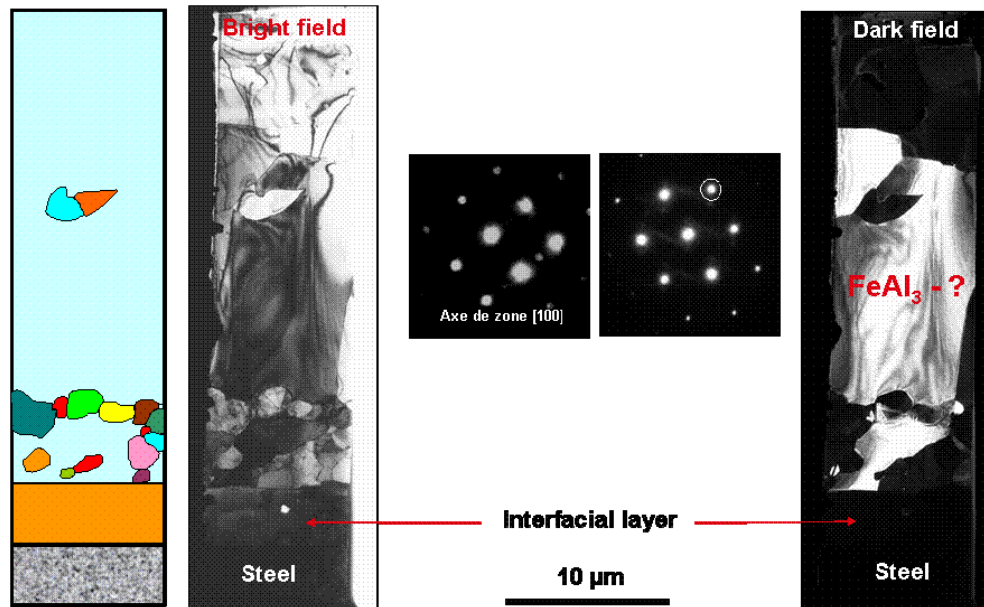


Figure 100 : La phase majoritaire apparaît en blanc sur l'image obtenue ne fond noir (image de droite)

**3) Particules de seconde phase.** La figure 101 représente une image des particules de la seconde phase. A notre connaissance, cette seconde phase a pris naissance dans la phase majoritaire d'aluminium suite à la réaction péritectique et à l'enrichissement en Fe, n'a jamais été relevée dans la littérature. Les particules de cette phase présentent des défauts planaires très fins. La structure cristallographie et la nature des défauts feront l'objet d'une caractérisation dans les paragraphes suivants.

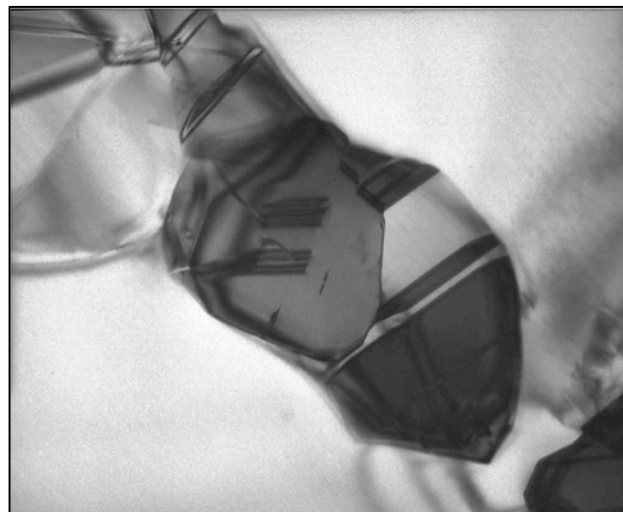


Figure 101 : Image MET d'une particule de la seconde phase dans la phase majoritaire

## Caractérisation cristallographiques de la seconde phase

Pour étudier cette phase, on a utilisé la diffraction des électrons en mode microdiffraction, variante du faisceau convergent (CBD). La procédure de caractérisation est identique à celle qui a été utilisée dans le chapitre II. La procédure est basée sur les symétries réduite et idéale de la zone de Laue d'Ordre Zéro (ZOLZ) et du cliché entier (WP). La symétrie réduite tient compte de la position des réflexions alors que la symétrie idéale tient compte de la position et de l'intensité des réflexions [45] et [46].

En plus des symétries, il sera tenu compte de la position relative des réflexions dans la ZOLZ et dans la FOLZ (Zone de Laue d'Ordre Un).

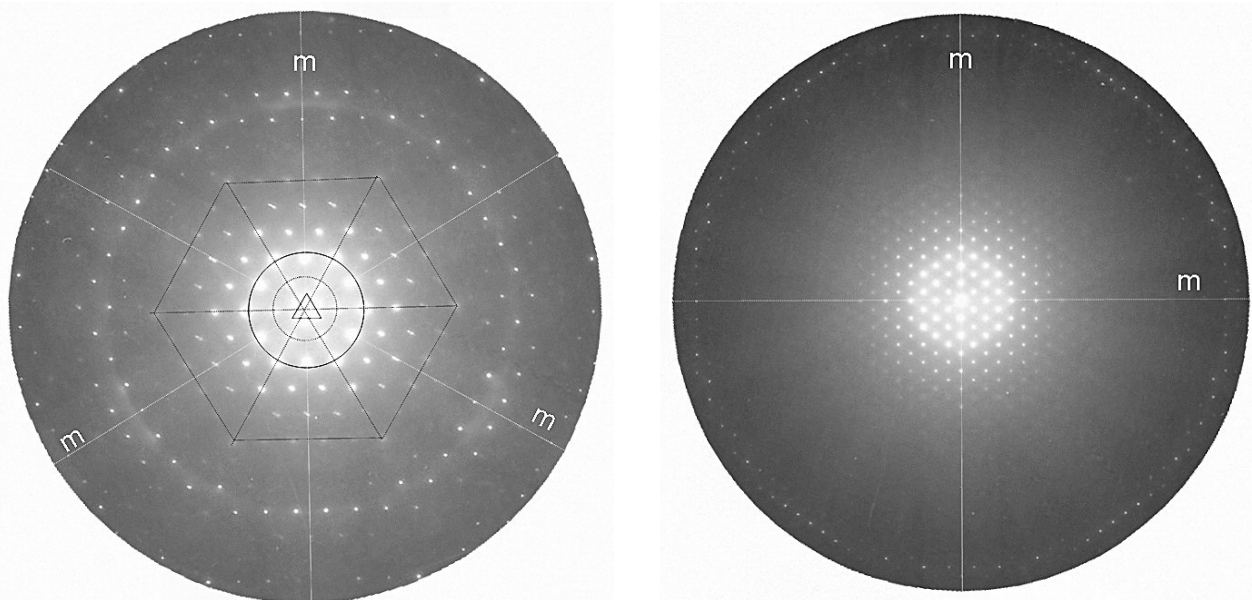
Les informations de symétrie permettent de renseigner sur la nature du système cristallin et le groupe ponctuel. Alors que la position relative des réflexions dans la ZOLZ et dans la FOLZ renseignent sur le mode de Bravais et la nature des éventuels plans de glissement.

La combinaison de ces informations permet d'accéder au groupe spatial. Dans le cas les plus défavorables, on accède à quelques groupes spatiaux. La levée d'ambiguïté par des techniques de diffraction (CBED, si possible) de diffraction se fera au cas par cas.

La figure 102 montre deux clichés de microdiffraction (ZOLZ + WP) enregistrés suivant deux axes de zone différents. La symétrie idéale respective de ces deux clichés de diffraction est :  $[(6mm), 3m]$  et  $[(2mm), 2mm]$  [44] – [46].

Ces deux symétries idéales sont caractéristiques du seul groupe ponctuel  $m\bar{3}m$  qui dans la notation complète s'écrit :  $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$ . Ce groupe ponctuel appartient au système cristallin cubique. Les deux clichés de diffraction (figure 102a et 102b) sont obtenus donc suivant les axes de zone  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ .

Le cliché de diffraction obtenu suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  (figure 102b et 103) montre le même motif, rectangle centré, dans la ZOLE et dans la FOLZ et ne montre aucun décalage entre la ZOLZ et la FOLZ. Ces deux informations indiquent que le mode de Bravais est F (cubique à faces centrées) [44] – [46].



a) Symétrie idéale du cliché de diffraction 1 :  $[(6mm), 3m]$  ; axe de zone  $\langle 111 \rangle$

b) Symétrie idéale du cliché de diffraction 2 :  $[(2mm), 2mm]$  ; axe de zone  $\langle 110 \rangle$

Figure 102 : Clichés de microdiffraction enregistrés suivant les axes de zone  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  de la seconde phase cubique à face centrées

Le groupe ponctuel  $m\bar{3}m$ , le système cristallin cubique à faces centrées et l'absence de système de glissement parallèle à l'axe  $\langle 110 \rangle$  conduisent à deux possibilités de groupes spatiaux. Ces deux groupes spatiaux sont :  $Fm\bar{3}m$  et  $Fd\bar{3}m$  qui dans leurs notations complètes s'écrivent respectivement :  $F\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$  et  $F\frac{4}{d}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$ .

Ces deux groupes spatiaux peuvent se distinguer par la disposition des réflexions de la ZOLZ par rapport à celles de la FOLZ du cliché de microdiffraction enregistré suivant l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$ . Ce dernier n'a malheureusement pas pu être enregistré à cause de l'orientation des particules de la seconde phase dans la lame.

En conclusion, on peut affirmer que les particules de la seconde phase cristallisent dans le système cubique à faces centrées et qu'elles appartiennent soit au groupe spatial  $F\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$  soit au groupe spatial  $F\frac{4}{d}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$ .

Il est possible donc que les particules de la seconde phase appartiennent au composé ternaire  $\tau_2$  pour lequel on rapporte, dans la littérature, deux formes cristallographiques, l'une cubique et l'autre monoclinique. La forme cubique de cette phase peut être métastable.

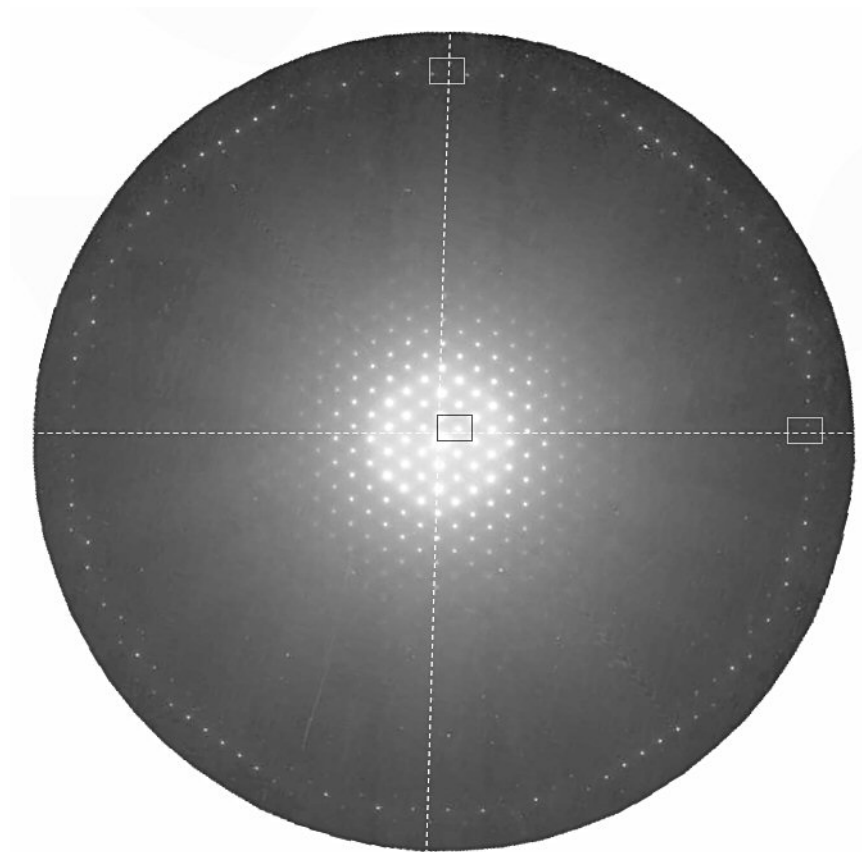


Figure 103 : Cliché de microdiffraction obtenu suivant l'axe de zone  $\langle 110 \rangle$  montrant le même motif, rectangle centré, dans la ZOLZ et dans la FOLZ et ne montrant aucun décalage entre la ZOLZ et la FOLZ, ces informations sont caractéristiques du système cubique à faces centrées

## Caractérisation des défauts cristallins de la seconde phase

Toutes les particules de la seconde phase (CFC) présentent des défauts cristallins (figure 104). Cette figure montre une image des grains fautés ainsi que le cliché de diffraction correspondant. Ce cliché, obtenu suivant l'axe de zone  $\langle 110 \rangle$  de la seconde phase, est caractéristique du maillage pour les structures cubiques à faces centrées. L'indexation de ce cliché de diffraction montre qu'on est en présence du maillage du type  $(111)[11\bar{2}]$  : où  $(111)$  est le plan de maillage et  $[11\bar{2}]$  la direction de maillage. Les deux mailles dessinées sur le cliché de diffraction indiquent les réseaux des deux individus, de la seconde phase, en position de maillage. Les particules de la seconde phase sont souvent multimaillées (figure 105).

La figure 105 donne représentation schématique de mécanisme atomique du maillage.

## Conclusion

À l'issue de cette caractérisation cristallographique, on a pu montrer que la seconde phase est une phase qui cristallise dans le système cubique à faces centrées avec pour groupe spatial  $F \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$  ou

$$F \frac{4}{d} \frac{3}{m} \frac{2}{m}.$$

La seconde phase est souvent multimaillée. Le maillage mis en jeu du type  $(111)[11\bar{2}]$ . Ce type de maillage est fréquemment rencontré dans les structures CFC ayant pour groupe spatial  $F \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$ . Cette

remarque plaiderait donc pour une structure CFC avec  $F \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$  pour cette seconde phase. Toutefois, l'ambiguïté entre les deux groupes spatiaux sera aisément levée par l'acquisition du cliché de diffraction suivant l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$ .

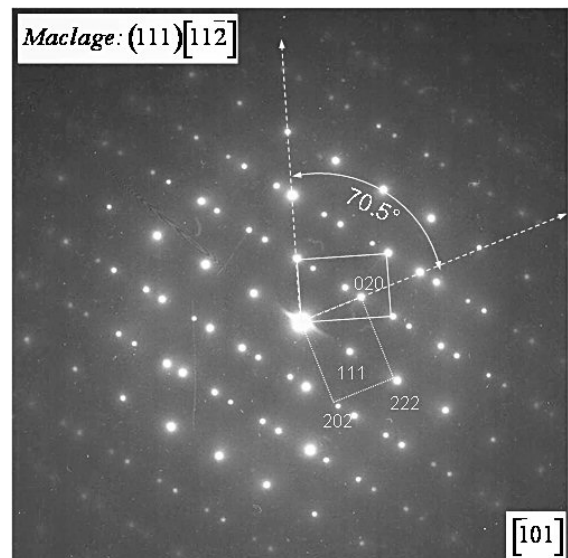
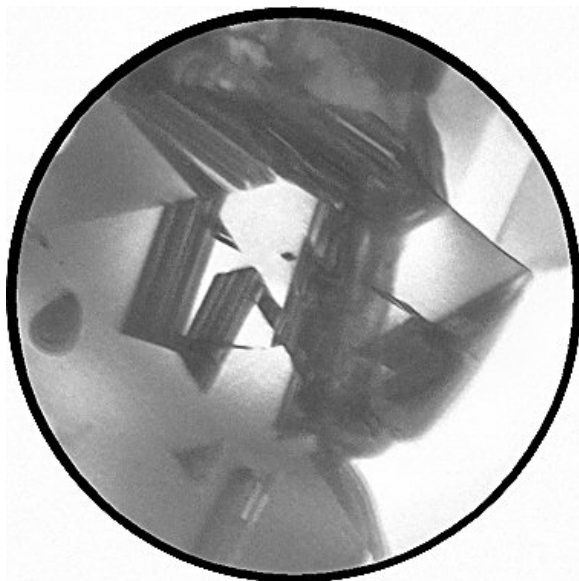
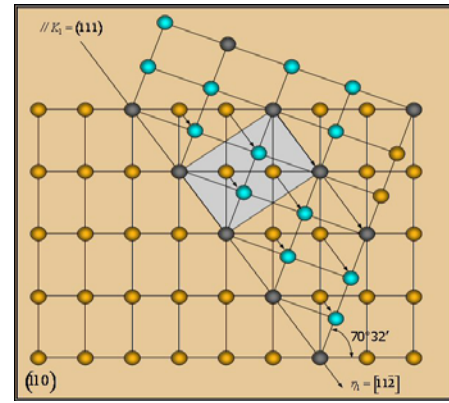
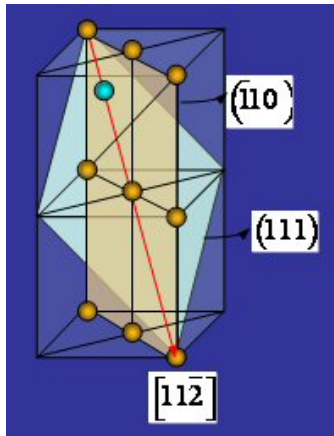


Figure 104 : Maillage dans les grains de la seconde phase et un cliché de diffraction correspondante



$$K_1 = (111) \quad \eta_1 = [11\bar{2}] \quad K_2 = (\bar{1}11) \quad \eta_2 = [112]$$

-  Atome en position de maillage
  -  Atome en position promaillage
  -  Atome en position de coïncidence
- (-110)**  
plan de cisaillement

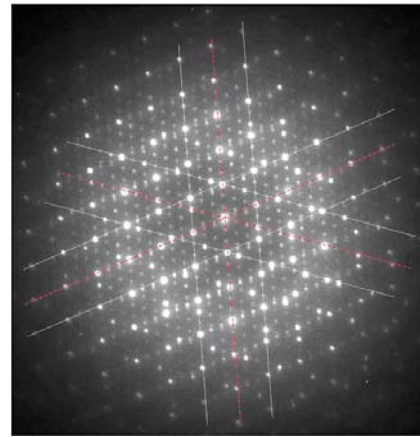


Figure 105 : Schéma illustrant le mécanisme atomique du maillage dans une structure compacte CFC ; le cliché de diffraction (en bas à droite de cette figure) a été enregistré à partir d'une particule de la seconde phase avec plusieurs systèmes de maillage

### III.6.2 Echantillon d'épaisseur 2,3mm après 5 minutes de traitement thermique

Dans ce cas, le revêtement a également atteint la température d'austénitisation de 900°C. La figure 106 montre la microstructure du revêtement ainsi obtenu en coupe au microscope optique et au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Les résultats d'analyse EDS sont représentés dans le tableau 16.

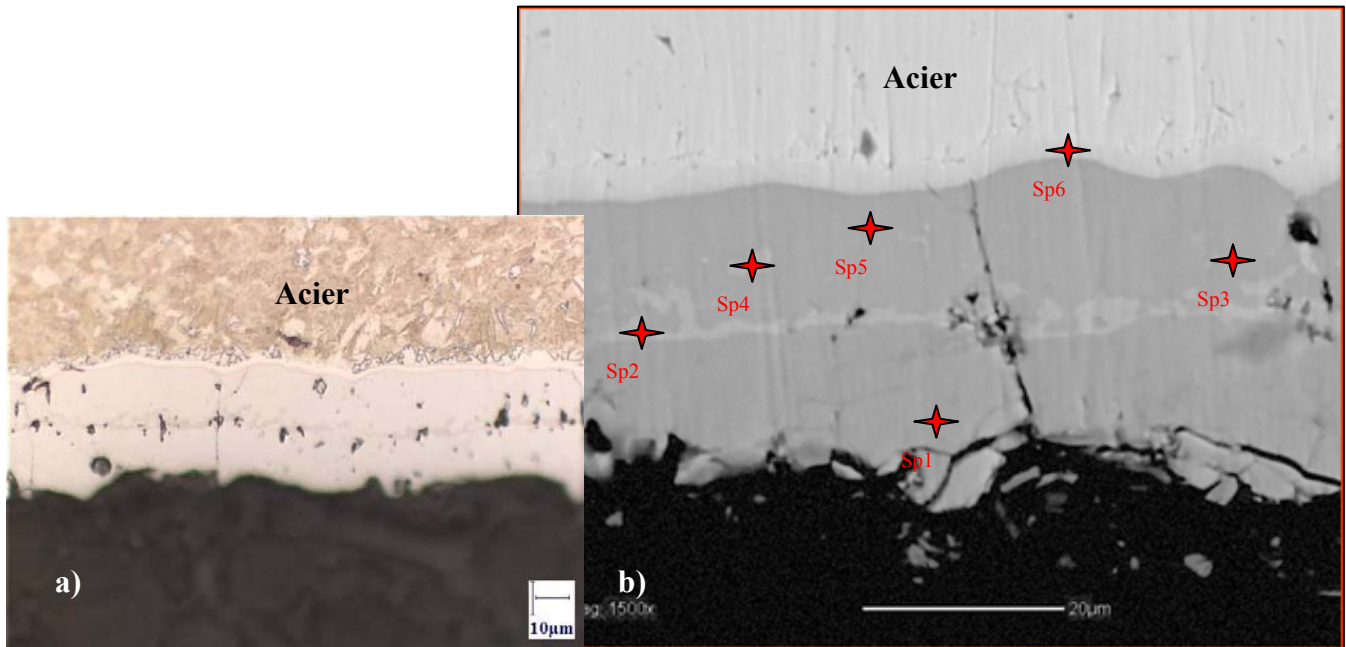


Figure 106 : Microstructure du revêtement Al-Si en coupe obtenue à 900°C a) au microscope optique, b) au MEB; positionnement des points d'analyse EDS

Tableau 16 - Analyse EDS du revêtement sur acier de 2,3mm d'épais obtenu à 900°C

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	53	6	41	$\text{FeAl}_3$	
Sp2	35	15	47	$\tau_1 + \tau_2$	Riche en Si
Sp3	50	3	47	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp4	32	15	53	$\tau_1 + \tau_2$	Riche en Si
Sp5	50	3	47	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp6	12	4	84	$\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{Al}$	

Le revêtement développé sur l'acier d'épaisseur 2,3mm possède une couche continue de seconde phase au milieu du revêtement par rapport à l'échantillon d'épaisseur 1mm où cette phase est discontinue. Cette phase est analysée comme un mélange de ( $\tau_1 + \tau_2$ ) par EDS.

Pour l'échantillon d'épaisseur 2,3mm la vitesse de chauffe est plus lente que pour l'échantillon d'épaisseur 1mm. Cette vitesse de chauffe est conditionnée par l'épaisseur de la tôle. La différence de vitesse de chauffe devient d'autant plus importante au-dessus de la température de 830°C. On peut faire l'hypothèse que pour l'échantillon plus épais les phénomènes gouvernés par la diffusion à l'état solide vont jouer un rôle plus important que pour l'échantillon moins épais.



Les cartographies EDS au MEB des éléments Al, Si et Fe (figure 107) montrent, en plus de la couche continue de  $(\tau_1 + \tau_2)$  à mi-épaisseur, la présence de zones riches en Si à la surface du revêtement et le long de l'interface Fe + Fe<sub>3</sub>Al.

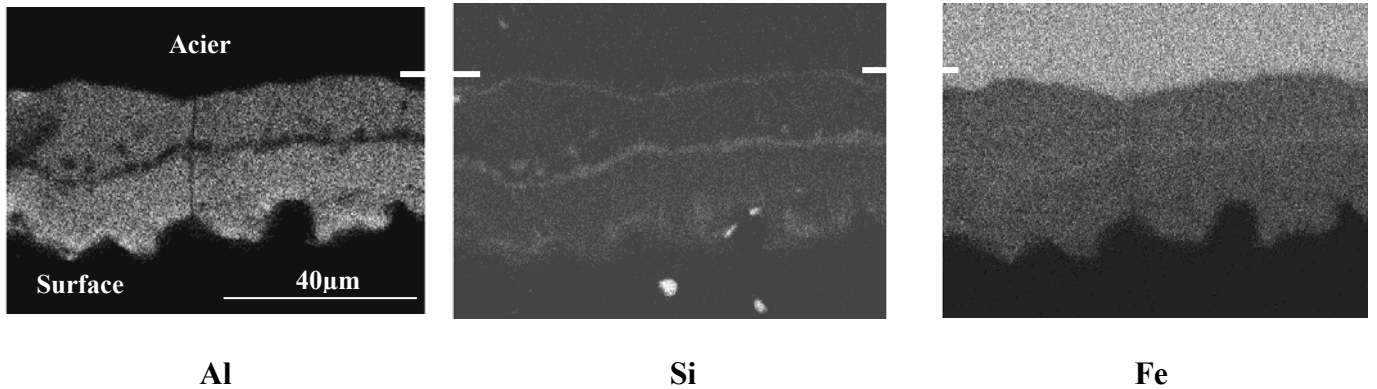


Figure 107 : Cartographie en Al, en Si et en Fe du revêtement sur acier d'épaisseur 2,3mm en coupe après 5min de traitement thermique

Le profil de concentration de la figure 108 illustre également des sauts locaux de concentration en Si toujours inversement proportionnels aux sauts de concentration en Al.

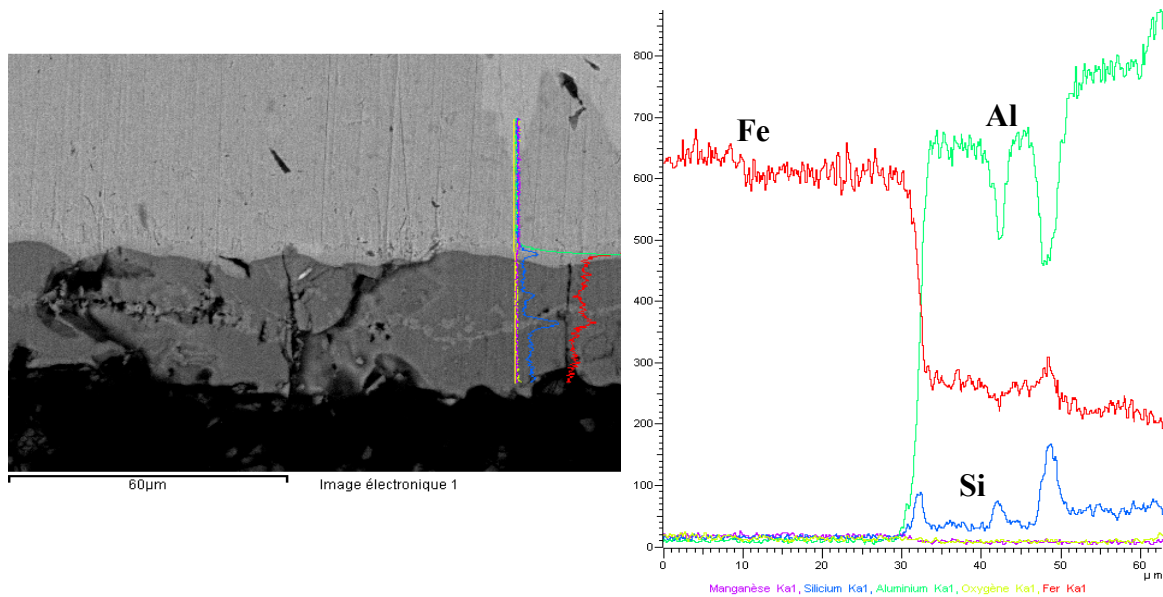


Figure 108 : Profil de concentration du revêtement sur acier d'épaisseur 2,3mm obtenu à 900°C, on note l'existence de sauts de concentration en Si très localisés

La figure 109 représente le coin riche en Fe de la coupe isotherme réalisée à 900°C du diagramme ternaire Al-Fe-Si. Si on place les points d'analyse EDS sur cette coupe, on obtient : le point sp1 attribué à la phase FeAl<sub>3</sub> qui se trouve à proximité du composé binaire FeAl<sub>3</sub>. Le point sp2 appartenant à la fine couche continue au milieu du revêtement se trouve dans le domaine biphasé  $(\tau_1 + \tau_2)$ . Si on applique la règle des segments inverses, on peut dire que cette fine couche est constituée majoritairement du composé

ternaire  $\tau_1$ . Ce point est équivalent au point sp2 dans le cas de l'échantillon de 1mm d'épais. Il provient également du point sp5 (voir le traitement thermique à 830°C, figure 71) grâce à l'enrichissement en Fe.

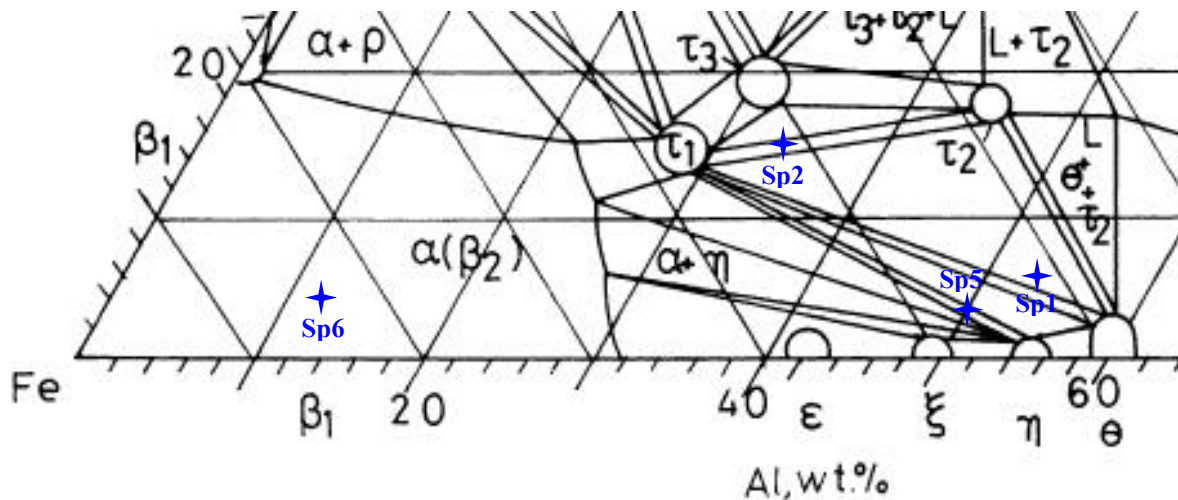


Figure 109 : Coin riche en Fe de la coupe isotherme réalisée à 900°C du diagramme ternaire Al-Fe-Si avec positionnement des points d'analyse EDS (en bleu) sur cette coupe

Cette couche continue provient du liseré blanc étudiée précédemment. Le chauffage plus lent d'un échantillon plus épais semble permettre à cette couche de rester continue.

Il est supposé alors que le plus long temps de séjour au-dessus de 830°C permet aux flux de Si et de Fe d'alimenter cette zone de manière à la maintenir continue.

On suppose aussi que la continuité du liseré blanc provoque la séparation entre les phases  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$ . Cette hypothèse nécessiterait une confirmation par analyse MET.

La zone plus riche en Si en surface du revêtement est ce qui reste de la phase  $\tau_5$  qui a subi une transformation péritectique et qui s'est enrichie en Fe. L'origine de la zone, riche en Si, au voisinage de l'acier sera expliquée plus loin.

Avec la figure 110 on propose une représentation schématisée de la microstructure du revêtement obtenu à 900°C au bout de 5 minutes de traitement thermique.

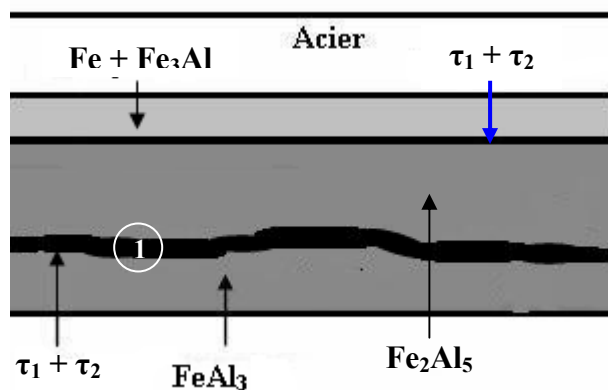


Figure 110 : Représentation schématisée du déplacement de la seconde phase ( $\tau_1 + \tau_2$ , notée (1) sur le schéma) dans le revêtement suite à l'enrichissement simultané en Fe et en Si ; revêtement obtenu à 900°C

### III.7 Microstructure du revêtement en fin d'austénitisation (T = 900°C)

Dans ce paragraphe, sera exposée la microstructure finale du revêtement en fin d'austénitisation (10 minutes). Cette microstructure est responsable des propriétés d'emploi finales après emboutissage à chaud.

#### III.7.1 Revêtement développé sur l'acier d'épaisseur 1mm

La figure 111 montre la microstructure du revêtement, obtenue en fin d'austénitisation, en coupe au microscope optique et au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Les résultats de l'analyse EDS se trouvent dans le tableau 17.

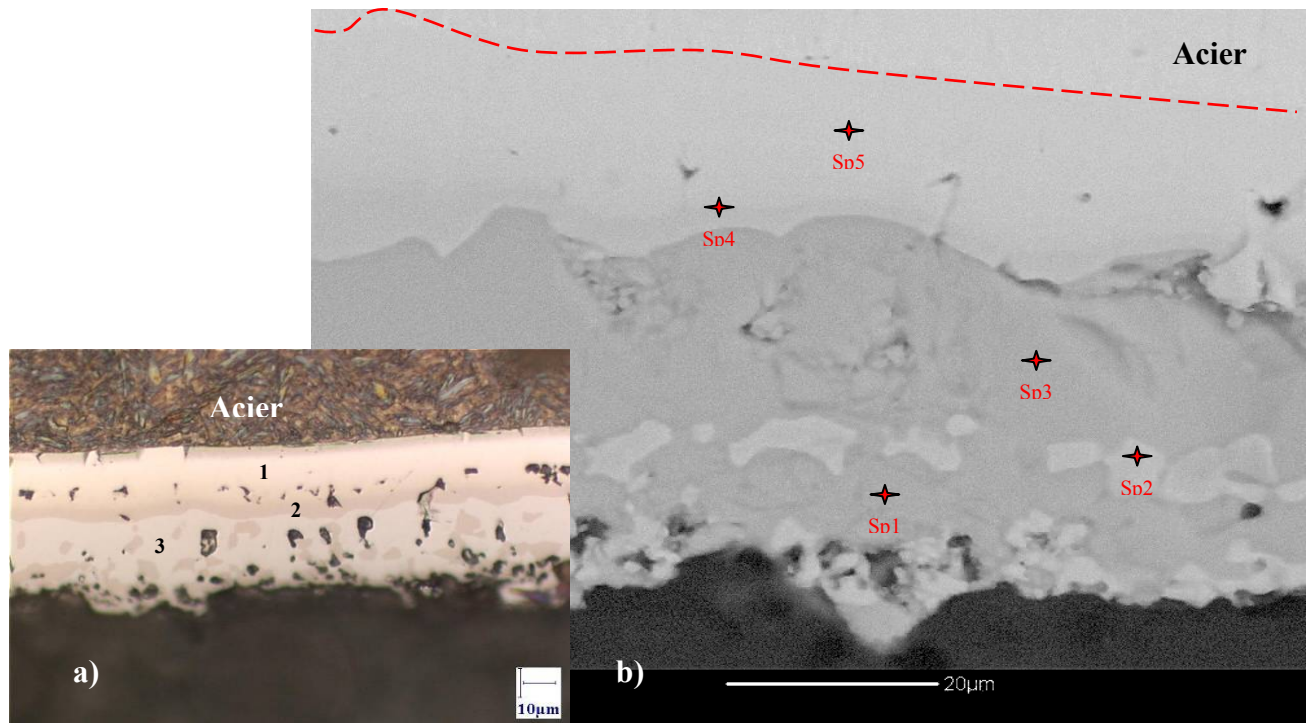


Figure 111 : Microstructure du revêtement en fin d'austénitisation : a) au microscope optique, b) au MEB en coupe transverse avec positionnement des points d'analyse EDS

Tableau 17 - Analyse EDS du revêtement sur acier d'épaisseur 1mm en fin d'austénitisation

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	52	2	46	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp2	29	9	62	$\tau_1$	Riche en Si
Sp3	51	2	47	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp4	31	9	60	$\tau_1$	Riche en Si
Sp5	10	3	87	$\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{Al}$	

Suite à l'enrichissement important en Fe, la phase  $\text{FeAl}_3$  se transforme en  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . L'analyse EDS montre aussi que des phases ternaires de la famille  $\tau$  (sp2, figure 111), commence à disparaître (figure 112). Ceci correspond à l'évolution de l'équilibre  $\tau_1 - \text{Fe}_2\text{Al}_5$  vers l'équilibre  $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

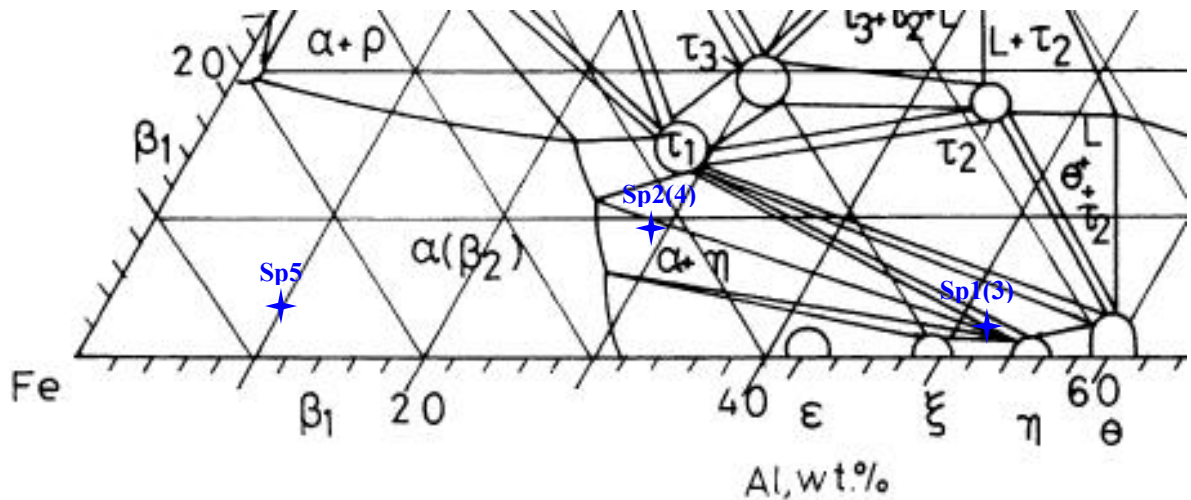


Figure 112 : Coupe isotherme réalisée à 900°C avec les points d'analyse EDS (en bleu) issus du revêtement obtenu après de 10 minutes de traitement thermique (acier d'1mm d'épais)

Le revêtement possède ici trois couches continues, avec en particulier une distribution discontinue des particules de la phase riche en Si, dans la troisième couche. Certaines particules riches en Si affleurent à la surface du revêtement en introduisant une hétérogénéité dans les propriétés mécaniques de surface (voir figure 111). Ceci peut être rédhibitoire pour le soudage par point homogène très sensible à des écarts de microdureté à la surface (effondrement local de l'effort d'accrochage). Cette microstructure est issue de la microstructure du revêtement, décrite après 4min de traitement thermique avec juste un déplacement de la phase ( $\tau_1 + \tau_2$ ) vers la surface du revêtement, dû à l'enrichissement en Fe par diffusion à l'état solide.

Les résultats de cartographie réalisée par EDS pour les éléments Al, Si, et Fe (figure 113) confirment la présence de la phase riche en Si en surface et dans le volume du revêtement. On note également une phase riche en Si près de l'interface de l'acier. L'apparition de cette couche sera expliquée plus en détail lors de la description des microstructures obtenues sur l'acier de 2,3mm.

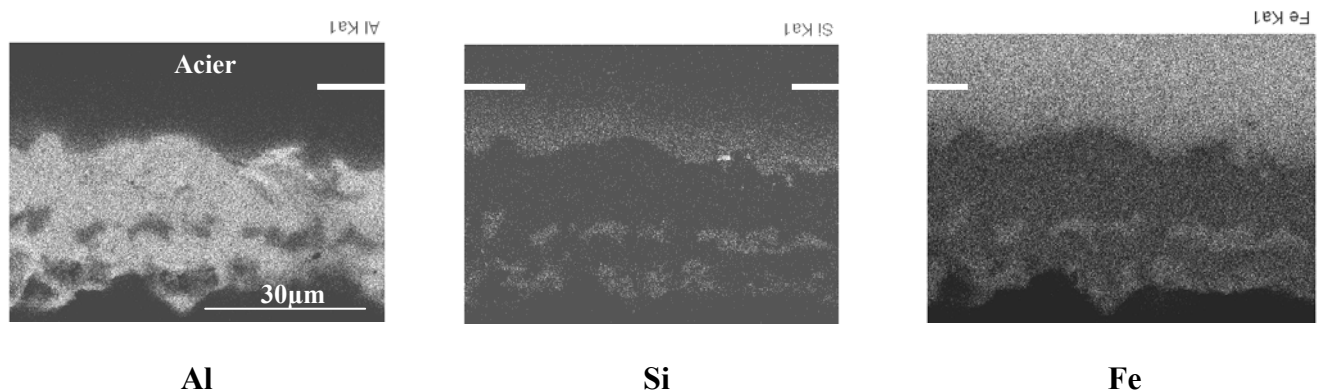


Figure 113 : Cartographie en Al, Si et Fe du revêtement en coupe obtenu après 10min de traitement thermique

Le profil de concentration (figure 114) montre des sauts de concentration en Si à travers le revêtement. Il est important de remarquer que les sauts de concentration en Fe suivent les sauts de concentration en Si, illustrant comment la diffusion du Fe stabilise pour un temps les gradients en Si.



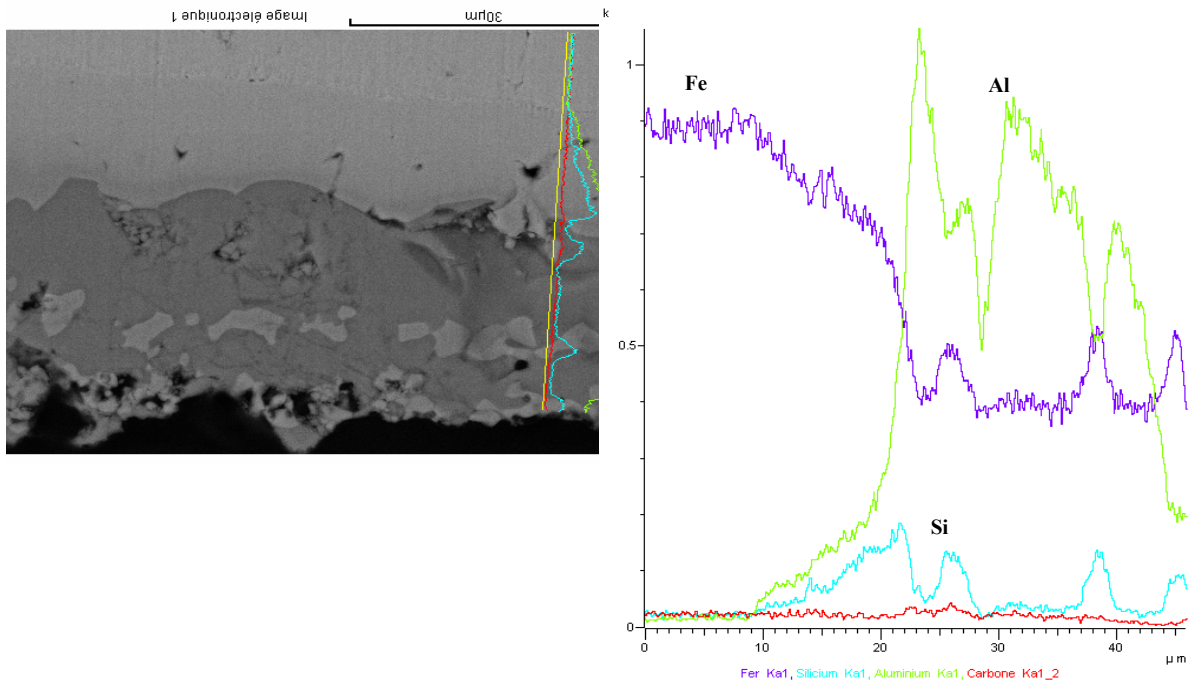


Figure 114 : Profils de concentration du revêtement sur l'acier de 1mm en fin d'austénitisation

### III.7.2 Revêtement développé sur l'acier d'épaisseur 2,3mm

La figure 115 montre la microstructure du revêtement développée en fin d'austénitisation sur l'acier de 2,3mm d'épaisseur, en coupe au microscope optique et au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Les résultats de l'analyse EDS se trouvent dans le tableau 18.

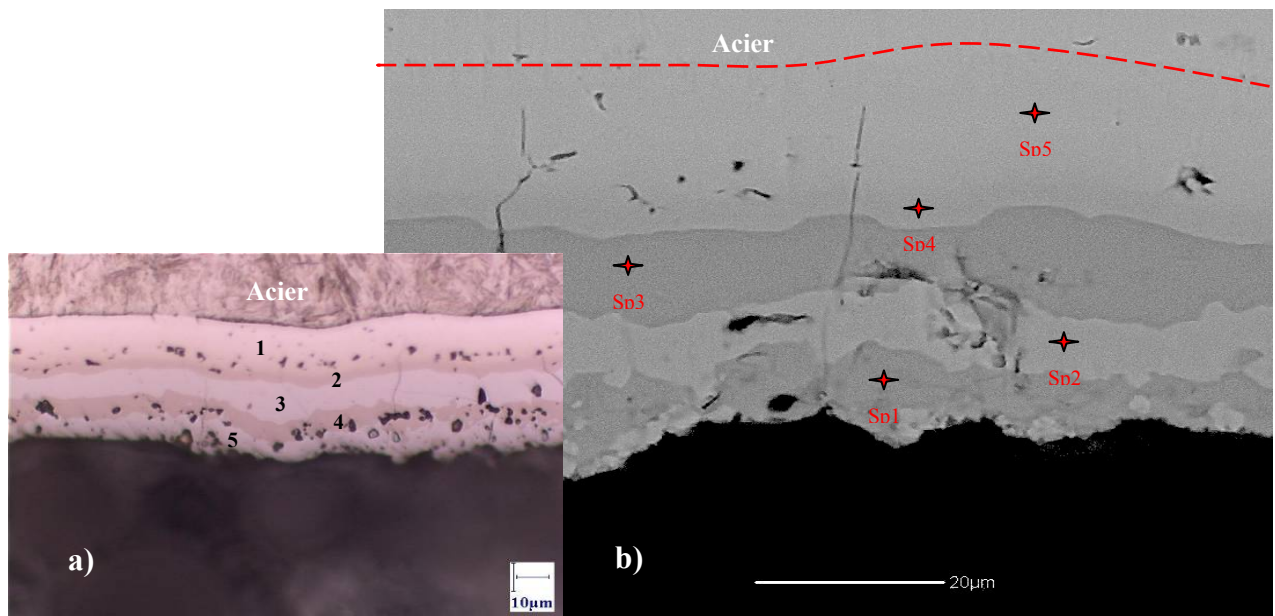


Figure 115 : Microstructure du revêtement en fin d'austénitisation : a) au microscope optique, b) au MEB avec positionnement des points d'analyse EDS en rouge

Tableau 18 - Analyse EDS du revêtement sur acier de 2,3mm d'épais, à la fin du traitement d'austénitisation

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	52	2	46	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp2	29	8	63	$\tau_1$	Riche en Si
Sp3	52	2	46	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
Sp4	30	7	63	$\tau_1$	Riche en Si
Sp5	10	3	87	$\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{Al}$	

Comme dans le cas d'échantillon d'1mm d'épaisseur la phase  $\text{FeAl}_3$  a disparu au détriment de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , ceci est illustré par l'absence de point correspondant à cette phase quand on reporte toutes les analyses sur la coupe isotherme à 900°C (figure 116). Le maintien de zones riches en Si (sp2) est également vérifié sur l'échantillon de 2,3mm d'épais.

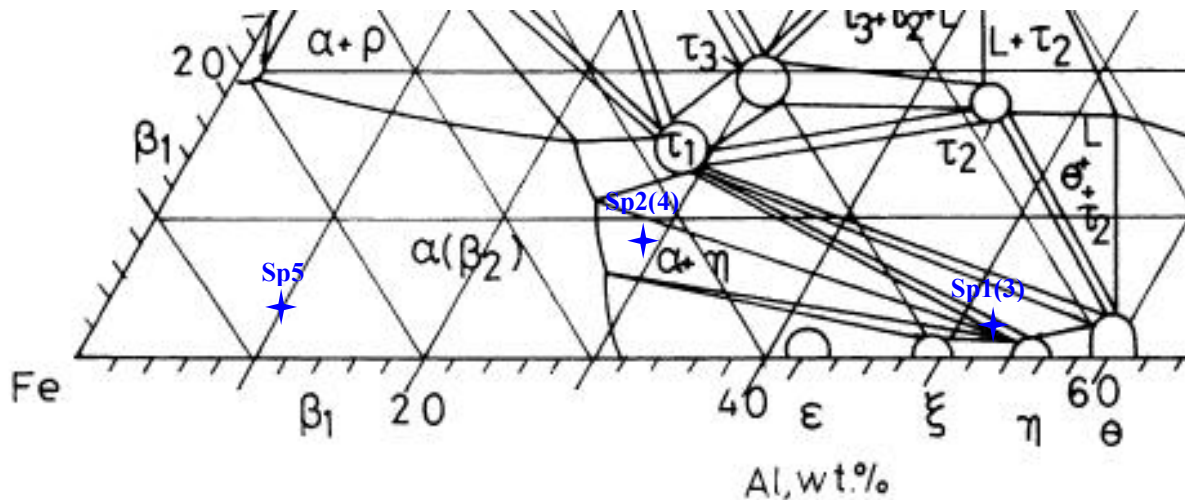


Figure 116 : Coupe isotherme réalisée à 900°C avec les points d'analyse EDS (en bleu) issus de 10 minutes d'austénitisation de l'échantillon de 2,3mm d'épaisseur

Par contre, on note une microstructure à cinq couches continues avec une couche superficielle homogène (voir figure 115). Cette microstructure est consécutive à la microstructure chauffée pendant 5min (voir figure 106). La zone en surface du revêtement riche en Si devient instable suite à son enrichissement en Fe par diffusion. Cette zone s'appauvrit donc en Si à mesure que le traitement thermique se prolonge. L'enrichissement global en Fe déplace l'équilibre entre  $\tau_1$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  vers de plus hautes teneurs en Fe. Ceci provoque donc un flux de diffusion de Si de la surface vers l'acier dans l'épaisseur du revêtement. Ce flux de Si alimente alors la quatrième couche (sp2, figure 115) et la fait croître en épaisseur. Le chauffage lent favorise cette diffusion à l'état solide (enrichissement en Fe et contre-diffusion du Si) par rapport au chauffage plus rapide.

Cette microstructure à cinq couches est jugée optimale vis-à-vis des propriétés d'emploi tel que le soudage par point homogène.

Les résultats de cartographie EDS en Al, Si et Fe confirment la présence des cinq couches. Ainsi on note la même phase riche en Si près de l'interface de l'acier (figure 117).



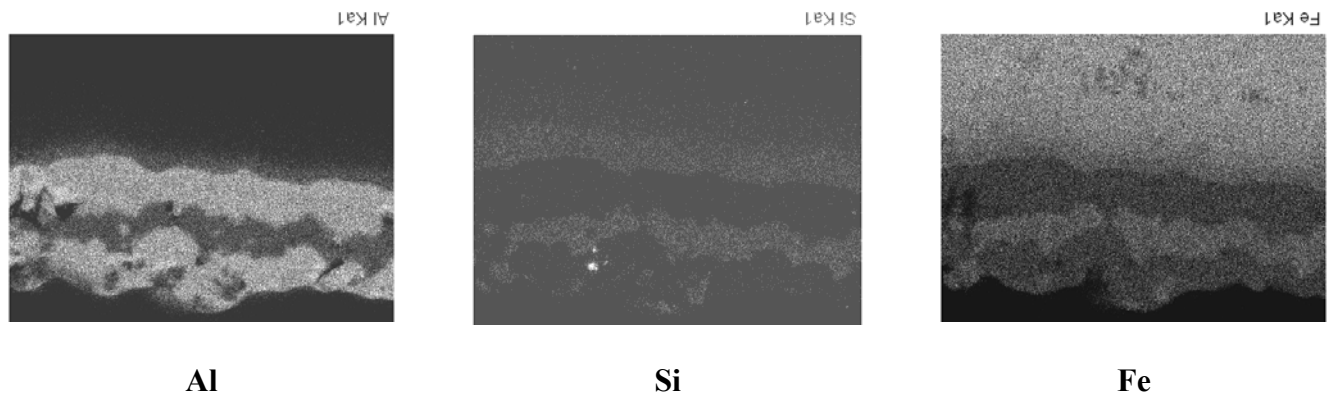


Figure 117 : Cartographie en Al, Si et Fe du revêtement sur l'acier de 2,3mm en fin d'austénitisation

Une couche continue riche en Si (sp4) se trouve entre les phases Fe + Fe<sub>3</sub>Al (sp5, couche interfaciale) et Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (phase majoritaire, sp3). On suppose également que cette couche riche en Si est attribuée à la phase  $\tau_1$ .

Il est difficile d'expliquer l'apparition de cette couche sans faire l'hypothèse de la présence préalable de la phase FeAl<sub>3</sub>, saturée en Si à cet endroit. Cette phase est en effet nécessaire pour assurer l'équilibre entre Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et  $\tau_5$  à l'état de livraison.

La phase FeAl<sub>3</sub>, saturée en Si, peut se transformer en Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> +  $\tau_1$  sous l'effet de l'enrichissement en Fe. La phase  $\tau_1$ , plus riche en Si que Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, germe entre Fe + Fe<sub>3</sub>Al et Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Cette couche de  $\tau_1$  peut être ensuite alimentée en Si à mesure que la teneur en cet élément diminue dans Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, au cours du processus de diffusion.

Pour confirmer cette hypothèse il faudrait détecter la phase FeAl<sub>3</sub> par analyse MET.

Les profils de concentration en Al, Si et Fe obtenus par EDS en coupe sont représentés sur la figure 118. Les sauts de concentration en Fe suivent les sauts en concentration en Si comme dans le cas précédent (acier de 1mm).

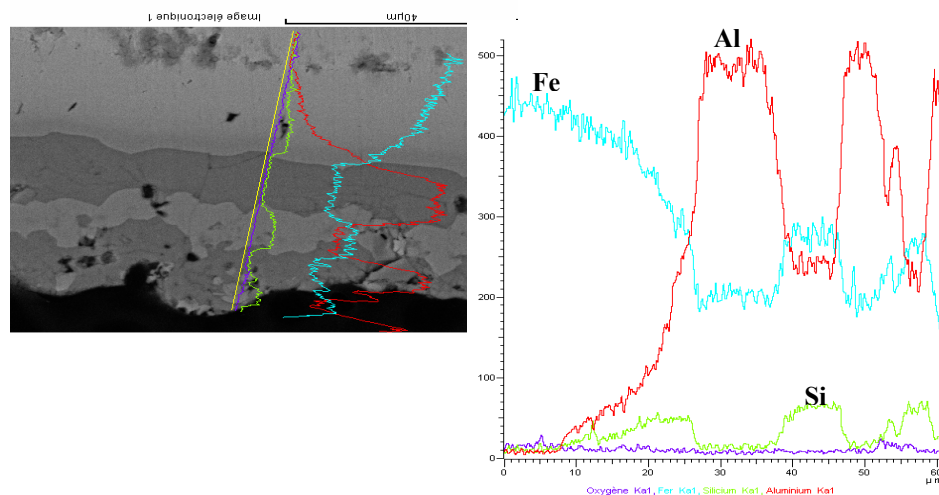


Figure 118 : Profils de concentration en Al, Si et Fe mesurés par EDS en coupe sur le revêtement développé sur l'acier de 2,3mm d'épaisseur

La figure 119 montre une représentation schématique de l'évolution du revêtement en fin d'austénitisation, pour les deux épaisseurs d'acier : 1mm (à gauche) et 2,3mm (à droite).

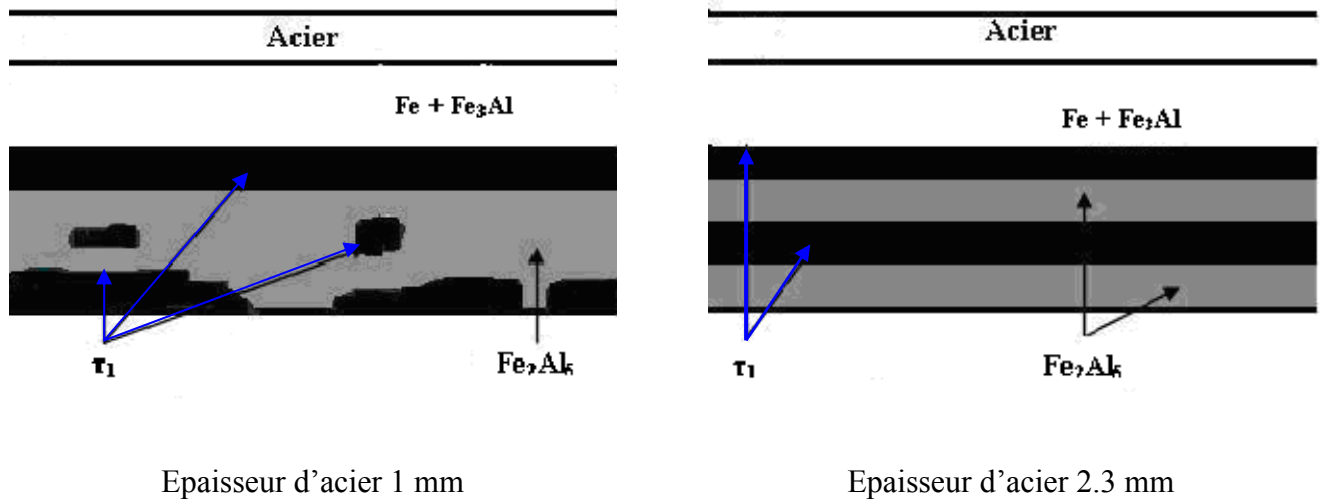


Figure 119 : Représentations schématiques de la microstructure du revêtement : à gauche pour 1mm et à droite pour 2,3mm d'épaisseur d'acier

### III.8 Microstructure du revêtement après une durée extrême d'austénitisation à 900°C

Pour des durées de 30 minutes, il n'est plus nécessaire de faire la distinction entre les épaisseurs d'acier. On montre ici les résultats obtenus sur l'acier de 1mm. La figure 120 représente la microstructure du revêtement en coupe transverse résultant d'un tel traitement thermique. Dans ce cas, le revêtement apparaît monphasé, on ne distingue plus aucune couche. Les analyses EDS correspondantes sont regroupées dans le tableau 19.

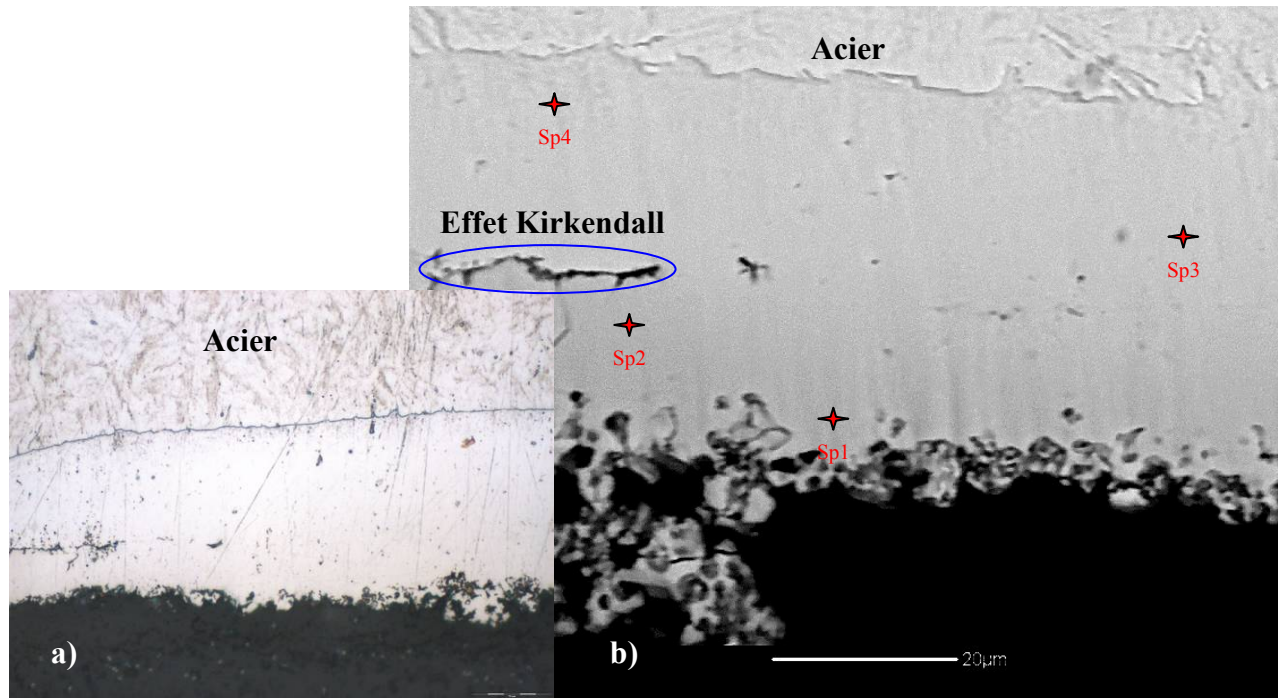


Figure 120 : Microstructure du revêtement : a) au microscope optique et b) au MEB en coupe transverse après une austénitisation de 30min, positionnement des points d'analyse EDS

Tableau 19 - Analyse EDS du revêtement après 30 minutes de traitement thermique à 900°C:

Spot	Pourcentage massique, %			Phase estimée	Remarques
	Al	Si	Fe		
Sp1	25	3	71	Fe + Fe <sub>3</sub> Al	
Sp2	18	3	78	Fe + Fe <sub>3</sub> Al	
Sp3	10	2	88	Fe	Ferrite sursaturée en Al et Si
Sp4	5	1	93	Fe	Ferrite sursaturée en Al et Si

Après un traitement suffisamment long à la température d'austénitisation, il n'y a plus de microstructure stratifiée qui apparaît donc comme une étape transitoire. Le revêtement se transforme majoritairement en une couche de fer saturée en Al. La phase Fe<sub>3</sub>Al apparaît ensuite au refroidissement.

Ce long traitement thermique fait apparaître l'effet Kirkendall dû à la différence entre les coefficients de diffusion d'Al et de Fe. Cet effet n'est jamais observé en présence d'une phase liquide. C'est donc un signe d'une microstructure fortement gouvernée par la diffusion à l'état solide.

La cartographie EDS réalisée pour les éléments Al, Si et Fe montre la disparition du signal attribué au Si (figure 121). Dans ce cas on obtient des profils de concentration moyens (figure 122). Les sauts de concentration en Si ont disparus dû à la disparition des phases riches en Si.

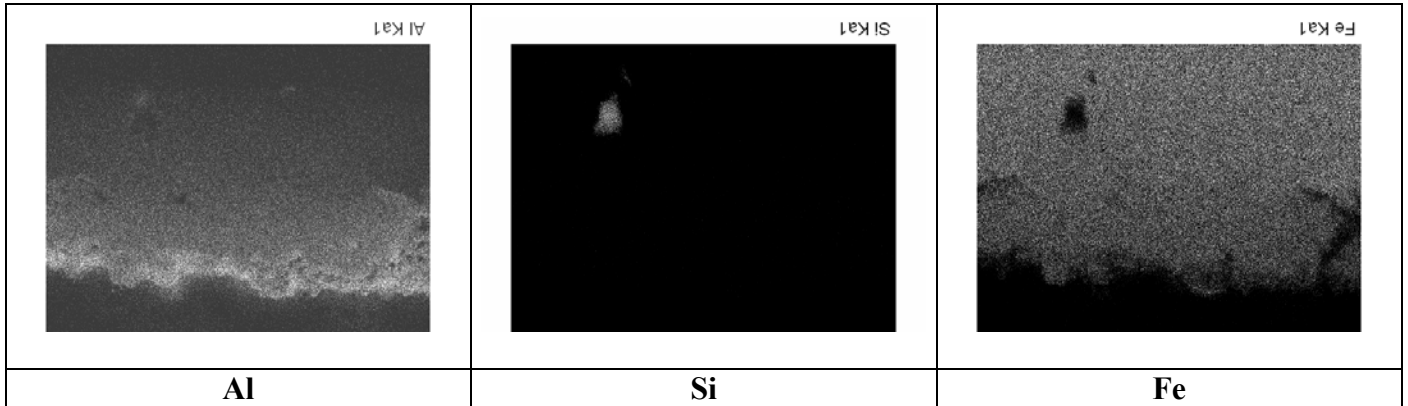


Figure 121 : Cartographies en Al, Si et Fe de l'échantillon après 30mn de traitement thermique à 900°C

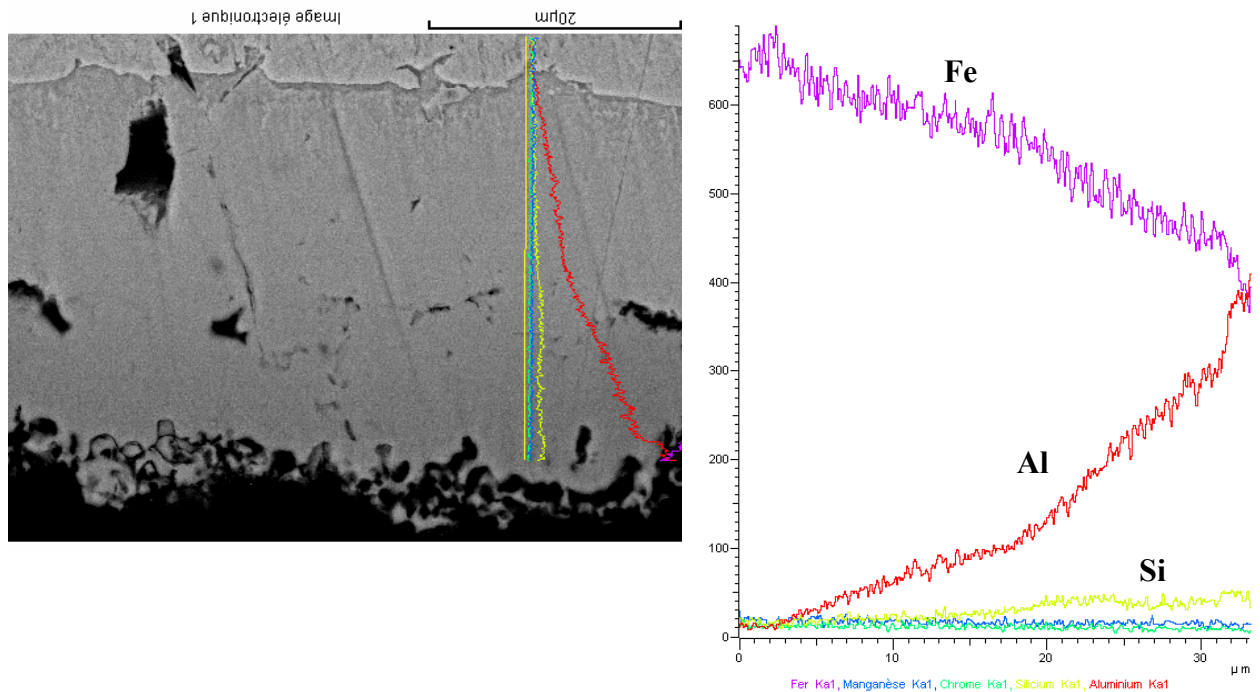


Figure 122 : Profils de concentration en Al, Si et Fe obtenus sur coupe du revêtement après 30min de traitement thermique à 900°C

### III.9 Représentation des chemins réactionnels dans le diagramme ternaire Al-Fe-Si

Le modèle de transformation de phases dans le revêtement pendant le traitement thermique d'austénitisation, proposé au chapitre précédent, permet d'établir deux chemins réactionnels dans le diagramme ternaire Al-Fe-Si (figure 123). Les zones riches en Si (composition moyenne en Si est autour de 12% mass.) suivent une évolution en composition qui est représentée par le chemin vert impliquant les phases ternaires, donc riches en Si, de la famille  $\tau$ . Ces phases croissent initialement par diffusion à l'état liquide. L'existence des phases ternaires, initialement riches en Si, qui fondent à des températures inférieures à celle d'austénitisation (eutectique ternaire,  $\tau_5$ ) permet l'enrichissement local rapide en Fe. L'enrichissement en Fe des phases riches en Si peut ensuite se poursuivre à l'état solide grâce à la possibilité d'établir plusieurs équilibres successifs entre les phases riches en Si ( $\tau_5, \tau_2, \tau_1$ ) et la phase  $FeAl_3$ . Ces phases sont situées dans la vallée du liquidus qui débute au point de composition eutectique E1. Le long de cette vallée, le point de fusion augmente avec l'enrichissement en Fe via une série de transformations péritectiques, impliquant les phases  $\tau_5, \tau_2$  et puis  $\tau_1$ , toutes de teneurs voisines en Si.

L'apparition de ces phases permet donc de conserver, pendant un certain temps, les teneurs locales en Si malgré le processus de diffusion.

Les zones pauvres en Si (composition moyenne 4% mass. de Si) suivent une évolution en composition qui est dessinée par le chemin rouge impliquant essentiellement les binaires Fe-Al. Ici l'enrichissement en Fe conduit à une augmentation plus rapide du point de fusion pour suivre ce chemin réactionnel.

Il faut noter qu'il ne s'agit ici pas de véritables chemins de diffusion, au sens de Kirkaldy. On appelle en effet ici «chemins réactionnels» les chemins de composition suivis localement par les zones riches et les zones pauvres en Si.

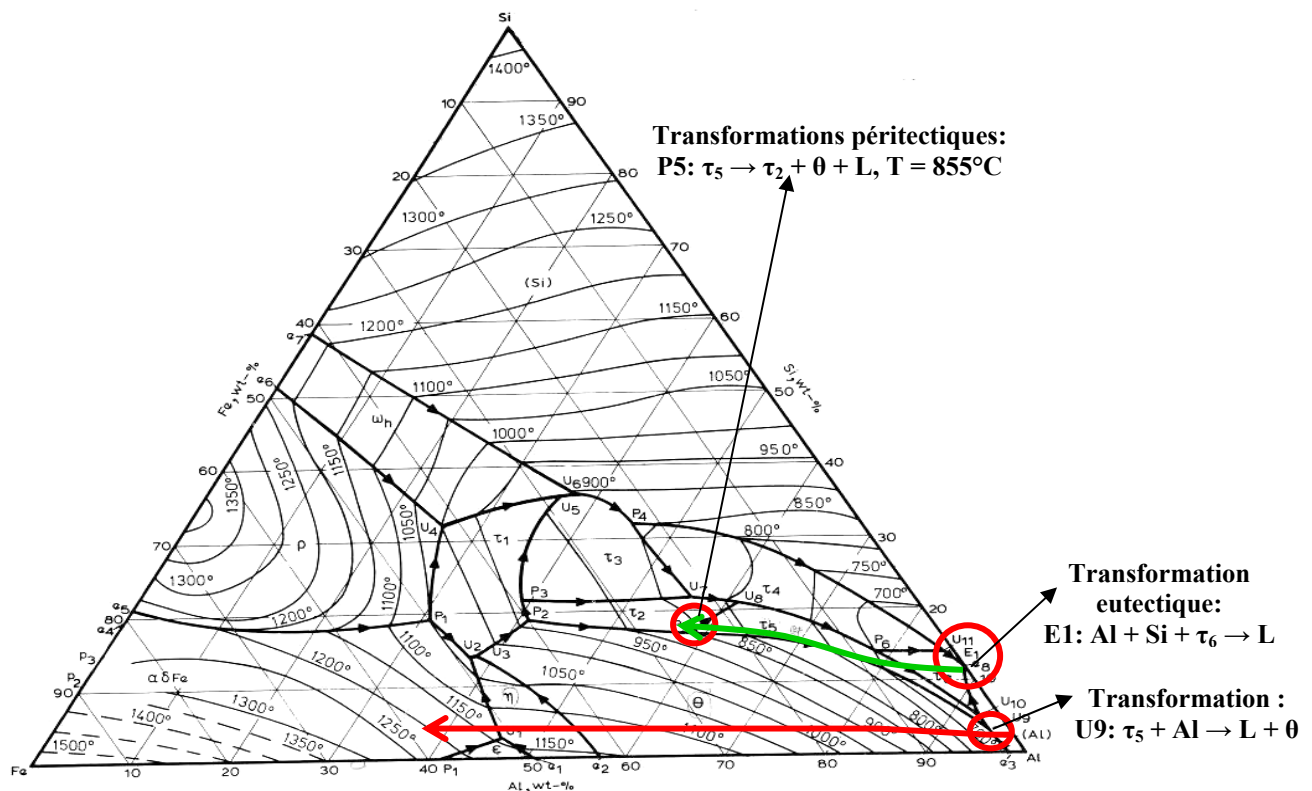


Figure 123 : Diagramme ternaire avec les chemins réactionnels proposés pour le revêtement Al-Si lors du traitement thermique d'austénitisation



La connaissance des chemins réactionnels est utile dans l'optimisation des procédés industriels. Dans le chapitre IV on montrera l'application de cette connaissance dans la résolution du problème industriel.

Le schéma complet des transformations de phases se produisant dans le revêtement Al-Si pendant le recuit d'austénitisation est donné par la figure 124.

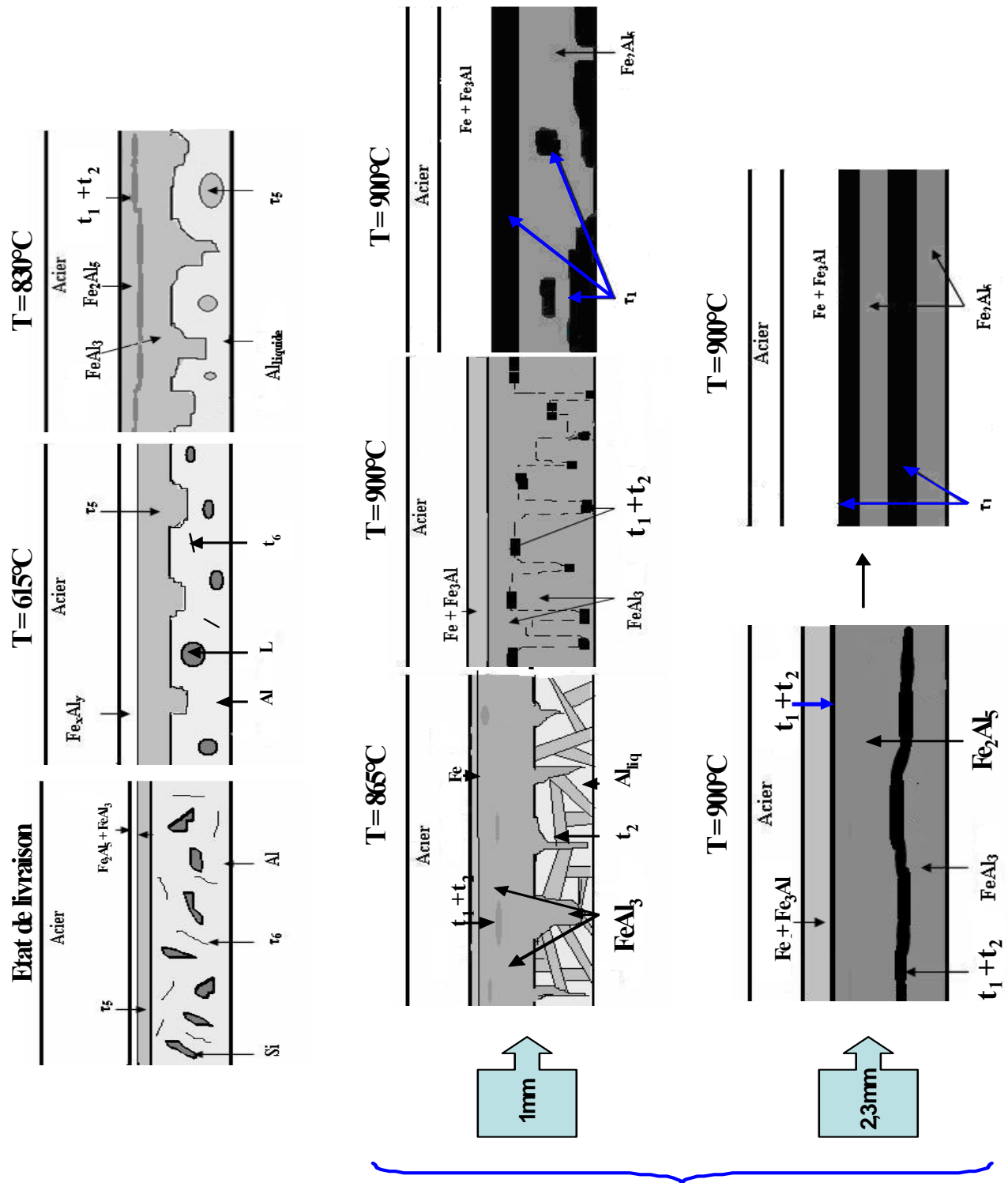


Figure 124 : Schéma complet illustrant des transformations de phases se produisant dans le revêtement Al-Si pendant le recuit d'austénitisation



## III.10 Effet d'un chauffage rapide sur les microstructures développées

### III.10.1 Protocole expérimental

Le modèle de transformation de phases, proposé pour le revêtement Al-Si sous chauffage conventionnel par résistance, est basé sur certaines réactions (eutectique et péritectique) prévues par le diagramme ternaire Al-Fe-Si. Il est toutefois indispensable de démontrer l'existence de ces réactions.

Un autre mode de chauffage plus rapide, permettant de s'affranchir de l'épaisseur de l'acier a été choisi pour mettre en évidence les réactions qu'on suppose avoir lieu pendant l'austénitisation. Ce mode de chauffage, par effet Joule, consiste à faire à l'aide d'une GLEEBLE une succession de paliers de température dont la durée a été fixée à une minute. Les températures des paliers ont été choisies légèrement au-dessus des températures des transformations de phases ( $T = T_{\text{réaction}} + \Delta T^{\circ}\text{C}$ ). La vitesse de chauffe pour atteindre chaque température donnée est de  $100^{\circ}\text{C/s}$ . A la fin de chaque traitement, l'échantillon est trempé dans l'eau pour bien figer la microstructure. La première expérience consiste à réaliser un palier à  $600^{\circ}\text{C}$  suivi d'une trempe à l'eau. L'expérience suivante se déroule comme suit : un premier palier de température à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 1 minute puis, sans trempe intermédiaire, un second palier de température à  $710^{\circ}\text{C}$  également d'une minute, suivi d'une trempe à l'eau. L'essai à  $900^{\circ}\text{C}$  est obtenu après les quatre paliers de température successifs. Le but est de stabiliser les phases à chaque température donnée (figure 125). On arrive alors à la succession des paliers dont les temps coïncident avec ceux du chauffage classique. De plus on propose de comparer les microstructures du revêtement obtenues avec ce mode de chauffe ultra-rapide avec celles observées pour le mode de chauffage classique. A noter que pour le chauffage par effet Joule l'épaisseur de l'acier ne joue plus aucun rôle. Toutes les microstructures du revêtement présentées seront toutefois prises sur une tôle d'1mm d'épaisseur sauf indication contraire.

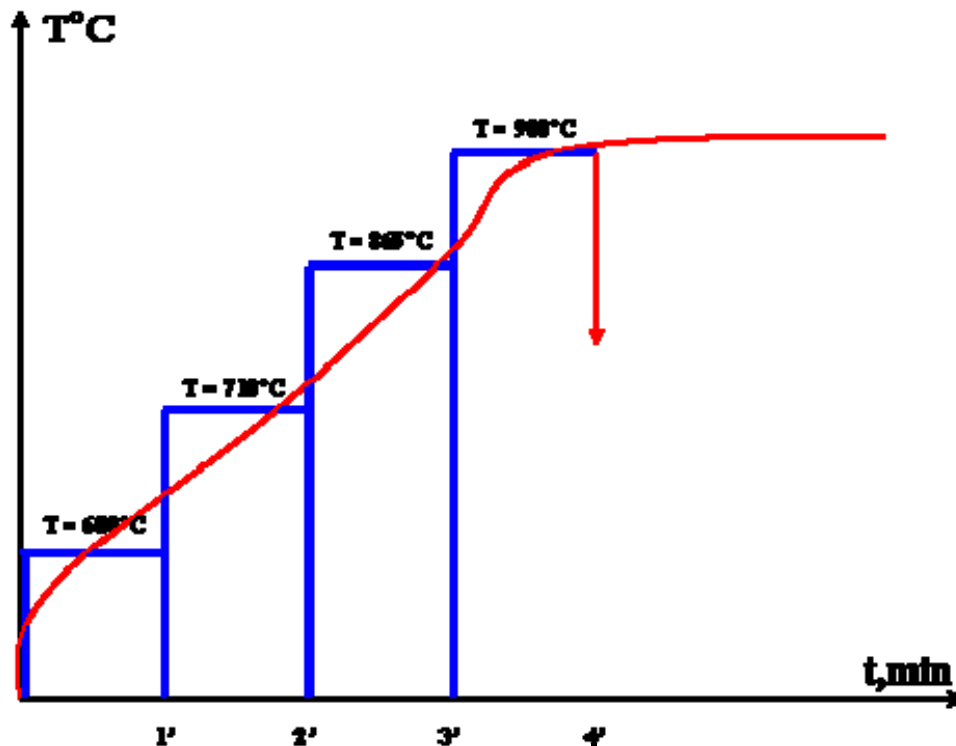


Figure 125 : Succession des paliers de température réalisés par effet Joule à l'aide d'une GLEEBLE

### III.10.2 Analyse des résultats

❖ **Palier à 600°C.** Ce palier permet de mettre en évidence la réaction eutectique qui a lieu à 575°C. Ceci est illustré sur la microstructure du revêtement de la figure 126.

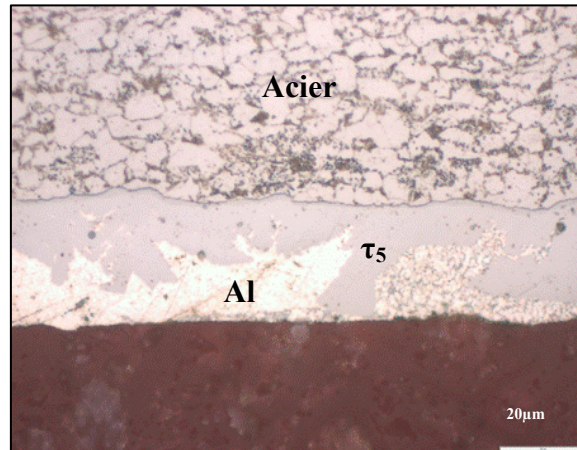


Figure 126 : Microstructure du revêtement au premier palier à 600°C réalisé par effet Joule

Pour rappel, l'eutectique ternaire Al + Si +  $\tau_6$  devient liquide à la température 577°C. Pendant le maintien d'une minute à 600°C ce liquide s'enrichit rapidement en Fe, et étant initialement riche en Si permet la croissance rapide de la phase ternaire  $\tau_5$  également très riche en Si par solidification isotherme. La phase  $\tau_5$  croît au niveau des joints de grains d'Al qui restent encore solides à la température de maintien.

❖ **Paliers 600°C + 710°C.** Après la première rampe à 600°C on monte en température jusqu'à 710°C. Ensuite, on effectue un maintien d'une minute suivi par une trempe (figure 127). A cette température les grains d'Al deviennent liquides. Ce traitement thermique permet de mettre en évidence la croissance des phases quand le revêtement non-allié (grains d'Al + eutectique ternaire) devient complètement liquide.

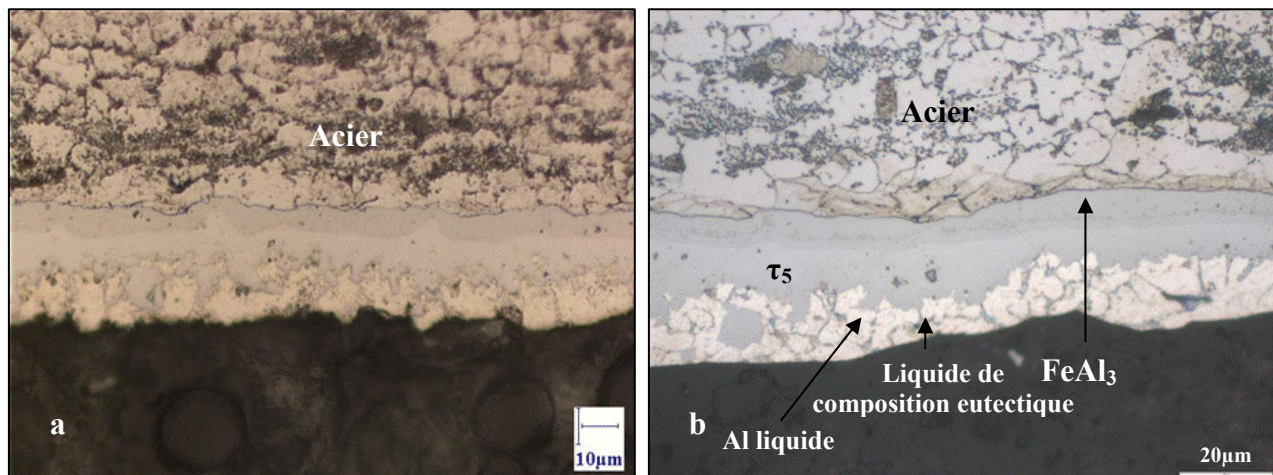


Figure 127 : Comparaison des microstructures du revêtement obtenues au bout de 2min : a) par un chauffage classique, b) par effet Joule

La phase  $\tau_5$  continue de croître dans le revêtement entièrement liquide grâce à l'enrichissement en Fe. Cette croissance se fait par solidification isotherme. On note également le début de la germination de la phase  $\text{FeAl}_3$  et du liseré blanc issus de la réaction U9 décrite précédemment. Par contre avec le chauffage rapide, on obtient plus de liquide qu'on en consomme pendant le maintien (voir figure 127b).

Le spectre de diffraction des rayons X (figure 128) a été effectué sur cet échantillon (chauffé par effet Joule) pour déterminer les phases présentes à cette température.

*Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : tube en Co, puissance utilisée 30kV et 30mA, pour un angle d'incidence compris entre 25° et 155° avec un pas de 0,02°/3s. La pénétration des rayons X est estimée à une profondeur entre 6µm et 56µm selon l'angle d'incidence pour les éléments Al, Si et Fe pris séparément.*

Sur le spectre de la figure 128, on note la présence du pic attribué au Si. On suppose que ce Si se trouve dans le liquide de composition eutectique non-consommé. On note également les pics qui correspondent à la phase ternaire  $\tau_5$ , en comparant ce spectre avec celui de l'état de livraison. Il existe toutefois des pics qui ne sont pas bien déterminés, les bases de données attribuent en effet ces pics à un composé ternaire Fe-Al-Si de stœchiométrie non-définie. On peut toutefois supposer que ces pics proviennent de la phase  $\text{FeAl}_3$ .

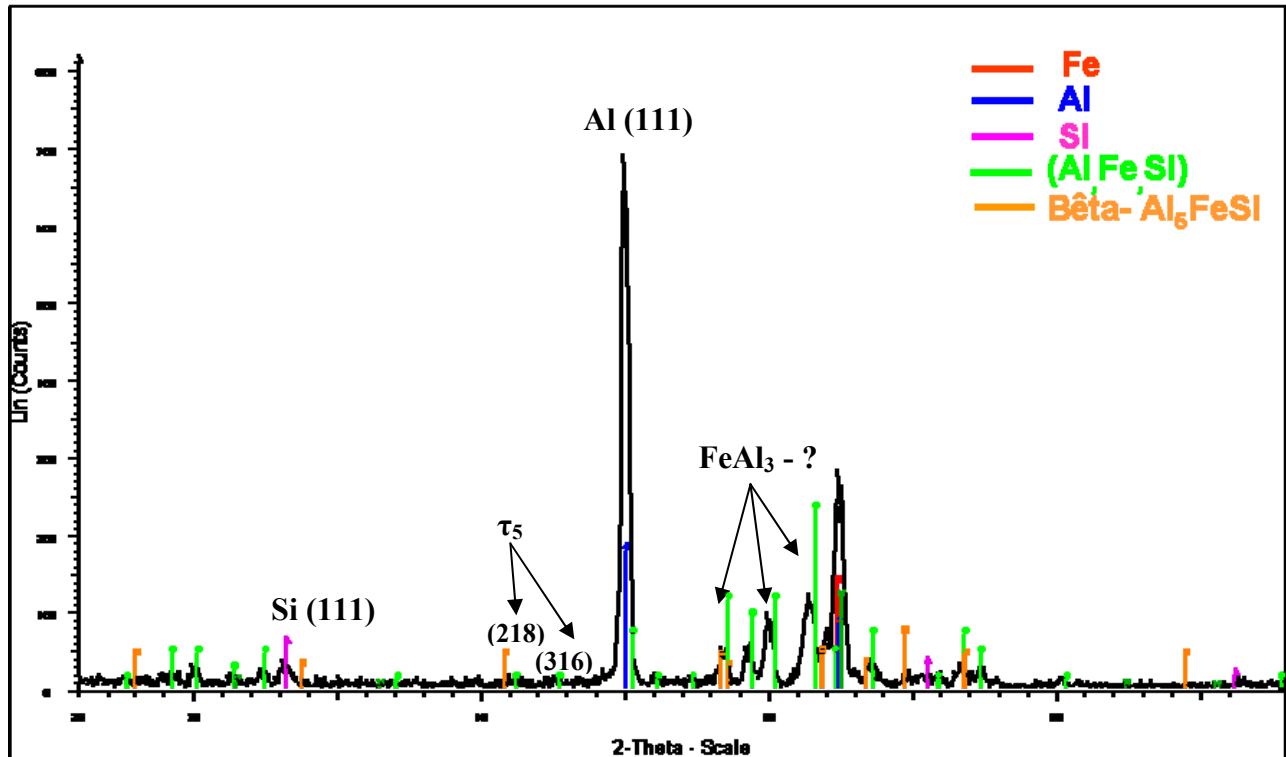


Figure 128 : Spectre de diffraction des rayons X réalisé sur l'échantillon à deux paliers chauffé par effet Joule

❖ **Paliers 600°C + 710°C + 865°C.** On ajoute un troisième palier aux deux précédents pour mettre en évidence la réaction péritectique qui a lieu à 855°C. La durée du maintien est également d'une minute. En totalité, le traitement thermique dure 3 minutes. On peut alors comparer la microstructure obtenue par ce traitement thermique avec celle issue du traitement thermique classique. Dans les deux cas, la température est égale 865°C (figure 129). Il y a une différence dans le temps total de traitement : pour le chauffage classique le temps correspondant est de 2min20sec et pour le chauffage par effet Joule il est de 3min.

Malgré la température identique la microstructure du revêtement chauffé par effet Joule est beaucoup plus développée par rapport à celle chauffée normalement : l'ensemble du liquide a disparu. Si on ne prend en compte que le temps total du traitement thermique il faut alors comparer la microstructure obtenue par effet Joule avec celle du revêtement chauffée pendant 3min par un traitement thermique classique. La figure 130 représente la microstructure du revêtement après un temps de traitement thermique de 3 minutes. Ce temps correspond à une température de 900°C dans le cas de l'acier d'épaisseur 1mm. Cette microstructure reste toutefois moins développée par rapport à la microstructure chauffée par effet Joule, en conservant un liquide résiduel.

Le chauffage rapide par effet Joule induit une plus grande quantité de liquide apparaissant plus tôt dans le cycle (dès le début d'un palier). La consommation du liquide par solidification de  $\tau_5$  ( $T < 855^\circ\text{C}$ ) ou de  $\tau_2$  ( $T > 855^\circ\text{C}$ ) est très rapide, car elle est gouvernée soit par l'échange d'atomes le long des interfaces solide / liquide, soit par la diffusion à l'état liquide.

L'enrichissement en Fe du revêtement sera donc accéléré par la présence précoce du liquide (figure 129b).

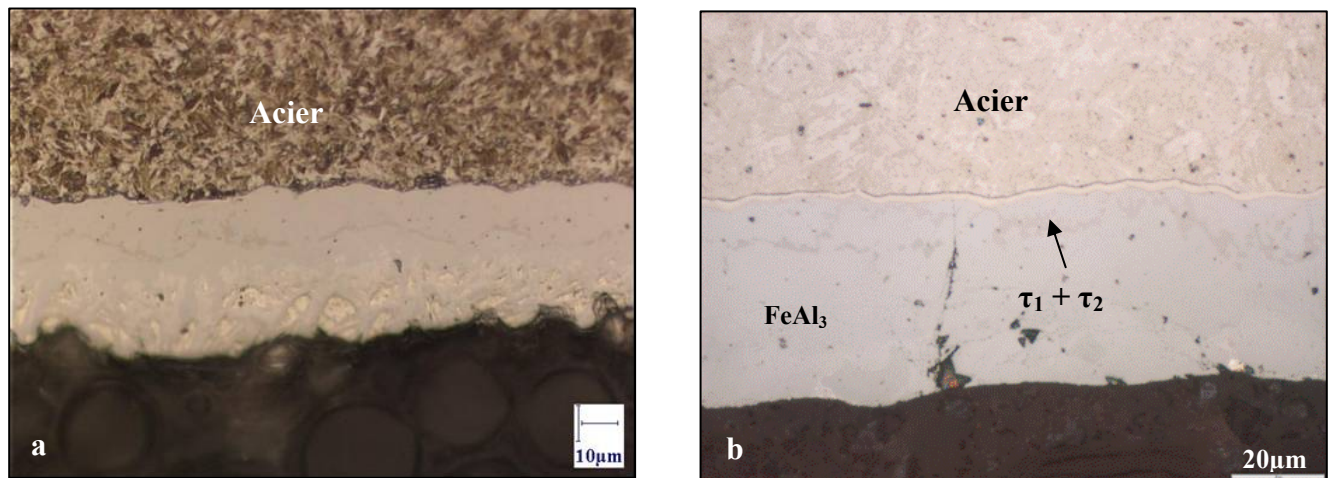


Figure 129 : Comparaison des microstructures du revêtement obtenu à 865°C réalisé a) par un chauffage classique et b) par effet Joule



Figure 130 : Microstructure du revêtement obtenu au bout de 3min par un chauffage classique



C'est pourquoi dans le cas de chauffage rapide par effet Joule la microstructure du revêtement est plus avancée et correspond à la microstructure obtenue seulement au bout de 4 minutes de chauffage classique (voir figure 87).

A cette température, on s'attend à la disparition de la phase ternaire  $\tau_5$  due à la réaction péritectique qui a eu lieu à 855°C en faveur des phases  $\tau_2$  et  $\text{FeAl}_3$ .

Le spectre de diffraction des rayons X de la figure 131 a été réalisé sur l'échantillon chauffé par effet Joule.

*Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : tube en Co, puissance utilisée 30kV et 30mA, angle d'incidence compris entre 25° et 155° avec un pas de 0,02°/3s. Dans ces conditions d'analyse la pénétration des rayons est estimée à une profondeur entre 6µm et 56µm selon l'angle d'incidence pour les éléments Al, Si et Fe pris séparément.*

La figure 132 représente une superposition du spectre de diffraction obtenu sur l'échantillon à trois paliers de température avec le spectre précédent réalisé sur la modalité à deux paliers afin de comparer l'évolution des phases pendant la chauffe.

En comparant les deux spectres (le nombre de coups étant identiques), on note une forte diminution du pic d'Al sur le spectre à trois paliers dû à la consommation probablement par la phase  $\text{FeAl}_3$ . Par contre, les bases de données sont insuffisantes pour bien attribuer la succession des pics à une phase déterminée. On suppose que ces pics appartiennent soit à la phase  $\text{FeAl}_3$  soit à la phase ternaire  $\tau_2$ .

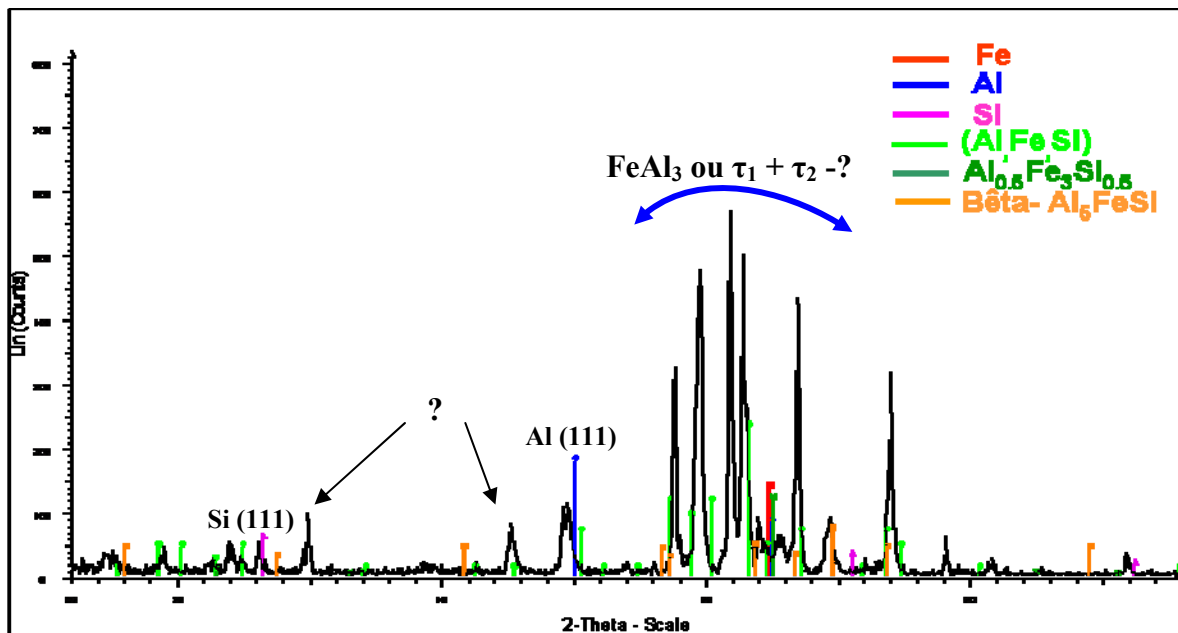


Figure 131 : Spectre de diffraction des rayons X réalisé sur l'échantillon à 3min chauffé par effet Joule

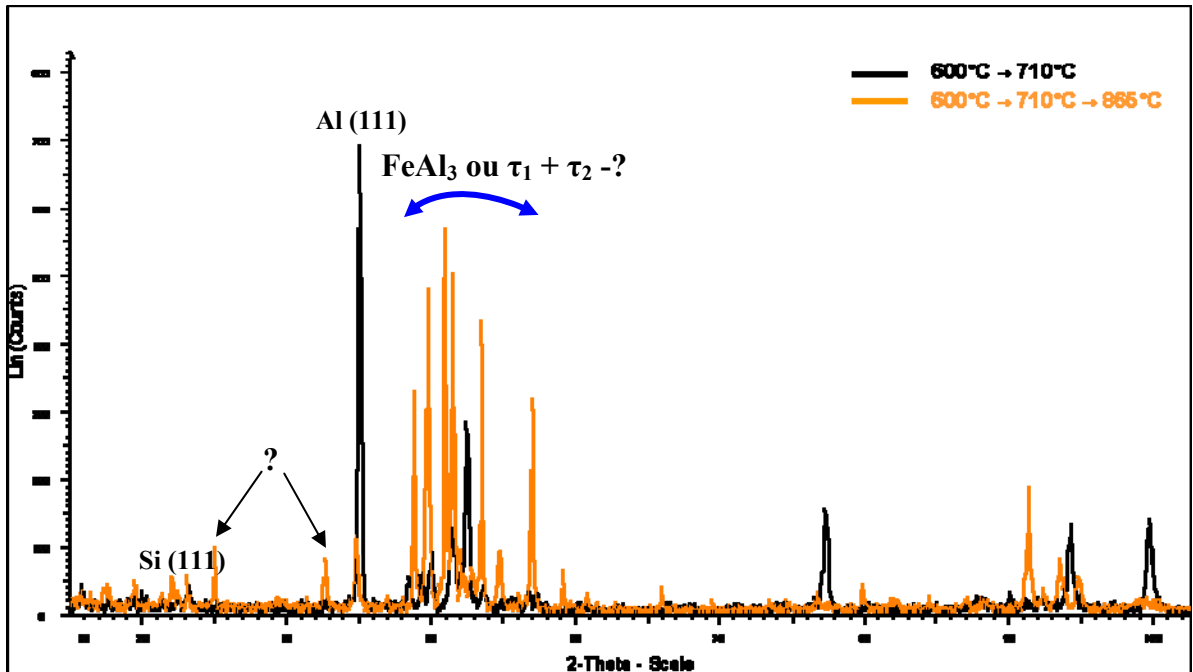


Figure 132 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X des échantillons à deux et à trois paliers chauffés par effet Joule

L'analyse plus fine à l'échelle du MET paraît indispensable pour bien confirmer la structure cristallographique des phases présentes dans le revêtement à ce stade du traitement thermique.

❖ **Paliers 600°C + 710°C + 865°C + 900°C.** Ce traitement thermique sert à démontrer l'équivalence des microstructures du revêtement chauffée différemment pendant un temps de traitement thermique identique. Comme indiqué précédemment, la durée de chaque rampe est d'une minute. Le temps total correspondant à ce traitement thermique est donc de 4 minutes. La microstructure du revêtement après ce traitement thermique est représentée sur la figure 133b. On peut la comparer avec la microstructure résultant d'un traitement thermique de 4 minutes selon un chauffage classique (figure 133a).

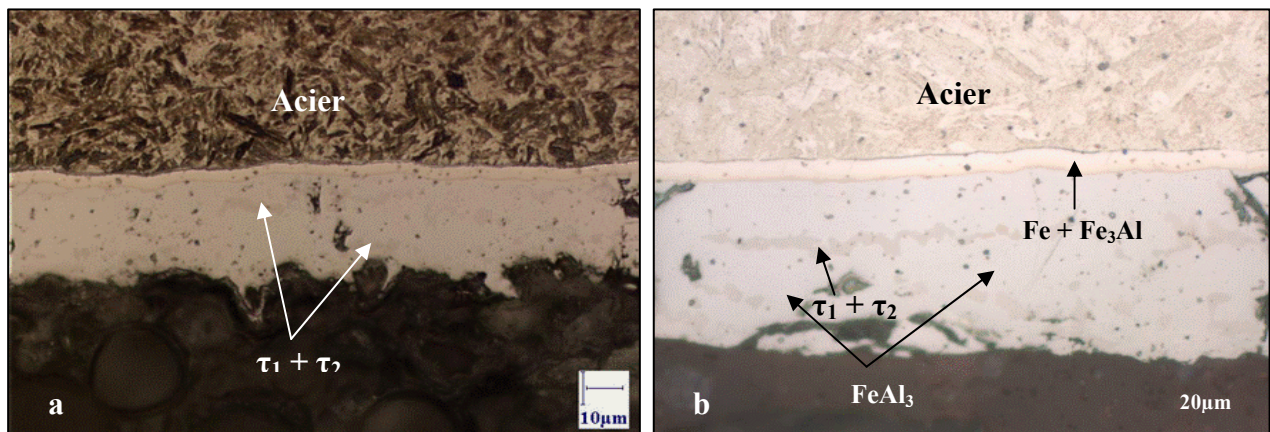


Figure 133 : Comparaison des microstructures du revêtement au bout de 4min obtenus a) par un chauffage classique, b) par effet Joule



Sur les deux coupes, on retrouve la microstructure à trois couches continues avec une distribution discontinue des particules de la phase attribuée au mélange ( $\tau_1 + \tau_2$ ) dans la phase majoritaire attribuée au  $\text{FeAl}_3$ . La figure 134 représente la microstructure du revêtement sur l'acier de 2,3mm d'épais. Cette microstructure est aussi à trois couches continues avec une distribution discontinue des particules attribuées au mélange de ( $\tau_1 + \tau_2$ ).

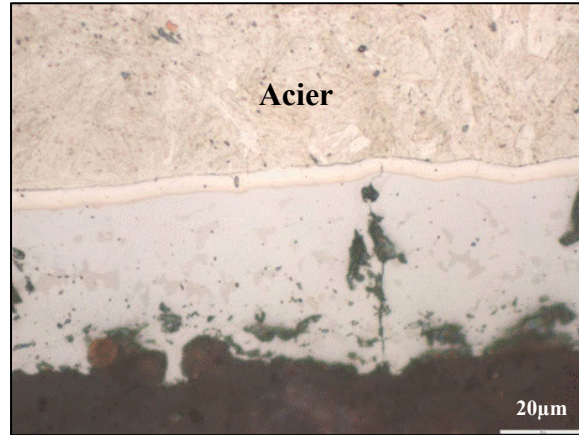


Figure 134 : Microstructure du revêtement sur une tôle de 2,3mm d'épais au bout de 4min chauffé par effet Joule

Les résultats ainsi obtenus confirment donc l'hypothèse selon laquelle le chauffage rapide favorise les réactions impliquant le liquide par rapport à une diffusion à l'état solide. L'épaisseur d'acier ne joue plus aucun rôle pour ralentir la chauffe, on ne favorise donc plus la diffusion à l'état solide.

Le spectre de diffraction des rayons X suivant (figure 135) a été réalisé sur l'échantillon d'épaisseur 1mm chauffé par effet Joule.

Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : tube en Co, puissance utilisée 30kV et 30mA, angle d'incidence compris entre 25° et 155° avec un pas de 0,02°/3s. La pénétration des rayons est estimée à une profondeur entre 6µm et 56µm selon l'angle d'incidence pour les éléments Al, Si et Fe pris séparément.

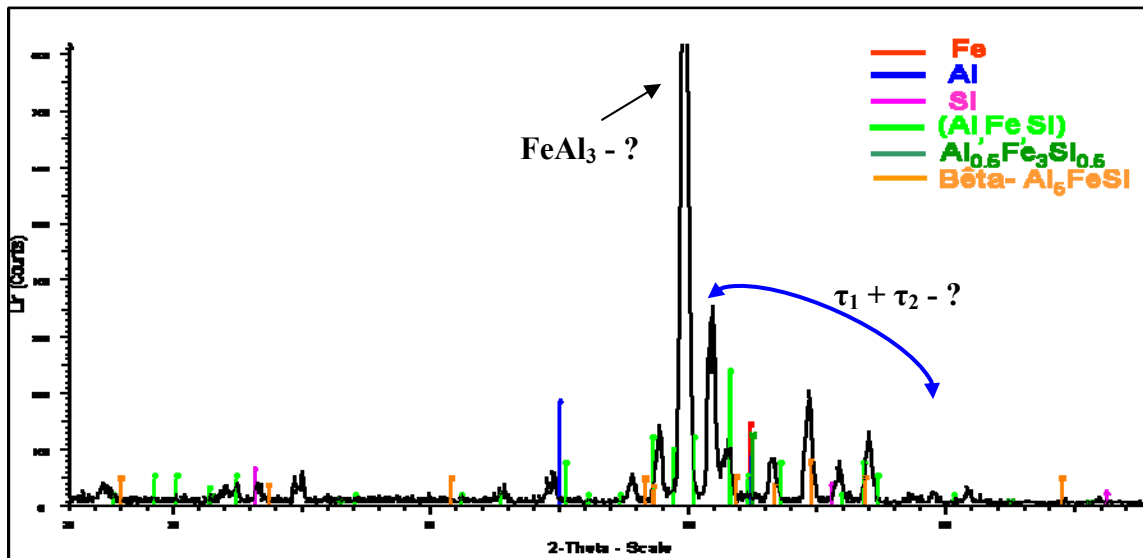


Figure 135 : Spectre de diffraction des rayons X réalisé sur l'échantillon à quatre paliers chauffé par effet Joule

Le spectre de raies montre la disparition des raies attribuées à l'Al et au Si. En même temps il montre la croissance des pics qu'on attribue à la phase ternaire  $\tau_2$  et à la phase binaire  $\text{FeAl}_3$ . Ces deux phases possèdent un réseau monoclinique avec des paramètres de maille assez proches.

La figure 136 représente une comparaison du spectre de raies à quatre paliers avec le spectre à deux paliers.

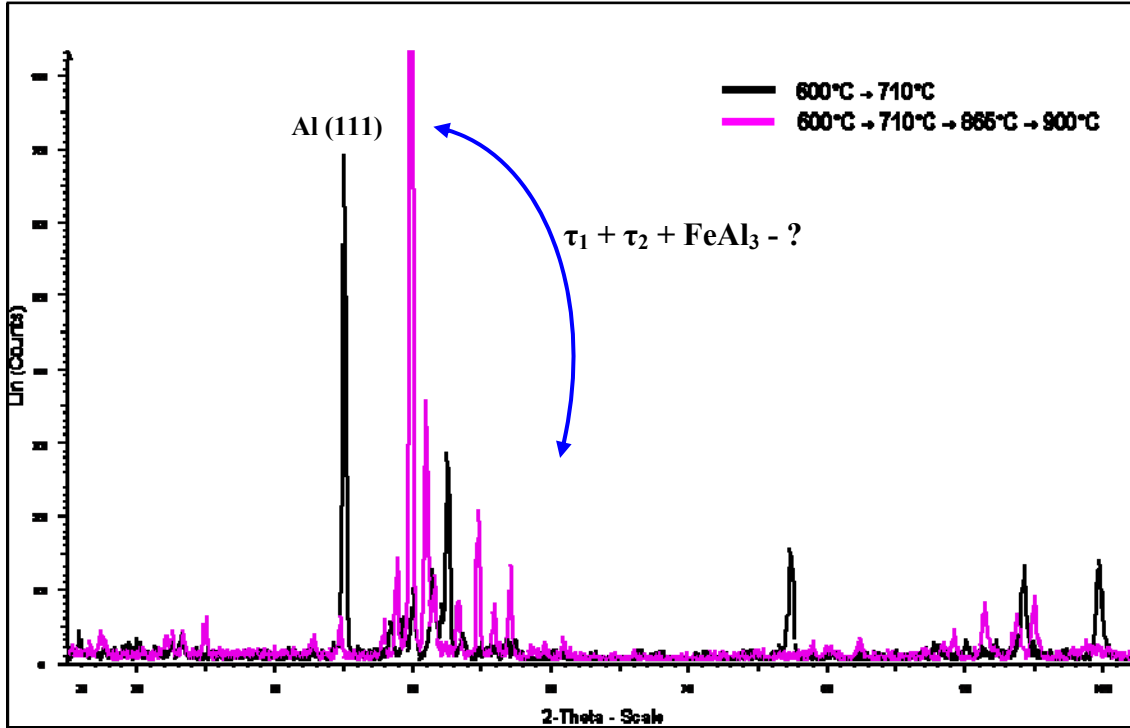


Figure 136 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X à deux et à quatre paliers

### III.11 Conclusions

1. Pendant l'austénitisation, l'existence des phases ternaires, initialement riches en Si, dont certaines fondent à une température inférieure à celle d'austénitisation, permet l'enrichissement local rapide en Fe. Ces phases conservent leur teneur de Si en suivant la vallée du liquidus, qui débute au point eutectique E1, lors de l'enrichissement en Fe. Ceci est possible car cette vallée se poursuit de la composition eutectique ternaire Al-Si-Fe vers la partie riche en Fe du diagramme ternaire avec une teneur en Si quasiment constante. Malgré les lois de diffusion classiques qui prévoient plutôt une disparition du gradient en Si, l'enrichissement en Fe stabilise ici les gradients en Si, au moins pendant la durée classique d'un traitement d'austénitisation. On a montré que cette particularité est étroitement liée à la structure même du diagramme de phases Al-Fe-Si.

2. La vitesse de chauffe est responsable du développement de la microstructure à trois ou à cinq couches. La vitesse de chauffe lente (sur acier de 2,3mm d'épais) favorise la diffusion à l'état solide par rapport aux réactions de dissolution dans les phases liquides.

Le fait de chauffer l'échantillon plus lentement permet de garder la continuité du liseré blanc  $\tau_1 + \tau_2$  par rapport au chauffage plus rapide (cas de l'échantillon de 1mm d'épais). On suppose ensuite que la continuité du liseré blanc permet la séparation des phases  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$ . Cette couche peut alors s'épaissir et se déplacer vers la surface car elle est continuellement alimentée en Fe depuis l'acier et en Si depuis la surface.

3. Un traitement thermique assez long (30min) mène à la disparition de la microstructure à trois ou à cinq couches. Il s'agit donc de microstructures transitoires. Les phases liquides disparaissent et la cinétique de la réaction est alors gouvernée uniquement par la diffusion à l'état solide. A partir de ce moment, les gradients de concentrations commencent à s'estomper.

4. L'apparition de l'effet de Kirkendall est due à la différence des coefficients de diffusion entre le Fe et l'Al. Cet effet n'est jamais observé en présence d'une phase liquide.

5. Pour prendre en compte toutes les réactions de transformation de phases dans le revêtement lors de l'austénitisation, deux chemins réactionnels, décrivant l'évolution des compositions locales, sont proposés: l'évolution des compositions chimiques des phases riches en Si est présentée par le chemin dessiné en vert (figure 134) où les transformations de phases se font initialement par la diffusion à l'état liquide. L'enrichissement continu en Fe est ensuite possible grâce à la configuration même du diagramme de phases qui offre la possibilité d'enrichissement en Fe, en faisant évoluer les équilibres depuis un équilibre  $FeAl_3 - \tau_5$  vers  $FeAl_3 - \tau_2$ ,  $FeAl_3 - \tau_1$ , et enfin  $Fe_2Al_5 - \tau_1$ . Tous ces équilibres sont en effet réalisés en impliquant des phases de teneurs quasi-constantes en Si, mais toujours plus riches en Fe.

L'enrichissement global en Fe du revêtement n'exige donc pas la disparition des phases riches en Si. Ceci explique pourquoi de forts gradients en Si restent observés même après des traitements thermiques à 900°C pendant 5 à 10minutes.

L'évolution des compositions chimiques des zones pauvres en Si est représentée par le chemin dessiné en rouge impliquant les phases binaires Fe-Al.

6. Les essais de chauffage rapide par effet Joule ont mis en évidence les phénomènes de diffusion à l'état solide. Avec cette technique de chauffage, la consommation de la phase liquide est obtenue plus rapidement et l'établissement du régime cinétique gouverné uniquement par la diffusion à l'état solide est réalisé plus tôt.

## IV. Application de la compréhension des chemins réactionnels à la résolution d'un problème industriel

### IV.1 Problématique rencontrée sur l'USIBOR Al-Si à Indiana Harbor (IH)

Jusqu'à présent le site de Mouzon est le seul site industriel producteur d'acier aluminé pour l'automobile du groupe ArcelorMittal. Tout l'USIBOR est donc pour l'instant produit à partir ce de site situé dans les Ardennes (France). Les volumes de production de l'USIBOR Al-Si pour l'année 2008 ont atteint la capacité maximale en aluminé des 2 lignes de Mouzon (entre 180 et 200kt) (figure 137). Il faut donc trouver rapidement un autre site capable de produire une partie de l'USIBOR Al-Si d'autant plus que les précisions pour les années à venir suivent un rythme de croissance semblable à celui qu'a été observé jusqu'à présent. Le site Indiana Harbor (IH) aux USA s'est engagé à récupérer une partie de l'USIBOR Al-Si destinée au marché américain. Nous avons travaillé activement ces deux dernières années pour aider le site de Chicago à réussir sa production d'aluminage (une ligne de galvanisation, dédiée au marché de l'industrie, a été détournée à cet effet).

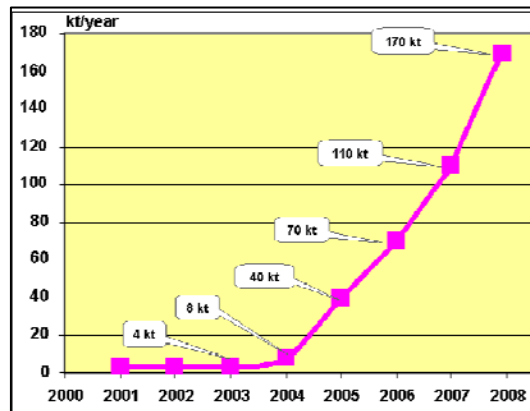


Figure 137 : Volume produit USIBOR Al-Si pour l'année de 2001 à 2008

La figure 138 montre les différents sites producteurs d'USIBOR Al-Si dans le monde, en sachant que pour ArcelorMittal, le site de Mouzon est pour l'instant le site majoritaire (Chicago et Dudelange étant en cours d'homologation). Les productions des groupes TKS et de NSC se font sous licence ArcelorMittal.



Figure 138 : Localisation des producteurs de l'USIBOR Al-Si dans le monde entier

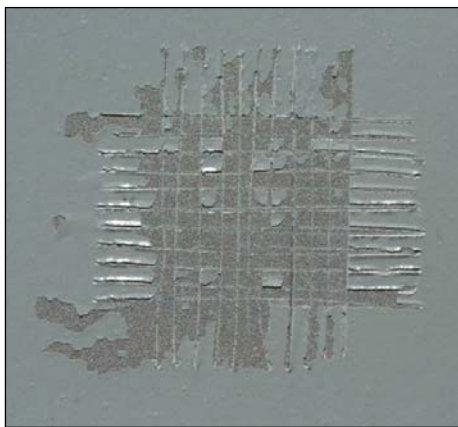
Concernant le transfert de production de l'USIBOR aluminé de Mouzon vers Chicago pour les volumes destinés aux USA, le produit livré doit être identique d'un site à l'autre avec en particulier les mêmes qualités et propriétés emploi, après austénitisation, comme par exemple l'adhérence peinture. C'est cette dernière propriété qui empêche l'homologation de l'USIBOR aluminé à IH Chicago, toutes les autres étapes ayant été franchies avec succès. On va donc aborder ici la partie relative à l'adhérence peinture et montrer en quoi la connaissance des mécanismes réactionnels gouvernant la transformation du revêtement Al-Si au cours de l'austénitisation a permis de résoudre le problème. L'adhérence peinture est généralement assurée par une étape préalable de phosphatation qui permet, par la réalisation d'un dépôt de fins cristaux de phosphates de fer à la surface du revêtement, un bon accrochage de la peinture.

Dans le cas des revêtements Al-Si, la présence d'une très fine couche d'alumine ( $Al_2O_3$ ) en surface du revêtement après austénitisation empêche la réaction de phosphatation à cause de sa passivité chimique face à l'acide phosphorique.

L'adhérence peinture s'obtient alors en développant une surface de revêtement suffisamment rugueuse à l'échelle micrométrique pour assurer l'accrochage mécanique de la peinture.

La figure 139 ci-dessous montre les résultats d'adhérence peinture obtenus après emboutissage à chaud sur des tôles issues des campagnes d'aluminage d'IH Chicago, en comparaison avec les tôles de référence Mouzon. Ce test consiste à scarifier la surface peinte et à pratiquer ensuite un arrachage de la peinture au scotch. On note sur ces photos une très mauvaise adhérence de la peinture sur la modalité aluminé à IH Chicago (les conditions d'austénitisation étant identiques).

On a recherché au cours de cette étude à identifier le ou les paramètres conduisant à cet écart rédhibitoire entre les deux produits d'USIBOR Aluminé.



Très mauvaise adhérence peinture  
**Indiana Harbor**



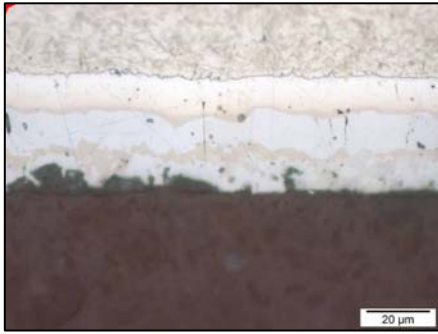
Bonne adhérence peinture  
**Mouzon**

Figure 139 : Scotch-test d'adhérence peinture sur revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon sur les pièces embouties à chaud sous les mêmes conditions d'austénitisation

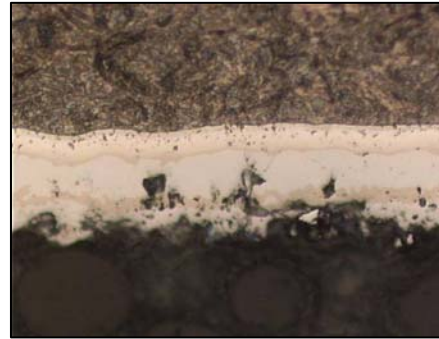
## IV.2 Comparaison Al-Si IH et Al-Si Mouzon après traitement thermique

Pour comprendre une telle différence, on a pratiqué le même traitement thermique sur les deux tôles aluminées (IH et Mouzon) afin d'observer l'état de surface ainsi que la morphologie du revêtement après austénitisation qui semble être le point-clé pour l'accrochage de la peinture. Les épaisseurs d'acier et de revêtement étaient identiques et égales respectivement à 1,5mm et 25 $\mu$ m. Les figures 140 et 141 montrent les coupes transverses faites au microscope optique et les examens de la surface réalisés à l'échelle du MEB pour ces deux échantillons austénitisés à 900°C pendant 6min.





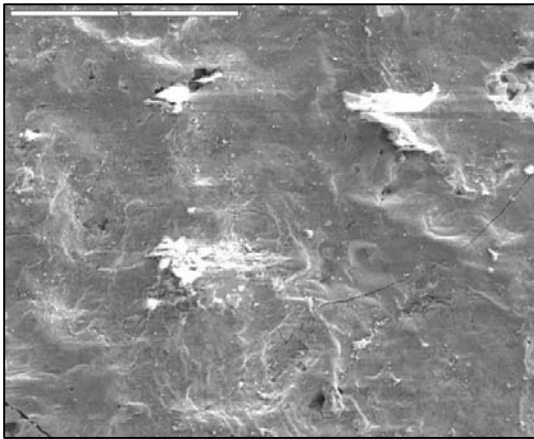
**Al-Si Indiana Harbor**



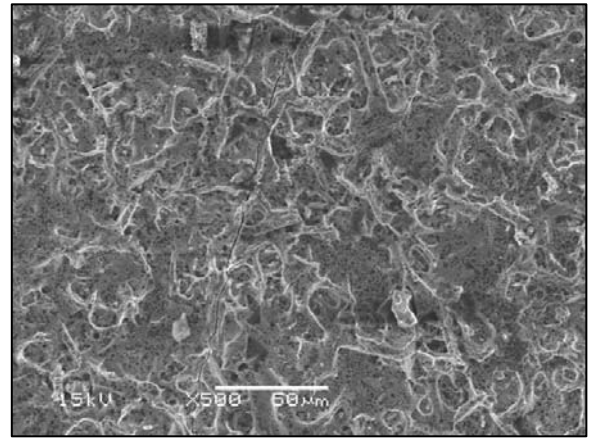
**Al-Si Mouzon**

Figure 140 : Revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon en coupe transverse au microscope optique

En coupe, on voit peu de différence entre ces deux revêtements. La microstructure présente les cinq couches continues dont la formation est décrite dans la partie précédente. Par contre en termes de surface (figure 141), on voit une grosse différence. En effet le revêtement Al-Si IH est complètement lisse contrairement au revêtement Al-Si Mouzon. Cette surface n'assure pas une bonne adhérence peinture. Des expériences complémentaires ont été menées pour voir si on ne pouvait pas obtenir une surface rugueuse à partir des tôles IH en jouant sur les paramètres de l'austénitisation (temps / température). Dans la très large gamme étudiée (3 – 15min et 860° - 950°C) on n'a pas trouvé la fenêtre-process qui donne une surface rugueuse après austénitisation sur tôle aluminisée à IH.



**Indiana Harbor**



**Mouzon**

Figure 141 : MEB de surface des revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon après austénitisation à 900°C, 6min

### **IV.3 Comparaison des états de livraison pour Al-Si IH et Al-Si Mouzon**

Pour mieux comprendre cet écart de comportement du revêtement lors de l'austénitisation, on a décidé d'analyser plus finement l'état de livraison des deux revêtements. Il faut en effet avoir la certitude qu'après l'étape d'aluminiage, on obtient la même microstructure (même si les conditions d'aluminiage sont supposées identiques). Les figures 142 et 143 montrent la morphologie des revêtements en coupe transverse après l'étape d'aluminiage, et donc à l'état de livraison.





Figure 142 : Etat de livraison de l'Al-Si Mouzon en coupe transverse au microscope optique

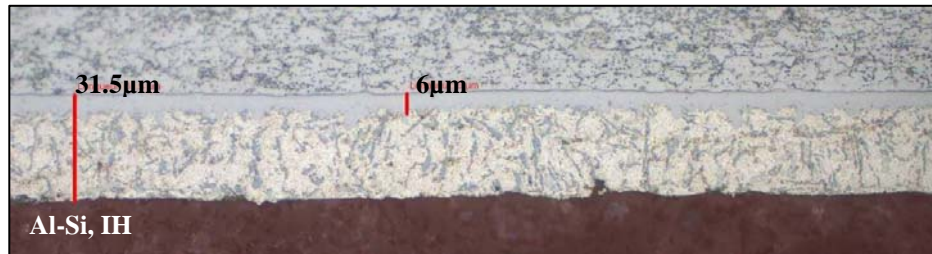


Figure 143 : Etat de livraison de l'Al-Si IH en coupe transverse au microscope optique

On note sur le revêtement Al-Si produit à IH une grande quantité de lamelles de la phase grise qui est en fait l'eutectique ternaire riche en Si. De plus, la taille de grains d'Al plus faible fait penser à une température de solidification d'Al plus basse et/ou à une vitesse de refroidissement plus élevée.

## IV.4 Hypothèses

### *IV.4.1 Modification du schéma réactionnel dans le cas du revêtement Al-Si IH*

D'après le modèle établi pour le revêtement Al-Si de Mouzon (Chapitre III) on sait que la surface peut avoir un aspect lisse si elle présente encore des phases liquides riches en Si (>13% en masse) et en Fe (>50% en masse) à la température d'austénitisation, et qui sont solidifiées lors de la trempe. La trempe d'un composé liquide conduit en effet à une surface lisse.

On suppose alors que dans le cas du revêtement Al-Si IH, les équilibres s'établissent impliquant uniquement les phases liquides riches en Si, et aucunement les phases binaires solides, pendant toute la durée du traitement d'austénitisation. On suit donc un seul chemin réactionnel dessiné en rouge sur la figure 144.

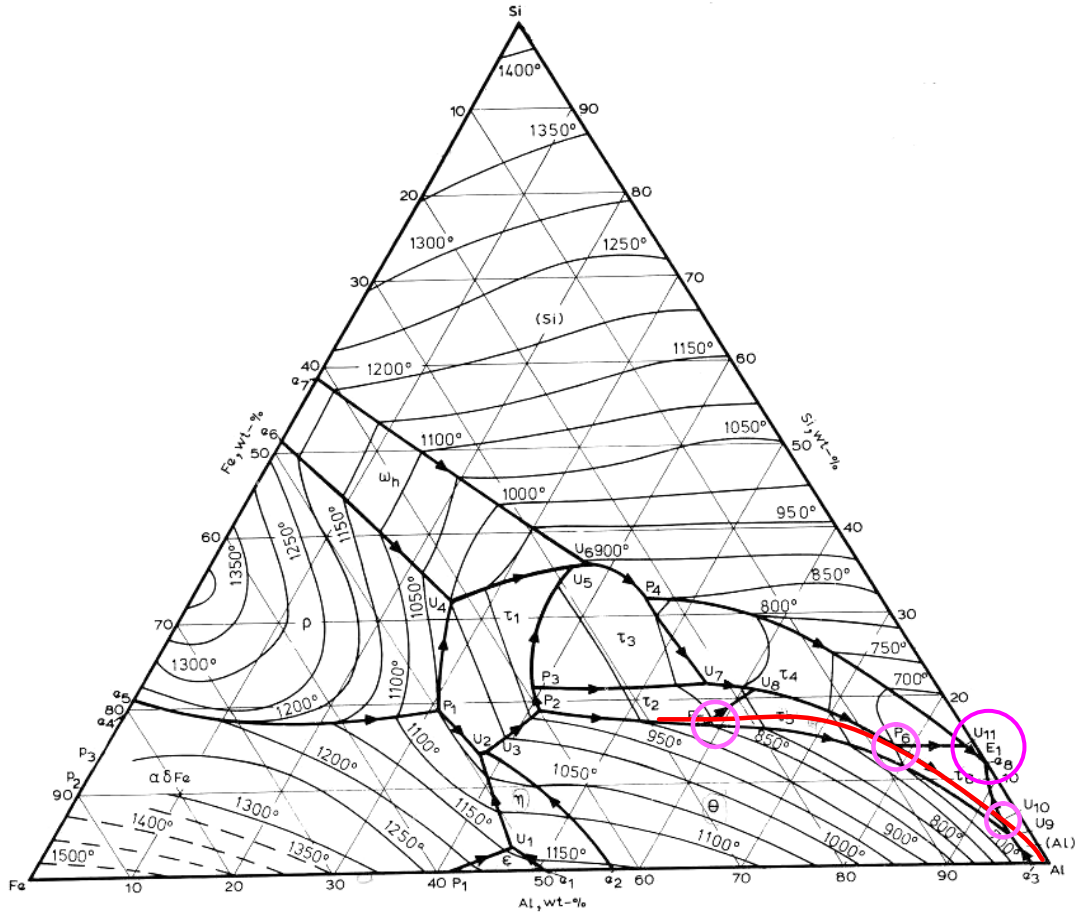
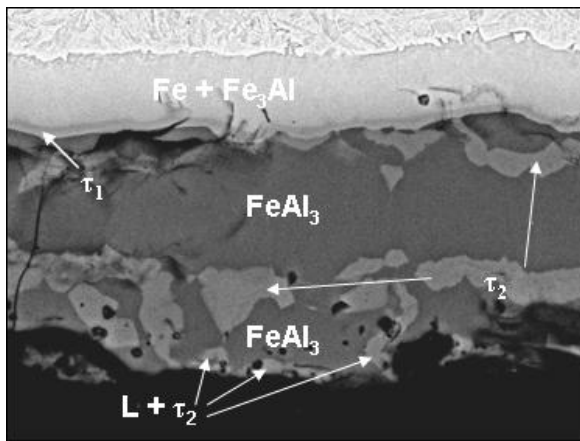


Figure 144 : Chemin réactionnel suivi en surface privilégié dans le cas du revêtement Al-Si obtenu à IH : hypothèse

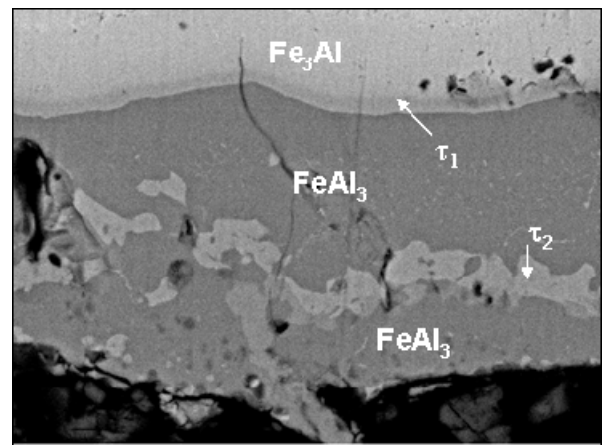
#### IV.4.2 Cartographie en Si des revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon après austénitisation

Pour mettre en évidence la présence des phases liquides riche en Si en surface du revêtement Al-Si IH après austénitisation, il est utile de faire une cartographie EDX du Si. De plus on va comparer la cartographie de l'Al-Si IH avec celle de l'Al-Si Mouzon ayant subi un traitement thermique identique ( $T_{\text{aust}} = 900^{\circ}\text{C}$ , 5 min).

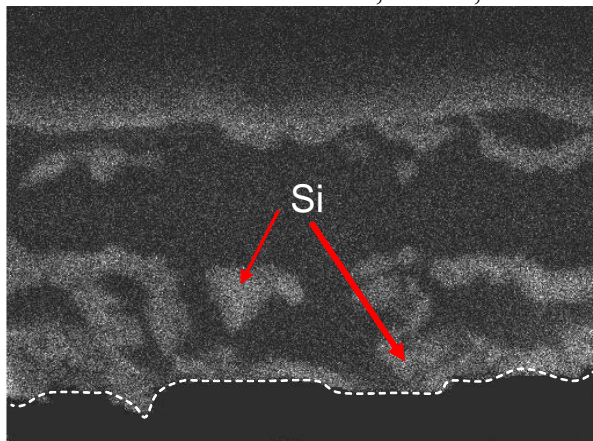
La figure 145 montre les deux cartographies en Si obtenues ainsi que les revêtements en coupe au MEB en mode rétrodiffusé.



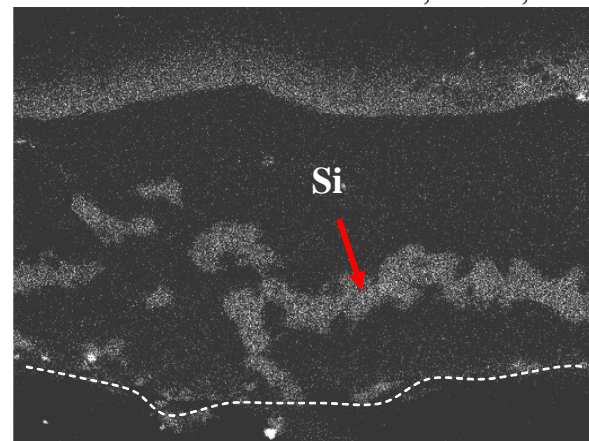
MEB de l'Al-Si IH 1.5mm, 900°C, 6min



MEB de l'Al-Si Mouzon 1.5mm, 900°C, 6min



Al-Si IH, cartographie en Si



Al-Si Mouzon, cartographie en Si

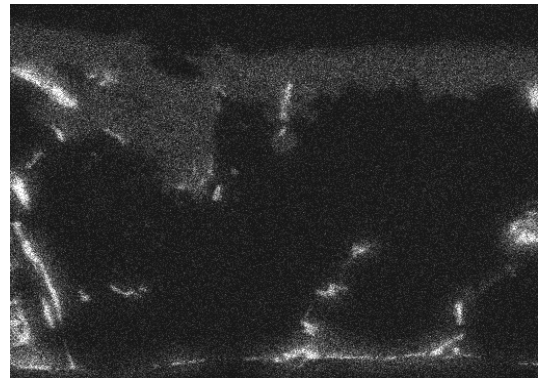
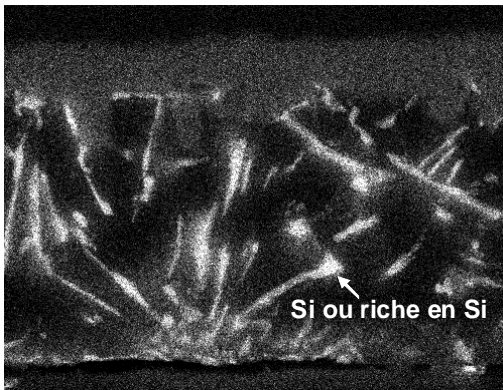
Figure 145 : Coupes transverses au MEB des Al-Si IH et Al-Si Mouzon traités thermiquement avec la cartographie de distribution en Si

Les résultats de cartographie montrent clairement la présence d'une phase riche en Si en surface du revêtement Al-Si IH, restant liquide à la température d'austénitisation. Pendant la trempe, elle solidifie et de ce fait rend la surface lisse et complètement inadhérente vis-à-vis de la peinture.

Dans la partie consacrée au développement du modèle de croissance du revêtement Al-Si, il était supposé que la zone riche en Si en surface du revêtement devenait instable lors d'un long traitement thermique. Ceci n'est pas le cas du revêtement Al-Si IH produit à Chicago. La raison d'un tel comportement doit être recherchée dans l'état de livraison du revêtement.

#### ***IV.4.3 Cartographie en Si des revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon à l'état de livraison***

Comme pour l'échantillon traité thermiquement, on a fait une cartographie EDX en Si sur coupe transverse (figure 146) pour mettre en évidence la quantité de Si présent dans le revêtement Al-Si IH, en le comparant avec celui de Mouzon.



Al-Si IH, état de livraison, cartographie en Si

Al-Si Mouzon, état de livraison, cartographie en Si

Figure 146 : Cartographie de distribution de Si dans les revêtements Al-Si IH et Al-Si Mouzon à l'état de livraison

La cartographie montre que dans le cas du revêtement Al-Si IH la couche non-alliée (voir le chapitre I.2.2.1) est bien plus riche en Si, que celle de Mouzon.

Ceci est un premier indice d'une différence de composition chimique entre les deux bains aluminisés.

#### ***IV.4.4 Analyse chimique des bains aluminisés IH et Mouzon***

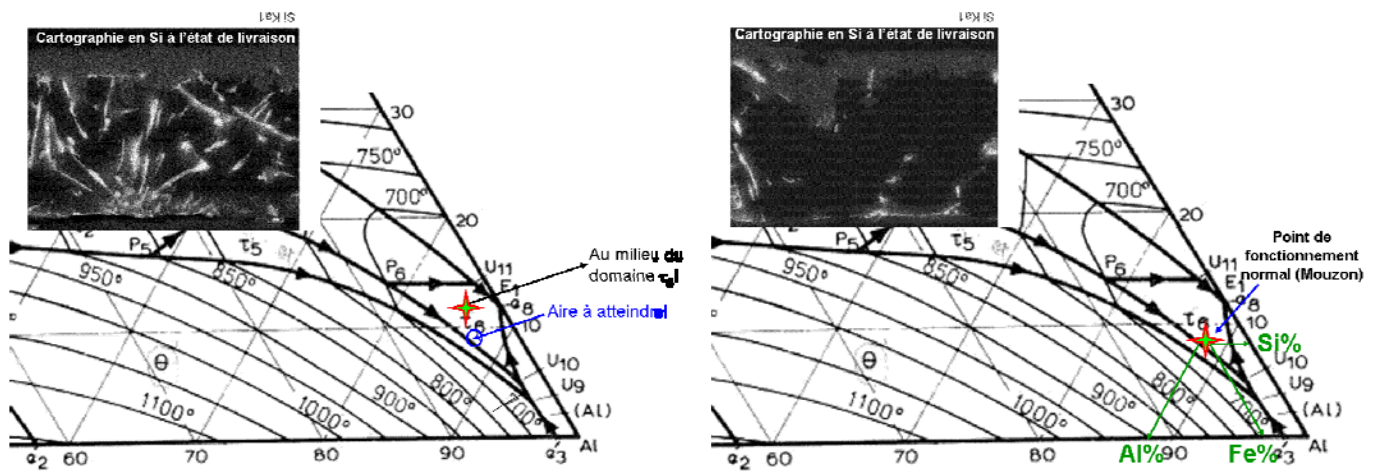
Le tableau 20 montre les résultats comparatifs d'analyses chimiques de ces deux bains.

Tableau 20 - Analyses chimiques des bains aluminisés IH et Mouzon

	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Zn	Ti	Sn	Pb	Mg	Ca	Sr
IH	11,35	2,47	0,010	0,019	0,006	<0,003	<0,002	0,015	0,024	0,007	<0,002	<0,002	0,005
MOUZON	9,60	2,62	0,017	0,018	0,007	<0,003	<0,002	0,012	0,024	0,007	<0,002	<0,002	0,005

On note tout de suite un très fort écart dans les pourcentages en Si entre les bains IH et Mouzon. Ceci peut expliquer la quantité importante de Si analysée dans la couche non-alliée du revêtement Al-Si provenant d'IH. En effet, avec une telle composition on change le point d'équilibre dans le bain IH par rapport au bain Mouzon. Si on place les compositions chimiques des bains sur le diagramme ternaire Al-Fe-Si (figure 147), on obtient deux points d'équilibre différents.





Point d'équilibre du bain Al-Si IH

Point d'équilibre du bain Al-Si Mouzon

Figure 147 : Comparaison des points d'équilibre des bains IH et Mouzon en fonction des analyses obtenues

## IV.5 Interprétation des résultats

Lors de l'immersion de l'acier, la dissolution du Fe dans le bain aluminé change localement l'équilibre thermodynamique au voisinage de la surface de l'acier (la formation du revêtement est décrite dans le chapitre I.2.2.1). Donc, autour de l'acier on obtient l'équilibre avec le composé ternaire  $\tau_5$  et la première phase formée est la phase  $\tau_5$  qui est en équilibre avec le liquide enrichi en Fe. Cette description reste valable pour le revêtement Al-Si Mouzon. En ce qui concerne le revêtement Al-Si IH le point d'équilibre du bain indique que  $\tau_6$  peut également précipiter. La figure 148 représente la courbe de solubilité du Fe par rapport au Si dans l'Al à 675°C. Les lignes pointillées représentent schématiquement le chemin de dissolution du Fe lors de l'immersion de l'acier dans les bains aluminés.

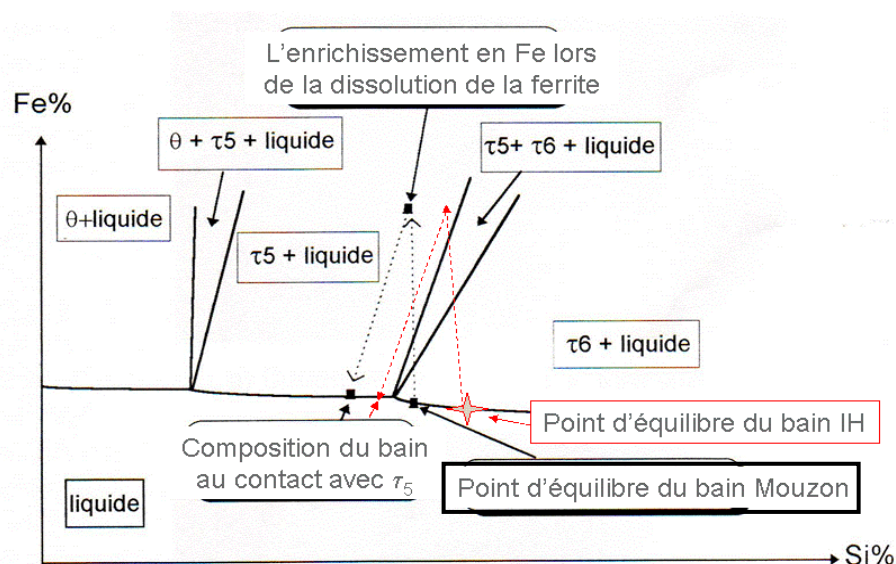


Figure 148 : Courbe de solubilité du Fe et du Si dans l'Al à la température du bain 675°C [22]

La dissolution du Fe dépend aussi de la température du bain. La température du bain Mouzon est de 675°C, par contre celle du bain IH est de 668°C. Pour ce dernier bain on a alors encore moins de possibilité de dissoudre le Fe. L'augmentation de la température du bain permet de diminuer légèrement le pourcentage de Si mais elle ne permettra pas résoudre le problème complètement, l'écart en Si par rapport au bain de référence étant beaucoup trop élevé.

Si on revient maintenant au cas du bain IH, lors de la solidification jusqu'à 590-600°C le liquide résiduel est plus riche en Si. En faisant l'hypothèse que le système suit en permanence l'équilibre thermodynamique, les grains d'Al ne pourront germer que quand le liquide saturé en Si atteindra une température définie par le diagramme de phase. On obtient alors pour le bain plus riche en Si la température de 590°C, plus basse que celle du bain Mouzon (figure 149). Le liquide coexistant avec les premiers germes d'Al est donc plus proche de la composition eutectique ternaire pour le bain riche en Si. La quantité d'eutectique ternaire de ce bain sera donc en final plus grande que celle du bain Mouzon. La présence de plus grande quantité d'eutectique en surface du revêtement (plus importante entre les joints de grains d'Al) aura un effet sur la microstructure finale traitée thermiquement en stabilisant les phases liquides ternaires riches en Si en surface du revêtement.

Ceci peut expliquer le comportement particulier du revêtement Al-Si IH : l'existence d'une plus grande quantité d'eutectique donne lieu lors de l'austénitisation à une plus grande quantité de phase liquide. Ces phases liquides entraînent la dissolution des phases voisines l'entourant. On stabilise alors les réactions impliquant les phases ternaires liquides (riche en Si) au détriment de celles impliquant les phases solides binaires Fe-Al (pauvres en Si). Le schéma réactionnel impliquant les phases liquides est en effet «durable» lors de l'enrichissement en Fe car il y a existence d'une vallée du liquidus s'étendant du point eutectique vers les teneurs croissantes en Fe.

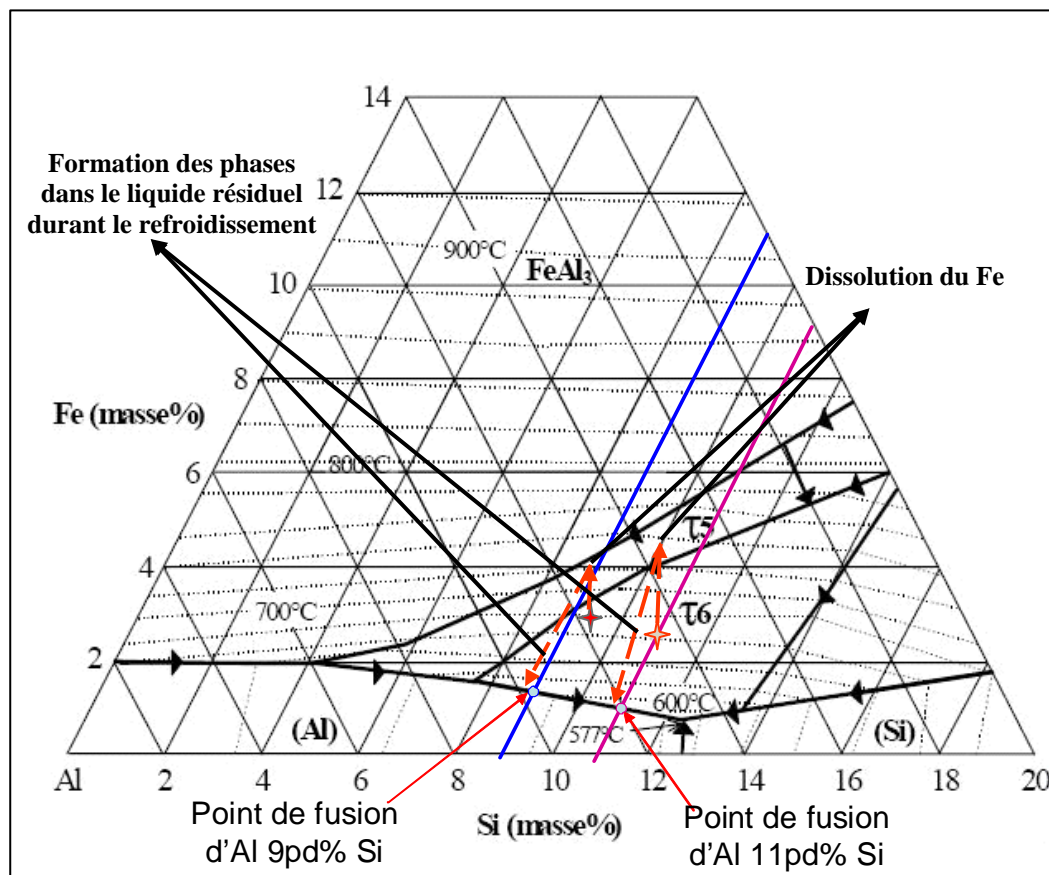


Figure 149 : Les points de fusion de l'Al selon le pourcentage en Si



## IV.6 Nouvel essai industriel

Par rapport au raisonnement précédent, pour résoudre le problème de surface rencontré après austénitisation à IH, il s'avère nécessaire de changer la composition du bain industriel en injectant des lingots contenant moins de Si et ne contenant pas du tout de Fe. Les nouveaux lingots ont la composition suivante: 90% en masse d'Al et 10% en masse de Si).

Après avoir établi l'équilibre dans le bain suite au changement de lingots, un nouvel essai industriel a été conduit à la fin de l'année 2008. Dans le tableau 21, on trouve l'analyse chimique faite par le laboratoire IH.

Tableau 21 - Nouvelle analyse chimique du bain Al-Si IH

Element	Wt%
Si	8.8
Fe	2.4
Cu	0.008
Mn	0.014
Zn	0.03
Al	88.748

On note la réduction considérable du taux de Si. Si on positionne ce nouveau point d'équilibre du bain sur le diagramme ternaire on voit qu'il se trouve maintenant à côté du point d'équilibre du bain Mouzon (figure 150):

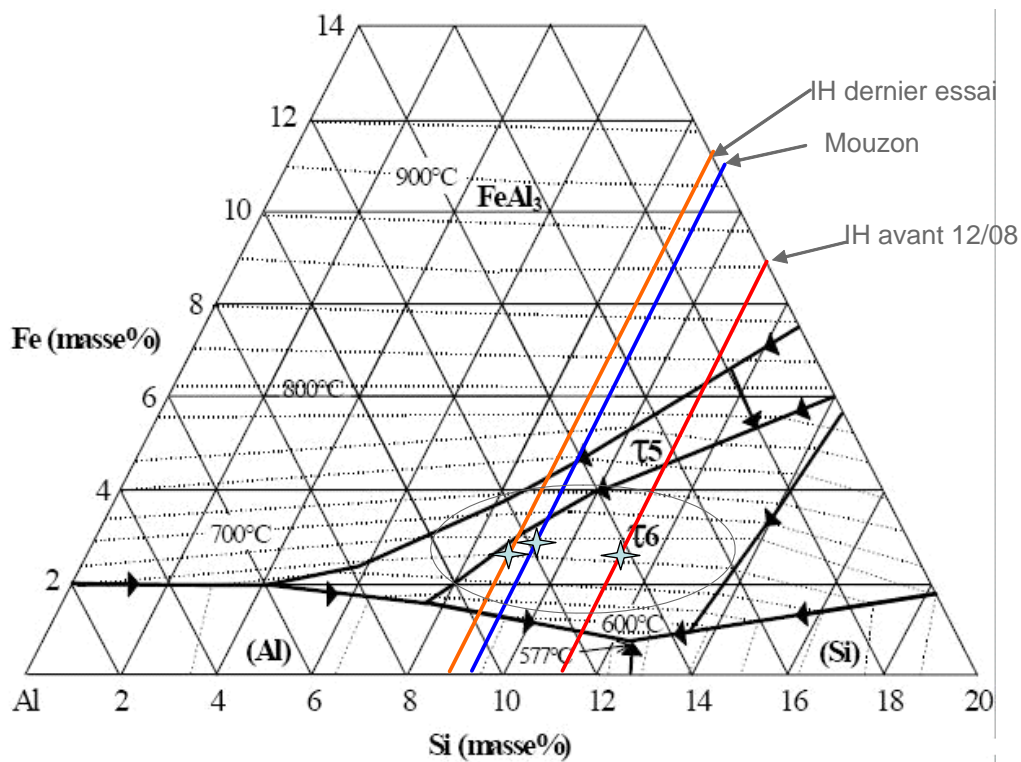


Figure 150 : Comparaison de différents points d'équilibre du bain IH

La coupe transverse obtenue sur la nouvelle livraison IH au microscope optique (figure 151) nous montre une microstructure du revêtement beaucoup plus conforme à la microstructure de référence (Mouzon). Le nouveau point d'équilibre du bain IH obtenu par une modification du taux de Si conduit donc à garantir des états de livraison identiques entre les deux sites de production.

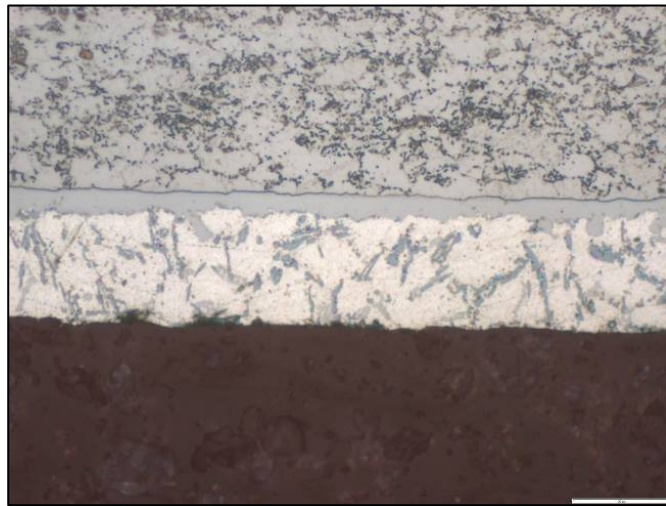
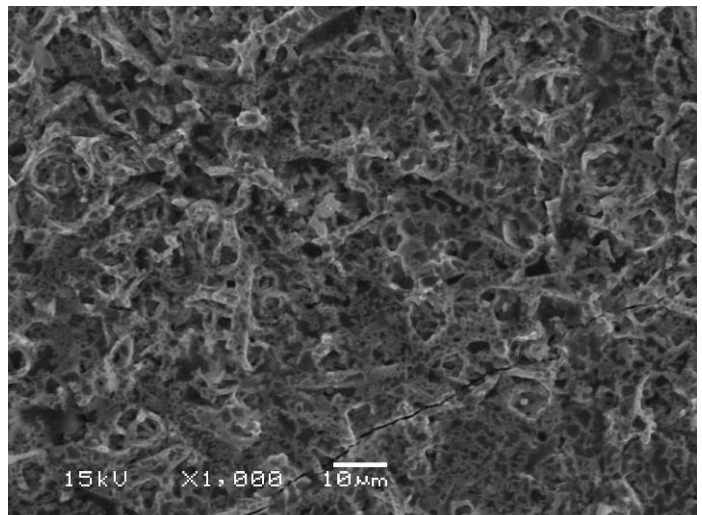


Figure 151 : Microstructure du revêtement Al-Si IH avec le nouveau point d'équilibre du bain

Après austénitisation, les analyses au MEB de surface montrent une amélioration nette de l'aspect surfacique du revêtement Al-Si IH avec la nouvelle composition du bain par rapport à l'ancienne composition du bain IH trop riche en Si. La figure 152 suivante représente l'état de surface du revêtement, après un traitement thermique identique, en fonction du pourcentage en Si du bain d'aluminiage. La bonne rugosité de surface (à l'échelle micronique), assurant une bonne adhérence peinture, n'est obtenue qu'à partir du bain à bas Si (9%).



Al-Si IH, haut % Si



Al-Si IH, bas % Si

Figure 152 : Comparaison des Al-Si IH haut et bas pourcents de Si dans le bain

Cet essai industriel a confirmé l'importance du rôle joué par le niveau de Si dans le bain d'aluminiage, et donc de l'état de livraison du revêtement sur la microstructure de surface du revêtement après traitement thermique d'austénitisation.

## IV.7 Conclusions

1. La composition du bain est un point-clé pour obtenir une microstructure conforme du revêtement à l'état de livraison. Les hauts pourcentages en Si dans le bain mènent à une surface lisse après austénitisation, empêchant l'accrochage de la peinture.

2. Le haut pourcentage en Si dans le bain augmente la quantité d'eutectique ternaire riche en Si dans le revêtement. Cette plus grande quantité d'eutectique ternaire donne lieu lors de l'austénitisation à une plus grande quantité de phases liquides riches en Si. On stabilise alors les réactions impliquant les phases ternaires liquides riches en Si en faisant disparaître les réactions impliquant les phases binaires Fe-Al solides à cette température (pauvres en Si). L'enrichissement rapide en Fe lors de l'austénitisation permet alors de suivre plus longtemps la vallée du liquidus. Par ce fait on stabilise durablement les phases liquides riches en Si en surface du revêtement.

La stabilisation de cette phase liquide, jusqu'à la solidification, engendre une surface de revêtement lisse impropre à l'adhérence peinture.

3. Des traitements thermiques plus longs ne permettent pas d'éliminer ces phases liquides riches en Si de la surface du revêtement sans profondément changer la structure et la morphologie. Pour rendre la surface rugueuse après austénitisation, il faut changer la composition du bain en réduisant le taux de Si. La seule manière efficace de réduire le Si dans le bain consiste à prendre les lingots qui contiennent moins de Si sans ajout de Fe (10% en masse de Si et 90% en masse d'Al).

4. Un essai industriel, avec la nouvelle composition du bain d'aluminiage (bas Si), a été conduit à IH en décembre 2008. Comme prédit grâce à l'analyse des schémas réactionnels, cette nouvelle composition du bain IH (proche de celle de Mouzon) conduit à une surface de revêtement rugueuse après austénitisation, et donc à un bon accrochage de la peinture.

## V. Conclusions générales / perspectives

1. L'analyse MET, conduite sur le revêtement Al-Si à l'état de livraison, confirme la nature des phases estimées d'après les analyses au MEB. La fine couche interfaciale inférieure, composée de deux sous-couches, est constituée essentiellement de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et probablement de la phase  $\text{FeAl}$ . La couche d'alliage supérieure présente une structure colonnaire identifiée par cliché de diffraction comme la phase ternaire  $\tau_5$  hexagonale riche en Si. L'axe  $\langle 11-20 \rangle$  du réseau hexagonal serait l'axe de croissance dans le revêtement liquide durant l'immersion. La couche non-alliée est constituée essentiellement d'Al contenant du Si en solution solide et d'eutectique ternaire ( $\text{Al} + \text{Si} + \tau_6$ ) riche en Si formé lors du refroidissement entre les joints de grains d'Al.

La phase  $\text{FeAl}_3$ , pourtant nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermodynamique le long de l'interface  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 / \tau_5$  n'est pas détectée.

2. Pendant l'austénitisation, l'existence des phases ternaires, initialement riches en Si, dont certaines fondent à une température inférieure à celle de l'austénitisation, permet l'enrichissement local rapide en Fe. Ces phases conservent leur teneur de Si en évoluant de composition tout en suivant la vallée du liquidus débutant au point de composition eutectique lors de l'enrichissement en Fe. Ceci est possible car cette vallée se poursuit de la composition eutectique ternaire Al-Si-Fe vers la partie riche en Fe du diagramme ternaire avec une teneur en Si quasiment constante. Malgré les lois de diffusion classiques qui prévoient plutôt une disparition du gradient en Si, l'enrichissement en Fe stabilise ici les gradients en Si, au moins pendant la durée classique d'un traitement d'austénitisation. On a montré que cette particularité est étroitement liée à la structure même du diagramme de phases Al-Fe-Si.

3. La vitesse de chauffe est responsable du développement de la microstructure à trois ou à cinq couches. Une vitesse de chauffe lente (sur acier de 2,3mm d'épais) favorise la diffusion à l'état solide par rapport aux réactions de dissolution dans les phases liquides.

4. Un traitement thermique assez long (30min) mène à la disparition de la microstructure à trois ou à cinq couches. Il s'agit donc de microstructures transitoires. Les phases liquides disparaissent et la cinétique de la réaction est alors gouvernée uniquement par la diffusion à l'état solide. A partir de ce moment, les gradients de concentrations commencent à s'estomper.

5. L'apparition de l'effet de Kirkendall est due à la différence dans les coefficients de diffusion entre le Fe et l'Al. Cet effet n'est jamais observé en présence d'une phase liquide.

6. Pour prendre en compte toutes les réactions de transformation de phases dans le revêtement lors de l'austénitisation, deux chemins réactionnels, décrivant l'évolution des compositions locales, sont proposés : l'évolution des compositions chimiques des phases riches en Si est représentée par le chemin dessiné en vert (figure 134) où les transformations de phases se font initialement par la diffusion à l'état liquide. L'enrichissement continu en Fe est ensuite possible grâce à la structure même du diagramme de phases qui offre la possibilité d'enrichissement en Fe en faisant évoluer les équilibres depuis un équilibre  $\text{FeAl}_3 - \tau_5$  vers  $\text{FeAl}_3 - \tau_2$ ,  $\text{FeAl}_3 - \tau_1$ , et enfin  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \tau_1$ . Tous ces équilibres sont en effet réalisés en impliquant des phases de teneurs quasi-constantes en Si.

L'enrichissement global en Fe du revêtement n'exige donc pas la disparition des phases riches en Si. Ceci explique pourquoi de forts gradients en Si restent observés même après des traitements thermiques à 900°C pendant 5 à 10minutes.

L'évolution des compositions chimiques des zones pauvres en Si est représentée par le chemin dessiné en rouge impliquant les phases binaires Fe-Al.

7. Le chauffage par effet Joule a permis de mettre en évidence l'importance des phénomènes de diffusion à l'état solide. Dans cette technique de chauffage les réactions sont plus rapides, on

consomme la phase liquide plus tôt, donc on se retrouve plus tôt dans un cas de 100% de diffusion à l'état solide.

8. Le transfert de l'USIBOR de Mouzon à Indiana Harbor a offert une possibilité d'utiliser les mécanismes réactionnels proposés à la résolution d'un problème industriel. La connaissance des transformations de phases lors de l'austénitisation a permis de détecter la composition incorrecte du bain d'aluminiage. La composition du bain est en effet un point-clé pour obtenir une microstructure conforme du revêtement à l'état de livraison.

9. Le haut pourcentage en Si dans le bain augmente la quantité d'eutectique ternaire riche en Si dans le revêtement. Cette plus grande quantité d'eutectique ternaire donne lieu lors de l'austénitisation à une plus grande quantité de phases liquides riches en Si. On stabilise alors les réactions impliquant les phases ternaires liquides riches en Si en faisant disparaître les réactions impliquant les phases binaires Fe-Al solides à cette température (pauvres en Si). L'enrichissement rapide en Fe lors de l'austénitisation permet alors de suivre plus longtemps la vallée du liquidus. Par ce fait, on stabilise durablement les phases liquides riches en Si en surface du revêtement.

La stabilisation de cette phase liquide jusqu'à la solidification engendre une surface de revêtement lisse impropre à l'adhérence peinture.

On peut donc indiquer qu'il existe une fenêtre en teneur en Si du bain d'aluminiage garantissant d'obtenir des surfaces adéquatement rugueuses à la fin des traitements industriels d'austénitisation. Le problème industriel du site Indiana Harbor a été résolu en ajustant la teneur en Si du bain.

Certaines ambiguïtés subsistent, malgré le travail effectué ici, concernant la détermination précise des phases présentes durant la chauffe. Une connaissance plus complète pourrait être obtenue en préparant quelques lames minces supplémentaires.

Les résultats obtenus ici illustrent bien l'intérêt d'utiliser les outils de la thermodynamique, comme les diagrammes d'équilibre, pour interpréter les microstructures observées dans des expériences de diffusion réactive. On observe également, vu la cohérence des interprétations, que l'hypothèse de l'établissement des équilibres thermodynamiques locaux (le long des interfaces) est pour l'essentiel valide.



## Références bibliographiques :

- [1] M. KOBAYASHI, T. SAORI, M. OKANO, "Tôle aluminée par immersion, son procédé de production et dispositif de régulation de la couche d'alliages", Brevet WO 96/26 301 du 09/02/1996.
- [2] Y. DEFRENNE, D. SPEHNER, "Tenue à l'oxydation à chaud des produits – Classement établi à partir de la méthode proposée par Thyssen", Note interne Sollac Mouzon ref: YD/DS/NB n°995 du 26/05/1990.
- [3] T. TURMEZEY, V. STEFANIYA, A. GRIGER, "AlFeSi phases in aluminium", Key Engineering materials Vols. 44 & 45, 1990.
- [4] Metals Handbook, "Metallography, Structures and Phase diagrams", A.S.M., Vol. 8, 8<sup>th</sup> Edition, 1973.
- [5] Metals Handbook, "Metallography, Structures and Phase Diagrams", A.S.M., Vol. 8, 8<sup>th</sup> Edition, 1973, p. 394-395.
- [6] V.G. RIVLIN, G.V. RAYNOR Phase equilibria in iron ternary alloys, part 4. Inst of Metals Rev 1988; p. 122-139.
- [7] S. TAKEDA, K. MUTUZAKI, Tetsu-to-hagané, 26, 1940, p. 335-361  
Tetsu-to-hagané, 26, 335-361, 1940
- [8] V. STEFANIYA, A. GRIGER, T. TURMEZEY, Intermetallic Phases in the Aluminium-Side Corner of AlFeSi-Alloy System, *J. Mater. Sci.*, Vol 22, 1987, p. 539-546.
- [9] A. LENDVAI, Y.A. CHANG, Thermodynamic Assessment of the Al-Fe-Si System, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol 30A, 1999, p. 1081-1095.
- [10] A. GRIGER, V. STEFANIYA, T. TURMEZEY, Crystallographic Data and Chemical Compositions of Al-rich Intermetallic Phases, *Z. Metallkde.*, Vol 77, 1986, p. 30-35.
- [11] U. BURKHARDT, Y. GRIN, M. ELLNER and K. PETERS, Structure Refinement of the Iron-Aluminium Phase with the Approximate Composition Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, *Acta Crystallogr. B*, Vol.50, 1994, p 313-316.
- [12] K.H.J BUSCHOW, P.G VAN ENGEN and R. JONGEBREUR, MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF METALLIC FERROMAGNETIC MATERIALS, *J. Magn. Mater.*, Vol.38, 1983, p.1-22.
- [13]. GRIGER, Powder Diffraction Data for the  $\alpha$ H Intermetallic Phases with Slight Variation in Composition in the System Al-Fe-Si, *Powder Diffraction*, Vol 2, 1987, p. 57-58.
- [14] T. TURMEZEY, V. STEFANIYA, A. GRIGER, AlFeSi Phases in Al, *Key Eng. Mater.*, Vol 44-45, 1987, p. 57-58.
- [15] P. ROBINSON, P.J. BLACK, *Philos. Mag.*, 44, 1953, p. 1392-1397.
- [16] P.J. BLACK, *Philos. Mag.*, 46, 1955, p. 401-409.
- [17] V. RAGHAVAN, Al-Fe-Si, *J. Phase Equilibria*, Vol 23, 2002, p. 362-366.
- [18] N.V. GERMAN, V.E. ZAVODNIK, T.I. YANSON, O.S. ZARECHNYUK, Crystal Structure of FeAl<sub>2</sub>Si, *Krystallographiya*, Vol 34, 1989, p. 738-739.
- [19] D. MUNSON, *J. Inst. Met.*, 95, 1967, p. 217-219.
- [20] M. ARMAND, *CR Hebd. Séances Acad. Sci.*, 235, 1952, p. 1506-1508.
- [21] T.I. YANSON, M.B. MANYAKO, O.I. BODAK, N.V. GERMAN, O.S. ZARECHNYUK, R. CERNY, J.V. PACHECO and K. YVON, Triclinic Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> and Orthorhombic Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> with New structure Types, *Acta Crystallogr. C*, Vol.52, 1996, p.2964-2967.
- [22] Ph. GUESDON "Synthèse sur la métallurgie et les mécanismes de formation des revêtements aluminés" rapport interne Sollac, GEN93-CED5, 1997.
- [23] P.T. STROUP, G.A. PURDY, "Aluminum coating of steels – A comparison of various processes", *Metal Progress*, janv 1950.
- [24] S.C. KWON, J.Y. LEE, "Interface morphology between the aluminide layer and iron substrate in the hot-dip aluminizing process", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol20, n°3, 1981.

- [25] Y. UCHIDA, M. FUJITA, Y. HIROSE, "Effects of Si in coating bath on the reaction between molten aluminium and steel sheet", *Metallic Surface Technology (japon)*, Vol. 33, n°10, 1982.
- [26] A. CHACRONE, "Etude métallographique et cinétique de la formation de la couche d'alliages lors des revêtements d'aciers par aluminium et aluminium-silicium", Thèse, soutenue à l'UER Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Metz le 16/09/1986.
- [27] W. QIA, W. GU, "Inhibitory action of silicon on growth of interfacial compound layer during hot-dip aluminizing", *Acta Metall. Sin.*, 30, (9), 1994.
- [28] G. PHRAGMEN *J. Inst. Met.*, 77, 489-552, 1950.
- [29] P.J. KRAUTH, A. REGNIER, D. BOULEAU, P. DRILLET, "Etude des propriétés radiatives et analyse microstructurales des écrans thermiques", Rapport IRSID ref: RC96/15 de juillet 1996.
- [30] F. PASZKO : « Etude de la cinétique des phénomènes de diffusion réactive dans la procédé de galvanisation en continu des aciers. », 2002.
- [31] J.H WESTBROOK and R.L FLEISCHER, "Intermetallic compounds, principles and practice", Vol.1, Principles, 1995, p. 757 - 770.
- [32] I. KAUR, W. GUST : "Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion", Ziegler Press, Stuttgart, 1988.
- [33] Y. LEPRETRE: "Etude des mécanismes réactionnels de la galvanization", Paris, 1996.
- [34] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRECHET, P. COMBRADE «Métallurgie du minerai au matériau», 1998, p. 389 – 420.
- [35] J. PHILIBERT : "Atom mouvements", Les Editions de Physique, Les Ulis, 1991.
- [36] F.J.J. VAN LOO : "Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems", *Prog. Solid State. Chem.*, 1990, 20, 47.
- [37] F.M. d'HEURLE, P. GAS, J.PHILIBERT : "Diffusion reaction: growth and nucleation", DIMAT, Münster, 1996.
- [38] J.S. KIRKALDY, L.C. BROWN : "Diffusion behavior in ternary, multiphase systems", *Can. Met. Quart.*, 1965, 2, 49.
- [39] Y. LEPRETRE, J.M. MATAIGNE, M. GUTTMANN, J. PHILIBERT : « Réaction mecanismes during hot-dip galvanizing »
- [40] V.I. DYBKOV : "Interastion of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminium", *Journal of Materials Science*, 1990, 25, 3615.
- [41] S.P. GUPTA, "Intermetallic compound formation in Fe-Al-Si ternary system: Part 1", *Materials Characterization* 49 (2003), p. 269-291.
- [42] T.MAITRA, S.P. GUPTA, "Intermetallic compound formation in Fe-Al-Si ternary system: Part 2", *Materials Characterization* 49 (2003), p. 293-311.
- [43] J.H WESTBROOK and R.L FLEISCHER, "Intermetallic compounds, principles and practice", Vol.2, Practice, 1995, p. 199-210.
- [44] J.-P. MORNIROLI, J.-W. STEEDS, *Ultramicroscopy* 45 (1992), p. 219-239 & (1994), p. 305-317.
- [45] J.-P. MORNIROLI, O. RICHARD, J. FOCT "Study of the iron-nitrogen phases by electron microdiffraction and convergent beam electron diffraction", *Microsc. Microanal. Microstruct.* 4, 1993, p. 575 – 594.
- [46] A. REDJAIMIA, A. PROULT, P. DONNADIEU, J.-P. MORNIROLI "Morphology, crystallography and defects of the intermetallic  $\chi$ -phase precipitated in a duplex ( $\delta + \gamma$ ) stainless steel", *Journal of Material Science* 39 (2004), 2371 – 2386.
- [47] W.B. Pearson, *A handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol.2, 1967, p. 116-117

## Annexe

### 1. Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (figure 153) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable (0,5 à 30 kV). Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électro-magnétiques. Des bobines déflectrices en  $x$  et en  $y$  permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon.

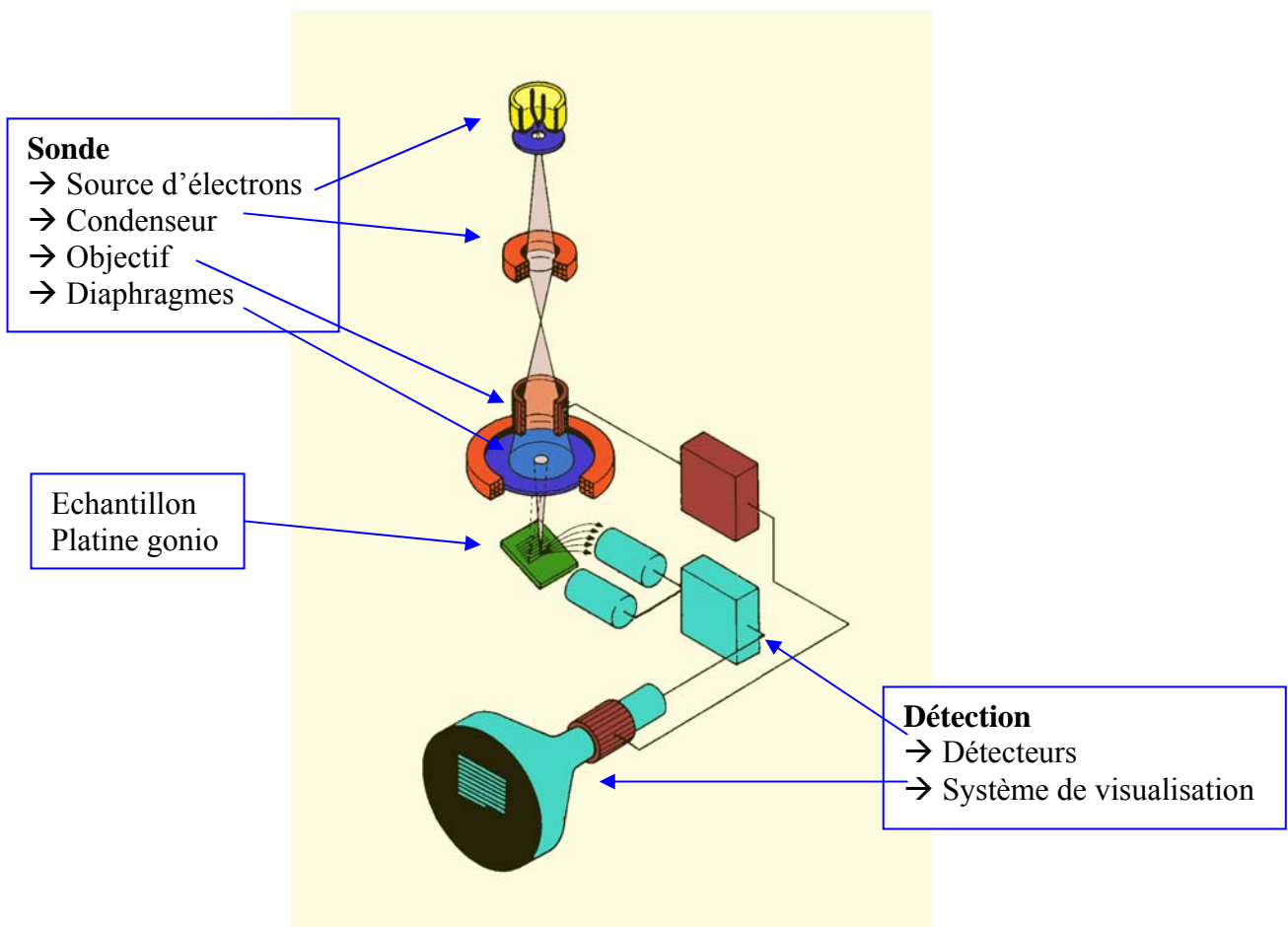


Figure 153 : Composition du microscope électronique à balayage

Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents, donc de la tension

d'accélération du microscope. Le volume d'interaction varie entre  $0,01 \mu\text{m}^3$  et  $100 \mu\text{m}^3$  selon les conditions. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (figure 154).

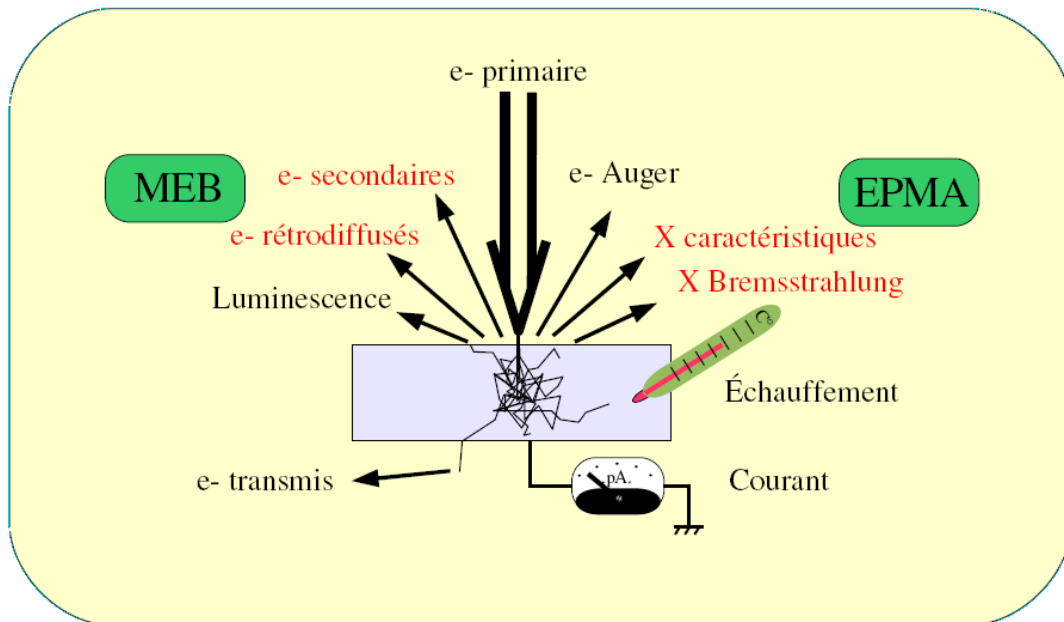


Figure 154 : Interaction entre les électrons et l'échantillon étudié

La figure 155 représente un faisceau d'électron accéléré avec une tension de 20kV rentrant dans un matériau métallique. Le diamètre de la sonde fait seulement quelques nanomètres mais le faisceau s'élargit dans l'échantillon en subissant des chocs. Nous pouvons voir que les électrons perdent progressivement leur énergie en pénétrant dans le matériau.

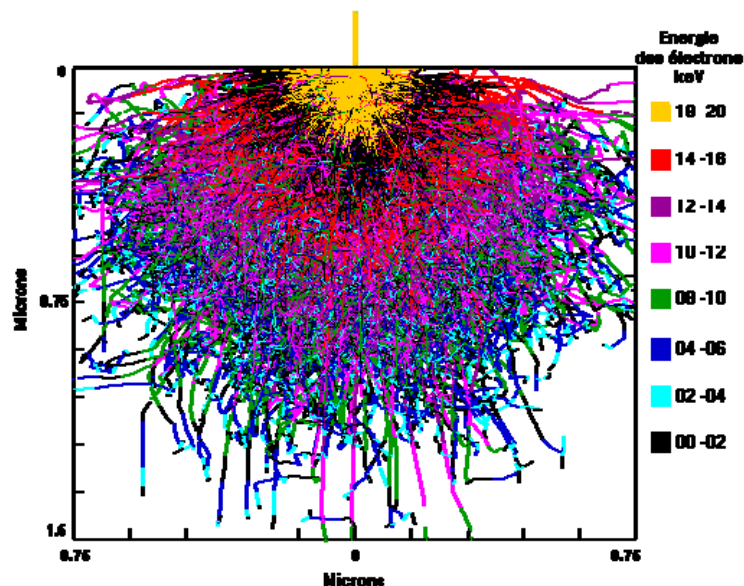


Figure 155 : Les niveaux énergétiques des électrons dans une matière

1) **Electrons secondaires.** Un électron incident éjecte un électron d'un atome de l'échantillon. Ces *électrons secondaires* ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon (figure 156).

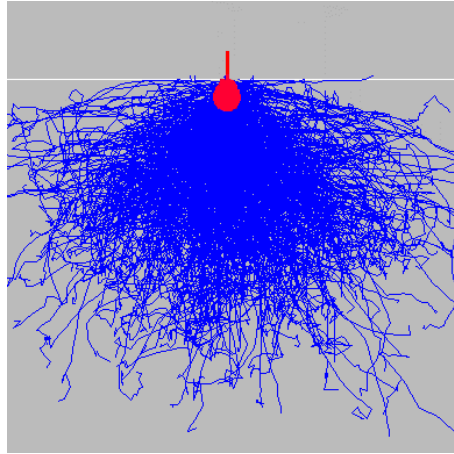


Figure 156 : Les électrons secondaires émis de la surface de l'échantillon

De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (qui absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons) associé à un photomultiplicateur qui convertit ensuite les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

2) **Electrons rétrodiffusés.** L'électron incident qui passe au voisinage d'un noyau atomique subit une très forte attraction. L'électron rétrodiffusé est réémis avec une énergie identique (choc élastique) ou légèrement inférieure à l'énergie initiale et avec un angle voisin de  $180^\circ$  de son angle d'incidence (figure 157).

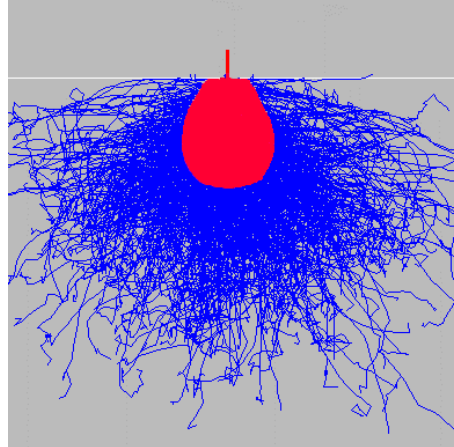


Figure 157 : Le volume d'émission des électrons rétrodiffusés

Plus l'échantillon est riche en éléments lourds, plus le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est élevé. Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont constitués par des semi-conducteurs. Par contre les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste de phase. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon avant par exemple de l'analyser.

3) **Rayons X.** Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de *rayons X*. L'ensemble de ces transitions définit un



spectre discret de raies X, dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés (figure 158).

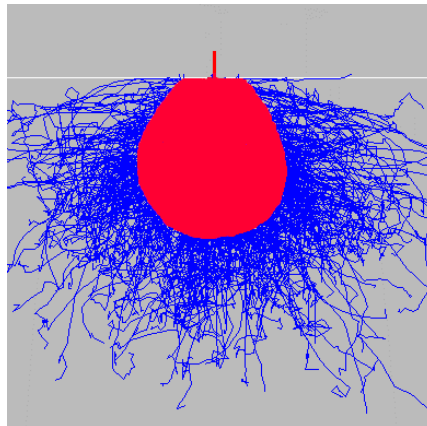


Figure 158 : Volume de réémission des rayons X

La détection des rayons X se fait en fonction des longueurs d'onde (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, WDS) ou en fonction de l'énergie (spectrométrie à dispersion, EDS) des rayons X. Les détecteurs de type EDS sont des semi-conducteurs (Silicium dopé au Lithium).

Le faisceau d'électrons du microscope est capable d'éjecter des électrons des différentes couches électroniques des atomes constituant le matériau observé. Lorsqu'un électron est éjecté, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est émis.

Il en résulte une émission en cascade jusqu'au remplacement des électrons des dernières couches. Si le faisceau est capable d'éjecter des électrons de la couche la plus profonde il y aura donc émission de toutes les raies caractéristiques de l'atome c'est le **spectre de raies**.

Le rayonnement caractéristique d'un atome est constitué par des raies qui portent le nom de la couche sur laquelle l'électron arrive.

Dans l'ordre du plus énergétique vers le moins énergétique on trouve les raies K, L, M,...qui sont affectées d'une lettre grecque, et d'un chiffre pour indiquer de quelle couche et sous couche l'électron provient (figure 159).

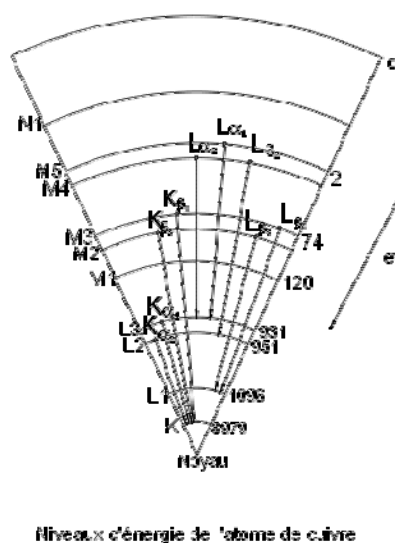


Figure 159 : Niveaux énergétiques d'un atome

Plus le noyau de l'atome est lourd ( $Z$  élevé) plus les énergies des photons seront importantes. Il se superpose au spectre de raies en rouge un spectre continu (toutes les énergies sont présentes) en vert qui est du au freinage des électrons par le matériau (figure 160).

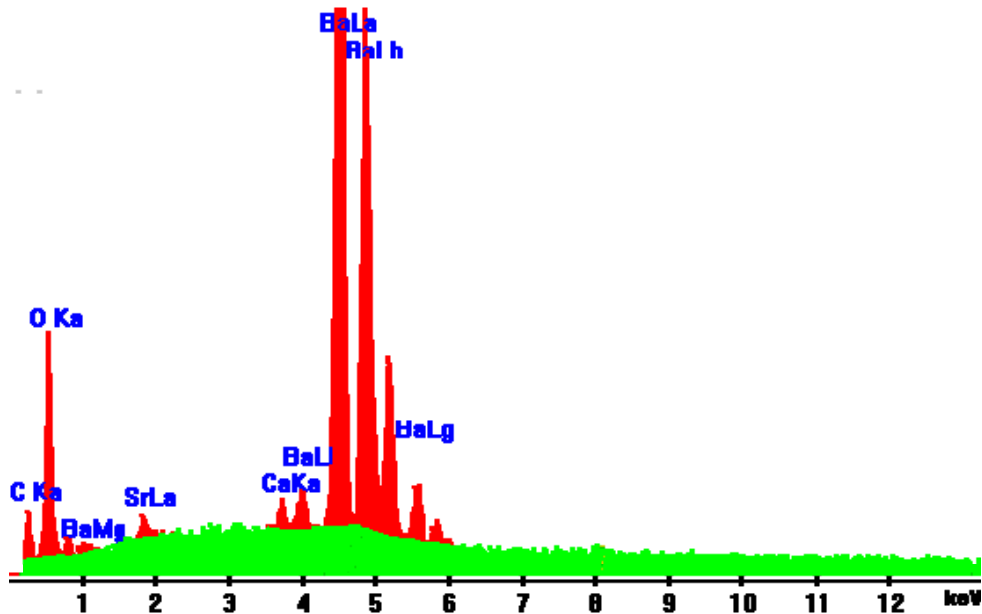


Figure 160 : Spectre de raies des atomes présents dans le matériau

Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il va donc être possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus (figure 161). Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité est d'environ 2 minutes.

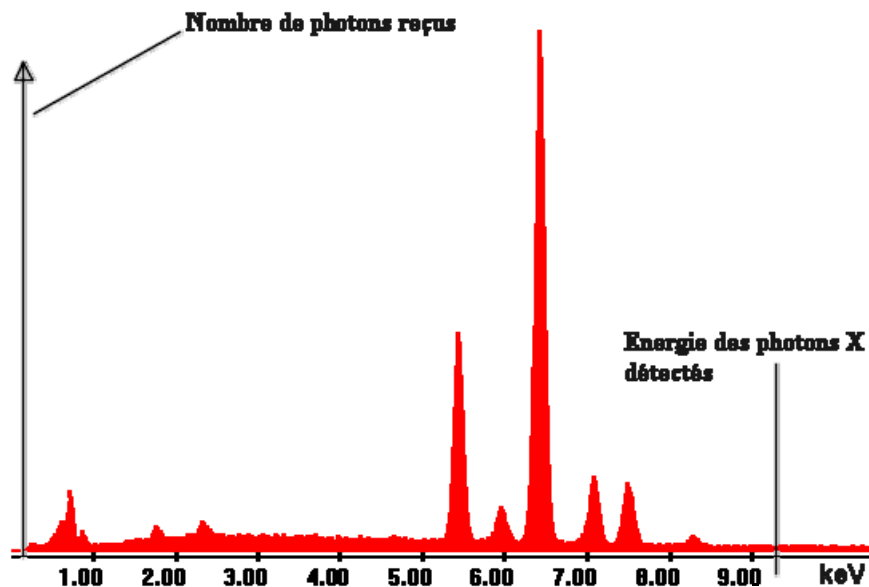


Figure 161 : Histogramme des énergies des différents photons X

L'interprétation des spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. Il est possible de faire apparaître pour chaque énergie du spectre la liste des éléments qui possèdent une raie dans ce domaine énergétique. Il est

possible également pour chaque élément de faire apparaître sur le spectre un diagramme en bâton représentant la position en énergie et l'intensité des raies de cet élément (figure 162).

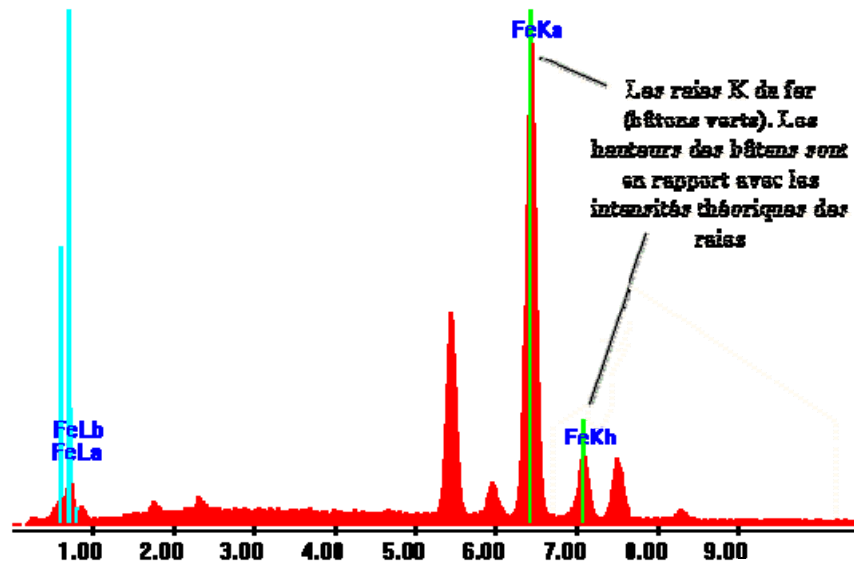


Figure 162 : Spectre de raies avec les énergies des photons positionnées

Mais les rayons X ne peuvent pas détecter les éléments en quantité inférieure à environ 0.2% en masse. Les éléments H Li Be ne pourront jamais être détectés car devant le détecteur une "fenêtre" empêche le passage des photons de faibles énergies. Ainsi la microanalyse ne permet de déterminer l'arrangement des atomes ainsi par exemple pour un spectre contenant de l'oxygène et du fer on ne pourra pas savoir s'il s'agit de FeO de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fait il pourrait même s'agir de 4Fe(OH)<sub>3</sub> puisque l'on ne peut pas détecter l'hydrogène.

4) Cartographie X. En cartographie X traditionnelle, on balaye point par point la plage choisie, avec le faisceau d'électrons du MEB, et en chaque point, on mesure l'intensité du signal X dans des fenêtres d'énergies correspondantes aux raies caractéristiques des éléments présents, identifiés a priori. Moyennant soustraction du fond continu, cette intensité va "moduler" la brillance de l'image X de cet élément. A concentration élevée, intensité forte et point brillant et réciproquement. On obtient une carte par élément choisi, que l'on va pouvoir manipuler (ou torturer), comme n'importe quelle image, et surtout comparer à l'image MEB. L'ordinateur de la microanalyse prend le relais du MEB pour gérer le balayage du faisceau du microscope pendant l'acquisition.

## 2. Principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission (MET)

Selon la théorie d'Abbe, la résolution maximale qu'il est possible d'obtenir avec un microscope optique dépend de la longueur d'onde des photons et de l'ouverture numérique du système optique. La limite de résolution transverse  $d$  d'un microscope ; c'est-à-dire la plus petite distance en-dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués, peut-être exprimée à l'aide de la longueur d'onde d'illumination  $\lambda$ , de l'indice de réfraction  $n$  en sortie d'objectif, et du demi angle du cône de lumière maximum accessible  $\alpha$ .

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin \Theta} \quad (3)$$

Dans un microscope électronique, les électrons accélérés sont générés par un canon à électrons comprenant une source et un champ électrique produit par une différence de potentiel entre la source et une anode (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V), puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques. Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon avec un contraste spatial résultant de différence de densité ou de composition chimique, et mesuré par un détecteur permettant ainsi de former une image de l'échantillon.

En résumant le microscope électronique en transmission utilise comme rayonnement des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon «extrêmement mince». L'image ou cliché de diffraction obtenue est transformée en image photonique (figure 163).

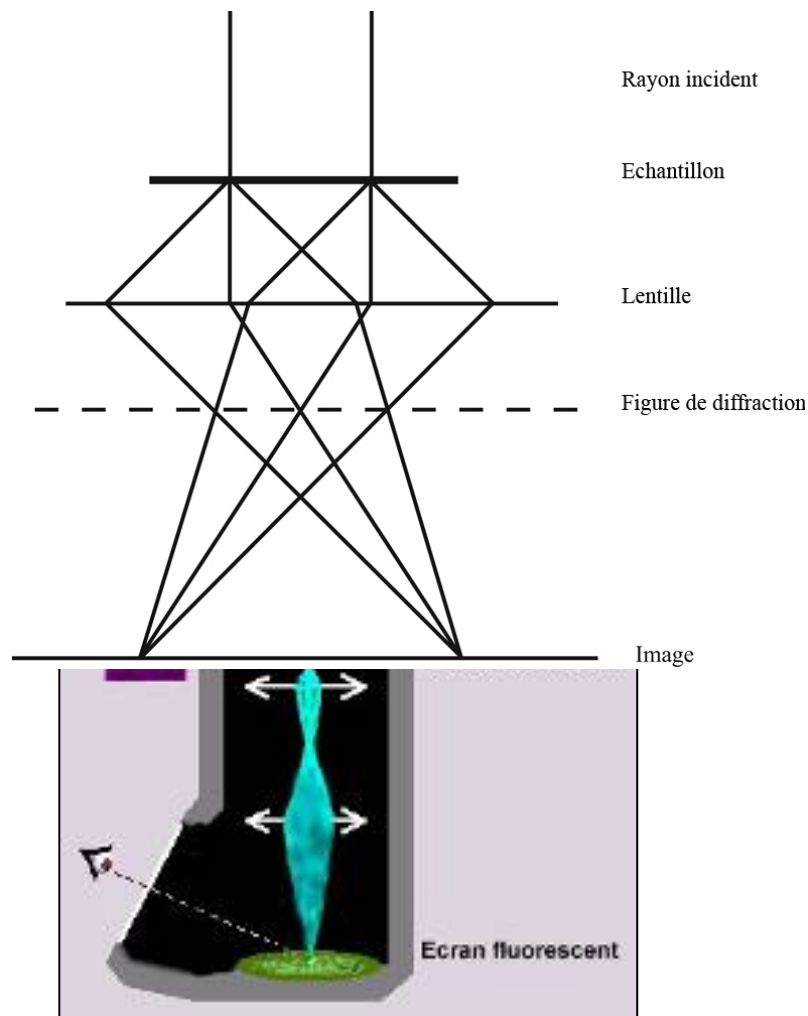


Figure 163 : Schéma d'un microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement:

- ❖ **Mode image.** Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans l'image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.
- ❖ **Mode diffraction.** Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est

diffraqué en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques.

Un microscope électronique en transmission est composé des principaux éléments suivants (figure 164):

- D'un canon à électron, qui fournit le faisceau électronique;
- De lentilles électromagnétiques;
- D'un système de détecteurs d'électrons.

Ces éléments sont placés dans un vide de  $10^{-7}$  mbar pour le détecteur CDD à  $10^{-10}$  mbar pour la source d'électrons. Autour du microscope se situe un réservoir d'azote liquide, qui sert à refroidir une certaine zone près de l'échantillon. De cette manière, les impuretés présentes dans le vide se condensent dans cette zone ; et ne contaminent pas l'échantillon.

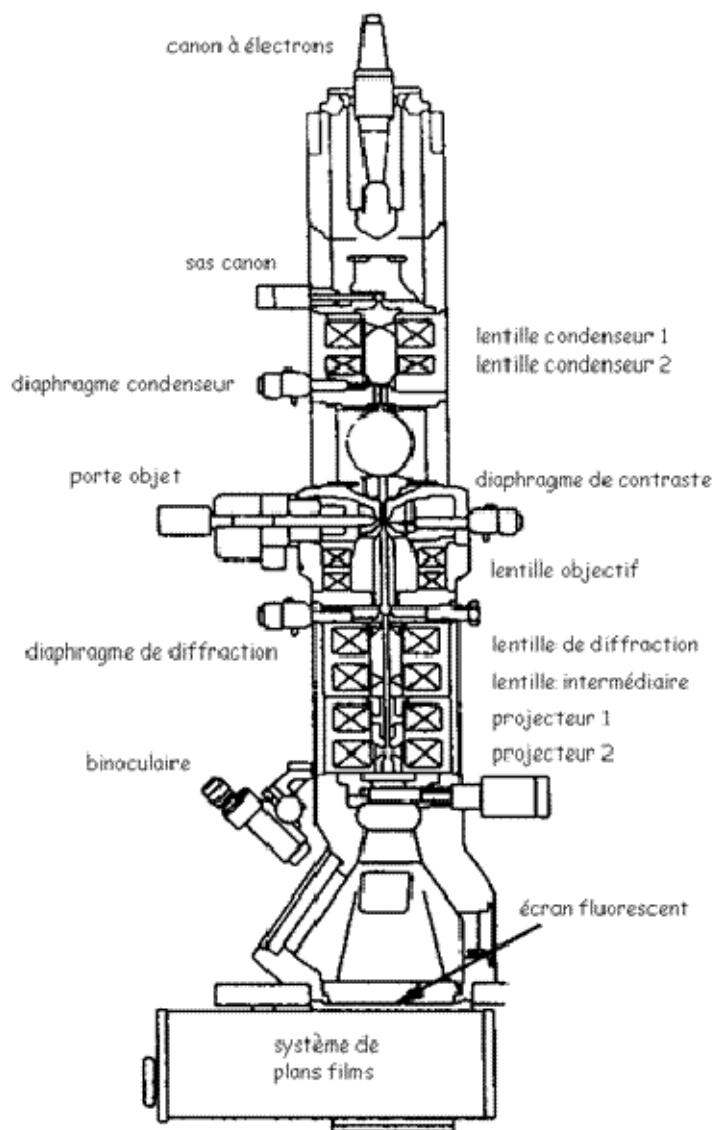


Figure 164 : Schéma détaillé du MET

D'après l'hypothèse de Louis de Broglie dans l'hypothèse relativiste, les électrons possèdent une longueur d'onde donnée par:



$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2E_0})}} \quad (4)$$

où  $h$ ,  $e$ ,  $m_0$ , et  $E_0 = m_0c^2 = 511$  keV sont respectivement la constante de Planck, la charge, la masse et l'énergie au repos de l'électron. Cette relation donne la longueur d'onde des électrons à partir de tension d'accélération  $U$  (tableau 23):

Tableau 23 – Longueur d'onde des électrons en fonction de tension d'accélération

U (kV)	v/c	$\lambda$ (pm)
100	0,548	3,70
300	0,776	1,97
1000	0,941	0,87

### Interaction électron-matière

Le faisceau électronique traversant l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnement (figure 165). Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier le rayonnement émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore cathodoluminescence.

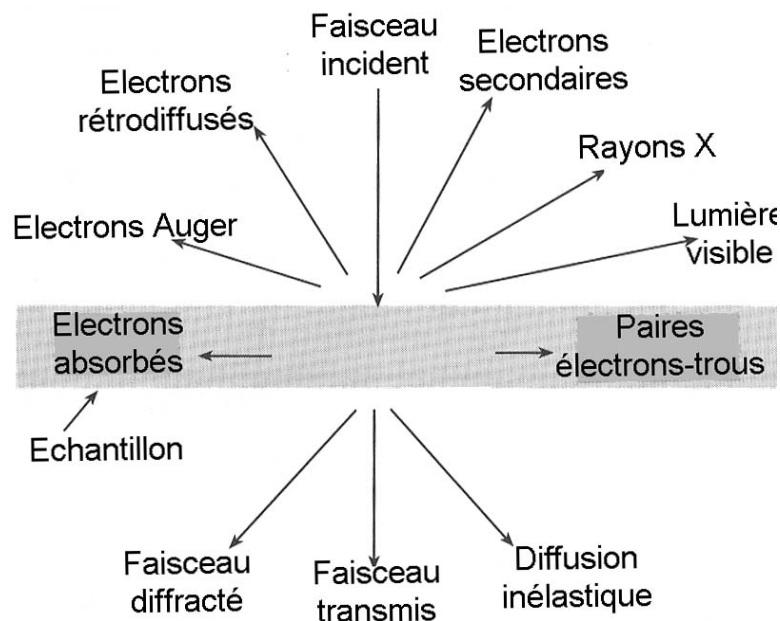


Figure 165 : Interaction des électrons avec la matière

En ce qui concerne le faisceau transmis, il est le résultat de diffusions élastique et inélastique, qui fournissent le contraste des images. Ces deux diffusions conservent la quantité de mouvement, mais la première conserve l'énergie cinétique et contribue en grande partie aux interactions tandis que la seconde conserve l'énergie totale et est concentrée dans les petits angles de diffusion. La différence d'énergie est convertie en l'excitation d'un électron lié à un atome.

❖ **Diffusion élastique.** Le processus de diffusion élastique des électrons par les atomes constitue la contribution majeure à la formation du contraste des images. Les processus intervenant près du noyau, conduisent à de grand angle de déviation (environ  $10^{-2}$  rad) car la force de Coulomb entre le noyau et l'électron est plus importante. Les petits angles de diffusion correspondant à des distances plus éloignées de l'atome diffusant, l'électron interagit alors principalement avec un électron liée de l'atome. Ces deux électrons interagissant ayant la même masse, ils peuvent alors échanger facilement de l'énergie, et ainsi réaliser des diffusions inélastiques.

❖ **Diffusion inélastique.** Les diffusions inélastiques ont principalement lieu dans les petits angles de diffusion (environ  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  rad), et conduisent à un changement de la longueur d'onde du faisceau électronique. Ces diffusions ne contribuent pas à l'imagerie haute résolution, mais l'énergie perdue par les électrons du faisceau est utilisée pour analyser la matière.

### Modes d'imagerie

On va parler ici principalement de la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans la plan image (simplement changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques), on obtient la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. on peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation, ...).

❖ **Mode en champ clair.** L'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons non-diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaîtront donc les plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100% du faisceau est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom: champ clair (bright field ou BF).

❖ **Mode en champ sombre.** En plaçant un diaphragme dans le plan focal, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à l'angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre, d'où le nom: champ (dark field ou DF). Ce mode permet d'observer par exemple des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction.

## 3. Préparation des lames minces par la méthode FIB (Focused Ion Beam)

La méthode de préparation des lames minces par la technique FIB (Focused Ion Beam) est moins répandue que l'amincissement ionique classique. L'amincissement ionique classique ne peut pas garantir la transparence aux électrons sur de larges pages. C'est encore moins évident dans le cas du revêtement Al-Si qui est très fragile.

Le FIB est un instrument placé sur la structure du MEB, un faisceau d'électrons focalisés produit une image de l'endroit désiré de prélèvement d'une lame mince. Le FIB utilise un canon à ions focalisé de Ga pour abraser l'échantillon ainsi que pour produire une image à très bonne résolution à l'aide des électrons émis sous l'effet de ce bombardement ionique (figure 166). Après le bombardement ionique on peut découvrir dans l'échantillon tous les détails internes ultrafins. En particulier on peut extraire les lames très minces de n'importe quel échantillon sans aucuns artéfacts.

Le FIB (Focused Ion Beam) possède un triple tube :

- Faisceau d'ions de Ga à haute résolution pour affiner la lame rapidement;
- Tube d'Ar pour préparer la surface finale et réduire l'endommagement créé par les ions de Ga;
- FEG tube à l'angle de 55° pour l'imagerie à haute résolution pendant l'affinement.

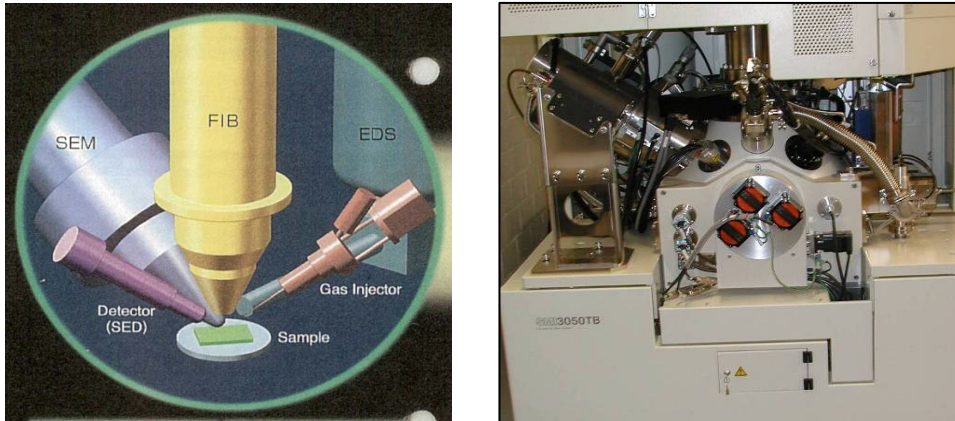


Figure 166 : Schéma des différents détecteurs et canons présents autour de l'échantillon dans la chambre de préparation du FIB, à droite, photo du dispositif du FIB d'ArcelorMittal Gent

Le système comprend différents détecteurs d'imageries basées sur les électrons secondaires générés par le faisceau ionique de Ga et par le faisceau électronique émis par effet de champ (FEG).

### Amincissement

Le faisceau focalisé d'ions Ga extrait la lame mince dans la zone choisie sur la coupe polie. Le fait d'appliquer des ions de Ga permet d'obtenir une rapide extraction ( $\sim 1000\mu\text{m}^3/\text{h}$ ) avec une haute précision (pilotage du faisceau à l'échelle du MEB). La figure 167 représente une extraction de la lame mince du revêtement Al-Si dans toute son épaisseur par la pointe soudée à l'aide d'un dépôt de carbone réalisé in-situ.

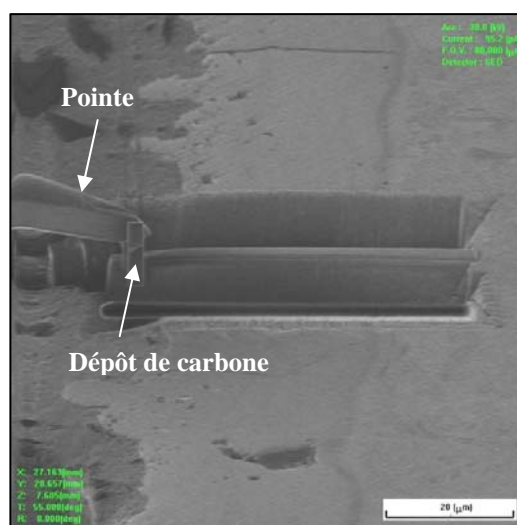


Figure 167 : Extraction d'une lame mince après amincissement obtenu par des ions de Ga, dans la chambre du FIB

On enlève le matériau de deux côtés de la zone à analyser en gardant une lamelle d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ . Ensuite cette lamelle est remontée par micromanipulateur (pointe avec soudure de C) et transférée à une grille support. Cette dernière opération consiste à amincir la lamelle jusqu'à 0.1  $\mu\text{m}$  (figure 168) et à nettoyer par les ions d'Ar (figure 169) pour la rendre transparente aux électrons et ainsi pouvoir l'analyser au MET.

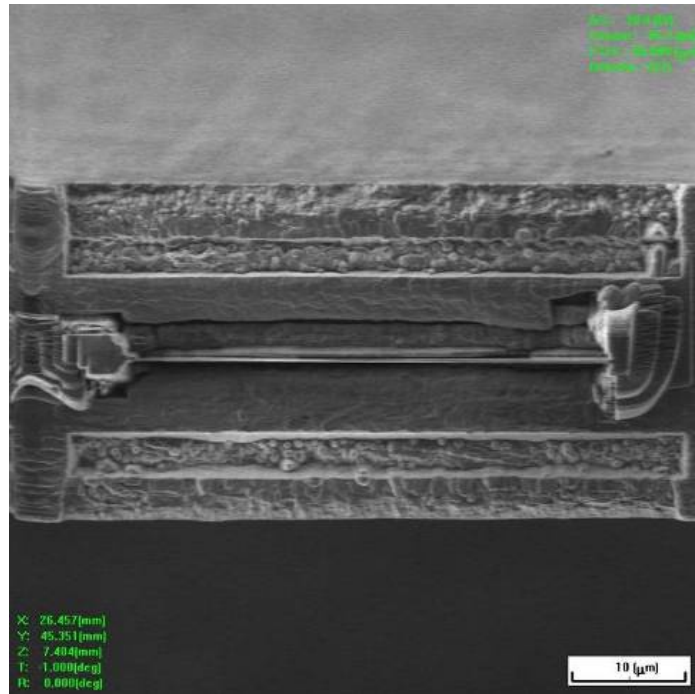


Figure 168 : Amincissement final de la lame mince pour atteindre une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$  transparente aux électrons (vue de dessus)

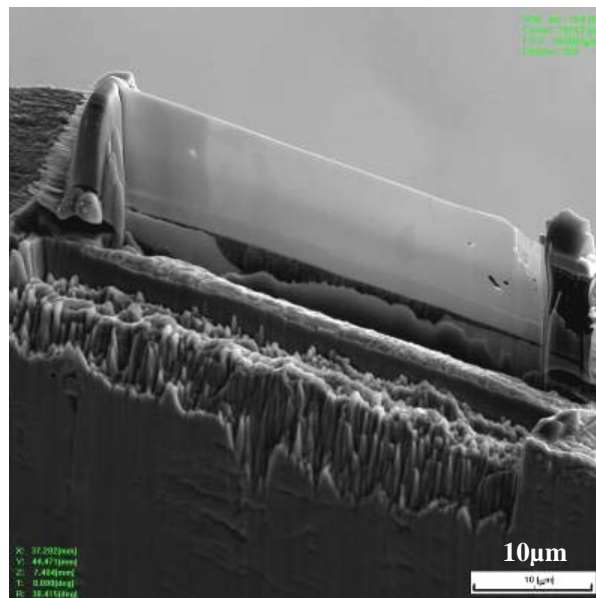


Figure 169 : La lame mince est ensuite nettoyée à l'argon et installée sur une grille en Cu, pour être prête aux examens au MET

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Anna FRACZKIEWICZ, Directeur de Recherche, Ecole Nationale Supérieure des Mines,  
Saint-Etienne**

**Monsieur Dominique MANGELINCK, Directeur de Recherche, IM2NP, Marseille**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame GRIGORIEVA Raïsa**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
une thèse intitulée :

**"Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d'un recuit  
d'austénitisation"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

en "**Sciences des Matériaux**" Spécialité : "**Science et Ingénierie des Matériaux et  
Métallurgie**"

Fait à Vandoeuvre, le 23 avril 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

Pour le Président par délégation  
Le Secrétaire Général de l'INPL,

J. RIVIERE



# Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d'un recuit d'austénitisation

Grigorieva Raisa<sup>1,2</sup>, Drillet Pascal<sup>2</sup>, Mataigne Jean-Michel<sup>2</sup> et Redjaïmia Abdelkrim<sup>1</sup>

1. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Nancy-Université, UPV-Metz, Parc de Saurupt CS 14234 F-54042 Nancy, Cedex, France.

2. ArcelorMittal Maizières, Research and Development Automotive Products, Voie Romaine, BP 30320, F-57283 Maizières-lès-Metz, France. [raisa.grigorieva@arcelormittal.com](mailto:raisa.grigorieva@arcelormittal.com)

**Mots-clés** : Revêtement Al-Si, transformation de phases, chemins réactionnels.

De nos jours on utilise de plus en plus les aciers pré-revêtus dédiés aux applications pour emboutissage à chaud afin de protéger la surface de l'acier contre la décarburation et l'oxydation durant le traitement thermique. Le revêtement est déposé à chaud en continu par immersion de la bande d'acier dans un bain d'Al-Si. Pendant l'austénitisation le revêtement Al-Si se transforme par réactions d'inter-diffusion et de solidification. Ces réactions conditionnent la microstructure finale et en particulier la surface du revêtement, responsable des propriétés d'emploi telles que le soudage par point et l'adhérence peinture.

A l'état de livraison le revêtement Al-Si contient les phases suivantes : des grains d'Al, l'eutectique ternaire Al-Fe-Si, une couche intermétallique ternaire Al-Fe-Si et une couche intermétallique binaire Al-Fe. Après austénitisation les phases se transforment en deux types d'intermétalliques : intermétalliques ternaires riches en Si et intermétalliques binaires pauvres en Si.

Durant cette étude une identification complète des différentes phases a été établie. Les phases initialement riches en Si se transforment en phases fusibles par réactions eutectique ou péritectique. La présence de phase liquide accélère la diffusion locale de fer permettant aux phases riches en Si de garder leur contenu en Si pendant tout le traitement thermique. C'est la diffusion du fer qui stabilise les gradients en Si dans le revêtement, malgré les lois de diffusion classiques. En utilisant le diagramme de phases ternaire il a été démontré comment l'enrichissement en fer s'établit dans le revêtement tout en gardant l'équilibre aux interfaces entre les phases riches et pauvres en Si.



# Study of phase transformations in Al-Si coating during the austenitization step

Grigorieva Raisa<sup>1,2</sup>, Drillet Pascal<sup>2</sup>, Mataigne Jean-Michel<sup>2</sup> and Redjaïmia Abdelkrim<sup>1</sup>

1. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Nancy-Université, UPV-Metz, Parc de Saurupt CS 14234 F-54042 Nancy, Cedex, France.

2. ArcelorMittal Maizières, Research and Development Automotive Products, Voie Romaine, BP 30320, F-57283 Maizières-lès-Metz, France. [raisa.grigorieva@arcelormittal.com](mailto:raisa.grigorieva@arcelormittal.com)

**Keywords:** Al-Si coating, phase transformation, reaction paths.

Nowadays more and more pre-coated steels are applied in hot-stamping process to prevent the steel surface against iron oxidation and decarburization during the heat-treatment. The coating is deposited by hot-dipping the coil in an Al-Si bath. During the austenitization, the Al-Si coating transforms completely by inter-diffusion and solidification reactions, which define the final microstructure and particularly the top layer responsible for the in-use properties like spot welding and painting adhesion.

At the delivery state, the Al-Si coating is a multiphase coating containing the following phases: Al-grains, Al-Fe-Si ternary eutectic phase, an Al-Fe-Si intermetallic layer and a binary Al-Fe interfacial layer. After the heat-treatment, all the phases transform into two types of intermetallic compounds: Si-rich ternary and Si-poor binary compounds.

During this study, a complete identification of the different intermetallic phases has been conducted. Initial ternary Al-Fe-Si phases transform into fusible phases by eutectic or peritectic reaction. The presence of liquid state enables rapid local iron diffusion which allows to the Si-rich phases to keep their high Si content during the whole treatment. So the iron diffusion stabilizes the Si gradients in the coating despite the classical diffusion laws. Using the ternary phase diagram it was shown how iron enrichment in the coating proceeds by keeping thermodynamical equilibrium along the interfaces between Si-rich ternary and Si-poor binary phases. A phenomenological model of phase transformations explaining the formation of different coating microstructures during the austenitization step is proposed.