

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



## Thèse

Présentée

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou

Spécialité Génie Mécanique

Par

**Sabrina MENDIL**

Thème

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CALORISATION DANS LES ALLIAGES A BASE DE FER

---

Devant le jury d'examen composé de MM. :

OULD OUALI Mohand  
TAIBI Kamel  
HALEM Nacer  
AZZAZ Mohamed  
AZEM Said

Professeur, UMMTO  
Professeur, USTHB  
Professeur, UMMTO  
Professeur, USTHB  
Professeur, UMMTO

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invité

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie Mécanique de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO) en collaboration avec le laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) de l'Université de Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) de Bab Ezzouar sous la direction du Professeur TAIBI Kamel à qui je tiens à exprimer mes remerciements et mes sincères reconnaissances pour sa direction et son suivi tout au long de ce travail.

J'exprime aussi ma gratitude au Professeur Souad AMMAR, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe au laboratoire de recherche ITODYS à l'Université de Paris DIDEROT-Paris 7. Je remercie vivement Sophie NOWAK pour s'être intéressée à mon sujet et avoir réalisé toutes les analyses concernant la diffraction de rayons X localisés.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements pour Monsieur OULD OUALI Mohand, Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Que Monsieur AZEM Saïd, Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou trouve ici l'expression de mes chaleureux et vifs remerciements pour son aide précieux. Sa présence dans le jury m'est un grand honneur.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur HALEM Nacer, Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur AZZAZ Mohamed, Professeur à l'Université de Sciences et de Technologie Houari Boumediene de Bab Ezzouar, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tous mes amis(es), tous mes collègues enseignants(es), et collègues de laboratoire pour leurs encouragements et sympathie.

Enfin, un grand merci à mes parents, à mon frère et à ma sœur qui m'ont toujours beaucoup aidé et soutenu et qui ont su m'épauler, m'encourager et me conseiller tout au long de ce travail de thèse.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Recherche bibliographique

### Chapitre I : Recherche bibliographique

I. Introduction.....	1
II. C'est quo la calorisation ?.....	5
III. Méthode de Calorisation.....	5
III.1. Calorisation en caisse ou calorisation à l'état gazeux.....	5
III.1.1. Stades élémentaire du ce traitement thermochimique.....	6
III.1.1.1. Processus assurant le dégagement de l'élément diffusant(Al).....	6
III.1.1.2. Adsorption de l'élément diffusant et sa pénétration dans le métal de base.....	6
III.1.2. Constituants de mélange.....	6
II.1.2.1. Poudre d'aluminium.....	6
II.1.2.2. Poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ ).....	7
II.1.2.3. Le chlorure d'ammoniac ( $NH_4Cl$ ).....	7
III.2. Calorisation en présence des feuilles d'aluminium.....	7
III.3.Revêtement électrolytique.....	8
III.4.Pulvérisation (métallisation).....	8
III.5.Aluminisation sous vide.....	9
III.6. Calorisation en phase liquide.....	9
III.6.1. Constituants du bain de calorisation.....	9
III.6.1.1.Mécanisme de calorisation.....	9
III.6.1.2. Influence de l'ajout du silicium.....	10
III.6.2. Morphologie de la couche intermétallique.....	12
III.6.3. Influence du carbone de l'acier.....	13
III.6.4. Formation des composés intermétalliques Fe-Al.....	16
III.6.4.1. La liaison acier/aluminium.....	16
III.6.4.1.1. Compatibilité métallurgique.....	17
a. Aspect thermodynamique.....	17
b. Aspect cinétique : Interaction entre acier solide et aluminium liquide.....	18
III.6.4.1.2. Propriétés physiques du fer et d'aluminium.....	20
1.Température de fusion.....	21
2.coefficient de dilatation linéique.....	21
3.Propriétés thermique.....	21
III.6.6. Réaction de la cémentite avec l'aluminium.....	22
III.6.7. Influence de la couche d'alumine à la surface de l'aluminium lors du processus de calorisation.....	22
III.6.8.Calorisation des aciers inoxydables.....	23
III.3.8. Résistance à l'oxydation des aciers calorisés.....	25
III.6.10. Propriétés mécaniques des composés intermétalliques.....	26
IV. Domaines d'applications.....	29

## Matériaux d'étude et Technique expérimentales

### Chapitre II : Matériaux d'étude et Techniques expérimentales

II.1. Techniques d'élaboration.....	30
II.1.1. Procédé de calorisation.....	30
II.1.1.1. Préparation des échantillons à caloriser.....	30
II.1.1.2. Préparation de surface des échantillons.....	30
a. Dégraissage.....	30
b. Décapage.....	30
c. Fluxage.....	30
II.1.1.3. Préparation des bains de calorisation.....	31
II.1.1.3.1. Préparation du bain de calorisation à l'aluminium pur.....	31
II.1.1.3.2. Préparation du bain de calorisation à l'aluminium avec l'ajout du fer (Al-6% Fe).....	31
II.1.1.4. Immersion des échantillons d'acier dans les bains de calorisation.....	31
II.1.1.5. Récupération des échantillons calorisés .....	32
II.1.1.6. Polissage mécanique.....	32
II.1.1.7. Polissage de finition.....	32
II.1.1.8. Attaque chimique.....	32
II.2. Techniques d'analyse.....	33
II.2.1. Microscope optique (M.O).....	33
II.2.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	33
II.2.2.1. Interaction électron – matière .....	33
II.2.2.2. Imagerie par électrons secondaires.....	35
II.2.2.2.1. principe.....	35
II.2.2.3. Imagerie par électrons rétrodiffusés.....	35
II.2.2.3.1. Principe.....	35
II.2.2.4. Microanalyse X.....	36
II.2.2.5. Cartographie X.....	36
II.2.2.6. Profil de concentration.....	36
II.2.7. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	36
II.2.7.1. Historique de l'EBSD.....	36
II.2.7.2. Cartographie par diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD.....	39
II.2.7.2.1. Principe.....	39
II.2.7.2.2. les étapes de l'analyse par la technique de l'EBSD.....	39
II.2.7.2.2.1. Acquisition des données.....	40
II.2.7.2.2.2. Indexation et formation des lignes de Kikuchi.....	42
II.2.7.2.3. Mode opératoire.....	45
III.2.3. Diffraction de rayons X (DRX).....	46
III.2.3.1. Principe de la diffraction .....	46
III.2.3.2. Conditions expérimentales.....	47
III.2.3.3. Configuration Bragg-Barentano ( $\theta$ - $\theta$ ).....	48
IV. Caractérisation mécanique (essai de microdureté).....	48

## Résultats et discussion

### Chapitre III : Résultats et discussion

III.Introduction.....	49
III.1. Calorisation a l'aluminium pur à 800°C.....	49
III.1.2. Matières premières.....	49
III.1.2.1. Micrographie de l'acier de base.....	49
III.1.2.2. Composition chimique de l'aluminium utilisée.....	50
III.1.2.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	50
III.1.3. Observation au Microscope Optique.....	51
III.1.3.1. Micrographies des échantillons calorisés à 800°C à l'aluminium pur.....	51
III.1.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX).....	52
III.1.4.1. Acier calorisé a l'aluminium pur pendant 90mn à 800°C.....	52
III.1.4.2. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 180mn à 800°C.....	61
III.1.4.3. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 270mn à 800°C.....	66
III.2. Calorisation dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C.....	71
III.2.1. Observation au Microscope Optique.....	71
III.2.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	72
III.2.2.1. Acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe pendant 90mn à 800°C.....	72
III.2.2.2. Acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe pendant 180mn à 800°C.....	78
III.2.2.3. Acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe pendant 270mn à 800°C.....	82
III.3. Calorisation à l'aluminium pur à 1000°C.....	86
III.3.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX).....	87
III.3.1.1. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 90min à 1000°C.....	87
III.3.1.2. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 180min à 1000°C.....	91
III.3.1.3. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 270min à 1000°C.....	94
III.4. Synthèse.....	98
III.4.1. Comparaison morphologique de la couche intermétallique.....	98
III.4.2. Identification de composés intermétalliques.....	99
VI. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	100
IV.1.Introduction.....	100
IV.3. Interprétation des résultats.....	100
IV.3.1. Calorisation à 800°C.....	100
IV.3.2. Calorisation à 1000°C.....	103
IV.4.Conclusion.....	105
V. Mesure de Microdureté Vickers.....	107
Conclusion générale.....	110
Références bibliographiques	
Annexe	

## Listes des figures

- Figure. I.1 :** Schéma illustrant le processus de calorisation en feuilles d'aluminium.
- Figure. I.2 :** Variation de l'épaisseur des couches de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{Fe}_3\text{Al}$  en fonction de la teneur en silicium.
- Figure. I.3 :** Morphologie de la couche intermétallique.
- Figure. I.4 :** Micrographie d'un acier calorisé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 40mn à l'aluminium pur.
- Figure. I.5 :** Micrographie d'un acier calorisé à  $700^\circ\text{C}$  montrant la formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  à l'interface acier/couche intermétallique.
- Figure. I.6 :** Epaisseur de la couche intermétallique d'un acier à faible et à moyenne teneur en carbone calorisés pendant 10, 20 et 30mn à  $700^\circ\text{C}$  dans des bains de calorisation différents. (a) Al pur et (b) Al-6%Si.
- Figure. I.7 :** Micrographie d'un acier calorisé à  $750^\circ\text{C}$ , et refroidit dans l'eau
- Figure. I.8 :** Diagramme d'équilibre fer-aluminium
- Figure. I.9.** Cinétiques d'oxydations à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 100h pour (a) acier inoxydable calorisé et (b) acier inoxydable non revêtu en aluminium
- Figure. I.10.** Analyse par DRX de la surface des échantillons oxydé à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 100h : (a) acier inoxydable non revêtu en aluminium et (b) acier calorisé
- Figure. I.11 :** Diagramme d'Arrhenius montrant les vitesses paraboliques d'oxydation des intermétalliques  $\text{FeAl}$  et  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .
- Figure. I.12.** Micrographies des empreintes d'indentations des composés intermétalliques sous des charges de 0,25 et 4,9N
- Figure. I.13.** Courbes de compression des composés intermétalliques  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$
- Figure. II.1.** Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique.
- Figure. II.2 :** Schématisation des interactions possibles d'un électron incident avec un atome
- Figure. II.3.** Exemple d'un cliché d'un diagramme de Kikuchi.
- Figure. II.4.** Diagrammes EBSD correspondants aux différents grains sur la microstructure.
- Figure. II.5.** Clichés de diffraction EBSD (Kikuchi) montrant le résultat d'une bonne et mauvaise préparation de l'échantillon.
- Figure. II.6.** Effet de tension d'accélération sur les diagrammes de diffraction obtenus pour le silicium. Les valeurs de tension sont respectivement pour a, b et c de 5, 15 et 25 kv.
- Figure. II.7.** Diagramme de diffraction brut à gauche, le fond continu au milieu et le diagramme après soustraction du fond continu à droite.

**Figure. II.8. a :** Diagramme de diffraction en coordonnées  $(x, y)$  avec la signification de  $\rho$  et  $\theta$ . **b :** représentation du diagramme après transformation dans l'espace de Hough en coordonnées  $(\rho, \theta)$  avec identification des maxima les plus intenses. **c :** bandes de Kikuchi identifiées superposées au diagramme de diffraction et **d :** solution de l'indexation superposée au diagramme avec les valeurs des angles d'Euler ( $\Phi_1, \Phi, \Phi_2$ ) de la solution.

**Figure. II.9.** Principe de l'EBSD.

**Figure II.10.** Principe de la diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD.

**Figure. II.11.** Principe de diffraction X avec la configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ .

**Figure. III.1.** Micrographies de l'acier de base XC48.

**Figure III.2.** Diffractogramme de l'aluminium utilisé

**Figure III.3.** Microstructure de l'acier calorisé à 800°C à l'aluminium pur. (a) 90mn, (b) 180mn et (c) 270mn.

**Figure. III.4.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur

**Figure.III.5.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn

**Figure.III.6.** Micrographie montrant la morphologie de l'interface de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn

**Figure.III.7.** Micrographie de la couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn

**Figure.III.8.** Micrographie représente l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn.

**Figure.III.9.** Micrographie de l'interface couche externe d'aluminium/couche intermétallique de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn

**Figure III.10.** Profil de concentration de l'acier calorisé à 800°C pendant 90min.

**Figure.III.11.** Micrographie de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn (a) et cartographie X de l'aluminium (b), du fer (c) et oxygène (d).

**Figure III.12.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 90min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure.III.13.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 180mn

**Figure.III.14.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 180mn à l'interface couche intermétallique/acier

**Figure.III.15.** Micrographie de l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à Al pur à 800°C pendant 180mn.

**Figure III.16.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 180min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure.III.17.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 270mn

**Figure.III.18.** (a) Micrographie de la couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à 800°C pendant 270mn et (b) agrandissement de la figure (a).

**Figure.III.19.** Micrographie de l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 270mn.

**Figure III.20.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 270min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure III.21.** Micrographies des échantillons calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C. (g) 90mn, (h) 180mn et (i) 270mn de temps de maintien.

**Figure.III.22.** Micrographie de l'acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe à 800°C pendant 90mn.

**Figure.III.23.** Micrographies de la couche externe d'aluminium de l'acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe à 800°C pendant 90mn.

**Figure.III.24.** Micrographie de l'interface intermétallique/acier de l'acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 90mn

**Figure.III.25.** Micrographie de l'acier calorisé à l'aluminium saturé en fer a 800°C pendant 90mn (a) et cartographie X du fer (b), d'aluminium (c) et de l'oxygène (d).

**Figure III.26.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 90min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure.III.27.** Micrographie d'un acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 180mn.

**Figure.III.28.** Micrographie de l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 180mn.

**Figure III.29.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 180min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure.III.30.** Micrographie d'un acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 270mn.

**Figure.III.31.** Micrographie de l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 270mn

**Figure III.32.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 270min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure III.33.** Microstructure de l'acier calorisé à 1000°C à l'aluminium pur. (a) 90mn, (b) 180mn, (c) 270mn.

**Figure. III.34.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 90mn.

**Figure III.35.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 90min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure. III.36.** (a) Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min avec (b) grossissement de la zone encerclée (couche externe d'aluminium).

**Figure III.37.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure. III.38.** (a) Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 270mn avec (b) grossissement de la phase externe d'aluminium.

**Figure III.39.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 270min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

**Figure. IV.1.** Micrographies EBSD (inclinées à 70° avec rotation de 48°) de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C. (a) 90min et (b) 180min.

**Figure. IV.2.** Représentation expérimentale correspondant aux bandes de Kikuchi caractéristiques du Fer. (a) bandes de Kikuchi détectées et (b) bandes de Kikuchi indexées.

**Figure .IV.3.** Représentation expérimentale correspondante aux bandes de Kikuchi caractéristiques du composé Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. (a) bandes de Kikuchi détectées et (b) bandes de Kikuchi indexées.

**Figure. IV.4.** Représentation expérimentale correspondant aux bandes de Kikuchi indexées caractéristiques du composé Fe<sub>3</sub>Al.

**Figure. IV.5.** Micrographie EBSD (inclinée à 70° avec rotation de 48°) de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min.

**Figure .IV.6.** Représentation expérimentale correspondante aux bandes de Kikuchi caractéristiques du composé FeAl. (a) bandes de Kikuchi détectées et (b) bandes de Kikuchi indexées.

**Figure.IV.7.** Micrographie EBSD (inclinée à 70° avec rotation de 48°) de couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min.

**Figure. IV.8.** Représentation expérimentale correspondante aux bandes de Kikuchi indexées, (a)caractéristiques du composé FeAl<sub>3</sub> et (b) bandes de Kikuchi indexées de Al.

**Figure. V.1.** Micrographies de l'acier calorisé à 1000°C montrant les empreintes après l'essai de microdureté

**Figure.V.2.** Profil de microdureté Vickers

## Liste des tableaux

**Tableau. I.1.** Structure cristallographique et domaine de composition des phases formées.

**Tableau. I.2.** Propriétés physiques du fer et d'aluminium.

**Tableau. I.3.** Propriétés mécaniques des composés intermétalliques  $Fe_xAl_y$ .

**Tableau. I.4.** Valeurs moyennes de Microdureté Vickers (HV) des différentes couches / phases formé au cours de la calorisation à chaud pour différents temps d'immersion.

**Tableau. III.1.** Composition chimique de l'aluminium utilisé

**Tableau. III.2.** Résultats de l'EDS-X de l'acier calorisé à Al pur pendant 90min à 800°C

**Tableau. III.3.** Domaine de stabilité et rapport Fe/Al pour les phases intermétalliques du système Fe-Al issus du diagramme d'équilibre.

**Tableau. III.4.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur pendant 180min à 800°C

**Tableau III.5.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur pendant 270min à 800°C

**Tableau III.6.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à (Al-6%Fe) à 800°C pendant 90min

**Tableau III.7.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à (Al-6%Fe) à 800°C pendant 180min

**Tableau III.8.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à (Al-6%Fe) à 800°C pendant 270min

**Tableau. III.9.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur à 1000°C pendant 90min

**Tableau III.10.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur à 1000°C pendant 180min

**Tableau III.11.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur à 1000°C pendant 270min

**Tableau. V.1.** Valeurs de microdureté Vickers.

# Introduction générale

## Introduction générale

Le large éventail d'acier à revêtement métallique est une partie intégrante de notre vie quotidienne : il est utilisé pour protéger, abriter, emballer, stocker et transporter, tout en étant à la fois solide, durable et esthétique. L'acier revêtu métallique connaît une croissance remarquable et grâce à ses avantages économiques, technologiques et environnementaux, il est utilisé dans des domaines de plus en plus variés.

Dans le bâtiment et la construction, l'acier revêtu métallique est utilisé pour le profilage, le bardage et de la couverture depuis de nombreuses années, mais leur application s'étend également aux portes, escaliers, plafonds, etc. Dans l'industrie générale, ces produits ont de nombreuses applications, par exemple, mobilier, air conditionné, réservoir, écran thermique, etc. Ces aciers revêtus s'étalent même au secteur de l'électroménager.

Les aciers revêtus métalliques se définissent par un substrat en acier, revêtu d'une couche d'aluminium, de zinc, d'alliage de zinc/aluminium, voir même alliage aluminium/silicium.

Ces revêtement sont réalisés soit par :

- Electrozingage, qui consiste à revêtir à froid une bande d'acier par voie électrolytique.
- Dépôts sous vide type PVD (Physical Vapour Deposition), le CVD (Chemical Vapour Deposition).
- Trempe, qui consiste à immerger une bande d'acier dans un bain de métal en fusion. La composition du bain (aluminium, zinc, aluminium/silicium, etc) détermine la nature du revêtement.

C'est ce dernier procédé appelé « Calorisation à chaud » ou « Hot-Dip Coating » qu'on va adopter dans notre travail pour déposer de l'aluminium sur le substrat d'acier dans le but de lui conférer plusieurs propriétés précieuses dont la tenue à chaud, à l'usure accrue et la résistance à l'oxydation et à la corrosion.

La calorisation à chaud est un procédé efficace et économique utilisé pour former une fine couche d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) en surface d'un acier dans le but d'améliorer sa résistance à l'oxydation et la corrosion [1-4]. Ce procédé est un traitement thermochimique qui consiste à saturer la surface d'un acier en aluminium. Autrement dit, c'est la diffusion superficielle par voie thermique d'aluminium dans l'acier. La méthode consiste à immerger les aciers dans un bain d'aluminium en fusion. Cette immersion s'accompagne généralement

d'une dissolution du fer dans l'aluminium [5] suivie d'une interdiffusion. La morphologie de la couche intermétallique composée du fer et d'aluminium à une forme irrégulière dans la plupart des cas, cette forme apparaît sous un profil de dents de scie. Cette morphologie est une caractéristique de la diffusion de l'aluminium [5].

Le contact fer-aluminium conduit à la formation de couche intermétallique qui assure la liaison acier/aluminium [62]. Cette couche intermétallique est composée de plusieurs phases, comme  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , et  $\text{FeAl}_3$  ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ) et voir même  $\text{FeAl}$  à haute température. Ces combinaisons sont formées selon le mécanisme de calorisation introduisant la dissolution du fer dans le bain d'aluminium suivit d'une l'interdiffusion entre le fer et l'aluminium [5,6]. De plus, ces composés sont très fragiles en nature [5,6] et causent des fissures lors de leur usinage [7].

Ainsi, le présent travail consiste à présenter les résultats d'une étude expérimentale sur l'étude de la morphologie des interfaces, l'influence du temps et des constituants du bain de calorisation, réalisée à une température de  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . D'évaluer les différentes combinaisons intermétalliques Fe-Al formées à haute température.

Ce travail comporte trois chapitres principaux. Le premier présente une recherche bibliographique qui englobe les différents procédés de calorisations ainsi que les travaux antérieurs réalisés. Le deuxième chapitre qui suit est consacrée aux matériaux et aux différentes techniques expérimentales utilisées dont la caractérisation. Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Le premier chapitre expose les différentes techniques de calorisation, l'influence de certains éléments et les composés intermétalliques formés au cours du contact fer-aluminium, à l'appui des travaux bibliographiques. Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation et les différentes techniques expérimentales utilisées. Les résultats expérimentaux et l'interprétation des résultats sont décrits au chapitre III. Ce dernier chapitre est consacré à la compréhension de la technique de calorisation vis-à-vis le mécanisme de cette technique à savoir la dissolution et l'interdiffusion des éléments fer et aluminium qui conduisent à la formation des combinaisons intermétalliques  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}_3$  ( $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ ) et  $\text{FeAl}$  identifiées par diffraction des rayons X localisé (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) et microdureté du point de vu mécanique. Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

# Chapitre I

## Recherche bibliographique

## I- Introduction

La corrosion est la dégradation du métal, à partir de sa surface, par une réaction d'oxydation chimique ou électrochimique, qui produit pour les métaux, un état de stabilité maximal. L'interaction d'une surface métallique et d'une phase aqueuse est de nature électrochimique : on se retrouve devant un phénomène appelé « corrosion aqueuse ». La corrosion à haute température (oxydation à chaud) s'effectue principalement par réaction chimique, qu'on appelle « corrosion sèche ».

Pour palier à ce phénomène de corrosion et de l'oxydation, une des solutions réside dans un revêtement de surface adéquat. On a tendance à créer donc une barrière à l'oxydation. Ainsi les revêtements de surface sont devenus une véritable industrie. Parmi les revêtements de surface servant à la protection contre la corrosion et l'oxydation, les revêtements par immersion dans un bain de métal fondu « Hot-Dip Coating en anglais », sont parmi les techniques les plus utilisées.

Cette technique par immersion à chaud qu'on appelle calorisation, permet d'atteindre des épaisseurs de revêtements importantes. Et cela suite à la réactivité importante de l'aluminium avec le fer qui engendre la formation d'une couche intermétallique, ce qui assure la liaison entre le fer et l'aluminium. Cette couche intermétallique semble composée de plusieurs phases intermétalliques notamment la phase  $Fe_2Al_5$  qui est considérée comme une phase principale dans la couche intermétallique [47].

Actuellement, on dispose de nombreuses méthodes de revêtements pour déposer un matériau donné sur un substrat déterminé. Ce matériau doit conférer des propriétés nouvelles à la surface qu'il recouvre, sans perte des caractéristiques mécaniques du substrat, et avec un coût avantageux. Parmi les techniques connues, on peut distinguer :

### 1- Les méthodes d'apport par voie humide

- Electrodeposition
- Méthodes chimiques de dépôt

## 2- Les méthodes d'apport par voie sèche

- Projection
- Immersion dans un bain de métal fondu
- Projection thermique
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Industriellement, pour des productions en grand nombre et à moindre coût, la plupart des revêtements métalliques s'obtiennent soit par immersion dans un bain de métal fondu, soit par électrodéposition à partir d'un électrolyte aqueux. Les autres méthodes occupent une place moindre.

Nous citerons les revêtements métalliques les plus connus :

### 1- Revêtements de Nickel

Les revêtements de Ni sont habituellement préparés par électrodéposition, le métal étant déposé soit directement sur l'acier, soit par dépôt intermédiaire de cuivre servant de couche d'accrochage. Le dépôt chimique, à base de « Ni+Ni<sub>3</sub>P », tient également une grande place pour cette nature de revêtement.

### 2- Revêtements de Plomb

Ils sont obtenus généralement par immersion à chaud ou par électrodéposition. Dans le cas de l'immersion à chaud, le bain contient un faible pourcentage d'étain pour favoriser l'adhérence sur l'acier.

### 3- Revêtements d'Etain

Les méthodes d'électrodéposition de l'Etain donnent des revêtements plus uniformes et plus fins, que l'immersion à chaud.

### 4- Revêtements de Zinc

Ils sont obtenus par immersion à chaud ou par électrodéposition. Les revêtements préparés par électrodéposition sont un peu plus ductiles que ceux obtenus par immersion à chaud, car ces derniers forment à l'interface revêtement-substrat des composés intermétalliques Fe-Zn très fragiles.

## **5- Revêtements d'aluminium ou calorisation**

Ces revêtements sont obtenus essentiellement par immersion à chaud dans des bains d'aluminium ou alliages d'aluminium, soit (Al-Zn), (Al-Si) et même (Al-Fe).

C'est cette dernière méthode de revêtement (Al-Fe) que nous avons adopté dans notre travail pour déposer de l'aluminium sur l'acier afin de lui conférer une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques au cœur.

## **II. C'est quoi la calorisation?**

La calorisation est un traitement thermo-chimique qui consiste à saturer la surface d'un acier en aluminium. Autrement dit, c'est la diffusion superficielle par voie thermique de l'aluminium dans l'acier qui semble acquérir plusieurs propriétés précieuses dont la tenue à chaud, à l'usure accrue et la résistance à la corrosion.

## **III. Méthodes de calorisation**

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour obtenir une fine couche d'aluminium sur la surface de l'acier. Cette dernière doit être enrichie en l'aluminium dans le but d'augmenter sa résistance à l'oxydation à haute température. Ces différentes méthodes peuvent être citées ci-dessous.

### **III-1- Calorisation en caisse ou calorisation à l'état gazeux**

Son principe est simple, il consiste à introduire les pièces d'aciers à caloriser dans une caisse contenant un mélange ciment d'aluminium (Al), d'alumine ( $Al_2O_3$ ) comme un diluant inerte et du chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) comme un diluant chloré pulvérulent. Le tout est porté à une température (900 à 1100) °C. L'aluminium diffuse dans l'acier et forme une couche superficielle résistante à l'oxydation à haute température. Les travaux antérieurs ont été réalisés à des températures supérieures à 900°C. En effet, le traitement thermo-chimique des aciers alliés à ces températures peut sévèrement dégrader leurs propriétés mécaniques telles que la résistance à haute température et au fluage.

Pour empêcher une telle dégradation, le processus de calorisation en caisse est nécessaire pour être conduit aux températures en-dessous de 700°C. Plus récemment, les études ont démontré que les aciers alliés peuvent être calorisés à températures aussi basses que 525°C [18].

### III-1-1- Stades élémentaire de ce traitement thermochimique

Il comporte trois stades :

- Processus assurant le dégagement de l'élément diffusant (Al).
- Adsorption de l'élément diffusant.
- Pénétration de l'élément diffusant dans le métal de base.

#### III-1-1-1- Processus assurant le dégagement de l'élément diffusant (Al)

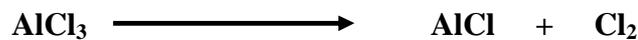
Lorsque la température dépasse 335°C, l'agent chimique NH<sub>4</sub>Cl se décompose suivant la réaction :



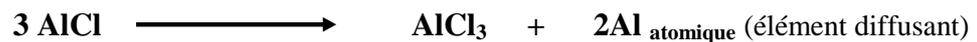
Le chlorure d'hydrogène ainsi obtenu attaque l'aluminium :



Pour former le trichlorure d'aluminium qui se décompose à son tour :



A la surface de la pièce aura lieu la réaction suivante :



#### III-1-1-2- Adsorption de l'élément diffusant et sa pénétration dans le métal de base

L'élément diffusant (Al) libéré à l'état atomique est adsorbé par le substrat, qui lui permet de former des liaisons chimiques avec le fer ; qu'on appelle adsorption chimique.

### III.1.2. Constituants du mélange

#### III.1.2.1. Poudre d'aluminium

L'aluminium est un métal qui trouve un usage très répandu, grâce à ces caractéristiques ; faible densité, conductivité électrique, propriétés mécaniques et sa très bonne résistance à la corrosion. Dans ce mélange, il est ajouté en proportions de 25 à 50%, il représente le générateur de l'aluminium.

### III.1.2.2. Poudre d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

En calorisation, l'alumine n'entre pas en réaction chimique car elle est inerte. Cependant, elle joue un rôle important ; elle empêche le frittage de l'aluminium (la solidification de l'aluminium en un bloc métallique), et peut dans une certaine mesure éviter la congglomération de celui-ci à la surface de la pièce. Celle-ci est ajoutée de 25 à 75%.

### III.1.2.3. Le chlorure d'ammoniac ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

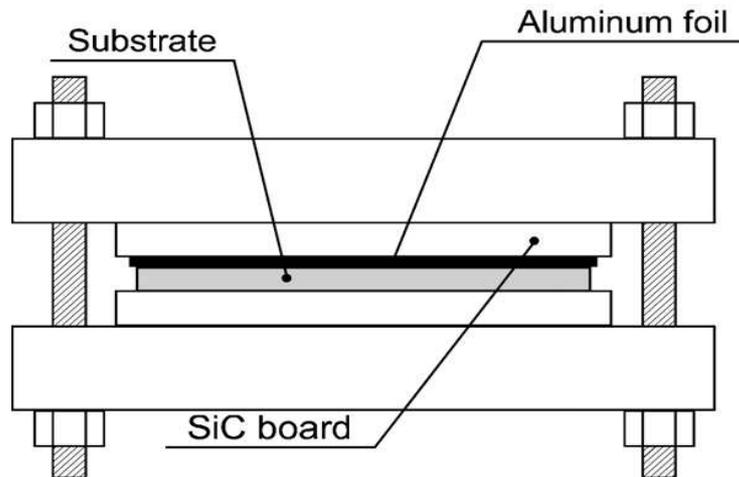
C'est un sel jouant un rôle important, d'un agent chimique activant, dans le traitement thermochimique. En effet, bien qu'il soit utilisé en faible proportion (1 à 2 %), sans sa présence l'opération se réduirait à une situation analogue à une immersion dans un bain d'aluminium (absence de phase gazeuse). Il permet la production et le transport de l'aluminium à l'état gazeux combiné pour être cédé à l'état atomique à la surface du substrat. D'autres activateurs ont été utilisés tels que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaF}$ . Des études [18] ont été effectuées dans le but de déterminer l'activant le plus approprié dans le processus de calorisation en caisse. Cependant, ces études ont montré qu'à  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{AlCl}_3$  représente le meilleur activateur en raison de sa réaction totale dans le mélange. Suite à une analyse par diffraction des rayons X, l'absence des raies de cet activateur confirme sa disparition à la fin de la réaction [17].

## III.2. Calorisation en présence des feuilles d'aluminium

Cette technique consiste à fixer une série de feuilles d'aluminium, dont l'épaisseur d'une feuille est de  $20\mu\text{m}$ , sur le substrat d'acier. La diffusion de l'aluminium dans l'acier est assurée en appliquant une pression de l'ordre de  $100\text{MPa}$  à chaud sur les feuilles d'aluminium à une température inférieure à celle de la fusion de l'aluminium. La figure (I.1) montre le dispositif utilisé [18].

Les échantillons sont soumis au traitement de pré-diffusion à une température de  $650^\circ\text{C}$  pendant 1h sous vide à une pression de  $10^{-3}\text{Pa}$ . Ensuite, les traitements de diffusion sont réalisés sous air à des températures supérieures à celle de la fusion de l'aluminium (allant de  $700$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) et leur refroidissement est effectué à température ambiante.

Ceci assure la diffusion de l'aluminium vers l'acier et permet d'obtenir une fine et uniforme couche d'aluminium sur la surface de l'acier [18].



**Figure. I.1.** Schéma illustrant le processus de calorisation en feuilles d'aluminium [18].

Il en ressort de ces études que l'aluminium diffuse à partir de ces feuilles vers l'acier pour former les composés intermétalliques FeAl et Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> avec une épaisseur importante [18]. En comparant cette méthode à la calorisation dans les bains de fusion, les auteurs montrent clairement qu'elle est meilleure et bénéfique pour des raisons suivantes :

- Le taux de porosité qui existe dans la couche intermétallique Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et à l'interface FeAl/Al est réduit.
- Les couches intermétalliques FeAl sont formées avec une épaisseur importante en un temps minimum de maintien sous des températures plus basses que dans la calorisation dans les bains d'aluminium en fusion.

### III.3. Revêtements électrolytiques

Dans les revêtements électrolytiques, les électrolytes sont composés d'un mélange de sels fondus de chlorures d'aluminium ou l'aluminium dans du bromure d'éthyle et de benzène. Avant de revêtir le substrat, ce dernier a été nettoyé, dégraissé et décapé avec une solution de chlorure d'hydrogène (HCl). Le taux de dépôt de l'aluminium sur le substrat d'acier est très faible, car c'est un processus très lent. Généralement, l'épaisseur de revêtement est de l'ordre de 0,01mm obtenue pendant 30mn de traitement.

### III.4. Pulvérisation (Métallisation)

Dans cette étude, un revêtement d'aluminium d'une épaisseur précise est pulvérisé sur la surface du substrat pré-nettoyée. Le processus comprend la fusion et la pulvérisation du métal avec un jet d'air comprimé (à 25-60 psi : « *pound per square inch* » unité de mesure de contrainte et

de pression anglo-saxonne) à l'aide d'un métalliseur spéciale. La liaison ainsi obtenue est de faible force, même si l'adhérence peut être améliorée par l'ébauche de la surface du substrat. Un recuit à 850-1250°C pendant le long temps est effectué pour augmenter la force de la liaison. L'épaisseur de la couche du revêtement formée atteint une valeur de 0,05 à 0,5 mm. [45].

### III.5. Aluminisation sous vide

Dans ce processus, le revêtement d'aluminium est obtenu par vaporisation puis condensation de l'aluminium sur le substrat d'acier. L'épaisseur du revêtement dans ce cas est de l'ordre de 0,1 micron. Une chambre à vide avec une pression de  $10^{-3} - 10^{-5}$  mm d'Hg est nécessaire. Des dispositifs à faisceaux d'électrons sont utilisés pour faire fondre l'aluminium et élever sa température jusqu'à 1400°C. Le substrat doit également être chauffé entre l'intervalle de (175-370) °C. Ce processus nous donne une bonne adhérence du revêtement.

### III.6. Calorisation en phase liquide

Cette technique consiste à introduire les pièces à traiter dans un bain d'aluminium fondu saturé en fer (jusqu'à 6 à 8%), ajouté pour éviter la dissolution de pièces à traiter dans l'aluminium. L'opération s'effectue à partir de la température de 700°C, pour assurer la fusion totale de l'aluminium, pendant 45 à 90mn. L'épaisseur de la couche intermétallique formée atteint la valeur de 0,25 à 1,10 mm [45].

#### III.6.1. Constituants du bain de calorisation

Le plus souvent, les bains de calorisation sont constitués essentiellement de l'aluminium et du fer [5]. Ce dernier est incorporé pour éviter la dissolution du substrat.

Cependant, des bains de calorisation à l'aluminium pur ainsi qu'à l'aluminium additionnée du silicium [14] ont pris place, dans le but de voir leur l'influence sur la diffusion de l'aluminium dans l'acier et le fer dans l'aluminium. Il n'est pas rare d'utiliser des bains contenant à la fois de l'aluminium, du fer et du silicium [16].

##### III.6.1.1. Mécanisme de calorisation

La calorisation ou Hot-Dip Coating (HDA) en anglais, implique essentiellement une réaction entre le solide Fe à la surface de l'acier et l'aluminium liquide. Le substrat d'acier à caloriser est immergé dans un bain d'aluminium fondu ou ses alliages. Le processus de revêtement se produit par mouillage, dissolution, inter-diffusion, puis la formation de composés intermétalliques. Il doit être apprécié que dans l'immersion à chaud dans un bain

d'aluminium, il est difficile de rejoindre l'aluminium avec l'acier sans la formation de la couche intermétallique à la face du solide en raison de leur solubilité mutuelle limitée. Une surface propre du substrat assure un bon mouillage et authentifie mieux le contact avec l'aluminium.

L'aluminium a une bonne affinité avec l'oxygène. La présence d'oxyde de fer dans la masse fondue devient encore le problème pour le processus par immersion à chaud.

La couche intermétallique possède un caractère fragile. Cette couche se développe et se dissout en même temps que dans le bain d'aluminium fondu, qui est directement associée à la perte du substrat d'acier. Le taux de croissance de la couche intermétallique est étroitement lié à la température et au temps de maintien [15]. L'épaisseur de la couche varie également en fonction de la composition chimique du bain de calorisation et du substrat d'acier [15].

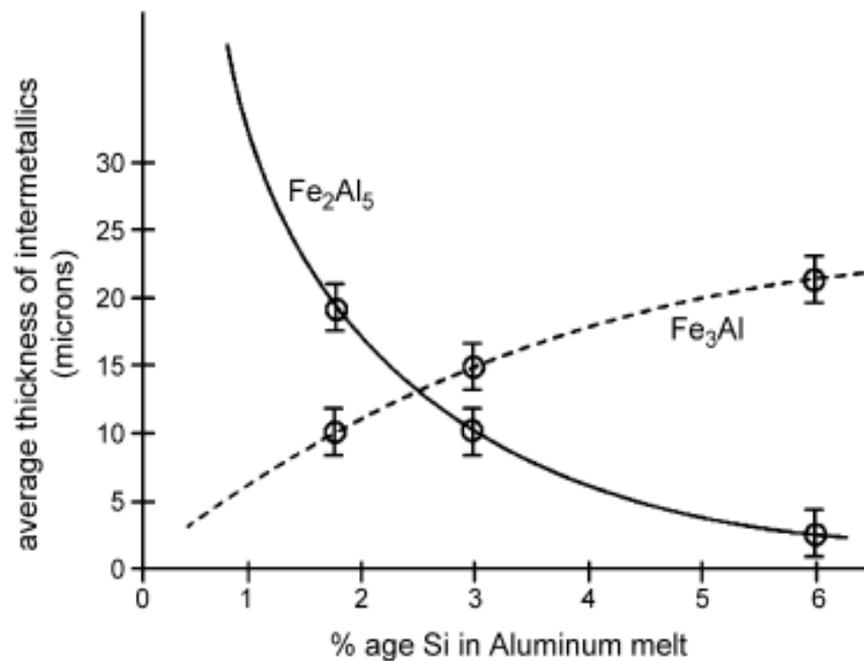
### III.6.1.2. Influence de l'ajout du silicium

La présence du silicium dans le bain de calorisation a une influence sur la croissance de la couche intermétallique [16, 19, 20]. Ces auteurs ont ainsi prouvé que le silicium agissait directement sur la croissance des phases intermétalliques  $Fe_2Al_5$ , en s'insérant dans le nouveau composé formé et en occupant les nombreuses lacunes présentes. **Sung-Ha Hwang** et son équipe ont montré que la diffusion à l'état solide à travers la phase  $Fe_2Al_5$  serait ralentie par l'occupation des sites vacants par le silicium. Il semblerait également que la dureté des couches formées en présence de silicium soit plus faible [16].

L'addition du silicium dans le bain d'aluminium diminue la surface réactive, et lorsqu'il est en contact avec l'oxygène du bain la réaction suivante se produit :



Avec {}, ( ) et [ ] représentent respectivement : le liquide, le gaz et le solide. Les auteurs **Gul Hameed Awan et Faiz ul Hasan** ont procédé à l'étude de la variation de l'épaisseur des couches de  $Fe_2Al_5$  et  $Fe_3Al$  en fonction de la teneur en silicium (dans un bain de calorisation (Al-6%Si)). En effet, la figure. (I.3) montre ce résultat. La couche  $Fe_2Al_5$  perpendiculaire au substrat (qui se présente en profil de dents de scie) se forme avec une épaisseur importante lorsque la teneur en silicium est faible, mais plus le silicium augmente en concentration, l'épaisseur de la couche diminue et la morphologie change de profil et devient plane et homogène. En revanche, l'autre couche adjacente à la couche d'aluminium qui est  $Fe_3Al$ , se construit en épaisseur et augmente en fonction de la teneur en silicium [14].



**Figure 1.2.** Variation de l'épaisseur des couches de  $Fe_2Al_5$  et  $Fe_3Al$  en fonction de la teneur en silicium [14].

D'autres auteurs ont mis en évidence l'influence du silicium sur l'interaction entre l'acier solide et aluminium liquide. En effet, dans le cas d'un système binaire (Fe-Al), l'interface de la couche intermétallique constituée de la phase  $Fe_2Al_5$  est très irrégulière du côté acier et prend une forme dentelée. Cette croissance anisotrope est liée selon **Mehdi SALEM** à une diffusion rapide de l'aluminium, favorisée par la structure orthorhombique de la phase  $Fe_2Al_5$ . Cette dernière présente une densité de lacune très importante suivant l'axe « c », favorisant la diffusion de l'élément aluminium dans cette direction. Cela lui confère une cinétique de croissance rapide dans le cas de l'interaction FeAl, selon une direction préférentielle, ce qui permet la croissance rapide de ses cristaux à haute température [71].

Par contre dans le cas d'un système ternaire (Fe-Al-Si), les atomes de silicium diffusent simultanément avec les autres espèces. Le silicium occupe les sites vacants, concurrençant ainsi les atomes d'aluminium de taille proche ( $d(Si)=1,32\text{\AA}$ ,  $d(Al)=1,43\text{\AA}$ ). La diffusion préférentielle est par conséquent freinée, ce qui ramène le système à une diffusivité faible et isotrope, et qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation du processus de diffusion dans le système [71].

D'autres travaux ont montré que pour un alliage d'aluminium à 2% de Si, l'énergie d'activation augment de 25% par rapport à celle de l'aluminium pur. Les valeurs de l'énergie d'activation deviennent négatives pour des teneurs supérieures à 4% en Si. Cet effet a été

attribué au mécanisme de dissolution dont l'énergie d'activation devient prépondérante devant la diffusion. L'énergie apparente du système est égale en effet à la différence entre l'énergie du mécanisme de diffusion et l'énergie du processus de dissolution, dont la valeur l'emporte à partir de 4% en Si. Ainsi, les valeurs de l'énergie d'activation deviennent négatives, bien que la diffusion continue à se produire.

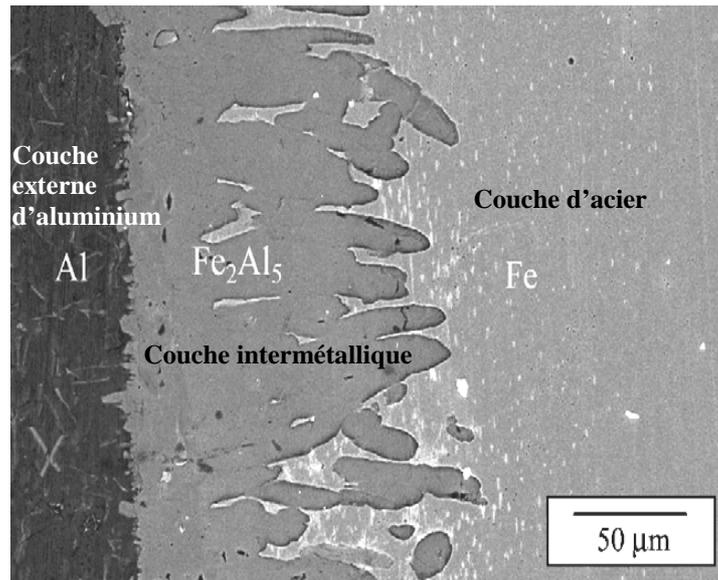
Cette analyse a permis d'attribuer au silicium deux rôles dans l'inhibition de la croissance des couches intermétalliques lors de l'interaction entre acier solide et aluminium liquide. Il réduit d'une part la vitesse de diffusion de l'aluminium et du fer à travers la couche d'alliage ; il accélère d'autre part la dissolution de la couche dans le métal liquide qui devient plus forte que la diffusion à partir d'une teneur comprise entre 2 et 4% [71].

De ce fait, la dissolution de la couche intermétallique est favorisée par le silicium. Ce dernier engendre la solubilité des phases ternaires formées par la présence de cet élément. Pour les faibles concentrations de silicium, la couche intermétallique est constituée de plusieurs phases binaires fer-aluminium. Ces phases sont très peu solubles dans le liquide en particulier  $Fe_2Al_5$ . Le rôle du silicium se résume alors à réduire la mobilité des atomes de fer et d'aluminium. En revanche, dans le cas des alliages riches en silicium, les phases formées sont plus solubles dans le métal liquide, car elles sont à l'équilibre avec le liquide et se situent légèrement en dessous du liquidus.

### III.6.2. Morphologie de la couche intermétallique

Dans la calorisation des aciers, la morphologie de la couche intermétallique est identifiée dans de nombreuses études. Elle apparaît sous un profil de dents de scie qui constituent essentiellement le composé intermétallique  $Fe_2Al_5$  de système cristallin orthorhombique formé à une température inférieure à 950°C [14,15].

L'épaisseur de la couche intermétallique varie avec la variation du bain de calorisation. Ceci est confirmé avec les travaux de **Gul Hameed Awan et al.** qui ont montré que l'épaisseur de la couche intermétallique semble épaisse dans l'aluminium pur et expose une croissance en profil de dents de scie. Son épaisseur atteint la valeur de 0,5mm à 700°C pendant 30mn. Avec une incorporation graduelle du silicium dans le bain d'aluminium, l'épaisseur de la couche intermétallique diminue et la morphologie devient de plus en plus plane (homogène), mais le rôle du silicium n'est pas encore mis en évidence [14].



*Figure. I.3. Morphologie de la couche intermétallique [2].*

Des travaux antérieurs ont constaté que la croissance en dents de scie de la couche intermétallique n'est pas causée par la présence de la perlite accumulée au front de diffusion, mais ce profil reste une caractéristique de la diffusion de l'aluminium dans la calorisation à l'aluminium pur. Ils ont pu confirmer ce résultat en calorisant un acier à faible teneur en carbone dans un bain d'aluminium pur [14].

### III.6.3. Influence du carbone de l'acier

L'influence du carbone sur la calorisation des aciers a fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, ces études ont été basées sur l'influence de la teneur en carbone sur la croissance de la couche intermétallique. Il a été constaté que cette couche diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone contenue dans l'acier, ce qui explique que le carbone présente un front ou un obstacle empêchant ainsi l'avancement de la couche intermétallique vers le cœur de l'acier [1,7].

Sung-Ha Hwang et ses auteurs ont montré que lorsque la concentration en carbone est élevée, la fraction en volume de la cémentite augmente et la ferrite proeutectoïde diminue dans la microstructure de l'acier.

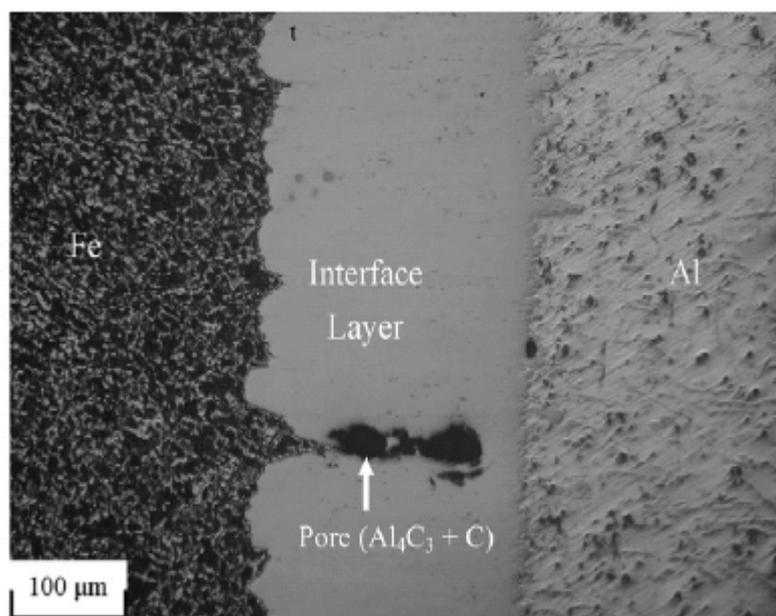
Des études ont montré que le carbone se décompose graduellement en carbures sphériques pour diffuser dans la couche réactive. Son accumulation au niveau des dents de scie bénéficie ou bien incite à produire une couche intermétallique épaisse [19].

Le contact aluminium – carbone induit à la formation du carbure d'aluminium suivant cette réaction ;



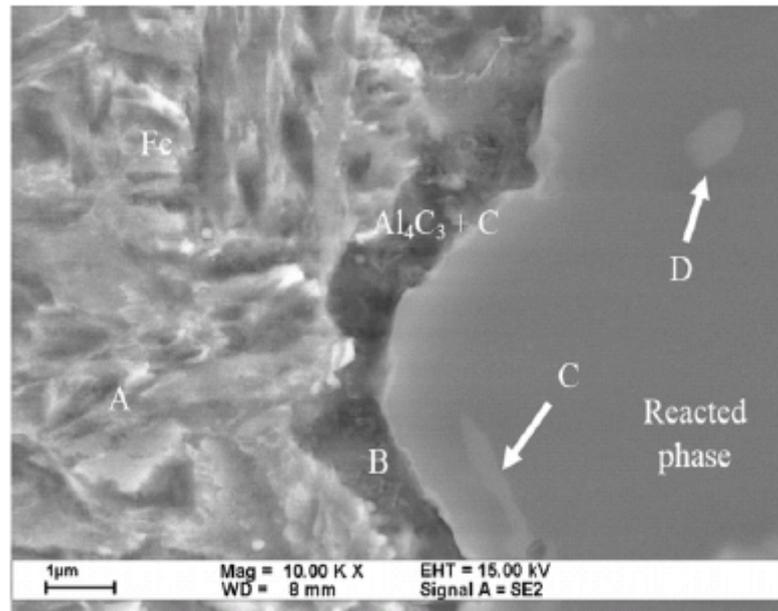
Cette réaction nécessite une énergie de formation de  $\Delta G_f = -163,16$  kJ/mole à  $727^\circ\text{C}$ . [19].

Ce composé ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) est identifié au niveau de la couche intermétallique [19] suite à la diffusion du carbone et l'aluminium vers cette couche réactive, comme le montre la figure (I.4).



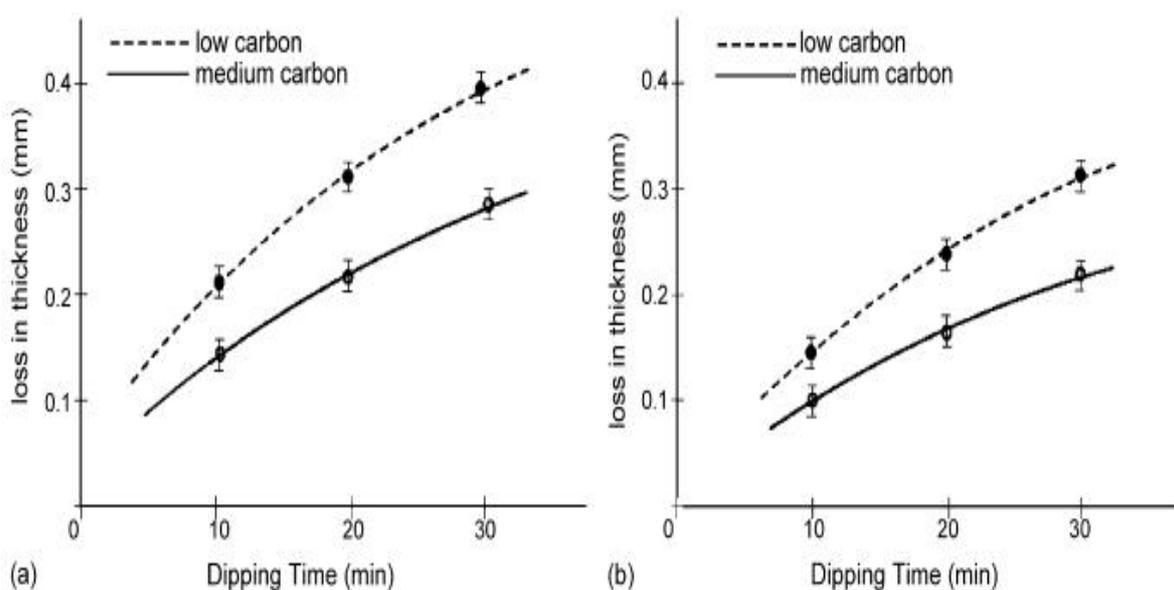
*Figure. I.4. Micrographie d'un acier calorisé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 40mn à l'aluminium pur [19].*

Les travaux de **Teng-Shih Shih et Shu-HaoTu** ont montré qu'à l'interface de la couche intermétallique, une forte concentration en carbone est observée. En effet, c'est à ce niveau que le carbure d'aluminium ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) se forme comme le montre la figure (I.5). [9]



**Figure. I.5.** Micrographie d'un acier calorisé à 700°C montrant la formation d' $Al_4C_3$  à l'interface acier/couche intermétallique [19].

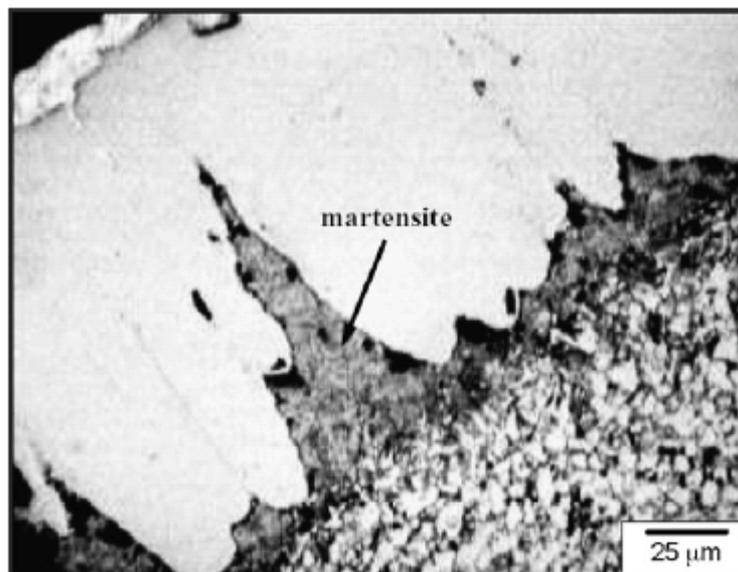
Une étude sur l'influence du carbone de l'acier sur l'évolution de la couche intermétallique a été menée par Gul Hameed Awan et Faiz ul Hasan. Et cela dans différents bains de calorisation, le premier est à l'aluminium pur et le seconde à l'aluminium avec 6% de silicium (Al-6%Si). La figure suivante (fig. I.6) montre la croissance de la couche intermétallique dans ces différents bains de calorisation avec deux aciers à moyenne teneur et faible teneur en carbone [14].



**Figure. I.6.** Épaisseur de la couche intermétallique d'un acier à faible et à moyenne teneur en carbone calorisés pendant 10, 20 et 30 mn à 700°C dans des bains de calorisation différents. (a) Al pur et (b) Al-6%Si [14].

Dans ce cas, le résultat montre clairement que le taux de dissolution diminue quand la teneur en carbone augmente. L'épaisseur de la couche est plus importante dans le bain à l'aluminium pur en atteignant une valeur de l'ordre de  $0,4\mu\text{m}$ . En revanche, une croissance faible dans le bain d'aluminium à 6% de silicium est observée.

Un autre résultat intéressant porte sur la conséquence de l'accumulation du carbone au niveau des dents de scie dans un acier à 0,45% de carbone calorisé à  $750^\circ\text{C}$  où son refroidissement est effectué dans l'eau (trempe dans l'eau). Dans cet échantillon, la phase martensitique est observée, elle est formée dans les régions où il y'a une forte concentration de la perlite (Fig. I.7). [14]



*Figure. I.7. Micrographie d'un acier à 0,45%C calorisé à  $750^\circ\text{C}$ , et refroidit dans l'eau [14]*

Cette figure montre clairement que ces régions sont composées de l'austénite qui est formée durant le traitement thermique de calorisation à  $750^\circ\text{C}$  et se sont transformées en phases martensitiques durant le refroidissement dans l'eau.

### **III.6.4. Formation des composés intermétalliques Fe-Al**

#### **III.6.4.1. La liaison acier/aluminium**

La qualité d'adhérence entre l'acier et l'aluminium est principalement conditionnée par la compatibilité métallurgique et les différences des propriétés physiques entre le fer et l'aluminium.

### III.6.4.1.1. Compatibilité métallurgique

#### a-Aspect thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, la compatibilité métallurgique entre le fer et l'aluminium est déduite de l'analyse du diagramme d'équilibre FeAl. On observe ainsi (fig. I.8) la solubilité quasi nulle (0.025% At) à l'état solide du fer dans l'aluminium, ce qui entraîne après une mise en contact d'un ou des deux matériaux à l'état liquide, la formation des phases intermétallique  $Fe_xAl_y$ .

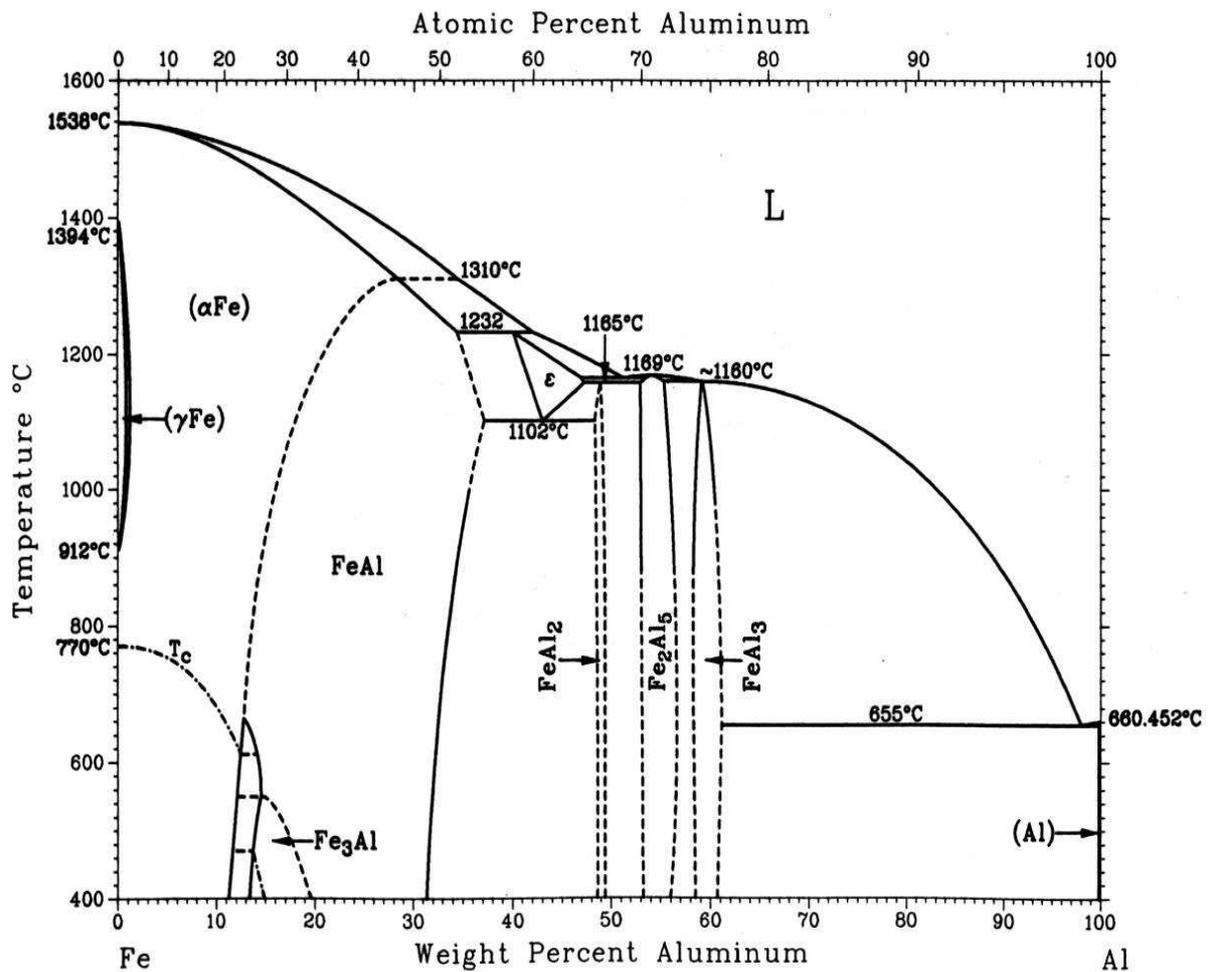


Figure.I.8. Diagramme d'équilibre Fe-Al

Suivant ce diagramme Fe-Al, la solubilité du fer dans l'aluminium est extrêmement faible [45].

De ce fait, la réaction entre le fer et l'aluminium conduit à la formation de nombreux composés définis, ou composés intermétalliques. Cinq composés intermétalliques stables sont identifiés : Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl<sub>3</sub>. Il existe également des phases métastables

telles que  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$ , comme le présente le tableau I.1. On peut noter que la phase  $\text{FeAl}_3$  est souvent rencontrée dans la littérature sous la forme de  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  [62].

**Tableau I.1.** Structure cristallographique et domaine de composition des phases formées dans le système binaire Fe-Al [62]

Phases	Symbole	Structure cristallographique	Domaine de composition (%At)	Densité ( $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-3}$ )
Fe(Al)		CC	0-45	7.8
$\gamma$ -Fe		CFC	0-1.3	7.8
FeAl	$\beta_2$	CC	23-55	5.58
$\text{Fe}_3\text{Al}$	$\beta_1$	$\text{DO}_3$	23-34	6.72
$\text{Fe}_2\text{Al}_3$	$\varepsilon$	Cubique	58-65	
$\text{FeAl}_2$	$\zeta$	Triclinique	66-66.9	
$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	$\eta$	Orthorhombique	70-73	4.11
$\text{FeAl}_3$	$\theta$	Monclinique	74.5-76.5	3.9
Al(Fe)		CFC	99.998-100	2.69

Si certaines études soulignent l'existence d'autres phases métastables telles que  $\text{FeAl}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_9$  ou encore  $\text{FeAl}_x$ . Le diagramme d'équilibre ne prévoit pas, dans le cadre d'interaction hors équilibre, la nature des phases formées. En effet, la formation des phases intermétalliques est conditionnée par leurs cinétiques de croissance.

Par exemple, la plupart des études portant sur l'interaction entre un acier solide et un aluminium liquide, généralement en condition isotherme [14, 15, 16, 17, 37, 45, 60] montrent la formation de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  avec la présence ou non de la phase  $\text{FeAl}_3$ , selon la température choisie, alors que les études sur l'interaction entre un acier liquide et un aluminium liquide, dans le cadre d'un soudage laser fortement anisotherme ont mis en évidence la présence des phases  $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  [62].

### **b-Aspect cinétique : Interaction entre acier solide et aluminium liquide**

L'interaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide a été largement étudiée, car elle peut intervenir dans de nombreuses applications industrielles, telles que l'aluminisation par immersion à chaud, le revêtement d'acier par de l'aluminium, le revêtement d'aluminium par de l'acier, l'élaboration de composites métalliques (inserts en acier dans une matrice

d'aluminium), l'érosion des moules de fonderie par l'aluminium liquide, et les différents procédés d'assemblage en phase liquide et solide.

Les études effectuées sur le sujet décrit la nature des phases formées lorsqu'on met en contact de l'acier avec l'aluminium à l'état liquide. Il est à noter que la couche intermétallique qui se forme entre l'acier et l'aluminium est généralement composée de deux phases, le composé  $\text{FeAl}_3$  côté aluminium et le composé  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  côté acier comme il a été détecté par Kobayashi et Yakou, la couche  $\text{FeAl}_3$  étant d'épaisseur plus faible que la couche  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Les interfaces  $\text{Al/FeAl}_3$  et  $\text{FeAl}_3/\text{Fe}_2\text{Al}_5$  sont décrites comme planes, alors que l'interface  $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{acier}$  présente une morphologie sous forme de dents de scie (« tongue-like » shape) adjacente à l'acier [14, 15].

Parmi les hypothèses émises quant à la justification de la morphologie du front de croissance  $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{acier}$ , l'explication généralement retenue est la possibilité d'une croissance préférentielle suivant l'axe c de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  qui contient une grande quantité de lacunes, ce qui favoriserait la diffusion des atomes d'aluminium suivant cette direction cristallographique et entrainerait un front de croissance non plan [62,68].

Suivant la température à laquelle se déroule l'interaction (700°C-900°C), et suivant la durée du contact entre l'acier solide et l'aluminium liquide (10s- 3600s), l'épaisseur des couches de réaction et la morphologie de l'interface  $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{acier}$  évoluent [15,62].

D'après les études recensées sur la réaction acier solide/aluminium liquide en conditions isotherme, il semblerait que la croissance des phases se déroule suivant un mécanisme physique en trois étapes : réaction chimique, diffusion et dissolution. [15, 53, 63, 67, 68].

Durant la première étape, il s'établit un contact et une réaction chimique entre l'acier et l'aluminium durant lesquelles on distingue différentes phases et notamment l'établissement du contact puis l'adsorption des espèces avant la réaction chimique. A l'issue de cette étape, une couche limite de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  est formée. Cette couche limite est difficile à mettre en évidence d'un point de vue expérimental, en raison de l'extrême rapidité du processus de formation. C'est pourquoi, la plupart des modèles de croissance ne prennent pas en compte cette première étape. L'énergie d'activation nécessaire pour la croissance de cette phase est de l'ordre de  $Q_{\text{Fe}_2\text{Al}_5}=155 \text{ KJ/mol}$  à des températures de 670°C à 800°C [19].

Dans une seconde étape, la croissance de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  formée est contrôlée par un processus de diffusion. Les modèles de croissance généralement proposés définissent alors une loi de croissance parabolique [65]. En régime isotherme, la loi de croissance des couches est donc de type :

$$X = \sqrt{2.k.t}$$

Avec  $x$  : épaisseur de la couche (m),  $k$  : constante cinétique de croissance ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $t$  : temps d'interaction (s).

Cette loi de croissance s'applique bien à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Pour la phase  $\text{FeAl}_3$ , les observations diffèrent suivant les auteurs. Ainsi, Bouayad [63] a observé une croissance linéaire de la phase  $\text{FeAl}_3$ , alors que d'autres auteurs [67] considèrent une croissance parabolique de cette phase.

La troisième phase intervient avec l'apparition d'un nouveau mécanisme, simultané à la croissance diffusionnelle de la couche de réaction, qui correspond à un phénomène de dissolution des composés intermétalliques formés dans l'aluminium liquide [62, 64].

### III.6.4.1.2. Propriétés physiques du fer et d'aluminium

Les propriétés physiques du fer et d'aluminium ont une influence importante sur le processus de calorisation lors du contact entre les deux matériaux. Les différentes propriétés physiques du fer et d'aluminium sont répertoriées dans le tableau I.2.

*Tableau. I.2. Propriétés physiques du fer et d'aluminium [62].*

Propriétés	Symbole	Unité	Fer	Aluminium
Masse volumique	$\rho$	$\text{Kg.m}^{-1}$	7870	2698
Point de fusion (1013 mbar)	$T_f$	$^{\circ}\text{C}$	1536	660.45
Capacité calorifique massique	$C_p$	$\text{J.Kg.K}^{-1}$	450 ( $\text{Fe}\alpha$ ) 510 à 720 ( $\text{Fe}\gamma$ )	897
Conductivité thermique	$\lambda$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	75	237
Coefficient de dilatation linéique	$\alpha_l$	$10^{-6}.\text{K}^{-1}$	12.6 ( $\text{Fe}\alpha$ ) 23.4 ( $\text{Fe}\gamma$ )	23.1
Module d'Young	$E$	MPa	210000	69000

### 1. Température de fusion

L'écart important de température de fusion du fer et celle de l'aluminium est un avantage pour la réussite du processus de calorisation quand on envisage de réaliser une interaction solide/liquide. On dispose dans ce cas la, une plage de température importante (660-1536°C) pour réaliser une interaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide.

### 2. Coefficient de dilatation linéique

La différence de coefficient de dilatation linéique du fer et d'aluminium est importante à température ambiante, pour l'aluminium le coefficient de dilatation linéique est de  $23,1 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ , et qu'il est de  $12,6 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$  pour la ferrite (Fer  $\alpha$ ). Alors que pour des températures élevées, (supérieures à 900°C), les coefficients de dilatation sont proches, puisque celui de l'austénite (Fer  $\gamma$ ) est égal à  $23,4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ .

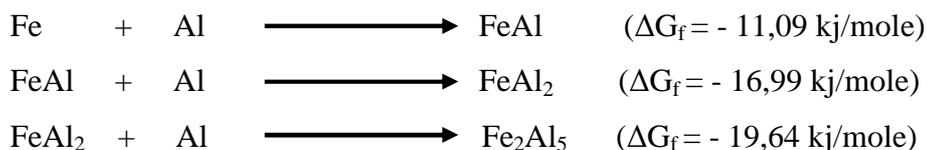
Cette différence pour les températures inférieures à 900°C peut causer des contraintes mécaniques d'origine thermique au voisinage de l'interface pendant le refroidissement après l'établissement de la liaison entre les deux matériaux.

### 3. Propriétés thermique

Les propriétés thermiques semblent être d'une grande importance lorsqu'on envisage de mettre en contact le fer et l'aluminium, donc passer d'un chauffage à un refroidissement. La différence de conductivité thermique entre le fer ( $75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et l'aluminium ( $237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) entraîne une forte difficulté de l'établissement de la liaison entre les deux matériaux d'une part. D'autre part, l'absorption et la diffusion de chaleur dans les deux matériaux est très différente, ce qui risque de poser des difficultés lors du chauffage, au moment de l'adhérence entre les deux matériaux.

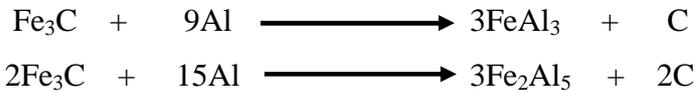
#### III.6.5. Réaction de la ferrite avec l'aluminium

Dans d'autres études la ferrite réagit avec l'aluminium pour former le composé  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  par une succession de réactions suivantes nécessitant des énergies de formation; [19]



### III.6.6. Réaction de la cémentite avec l'aluminium

Durant la calorisation à 710°C, l'aluminium réagit avec la cémentite (Fe<sub>3</sub>C) pour former des composés intermétalliques [1,19] suivant les réactions :



Ou l'aluminium réduit le carbone de la cémentite et se combine avec le fer pour former des composés intermétallique Fe-Al. [1].

Et le carbone réduit ne réagit pas avec l'aluminium pour former du Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> en dessous de 1000°C, il peut réagir avec l'oxygène du bain d'aluminium et former du CO et CO<sub>2</sub> qui se dégagent du bain de calorisation [1].

Comme l'oxygène se trouve en quantité insuffisante dans le bain de calorisation, le carbone réduit est éjecté vers le front de diffusion ou une zone d'enrichissement en carbone est observée [1]. Cette dernière devient un obstacle empêchant la couche intermétallique de s'avancer vers l'acier.

### III.6.7. Influence de la couche d'alumine à la surface de l'aluminium lors du processus de calorisation

La plupart des métaux et des alliages métalliques sont recouverts, à la température ambiante d'une couche d'oxydes à leur surface. Pour le fer par exemple, la couche d'oxyde qui porte le nom de rouille n'adhère pas à la surface du métal, si bien que le fer continue à rouiller. Dans le cas de l'aluminium, la surface exposée à l'air se couvre d'une fine couche naturelle d'oxyde d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui le protège efficacement contre la corrosion. L'épaisseur de cette couche d'alumine est variable suivant les conditions de stockage (température, atmosphère). Le problème associé à la présence de cette couche à la surface des alliages d'aluminium réside dans la température de fusion élevée de l'alumine qui est de 2043°C.

Lorsque l'on provoque la fusion de l'aluminium, la couche d'oxydes d'alumine se retrouve accumulée en surface et isole l'aluminium liquide, ce qui peut empêcher le mouillage d'une surface métallique, donc lorsqu'on plonge les aciers dans l'aluminium liquide pour calorisation.

Pour éliminer la couche d'alumine présente à la surface de l'aluminium avant l'introduction des aciers à caloriser, il est possible d'enlever mécaniquement une couche de matière afin

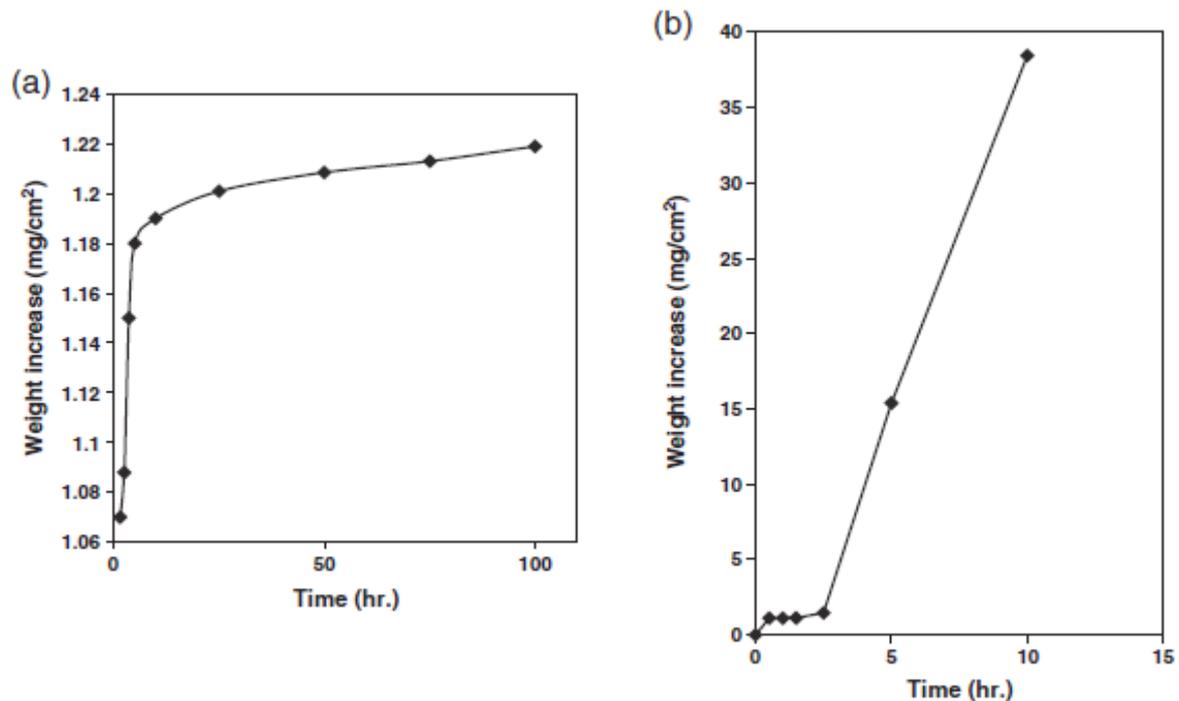
d'obtenir, très provisoirement, une surface nue dépourvue d'oxyde pour favoriser ainsi le mouillage de l'aluminium liquide sur la surface des aciers à caloriser.

### III.6.8. Calorisation des aciers inoxydables

La calorisation s'effectue aussi pour les aciers inoxydables à base du chrome et du nickel [16]. Les études montrent que la résistance à l'oxydation d'un acier à base de chrome et du nickel conduit à la formation de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à sa surface. Cependant, cette couche d'oxyde se déstabilise à haute température, plus de  $1000^\circ\text{C}$ , par la formation d'un oxyde volatil de  $\text{CrO}_3$  [4]. L'effet bénéfique de l'ajout de l'aluminium permet la formation de la couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est plus stable que celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à hautes températures, qui lui confère une grande résistance à l'oxydation.

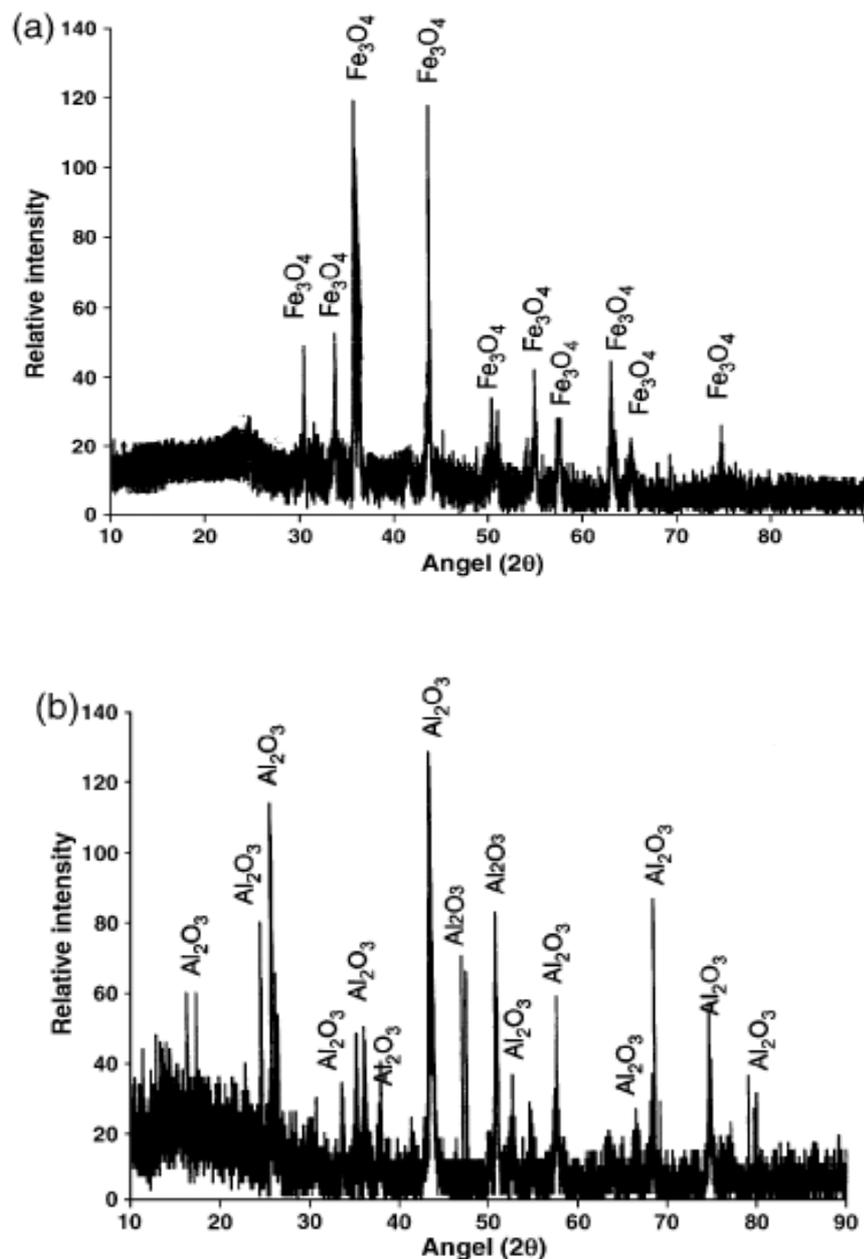
Le traitement d'oxydation de ces aciers inoxydables calorisés à  $800^\circ\text{C}$  donne lieu à la formation d'une certaine épaisseur d'une couche d'oxyde de l'ordre de  $120\mu\text{m}$  sur la surface de l'acier, composée d'une fine couche de  $\alpha$ -alumine,  $\text{Al}_4\text{C}$  et  $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ , parfaitement adhérentes et qui présentent une grande résistance à l'oxydation, à la corrosion et au choc thermique [3].

Une étude comparative sur la cinétique d'oxydation d'un acier inoxydable non revêtu (à 0,4%C, 10,46%Ni et 26,1%Cr) et calorisé a été effectuée. Cependant, la figure (I.9) montre l'évolution de la masse des deux aciers (non revêtu et calorisé) en fonction du temps, oxydé sous air à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 100h [4]. Le gain de masse de l'acier non revêtu est plus important que celui de l'acier calorisé. Ceci explique que la résistance à l'oxydation d'un acier augmente en présence de l'aluminium en surface via le procédé de calorisation [4].



**Figure. I.9.** Cinétiques d'oxydations à 1100°C pendant 100h pour (a) acier inoxydable calorisé et (b) acier inoxydable non revêtu en aluminium [4].

En outre, l'analyse par diffraction de rayons X de la surface des échantillons (acier non revêtu et calorisé) a révélé les différents oxydes du fer et d'aluminium qui apparaissent au cours de leur oxydation à 1100°C. Cependant, il en ressort de cette étude que la surface de l'acier non revêtu est couverte par un oxyde de fer qui est ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), (figure. I.10.b), tant dis que celle de l'acier calorisé est protégée par l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (fig. I.10.a). En effet, la bonne tenue à l'oxydation de l'acier calorisé à haute température est due à la formation de la couche d'alumine en surface. En revanche, la plus faible résistance à l'oxydation de l'autre acier dépend de la formation d'oxyde de chrome sur la surface ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), mais cet oxyde se déstabilise à haute température (au dessus de 1000°C) et se substitue par un oxyde volatil ( $\text{CrO}_3$ ). Pour cela, l'acier s'oxyde rapidement et se recouvre des oxydes du fer.



**Figure. I.10.** Analyse par DRX de la surface des échantillons oxydé à 1100°C pendant 100h : (a) acier inoxydable non revêtu en aluminium et (b) acier calorisé [4].

### III.6.9. Résistance à l'oxydation des aciers calorisés

La bonne tenue à l'oxydation est liée à la formation de la couche d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui assure la protection du substrat à haute température. [22]

La cinétique d'oxydation de la couche intermétallique (d'aluminium) est liée à une croissance parabolique [22]. Des études ont montré que le gain de masse d'un acier calorisé à 1100°C pendant 100 h est moins important que celui de l'acier non revêtu [22]. Les analyses effectuées par Diffraction de Rayons X ont montrées que la surface de l'acier non revêtu est

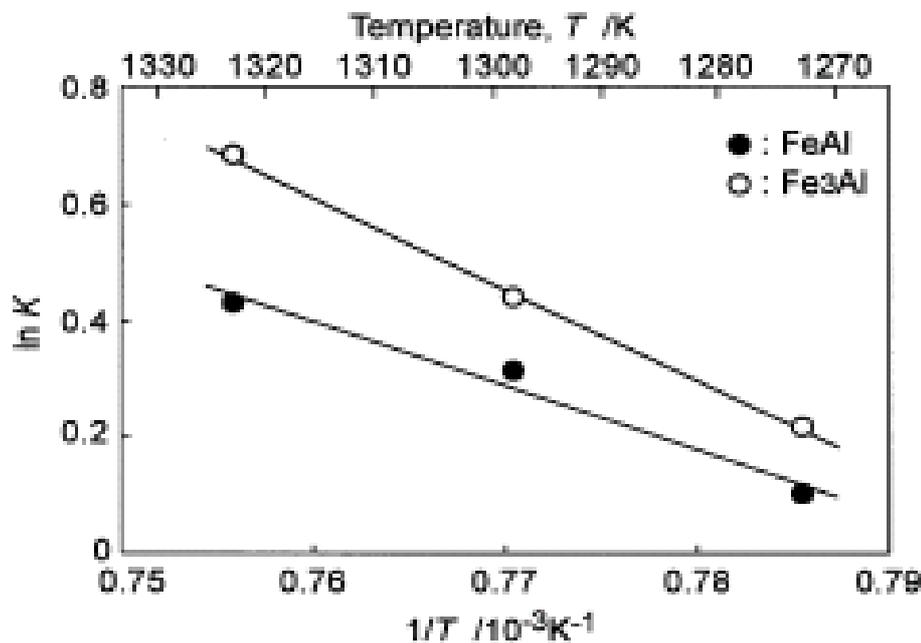
couverte par l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), alors que celle de l'échantillon calorisé est protégée par l'oxyde d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Et lorsque l'apport en l'aluminium est insuffisant pour former une couche compacte d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , au début de l'oxydation, permet néanmoins la poursuite de l'oxydation et la formation du protoxyde du fer  $\text{FeO}$ . L'interaction de deux oxydes  $\text{FeO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conduit à la formation de la phase spinelle  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  qui se trouve dispersée dans  $\text{FeO}$  [22].

Très rapidement, les fissures de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  se colmatent et l'interaction directe oxygène-substrat est supprimée et l'oxyde devient protecteur.

Le contact fer-aluminium conduit à la formation des intermétalliques  $\text{FeAl}$  qui confèrent à l'acier une bonne tenue à l'oxydation aux hautes températures. En effet, des études ont montré que la résistance à l'oxydation des intermétalliques  $\text{FeAl}$  et  $\text{Fe}_3\text{Al}$  est plus importante en la comparant à celle de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  [15].

La figure (I.10) montre les vitesses paraboliques d'oxydation des intermétalliques  $\text{FeAl}$  et  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Les valeurs des énergies d'activation calculées des deux composées sont respectivement 180 et 260 KJ/mole [15].



**Figure. I.11.** Diagramme d'Arrhenius montrant les vitesses paraboliques d'oxydation des intermétalliques  $\text{FeAl}$  et  $\text{Fe}_3\text{Al}$  [15].

### III.6.10. Propriétés mécaniques des composés intermétalliques

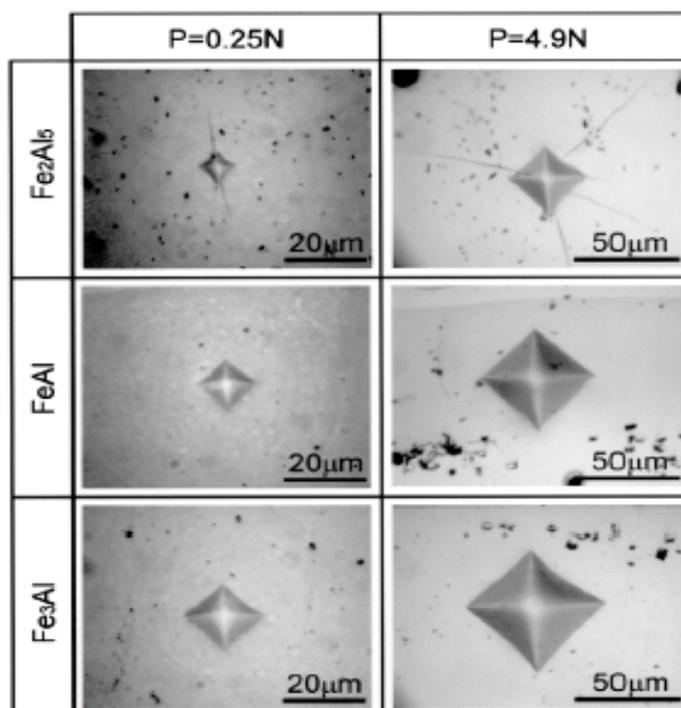
Certains travaux ont été menés sur l'étude des propriétés mécaniques des phases intermétalliques  $Fe_xAl_y$  notamment la microdureté Hv. Toutefois, les travaux réalisés par **Yasuyama et al** portent sur la caractérisation mécanique des phases intermétalliques [66].

De ce fait, ils constatent des duretés supérieures à 800 Hv<sub>1</sub> pour la phase FeAl<sub>3</sub> et supérieure à 1000 Hv<sub>1</sub> pour la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (Tab. I.3). Par contre les duretés des phases FeAl et Fe<sub>3</sub>Al sont beaucoup plus faibles.

**Tableau. I.3.** Propriétés mécaniques des composés intermétalliques  $Fe_xAl_y$  [66]

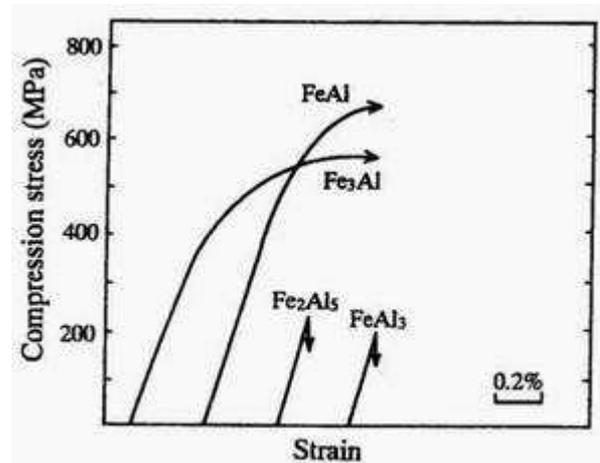
	Dureté Vickers	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
<b>FeAl<sub>3</sub></b>	892	2.15
<b>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></b>	1013	2.30
<b>FeAl</b>	470	/
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	330	/

À partir des essais d'indentations, les auteurs ont pu calculer les facteurs d'intensité de contraintes critiques  $K_{IC}$  à partir des longueurs de fissures créées par l'indenter. La détermination de ces paramètres pour les phases FeAl et Fe<sub>3</sub>Al n'est pas possible par cette technique puisque l'indentation ne provoque pas de fissuration des zones avoisinantes, comme le montre la figure. II.12, ce qui traduit un comportement mécanique moins fragile que celui des composés Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl<sub>3</sub>.



**Figure. I.12.** Micrographies des empreintes d'indentations des composés intermétalliques sous des charges de 0,25 et 4,9N [15].

Pour comprendre cette différence de comportement mécanique entre les phases intermétalliques du diagramme Fe-Al, les auteurs ont pu vérifier cette différence par des essais de compression réalisés sur des matériaux massifs. Les courbes sont présentées en figure. I.13.



**Figure. I.13.** Courbes de compression des composés intermétalliques  $Fe_xAl_y$  [66]

Les courbes d'effort  $\sigma=f(\epsilon)$  montrent de faibles résistances à la rupture pour les composés  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$  (respectivement 230 MPa et 200MPa), avec un comportement mécanique de type fragile puisque la rupture se produit sans déformation plastique. En revanche, les phases  $FeAl$  et  $Fe_3Al$  présentent une certaine ductilité puisque la rupture se produit pour des niveaux de déformation plastique supérieurs à 0.5%.

Pour les aciers alliés au manganèse (Mn) et magnésium (Mg), la mesure de la microdureté est effectuée sur des échantillons massifs. Selon **Debabrata Pradhan et al. [46]**, les valeurs moyennes de dureté Vickers de la couche externe d'Aluminium, des deux couches intermétalliques  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$  ainsi que le substrat d'acier pour tous les temps de trempage sont répertoriés dans le tableau 2. Ils montrent que l'addition des éléments Mg et Mn influence sur la dureté des phases intermétalliques. De ce fait, leur dureté semble moins importante en le comparant à celles trouvé en utilisant des aciers non alliés [66].

Ce qui signifie que ces phases présentent une certaine ductilité qui se traduit par un comportement moins fragile.

**Tableau. I.4.** Valeurs moyennes de Microdureté Vickers (HV) des différentes couches / phases formé au cours de la calorisation à chaud pour différents temps d'immersion.

Dipping time (s)	Microhardness (Hv, kg/mm <sup>2</sup> )			
	Al-Mg-Mn alloy (Al-alloy)	FeAl <sub>3</sub> layer	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> layer	Steel substrate
10	65	455	794	202
20	59	481	801	207
30	61	477	829	195

#### IV. Domaines d'applications

De nombreuses applications résident sur l'amélioration des caractéristiques mécaniques de la pièce, viennent ensuite les caractéristiques de qualités telles que :

- La résistance à la corrosion pour les pièces soumises aux milieux agressifs.
- La résistance à l'oxydation à chaud pour les pièces soumises à des températures élevées.
- La résistance à l'usure pour les pièces soumises aux frottements.
- L'éclat pour les applications de décoration, etc.

Une grande variété des industries agricoles et de produits de consommation sont fabriqués en tôle d'acier revêtu d'aluminium. Les produits suivants nécessitent une résistance à l'oxydation et à la corrosion à hautes températures, parmi lesquels, on peut citer : chambre de combustion et les boîtiers externes, séchoirs agricoles, les radiateurs, les conduites de chauffage, des ustensiles de cuisine, des barbecues, réservoirs et les emballages pour les éléments de chauffe-eau, etc.

# Chapitre II

## Matériaux de l'étude et Techniques expérimentales

## **II.1. Techniques d'élaboration**

### **II.1.1. Procédé de calorisation**

#### **II.1.1.1. Préparation des échantillons à caloriser**

L'acier utilisé dans cette étude est un acier doux de nuance XC48, la microstructure observée à l'aide d'un microscope optique de cet acier sera représentée dans le chapitre III.

Les échantillons d'acier sont découpés à l'aide d'une scie manuelle, en forme parallépipédique. Ils ont ensuite subi un dressage pour leur mise en forme et un polissage mécanique de finition à l'aide des papiers abrasifs de granulométrie décroissante. A l'issue de cette opération, ils sont nettoyés dans un bain à ultrason puis séchés à l'air chaud.

#### **II.1.1.2. Préparation des surfaces**

##### **a. Dégraissage**

Le dégraissage permet d'éliminer les corps gras qui s'accumulent sur la surface des échantillons. L'opération se déroule à chaud, à une température de 50°C. Elle consiste à immerger les échantillons dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration de 100g/l, pendant 5mn de maintien suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

##### **b. Décapage**

Son principe consiste à éliminer les produits de surface indésirables, en particulier les oxydes. La procédure se fait par immersion des échantillons dans une solution de chlorure d'hydrogène (HCl) de concentration de 20% à température ambiante pendant 2mn suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

##### **c. Fluxage**

Pour éviter la réoxydation des échantillons, une opération de fluxage est effectuée. Pour cela, les échantillons sont immergés dans une solution de chlorure de potassium (KCl) à 30g/l.

L'opération se déroule à chaud, à une température de 90°C pendant 2mn, ensuite les échantillons sont séchés à l'air chaud.

### **II.1.1.3. Préparation des bains de calorisation**

Les bains de calorisation sont préparés par fusion de l'aluminium dans un creuset en graphite à 800°C et à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn. Les bains sont composés d'aluminium pur ou d'aluminium saturé en fer.

L'opération est réalisée dans un four électrique, à moufle, qui permet de réaliser les traitements thermiques sous air et d'atteindre des températures élevées, jusqu'à 1200°C.

#### **II.1.1.3.1. Préparation du bain de calorisation à l'aluminium pur**

Le bain de calorisation est constitué uniquement d'aluminium découpé en petits morceaux qui sont introduits dans le creuset en graphite placé dans le four à moufle pour la fusion.

#### **II.1.1.3.2. Préparation du bain de calorisation à l'aluminium avec l'ajout du fer (Al-6%Fe)**

Le bain de calorisation dans ce cas est constitué essentiellement de 94% en masse d'aluminium et 6% en masse de fer. L'introduction du fer dans le creuset se fait après fusion de l'aluminium. Le fer est rajouté sous forme de pastilles élaborées par compression d'une poudre fine sous 60 MPa. Le creuset est ensuite remis dans le four pour un maintien de 20 mn, afin d'assurer la dissolution du fer jusqu'à saturation du bain d'aluminium.

#### **II.1.1.4. Immersion des échantillons d'acier dans les bains de calorisation**

A l'issue de l'opération de fusion, les creusets seront sortis du four à l'aide de pinces spéciales et sont déposés avec précaution sur une brique réfractaire. Les échantillons y sont immergés dans le métal en fusion en prenant soin de les espacer suffisamment.

La vitesse d'immersion est un facteur très important ayant un impact certain sur la qualité du revêtement. En effet, une grande vitesse peut avoir un effet de piéger des résidus de sel de fluxage à la surface des échantillons d'acier, le flux n'ayant pas eu le temps de fondre, de se décomposer et d'attaquer les oxydes. Une vitesse trop lente conduit à un écoulement de flux à la surface des échantillons d'acier ce qui peut engendrer la mise à nu de ces derniers avec des risques de réoxydation. Après immersion complète, les échantillons y sont maintenus à de différentes durées qui sont de 90, 180 et 270 min.

### II.1.1.5. Récupération des échantillons calorisés

A la fin de l'opération de calorisation, les échantillons sont récupérés et refroidis à l'air ambiant après quoi ils sont soumis au polissage mécanique à l'effet de mettre en évidence les différentes couches de revêtement.

### II.1.1.6. Polissage mécanique

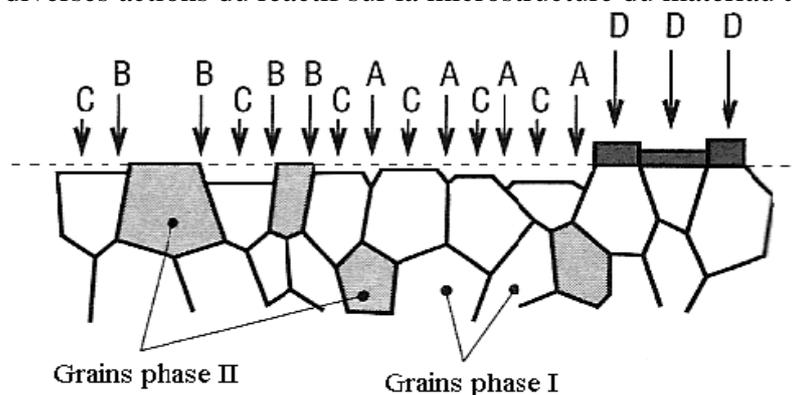
Cette opération est réalisée à l'aide d'une polisseuse mécanique de marque STRUERS ayant un disque tournant à 150 ou 300 tr/mn sur lequel est collé le papier abrasif. Cette étape consiste à rendre la surface des échantillons brillante et dénuée de toute rayure. Pour cela, la surface à polir est mise en contact avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant de 80 à 4000. L'opération est effectuée sous courant d'eau évitant ainsi l'échauffement des échantillons. La durée du polissage est d'environ 2 à 3 minutes pour chaque papier.

### II.1.1.7. Polissage de finition

Le polissage de finition est destiné à améliorer d'avantage l'état de la surface à analyser. Pour cela, on a utilisé une solution d'alumine en suspension, versée sur un feutre collé sur le disque tournant. L'échantillon est ainsi frotté sur ce disque pendant un temps adéquat jusqu'à l'obtention d'une surface brillante ayant l'aspect d'un miroir.

### II.1.1.8. Attaque chimique

Après le polissage de finition, la surface à analyser est directement lavée, séchée et attaquée par un réactif chimique approprié. Nous avons utilisé le NITAL qui est une solution alcoolique d'acide nitrique à 4%. Son rôle est de révéler les joints de grain et les différentes phases par attaque préférentielle. La durée de l'attaque est de 5 à 6 secondes puis l'échantillon est lavé à grande eau pour arrêter la réaction. La figure II.1 montre une représentation schématique des diverses actions du réactif sur la microstructure du matériau attaqué.



**Figure. II.1.** Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique.

Avec :

A : dissolution des joints de grains d'une même phase ;

B : dissolution des joints d'interphases ;

C : dissolution des surfaces des grains en fonction de leur orientation cristallographique ;

D : formation d'une couche superficielle adhérente de produit de réaction et dont l'épaisseur est fonction de l'orientation du grain sur lequel elle se développe.

## **II.2. Techniques d'analyses**

### **II.2.1. Microscopie Optique**

Pour mettre en évidence la microstructure et la morphologie des couches de revêtement, les échantillons calorisés sont soumis à des observations métallographique sur un microscope optique de type ZEISS Axioplan, assurant un grossissement allant jusqu'à 1000 fois. Les surfaces des échantillons à analyser ont été préalablement polies et attaquées avec le réactif Nital.

### **II.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

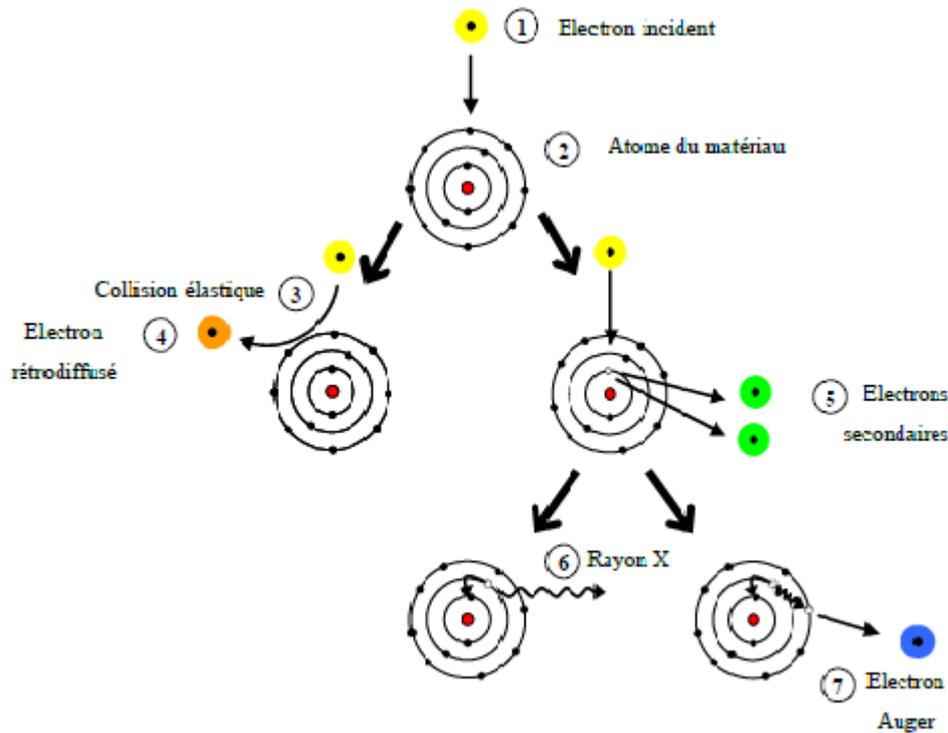
La Microscopie Electronique à Balayage est basée sur le principe d'interaction électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon avec des agrandissements importants.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type JEOL JSM-6060 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS-X). Le filament du microscope est en tungstène et la tension appliquée est généralement de 20 kV. Le système d'analyse permet l'acquisition d'analyses ponctuelles et de cartographies élémentaires X.

Les observations des échantillons ont été effectuées très souvent en mode rétrodiffusé, ce qui permet de mieux visualiser les différentes phases par contraste chimique.

#### **II.2.2.1. Interaction électron - matière**

Les différents procédés d'analyse que nous allons détailler par la suite impliquent tous l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Nous commencerons donc par effectuer un rappel sur ces différents types d'interactions avant de détailler l'usage qui en est fait en tant que méthode d'analyse. La Figure. II.2 sert de support aux descriptions qui suivent.



*Figure. II.2 : Schématisation des interactions possibles d'un électron incident avec un atome*

Lorsqu'un électron (1) est envoyé sur un atome (2), il peut subir une collision élastique ou quasi-élastique (3). Il repart alors avec une énergie proche de son énergie incidente, et, le cas échéant, peut ressortir par la surface du matériau : il est alors appelé électron rétrodiffusé (4). Les atomes les plus lourds émettent d'avantages d'électrons rétrodiffusés que ceux de numéros atomiques plus faibles [54].

Il se peut également que l'électron incident (1) arrache un électron d'une des couches de l'atome rencontré, perdant ainsi de l'énergie. Deux électrons secondaires (5) sont alors émis, l'électron incident et celui de l'atome.

Suite à cela, l'atome est dans un état excité et donc instable. Si l'électron arraché provenait d'une couche interne, un électron d'une couche externe va venir le remplacer. Pour ce faire, il doit perdre de l'énergie. Cette perte d'énergie peut être obtenue de deux façons différentes. Cela peut se faire sous forme d'un rayonnement X (6) ou photon X. Le photon émis a donc

une énergie correspondant exactement à la transition électronique dont il est issu : la longueur d'onde des rayons X émis est donc caractéristique de la nature de l'atome émetteur.

La seconde possibilité pour obtenir cette perte d'énergie est le départ d'un électron d'une couche « externe » : c'est un électron Auger (7), comme indiqué sur la Figure. II.2, l'émission d'un électron Auger fait intervenir trois niveaux électroniques. Son énergie est égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie impliqués dans le processus d'excitation et désexcitation, moins celle du niveau duquel est émis l'électron Auger. L'énergie d'un électron Auger est caractéristique de la nature de l'atome qui lui a donné naissance.

### **II.2.2.2. Imagerie par électrons secondaires**

#### **II.2.2.2.1. Principe**

Les électrons secondaires ont une faible énergie. Ils ne proviennent que d'une couche superficielle, de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. La résolution est de l'ordre de 40Å pour un échantillon à éléments lourds, elle peut monter à 100Å et plus pour des éléments légers.

Dans ce mode d'émission, un point de l'image est d'autant plus clair que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. La meilleure résolution en électrons secondaires est obtenue avec des éléments lourds [2]. Ce mode nous renseigne sur la topographie de la surface des échantillons à étudier.

### **II.2.2.3. Imagerie par électrons rétrodiffusés**

#### **II.2.2.3.1. Principe**

Comme nous venons de le voir, un matériau soumis à un faisceau électronique réémet entre autres des électrons rétrodiffusés dont la quantité dépend de la nature chimique de l'élément émetteur. L'usage classique qui en est fait, dans un Microscope Electronique à Balayage, ou MEB, est une image en contraste chimique : le faisceau balaye la surface de l'échantillon et l'intensité de rétrodiffusion est mesurée et représentée en échelle de gris sur une cartographie. Un point clair montrera un endroit de forte émissivité, donc de numéro atomique « élevé », un point sombre correspondra à une zone de numéro atomique moins élevé.

Dans notre cas, l'échantillon d'acier est homogène en composition, aucun contraste chimique ne sera donc visible en imagerie d'électrons rétrodiffusés. En revanche, il est possible d'obtenir une image cristallographique. En effet, le rendement de rétrodiffusion dépend également, mais plus faiblement, de l'orientation cristalline. C'est ce qu'on appelle le

contraste cristallin ou *channelling contrast*. Ce procédé sera utilisé plus loin pour visualiser les cellules de dislocations. La possibilité d'imager des cellules de dislocations par électrons rétrodiffusés dans un MEB a déjà été démontrée par Gutierrez et al. [55, 56].

#### II.2.2.4. Microanalyse X

L'analyse EDS-X permet une caractérisation chimique des différentes phases. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L, M) caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La zone d'interaction dans laquelle sont émis les électrons et les photons forme un volume, appelé poire d'interaction, dont la taille dépend de la tension d'accélération des électrons et du matériau étudié. La tension d'accélération du faisceau d'électrons incident est l'un des paramètres importants de la microanalyse.

#### II.2.2.5. Cartographie X

Une cartographie X permet d'observer la répartition d'un élément chimique sur la surface analysée de l'échantillon.

#### II.2.2.6. Profil de concentration

Un profil de concentration détermine la concentration en plusieurs éléments chimiques à la surface de l'échantillon le long d'une ligne choisie par l'opérateur.

#### II.2.7. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

##### II.2.7.1. Historique de l'EBSD

En 1928, Shoji Nishikawa et Seishi Kikuchi découvrent pour la première fois le phénomène de diffraction des électrons sur un cristal de mica dans un microscope électronique en transmission (TEM) donnant lieu à des lignes dites de **Kikuchi**. Avec l'apparition des premiers microscopes électroniques à balayage dans les années 1950, il devient possible d'enregistrer ce qu'on appellera alors « diagrammes d'électrons rétrodiffusés (EBSD : *Electron BackScatter Diffraction pattern*) » [70, 76, 77].

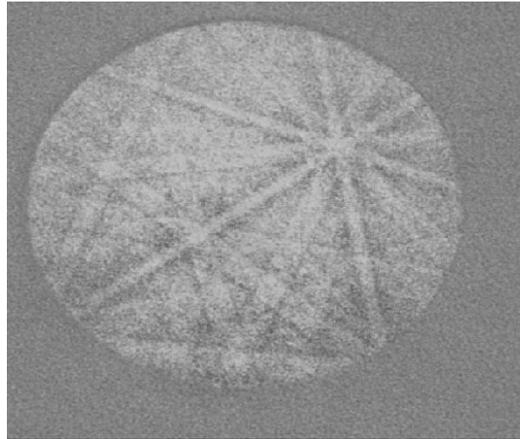
Ces diagrammes sont alors traités manuellement pour obtenir l'orientation du grain analysé. Basée sur le principe de diffraction des électrons sur les plans cristallographiques, la technique EBSD est née. Les électrons rétrodiffusés sont détectés et à chaque point de mesure

correspond un cliché de diffraction. L'indexation des lignes de Kikuchi donne accès à l'orientation du cristallite et à la qualité du cliché [69].

A partir de 1972 l'EBSD servira à l'identification cristallographique et à l'analyse de texture, ceci est mis en évidence par Venable et Harland. L'automatisation de l'analyse des clichés de diffraction pour la détermination de l'orientation cristallographique n'a été mise en évidence qu'à partir de 1980 par Dingley, Wright, Adams et Schwarzer. En 1984, le premier système EBSD est mis en évidence mais l'indexation n'est pas encore automatique et nécessite de fortes connaissances sur la cristallographie des matériaux. Par la suite, des traitements d'images ont été développés pour améliorer la qualité des diagrammes de diffraction notamment l'élimination du bruit de fond. Des algorithmes de détection des bandes de Kikuchi (exemple du diagramme en figure. II.3) ont été développés pour faciliter la reconnaissance et rendre l'indexation automatique. Le plus connu est la transformée de Hough qui est celle utilisée par les logiciels commerciaux aujourd'hui. Avec ces développements, l'indexation automatique de n'importe quel diagramme de diffraction est possible sans avoir besoin de connaissances poussées en cristallographie.

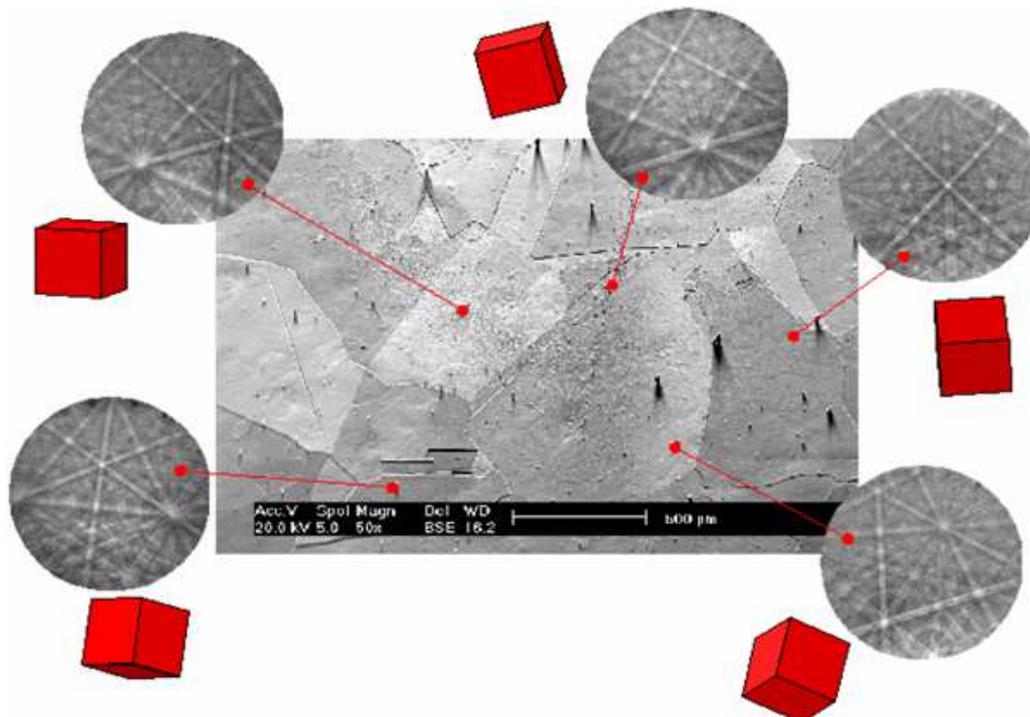
Le système d'acquisition et de traitement des données de l'EBSD a été alors mis au point. L'indexation étant devenue automatique et ainsi relativement rapide, on peut envisager d'enregistrer les orientations de plusieurs dizaines voir centaines de point pour une analyse. Il a fallu pour cela résoudre le problème de balayage de l'échantillon pour l'obtention de la cartographie d'orientation. Pour cela, la solution envisagée était de déplacer le porte échantillon sous le faisceau puis rapidement, le contrôle du faisceau s'est révélé plus efficace puisqu'il permettait de passer d'une cadence de 20 points par minute à 600 point par minute. C'est à partir de la, vers le milieu des années 1990 que la cartographie d'orientation apparait telle qu'elle existe aujourd'hui.

Depuis, des améliorations ont été apportées aux algorithmes de traitement et aux caméras pour gagner en rapidité et en sensibilité, et de nouvelles applications ont vu le jour.



*Figure .II.3. Exemple d'un cliché d'un diagramme de Kikuchi*

Le point fort de l'analyse EBSD repose sur l'association image et diffraction (figure. II.4). C'est l'énorme avantage qu'elle possède par rapport à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique qui est la diffraction de rayons X. Toutefois, cette dernière permet généralement de réaliser une étude plus globale de l'échantillon. Ainsi l'EBSD a d'abord été utilisée pour l'identification des phases cristallines, l'étude des textures ainsi que la mesure de contraintes et l'évaluation des déformations plastiques à partir des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés [69].



*Figure.II.4. Diagrammes EBSD correspondants aux différents grains sur la microstructure [76]*

## **II.2.7.2. Cartographie par diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD**

### **II.2.7.2.1. Principe**

L'EBSD est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle permet de relier la cristallographie à la microstructure de l'échantillon. C'est l'énorme avantage qu'elle possède par rapport à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique qu'est la diffraction des rayons X. Toutefois, cette dernière permet généralement de réaliser une étude plus globale de l'échantillon. La résolution angulaire, obtenue en EBSD quand on mesure une orientation, est inférieure à  $0,5^\circ$ , tandis que la résolution spatiale est de l'ordre du micron dans un MEB conventionnel (filament tungstène) et de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans un MEB haute résolution de type FEG.

### **II.2.7.2.2. Les étapes de l'analyse par la technique EBSD**

L'analyse EBSD commence avec l'étape de préparation de l'échantillon, qui peut être longue et demande une grande expertise et cela bien avant l'étape d'acquisition des données de diffraction.

#### **II.2.7.2.2.1. Préparation des échantillons pour l'analyse EBSD**

La préparation des échantillons joue un rôle important dans l'obtention des diagrammes de diffraction et du contraste cristallin. L'EBSD est de ce fait, particulièrement sensible à l'état de surface de l'échantillon. Il s'agit donc d'éliminer toute rugosité et trace d'oxydation de la surface de l'échantillon tout en maintenant le réseau cristallin intact car l'état de surface influe sur la qualité des clichés de diffraction. Si un phénomène de dégradation ou de contamination apparaît, on peut obtenir une couche qui va gêner l'échappement des électrons rétrodiffusés et dégrader la qualité du cliché de diffraction comme le montre la figure. II.5. De plus, la surface doit être aussi plane que possible et de taille limitée.

Le matériau doit être conducteur pour limiter l'effet de charge qui va perturber les électrons rétrodiffusés. Dans le cas où le matériau est isolant, il faudra le métalliser en surface en y déposant une fine couche d'un matériau conducteur (en général de l'or ou du carbone). Il faut s'assurer de déposer juste ce qu'il faut car la présence de cette couche sur le matériau va rendre plus difficile l'échappement des électrons rétrodiffusés.

Pour cela, la préparation consiste en un polissage mécanique très doux, progressif et prolongé, soit sur des disques abrasifs rotatifs, soit sur des plateaux vibrants. Après passage sur les grades successifs de papiers abrasifs, la finition doit se terminer à la pâte diamantée 1/4 $\mu$ m ou en utilisant un feutre imbibé d'une suspension colloïdale de silice. Cette dernière étape du polissage permet d'éliminer la surface écrouie générée par les disques abrasifs.



*Figure. II.5. Clichés de diffraction EBSD (Kikuchi) montrant le résultat d'une bonne et mauvaise préparation de l'échantillon*

Il est également possible d'utiliser le polissage électrochimique, ou l'attaque chimique. Cette technique est couramment utilisée en métallurgie pour des observations au MET. Elle permet d'obtenir une surface très peu rugueuse et n'engendre pas de dommage mécanique contrairement au polissage. Mais elle n'est pas adaptée pour une étape de finalisation.

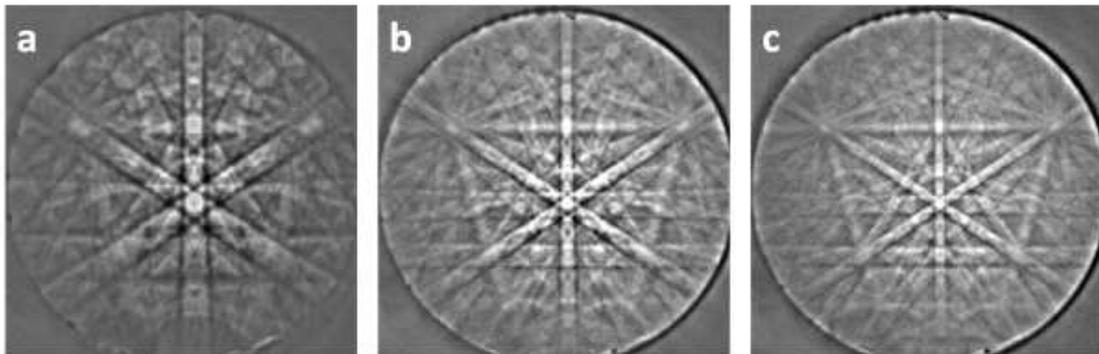
Dans le cas de notre étude, c'est le type de polissage avec une suspension colloïdale de silice que nous avons adopté pour identifier et localiser les différents composés intermétalliques formés lors du processus de l'interdiffusion entre le fer et l'aluminium via la technique de calorisation.

Après la préparation complète de l'échantillon, la deuxième étape consiste à l'acquisition des diagrammes de diffraction et leur indexation.

#### **II.2.7.2.2.1. Acquisition des données**

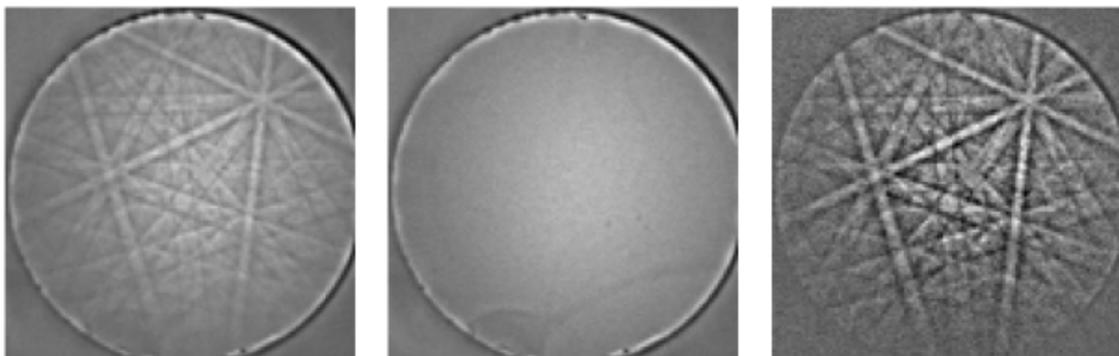
Après l'étape de la préparation, l'échantillon est fixé d'une manière délicate sur le porte échantillon à l'aide d'un vernis conducteur, et incliné à 70°. Cette inclinaison sert à augmenter le rendement d'électrons rétrodiffusés. Et par conséquent de rapprocher le volume d'interaction de la surface de l'échantillon. La distance que les électrons ont à parcourir pour ressortir de l'échantillon et être détectés est donc plus faible, plus d'électrons peuvent ressortir pour être détectés ce qui améliore la qualité des clichés de diffraction [70].

Concernant le réglage du microscope, il est nécessaire de régler la caméra notamment le temps d'exposition ainsi que la tension d'accélération. Cette dernière doit être de l'ordre de 20 à 25 kV, dans le but de faciliter l'indexation des diagrammes, à cause de la faible sensibilité des détecteurs. Plus la tension est élevée plus la largeur des bandes diminue ce qui facilite par la suite leur détection lors de l'indexation. De plus, une baisse de tension engendre une diminution du contraste suite à une baisse de sensibilité du détecteur [70] ce qui est illustré sur la figure II.6.



**Figure. II.6.** Effet de tension d'accélération sur les diagrammes de diffraction obtenus pour le silicium. Les valeurs de tension sont respectivement pour a, b et c de 5, 15 et 25 kV [70]

La plupart des électrons arrivant sur le détecteur ne participent pas à la formation du diagramme de diffraction mais à la formation du fond continu. En soustrayant ce fond continu au cliché, on améliore le contraste de façon significative comme le montre la figure II.7.



**Figure. II.7.** Diagramme de diffraction brut à gauche, le fond continu au milieu et le diagramme après soustraction du fond continu à droite [70]

### II.2.7.2.2.2. Indexation et formation des lignes de Kikuchi

L'indexation s'effectue en deux étapes, l'identification des bandes de Kikuchi présente dans le diagramme, puis la détermination de l'orientation cristalline correspondante au cliché de diffraction.

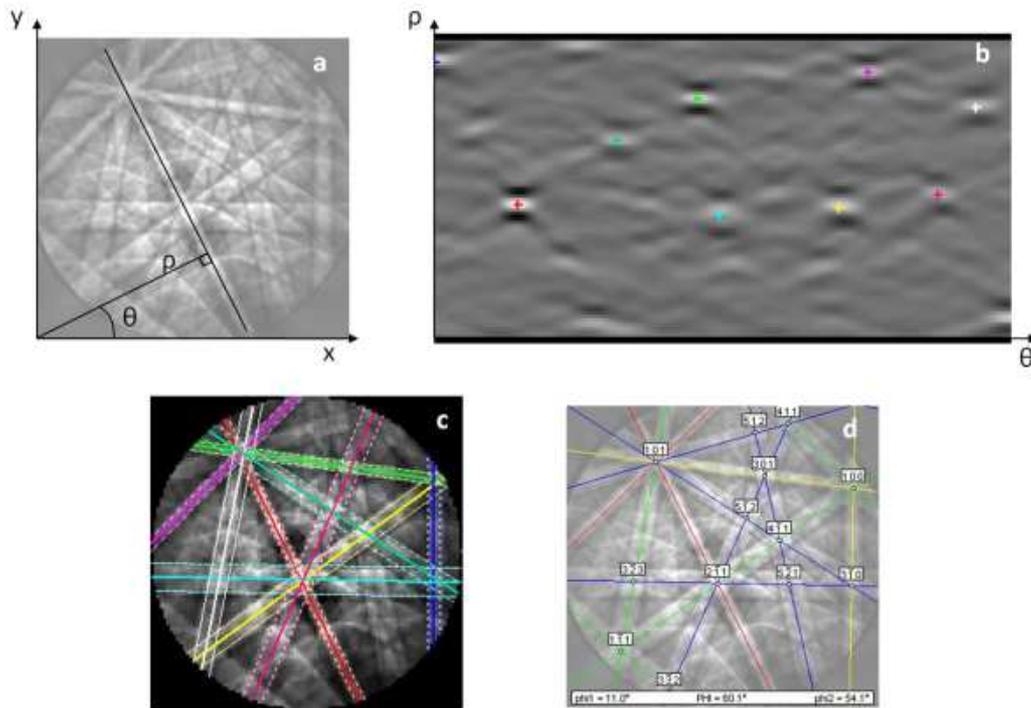
L'identification des bandes de Kikuchi se fait par l'intermédiaire de la transformée de Hough [70] donnée par l'équation (1) :

$$\rho = x \sin \theta + y \cos \theta \quad (1)$$

Où ;  $\rho$  correspond à la longueur de la perpendiculaire entre la trace de la bande de Kikuchi et l'origine et  $\theta$  est l'angle entre la trace et l'axe des x du diagramme de diffraction dans un repère (x,y) orthonormé.

Cette relation fait correspondre à chaque pixel appartenant à une bande de Kikuchi une sinusoïde dans l'espace de Hough. A tous les points d'une bande correspond un ensemble de sinusoïdes qui s'intersectent en un même point formant un maxima. Ainsi après transformation, il suffit de rechercher les maximums dans l'espace de Hough pour identifier les bandes de Kikuchi présentes dans le diagramme de diffraction. La figure II.8 donne un exemple d'un diagramme de diffraction et de sa représentation dans l'espace de Hough.

Après l'identification des bandes de diffraction, la détermination de l'orientation se fait par comparaison des valeurs des angles entre les bandes du diagramme expérimental avec les diagrammes théoriques. Cette comparaison est faite pour tous les triplets de bandes possibles, sachant que trois bandes par plan qui se croisent suffisent pour obtenir une unique solution d'orientation cristalline, à partir des bandes de Kikuchi identifiées.



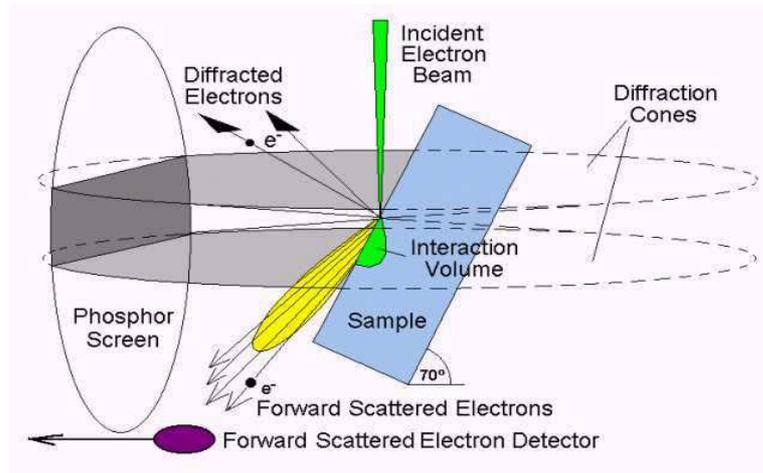
**Figure.II.8.** *a* : Diagramme de diffraction en coordonnées  $(x,y)$  avec la signification de  $\rho$  et  $\theta$ . *b* : représentation du diagramme après transformation dans l'espace de Hough en coordonnées  $(\rho,\theta)$  avec identification des maxima les plus intenses. *c* : bandes de Kikuchi identifiées superposées au diagramme de diffraction et *d* : solution de l'indexation superposée au diagramme avec les valeurs des angles d'Euler  $(\Phi_1, \Phi, \Phi_2)$  de la solution.

En résumé, le principe de formation des lignes de Kikuchi est basé sur la focalisation d'un faisceau l'électron sur la surface de l'échantillon fortement incliné à  $70^\circ$ . L'interaction électron-matière va provoquer la diffusion inélastique d'une fraction des électrons pour former une source divergente d'électrons dans l'échantillon. Une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés va diffracter sur les plans cristallins selon un angle  $\theta$  qui satisfait la loi de Bragg donnée par la relation (2) :

$$\mathbf{n} \cdot \lambda = 2 \cdot \mathbf{d} \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

Où ;  $\mathbf{n}$  étant l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons,  $\mathbf{d}$  la distance inter-réticulaire et  $\theta$  l'angle d'incidence des électrons sur les plans diffractant.

La diffraction des électrons sur un plan cristallin s'effectue suivant deux cônes très ouverts dits de Kossel (chaque cône correspond à une famille de plan), formant ainsi deux lignes qui apparaissent quasiment droites sur l'écran phosphore. Ces deux lignes forment une bande comme le montre la figure. II.9. La ligne centrale de cette bande correspond à la projection du plan diffractant sur l'écran. De la même manière, tous les plans diffractant vont former une bande sur l'écran, constituant ainsi un diagramme de diffraction qui est enregistré par la caméra.



**Figure. II.9.** Principe de l'EBS.

Une fois le diagramme de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD en anglais : *Electron Back Scatter Diffraction pattern*) est identifié, il est dès lors possible de procéder à l'orientation du point analysé. Il suffit de déterminer la position d'une série de bandes de Kikuchi par analyse d'images en passant par la transformée de Hough et de les indexer par les indices de Miller ( $h k l$ ) du plan cristallin diffractant, ayant formé cette bande.

La phase d'indexation est basée sur la qualité du cliché de diffraction. C'est pour cela qu'il faut mettre l'accent sur la préparation de l'échantillon, qui est primordiale et une étape critique pour une analyse EBSD.

L'EBS est une technique de surface, car les électrons qui participent à la formation du diagramme de diffraction sont ceux qui proviennent de l'extrême surface de l'échantillon.

La profondeur d'échappement de ces électrons est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres (elle dépend du numéro atomique du matériau et de l'énergie incidente des électrons). **Romain Galand [70]** a déduit par simulation que 5% de la totalité des électrons rétrodiffusés est de quelques nanomètres. Et par conséquence,

d'une part environ 95% des électrons rétrodiffusés participent au bruit sur la caméra et d'autre part que la technique EBSD est une technique d'analyse dont on peut assimiler le volume d'interaction à une surface [70]. Pour cela il faut éliminer le mieux possible la couche oxydée ou la contamination de surface.

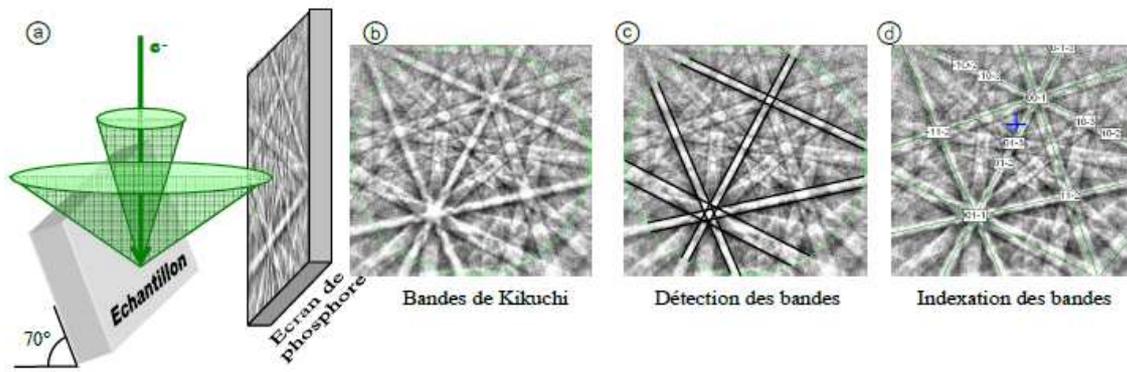
Comparativement à la méthode conventionnelle de l'analyse cristallographique globale par diffraction des rayons X (DRX), la technique EBSD permet d'obtenir une analyse locale (qui peut concerner une fraction de  $\mu\text{m}$ ). Elle est particulièrement efficace pour :

- Caractériser la microstructure des matériaux polycristallins
- L'orientation cristallographique des grains des matériaux polycristallins
- Profils de désorientation
- Nature des joints de grains
- Identification de macles
- Identification des phases dans un matériau dont la composition a préalablement été faite par spectrométrie X.

### II.7.2.3. Mode opératoire

Cette analyse EBSD est basée sur l'indexation des clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés de la surface d'un échantillon. L'étude est réalisée à l'aide d'un MEB à filament de tungstène équipé d'un système EBSD HKL /Oxford Instrument. Le traitement des données s'effectue avec les logiciels HKL Channel 5 et TSL OIM5. Couplé à un microscope électronique à balayage, le détecteur EBSD est principalement composé d'un écran fluorescent, sur lequel vont se former les diagrammes de diffraction, et une caméra à bas niveau de lumière, qui va permettre de récupérer l'image de ces diagrammes.

La séquence se déroule comme suit (figure. II.10) : l'échantillon est incliné à  $70^\circ$  et un écran de phosphore couplé à une caméra enregistre le cliché de diffraction **(a)** faisant apparaître les bandes de Kikuchi **(b)**, qui sont les intersections des cônes (cônes de Kossel) de diffraction avec l'écran de phosphore. Le traitement informatique permet ensuite de détecter ces bandes **(c)** puis de déduire de leur position, de leur espacement et de leurs intersections **(d)** la structure cristalline, les paramètres de maille et l'orientation cristalline. Une cartographie des orientations cristallographiques est obtenue en balayant l'échantillon



**Figure II.10.** Principe de la diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD.

Les échantillons calorisés à 800°C et 1000°C sont analysés par EBSD et le but principal de cette analyse est l'identification des phases intermétallique  $Fe_xAl_y$  formées au cours du traitement de calorisation en associant la cristallographie à la microstructure. La détection des bandes de Kikuchi suivi de leur indexation en passant par la transformée de Hough après une bonne préparation des échantillons calorisés à l'aide de la silice colloïdale nous permet d'identifier et de localiser, par conséquent, les phases intermétalliques présentes.

### III.2.3. Diffraction de rayons X (DRX)

#### III.2.3.1. Principe de la diffraction

La diffraction de rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière.

Le principe est basé sur la relation de Bragg, citée en (3).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

Avec

- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident.
- $\theta$  : angle de diffraction (rad).
- $d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre deux plans d'une famille hkl.
- $n$  : ordre de diffraction (entier positif).

Les nombreuses optiques et porte-échantillons d'un diffractomètre peuvent permettre de réaliser les mesures suivantes : texture et contraintes résiduelles, réflectométrie sur couche mince, tomographie, diffusion aux petits angles (SAXS), épitaxie, micro-diffraction, étude d'échantillons toxiques ou sensibles à l'air, etc...

Pour cette étude, il a ainsi été possible d'identifier localement par diffraction des rayons X, les phases en présence sur des échantillons métalliques massifs à microstructure hétérogène.

### III.2.3.2. Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre Empyrean de la marque Panalytical. Il est multifonctions mais destiné uniquement aux échantillons polycristallins. Un tube à anticathode de cuivre dont le rayonnement est filtré ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5419 \text{ \AA}$ ) est installé ainsi qu'un détecteur multi-canaux dernière génération PIXcel (255 canaux, soit une plage active de  $3,347^\circ$ ), dans une configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ .

L'échantillon à analyser est placé sur le porte échantillon, un berceau 5 axes qui permet à la fois de régler parfaitement la hauteur de l'échantillon et son inclinaison, et de déplacer l'échantillon en x et y pour mesurer les différentes zones d'intérêt de l'échantillon.

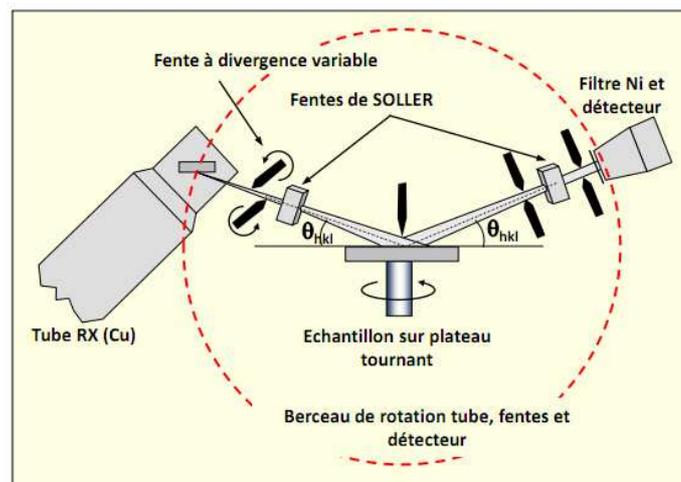
Les paramètres choisis pour les mesures sont les suivants : un masque de 10 mm, une fente de divergence de  $1/32^\circ$ , des fentes de Soller de 0,02 rad, une plage angulaire comprise entre  $30^\circ$  et  $90^\circ$ , un pas de mesure de  $0,0131^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 500s. A  $30^\circ$ , le faisceau a une largeur maximale de  $300 \mu\text{m}$ .

Le diffractomètre est doté d'un microscope optique afin de repérer la zone à analyser avant de lancer la mesure. Trois zones sont analysées par échantillons. Ce sont les trois couches formées lors du traitement thermique de calorisation, soit la couche extérieure d'aluminium, la couche intermétallique et l'interface couche intermétallique/acier.

Ces mesures localisées nous ont permis d'identifier les phases formées dans chaque couche analysée. Les diffractogrammes obtenus sont analysés à l'aide du logiciel High Score Plus, qui permet entre autre d'identifier les phases par comparaison à des fichiers de la base de données ICSD (Inorganic Crystal structure database).

### III.2.3.3. Configuration Bragg-Barentano ( $\theta$ - $\theta$ )

La géométrie de Bragg-Brentano (figure. II.11) consiste à avoir une focalisation approchée du rayonnement incident (parfois appelée « para-focalisation »). L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement d'un angle  $\theta$ . Le principe de cette configuration est d'éclairer l'échantillon avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin.



*Figure. II.11. Principe de diffraction X avec la configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$*

## IV. Caractérisation mécanique (essai de microdureté)

Les essais de microdureté ont été effectués sur un appareil de type ZWICK ROELL ZHV équipé d'un microscope optique qui permet de visualiser les microstructures et de localiser la phase à soumettre à l'indentation. De ce fait, lorsque le choix de la charge et la zone à indenter sont réalisés, le pénétrateur se déplace pour cibler la phase voulue et se retire après 20 secondes d'indentation. Une empreinte de forme pyramidale est tracée sur la surface de l'échantillon. La mesure des deux diagonales à l'aide de deux droites permet de calculer la valeur de la microdureté à l'aide d'un programme placé sur l'appareil.

# Chapitre III

## Résultats et discussion

# III.1. Etude de la calorisation de l'acier XC48 à l'aluminium pur à 800°C

### III. Introduction

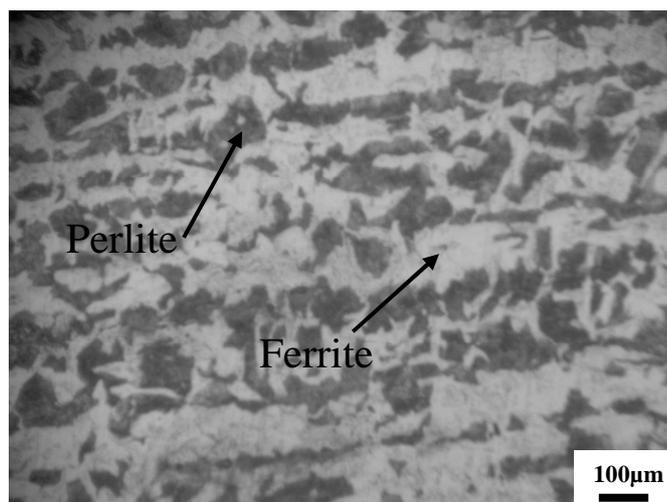
Ce chapitre comporte les résultats des expériences menées au cours de l'interaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide à température constante (800°C et 1000°C). Les microstructures, la morphologie et la composition chimique des couches intermétalliques formées lors de l'interaction solide/liquide sont examinées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Les différentes phases ont été identifiées par diffraction de rayons X (DRX) ainsi que par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Sur le point de vue mécanique, des essais de microdureté ont été réalisés pour mesurer la dureté des couches intermétalliques. Les résultats ainsi obtenus par les différentes méthodes de caractérisation seront discutés et interprétés.

#### III.1. Calorisation à l'aluminium pur à 800°C

##### III.1.2. Matières premières

###### III.1.2.1. Micrographie de l'acier de base

Dans cette étude, nous avons utilisé un acier doux (XC48) à 0,48% de carbone. L'analyse de cet acier au microscope optique a permis d'obtenir la micrographie représentée sur la figure III.1.



*Figure. III.1. Micrographie de l'acier de base XC48.*

Elle révèle la présence de la ferrite qui apparaît en clair et la perlite en sombre. On peut dire que cet acier appartient à la famille des aciers hypoeutectoides de constitutions ferrito-perlitique.

### III.1.2.2. Composition chimique de l'aluminium utilisé

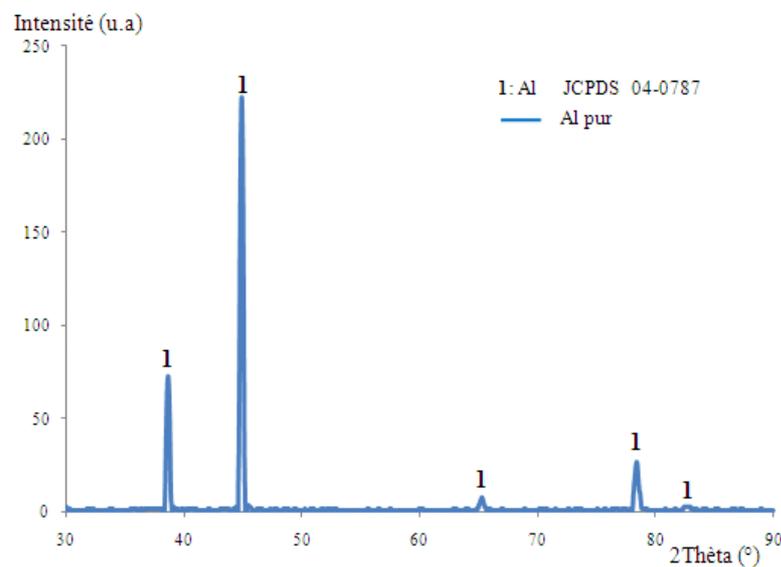
L'aluminium utilisé pour la technique de calorisation présente une pureté de 99,5%. Toutefois, des éléments d'addition sont présents avec de faibles pourcentages. Ils sont consignés dans le tableau (III.1).

*Tableau. III.1. Composition chimique de l'aluminium utilisé*

Eléments chimiques	Al	Fe	Si	Zn	Cu
Pourcentage massique (%)	99,5	0,25	0,20	0,03	0,02

En outre, cet aluminium a subi une analyse aux rayons X afin de vérifier sa pureté.

### III.1.2.3. Analyse par diffraction des rayons X



*Figure. III.2. Diffractogramme de l'aluminium utilisé*

Le diffractogramme de rayons X de l'aluminium utilisé (figure III.2), révèle la présence des raies qui coïncident avec celles de la fiche JCPDS de l'aluminium (JCPDS 04-787, annexe). Mais il y'a absence totale de raies des autres éléments qualifiés d'éléments d'addition. C'est un résultat qui confirme les valeurs de la composition chimique car la diffraction des rayons X ne détecte que des taux supérieurs à 3%.

Cet aluminium porté à 800°C et 1000°C permet d'obtenir un bain dans lequel sont immergés nos aciers et maintenus à de différentes durées.

Les échantillons calorisés sont analysés et caractérisés par les différentes techniques expérimentales décrites dans le chapitre III.

### III.1.3. Observation au microscope optique

#### III.1.3.1. Micrographies des échantillons calorisés à 800°C à l'aluminium pur

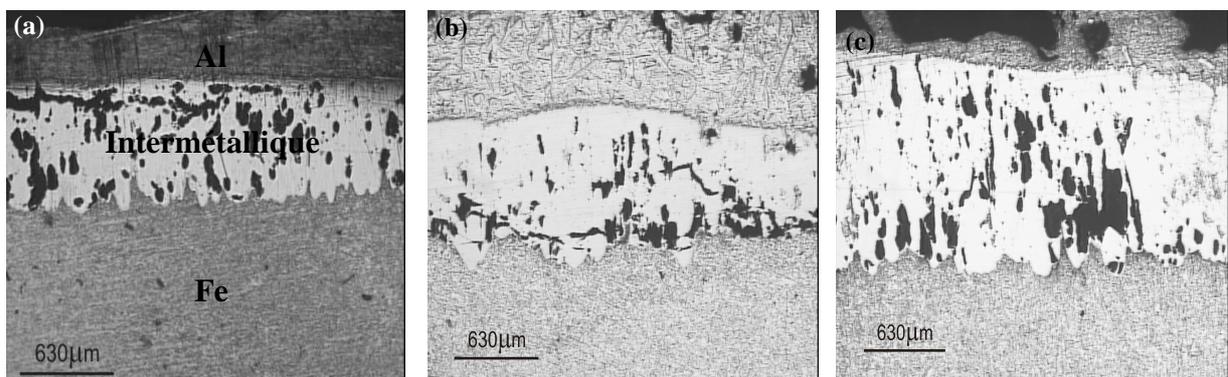
Les microstructures de l'acier calorisé sont représentées sur la figure III.3. Trois régions distinctes peuvent être facilement identifiées :

- ◆ La couche extérieure riche en aluminium,
- ◆ La couche intermétallique,
- ◆ L'acier de base.

La croissance de la couche intermétallique se produit avec une forme irrégulière, elle est en profil de dents de scie qui se développent et s'orientent perpendiculairement à la surface du substrat. Entre ces dents de scie on observe une forte concentration de perlite.

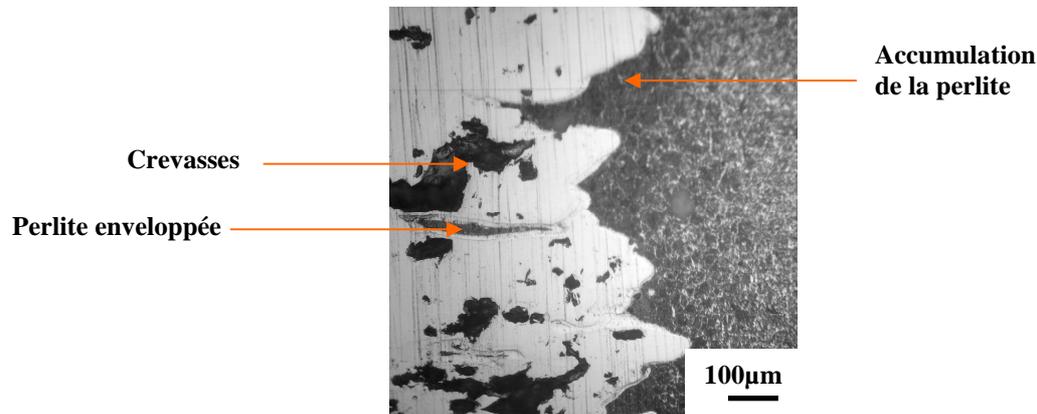
Dans ce cas, deux observations importantes peuvent être mises en évidence ;

- ◆ La croissance de la couche intermétallique vers l'acier à tendance à évoluer dans la phase ferritique en évitant la phase perlitique qui se retrouve alors enveloppée ou localisée par la couche intermétallique (figure.III.4).
- ◆ L'avancement ou la croissance de la couche intermétallique vers l'acier semble repousser le carbone du côté acier provoquant ainsi une accumulation de la perlite (figure.III.4.) au niveau des dents de scie. Cette partie de l'acier s'enrichit de plus en plus en carbone.



**Figure III.3.** Microstructure de l'acier calorisé à 800°C par l'aluminium pur. (a) 90mn, (b) 180mn et (c) 270mn.

De plus, les micrographies révèlent la présence des crevasses, qui se présentent en sombre. Ce phénomène peut être attribué à la dissolution du fer dans l'aluminium et probablement à l'oxydation. L'interface semble compacte ce qui renforce l'adhérence du revêtement comme le montre la figure III.3.



*Figure. III.4. Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur*

#### III.1.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Diffraction de Rayons X (DRX)

##### - Introduction

Cette partie présente les résultats des différentes analyses menées pour identifier les phases qui composent chaque couche sur l'acier calorisé.

Les éléments chimiques et les phases constituant les couches ont été préalablement déterminés par spectroscopie à dispersion d'énergie du rayonnement X (EDS) au microscope électronique à balayage en se basant sur le contraste chimique des couches et en se servant des domaines de stabilité et rapport Fe/Al pour les phases intermétalliques du système Fe-Al issues du diagramme d'équilibre [62]. L'analyse cristallographique par diffraction de rayons X (DRX) et de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a permis d'identifier sans ambiguïté les phases intermétalliques en présence. L'analyse par EBSD utilise le diagramme (EBSP), comprenant les pseudo-lignes de Kikuchi indexées, qui a permis de confirmer les phases intermétalliques formées.

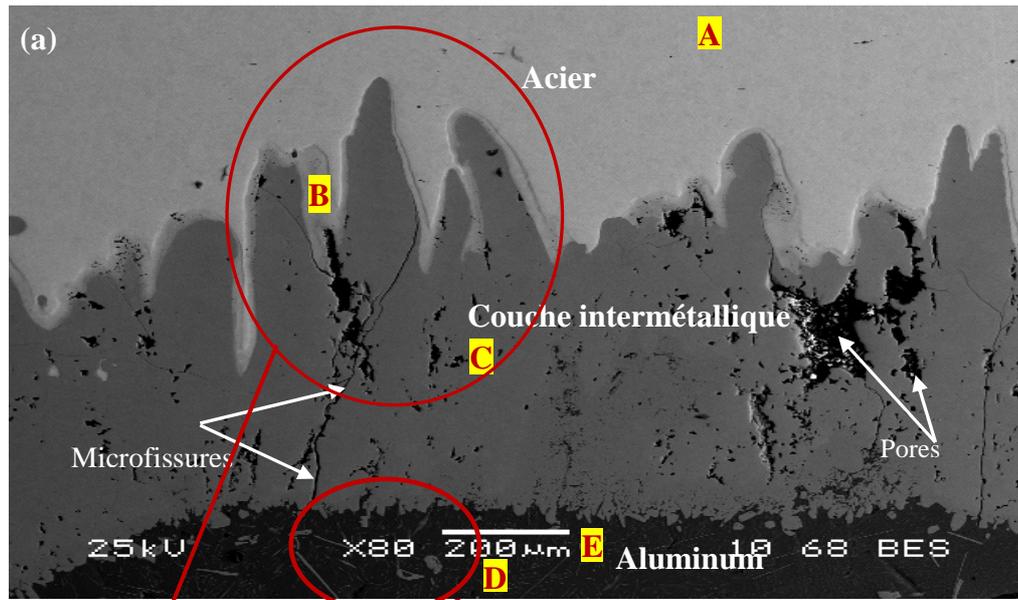
#### III.1.4.1. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 90mn à 800°C

L'analyse au microscope électronique à balayage de l'acier calorisé en mode électrons rétrodiffusés révèle trois contrastes différents, selon que la phase soit riche en fer ou en aluminium. En effet, le contraste clair correspond à la présence du fer alors que celui qui apparaît en sombre est significatif de la présence d'aluminium. Au niveau de la couche intermétallique, le contraste observé est nettement plus sombre que la phase du fer et plus claire que celle de l'aluminium, ce qui suggère que cette phase est composée d'un alliage du fer et d'aluminium.

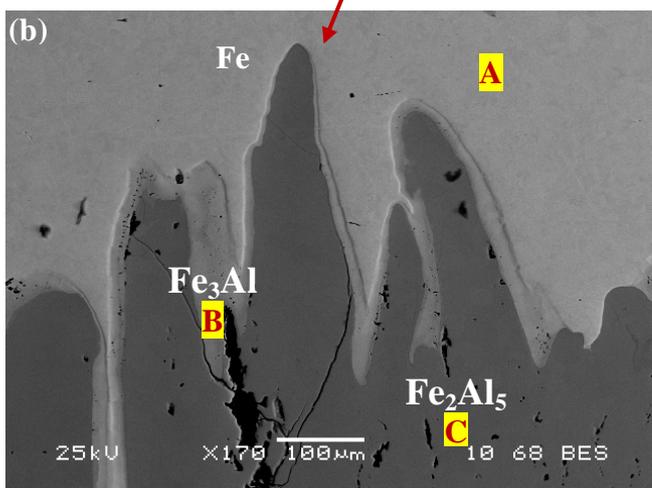
Au niveau de la figure III.5 (a), on observe trois couches qui apparaissent avec des contrastes différents, la couche d'acier, la couche intermétallique et la couche externe d'aluminium.

##### a) Morphologie de la couche intermétallique

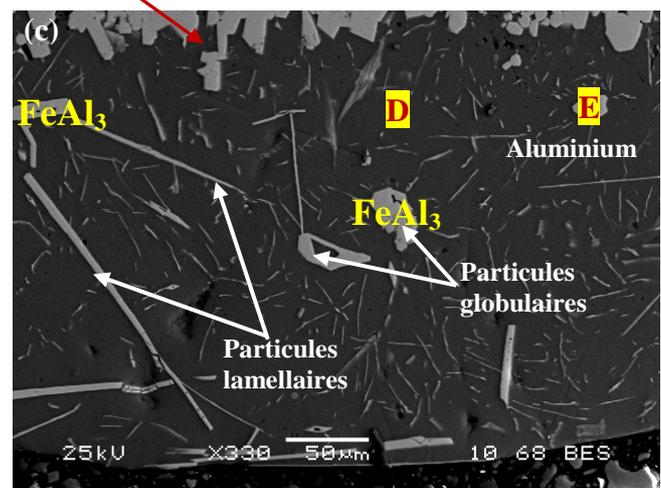
Le profil de la couche intermétallique à l'interface couche intermétallique/acier est fortement irrégulier, il semble apparaitre en forme de dents de scie comme le montre la figure III.5. L'épaisseur moyenne de la couche est comprise entre 700 $\mu$ m et 800 $\mu$ m. **Gul Hameed Awan et Faiz ul Hasan** ont révélé que cette forme de dents de scie n'est pas causée par la concentration de la perlite à l'interface mais plutôt une caractéristique de la diffusion de l'aluminium [14]. Ces dents de scie sont délimitées par une fine couche adjacente à l'acier qui présente un contraste chimique plus claire (figure III.6).



**Figure.III.5.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn



**Figure.III.6.** Micrographie montrant la morphologie de l'interface de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn



**Figure.III.7.** Micrographie de la couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn

On observe également une morphologie irrégulière en dents de scie à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium comme le montre la figure.III.7. Ce résultat est en bon accord avec les travaux antérieurs [46, 64, 62]. Au niveau de cette couche externe, on observe un début de formation de phases en forme d'aiguilles ou de lamelles ainsi que des phases de forme globulaires qui se trouvent incrustées dans la matrice d'aluminium d'une manière aléatoire.

On constate également des fissures au niveau de la couche intermétallique. Elles sont dues en partie au polissage mécanique suite à la nature fragile du composé intermétallique [14], mais aussi à la différence des coefficients de dilatation linéique de l'acier, l'intermétallique et la couche externe d'aluminium. En outre, l'apparition de la porosité est également observée en surface. L'origine de cette porosité est liée non seulement à la dissolution du fer dans l'aluminium mais aussi à la différence de mobilité du fer et d'aluminium qui engendre un effet Kirkendall [6]. Cette différence du taux de diffusion entre le fer et l'aluminium engendre un flux de pores qui évolue à l'interface [9].

### b) Composition chimique de la couche intermétallique

L'analyse chimique des différentes couches obtenues a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage doté d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDS-X. Les couches ont été analysées en partant du substrat d'acier vers la couche externe d'aluminium.

Les analyses obtenues sont répertoriées dans le tableau.III.2.

**Tableau.III.2.** Résultats de l'EDS-X de l'acier calorisé à Al pur pendant 90min à 800°C

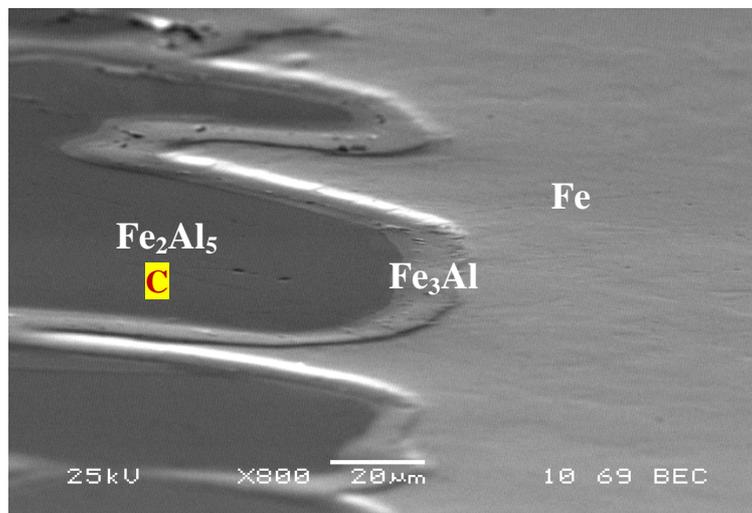
	Fe (at%)	Al (at%)	Phase
<b>A</b>	98.32	/	Fe
<b>B</b>	72.71	23.35	Fe <sub>3</sub> Al
<b>C</b>	27.75	73.25	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
<b>D</b>	00.17	99.83	Al
<b>E</b>	23.86	76.14	FeAl <sub>3</sub>

- Au niveau du point A qui représente le substrat, le contraste est clair ce qui est représentatif de l'abondance du fer avec un taux de 98,32% en masse. Le reste (1,68%) est attribué aux impuretés dans l'acier de base.
- Au point B, à l'interface couche intermétallique/acier, on observe une fine couche moins claire que la phase de l'acier. Sa composition est de 72.71% at. Fe et 23.35% at. Al ce qui approche le rapport Fe/Al de 3/1 correspondant au composé Fe<sub>3</sub>Al (tableau III.3). Cette fine couche, comme le montre la figure III.6, est attribuée au composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Al formé suite à l'interdiffusion des deux éléments fer et aluminium. Ce résultat concorde avec les travaux antérieurs [71].

**Tableau.III.3.** *Domaine de stabilité et rapport Fe/Al pour les phases intermétalliques du système Fe-Al issus du diagramme d'équilibre [62].*

	Domaine de stabilité		Fe/Al	
	%at. Al min	%at. Al max	(Fe/Al) min	(Fe/Al) max
<b>FeAl</b>	23	55	0.82	3.35
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	23	34	1.94	3.35
<b>Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub></b>	58	65	0.54	0.72
<b>FeAl<sub>2</sub></b>	66	66.9	0.49	0.52
<b>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></b>	70	73	0.37	0.43
<b>FeAl<sub>3</sub></b>	74.5	76.5	0.31	0.34

- La figure III.8 montre l'interface couche intermétallique/acier où on observe parfaitement la phase Fe<sub>3</sub>Al qui délimite la couche intermétallique avec un contraste plus clair. Cette couche est fine et se présente avec une épaisseur plus faible par rapport à Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.



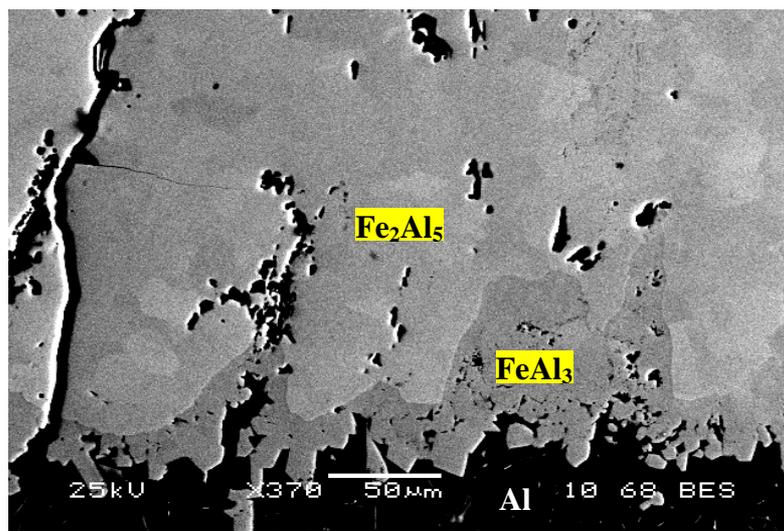
**Figure.III.8.** *Micrographie représentant l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn.*

- Au niveau du point C, dans la partie centrale de la couche intermétallique, on constate une phase majoritaire et homogène avec une composition de (27.75% at. Fe et 72.25% at. Al). Ces valeurs correspondent au composé Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Cette phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> de structure orthorhombique, présente une densité de lacunes très importante suivant l'axe « c »,

favorisant la diffusion de l'aluminium dans cette direction. Cela lui confère une cinétique de croissance rapide, selon une direction préférentielle surtout à haute température [9, 71].

- L'épaisseur de cette couche est plus importante que celle de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ce qui est dû à la différence de leur cinétique de croissance [62].
- L'analyse au point D, montre la présence de l'aluminium en forte teneur (99.83% at et 0.17% at en fer). Le contraste de cette couche apparait en sombre en raison de sa grande teneur en aluminium qui est relativement plus léger.
- Il semblerait néanmoins qu'une troisième phase soit présente en faible proportion à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium (point E), sa composition est de 76.14% at. Al et 23.86% at. Fe, rapport correspondant à la phase  $\text{FeAl}_3$ .

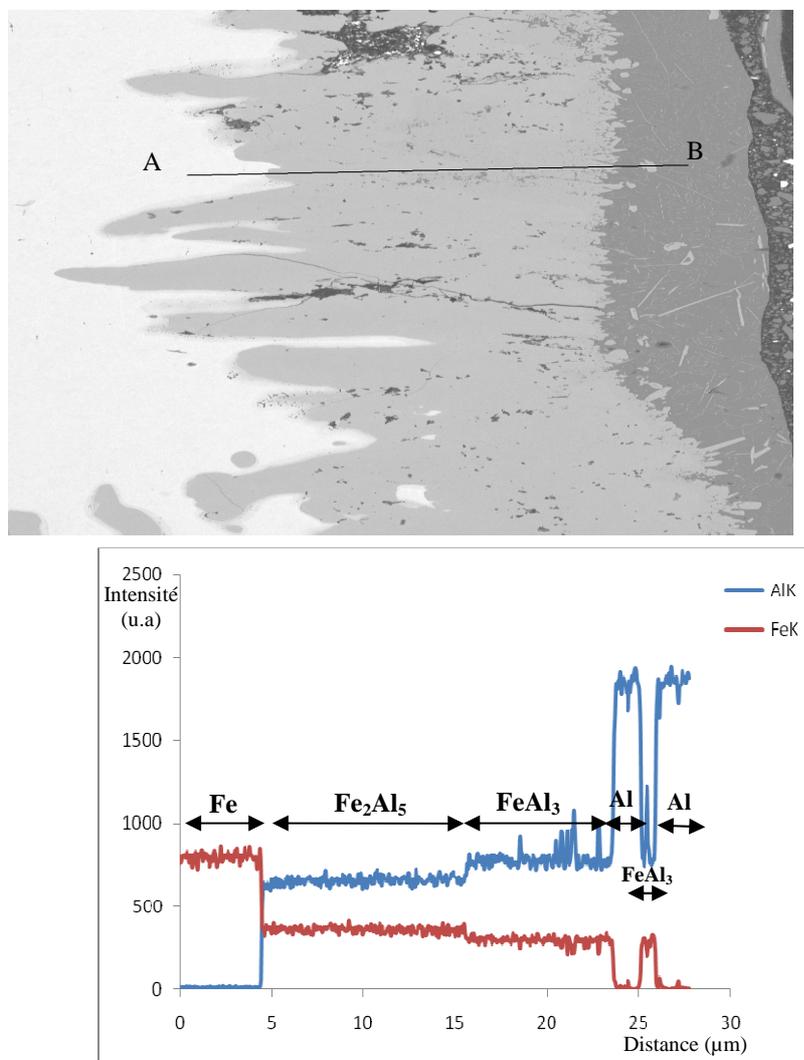
Cette phase minoritaire  $\text{FeAl}_3$  se trouve sous forme d'aiguilles ou de ramifications lamellaires et globulaires incrustée dans l'aluminium. Elle a tendance à se former à l'interface comme le montre la figure.III.9. Selon les travaux antérieurs [62], ces aiguilles ou ces ramifications lamellaires et globulaires se forment à l'interface. Ces aiguilles sont à l'origine de deux mécanismes : le premier est dû à une croissance irrégulière de la couche de réaction du côté de l'aluminium, ce qui forme un profil en dent de scie, puis en aiguilles suivies de leur détachement sous l'effet de la forte agitation régnant dans le bain d'aluminium liquide. Le deuxième mécanisme concerne la réaction chimique du fer qui est en sursaturation avec l'aluminium lors de la solidification [62].



*Figure.III.9. Micrographie de l'interface couche externe d'aluminium/couche intermétallique de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn*

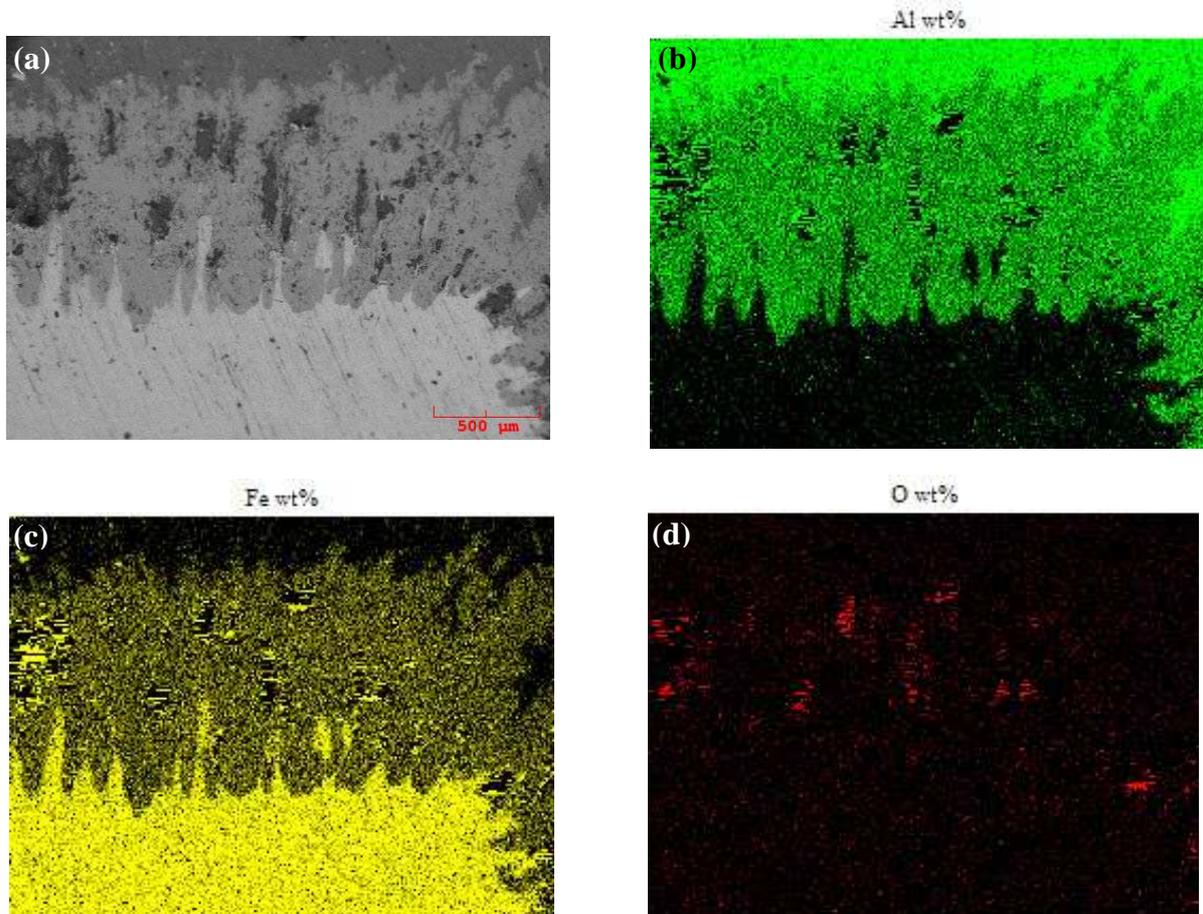
L'épaisseur de la phase  $\text{FeAl}_3$  à l'interface est relativement plus faible que celle de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , ce qui est du à la différence de leurs cinétiques de croissance [46, 64, 62].

Pour confirmer la formation des deux phases intermétalliques à savoir  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , un profil de concentration a été réalisé à travers les différentes couches suivant le segment AB, comme le montre la figure.III.10. Dans ce cas, on observe une différence notable des profils du fer et d'aluminium. Il se trouve qu'on peut attribuer chaque région aux phases identifiées par EDS-X. En effet, la différence d'intensités de l'aluminium et du fer suggère la présence des deux composés intermétalliques  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$  formés respectivement au niveau de la couche intermétallique et la couche externe d'aluminium.



**Figure III.10.** Profil de concentration de l'acier calorisé à  $800^\circ\text{C}$  pendant 90min.

Les cartographies X des éléments constitutifs sont présentées sur la Figure.III.11. Elles permettent de donner la répartition de ces éléments sur toutes les couches de calorisation.



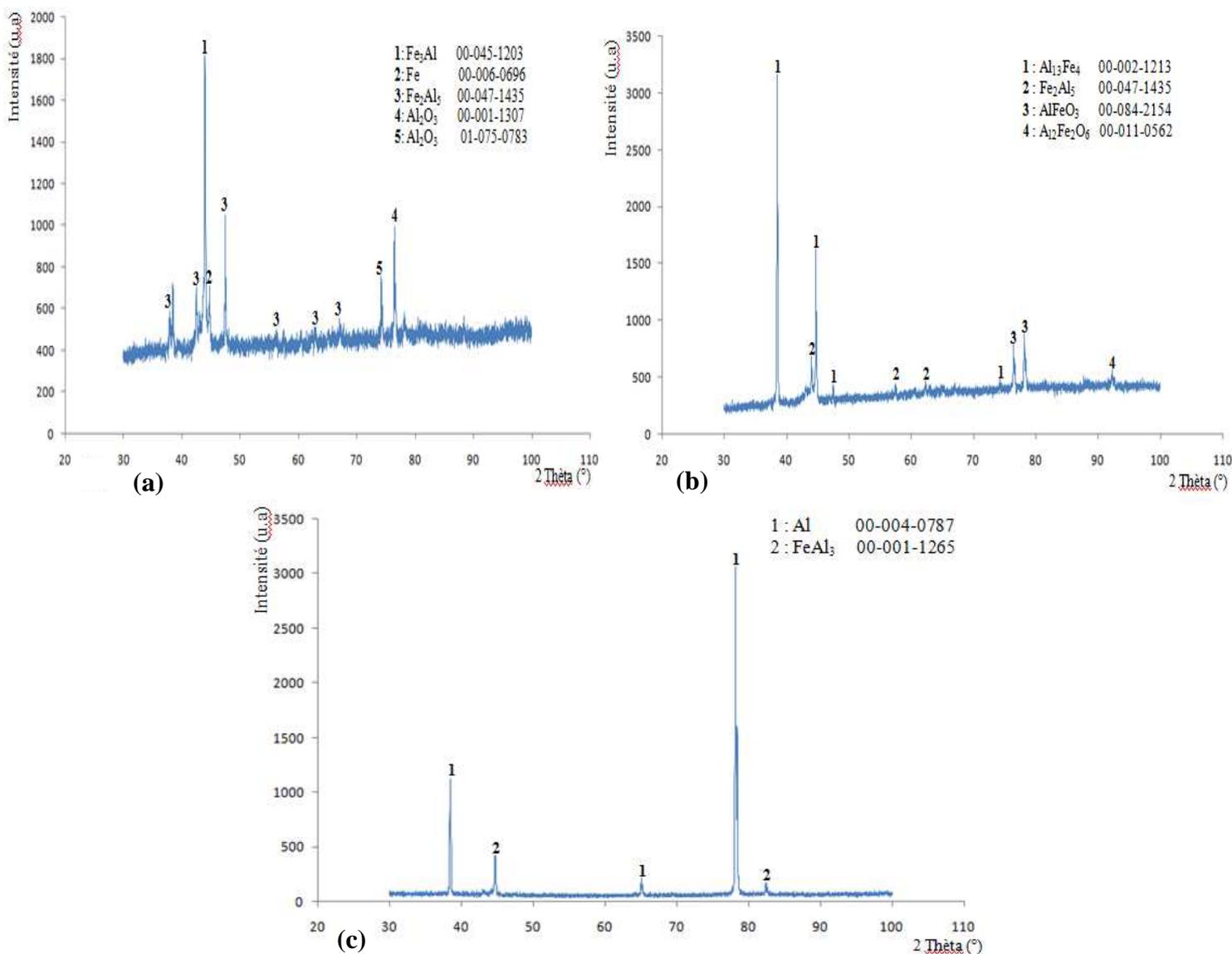
*Figure.III.11. Micrographie de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 90mn (a) et cartographies X de l'aluminium (b), du fer (c) et oxygène (d).*

La cartographie X du fer de cet échantillon révèle sa répartition sur toute la surface analysée. Sur la couche intermétallique, la répartition du fer est quasi homogène, mais sur la couche externe d'aluminium, on ne retrouve que des traces de fer dans l'aluminium. Celle de l'aluminium montre une forte teneur sur la couche externe et une répartition quasi homogène dans la couche intermétallique, et quelques traces dans le substrat d'acier. La cartographie X de l'oxygène révèle des ilots de concentration relativement ce qui plaide en faveur de la formation d'oxydes.

### c) Analyse par diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) est menée dans le but d'identifier les différentes phases formées lors de la calorisation. (La spectroscopie vient confirmer au contraire ce qui est identifié par DRX). Elle est réalisée dans les trois zones comprenant la couche intermétallique, à savoir l'interface couche intermétallique/acier et la couche externe d'aluminium. Les trois diffractogrammes obtenus, sont attribués aux couches correspondantes. L'analyse est réalisée avec une tension de 40 kv, un balayage entre 10 et 110° avec un pas de 0,01°.

La figure.(III.12.a, b et c) représente les diffractogrammes résultant de l'analyse des échantillons, pour les trois couches.



**Figure III.12.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 90min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

Le diffractogramme (a) révèle la formation du composé intermétallique  $\text{Fe}_3\text{Al}$  dont les raies sont notées par le chiffre 1. Ce composé est l'alliage principal présent à l'interface intermétallique/acier en couche très fine entourant la couche intermétallique. Il est nettement riche en fer formé par interdiffusion du fer et d'aluminium. Sa fiche JCPDS est donnée en annexe.

La phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ainsi que le fer pur sont détectés à ce niveau, vu que l'analyse englobe une grande surface. On constate aussi des pics d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ainsi que  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  qui se sont formés suite à l'oxydation en surface de l'acier calorisé.

Le diffractogramme (b) correspondant à la couche intermétallique révèle la présence des raies caractéristiques de la phase  $\text{FeAl}_3$  donnée par la stœchiométrie  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  et la phase majoritaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  bien que ses pics apparaissent moins intenses par rapport à la phase  $\text{FeAl}_3$ , ce qui est du probablement au fait que dans la surface analysée la phase  $\text{FeAl}_3$  prédomine.

En outre, l'analyse montre la formation des deux composés  $\text{AlFeO}_3$  et  $\text{Al}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6$  suite au contact de l'oxygène en surface de l'acier calorisé.

Le diffractogramme (c) révèle la présence de l'aluminium en forte teneur ainsi que la combinaison intermétallique  $\text{FeAl}_3$  en faible proportion. Elle se trouve sous forme d'aiguilles, c'est pourquoi ses pics de diffraction sont de faibles intensités.

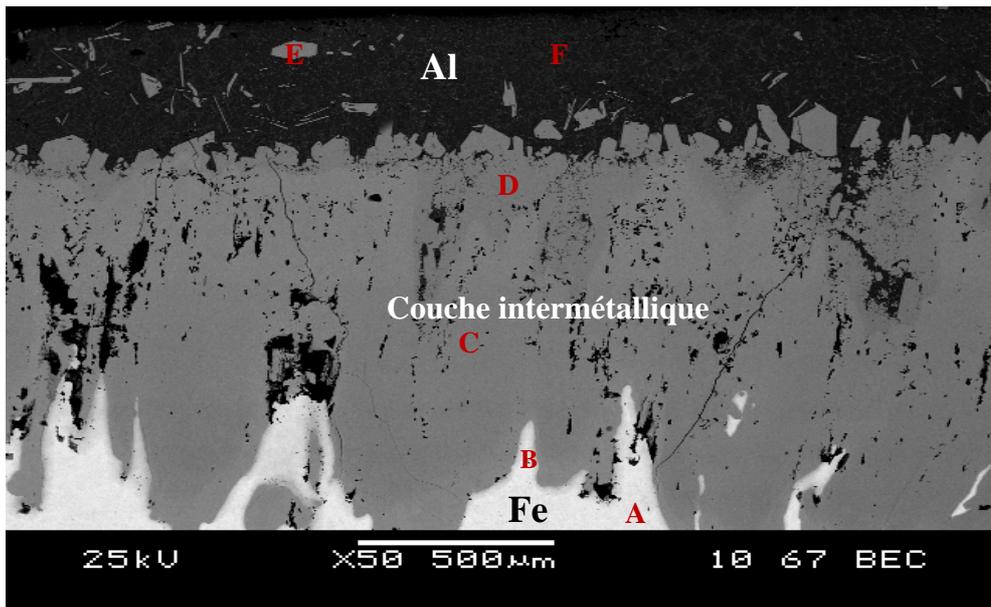
Ces résultats sont en accord avec les analyses réalisées précédemment par EDS-X et contraste chimique.

Tout ce qui a été dit dans le paragraphe supérieur reste valable aussi à tous les autres qui ne diffèrent que par le temps de calorisation

#### **III.1.4.2. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 180mn à 800°C**

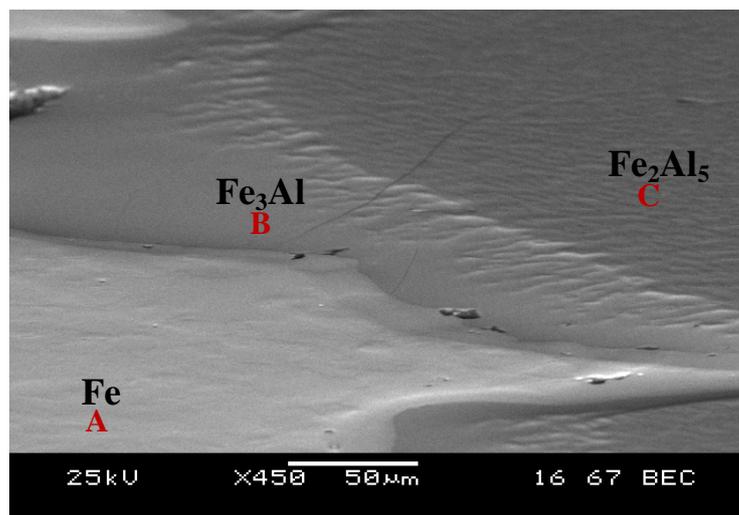
##### **a) Morphologie de la couche intermétallique**

La micrographie obtenue de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 180mn montre une couche intermétallique plus importante que celle de l'acier calorisé pendant 90mn. Elle est de l'ordre de 1200 $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



**Figure.III.13.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 180mn

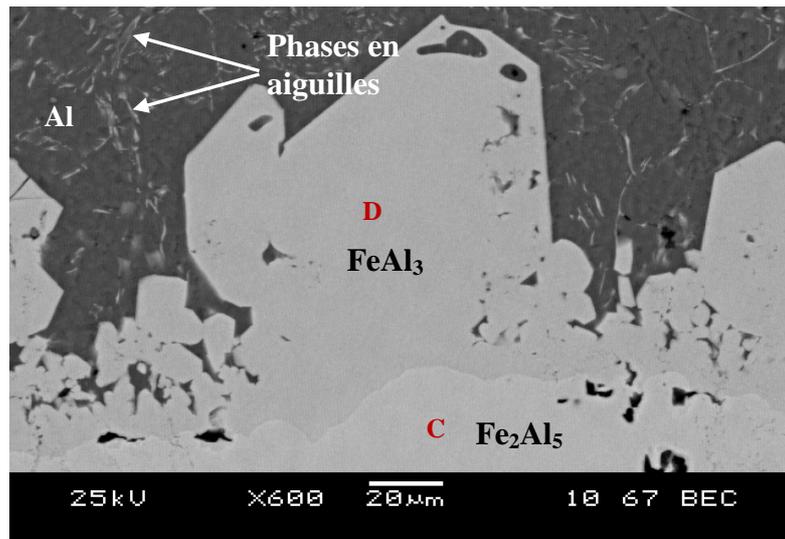
Du point de vu morphologique, on observe un profil identique à celui observé avec l'acier calorisé à 90min. Ce profil se présente sous une forme irrégulière, en profil de dents de scie qui se développe et s'oriente perpendiculairement vers le substrat d'acier (figure.III.14).



**Figure.III.14.** Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 180mn à l'interface couche intermétallique/acier

A l'interface, on observe également une fine couche épaisse et dense qui délimite l'interface ayant un contraste différents des autres couches voisines cela a été déjà illustré dans l'acier calorisé à 90min. bien que l'épaisseur de cette couche soit faible, mais elle semble un peu plus importante comparant à celle de 90min.

Idem pour l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium, qui présente une morphologie relativement dentelée (figure .III.15).



**Figure.III.15.** Micrographie de l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à Al pur à 800°C pendant 180mn.

Comme il a été déjà mis en évidence précédemment, la formation de phase sous différentes formes (aiguilles et globulaires) à l'interface se détachent sous l'effet de la forte agitation du bain d'aluminium et également suite à la réaction chimique du fer en sursaturation avec l'aluminium lors de la solidification [62]. Ces phases en aiguilles se trouvent noyées dans la matrice d'aluminium et se lient entre elles en formant des schémas géométriques.

On observe également des fissures à l'intérieur de la couche intermétallique qui semblent perpendiculaire à l'interface avec une propagation à l'intérieur des couches. Ces fissures sont à l'origine de la différence de coefficient de dilatation linéique entre le fer, l'aluminium et l'intermétallique. De même, une porosité distribuée dans la couche intermétallique a été observé. Cette porosité qui est marquée à l'interface semble du à la différence de coefficient de diffusion entre le fer et l'aluminium qui engendre un effet Kirkendall. Elle est attribuée aussi à la dissolution du fer dans le bain d'aluminium liquide.

### b) Composition chimique des couches

Les différentes couches ont été analysées par spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDS), les résultats sont confinés dans le tableau.III.4. On constate des résultats identiques à ceux obtenus avec l'acier calorisé à 90min.

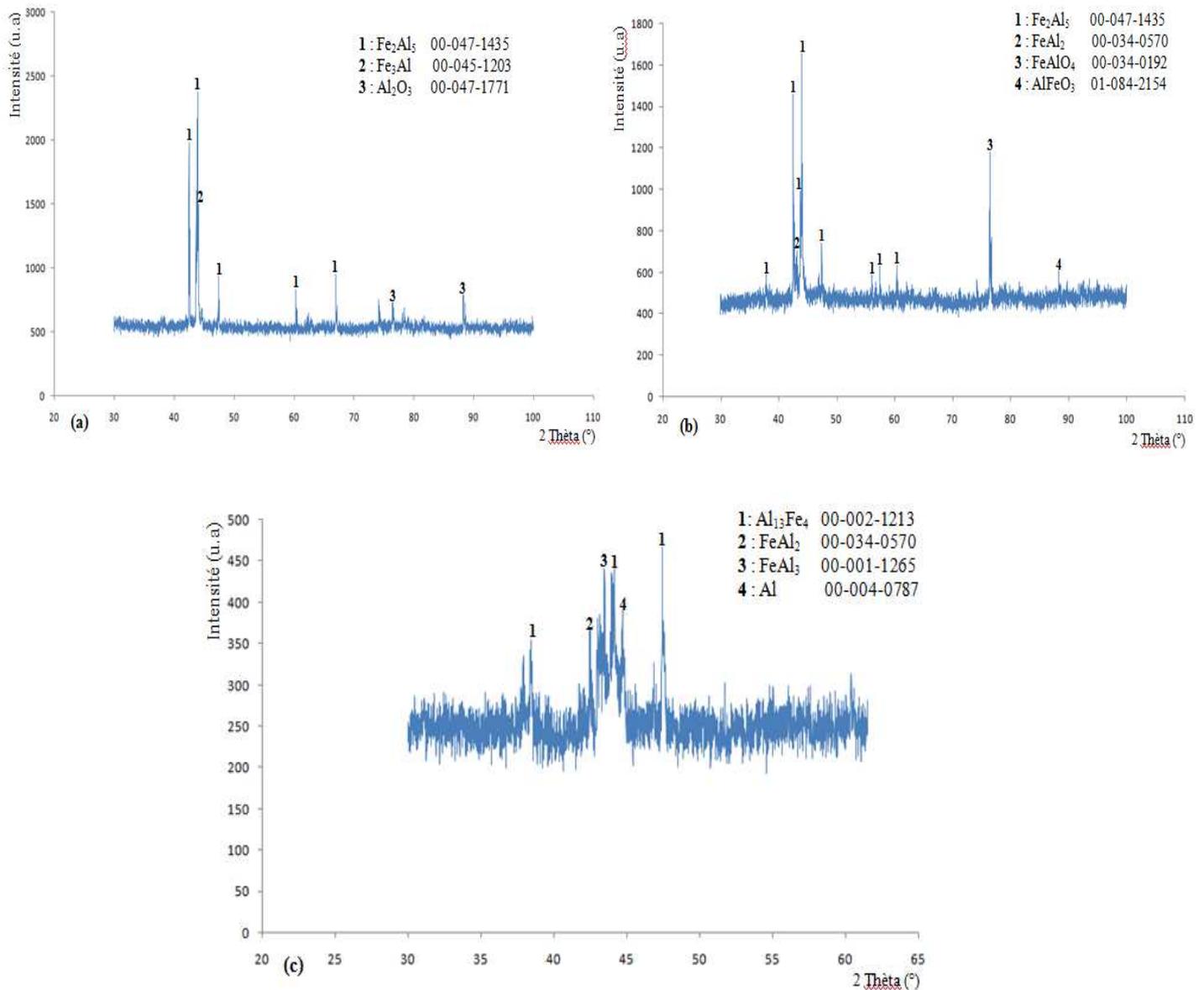
*Tableau. III.4. Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur pendant 180min à 800°C*

	<b>Fe (at %)</b>	<b>Al (at %)</b>	<b>Phase</b>
<b>A</b>	97.24	00.97	Fe
<b>C</b>	27.51	71.84	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
<b>B</b>	75.22	24.78	Fe <sub>3</sub> Al
<b>D</b>	23.59	76.22	FeAl <sub>3</sub>
<b>E</b>	23.46	76.43	FeAl <sub>3</sub>
<b>F</b>	00.69	99.18	Al

- L'analyse à l'interface couche intermétallique/ acier (point B) a détecté une phase minoritaire qui délimite l'interface et qui est présente à faible proportion dont la composition est (75,22%at. Fe et 24,78%at. Al) et le rapport Fe/Al est égale à 3,03 d'après le tableau.III.3, ceci montre que cette phase est Fe<sub>3</sub>Al.
- Une deuxième phase majoritaire et homogène détectée sur la partie centrale (point C) qui compose essentiellement la couche intermétallique, avec une composition (27,51%at. Fe ; 71,84%at. Al) et Fe/Al=0,38, ceci permettent d'identifier la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.
- Une troisième phase soit présente à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium (point D) en faible proportion, dont la composition chimique est de l'ordre de (23.46%at. Fe ; 76.43%at. Al) et Fe/Al=0,31, ce qui suggère qu'il s'agit du composé FeAl<sub>3</sub>. Ce dernier est le composé constitutif des phases en aiguilles qui se trouvent noyées dans la matrice d'aluminium. La composition chimique au point E dans l'aluminium liquide confirme ce résultat.

### c) Analyse par diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction X de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 180min a été effectuée sur les différentes couches. Les spectres correspondants sont présentés en figure.III.16 ci-dessous,



**Figure III.16.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 180min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

Le diffractogramme (a) obtenu suite à l'analyse de l'interface couche intermétallique/acier révèle la formation de deux combinaisons intermétalliques  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Le composé  $\text{Fe}_3\text{Al}$  est le principal alliage formé au niveau de l'interface bien que son intensité soit plus faible par rapport à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Ceci est dû à sa faible proportion à l'interface. La présence de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  confirme que l'analyse a été repérée sur une surface qui s'étale jusqu'à la couche intermétallique.

On constate notamment la formation de l'alumine en surface suite à l'oxydation de l'acier calorisé.

L'analyse au niveau de la couche intermétallique (b) de l'échantillon calorisé révèle des raies caractéristiques de la phase majoritaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  avec des intensités importantes sachant que cette phase occupe un large domaine dans la partie centrale. Le spectre révèle également des raies correspondantes à la phase  $\text{FeAl}_2$  bien qu'elle n'ait pas été mise en évidence par les analyses EDS-X par microscopie électronique à balayage.

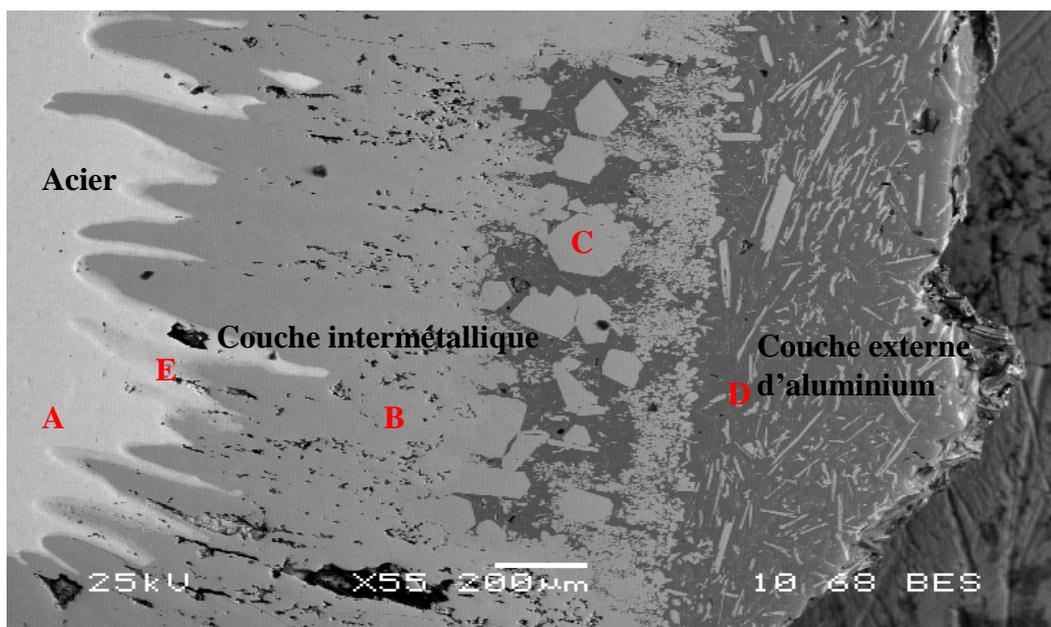
Le spectre montre également la formation des composés  $\text{FeAlO}_4$  et  $\text{AlFeO}_3$  suite à l'oxydation de la surface calorisée.

Le spectre de diffraction X correspondant à la couche externe d'aluminium (c) a mis en évidence la phase  $\text{FeAl}_3$  et celle donnée par la stœchiométrie  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  comme raies principales. On observe également de l'aluminium ainsi que le pic correspondant à la phase  $\text{FeAl}_2$  malgré qu'elle n'ait pas été mise en évidence par EDS-X.

### III.1.4.3. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 270min à 800°C

#### a) Morphologie de la couche intermétallique

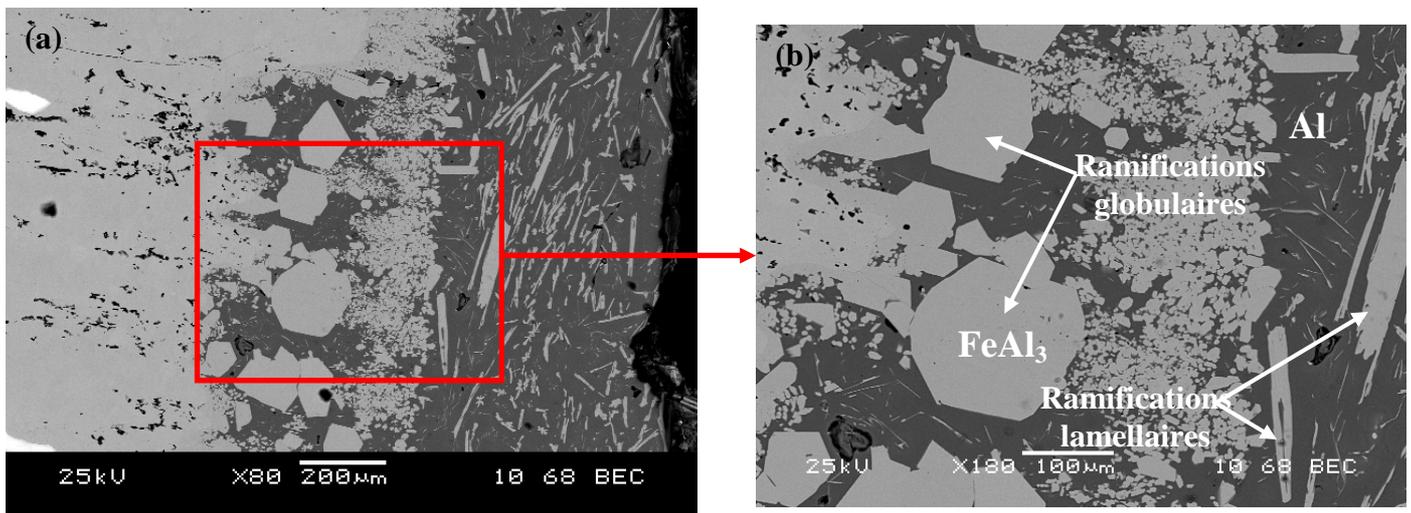
En prolongeant le temps d'immersion de 270min, la morphologie à l'interface demeure en dents de scie, une morphologie identique aux résultats précédents.



*Figure.III.17. Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 270mn*

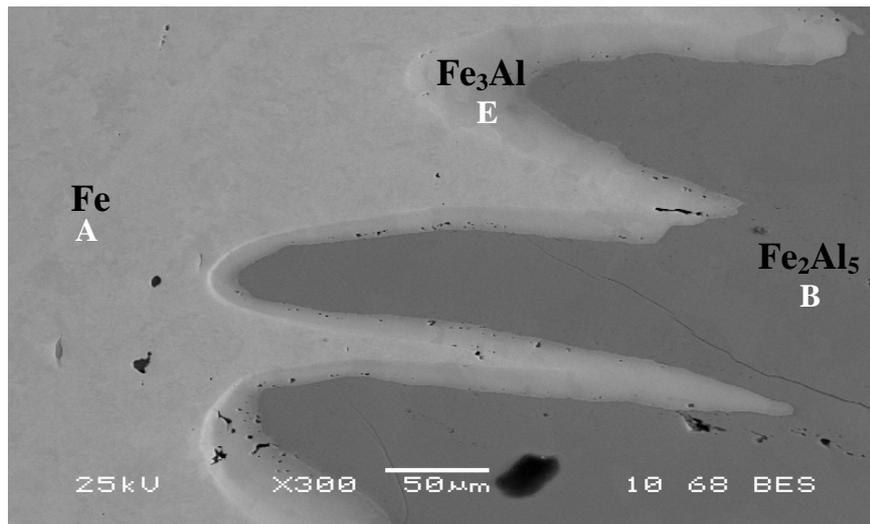
La différence principale entre les durées de traitement de calorisation (90min, 180min et 270min) concerne l'épaisseur de la couche intermétallique formées qui varie entre 800, 1200 et 1600 $\mu$ m. L'augmentation de l'épaisseur en fonction du temps peut être attribuée à la réactivité importante de l'aluminium liquide avec l'acier.

La couche externe d'aluminium, présente une forte concentration de composés intermétalliques précipités dans la matrice d'aluminium. Ces phases qui se forme à l'interface couche intermétallique/couche d'aluminium se détachent pour se trouver noyées et accumulées dans la matrice d'aluminium. Ces phases apparaissent sous différentes formes géométriques (aiguilles, globules, cercles) avec un contraste différents des autres couches voisines (figure.III.18). On observe même un aspect spongieux de ces phases qui s'alignent à l'interface. La densité et la taille de ces composés sont d'autant plus élevées que la durée d'immersion est importante. Ce résultat concorde avec les travaux antérieurs [71].



**Figure.III.18.** (a) Micrographie de la couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à 800°C pendant 270mn et (b) agrandissement de la figure (a).

L'interface couche intermétallique/acier (figure.III.19), évolue vers une morphologie dentelée dirigée vers l'acier ou sous forme de langue, comme il a été trouvé précédemment.



**Figure.III.19.** Micrographie de l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C pendant 270mn.

On observe aussi une porosité notable située à l'intérieure de la couche intermétallique. Elle est attribuée à la dissolution du fer dans l'aluminium liquide lors du chauffage.

#### b) Composition chimique des couches

Les résultats d'analyse de cet acier calorisé à 270min de maintien sont répertoriés dans le tableau.III.5.

**Tableau III.5.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur pendant 270min à 800°C

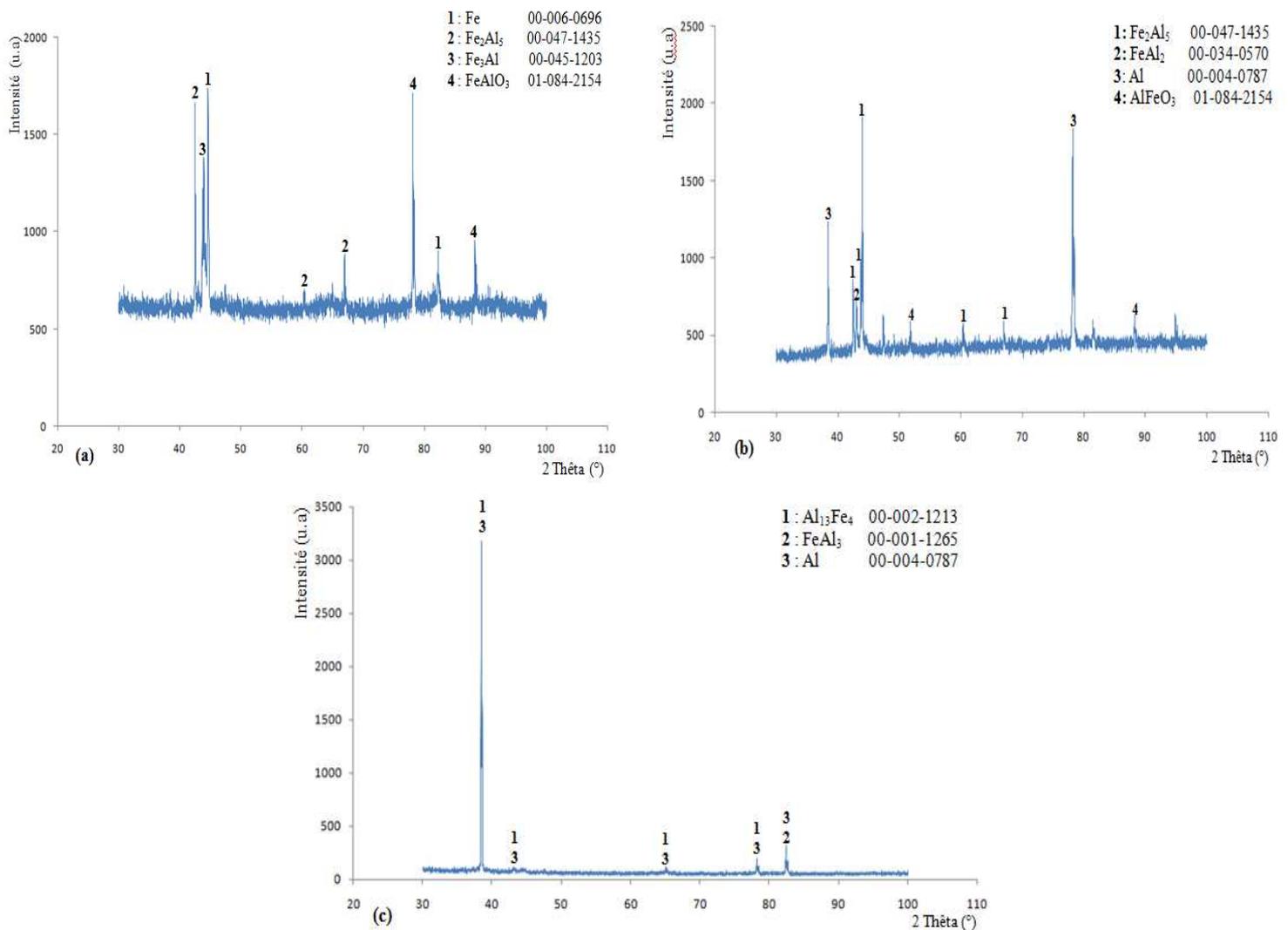
	Al (at%)	Fe (at%)	Phase FeAl
<b>A</b>	00.00	98.17	Fe
<b>B</b>	73.19	26.81	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
<b>C</b>	76.78	23.22	FeAl <sub>3</sub>
<b>D</b>	99.26	00.74	Al
<b>E</b>	25,08	74,92	Fe <sub>3</sub> Al

Les analyses montrent également la formation majoritaire de la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (point B) à l'intérieur de la couche intermétallique dont la composition (26,81%at. Fe ; 73,19%at Al) et Fe/Al=0,37, ces paramètres confirme ainsi la formation de cette phase qui est riche en aluminium dans la partie centrale de la couche.

- La présence de la phase  $\text{FeAl}_3$  coté aluminium (point C) en faible proportion a aussi été mise en évidence puisque la composition (76,78%at. Al ; 23,22%at. Fe) et le rapport Fe/Al soit égal à 0,31, ce qui a permis d'identifier la nature de cette phase
- Une autre phase minoritaire à l'interface couche intermétallique/acier (point E) comme le montre la figure.III.22. Cette phase se présente avec une composition de (24,08%at. Al ; 74,92%at. Fe) et un rapport Fe/Al égal à 2,9, ce qui a permis d'identifier la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

### b) analyse par diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) pour l'échantillon calorisé pendant 270min a été menée sur les trois couches de cet acier. Les spectres correspondant sont présentés sur la figure.III.20.



**Figure III.20.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur pendant 270min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

L'analyse à l'interface couche intermétallique/acier (a) révèle la présence du fer et des pics correspondant à la combinaison intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . La phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  est également identifiée avec une faible intensité de son pic, qui est dû probablement à sa faible proportion à l'interface.

L'oxygène semble présent à l'interface sous forme de  $\text{FeAlO}_3$  suite à l'oxydation de la surface calorisée.

Le spectre obtenu au niveau de la couche intermétallique (b) révèle la présence des raies caractéristiques du composé intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , qui constitue principalement la couche intermétallique. Le composé  $\text{FeAl}_2$  est identifié par DRX bien qu'il n'ait pas été mis en évidence par EDS-X. En outre, on constate des raies correspondantes à l'aluminium, qu'on peut attribuer à l'abondance de l'aluminium en surface qui n'a pas réagi avec le fer pour former des composés intermétalliques.

L'oxydation en surface de l'acier calorisé est quasiment présente sous forme du composé  $\text{AlFeO}_3$  lors du contact avec l'oxygène de l'air.

Au niveau de la couche externe d'aluminium, on constate des raies d'aluminium qui coïncident avec celles du composé intermétalliques  $\text{FeAl}_3$ . Cette phase  $\text{FeAl}_3$  se trouve sous forme d'aiguilles ou de phases globulaires noyées dans la matrice d'aluminium. Ces résultats confirment les analyses réalisés précédemment avec l'EDS-X.

## III-2. Etude de la calorisation de l'acier XC48 dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C

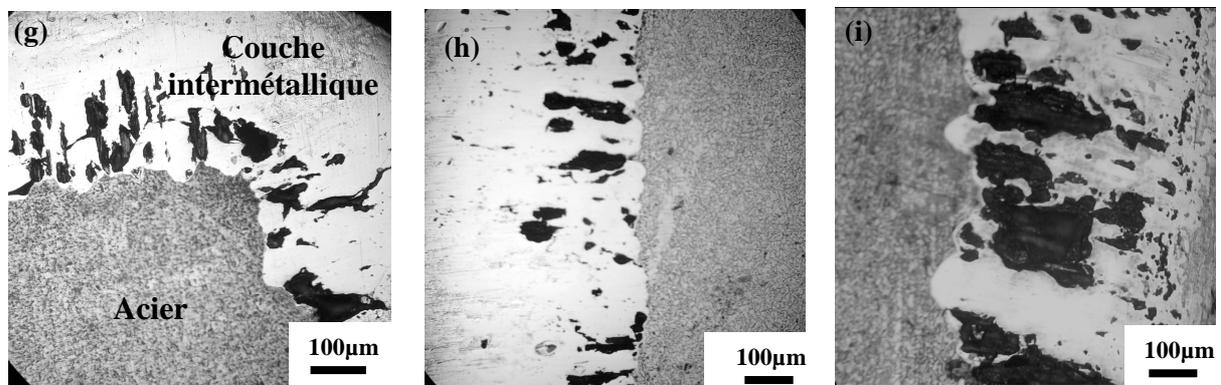
### III.2. Calorisation dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C

Afin de pallier à la porosité et les crevasses néfastes à nos aciers calorisés, nous avons pensé à saturer au préalable notre bain d'aluminium en fer avec 6% en masse, conformément au diagramme de phase fer-aluminium qui prévoit une dissolution de 6% de fer à 800°C.

Le bain d'alliage Al-6%Fe est obtenu dans les mêmes conditions que le bain d'aluminium pur. Les échantillons ont subi des analyses identiques que précédemment.

#### III.2.1. Observation au Microscope Optique

Ces micrographies observées en figures (III.21) révèlent la morphologie de la couche intermétallique. En comparant ces micrographies à celles obtenues en figures (III.3), on constate que dans la calorisation à l'aluminium pur, la couche intermétallique semble irrégulière avec un profil en dents de scie comme on l'avait signalé en dessous. Alors que dans le cas de la calorisation dans un bain d'alliage (Al-6%Fe), la couche intermétallique a tendance à devenir rectiligne avec une interface plane et homogène. On observe dans ce cas que des traces en dents de scie. D'après ce résultat, on peut conclure que l'allure en dents de scie se forme lors de la dissolution du fer dans l'aluminium.



**Figure III.21.** Micrographies des échantillons calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C. (g) 90mn, (h) 180mn et (i) 270mn de temps de maintien.

Le but de la saturation du bain d'aluminium en fer est bien l'élimination des crevasses et les pores engendrés par la dissolution du fer dans l'aluminium. Mais d'après nos résultats (figure III.21), on constate la formation permanente de cette porosité au niveau de la couche intermétallique. Ce qui suggère que cette porosité est liée non seulement à la dissolution du fer dans l'aluminium mais aussi à la différence des coefficients de diffusion du fer et

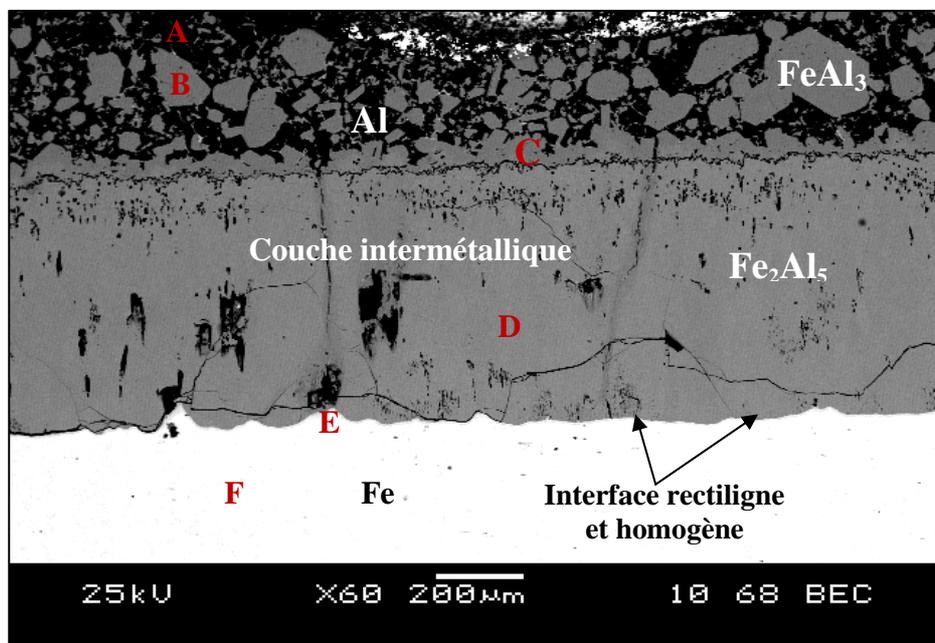
d'aluminium ( $D_{Fe} \gg D_{Al}$ ) [15] qui s'accompagne d'un effet Kerkendall. Cet effet, associé au départ d'atomes de fer, favorise l'apparition de pores dans le revêtement, dont le nombre et la taille sont fonction de la durée du traitement et de la température.

### III.2.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

#### III.2.2.1. Acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe pendant 90mn à 800°C

##### a) Morphologie de la couche intermétallique

L'utilisation d'un bain d'alliage Al-6%Fe, a provoqué une modification de la morphologie de la couche intermétallique du coté de l'acier avec un aspect rectiligne et homogène. Ce profil est représenté sur figure III.22.



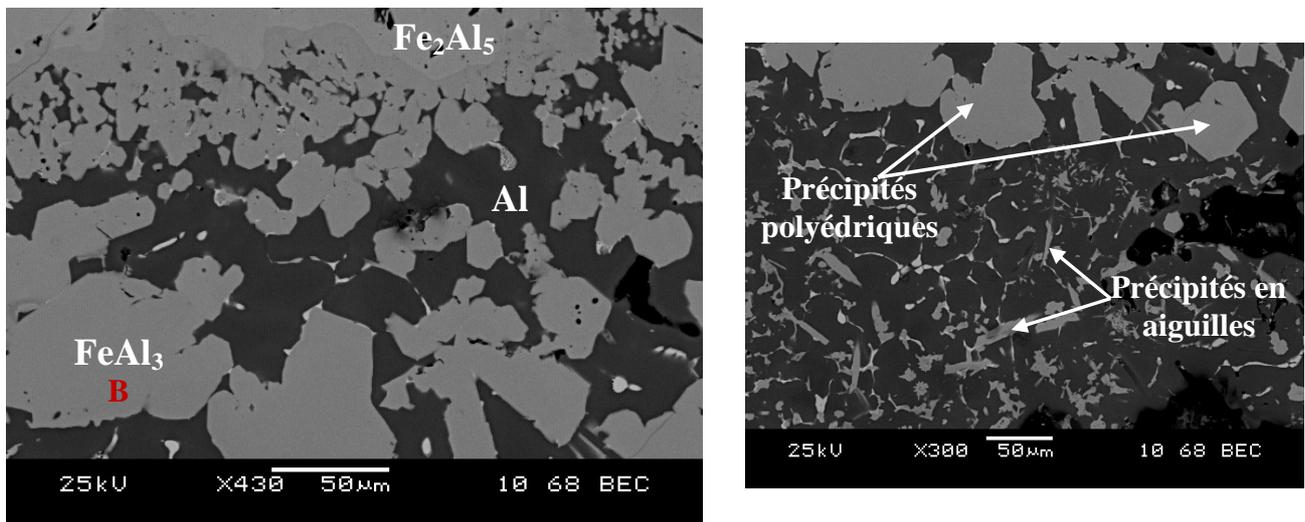
*Figure.III.22. Micrographie de l'acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe à 800°C pendant 90mn*

Le contact fer-aluminium provoque, en premier lieu, une dissolution du fer dans l'aluminium suivi d'une interdiffusion des deux éléments. Cette dissolution provoque une irrégularité de la couche intermétallique qui évolue vers un aspect dentelée, ce qui a été obtenu dans le cas de la calorisation à l'aluminium pur. Par contre, lors de la saturation du bain d'aluminium au préalable avec 6% en fer, la couche intermétallique évolue vers un profil rectiligne et uniforme. En effet, l'aluminium étant saturé en fer, le substrat garde la forme rectiligne à l'interface car la dissolution devient limitée.

Le contact de l'acier avec le bain s'accompagne d'une interdiffusion entre le fer et l'aluminium et par conséquent la couche intermétallique formée avance vers l'acier avec une morphologie quasi-plane et homogène.

De ce fait, l'irrégularité de l'interface ou la formation des dents de scie se produit par dissolution du fer dans l'aluminium.

Contrairement à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium, comme le montre la figure.III.23 qui présente un aspect en dents de scie comme il a été déjà mis en évidence dans la calorisation à l'aluminium pur. On observe également des composés intermétalliques précipités qui se forment à l'interface de la couche externe et se détachent par la suite sous l'action de l'agitation régnant dans le bain liquide ainsi que sous l'effet de la précipitation à partir de l'aluminium saturé en fer.



*Figure.III.23. Micrographies de la couche externe d'aluminium de l'acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe à 800°C pendant 90mn.*

Ces précipités apparaissent sous différentes formes géométriques, aiguilles et polyédriques avec une forte concentration dans la couche d'aluminium. Selon l'explication de **Mehdi SALEM [71]**, la limite de solubilité du fer dans l'aluminium est de 6% à la température de 800°C. Une partie du fer se trouve donc en solution solide dans l'aluminium et l'autre partie en excès forme avec l'aluminium des composés intermétalliques apparaissant sous différentes formes. Lors du refroidissement, la limite de solubilité du fer dans l'aluminium diminue considérablement, ce qui entraîne son rejet de la matrice d'aluminium. Le fer précipite alors,

en formant des cristaux allongés et polyédriques constitués de la phase  $\text{FeAl}_3$  [71]. Ce résultat est en bon accord avec les micrographies et les analyses EDS-X effectuées.

Des fissures importantes ont été mises en évidence dans la couche centrale. Ces fissures semblent parallèles à l'interface, du côté acier et de l'aluminium et tendent à se propager le long des deux interfaces couche intermétallique/acier ou couche intermétallique/couche d'aluminium. Il est à signaler aussi la présence des fissures perpendiculaires à l'interface qui traverse toute la couche intermétallique. Ces fissures sont à l'origine de la différence de coefficients de dilatation linéique entre l'acier, l'intermétallique et la couche externe d'aluminium qui crée des contraintes au niveau de l'interface provoquant la fissuration vu le caractère fragile des composés intermétalliques [14].

En outre, une porosité accrue a été observée à l'intérieur de la couche intermétallique. Elle se trouve distribuée d'une manière dense sous forme de pointillés continue (microporosité). Par contre à l'interface du côté acier, cette porosité semble plus développée avec des pores importants. Cette porosité n'est donc pas due à la dissolution du fer dans l'aluminium mais bien à la différence des coefficients de diffusion du fer et de l'aluminium, ce qui engendre un effet kirkendal.

### b) Composition chimique de la couche intermétallique

La composition chimique déterminée par EDS-X a permis d'identifier la nature des phases intermétalliques qui composent les différentes couches en condition isotherme à la température de  $1000^\circ\text{C}$  pendant une durée d'immersion de 90min.

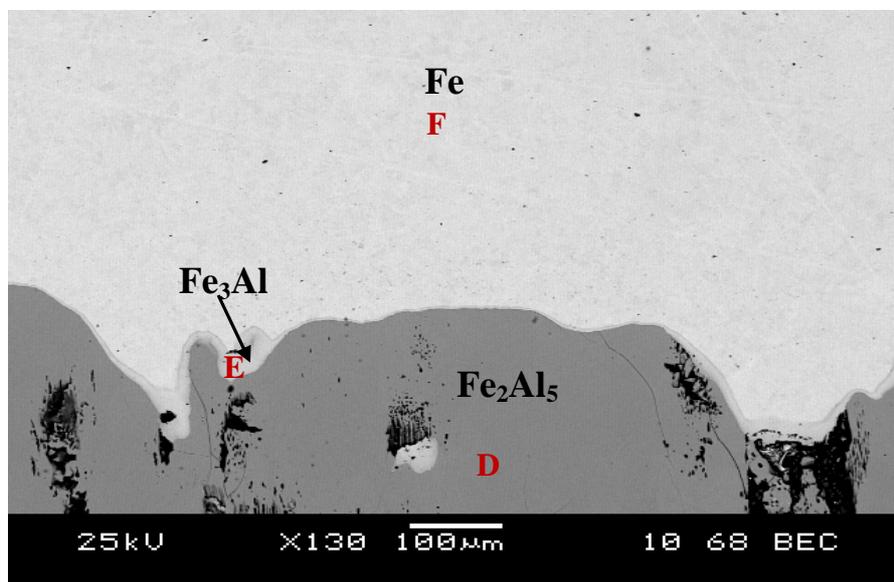
Les phases intermétalliques obtenues lors de la calorisation dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) sont typiquement similaires à celles obtenues avec la calorisation à l'aluminium pur. En effet, la présence du fer dans le bain d'aluminium liquide ne semble pas modifier la nature des phases formées dans la couche intermétallique.

Les résultats d'analyses obtenus sont répertoriés dans le tableau.III.6 ;

**Tableau III.6.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à (Al-6%Fe) à  $800^\circ\text{C}$  pendant 90min

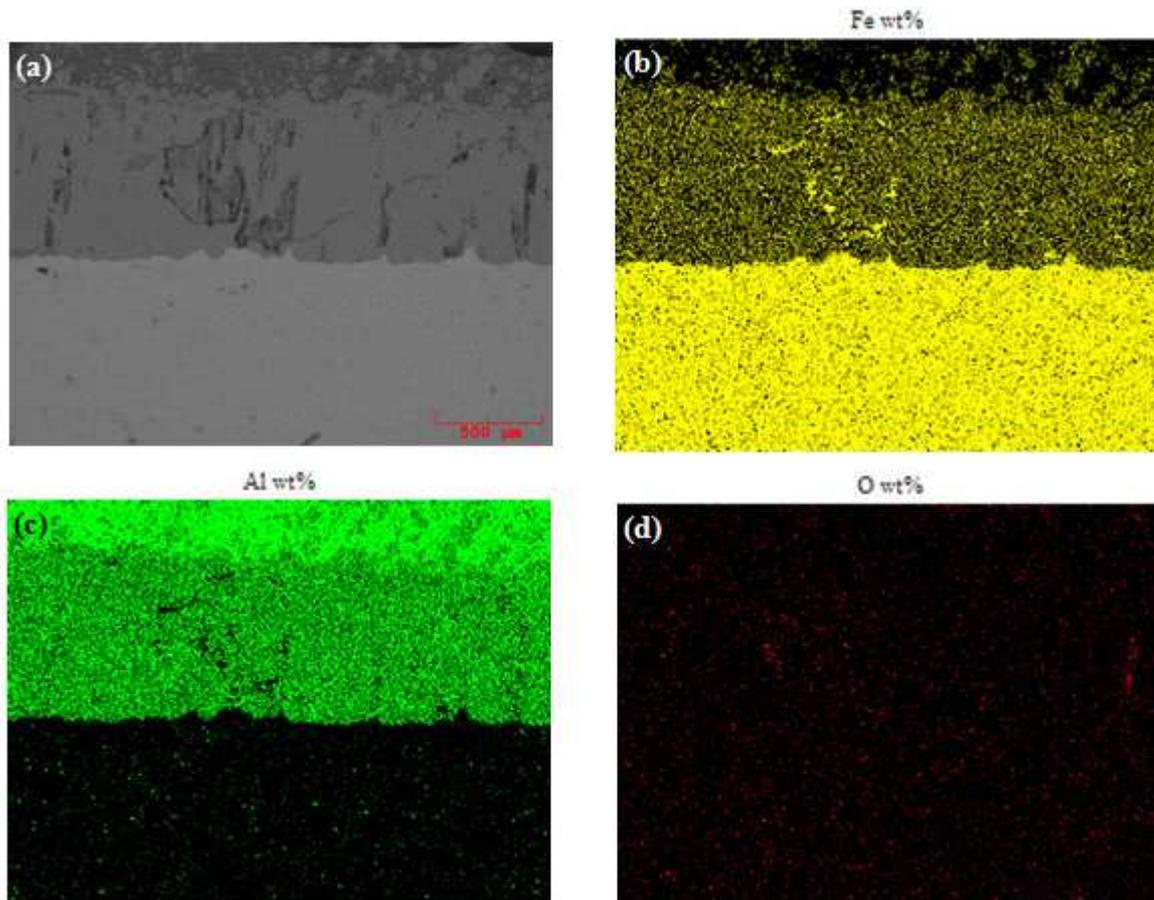
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>Al (at%)</b>	99,66	78,82	76,47	72,86	18,57	00,00
<b>Fe (at%)</b>	00,34	21,18	23,53	27,14	81,43	100
<b>Phase FeAl</b>	<b>Al</b>	<b>FeAl<sub>3</sub></b>	<b>FeAl<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></b>	<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	<b>Fe</b>

- Les analyses réalisées montrent également la formation majoritaire de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (point D) à l'intérieur de la couche intermétallique, avec une composition (72,86at% Al ; 27,14at% Fe), avec un rapport de Fe/Al égale à 0,37. Ceci nous a permis d'identifier qu'il s'agit de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .
- On peut néanmoins supposer là aussi la présence de la phase  $\text{FeAl}_3$  côté aluminium (point B et C) avec une composition (76,47%at. Al ; 23,53%at. Fe) avec un rapport Fe/Al égale à 0,31, laisse supposer la formation de la phase  $\text{FeAl}_3$ , bien que la quantité de cette phase soit inférieure à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , du point de vu proportion et épaisseur. Au point (B), il semble la formation de la même phase  $\text{FeAl}_3$ , qui se présente sous forme de précipités noyés et distribués aléatoirement dans la matrice d'aluminium. Ces précipités présentent une forte concentration dans la couche externe d'aluminium.
- En revanche, à l'interface couche intermétallique/acier (point E en figure.III.23), on retrouve bien la présence de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  côté acier avec une faible épaisseur. En effet, la comparaison de la composition chimique en fer et en aluminium et le rapport Fe/Al obtenus semblerait indiquer la formation de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .



*Figure.III.24. Micrographie de l'interface intermétallique/acier de l'acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 90mn*

Les cartographies X du fer, d'aluminium et de l'oxygène sont présentées sur les figures suivantes,

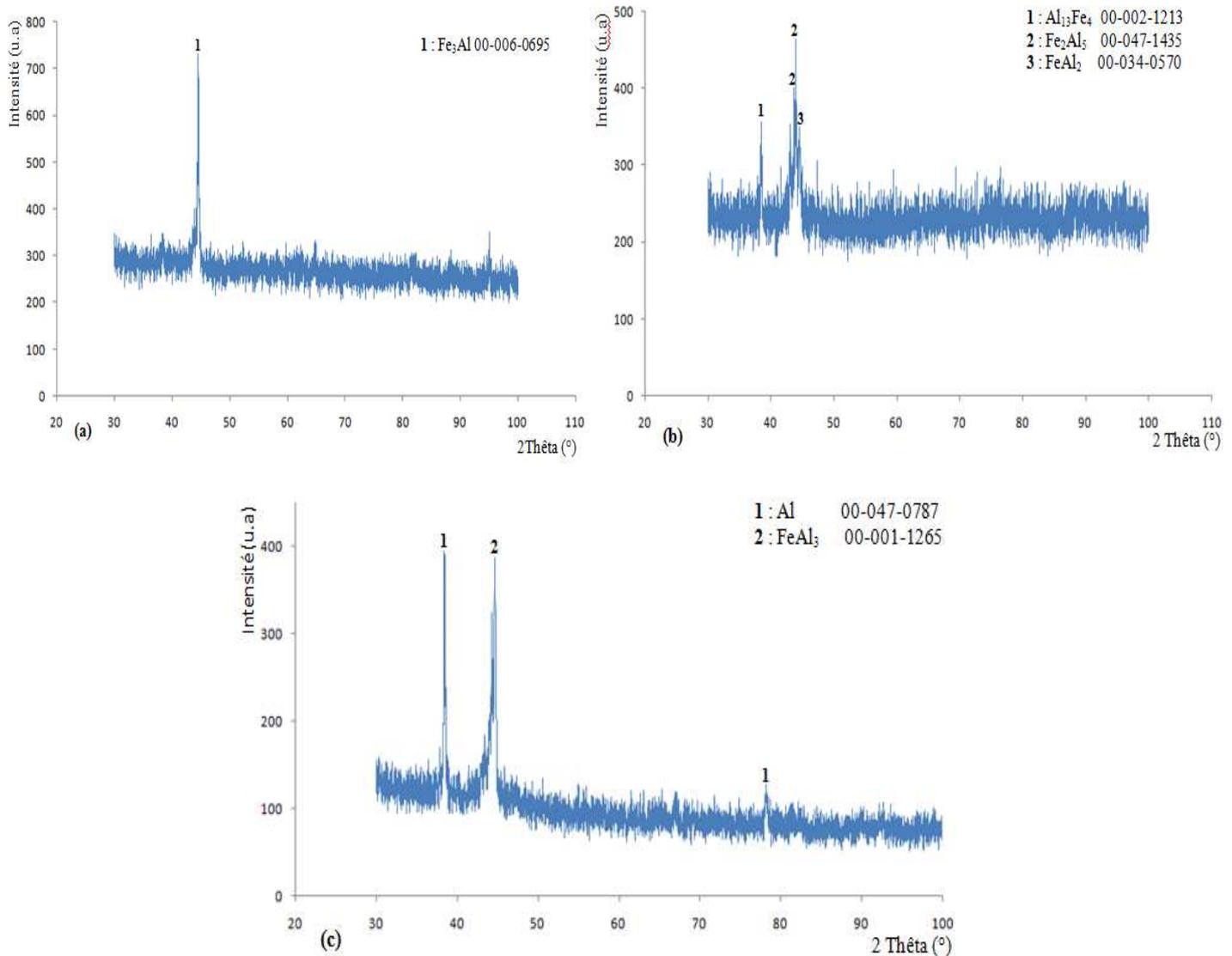


**Figure.III.25.** Micrographie de l'acier calorisé à l'aluminium saturé en fer a 800°C pendant 90mn (a) et cartographie X du fer (b), d'aluminium (c) et de l'oxygène (d).

La cartographie X correspondante au fer révèle sa répartition au niveau de toute la surface analysée notamment au niveau de l'acier. Sur la couche intermétallique, la distribution du fer est relativement homogène, alors qu'on ne retrouve que des traces au niveau de la couche externe d'aluminium. Idem pour la cartographie X de l'aluminium, elle montre une distribution sur toute la surface analysée notamment au niveau de la couche externe d'aluminium. Sa répartition est homogène sur la couche intermétallique, et quelques traces sur la couche d'acier. La cartographie X de l'oxygène révèle une répartition homogène sur toute la surface analysée. La présence de l'oxygène en excès sur la surface supérieure peut s'expliquer par la formation d'oxyde d'aluminium instantané pendant le refroidissement à l'air.

### c) Analyse par diffraction de rayon X

L'identification des phases intermétalliques par diffraction de rayons X a été réalisé par analyse des différentes couches obtenues lors de la calorisation de l'acier dans un bain d'alliage (Al-6%Fe). Les résultats obtenus semblent identiques à ceux calorisé à l'aluminium pur.



**Figure III.26.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 90min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

L'indexation du diagramme de diffraction obtenu, lors de l'analyse de l'interface couche intermétallique/acier (a), permet de mettre en évidence un pic intense caractéristique de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Cette phase a été déjà mise en évidence par les analyses EDS-X.

On observe également au niveau de la couche intermétallique (b) la présence des pics correspondant à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , qui est la phase majoritaire de la couche intermétallique. Le diffractogramme révèle aussi la présence de la phase  $\text{FeAl}_3$  (donnée par la stoechiométrie  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ). La présence de cette phase confirme que l'analyse a été repérée en une zone comprenant à la fois les deux phases. L'analyse repère aussi la formation de la phase  $\text{FeAl}_2$  alors qu'elle n'ait pas été mise en évidence par les analyses EDS-X.

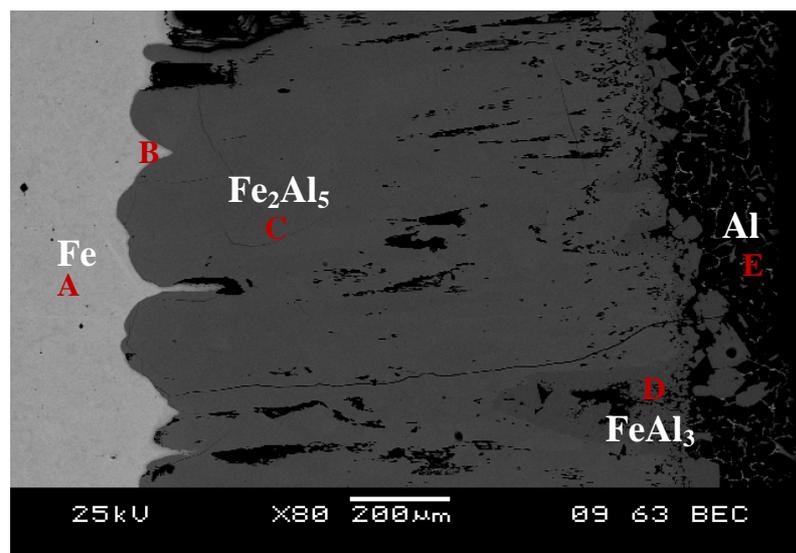
On retrouve sur la partie aluminium (c), des pics correspondant à l'aluminium et la présence de la phase  $\text{FeAl}_3$  avec une forte intensité. Cette phase qui se forme en faible proportion au niveau de la couche externe d'aluminium demeure la phase constitutive de cette couche.

Toutes les remarques qui ont été faites plus haut restent valables aussi pour ces paragraphes du fait qu'ils ne diffèrent que par le temps de calorisation ou la température.

### III.2.2.2. Acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 180mn à 800°C

#### a) Morphologie de la couche intermétallique

En prolongeant le temps d'immersion à 180min (figure. III.27) la couche intermétallique continue à croître en atteignant une épaisseur de l'ordre 1mm. La morphologie de la couche intermétallique a tendance à évoluer relativement vers un profil uniforme bien qu'on observe des endroits ayant une forme dentelée à l'interface.



*Figure.III.27. Micrographie d'un acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 180mn.*

Contrairement à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium qui présente une morphologie en dents de scie. On observe également une forte densité des phases précipitées en forme d'aiguilles et polyédriques. Ces phases se forment à l'interface et se détachent pour se trouver noyer dans la matrice d'aluminium.

La différence principale entre les deux temps d'immersion concerne l'épaisseur de la couche intermétallique formées qui varie entre 0,7 et 1mm. On peut attribuer l'augmentation de l'épaisseur de la couche intermétallique à une réactivité supérieure de l'aluminium liquide avec l'acier [62].

La présence des fissures parallèles et perpendiculaires à l'interface sont aussi observé. Elles sont automatiquement dues à la différence des coefficients de dilatation linéiques entre le fer, l'intermétallique et l'aluminium. On peut également attribuer ces fissurations au comportement fragile des phases intermétalliques qui composent les différentes couches suite à leur dureté élevée [71].

On constate également une forte concentration de la porosité à l'intérieur de la couche intermétallique. La porosité observée dans ce cas semble beaucoup plus importante à celle observé dans l'acier calorisé pendant 90min notamment à l'interface couche intermétallique/acier. L'origine de cette porosité est attribuée à la différence de mobilité entre le fer et l'aluminium qui engendre un effet kirkendal.

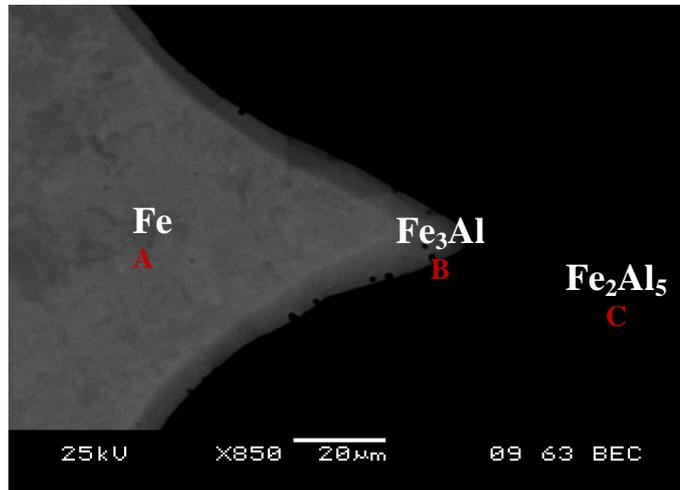
#### b) Composition chimique de la couche intermétallique

- L'analyse chimique des différentes couches montre des résultats identiques que précédemment. Ils révèlent la présence de trois phases constitutives, les phases  $\text{FeAl}_3$  côté aluminium,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  au centre de la couche intermétallique et  $\text{Fe}_3\text{Al}$  côté acier. Les compositions relevées pour chacune des deux phases  $\text{FeAl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  présentent des teneurs élevées en aluminium (Tableau.III.7), suite à la réactivité importante de l'aluminium avec l'acier.

**Tableau III.7.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à (Al-6%Fe) à 800°C pendant 180min

/	A	B	C	D	E
Al (at %)	01,27	22,21	73,09	76,48	99,34
Fe (at %)	98,73	74,47	26,91	23,52	00,66
Phase FeAl	Fe	$\text{Fe}_3\text{Al}$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	$\text{FeAl}_3$	Al

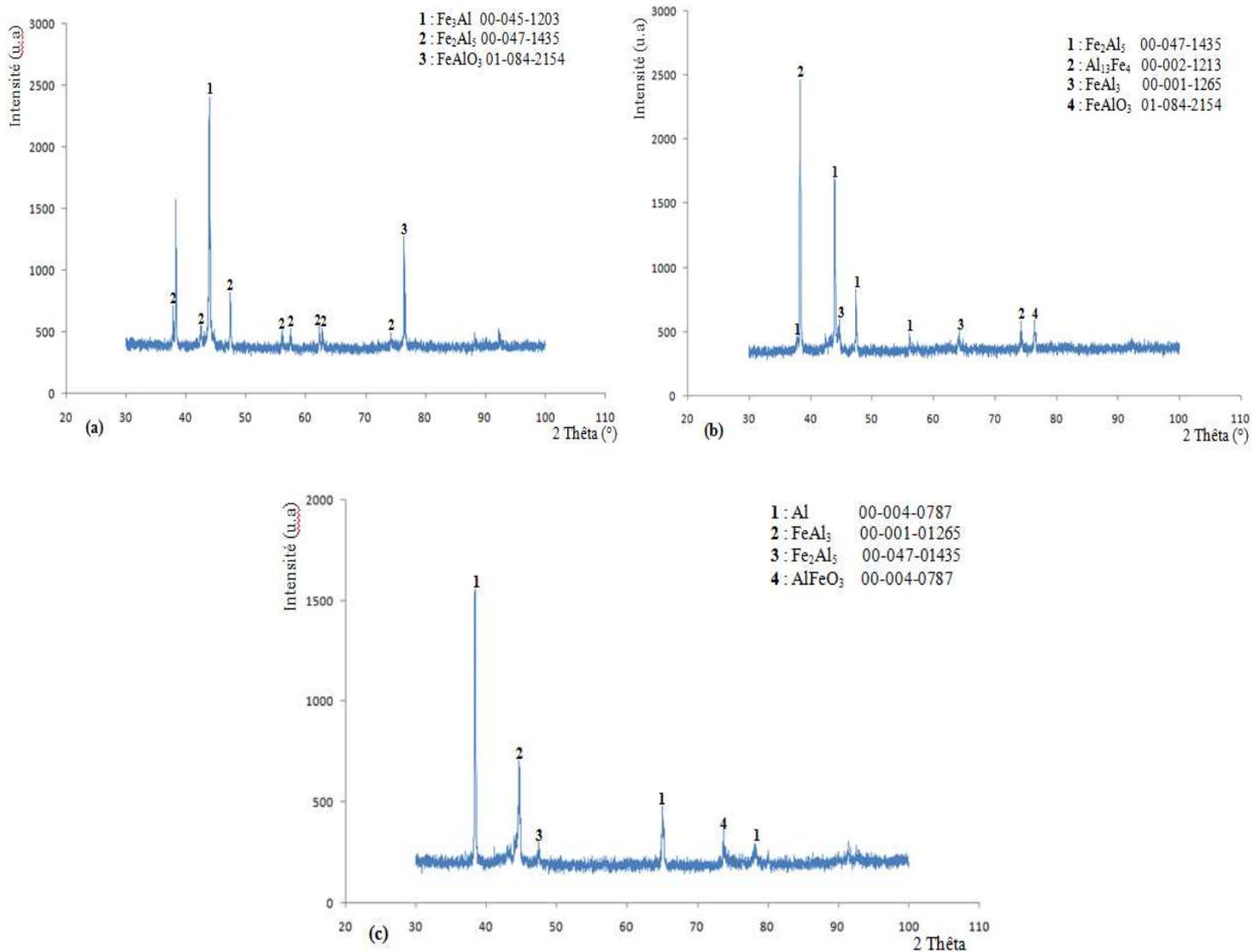
- Contrairement à la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  qui est formée à l'interface couche intermétallique/acier (figure.III.28) avec une faible proportion. La composition chimique relevée pour cette phase présente un enrichissement en fer.



*Figure.III.28. Micrographie de l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 180mn.*

### c) Analyse par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes obtenus correspondants aux différentes couches sont présentés sur la figure.III.29.



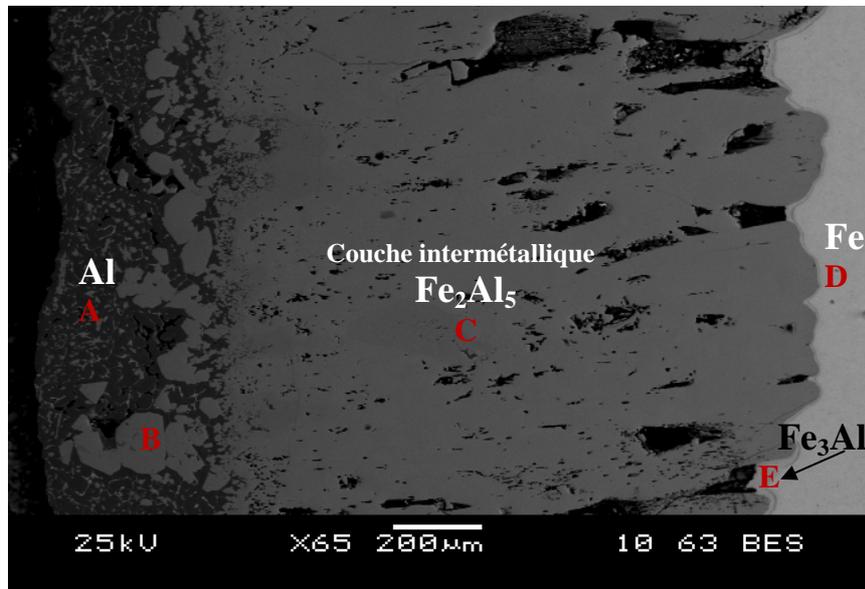
**Figure III.29.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 180min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

L'indexation des diffractogrammes (a et b) permet de mettre en évidence la présence de la phase Fe<sub>3</sub>Al côté acier et Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> sur la partie centrale de la couche intermétallique respectivement.

Tant disque sur la partie extérieure d'aluminium (c), On observe la présence de la phase FeAl<sub>3</sub>. Ces résultats de DRX sont similaires à ceux obtenus précédemment car l'ajout du fer au bain de calorisation ne modifie pas la nature de composés intermétalliques formés.

### III.2.2.3. Acier calorisé dans un bain d'alliage Al-6%Fe pendant 270mn à 800°C

Au bout de 270min d'immersion, la morphologie de la couche intermétallique reste inchangée, elle est quasi-plane à l'interface avec présence de traces de dents de scie (figure.III.30).



*Figure.III.30. Micrographie d'un acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 270mn.*

Par contre à l'interface couche intermétallique/couche externe, la morphologie apparaît pratiquement en dents de scie avec présence de détachement de la couche intermétallique. Il semblerait alors que ces couches détachées soient formées à l'interface, puis arrachées par les phénomènes de l'agitation régnant dans le bain liquide et la réaction chimique du fer en sursaturation avec l'aluminium lors de la solidification.

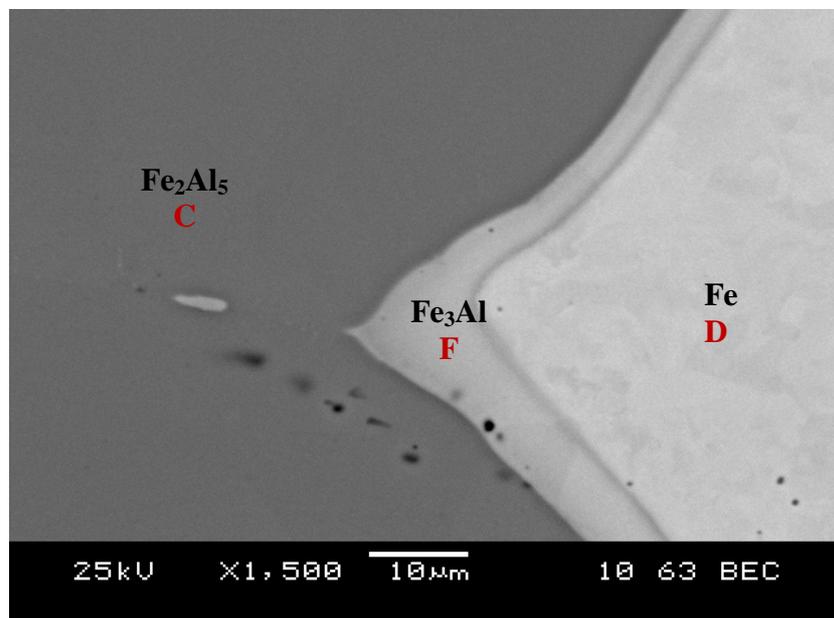
L'épaisseur de la couche intermétallique semble apparaître plus importante, jusqu'à 1,4mm, après une immersion de 270min dans le bain d'aluminium. Cette augmentation de l'épaisseur est à l'origine de la forte réactivité de l'aluminium qui engendre une importante diffusion dans le but de former les combinaisons intermétalliques FeAl.

Une forte porosité est éventuellement observée notamment en s'approchant vers l'interface où d'importants pores apparaissent. Cette porosité est à l'origine de la différence de mobilité entre le fer et l'aluminium qui engendre un effet kirkendal.

**b) composition chimique de la couche intermétallique**

L'analyse chimique des différentes couches montre des résultats identiques à ceux obtenus précédemment.

- On observe une phase majoritaire au centre de la couche (point D) dont la composition moyenne (72,68%at. Al ; 27,32%at. Fe) et le rapport Fe/Al égale à 0,37, on déduit qu'il s'agit de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .
- On détecte également une zone de transition côté acier (figure.III.31. Point F) dont la composition moyenne (23,33%at. Al ; 76,67%at. Fe) et le rapport Fe/Al égale à 3,28, pourrait indiquer qu'il s'agit de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .



*Figure.III.31. Micrographie de l'interface couche intermétallique/acier de l'acier calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) à 800°C pendant 270mn*

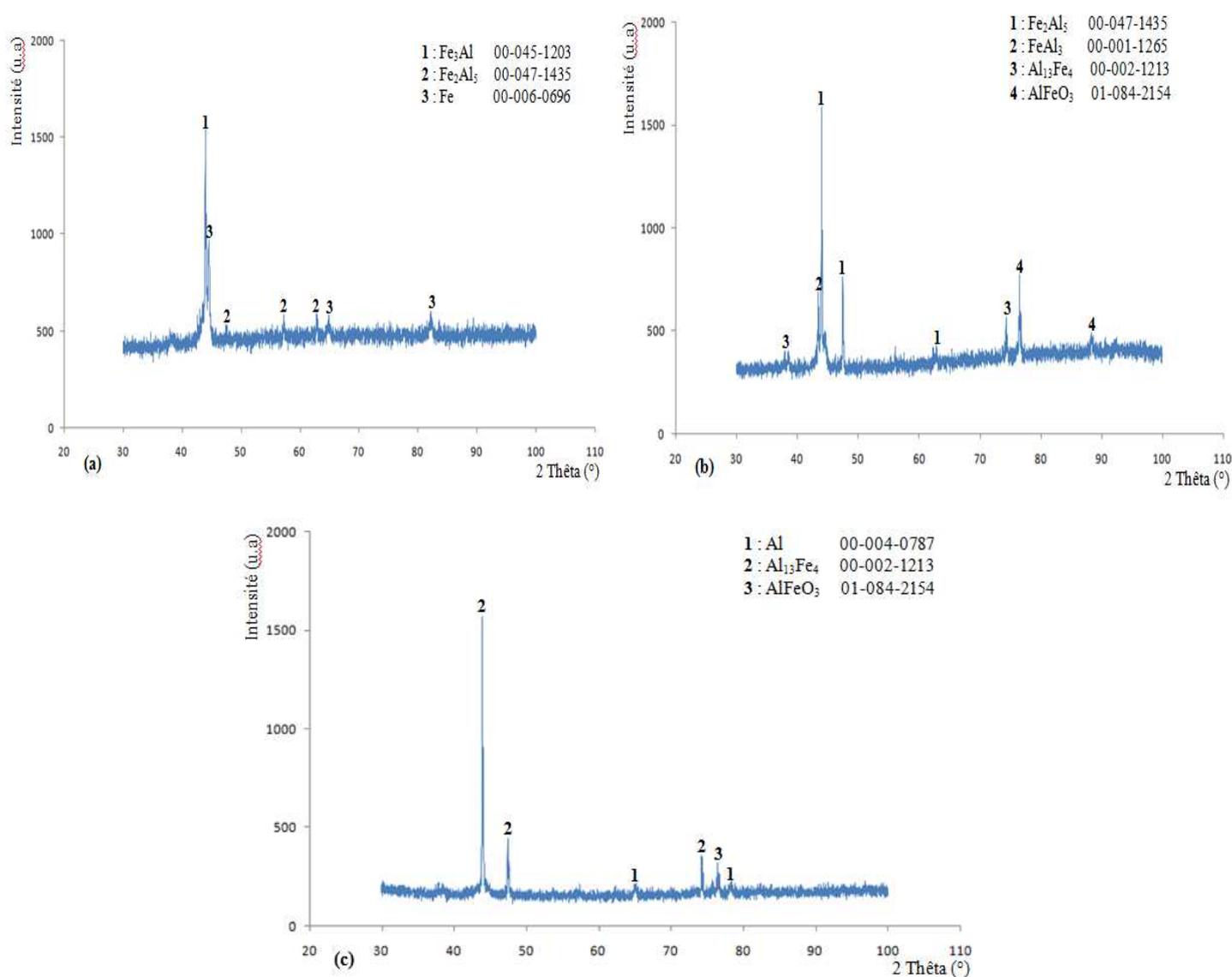
- Une troisième phase située à l'interface côté aluminium (point B), dont la composition moyenne (23,19%at. Fe ; 76,43%at. Al) et le rapport Fe/Al égale à 0,31, ce qui suggère qu'il s'agit de la phase  $\text{FeAl}_3$ .

**Tableau III.8.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à (Al-6%Fe) à 800°C pendant 270min

/	A	B	C	D	E
Al (at%)	100.00	76.43	72.68	/	23,33
Fe (at%)	/	23.19	27.32	100.00	76,67
Phase FeAl	Al	FeAl <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Fe	Fe <sub>3</sub> Al

#### d) Analyse par diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X est effectuée pour les différentes couches. Les diffractogrammes correspondant obtenus sont présentés sur la figure.III.32.



**Figure III.32.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé dans un bain d'alliage (Al-6%Fe) pendant 270min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

Le diffractogramme correspondant à l'interface couche intermétallique/acier (a) a révélé la présence d'un pic intense caractéristique du composé  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Cette phase est formée à faible proportion à l'interface. La présence des raies correspondantes à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  sont aussi identifiées.

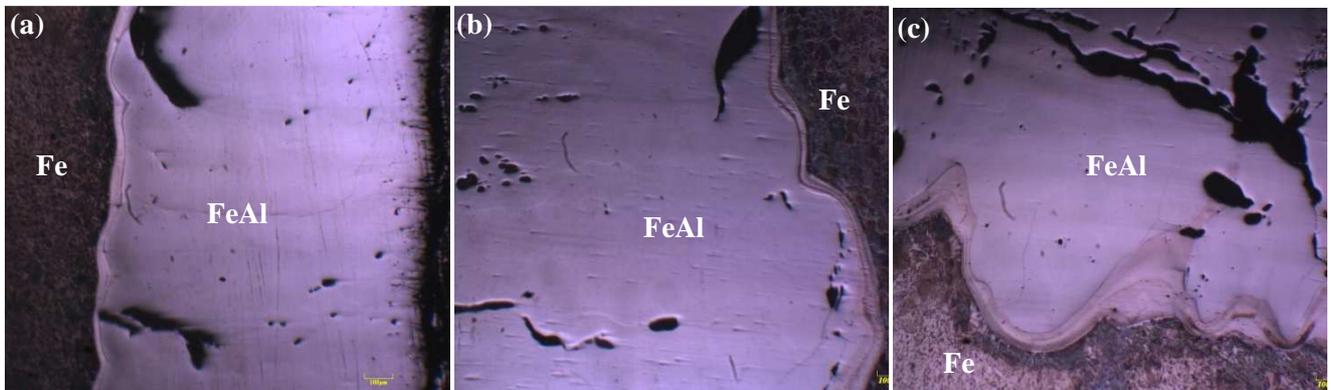
L'indexation du diffractogramme (b) obtenu lors de l'analyse de la couche intermétallique a identifié un pic de diffraction et intense qui correspond principalement à la phase majoritaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . On constate aussi la présence des pics correspondant au composé  $\text{FeAl}_3$  ainsi que des oxydes suite à l'oxydation en surface.

Par contre, l'analyse réalisée au niveau de la couche externe d'aluminium (c), a révélé la formation de la phase  $\text{FeAl}_3$  donnée par la stoechiométrie  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ .

III- 3. Etude de la calorisation  
de l'acier XC48 à  
l'aluminium pur à 1000°C

### III.3. Calorisation à l'aluminium pur à 1000°C

Dans cette partie, nous avons procédé à la calorisation à haute température, à 1000°C, dans le but d'étudier l'interaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide. Les couches de calorisation sont examinées au microscope optique et sont représentées sur la figure III.33.



**Figure III.33.** Microstructure de l'acier calorisé à 1000°C à l'aluminium pur.

(a) 90 mn, (b) 180 mn, (c) 270 mn.

Comme dans le cas de la calorisation à 800°C, on retrouve trois couches distinctes dont une couche externe d'aluminium, le substrat ainsi qu'une couche intermétallique. La croissance de cette dernière s'oriente perpendiculairement au front de diffusion avec un profil qui a tendance à devenir uniforme et homogène dans la plupart des endroits. Par contre, lorsque la durée de calorisation est de 270 mn, une irrégularité de la couche est observée.

La couche intermétallique semble fissurée à des endroits et des arrachements et crevasses y apparaissent. Ces derniers sont formés durant le traitement de calorisation et du polissage mécanique.

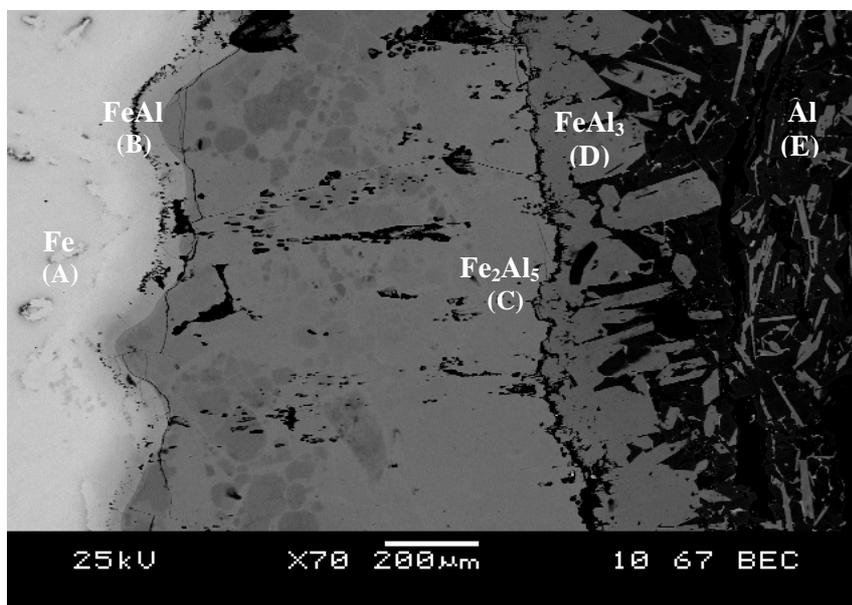
Quand le temps de calorisation augmente, l'épaisseur de la couche intermétallique croît également, comme illustré sur la figure. III.33. Après un temps de 270min, l'épaisseur de la couche intermétallique atteint la valeur de 2.18 mm.

### III.3.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX)

#### III.3.1.1. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 90min à 1000°C

##### a) Morphologie de la couche intermétallique

La morphologie de la couche intermétallique formée à l'interface entre l'acier et l'aluminium a tendance à devenir uniforme et rectiligne comparée à celle formée à la température de 800°C (voir calorisation à l'aluminium pur à 800°C). Ceci est probablement dû à l'interaction de l'austénite avec l'aluminium qui engendre une morphologie homogène.



*Figure.III.34. Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 90mn.*

Par contre, à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium, la morphologie se présente en dent de scie avec un profil irrégulier. A cette interface, on observe également des phases sous forme de ramifications ou d'aiguilles attribuées aux composés intermétalliques formés lors de l'interdiffusion des deux éléments fer et aluminium. Ce résultat concorde avec les travaux antérieurs [46, 62]. En effet, ces aiguilles semblent détachées de l'interface et se trouvent noyées dans l'aluminium. Ce résultat concorde avec celui de Sierra [62] trouvé lors du soudage par mouillage réactif à l'arc (TIG). Et selon Sierra, la présence de phases en forme d'aiguilles dans l'aluminium proches de l'interface est à l'origine de deux mécanismes : le premier est dû à une croissance irrégulière de la couche de

réaction du côté de l'aluminium, qui forme un profil en dent de scie, puis en aiguilles suivies de leur détachement sous l'effet de la forte agitation régnant dans le bain d'aluminium liquide. Le deuxième mécanisme concerne la réaction chimique du fer qui est en sursaturation avec l'aluminium lors de la solidification [62].

Une autre remarque qui peut être mise en évidence, c'est la présence des fissures à l'intérieur de la couche intermétallique. Ces fissures sont parallèles à l'interface, qu'il soit à l'interface couche intermétallique/acier ou couche intermétallique/couche d'aluminium, et présentent une propagation tout au long de l'interface. Il est à signaler aussi la présence des fissures perpendiculaires à l'interface qui traverse toute la couche intermétallique. Ces fissures sont à l'origine de la différence de coefficients de dilatation linéique entre l'acier, l'intermétallique et la couche externe d'aluminium qui crée des contraintes au niveau de l'interface vu le caractère fragile des composés intermétalliques constituant les couches [14].

De même, une porosité, révélée dans la couche intermétallique, se présente sous différentes tailles, réparties sur la couche intermétallique notamment au niveau de l'interface. Cette porosité est attribuée à la différence des coefficients de diffusion du fer et d'aluminium qui engendre un effet Kirkendall.

### b) Composition chimique de la couche intermétallique

L'analyse, par spectrométrie EDS-X effectuée sur toutes les zones montre des résultats presque similaires à ceux obtenus à la température de 800°C à savoir la couche intermétallique et la couche externe d'aluminium. Les résultats sont présentés dans le tableau. III.9.

*Tableau. III.9. Résultats d'analyses EDS-X de l'acier calorisé à Al pur, à 1000°C, pendant 90min*

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>Fe (At%)</b>	99.19	47.40	29.17	23.36	00.00
<b>Al (At%)</b>	00.81	52.60	70.83	76.64	100
<b>Phase Fe-Al</b>	Fe	FeAl	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	FeAl <sub>3</sub>	Al

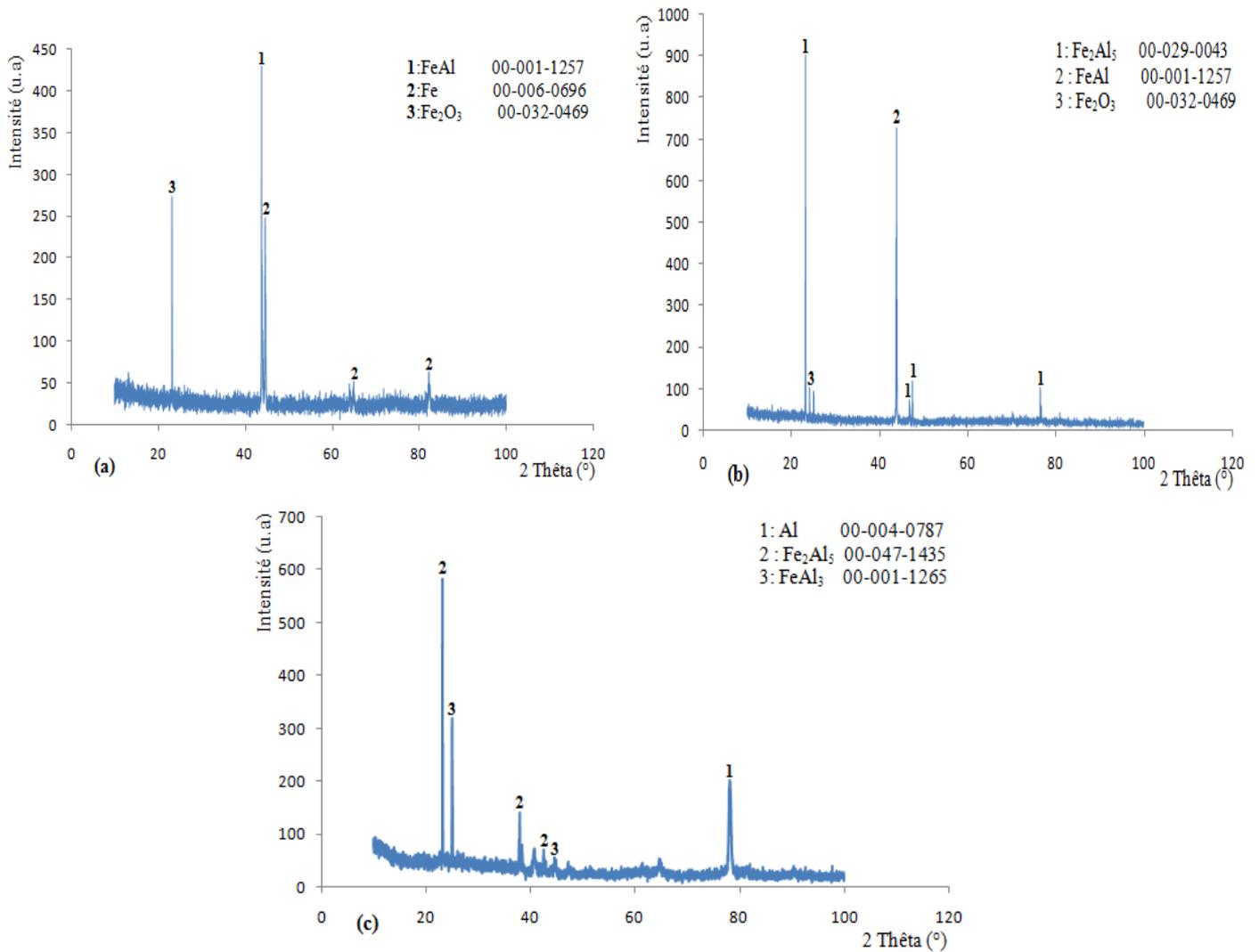
- Au niveau de la couche intermétallique (zone C), on observe une phase homogène et majoritaire avec une composition en fer et en aluminium de l'ordre de 29.17%at. Fe et 70.83%at. Al. Ainsi le rapport Fe/Al qui est égal à 0.4, correspond à celui du composé

$\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (tableau.III.3). Une autre phase du côté aluminium (zone D) ayant un contraste différent de la précédente dont la composition est 23.36% at. Fe et 76.64% at. Al avec un rapport de Fe/Al égal à 0.31 qui laisse penser à la phase  $\text{FeAl}_3$ . Elle se présente sous forme de ramifications ou des aiguilles noyées dans l'aluminium.

- Par contre, à l'interface intermétallique/acier est révélée une fine couche de faible épaisseur, adjacente à l'acier. Celle-ci est identifiée comme étant la phase  $\text{FeAl}$  dont la composition est de 47.40% at. Fe et 52.60% at. Al avec un rapport Fe/Al égal à 0.90 (tableau.III.3).

### c) Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction de rayons X de l'échantillon, calorisé à 1000°C pendant 90min, a été réalisée sur les trois couches, soit à l'interface intermétallique/acier, couche intermétallique ainsi que la couche externe d'aluminium. Les diffractogrammes correspondant sont représentés sur la figue. III.35 (a), (b) et (c) respectivement.



**Figure III.35.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 90min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

Le diffractogramme correspondant à l'interface couche intermétallique/acier (a) présente un pic intense attribué au composé intermétallique FeAl. Ce composé est mis au préalable en évidence par EDS-X à partir de la composition chimique révélée à l'interface. La présence des raies propres du fer indique que l'analyse a ciblé l'interface en englobant une partie du substrat sachant que le faisceau a une largeur maximale de 300  $\mu\text{m}$ . La présence des raies de l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) montre que l'interface de l'acier calorisé est légèrement oxydé.

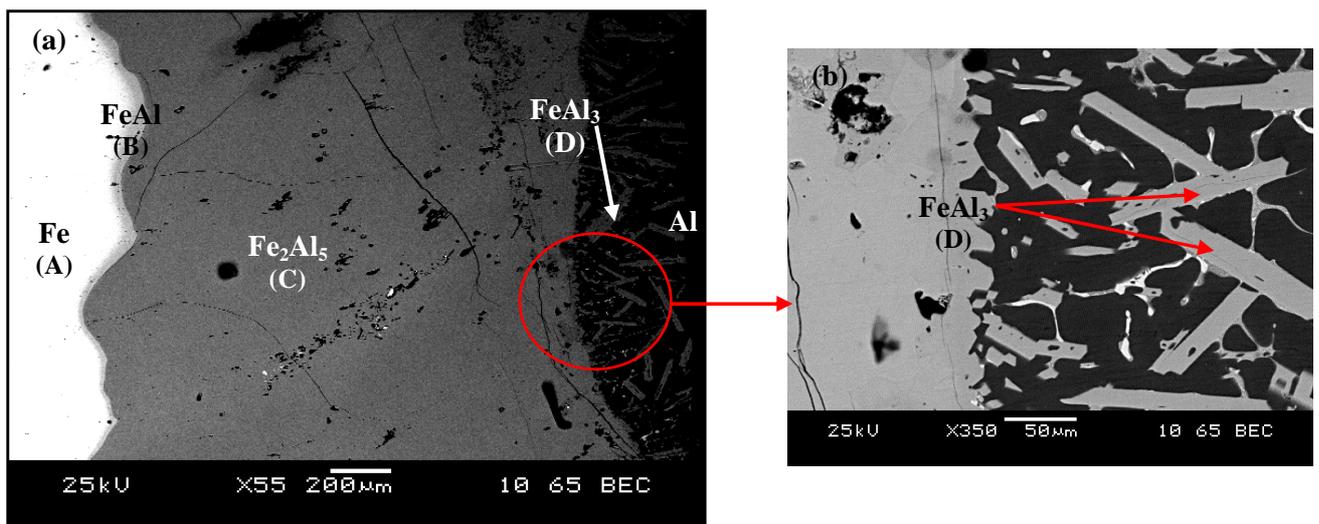
L'indexation du diffractogramme de la couche intermétallique (b), permet de mettre en évidence des raies caractéristiques du composé Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Les cristaux de cette phase, de

structure orthorhombique, évoluent suivant l'axe « c » de la maille selon une direction préférentielle perpendiculaire à la surface de l'acier avec un profil en dent de scie [9, 46, 71]. On observe également la présence du pic correspondant à la phase FeAl présente à l'interface. De l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) est aussi présent en surface suite à l'oxydation de l'acier calorisé. Le diffractogramme obtenu lors de l'analyse de la couche externe d'aluminium (c) montre clairement les pics correspondant à l'aluminium ainsi que des pics caractéristiques du composé intermétallique  $\text{FeAl}_3$ , qui apparaît sous forme d'aiguilles. Ces aiguilles se trouvent noyées et distribuées dans l'aluminium. Des raies propres à la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ont été également observées. L'identification de cette phase confirme que la surface analysée s'étend jusqu'à la couche intermétallique où figure la phase majoritaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

### III.3.1.2. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 180min à 1000°C

#### a) Morphologie de la couche intermétallique

Pour l'acier calorisé à 180min, on observe une morphologie identique à celle obtenue avec l'acier calorisé à 90min. Elle apparaît avec un profil qui tend vers une morphologie relativement plane et homogène, contrairement à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium qui présente une morphologie en dent de scie.



**Figure. III.36.** (a) Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min avec (b) grossissement de la zone encerclée (couche externe d'aluminium).

L'observation de la couche externe d'aluminium avec un grossissement (a) montre l'irrégularité de l'interface qui se présente en dent de scie avec formation des phases sous forme d'aiguilles de différentes tailles. A cet effet, ces phases en aiguilles se détachent de l'interface et se trouvent noyées dans l'aluminium liquide comme il a été mentionné précédemment et se développent en volume en fonction du temps de maintien. Elles présentent des fissurations qui sont due au caractère fragile de ces phases [14].

Après 180min de calorisation, on a également observé des fissures qui persistent au niveau de la couche intermétalliques, notamment à l'interface couche intermétallique/couche d'aluminium. Ces fissures semblent délimitées l'interface en séparant les deux couches. Elles sont dus automatiquement à la différence des coefficients de dilatation linéique entre le fer, l'intermétallique et l'aluminium.

### b) Composition chimique de la couche intermétallique

Après 180min de temps de maintien, on a analysé la surface calorisée et les résultats sont mentionnés dans le tableau. III.10

**Tableau III.10.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur à 1000°C pendant 180min

	(A)	(B)	(C)	(D)
<b>Fe (at%)</b>	100	50.58	32.22	22.76
<b>Al (at%)</b>	/	48.28	67.78	77.24
<b>Phase FeAl</b>	Fe	FeAl	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	FeAl <sub>3</sub>

- L'analyse réalisée sur cet acier calorisé après 180min de maintien présente des résultats identiques à celui maintenu pendant 90min. On constate une phase majoritaire dans la partie centrale de la couche (point C), dont la composition (27.52% at. Fe et 72.48% at. Al) et le rapport Fe/Al est égale à 0,38, et que d'après le tableau.III.2, correspond au composé Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.
- Une deuxième phase qui a été révélé du côté aluminium (point D), correspond au composé FeAl<sub>3</sub> avec une composition de (24.14% at. Fe et 75.86% at. Al) et un rapport de Fe/Al égale à 0,32.
- La troisième phase correspond au composé intermétallique FeAl du coté acier (point B), une fine couche qui s'est formée sur une faible épaisseur à l'interface, dont la composition est de (47.73% at. Fe et 52.27% at. Al) avec un rapport de Fe/Al égale à 0.91 (tableau.III.3).

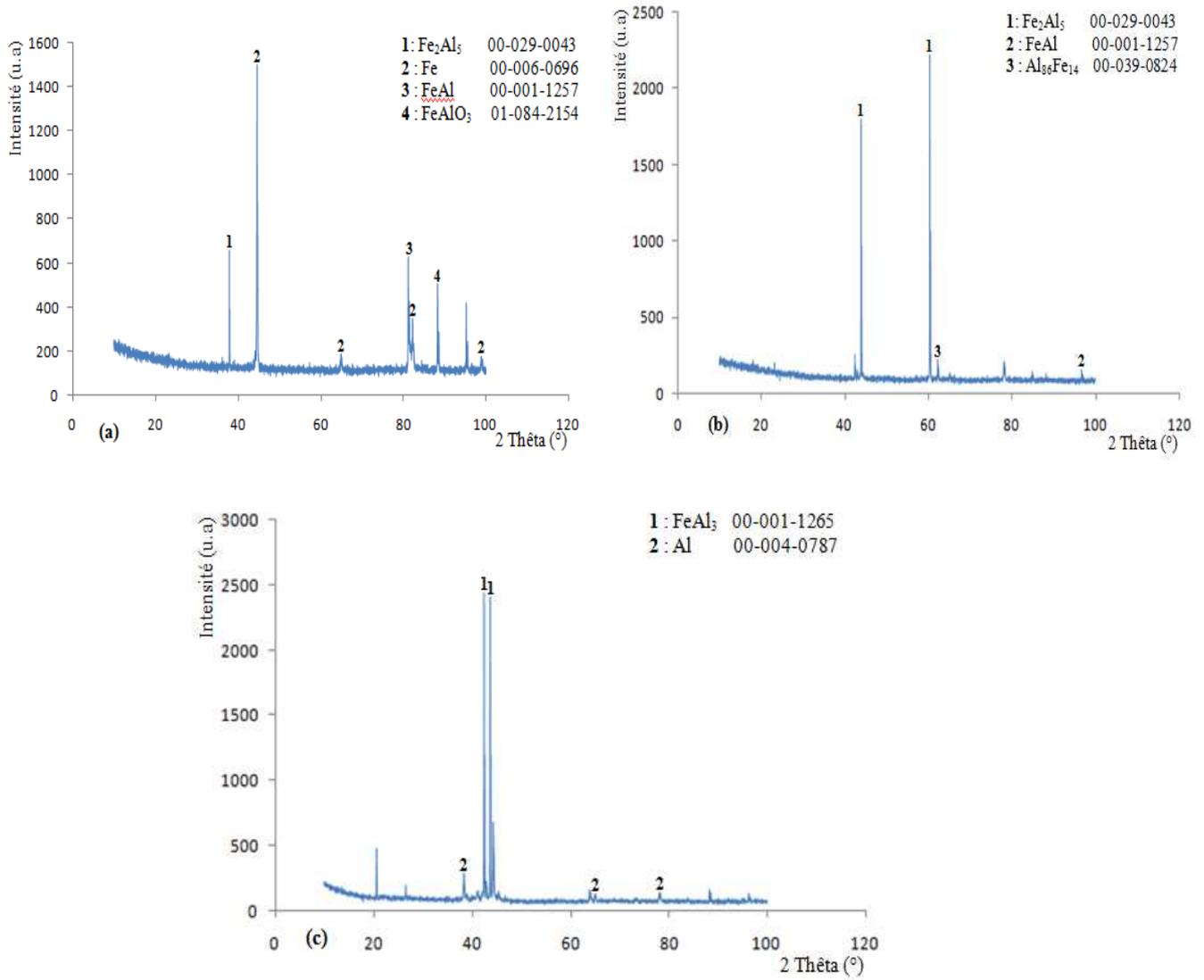
### c) Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse par DRX de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min a été effectuée sur les différentes couches. Les spectres correspondants sont présentés en figure. III.37. (a, b et c).

Les résultats étant très similaires avec ceux obtenu à 90min de maintien. Comme l'analyse a été repérée sur une zone de 300µm, on constate que la diffraction de rayons X (diffractogramme (a)) est réalisée sur trois phases, soit la couche d'acier, l'interface intermétallique/acier et la couche intermétallique, on obtient par conséquent trois pics différents, soit du fer, de la phase  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl$  respectivement. Ces différentes phases ont été déjà mises en évidence au préalable par l'analyse EDS-X.

Au niveau de la couche intermétallique, le diffractogramme correspondant (b) a mis en évidence des pics intense caractéristiques à la phase  $Fe_2Al_5$ . Cette phase est le composé principal de la couche intermétallique comme il a été confirmé précédemment.

L'indexation du diffractogramme (c) obtenu lors de l'analyse de la couche externe d'aluminium montre des raies correspondantes au composé intermétallique  $FeAl_3$ , le principal composé de la couche d'aluminium qui se trouve sous forme d'aiguilles de différentes tailles noyées dans l'aluminium liquide (figure. III.36)

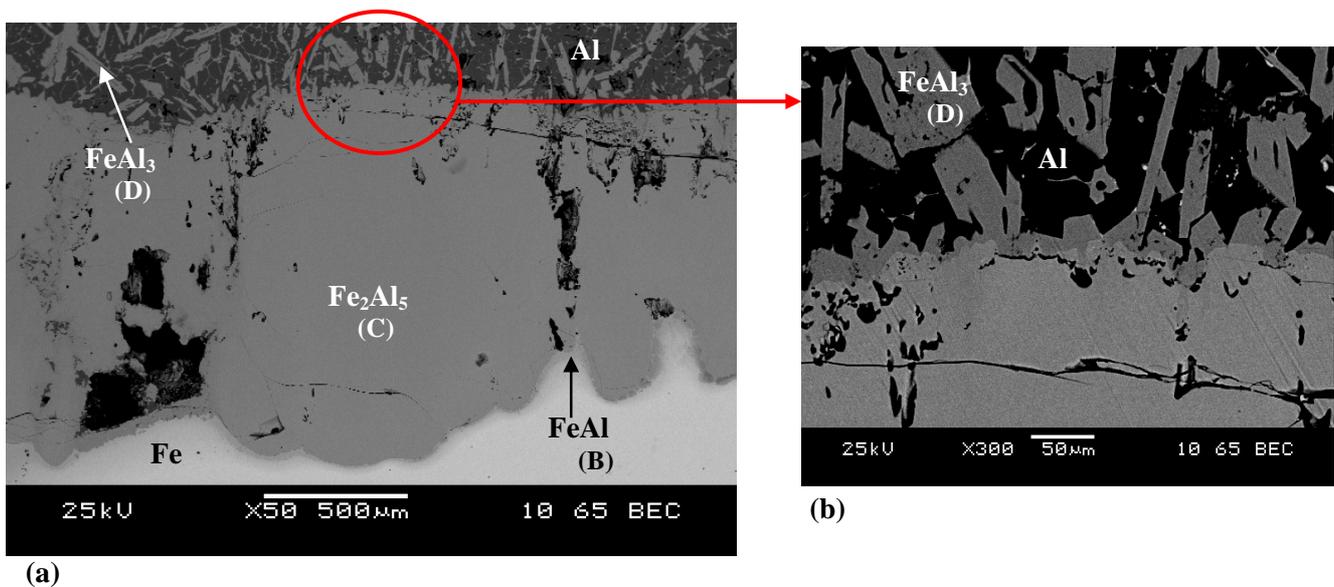


**Figure III.37.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

### III.3.1.3. Acier calorisé à l'aluminium pur pendant 270mn à 1000°C

#### a) Morphologie de la couche intermétallique

La morphologie de l'acier calorisé après 270min de maintien est identique à celle observé avec les aciers calorisé à 90min et 180min.



**Figure. III.38.** (a) Micrographie d'un acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 270mn avec (b) grossissement de la phase externe d'aluminium.

Après un temps de maintien de 270min, les phases en aiguilles observées sur la couche externe d'aluminium (b) évoluent de taille et se multiplient en volume qui semble important en le comparant aux micrographies de 90 et 180 min. Elles apparaissent en proportions importantes dans la matrice d'aluminium.

La différence principale entre les micrographies calorisées à 90min, 180min et 270min concerne l'épaisseur de la couche intermétallique formée, qui varie entre 1,2 et 2.2 mm. Cette épaisseur semble plus importante dans l'échantillon calorisé pendant 270 min, ce qui suggère que la couche intermétallique qui constitue essentiellement la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> évolue en fonction du temps de maintien.

Un autre défaut observé, concerne le taux de fissuration et de porosité qui se trouvent accumulés en surface de la couche intermétallique avec l'augmentation du temps de maintien.

La différence des coefficients de dilatation linéiques et de diffusion entre le fer et l'aluminium est responsable de cette fissuration et porosité comme il a été déjà signalé dans les micrographies précédentes.

### b) Composition chimique de la couche intermétallique

En analysant par EDS la couche intermétallique de l'échantillon calorisé à 270min de maintien, on arrive à des résultats identiques à ceux obtenus avec les échantillons précédant. Les résultats EDS sont répertoriés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11.** Résultats d'analyse EDS-X de l'acier calorisé à Al pur à 1000°C pendant 270min

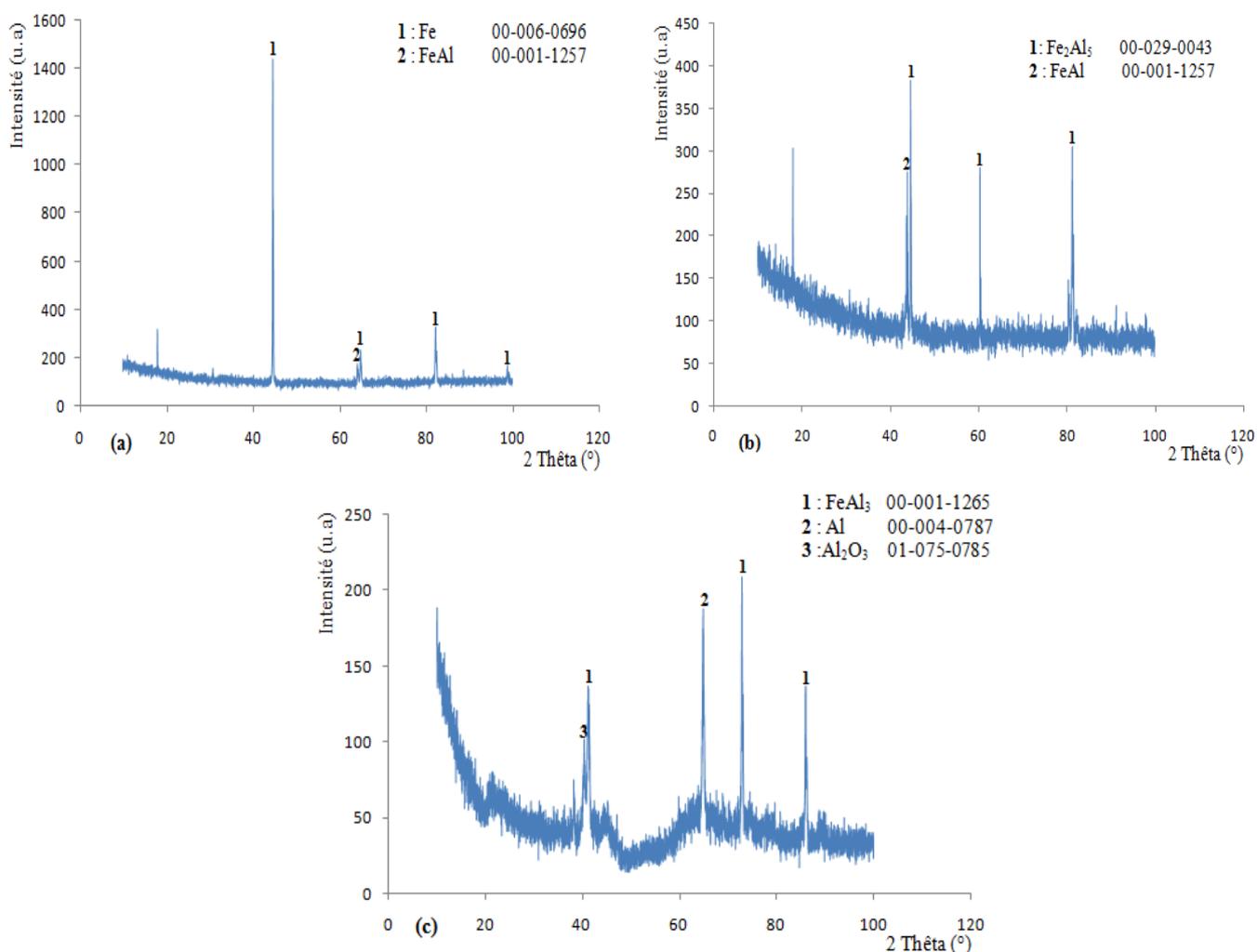
	A	B	C	D	E
Fe (At%)	100	47.73	27.52	24.14	00.24
Al (At%)	/	52.27	72.48	75.86	99.76
Phase FeAl	Fe	FeAl	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	FeAl <sub>3</sub>	Al

- On observe une phase majoritaire au centre de la couche dont la composition moyenne (27,52% at Fe ; 72,48 % at Al), et le rapport Fe/Al =0,38 semblent indiquer qu'il s'agit de la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. On constate aussi une phase minoritaire à l'interface intermétallique/aluminium avec une composition (24,14% at. Fe ; 75,86% at. Al) et Fe/Al=0,32 indiquent la formation de la phase FeAl<sub>3</sub>. Ces résultats concordent avec les études antérieures [61, 62, 71, 72, 75]. A l'interface intermétallique/acier, une autre phase très fine délimite la couche intermétallique avec une composition (47,73% at. Fe ; 52,27% at. Al) avec Fe/Al=0,91 semblent indiquer la phase FeAl.

La différence de l'épaisseur de la couche caractéristique du composé intermétallique Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl ainsi que FeAl<sub>3</sub> pour tous les temps de maintien est due à la différence de leur cinétique de croissance.

### c) Analyse par diffraction de rayons X

Après une calorisation de 270min de maintien, on a pu avoir les diffractogrammes (figure.III.39. a, b et c) correspondants aux trois couches identifiées. Après indexation des diffractogramme, on constate que les résultats sont identiques à ceux obtenus à 90min et 180min. L'indexation des diagrammes de diffraction (a, b et c) permet de mettre en évidence la présence de la phase FeAl à l'interface couche intermétallique/acier (a) avec la présence de l'élément fer. On observe également des pics propres au composé  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  lors de l'analyse au niveau de la couche intermétallique (b). On retrouve dans la partie de l'aluminium (c), la présence de la phase  $\text{FeAl}_3$  avec un pic intense. La présence de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est également observée suite à l'oxydation de l'acier calorisé en surface.



**Figure III.39.** Diffractogrammes de l'échantillon calorisé à l'aluminium pur à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 270min, (a) interface intermétallique/acier, (b) couche intermétallique et (c) couche externe d'aluminium.

### III.4. Synthèse

Le mécanisme de formation des couches intermétalliques se révèle très complexe. Il est précédé par la formation d'une couche intermétallique qui assure la liaison acier/aluminium. Au contact avec l'aluminium liquide, la température de la surface de l'acier s'élève brusquement. Il s'en suit une dissolution des atomes de fer du substrat, selon des quantités qui varient en fonction de la température et de la teneur en fer dans l'alliage d'aluminium. L'interdiffusion des deux espèces chimiques (fer et aluminium) est également activée à haute température, en particulier la diffusion dans le sens opposé des atomes de fer d'une part, et d'aluminium d'autre part. La diffusivité de l'aluminium dans les intermétalliques étant généralement supérieure à celle du fer, conduit à la formation de différentes phases intermétalliques  $Fe_xAl_y$ . En même temps, les interfaces de la couche intermétallique évoluent vers des morphologies bien déterminées qu'elle soit en dents de scie dans le cas de l'aluminium pur d'une part, et d'autre part, un profil qui a tendance à devenir homogène et uniforme.

#### III.4.1. Comparaison morphologique de la couche intermétallique

D'un point de vue morphologique, la couche intermétallique du côté acier présente une interface fortement irrégulière, elle semble apparaître en profil de dents de scie pour la calorisation à l'aluminium pur à 800°C, contrairement à la calorisation dans un bain d'alliage à (Al-6%Fe) où l'interface évolue vers une forme uniforme et homogène. En effet, l'ajout de 6% en fer au bain de calorisation engendre une interface quasi-plane, car d'après le diagramme fer-aluminium, le taux de dissolution du fer dans l'aluminium est bien de 6% au maximum à la température de 800°C, ce qui fait que la dissolution de 6% du fer a été déjà réalisée lors de la saturation en fer bien avant l'introduction des échantillons en acier. L'introduction de ces derniers, ont fait l'objet directement d'une interdiffusion entre le fer et l'aluminium et par conséquent la couche intermétallique formée évolue vers l'acier avec une morphologie quasi-plane et homogène. De ce fait, l'irrégularité de l'interface ou la formation des dents de scie se produit lors de la dissolution du fer dans l'aluminium. Lorsqu'on augmente la température de 1000°C, on observe une morphologie qui a tendance à évoluer vers une interface plane et homogène comme dans le cas de la calorisation dans un bain d'alliage (Al-6%Fe). Ce profil est probablement le résultat d'une interaction de l'austénite avec l'aluminium qui engendre une morphologie uniforme.

Par contre si on s'intéresse à l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium pour les deux températures à savoir 800°C et 1000°C, et les deux bains de calorisation, on observe un profil irrégulier de l'interface, la morphologie dans ce cas là se présente en dent de scie. On observe également la présence de phases en forme d'aiguilles et de différentes formes géométriques dans la couche externe d'aluminium. En effet, ces phases semblent détachées de l'interface et se trouvent noyées dans l'aluminium. L'origine de la formation de ces phases correspond à deux mécanismes : le premier est dû à une croissance irrégulière de la couche de réaction du côté de l'aluminium, qui forme un profil en dent de scie, puis en aiguilles ou sous d'autres formes géométriques, suivi d'un détachement de ces phases sous l'effet de la forte agitation régnant dans le bain d'aluminium liquide. Le deuxième mécanisme concerne la réaction chimique du fer qui est en sursaturation avec l'aluminium lors de la solidification.

#### **III.4.2. Identification de composés intermétalliques**

L'interaction entre acier solide et aluminium liquide spécialement à la température de 800°C et 1000°C conduit à la formation d'un ensemble de composés intermétalliques  $Fe_xAl_y$ . En effet, en utilisant des analyses EDS-X associées au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que la diffraction de rayon X localisée (DRX), les couches intermétalliques sont composées essentiellement d'une phase majoritaire  $Fe_2Al_5$  dans la partie centrale de la couche. Cette phase  $Fe_2Al_5$  de structure orthorhombique, présente une densité de lacune très importante suivant l'axe « c », favorisant la diffusion de l'élément aluminium dans cette direction. Cela lui confère une cinétique de croissance rapide dans le cas de l'interaction  $FeAl$ , selon une direction préférentielle, ce qui permet la croissance rapide de ses cristaux à haute température. La phase minoritaire  $FeAl_3$  est également observé de côté aluminium. La différence principale entre les deux températures concerne la nature de la phase intermétallique présente à l'interface couche intermétallique/acier. En effet, pour la température de 800°C, on observe la présence de la phase  $Fe_3Al$  en faible proportion. En revanche, la phase formée à 1000°C, correspond bien à la phase  $FeAl$ . La différence de l'épaisseur de la couche caractéristique du composé intermétallique  $Fe_2Al_5$ ,  $Fe_3Al$ ,  $FeAl_3$  et  $FeAl$  pour tous les temps de maintien est due à la différence de leur cinétique de croissance.

## IV- Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

## IV. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

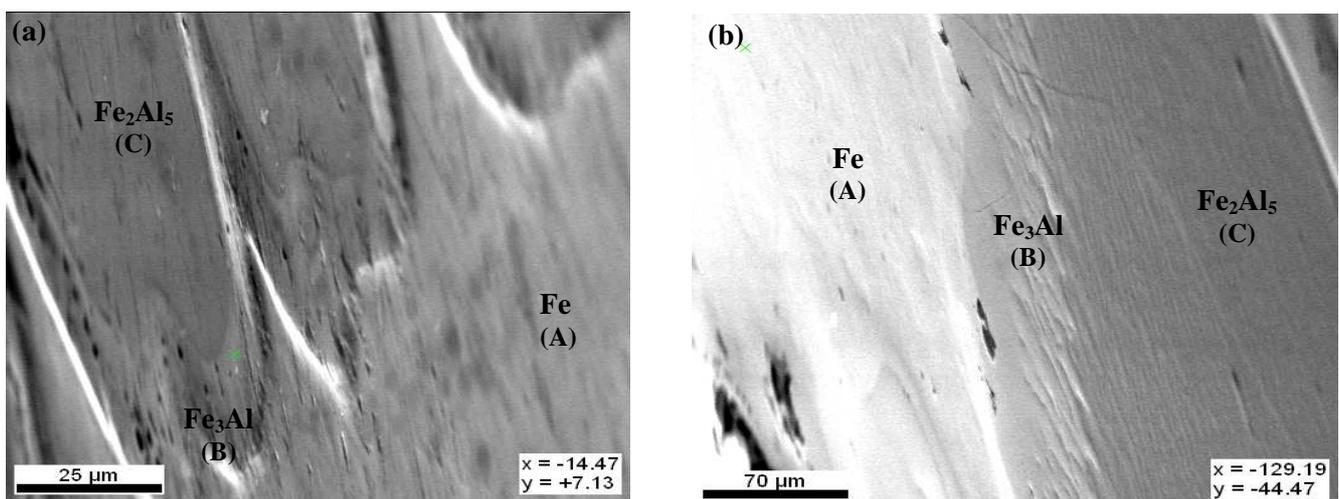
### IV.1. Introduction

L'analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a été menée pour les échantillons calorisés à 800°C et 1000°C. Cette analyse vient compléter le résultat de la diffraction de rayons X concernant l'identification des phases. Les résultats de l'analyse sont présentés et interprétés en détail.

### IV.3. Interprétation des résultats

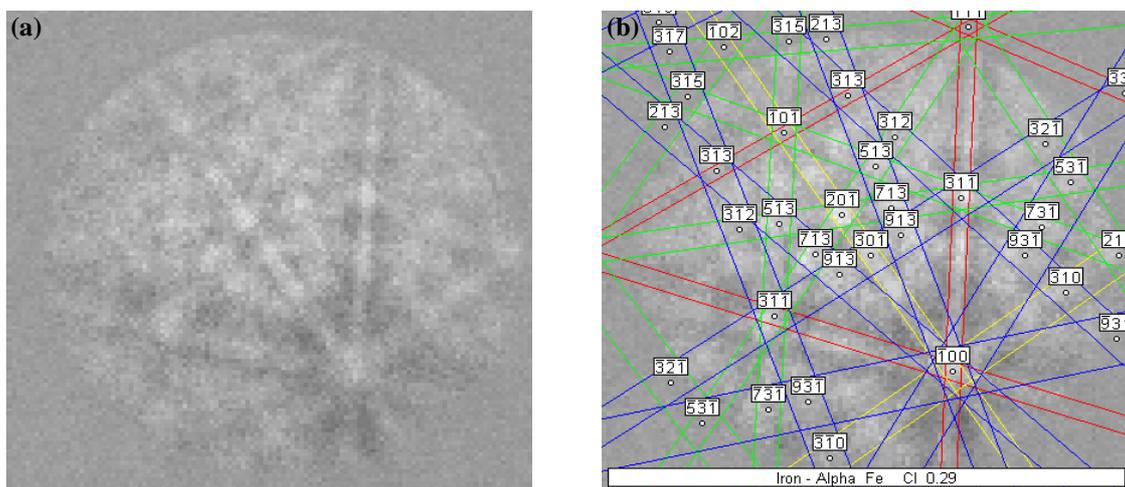
#### IV.3.1. Calorisation à 800°C

Selon la structure cristallographique et la composition chimique des phases intermétalliques Fe-Al qui ont été obtenues par les analyses DRX et EDS-X, les échantillons d'aciers calorisés à l'aluminium pur à 800°C forment des composés  $Fe_xAl_y$ . A 1000°C, une nouvelle phase apparaît à l'interface intermétallique/acier qui est la phase FeAl. Pour une nouvelle vérification de ces phases intermétalliques, la fonction EBSP (Electron Backscatter Diffraction Pattern) lié à l'EBSD est appliquée pour identifier et localiser chaque phase intermétallique formée dans les différentes couches de calorisation. Les micrographies EBSD des échantillons calorisés à 800°C sont représentées sur les figures IV.1. (a), (b).



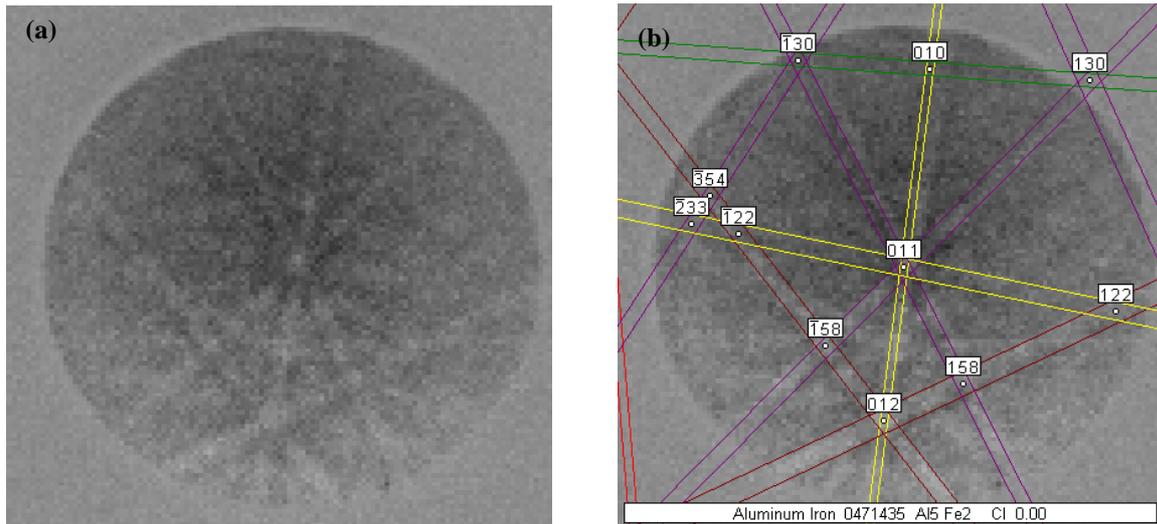
*Figure. IV.1. Micrographies EBSD (inclinaées à 70° avec rotation de 48°) de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 800°C. (a) 90min et (b) 180min.*

Les figures IV.2 (a) et (b) sont respectivement les EBSP ou clichés de Kikuchi expérimentales, de la couche d'acier (point A), identifiés et indexés. Il a été révélé que la couche d'acier (point A) comprenant principalement que du fer avec une structure cristallographique cubique ayant un groupe spatial (Oh) [m3m] et un paramètre de maille de l'ordre de 2.87Å.



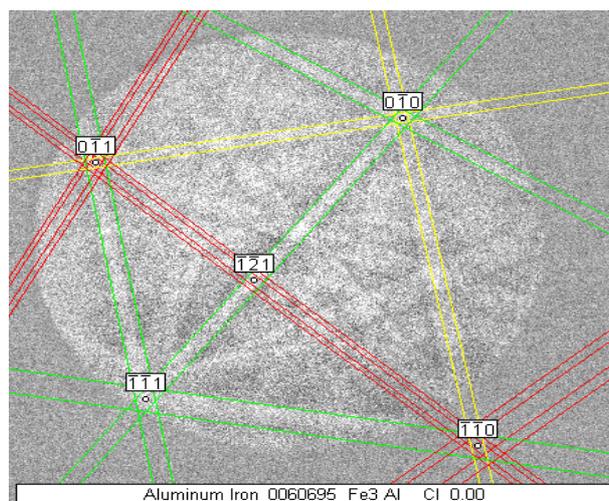
**Figure. IV.2.** Représentation expérimentale correspondant aux bandes de Kikuchi caractéristiques du Fer. (a) bandes de Kikuchi détectées et (b) bandes de Kikuchi indexées.

Le cliché de Kikuchi obtenu au niveau de la couche intermétallique (point C), comme le montre la figure. IV.3. (a) et (b), révèle que cette couche est constituée principalement du composé intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  qui occupe un domaine très large en le comparant aux autres composés formés. Ce composé est de structure cristallographique orthorhombique avec les paramètres de maille  $a=7.656 \text{ \AA}$ ,  $b=6.415 \text{ \AA}$  et  $c=4.218 \text{ \AA}$  et le groupe spatial Cmc. Ce résultat concorde avec les travaux de Wei-Jen Cheng et al. [61, 73, 75].



**Figure .IV.3.** Représentation expérimentale correspondante aux bandes de Kikuchi caractéristiques du composé  $Fe_2Al_5$ . (a) bandes de Kikuchi détectées et (b) bandes de Kikuchi indexées.

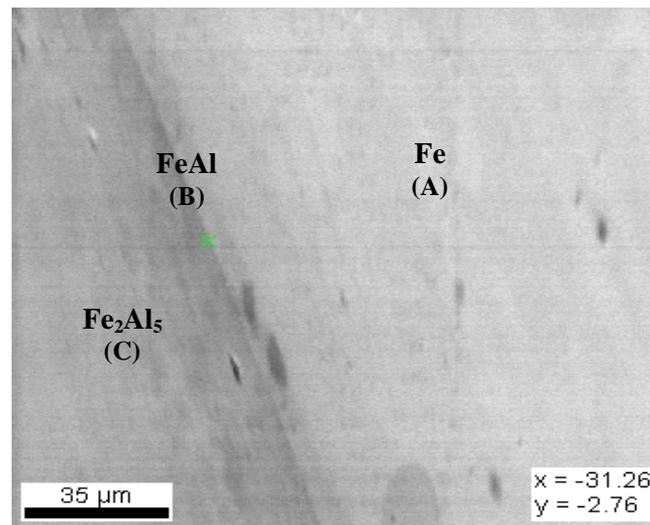
Tandis que l'analyse réalisée à l'interface couche intermétallique/acier (point B), révèle que cette fine couche est constituée essentiellement du composé intermétallique  $Fe_3Al$ . Cette couche minoritaire est adjacente à l'acier, elle se cristallise dans le système cubique ayant un paramètre de maille  $a=5.78 \text{ \AA}$  et un groupe spatial (Oh) [m3m]. L'identification de ce composé est confirmée par les bandes de Kikuchi indexées présentées sur la figure .IV.4.



**Figure. IV.4.** Représentation expérimentale correspondant aux bandes de Kikuchi indexées caractéristiques du composé  $Fe_3Al$ .

### IV.3.2. Calorisation à 1000°C

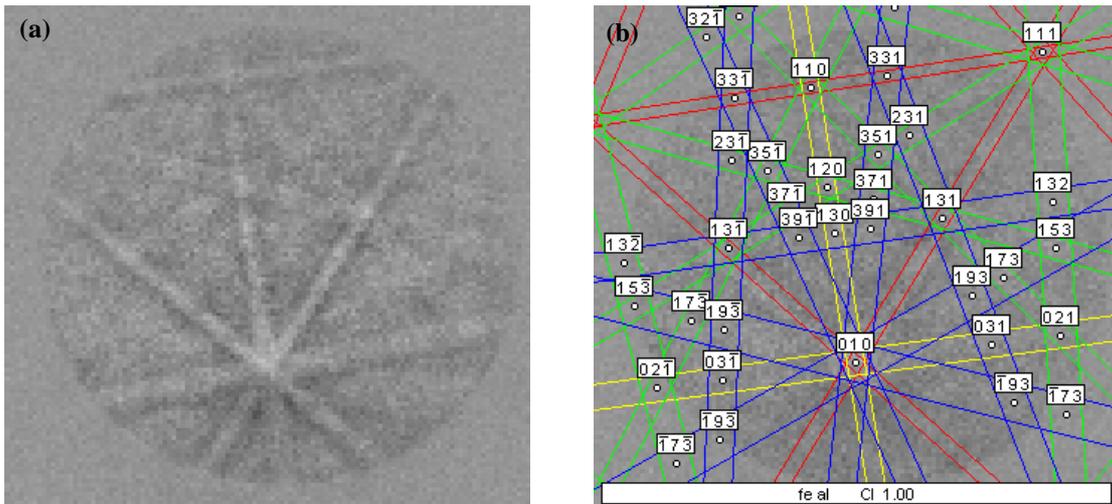
De la même manière que dans le cas de la température de 800°C, l'identification et la localisation des phases intermétalliques  $Fe_xAl_y$  a été menée sur la base de la composition chimique et la structure cristallographique. La figure. IV.5 montre la micrographie EBSD de l'échantillon calorisé à 1000°C pendant 180min.



*Figure. IV.5. Micrographie EBSD (inclinée à 70° avec rotation de 48°) de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min.*

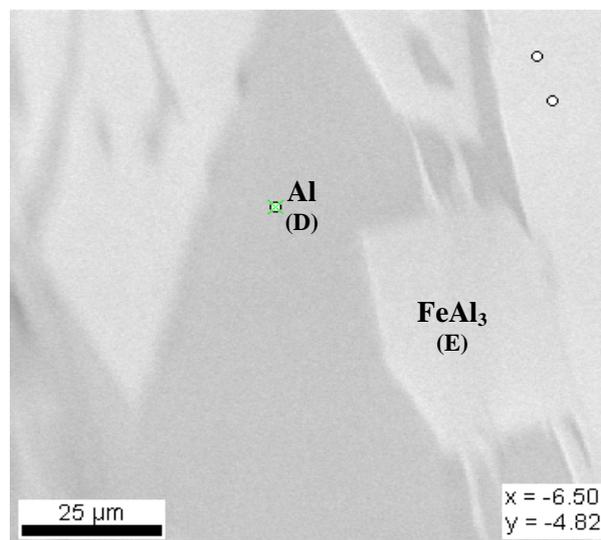
Les digrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSP) obtenus en ciblant la couche d'acier (zone A) et la couche intermétallique (zone C) sont caractéristiques des phases Fe et  $Fe_2Al_5$  respectivement, les mêmes que celles obtenues dans le cas de la température de 800°C, présentés sur la figure. IV.2 et figure. IV.3.

Par contre, l'EBSP obtenue à l'interface couche intermétallique/acier au point (B) a révélé qu'elle est composée de la phase intermétallique FeAl de structure cristallographique cubique, groupe spatial  $Pm3m$ , avec un paramètre de maille de  $2.9030\text{\AA}$ . Ces bandes de Kikuchi caractéristiques de la phase FeAl sont représentées sur la figure .IV.6. (a) et (b).



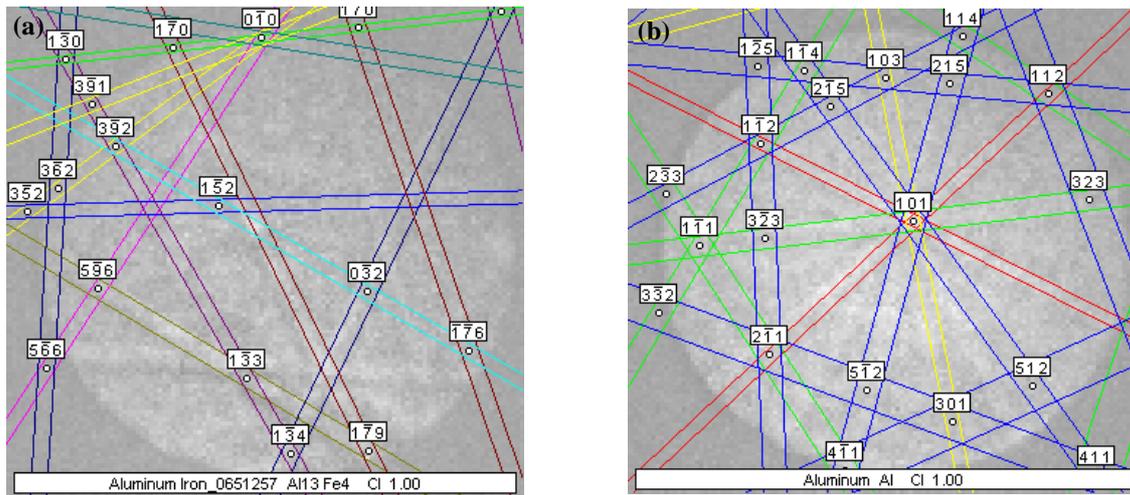
**Figure .IV.6.** Représentation expérimentale correspondante aux bandes de Kikuchi caractéristiques du composé FeAl. (a) bandes de Kikuchi détectées et (b) bandes de Kikuchi indexées.

Sur la couche externe d'aluminium, comme le montre la figure. IV.7, on constate que les phases globulaires et en aiguilles observées à ce niveau (zone E) correspondent au composé  $\text{FeAl}_3$  identifié au préalable par DRX et EDS.



**Figure. IV.7.** Micrographie EBSD (inclinée à 70° avec rotation de 48°) de couche externe d'aluminium de l'acier calorisé à l'aluminium pur à 1000°C pendant 180min.

Le digramme de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSP) représenté sur la figure. IV.8 (a), a confirmé ce résultat, il s'agit bien des bandes de Kikuchi caractéristiques de la phase  $\text{FeAl}_3$  (donnée par la stoechiométrie  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ) de structure cristallographique monoclinique, groupe spatial C2/m avec les paramètres de maille  $a=15.4890\text{\AA}$ ,  $b=8.0830\text{\AA}$  et  $c=12.4760\text{\AA}$ . Ce résultat est compatible avec les travaux de Wei-Jen Cheng et al. [61] et [72, 73, 75].



**Figure. IV.8.** Représentation expérimentale correspondante aux bandes de Kikuchi indexées, (a) caractéristiques du composé  $\text{FeAl}_3$  et (b) bandes de Kikuchi indexées de Al.

Alors que dans la matrice d'aluminium (zone D), le diagramme de diffraction (EBSP) représenté sur la figure. IV.8 (b), confirme la présence de l'aluminium comme il a été identifié, précédemment, par DRX et EDS.

#### IV.4. Conclusion

L'analyse par EBSD nous a permis d'obtenir une identification locale et rapide des composés intermétalliques formés lors de la calorisation de l'acier à 800 et 1000°C. La couche intermétallique et externe d'aluminium sont composées essentiellement d'une phase majoritaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  orthorhombique, groupe spatial Cmcm avec des paramètres de maille  $a=7.656\text{\AA}$ ,  $b=6.415\text{\AA}$  et  $c=4.218\text{\AA}$ , et d'une autre phase minoritaire  $\text{FeAl}_3$  ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ) de structure cristallographique monoclinique, groupe spatial C2/m avec les paramètres de maille

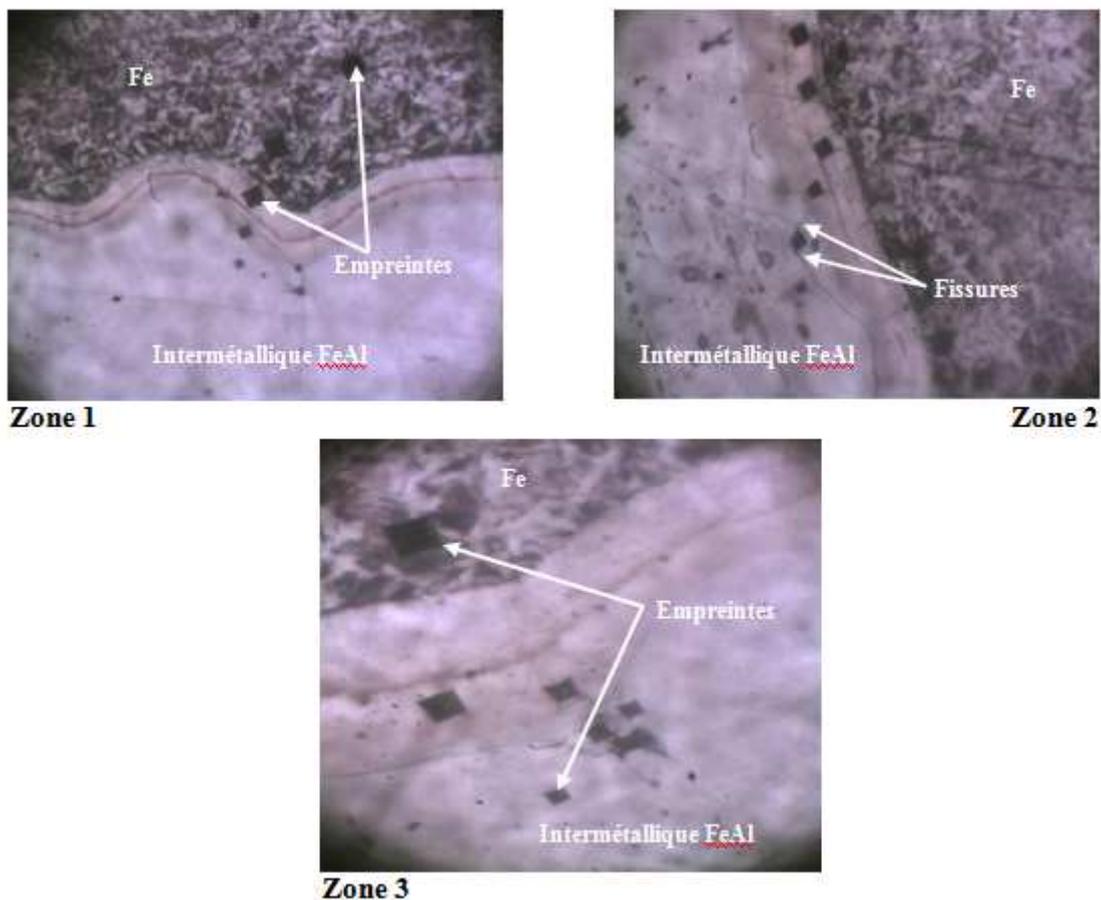
de  $a=15.4890\text{\AA}$ ,  $b=8.0830\text{\AA}$  et  $c=12.4760\text{\AA}$ . Ces résultats sont compatibles avec les études antérieures [61, 72, 73, 75]. A l'interface couche intermétallique/acier, la phase formée à la température de  $800^{\circ}\text{C}$  est bien la phase cubique  $\text{Fe}_3\text{Al}$  qui apparait en fine couche délimitant l'interface, ayant un paramètre de maille  $a=5.78\text{\AA}$  et un groupe spatial (Oh) [m3m]. Par contre à  $1000^{\circ}\text{C}$ , il s'agit de la phase cubique  $\text{FeAl}$  qui occupe l'interface. Son paramètre de maille est de l'ordre de  $a=2.9030\text{\AA}$  avec un groupe spatial  $\text{Pm}3\text{m}$ .

# V- Mesure de Microdureté Vickers

### V. Mesure de Microdureté Vickers

Pour mettre en évidence l'effet de la calorisation sur les caractéristiques mécaniques, des essais de microdureté Vickers ont été principalement réalisés sur les différentes couches localisées.

L'opération de l'indentation est menée de la couche intermétallique vers le cœur de l'acier. Vu que les couches intermétalliques sont de très faible épaisseur, et vu la taille optimale des empreintes, nous avons réalisé des essais sur trois zones différentes présentées en figure. V.1 et avons regroupés les résultats dans le tableau. V.1. La charge appliquée est de 200g maintenue pendant 20 secondes. Les empreintes sont obtenues sur les micrographies de la figure. V.1.



*Figure. V.1. Micrographies de l'acier calorisé à 1000°C montrant les empreintes après l'essai de microdureté*

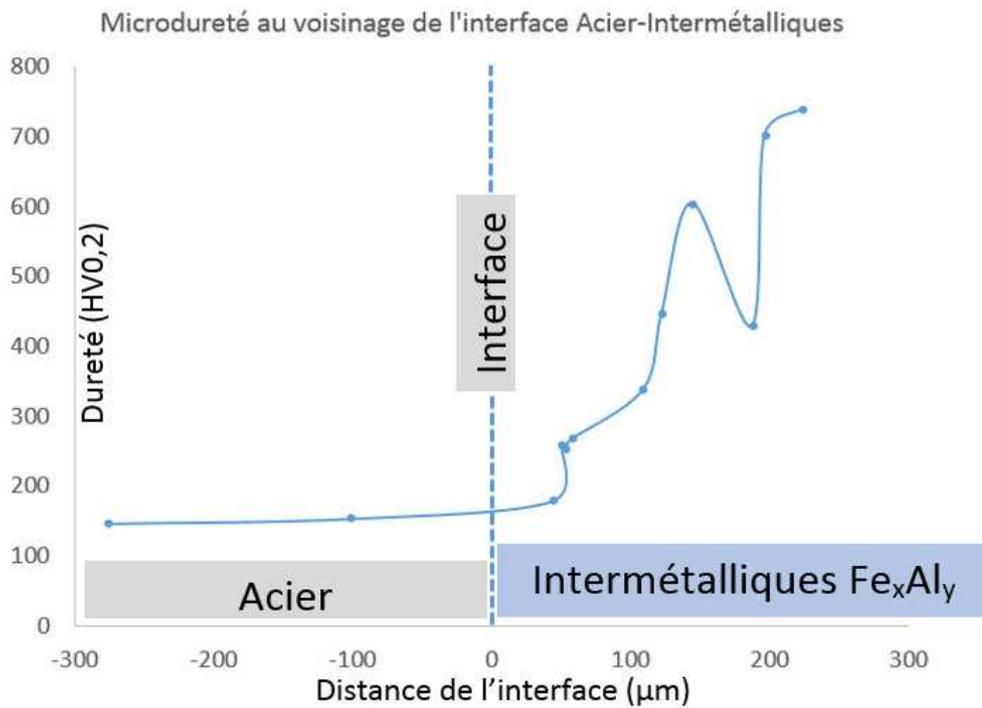
Il a été constaté que les empreintes évoluent en avançant vers l'acier, sachant que plus l'empreinte est marquée plus la dureté est faible.

A l'aide de ces empreintes récupérées sur les trois zones, nous avons pu tracer un profil de dureté correspondant aux valeurs de la microdureté en fonction de la distance par rapport à l'interface en  $\mu\text{m}$ . les valeurs sont consignées dans le tableau (V.1).

*Tableau. V.1. Valeurs de microdureté Vickers*

Distance de l'empreinte par rapport à l'interface ( $\mu\text{m}$ )	Dureté mesurée (Hv0.2)
43	178
50	258
52	254
57	267
Dans l'acier (à 102 $\mu\text{m}$ de l'interface)	153
109	339
122	447
144	702
187	429
196	701
223	739
Dans l'acier (à 277 $\mu\text{m}$ de l'interface)	146

A l'aide de ces valeurs, on a pu tracer le profil de dureté présenté en figure. V.2.



*Figure. V.2. Profil de microdureté Vickers*

En allant de l'acier vers la couche intermétallique, on constate que la dureté est plus faible sur la couche d'acier qui varie entre 146 et 153 HV<sub>0,2</sub>. Par contre, la dureté est plus marquée sur la couche intermétallique où elle atteint une valeur maximale de l'ordre de 739HV<sub>0,2</sub>. Elle correspond à cinq fois plus la valeur de l'acier. Ce résultat affirme une dureté très élevée des composés intermétalliques (FeAl). Comparant à la dureté des aciers calorisés à 800°C trouvé dans les travaux antérieurs [79], on remarque une légère différence de dureté qui est de 797HV<sub>0,2</sub> enregistré sur la couche intermétallique. Les fluctuations observées sur le profil, notamment à une distance de 187µm par rapport à l'interface, expliquent que les indentations réalisées sont engendrées par des pores et des défauts.

Une remarque de taille qui mérite d'être signalée est la présence des fissures aux voisinages des empreintes enregistrées sur la couche intermétallique en figure. V.1. Ces fissures expliqueraient ainsi la fragilité des composés intermétalliques [15].

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Le revêtement métallique de l'aluminium dans l'acier a été obtenu par le procédé de calorisation dans les bains d'aluminium en fusion (pur et avec l'addition de 6% de fer), principalement à la température de 800°C et 1000°C. Cette étude nous a permis de voir l'intérêt d'apport d'aluminium en surface, d'étudier la morphologie aux interfaces et de voir les différentes combinaisons intermétalliques qui se forment lors de l'interaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide.

D'un point de vue morphologique, l'interface couche intermétallique/acier, d'une part, évolue vers un profil en dents de scie essentiellement dans la calorisation à l'aluminium pur à 800°C. L'ajout de 6% de fer au bain d'aluminium engendre une modification morphologique de cette interface. Elle semble apparaître avec un profil homogène et uniforme. Ce qui suggère que ces dents de scie se forment lors de la dissolution du fer dans l'aluminium.

Dans le cas de la calorisation à 1000°C, la morphologie de l'interface apparaît avec un aspect quasi-plan et homogène. D'une autre part, l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium présente une morphologie en dents de scie. On a également mis en évidence des phases précipitées à l'interface sous forme de différents aspects (aiguilles et globules) qui se trouvent incrustées dans la matrice d'aluminium. Ces phases qui constituent le composé intermétallique  $\text{FeAl}_3$  sont à l'origine de deux mécanismes : le premier est dû à une croissance irrégulière de la couche intermétallique du côté de l'aluminium, qui forme un profil en dent de scie, puis en aiguilles et globules suivi d'un détachement de ces aiguilles et globules sous l'effet de la forte agitation régnant dans le bain d'aluminium liquide. Le deuxième mécanisme concerne la réaction chimique du fer qui est en sursaturation avec l'aluminium lors de la solidification.

Comme la couche intermétallique avance vers l'acier, le carbone de l'acier diffuse à l'interface provoquant une accumulation accrue. En conséquence, cette couche intermétallique semble délimitée par une forte concentration de perlite à l'interface qui limite la croissance de la couche intermétallique.

La réaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide, principalement à haute température (800°C et 1000°C) entraîne la formation des couches intermétalliques composées majoritairement de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  dans la partie centrale de la couche, et la phase  $\text{FeAl}_3$  côté aluminium en faible proportion. La différence principale entre les deux températures concerne la nature de la phase formée à l'interface couche intermétallique/acier. En effet, à la température de 800°C, on constate la formation de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  en faible proportion. Contrairement à la température de 1000°C où la phase  $\text{FeAl}$  est observée. Ces phases sont détectées en tenant compte des analyses EDS-X liées à la microscopie électronique à balayage ainsi que la diffraction de rayons X localisée qui a mis en évidence sans ambiguïté les phases intermétalliques qui composent les différentes couches.

L'analyse par EBSD nous a permis d'acquérir une identification locale et rapide des composés intermétalliques  $\text{FeAl}$  et de confirmer leur présence, principalement à la température de 800°C et 1000°C. La couche intermétallique et externe d'aluminium sont composées essentiellement d'une phase majoritaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  orthorhombique et d'une autre phase minoritaire  $\text{FeAl}_3$  ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ) de structure cristallographique monoclinique. Par contre à l'interface couche intermétallique/acier, la phase formée à la température de 800°C est bien la phase cubique  $\text{Fe}_3\text{Al}$  qui apparaît en fine couche délimitant l'interface, Par contre à 1000°C, il s'agit de la phase cubique  $\text{FeAl}$ .

D'un point de vue mécanique, l'analyse de la microdureté Vickers nous a révélé une dureté élevée des composés intermétalliques  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ . La dureté maximale enregistrée sur la couche intermétallique est de l'ordre de 739HV<sub>0.2</sub>. Elle correspond à cinq fois plus la valeur de l'acier.

En perspective on envisage de :

- ✚ Déterminer l'orientation cristallographiques des phases en utilisant l'EBSD
- ✚ Analyser les aciers calorisés avec le microscope électronique en transmission (MET)
- ✚ Réaliser des tests électrochimiques (tests de corrosion)
- ✚ Diminuer la fragilité des phases intermétalliques soit :
  - Par modification des paramètres opératoires pour limiter la température et la durée de l'interaction.
  - Par l'ajout des éléments d'addition pour ; soit ralentir la cinétique de formation de composés intermétalliques, soit de modifier leur nature (silicium, béryllium, cuivre et zinc).

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1]: Wang Deqing, Shi Ziyuan, Zou Longjiang. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate, *Applied Surface Science* 214 (2003).
- [2]: wang Deqing. Phase evolution of an aluminized steel by oxidation treatment, *Applied Surface Science* xxx (2007).
- [3]: Deqing Wang, Ziyuan Shi. Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, *Applied Surface Science* 277 (2004).
- [4]: S. Sharafi, M.R. Farhang. Effect of aluminising on surface microstructure of an HH309 stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5048 – 5051.
- [5]: I. Lakhtine, *métallographie et traitements thermiques des métaux*, Edition Mir, Moscou, 1978.
- [6]: Ali Hadj Larbi, *Relation microstructure-propriétés des matériaux métalliques- études de deux aciers industriels*, Thèse de Magister en physique des matériaux. Juillet 1999.
- [7]: Alain Cornet, Françoise Hlawka, *propriétés et comportements des matériaux*, Ellipses, Paris, 2003.
- [8]: M.F.Lopez and M.L.Escudero. Corrosion behavior of FeAl-type intermetallic compounds. *Electrochimica Acta*, vol.43, N°.7, pp.671-678, 1998
- [9] : J. Bénard, *oxydation des métaux*, Tome I, Gauthier- Villars, Paris, 1964.
- [10]: B.Chalmers, *Structure et Propriétés des solides, introduction à la science des matériaux*, Masson, Paris, 1987.
- [11]: Simon Perusin. *Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Novembre 2004.
- [12]: M. Martinez Celis. *Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al*. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Mai 2007.
- [13]: Christian Vargel, *Corrosion de l'Aluminium*, Dunod, Paris, 1999.
- [14]: Gul Hameed Awen, Faiz ul Hasan. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminised steels, *Metallurgical and Materials Engineering A* 472 (2008).
- [15]: Shigeaki Kobayashi, Takao Yakou. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, *Material Science and Engineering A* 338 (2002).
- [16]: Sung-Ha Hwang, Jin-Hwa Song, Yong-Suk Kim. “ Effects of carbone content of carbone steel on its dissolution into a molten aluminum alloys”, *Material Science and Engineering A* 390 (2005).

- [17]: Z.D. Xiang, P.K. Datta. Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700°C, *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 108 –115.
- [18]: Tomohiro Sasaki, Takao Yakou. “Features of intermetallic compounds in aluminized steels formed using aluminium foil”, *Surface and Coatings Technology* 201(2006) 2131 – 2139.
- [19]: Teng-Shih Shih, Shu-Hao Tu. “Interaction of steel with pure Al, Al-7Si and A356 alloys”, *Materials Science and Engineering A* 454-455 (2007).
- [20]: Hou Xiaoxia, Yang Hua, Zhao Yan, Pan Fuzhen. “Effect of Si on the interaction between die casting die and aluminum alloy”. *Materials Letters* 58 (2004) 3424– 3427.
- [21] : les diagrammes binaires d’alliages métalliques : les alliages fer-aluminium. *Techniques de l’Ingénieur*, M 71-10.1981.
- [22]: S. Audisio, A. Kosem et H. Mazille. « Sur l’élaboration et la tenue comparative à l’oxydation et à la sulfuration de revêtements obtenus par Siliciuration, Calorisation et Aluminage », *Materials Science and Engineering*, 88 (1987) 29-36.
- [23]: Jean-Pierre Eberhart, analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, 1997.
- [24]: T. Brylewski, J. Dabek and K. Przybylski. “Oxidation kinetics study of the iron-based steel for solid oxide fuel cell application”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77 (2007) 207-216.
- [25]: Anne-Marie Huntz-Aubriot et Bernard Pieraggi. *Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute température*, Lavoisier, 2003.
- [26]: Maria Magdalena Soavar. Du tri-isopropoxyde aux oxydes d’aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Toulouse et de l’Université Polytechnique de Bucarest. Décembre 2006.
- [27]: Mathieu Delmas. Revêtements aluminium-platine obtenus par dépôt chimique en phase vapeur pour la protection de l’alliage Ti6242 contre l’oxydation à des températures inférieures à 600°C. Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Toulouse. Novembre 2005.
- [28]: Bertha Rocío Valdes Lopez. Etude de transformations de phases dans des alliages d’aluminium par la technique des couples de diffusion. Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Toulouse. Juillet 2006.
- [29]: Z. D. Xiang, P. K. Datta. “Effect of pack composition on the formation of aluminized coating on alloy steels at 650°C”. *Journal of Materials science* 40 (2005) 1959-1966.
- [30]: D.C. Lou, O.M. Akselsen, M.I. Onsøyen, J.K. Solberg, J. Berget. Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5282 – 5288.

- [31]: B. Ngiri et L. Vandenbulcke. Etude de la diffusion dans un système multiphasé appliqué à l'aluminisation du fer et des aciers, *Surface Technology*, 24 (1985) 365-381.
- [32]: M.T. Kim, J.S. Jung. Codeposition of Al and Si onto a low carbon steel using silicon dioxide and aluminum and its hot temperature oxidation properties. *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 218–223.
- [33]: Z. Zakhariyev, M. Marinov, T. Penyashki, Pl. Tsokov. Simultaneous powdery boronaluminizing of steel stable in aluminum melts. *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2007) xxx–xxx.
- [34]: D.N. Tsipas, G.K. Triantafyllidis, J. Kipkemoi Kiplagat, P. Psillaki. Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc. *Materials Letters* 37 \_1998. 128–131.
- [35]: Xiaoqiang Li, Gang Yu, Jinnan Yu, Kejiang Wang, Qunying Huang. Al based coating on martensitic steel. *Journal of Nuclear Materials* 329–333 (2004) 1407–1410.
- [36]: Z.D. Xiang, P.K. Datta. Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels. *Acta Materialia* 54 (2006) 4453–4463.
- [37]: Vikas Jindala, V.C. Srivastava. Growth of intermetallic layer at roll bonded IF-steel/aluminum interface. *journal of materials processing technology* 195 (2008) 88-93.
- [38]: M. Chen, X. Meng-Burany, T.A. Perry, A.T. Alpas. Micromechanisms and mechanics of ultra-mild wear in Al–Si alloys. *Acta Materialia* 56 (2008) 5605–5616.
- [39]: Djordje Mirkovic, Joachim Gröbner, Rainer Schmid-Fetzer. Solidification paths of multicomponent monotectic aluminum alloys. *Acta Materialia* 56 (2008) 5214–5222.
- [40]: R.A. Vandermeer, N. Hansen. Recovery kinetics of nanostructured aluminum: Model and experiment. *Acta Materialia* 56 (2008) 5719–5727.
- [41]: M.Wery, décapage des métaux, traité des matériaux métalliques, technique de l'ingénieur M1455-4.
- [42]: P.Y. Hou, A.P. Paulikas, B.W. Veal, J.L. Smialek. Thermally grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on a H<sub>2</sub>-annealed Fe<sub>3</sub>Al alloy: stress evolution and film adhesion, *Acta Materialia* 55 (2007) 5601-5613.
- [43]: Paul Pascal, Nouveau traité de Chimie Minérale, (Tome VI), Editeurs Masson et C<sup>IE</sup>, Paris 1961.
- [44] : William D. Callister, Jr, Science et Génie des Matériaux, Modulo éditeur, 2001.
- [45]: R.Rajendran, S.Venkataswamy, U.Jaikrishna ,N.Gowrishankar, A.Rajadurai “ Effect of process parameters in hot-dip aluminising of medium carbon steel”.2000.

- [46]: Debabrata Pradhan, Manindra Manna, Monojit Dutta “Al–Mg–Mn alloy coating on steel with superior corrosion behavior”. *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 405–414
- [47]: Marc Vangheluwe, « Revêtements métalliques à base de poudres sur acier à bas carbone : Application à des dépôts de zinc, d’aluminium et d’alliages zinc-aluminium » Thèse de Doctorat de l’Université des sciences et techniques de Lille Flandres-Artois. 1995.
- [48]: Ines HAMDI, « Phénomène de précipitation des phases dans l’alliage d’aluminium (série 6000) » thèse de doctorat en Sciences, en chimie industrielle, 2014.
- [49]: Iris De Graeve, Ine Schoukens, Alex Lanzutti, Francesco Andreatta, Ana Alvarez-Pampliega, Joost De Strycker, Lorenzo Fedrizzi, Herman Terryn. “Mechanism of corrosion protection of hot-dip aluminium–silicon coatings on steel studied by electrochemical depth profiling” *corrosion science*, 76 (2013) 325–336.
- [50]: T.P.C. Klaver, G.K.H. Madsen, R. Drautz. “A DFT study of formation energies of FeZnAl intermetallics and solutes”. *Intermetallics* 31 (2012) 137e144.
- [51]: S.M.A. Shibli, R. Manu. « Process and performance improvement of hot dip zinc coating by dispersed nickel in the under layer “. *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) 103– 108.
- [52]: Yuansheng Wang, Ji Xiong, Jing Yan, Hongyuan Fan, Jun Wang, “Oxidation resistance and corrosion behavior of hot-dip aluminized coatings on commercial-purity titanium”. *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1277–1282.
- [53]: Garima Sharma a,\*, Reena Awasthi b, Kamlesh Chandra. “A facile route to produce FeAl intermetallic coatings by laser surface alloying”. *Intermetallics* 18 (2010) 2124e2127.
- [54]: Wei-Jen Cheng\*, Chaur-Jeng Wang. “Effect of silicon on the formation of intermetallic phases in aluminide coating on mild steel”. *Intermetallics* 19 (2011) 1455e1460.
- [55]: Dianran Yan, Yong Yang, Yanchun Dong, Xueguang Chen, Lei Wang, Jianxin Zhang, Jining He “Phase transitions of plasma sprayed FeAl intermetallic coating during corrosion in molten zinc at 640°C” . *Intermetallics* 22 (2012) 160e165.
- [56]: Qun Luo a, Qian Li a, Feng Jin a, Jie-Yu Zhang a, Xue-Bin Yu b, Qin-Fen Gu c, Kuo-Chih Chou. “The crystal structure, microhardness and thermal stability of the Ti26Al55Zn19 alloy”. *Intermetallics* 26 (2012) 136e141.
- [57]: M.C. Galetz, X. Montero, M. Mollard, M. Günthner, F. Pedraza, M. Schütze “The role of combustion synthesis in the formation of slurry aluminization”. *Intermetallics* 44 (2014) 8e17.
- [58]: Trinh Van Trung, Min Jung Kim, Soon Yong Park, Poonam Yadav, Muhammad Ali Abro, and Dong Bok Lee “Effect of Cr, Mo and W on the Microstructure of Al Hot Dipped Carbon Steels”. *Corrosion science and technology*, Vol.13, No.1(2014), pp.1~5.

- [59]: Ali H. Ataiwi, Abdul Khaliq F. Hamood and Rana A. Majed “Effect of Different Coating Techniques with Aluminum on the Corrosion Behavior of Stainless Steel 316L in Seawater”. Journal of Al-Nahrain University Vol.15 (3), September, 2012, pp.112-122.
- [60]: R, Rajendran, S, Venkataswamy, U, Jaikrishna , N, Gowrishankar, A, Rajadurai. “Effect of process parameters in hot dip aluminizing of medium carbone steel” F2006SC13
- [61]: Wei-Jen Cheng and Chaur-Jeng Wang. “EBSD Study of Crystallographic Identification on Fe-Al-Si Intermetallic Phases in Aluminide Coatings on Mild Steels” Advanced Materials Research Vols. 79-82 (2009) pp 907-910.
- [62]: Guillaume sierra. « Etude métallurgique et mécanique de l’assemblage hétérogène acier/aluminium par les processus laser et TIG ». Thèse de doctorat de l’Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes. Université Montpellier II, Décembre 2006.
- [63]: Bouayad.A. Gerometta, Ch.; Belkebir.A. and Ambari. A. “Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium.” Materials science and engineering A, 2003.363.53.61. ISSN 0921-5093.
- [64]: G. Sierra, P. Peyre, C. Bordreuil, F. Deschaux-Beaume, D. Stuart, G. Fras, « Modélisation thermo-diffusionnelle de l’assemblage hétérogène acier/aluminium par mouillage réactif » Revue. Volume X – n° x/année, pages 1 à X.
- [65]: Udaya Bhat Kuruveri, Prashanth Huilgol, and Jithin Joseph, « Aluminising of Mild Steel Plates ». ISRN Metallurgy, Vol 2013 (2013). Article ID 191723.
- [66]: M. Yasuyama, K.Ogawa, T.Taka, “Spot welding of aluminium and steel sheet with an insert of aluminum clad steel sheet: dissimilar metal joining of aluminum and steel sheet (1<sup>st</sup> report), welding international, 1996, 10, (12), 965-970
- [67]: K. Bouché, F.Barbier, A.Coulet, “Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium” Materials Science and Engineering: A. Vol 249, Issues 1–2, 30 June 1998, Pages 167–175.
- [68]: V. N. Yeremenko, Ya. V. Natanzon, V. I. Dybkov “The effect of dissolution on the growth of the Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> interlayer in the solid iron -liquid aluminium system”. Journal of Materials Science 1981, 16, 1748-1756.
- [69]: Floriane Léaux, « Relation entre microstructure et fatigue d’un acier ferritique utilisé dans l’industrie automobile : élaboration d’indicateurs d’endommagement » Thèse de Doctorat de l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Décembre 2012.
- [70]: Romain Galand, « Caractérisation physique de la microstructure des interconnexions avancées Cu/Low-k pour l’étude des défaillances par électromigration », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [71]: Mehdi SALEM, « Etude de l’endommagement par fatigue thermique des moules de fonderie sous pression d’aluminium : effet de l’interaction avec l’aluminisation et l’oxydation » These de Doctorat de l’Université de Paul Sabatier de Toulouse, 2009.

- [72]: Agnieszka Szczepaniak, Jianfeng Fan, Aleksander Kostka and Dierk Raabe, “On the Correlation Between Thermal Cycle and Formation of Intermetallic Phases at the Interface of Laser-Welded Aluminum-Steel Overlap Joints”, *Advanced Engineering Materials*. 2012, 14, N°7.
- [73]: I. Infante Danzo, K. Verbeken, Y. Houbaert, “Microstructure of hot dip coated Fe–Si steels”, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1638-1644.
- [74]: E. Frutos, J.L. González–Carrasco, C. Capdevila, J.A. Jiménez, Y. Houbaert, “Development of hard intermetallic coatings on austenitic stainless steel by hot dipping in an Al–Si alloy”. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2916-2920.
- [75]: H. Springer, A. Kostka, E.J. Payton, D. Raabe, A. Kaysser-Pyzalla, G. Eggeler, “On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbone steel and aluminum alloys”, *Acta materialia*, 59 (2011) 1586-1600.
- [76]: Electron BackScatter Diffraction (EBSD) Principle and Applications Dr. Emmanuelle Boehm-Courjault EPFL – STI – IMX Laboratoire de Simulation des Matériaux LSMX.
- [77]: Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples, Tim Maitland and Scott Sitzman.
- [78]: Vincent RIGAUD, “Contribution à l’étude de la solidification et à la description thermodynamique des équilibres de phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr”, Thèse de Doctorat de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [79]: Sabrina Mendil, « Calorisation des aciers et son influence sur l’oxydation », mémoire de Magister à l’UMMTO, juin 2009.
- [80] : Jean-Louis POUCHOU, « l’analyse EBSD, Principes et Applications », publication du groupement national de Microscope Electronique à Balayage et de Microanalyses. EDP sciences, décembre 2002. ISBN : 2-86883-730-1.
- [81]: C.W. Su, J.W. Lee, C.S. Wang, C.G. Chao, T.F. Liu, “The effect of hot-dipped aluminum coatings on Fe-8Al-30Mn-0.8C alloy”. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 1847–1852.
- [82] : E. Frutos, J.L. González–Carrasco, C. Capdevila, J.A. Jiménez, Y. Houbaert, “Development of hard intermetallic coatings on austenitic stainless steel by hot dipping in an Al-Si alloy”. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2916–2920.
- [83]: Shiang-Cheng Jeng, “Oxidation behavior and microstructural evolution of hot-dipped aluminum coating on Ti-6Al-4V alloy at 800 °C”. *Surface & Coatings Technology* 235 (2013) 867–874.
- [84]: J. Duchoslav, R. Steinberger, M. Arndt, T. Keppert, G. Luckeneder, K.H. Stellnberger, J. Hagler, G. Angeli, C.K. Riener, D. Stifter “Evolution of the surface chemistry of hot dip

galvanized Zn–Mg–Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments”. *Corrosion Science* 91 (2015) 311–320.

[85]: Xian Zhang, Christofer Leygraf, Inger Odnevall Wallinder, “Atmospheric corrosion of coatings on steel in chloride-rich Environments”. *Corrosion Science* 73 (2013) 62–71.

[86]: A.Q. Vu, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allély. “In situ investigation of sacrificial behaviour of hot dipped AlSi coating in sulphate and chloride solutions”, *Corrosion Science* 70 (2013) 112–118.

[87]: A.R. Marder. “The metallurgy of zinc-coated steel”. *Progress in Materials Science* 45 (2000) 191-271.

[88]: Zhenqiang Wu, Yuan Xia, Guang Li, Fangtao Xu, “Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel”. *Applied Surface Science* 253 (2007) 8398–8403.

[89]: Fatma Ahnia, Boualem Demri, “Evaluation of aluminum coatings in simulated marine environment”. *Surface & Coatings Technology* 220 (2013) 232–236.

[90]: P.Y. Guo a,b, C.L. Zeng a,\*, N. Wang b, Y. Shao, “FeAl-based coatings deposited by high-energy micro-arc alloying process for wet-seal areas of molten carbonate fuel cell”. *Journal of Power Sources* 217 (2012) 485-490.

[91]: B. Szczucka-Lasota, B. Formanek, A. Hernas, “Growth of corrosion products on thermally sprayed coatings with FeAl intermetallic phases in aggressive environments”. *Journal of Materials Processing Technology* 164–165 (2005) 930–934.

[91]: C. Senderowski Z.Bojar, W.Wolczyn´ski A.Pawłowski “Microstructure characterization of D-gun sprayed Fe–Al intermetallic coatings”. *Intermetallics* 18 (2010) 1405–1409.

[92]: Qiong JIANG, Qiang MIAO, Fei TONG, Yi XU, Bei-lei REN, Zhi-mei LIU, Zheng-jun YAO, “Electrochemical corrosion behavior of arc sprayed Al–Zn–Si–RE coatings on mild steel in 3.5% NaCl solution”. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24(2014) 2713–2722.

[93]: A. SEMOROZ, Y. DURANDET and M. RAPPAZ, “EBSD Characterization of dendrite growth directions, texture and misorientations in hot-dipped Al–Zn–Si coatings”. *Acta mater.* 49 (2001) 529–541.

[94]: Panomkorn KWAKHONG, Apichart ARTNASEAW, Chaiyaput KRUEHONG “Electrochemical Behavior and Microstructure of Recyclable Aluminiummagnesium Alloy Hot-dip Coating Deposited on Low Carbon Steel Substrates”. *Journal of iron and steel research international*. 2015, 22(8): 746-751.

[95]: Ryosuke Watanabe, Mizuho Kawashima, Yoji Saito “Film properties of alumina passivation layer for silicon solar cells prepared by spin-coating method”. *Thin Solid Films* 590 (2015) 98–102.

- [96]: A.Ghiotti, S.Bruschi, F.Medea, “Comparison of tribological and wear performances of AlSi and Zn coatings in hot stamping of boron steel sheets”. *Wear* 332-333(2015)810–821.
- [97]: Y.S. Li, H.T. Ma, L.Z. Yang, C.Z. Zhang, R.F. Fengc, Q. Yang, A. Hirose, “Competitive graphitization and diamond growth on hot-dip aluminized carbon steel substrate”. *Applied Surface Science* 314 (2014) 1041–1046.
- [98]: Monojit Dutta, Arup Kumar Halder, Shiv Brat Singh, “Morphology and properties of hot dip Zn–Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet”. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2578–2584.
- [99]: J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. de Wit, J.M.C.Mol , H. Terryn “Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces”. *Surface & Coatings Technology* 236 (2013) 284–289.
- [100]: Shuang-hong Zhang, Gang Kong, Jin-tang Lu, Chun-shan Che, Ling-yan Liu, “Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel”. *Surface & Coatings Technology* 259 (2014) 654–659.
- [101]: M. Ekström, A. Thibblin, A. Tjernberg, C. Blomqvist, S. Jonsson, “Evaluation of internal thermal barrier coatings for exhaust manifolds”. *Surface & Coatings Technology* 272 (2015) 198–212.
- [102]: Yilei Chen, Ya Liu, Hao Tu, ChangjunWu, uping Su, JianhuaWang, “Effect of Ti on the growth of the Fe–Al layer in a hot dipped Zn–6Al–3Mg coating”. *Surface & Coatings Technology* 275 (2015) 90–97.
- [103]: F. D’Elia, C. Ravindran, D. Sediako, K.U. Kainer, N. Hort, “Hot tearing mechanisms of B206 aluminum–copper alloy”. *Materials and Design* 64 (2014) 44–55.
- [104]: C.S. Ni, L.Y. Lu, C.L. Zeng, Y. Niu, “Evaluation of corrosion resistance of aluminium coating with and without annealing against molten carbonate using electrochemical impedance spectroscopy”. *Journal of Power Sources* 261 (2014) 162e169.
- [105]: Carol Atkinson, Chris L. Sansom, Heather J. Almond, Chris P. Shaw, “Coatings for concentrating solar systems”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015)113–122.
- [106]: M. Gatzel, T. Radel, C. Thomy, F. Vollertsen, “The role of zinc layer during wetting of aluminium on zinc-coated steel in laser brazing and welding”. *Physics Procedia* 56 ( 2014 ) 730 – 739.

# Annexes

sans nom - TSL Delphi

File Camera View Tools Settings Help

Unavailable TSL Materials Files 15\* XY

Interactive ID Phase Table Material Databases EDS Spectrum Indexing Hough

Iron - Alpha Fe Cl 0.57

Automatic Hough Manual Bands Index

Lock indexing to this phase

Solutions Phase Parameters d-Spacing

Material Name  
Iron - Alpha

Formula  
Fe

Symmetry Point Group  
Cubic (Oh) m3m

Lattice Parameters

a [Å] 2.87 alpha 90  
b [Å] 2.87 beta 90  
c [Å] 2.87 gamma 90

Reflectors

use	view	hkl	F_hkl	theta
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0-1-1	5.9	1.213
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0-2-0	4.2	1.715
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1-2-1	3.4	2.101
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0-2-2	2.8	2.426
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0-3-1	2.4	2.712
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2-2-2	2.1	2.971

Apply Delete

Instrument Console

Camera

40.0 fps Full View

Presets A B C D

Camera Image Processing

Binning  
4x4 (336 x 252)

Gain  
25.27

Black  
0.61

Exposure  
12.07 MSec

Shutter Mode  
Short

Auto Contrast

Snapshot Avg 5

Camera Control

Search: Si Fe

(2-1-1)

sans nom - TSL Delphi

File Camera View Tools Settings Help

Unavailable ? FeAl 15°

Interactive ID | Phase Table | Material Databases | EDS Spectrum | Indexing | Hough

Aluminum Iron 0471435 Al5 Fe2 Cl 0.05

Automatic Hough  Manual Bands

Lock indexing to this phase

Solutions | Phase | Parameters | d-Spacing

Material Name  
Aluminum Iron\_0471435

Formula  
Al5 Fe2

Symmetry Point Group  
Orthorhombic (D2h) mmm

Lattice Parameters

a [Å]	7.649	alpha	90
b [Å]	6.413	beta	90
c [Å]	4.216	gamma	90

Reflectors

use	view	hkl	F_hkl	theta
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0 0 2	80.0	1.167
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0 2 0	80.0	0.767
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2 0 0	50.0	0.643
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0 2 2	40.0	1.397
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1 3 0	40.0	1.195
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2 2 1	25.0	1.150

**Instrument Console**

Camera

10.0 fps

Presets  
 A  B  C  D

Camera | Image Processing

Image Processing List: Default

Dn	Order	Name
<input checked="" type="checkbox"/>	1	Background Subtrac
<input checked="" type="checkbox"/>	2	Mean Smoothing Filtr
<input checked="" type="checkbox"/>	3	Normalize Intensity I
<input checked="" type="checkbox"/>	4	Sharpen

Image Processing Mode  
 Standard  
 Enhanced

Frames: 10

Balance:

Camera Control

Search: Al Fe

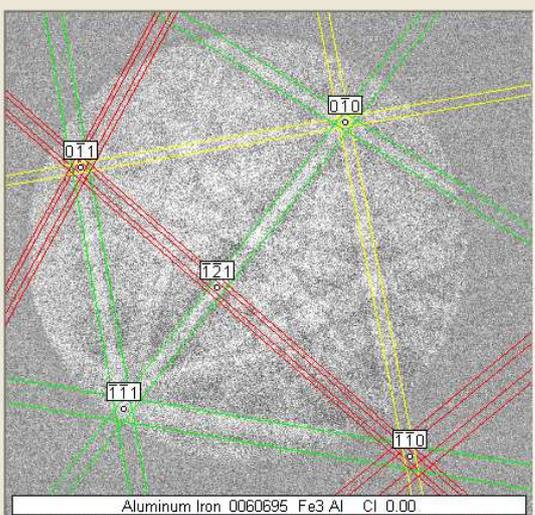
(0 2 2)

sans nom - TSL Delphi

File Camera View Tools Settings Help

Unavailable PDF-2/Release 2006 RDB 15\*

Interactive ID | Phase Table | Material Databases | EDS Spectrum | Indexing | Hough



Aluminum Iron 0060695 Fe3 Al Cl 0.00

Automatic Hough  Manual Bands

Lock indexing to this phase

Index

Solutions Phase Parameters d-Spacing

Material Name  
Aluminum Iron\_0060695

Formula  
Fe3Al

Symmetry Point Group  
Cubic (Oh) m3m

Lattice Parameters

a [Å] 5.78 alpha 90  
b [Å] 5.78 beta 90  
c [Å] 5.78 gamma 90

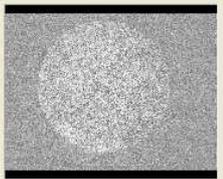
Reflectors

use	view	hkl	F_hkl	theta
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1 1 1	60.0	0.737
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2 0 0	50.0	0.851
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2 2 0	100.0	1.204
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2 2 2	10.0	1.475
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4 0 0	80.0	1.703
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2 2 1	10.0	1.955

Apply Delete

**Instrument Console**

Camera



20.0 fps Full View

Presets A B C D

Camera Image Processing

Binning  
2x2 (684 x 513)

Gain  
32.73

Black  
0.56

Exposure  
49.93

MSec

Shutter Mode  
Short

Auto Contrast

Snapshot Avg 5

Camera Control

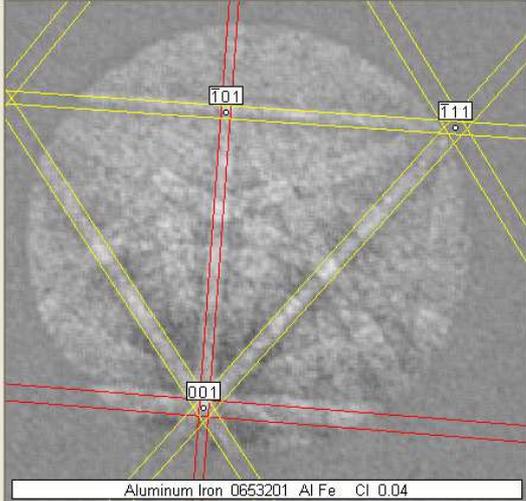
Search: Al Fe

sans nom - TSL Delphi

File Camera View Tools Settings Help

Unavailable PDF-2/Release 2006 RDB 15\*

Interactive ID Phase Table Material Databases EDS Spectrum Indexing Hough



Aluminum Iron\_0653201

Formula: Al Fe

Symmetry Point Group: Cubic (Oh) m3m

Lattice Parameters:

a [Å]: 2.909 alpha: 90  
 b [Å]: 2.909 beta: 90  
 c [Å]: 2.909 gamma: 90

Reflectors:

use	view	hkl	F_hkl	theta
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1 0 0	134.0	0.846
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1 1 0	999.0	1.196
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1 1 1	36.0	1.465
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2 0 0	128.0	1.692
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2 1 0	33.0	1.892
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2 1 1	210.0	2.072

Aluminum Iron\_0653201 Al Fe Cl 0.04

Automatic Hough  Manual Bands

Index

Lock indexing to this phase

Solutions Phase Parameters d-Spacing

Instrument Console

Camera



40.0 fps Full View

Presets: A B C D

Camera Image Processing

Image Processing List: Default

On	Order	Name
<input checked="" type="checkbox"/>	1	Background Subtrac
<input checked="" type="checkbox"/>	2	Normalize Intensity I
<input checked="" type="checkbox"/>	3	Mean Smoothing Fil
<input checked="" type="checkbox"/>	4	Sharpen

Image Processing Mode:

Standard  Enhanced

Capture Bkd Frames: 10

Balance: \_\_\_\_\_

Camera Control

(1 0 1) Search: Al Fe

## Name and formula

Reference code: 00-004-0787  
Mineral name: Aluminum, syn [NR]  
PDF index name: Aluminum  
Empirical formula: Al  
Chemical formula: Al

## Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fm3m  
Space group number: 225  
a (Å): 4,0494  
b (Å): 4,0494  
c (Å): 4,0494  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2,70  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 66,40  
Z: 4,00  
RIR: 3,62

## Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Educational pattern  
Explosive  
Forensic  
NBS pattern  
Pigment/Dye  
Quality: Star (S)

## Comments

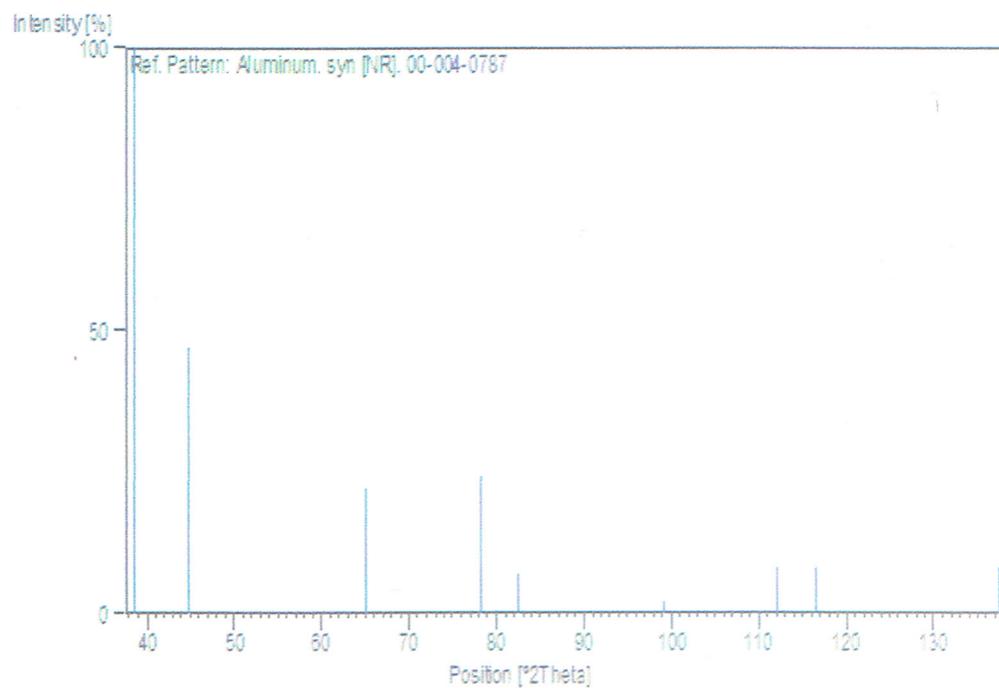
Color: Light gray metallic  
General comments: Mineral species of doubtful validity, *Am. Mineral.*, **65** 205 (1980).  
Sample preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.  
Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.0001, Nb 0.0001, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).  
Temperature: Pattern taken at 25 C.

## References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, I, 11, (1953)

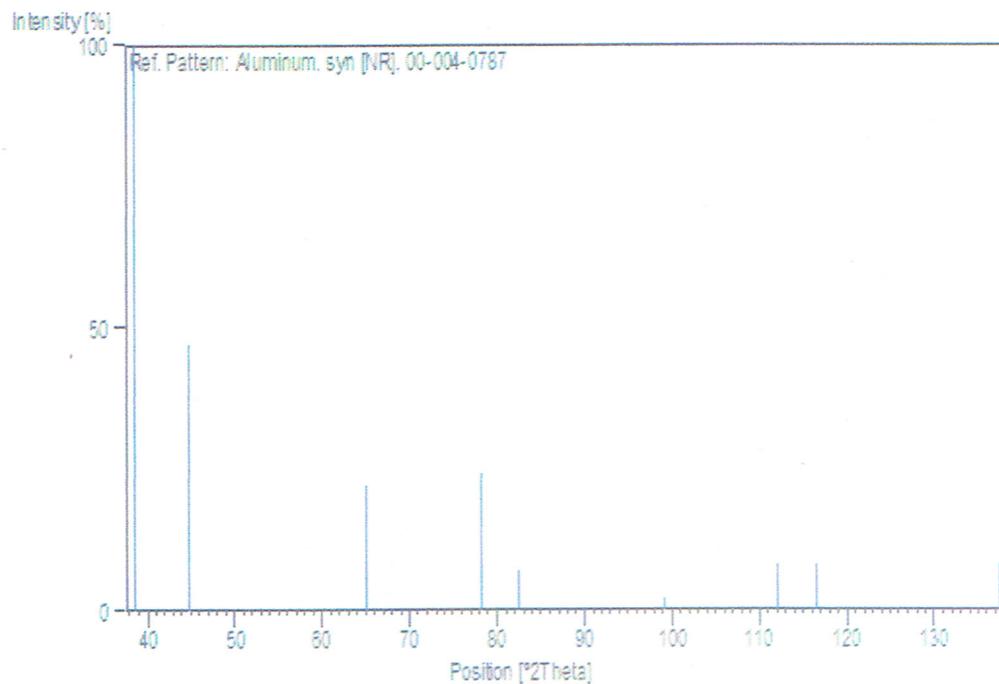
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,33800	38,473	100,0
2	2	0	0	2,02400	44,740	47,0
3	2	2	0	1,43100	65,135	22,0
4	3	1	1	1,22100	78,230	24,0
5	2	2	2	1,16900	82,438	7,0
6	4	0	0	1,01240	99,081	2,0
7	3	3	1	0,92890	112,046	8,0
8	4	2	0	0,90550	116,574	8,0
9	4	2	2	0,82660	137,463	8,0

**Stick Pattern**

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,33800	38,473	100,0
2	2	0	0	2,02400	44,740	47,0
3	2	2	0	1,43100	65,135	22,0
4	3	1	1	1,22100	78,230	24,0
5	2	2	2	1,16900	82,438	7,0
6	4	0	0	1,01240	99,081	2,0
7	3	3	1	0,92890	112,046	8,0
8	4	2	0	0,90550	116,574	8,0
9	4	2	2	0,82660	137,463	8,0

**Stick Pattern**

**Name and formula**

Reference code: 00-029-0043  
PDF index name: Aluminum Iron  
Empirical formula:  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$   
Chemical formula:  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
Space group: Cmc21  
Space group number: 63

a (Å): 7,6750  
b (Å): 6,4030  
c (Å): 4,2030  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 206,55

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Quality: Blank (B)

**Comments**

Deleted by: Deleted by 47-1435, higher  $F_N$ , Set 47 dupe review, 12/96.  
General comments: Single crystal data taken.  
Additional pattern: To replace 14-336.  
Temperature: 72 atomic % Al.

**References**

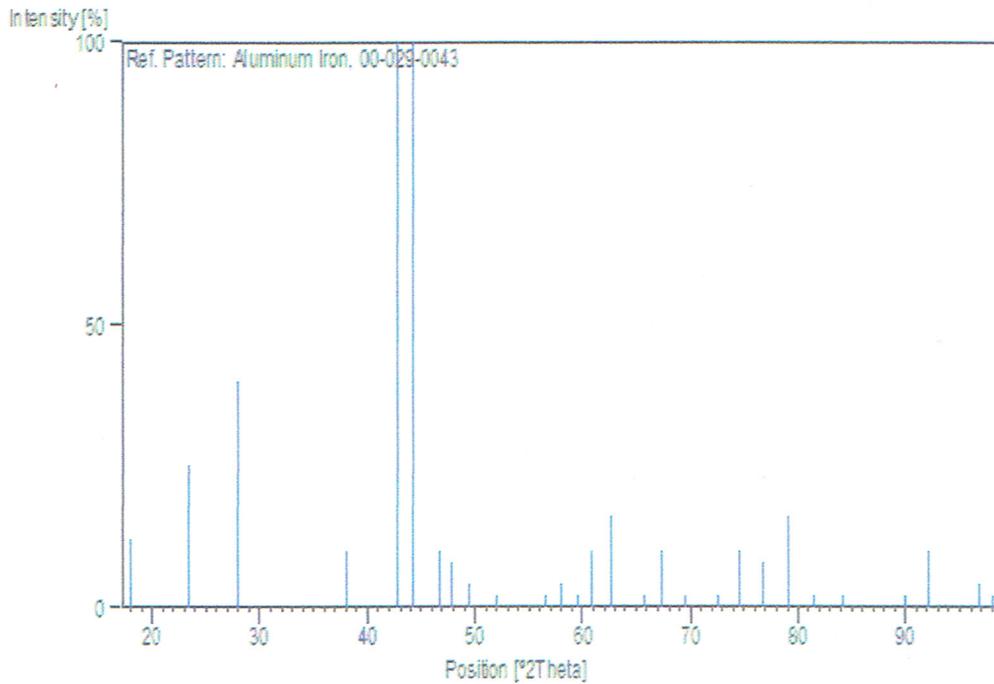
Primary reference: Hanawalt et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)  
Unit cell: Schubert et al., *Naturwissenschaften*, **40**, 437, (1953)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	4,90000	18,089	12,0
2	2	0	0	3,81000	23,329	25,0
3	0	2	0	3,20000	27,858	40,0
4	3	1	0	2,36000	38,101	10,0
5	0	0	2	2,11000	42,824	100,0
6	1	3	0	2,05000	44,142	100,0

7	1	1	2	1,94000	46,789	10,0
8	4	0	0	1,90000	47,835	8,0
9	2	0	2	1,84000	49,498	4,0
10	0	2	2	1,76000	51,911	2,0
11	3	3	0	1,63000	56,403	2,0
12	2	2	2	1,59000	57,955	4,0
13	4	2	1	1,55000	59,599	2,0
14	3	3	1	1,52000	60,899	10,0
15	2	4	0	1,48000	62,728	16,0
16	4	0	2	1,42000	65,703	2,0
17	2	4	1	1,39000	67,307	10,0
18	1	1	3	1,35000	69,583	2,0
19	4	2	2	1,30000	72,675	2,0
20	0	4	2	1,27000	74,679	10,0
21	5	3	0	1,24000	76,809	8,0
22	1	5	1	1,21000	79,079	16,0
23	4	4	1	1,18000	81,506	2,0
24	3	5	0	1,15000	84,107	2,0
25	6	0	2	1,09000	89,934	2,0
26	5	3	2	1,07000	92,094	10,0
27	2	6	0	1,03000	96,811	4,0
28	5	1	3	1,02000	98,085	2,0

### Stick Pattern



**Name and formula**

Reference code: 00-045-1203  
 PDF index name: Aluminum Iron  
 Empirical formula:  $\text{AlFe}_3$   
 Chemical formula:  $\text{AlFe}_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$   
 Space group number: 225  
 a (Å): 5,7934  
 b (Å): 5,7934  
 c (Å): 5,7934  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6,64  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 194,45  
 Z: 4,00

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Quality: Calculated (C)

**Comments****References**

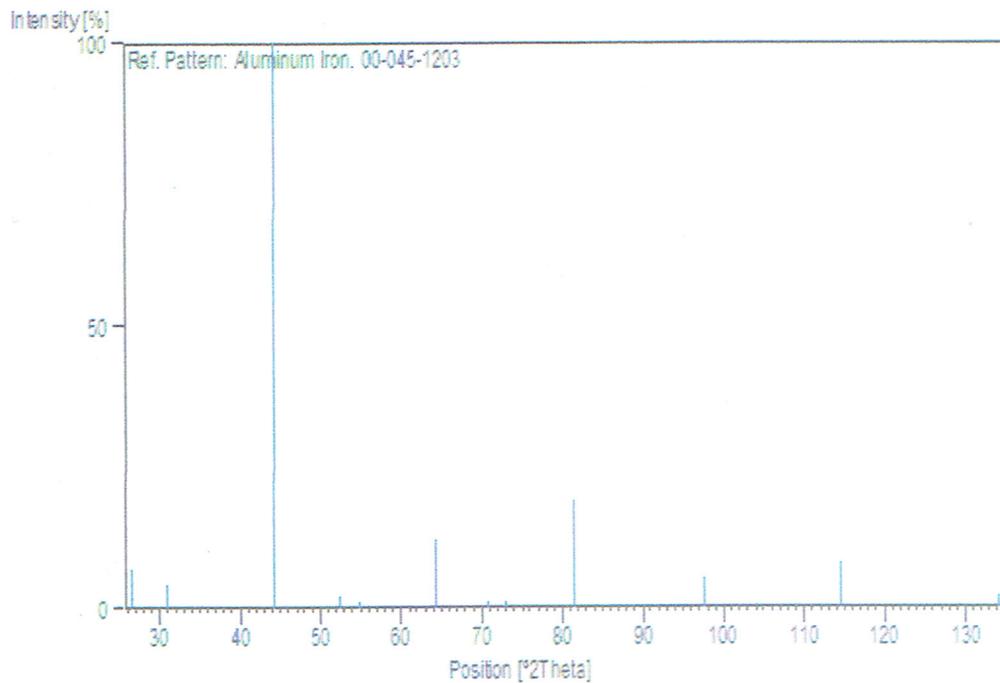
Primary reference: Hubbard, C., Oak Ridge National Laboratory, High Temp. Mat. Lab., Oak Ridge, TN, USA., *Private Communication*, (1993)  
 Unit cell: Cowdery, S., Kayser, F., *Mater. Res. Bull.*, 14, 91, (1979)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,34500	26,628	7,0
2	2	0	0	2,89700	30,840	4,0
3	2	2	0	2,04800	44,187	100,0
4	3	1	1	1,74680	52,333	2,0
5	2	2	2	1,67240	54,851	1,0
6	4	0	0	1,44840	64,258	12,0
7	3	3	1	1,32910	70,840	1,0
8	4	2	0	1,29540	72,974	1,0
9	4	2	2	1,18260	81,289	19,0

10	4	4	0	1,02410	97,558	5,0
11	6	2	0	0,91600	114,479	8,0
12	4	4	4	0,83620	134,202	2,0

### Stick Pattern



**Name and formula**

Reference code: 00-001-1257  
PDF index name: Aluminum Iron  
Empirical formula: AlFe  
Chemical formula: AlFe

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
a (Å): 2,9030  
b (Å): 2,9030  
c (Å): 2,9030  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 24,46  
Z: 1,00  
RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Quality: Blank (B)

**Comments**

Deleted by: Deleted by 33-20.

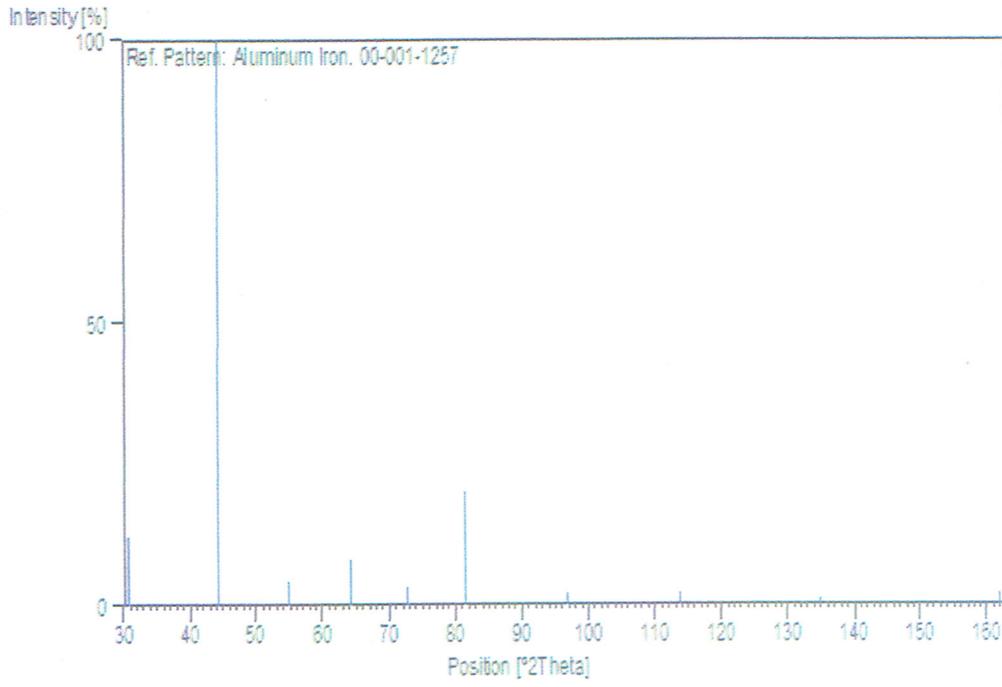
**References**

Primary reference: Hanawalt et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,89000	30,917	12,0
2	1	1	0	2,04000	44,370	100,0
3	1	1	1	1,67000	54,937	4,0
4	2	0	0	1,45000	64,179	8,0
5	2	1	0	1,30000	72,675	3,0
6	2	1	1	1,18000	81,506	20,0
7	2	2	0	1,03000	96,811	2,0
8	3	1	0	0,92000	113,709	2,0
9	2	2	2	0,83400	134,923	1,0
10	3	2	1	0,78000	161,909	2,0

### Stick Pattern



**Name and formula**

Reference code: 00-001-1265  
PDF index name: Iron Aluminum  
Empirical formula:  $\text{Al}_3\text{Fe}$   
Chemical formula:  $\text{FeAl}_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Unknown

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Quality: Blank (B)

**Comments**

Deleted by: see Weissmann February, 1954.

**References**

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,07000	21,820	17,0
2				3,68000	24,165	11,0
3				3,54000	25,136	11,0
4				3,34000	26,668	7,0
5				3,25000	27,421	7,0
6				2,26000	39,856	8,0
7				2,15000	41,989	8,0
8				2,08000	43,473	83,0
9				2,02000	44,833	100,0
10				1,93000	47,046	9,0
11				1,80000	50,674	3,0
12				1,45000	64,179	20,0
13				1,40000	66,763	5,0
14				1,36000	68,999	1,0
15				1,29000	73,330	5,0
16				1,26000	75,374	3,0
17				1,25000	76,084	5,0
18				1,23000	77,549	7,0
19				1,18000	81,506	4,0
20				1,17000	82,352	5,0
21				1,13000	85,950	3,0
22				1,09000	89,934	4,0

### Stick Pattern

