

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie de la Construction
Département Génie Mécanique



Mémoire

De fin d'études

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master En Génie Mécanique
Option : Sciences Des Matériaux

Thème

Calorisation d'un acier et étude du son
Comportement à l'oxydation

Présenté par
M^{me} RABHI née KASDI Hayet

Proposé et dirigé par :
Mr AZEM Said

Année universitaire 2011/2012

Remerciements

Le travail de mémoire présenté a été effectué au Laboratoire Elaboration et caractérisation des matériaux et modélisation (LEC2M) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur AZEM Saïd qui a dirigé sans relâche mon travail avec beaucoup de compétence et de patience. Ses qualités humaines et ses remarques m'ont été précieuses. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Saïd FILALI pour avoir accepté de présider ce jury de master. Mes remerciements vont également à Madame BAGHNENE ghalia et Madame MOUHALBI Fadila, de m'avoir fait l'honneur de contribuer à l'examen de ce travail en participant au jury.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier Monsieur NECHICHE Madjid, Monsieur AMIROUCHE Saïfi et tous les enseignants qui ont contribué à ma formation. Sans oublier les étudiants de master et magister ainsi que l'ensemble du personnel de la bibliothèque de département Génie Mécanique de l'université Mouloud Mammeri qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je dédie ce travail à

- ❖ **Ma grand-mère que dieu nous la garde**
- ❖ **Mes très chers parents qui m'ont accompagné le long de mes études.**
- ❖ **Mes frères qui m'ont bien orienté avec leurs conseils**
- ❖ **Mes sœurs et belles sœurs qui ont toujours été à mes cotés sans oublier mon petit neveu Silas et ma nièce Thanina.**

Je dédie aussi à

- ❖ **Mes très chers beaux parents**
- ❖ **Mon mari Rachid**
- ❖ **Ma belle sœur Razika et son mari Mustapha sans oublier Sabrina.**
- ❖ **Mes beaux frères et a ceux (beaux frères) avec leurs petites familles.**

Je dédie encor ce travail à tous mes amis(e) en particulier Lamia, Timgad, Nouara et Nacira. Toute la promotion de Master Sciences des Matériaux et Construction Mécanique.

SOMMAIRE

Liste des figures	1
Listes des tableaux.....	2
Introduction générale	3

Chapitre I: Généralités sur les aciers et leur comportement à l'oxydation

I.1/Introduction	5
I.2/ Diagramme d'équilibre Fer-Carbone	5
I.2.1/ Variétés allotropiques du fer.....	6
I.3/ Résistance à l'oxydation à haute température.....	7
I.3.1/Propriétés de l'aluminium	7
I.3.2/Oxydation du fer.....	7
I.3.3/ Stabilité et nature des différents oxydes de fer	8
I.3.4/ Diagramme d'Ellingham	8
I.3.4.1/ La wustite	9
I.3.4.2/ La magnétite	10
I.3.4.3/ L'hématite	10
I.3.5/ Mecanisme d'oxydation	11

Chapitre II : Procédé de calorisation

II.1/ Introduction.....	13
II.2 /Généralités sur l'aluminium.....	13
II.2.1/Propriétés de l'aluminium	13
II.2.1.1/ Propriétés physiques	13
II.2.1.2/ Propriétés chimiques.....	14
II.2.1.3/ Propriétés mécaniques	14
II.2.2 / Caractéristiques de l'Alumine	14
II.2.2.2 / Structure du film d'oxyde naturel	15
II.2.2.3/ Application et méthodes d'élaboration de l'alumine	15
II.3/ Préparation de surface	16
II.3.1 / Introduction	16
II.3.2/ Prélèvement	16
II.3.3/Dressage	18
II.3.4/polissage	19
II.3.5/ Polissage de finition	19
II.4/ Calorisation en phase vapeur.....	19
II.4.1/ Les étapes de la Calorisation en phase vapeur.....	19
II.4.1.1/ processus de dégagement de l'élément diffusant (Al).....	20
II.4.1.2/ Adsorption de l'élément diffusant et la pénétration dans le métal de base.....	20
II.4.2/ Constituants du mélange de poudres.....	20
II.4.2.1/ Poudre d'Aluminium (Al)	20
II.4.2.2/ Poudre d'alumine (Al ₂ O ₃)	20

II.4.2.3/Chlorure d'ammoniac (NH ₄ Cl).....	21
II.5/ Calorisation en phase liquide.....	21
II.5.1/ Constituants du bain de calorisation.....	21
II.5.1.1/ Influence de l'aluminium pur.....	21
II.5.1.2/ Influence de l'ajout du silicium.....	21
II.5.2/ Morphologie de la couche intermétallique.....	21

Chapitre III: Procédures et techniques expérimentales

Introduction.....	27
III.1/ Matières premières.....	24
III.1.1/ Acier à caloriser.....	24
III.1.2/ Poudres de calorisation.....	24
III.2/ Préparation du dispositif de calorisation.....	25
III.3/ Procédure de calorisation.....	25
III.4/ Polissage mécanique des échantillons calorisés.....	27
III.4.1/Polissage definition.....	27
III.4.2 / Attaque chimique.....	28
III.5/ Technique de caractérisation.....	28
III.5.1/ Caractérisation mirostructurale.....	28
III.5.1.1/Microscopie Optique.....	28
III.5.1.2/Microscopie Electronique à balage (M.E.B).....	30
III.5.2/ Essais d'Oxydation à temperature.....	31

Chapitre IV: Résultats et interprétation

IV.1/ Introduction.....	33
IV. 2/ Matières premières.....	33
IV.2.1/ Micrographies de l'acier de base.....	33
IV.2.2/ Micrographies de l'échantillon calorisé.....	34
IV.3 /Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	35
IV.4/ Cinétique d'oxydation.....	36
IV.4.1 / Echantillon non revêtu.....	36
IV.4.2/ Echantillons calorisé à 900°C.....	39
IV.5/ Interprétation des résultats.....	41
IV.6/ Analyse EDS-X de l'acier calorisé à 900°C.....	41
IV.6.1/ Analyses ponctuelles sur les couches de calorisation.....	43
Conclusion et perspectives.....	49
Référence.....	52

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : Procédé de calorisation

Tableau II.1 : caractéristiques de l'alumine.....	12
Tableau II.2 : formes allotropiques de l'alumine	12

Chapitre III: Procédures et techniques expérimentales

Tableau III. 1 : Composition chimique de l'acier XC48.....	24
Tableau III.2 : la composition de mélange.....	25

ChapitreIV: Résultats et interprétation

Tableau IV.1 : Variation relative de la masse de l'échantillon oxydé à 500°C	37
Tableau IV.2 : Variation relative de la masse de l'échantillon oxydé à 700°C	38
Tableau IV.3 : Variation de la masse de l'échantillon calorisé et oxydé à 900°C.....	39
Tableau IV.4 : Vitesse d'oxydation de l'acier initial et l'acier calorisé	40

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Généralités sur les aciers et leur comportement à l'oxydation.

Figure I.1: Diagramme fer-carbone	5
Figure I.2 Diagramme fer-oxygène	5
Figure I.3 : le diagramme d'Ellingham-Richardson	9
Figure I.4 : Structures cristallographiques (a) de la wüstite, (b) de la magnétite et (c) de l'hématite	10
Figure I.5 : Mécanismes d'oxydation du fer à haute température.....	11

Chapitre II : Procédé de calorisation

Figure II.1(a) : microstructure de l'acier calorisé.....	21
Figure II.1(b) : courbe de concentration d'Al en fonction de la distance	21
Figure II.2 : Diagramme Fe-Al	22

Chapitre III: Procédures et techniques expérimentales

Figure III.1 : dispositif de la calorisation	25
Figure III.2 : Four électrique.....	26
Figure III.3 : Polisseuse mécanique utilisée.....	27
Figure III.4 : Microscope Optique (MO).....	29
Figure III.5 : Microscope électronique à balayage (MEB).	30
Figure III.6 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB	31

Chapitre IV: Résultats et interprétation

Figure IV.1 : Micrographies de l'acier de base XC48.....	33
Figure IV.2 : Microstructure de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5 h (épaisseur de la couche) obtenue par MO	34
Figure IV.3 : Microstructure de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5 h obtenu par M.E.B ..	35
Figure IV.4 : cinétique d'oxydation à 500°C de l'échantillon initial	37
Figure IV.5 : cinétique d'oxydation à 700°C de l'échantillon initial	38
Figure IV.6: cinétique d'oxydation de l'échantillon calorisé à 900°C	39
Figure IV.7 : comparaison entre les deux cinétiques d'oxydation de l'échantillon non	

revêtu à 700°C et de l'échantillon revêtu à 900°C	40
Figure IV.8 : Analyses EDS-X à travers l'interface (ligne AB)	41
Figure IV.9 : profil de concentration des éléments fer et aluminium de l'acier calorisé à 900 °C pendant 5h	41
Figure IV.10 : Résultats d'analyse EDS-X en un point de la couche externe de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h.....	43
Figure IV.11 : Résultats d'analyse EDS-X au point 2 de la couche Intermédiaire de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h.....	44
Figure IV.12 : Résultats d'analyse EDS-X au point 3 de la couche Intermédiaire de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h.....	45
Figure IV.13: Résultats d'analyse EDS-X au point 4 de la couche profonde de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h.....	46
Figure IV.14 : Résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon calorisé a 900°C pendant 5h (au cœur de l'échantillon)	47

Introduction générale

Malgré le développement industriel de nouveaux matériaux, l'acier est encore utilisé dans plusieurs domaines. Malheureusement, son domaine d'utilisation est très limité aux températures élevées. De plus, on sait que les atmosphères industrielles sont très souvent chargées de particule solide qui peuvent détruire des pièces métalliques, réduisant ainsi leur durée de vie. Dans le but de diminuer ces problèmes, on a recours à sa protection à l'aide d'un revêtement.

Ce revêtement à la surface de l'acier est un moyen efficace utilisé pour obtenir des matériaux à propriétés désirables. Pour cela, une méthode de calorisation est choisie. C'est un processus de revêtement de surface souvent employé comme revêtement d'Aluminium pour les aciers par traitement thermo-chimique. Ce revêtement consiste à saturer la surface d'un acier en Aluminium, autrement dit c'est la diffusion superficielle par voie thermique. La méthode consiste à introduire les aciers dans des conteneurs qui contiennent un mélange de poudre et maintenu à une température fixe. Cette méthode s'accompagne généralement d'une diffusion d'aluminium dans l'acier [1].

L'apport d'aluminium en surface accroît la résistance à l'oxydation du fer et ces alliages tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques au cœur. Il permet la formation d'une couche d'alumine, très compacte et réfractaire qui ralentit l'oxydation [2].

Le présent travail est porté à l'étude de la calorisation d'un acier. Il s'agit de protéger cet acier contre l'oxydation en effectuant un dépôt d'aluminium sur le substrat d'acier. L'aluminium est choisi grâce à sa grande affinité à l'oxygène qui se traduit par la formation d'une fine couche d'alumine (Al_2O_3) en surface résistance aux milieux agressifs. Cette étude permet de visualiser et d'expliquer la diffusion du fer dans l'aluminium et inversement,

Ce travail comporte trois parties principales. La première représente une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur les aciers et leur comportement à l'oxydation, ainsi que les différents procédés de calorisations. Une partie suivante est consacrée aux différentes techniques expérimentales utilisées dont la caractérisation, et en fin la dernière partie regroupe les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Le premier chapitre expose le comportement des aciers et leur résistance à l'oxydation, les différents oxydes du fer formés. Le deuxième chapitre traite les différents procédés de calorisation. Le troisième chapitre traite la caractérisation et les techniques expérimentales. Les résultats expérimentaux et l'interprétation de ces résultats sont décrits au chapitre IV. Ce dernier chapitre est consacré à la compréhension de la technique de calorisation vis-à-vis du phénomène d'interdiffusion des éléments de fer et d'aluminium. L'analyse au microscope optique et au microscope électronique à balayage et le comportement à l'oxydation des échantillons calorisés ont été également décrits. Ce manuscrit se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les aciers et leur comportement à l'oxydation.

I.1/ Introduction

Parmi tous les matériaux dont l'homme a disposé depuis l'origine des temps, l'acier, est l'un de ceux qu'il a le plus massivement et universellement mis en œuvre. On en fait des structures de bâtiments, des ponts, des pièces....

Un acier est un alliage Fer-Carbone, qui comprenant aussi des quantités relativement faibles d'autres éléments introduits aux moments de leur élaboration. Dans tous les cas, les propriétés mécaniques dépendent de leur teneur en carbone, lequel est inférieur à 2% [3].

L'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul des valeurs élevées dans les propriétés mécaniques (résistance aux efforts, dureté, résistance aux chocs...). D'autre part, leur coût d'élaboration reste relativement modéré. Malgré tous ces avantages, les aciers montrent des insuffisances qui limitent leurs utilisations et les rendent impropres à certains usages, parfois c'est l'attaque par les réactifs chimiques ou simplement par l'atmosphère qui est responsable du phénomène de corrosion.

Pour éviter ces inconvénients et élargir les domaines d'emploi des aciers soit en ajoutant des éléments métalliques réalisant des nuances dites inoxydables, soit par divers traitements de surfaces (peintures, galvanisation, calorisation.....). On obtient aussi une importante gamme d'aciers avec des caractéristiques élevées répondant à des nécessités très diverses [4].

I.2/ Diagramme d'équilibre Fe-C

Le diagramme présente le système binaire Fer-Carbone, il est nécessaire de l'étudier car il sert de référence pour tous les alliages ferreux (figure I.1).

Selon la concentration en carbone, en éléments graphitisants et la vitesse de refroidissement les alliages Fer-Carbone se solidifient dans deux types de diagrammes [5] :

- **Diagramme fer-carbone à cémentite**

Appelé aussi diagramme métastable, il traduit la composition de phases et les structures des alliages dont la concentration varie du fer pur (0% de Carbone) à la cémentite (6,67% de carbone). Les aciers et les fontes blanches se cristallisent selon ce système.

- **Diagramme Fer-Carbone à graphite**

Appelé aussi diagramme stable, il traduit la composition de phases et les structures des alliages dont la concentration varie du fer pur (0% de carbone) au graphite pur (100% de carbone). Les fontes grises ou les fontes trempées (à la fois grises et blanches) se cristallisent selon ce système.

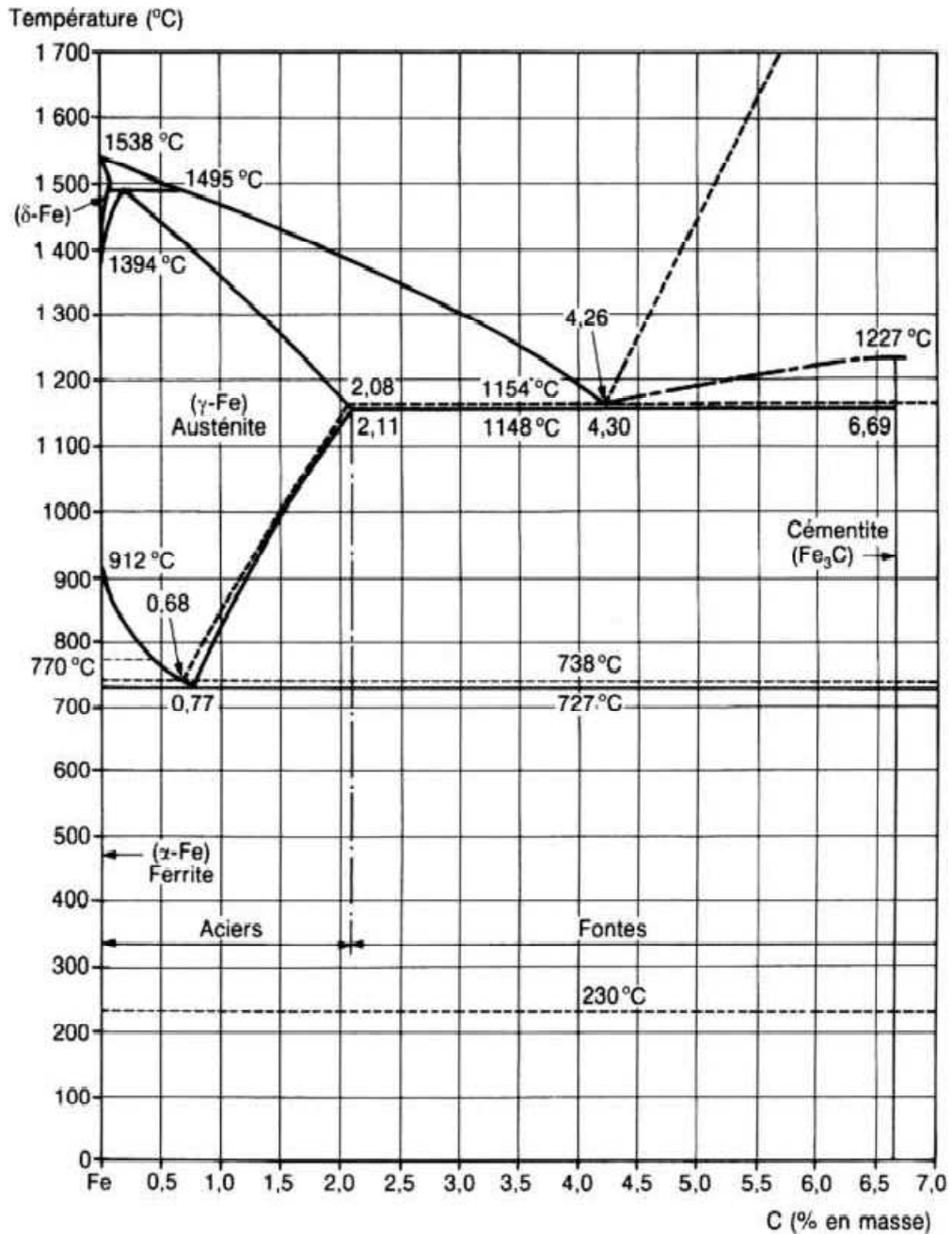


Figure I.1: Diagramme fer-carbone [1].

I.2.1/ Variétés allotropiques du fer

Entre l'ambiante et 912°C d'une part et, d'autre part de 1394°C à 1538°C, la structure cristalline du fer pur est cubique centrée (CC) (structure non compacte). Dans cet état, les atomes de fer occupent les sommets et le centre d'un cube dont l'arête, à 20°C, mesure 0.2866nm. A 912°C, le paramètre augmente à 0.2903nm tandis qu'à 1394°C, il n'est que de 0.293nm.

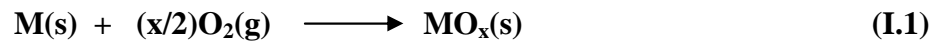
Entre l'ambiante et 912°C, la forme cristalline du fer est dite « fer α », par contre entre 1394°C e 1538°C, elle est dite « fer δ » bien qu'elles soient toutes deux identiques.

Entre 912°C et 1394°C, la structure cristalline du fer pur est cubique à faces centrées (CFC) (structure compacte). Dans cet état, les atomes de fer occupent les sommets et les centres des faces d'un cube dont l'arête mesure 0.3647nm à 912°C et 0.3678nm à 1394°C. Cette forme est dite « fer γ » [1].

I.3/ Resistance à l'oxydation à haute température

I.3.1/ Introduction

L'oxydation à haute température, résulte de l'attaque des métaux par un gaz. Le plus souvent, on se réfère à l'oxydation par l'oxygène de l'air où les éléments qui composent l'alliage peuvent former un oxyde suivant la réaction suivante [6] :



La réaction de l'oxygène avec le métal conduit à la formation d'une couche superficielle d'oxyde à la surface du métal qui arrive, en effet à séparer les éléments réactifs. Cette réaction ne peut donc se poursuivre que s'il y'a diffusion de l'oxygène de l'air vers le métal (sous forme d'anions O^{2-}), dans ce cas l'oxyde est qualifié d'oxyde à croissance anionique. Cette réaction peut se dérouler aussi par diffusion du métal à travers la pellicule d'oxyde (sous forme de cations M^{n+}) qualifiée d'oxyde à croissance cationique.

Le processus de formation de la couche d'oxyde peut être représenté comme suit :

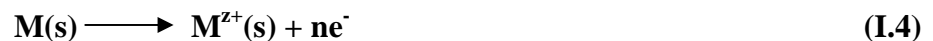
1. Apport de l'oxygène à la surface du métal ;
2. Adsorption des molécules d'oxygènes ou du gaz oxydant à la surface et dissociation ;



3. Ionisation de l'oxygène et son incorporation au réseau de l'oxyde

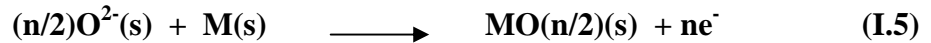


4. Ionisation du métal à l'interface métal/oxyde et son incorporation dans la couche d'oxyde

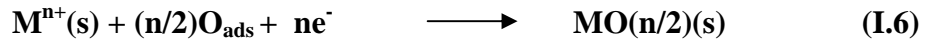


Avec ne^- est le reste d'électrons

5. Diffusion des ions d'oxygène à travers la pellicule d'oxyde vers le substrat métallique
6. Formation d'oxydes par réaction de cet oxygène avec le métal à l'interface interne



7. Diffusion des cations à travers la pellicule d'oxyde vers l'atmosphère oxydante
8. Formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène à l'interface oxyde/gaz



I.3.2/ Oxydation du fer

Lors de l'oxydation du fer à des températures élevées, le métal développe un oxyde composé de plusieurs sous couches: **FeO** (wustite), **Fe₃O₄** (magnétite), **Fe₂O₃** (hématite). Ledigramme de phases **Fe-O** représenté sur la Figure I.2 indique que la wustite n'est pas stable en dessous de 570 °C. En conséquence, à des températures inférieures à 570 °C la couche est duplex et est composée d'une couche interne de **Fe₃O₄** et d'une couche externe de **Fe₂O₃**. Au dessus de 570 °C une troisième sous couche à l'interface métal/ **Fe₃O₄** est présente, du **FeO**. La vitesse de croissance des oxydes est très différente [6].

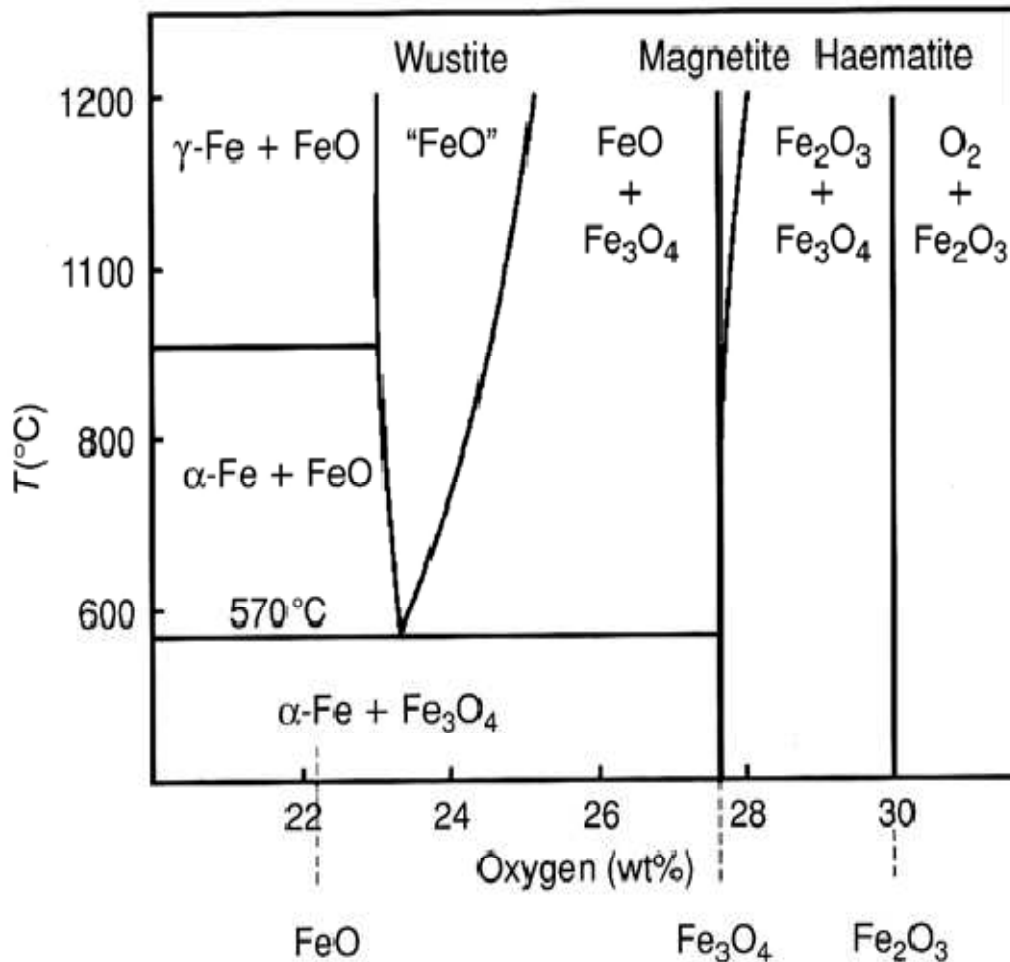


Figure I.2 Diagramme fer-oxygène [6]

Lorsqu'il y a plusieurs métaux, celui dont la droite d'Ellingham est au-dessous réduit celui qui est au-dessus : on utilise souvent le coke, une des rares espèces dont la pente dans le diagramme est négative (réducteur universel), et qui est peu coûteux, pour réduire la majorité des métaux.

On peut aussi tracer des abaques sur le diagramme d'Ellingham, permettant d'étudier le rôle de la pression en dioxygène sur la réaction en fonction de la température et de noter que dans ces conditions, la majorité des métaux sont attaqués à pression et température ambiante [2]

I.3.4.1/La wüstite

La wüstite (FeO) est un semi-conducteur p de structure cristallographique de type NaCl (figure I.4.a), possède un large domaine de stabilité, domaine d'autant plus large que la température est élevée. La conséquence directe de cet écart est dû à la stœchiométrie I : I et la présence d'un grand nombre cationiques à hautes températures et donc une mobilité des cations et des électrons très élevée si bien que la cinétique d'oxydation du fer en wüstite (croissance cationique) est très.

I.3.4.2/La magnétite

La magnétite Fe_3O_4 présente une structure spinelle-inverse (figure I.4.b) dans laquelle les ions d'oxygène occupent les sites d'un réseau cubique. Des études ont montré une présence de lacunes cationiques dont le nombre augmente avec la température. Néanmoins, ces lacunes sont en quantité bien moindre que dans le cas de la wüstite, la mobilité des cations est donc elle aussi ralentie et par voie de conséquence d'oxydation également.

I.3.4.3/L'hématite

L'hématite Fe_2O_3 présente une symétrie rhomboédrique dans sa structure (figure I.4.c) mais l'écart à la stœchiométrie n'a jamais pu vraiment être quantifié et les avis sur la nature des défauts sont très partagés (cations interstitiels, lacunes cationiques, lacunes anioniques). Etant donné que le peu de défauts que présente cette structure, la cinétique d'oxydation est très lente.

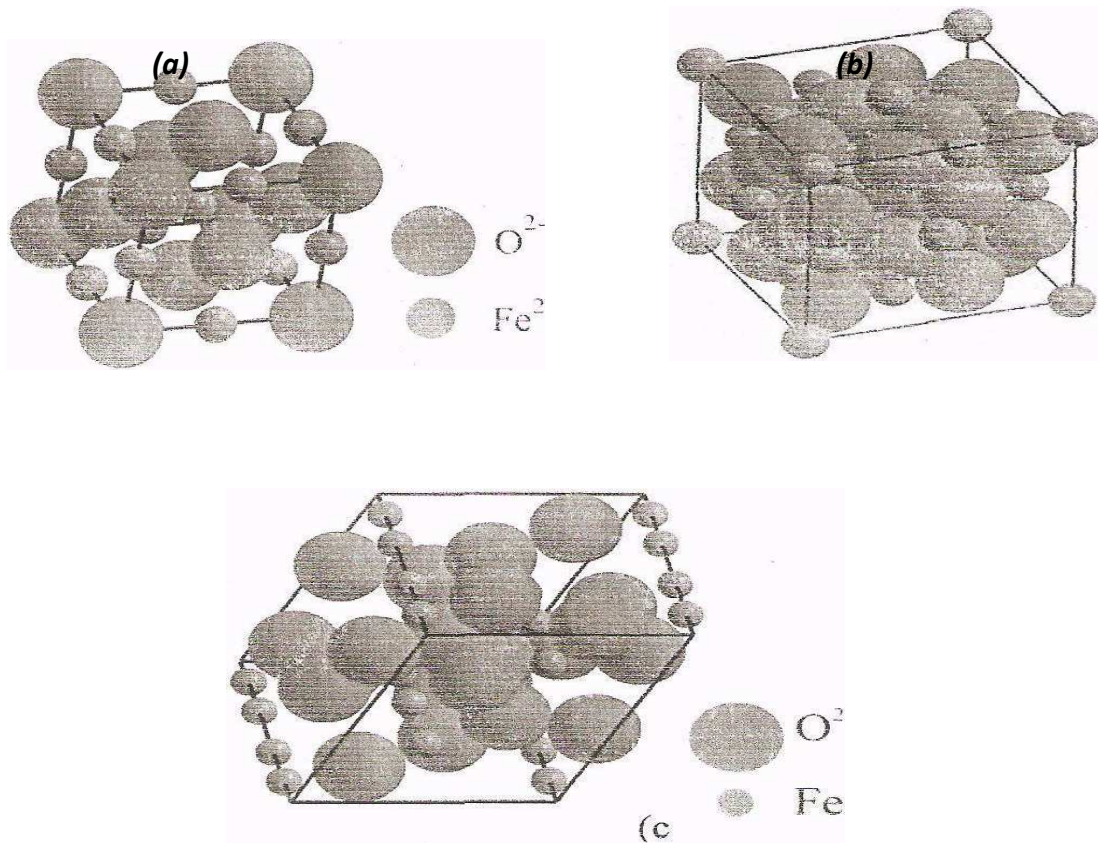


Figure I.4 : Structures cristallographiques (a) de la wüstite, (b) de la magnétite et (c) de l'hématite [4].

I.3.5/ Mécanisme d'oxydation

A haute température (supérieure à 500°C), les trois oxydes sont thermodynamiquement stables mais possèdent des cinétiques de croissance très différentes. D'après les structures de chacun de ces oxydes ainsi que les connaissances en matière de diffusion, un mécanisme simple d'oxydation du fer a été proposé [7].

- ✓ A l'interface fer-wüstite, les atomes de fer sont ionisés en ions ferreux :



Les électrons et les ions ferreux migrent à travers la couche de wüstite jusqu'à l'interface wüstite-magnétite ; cette diffusion est accompagnée de celle des lacunes et des trous électroniques en sens inverse.

- ✓ A l'interface wustite-magnétite, la magnétite est réduite en wustite suivant la réaction :



Cependant, tous les électrons et les ions ferreux ne participent pas à la réaction et une partie d'entre eux diffusent à l'intérieur de la couche de magnétite jusqu'à l'interface magnétite-hématite, interface où l'hématite est réduite en magnétite :



Au-dessus de 570°C, étant donnée la très grande mobilité des défauts dans la wustite par rapport aux deux autres oxydes, la couche de wustite est beaucoup plus épaisse que les couches de magnétite et l'hématite.

A 1000°C, les études ont montré que les épaisseurs relatives sont 95µm, 4µm, 1µm (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) respectivement [4].

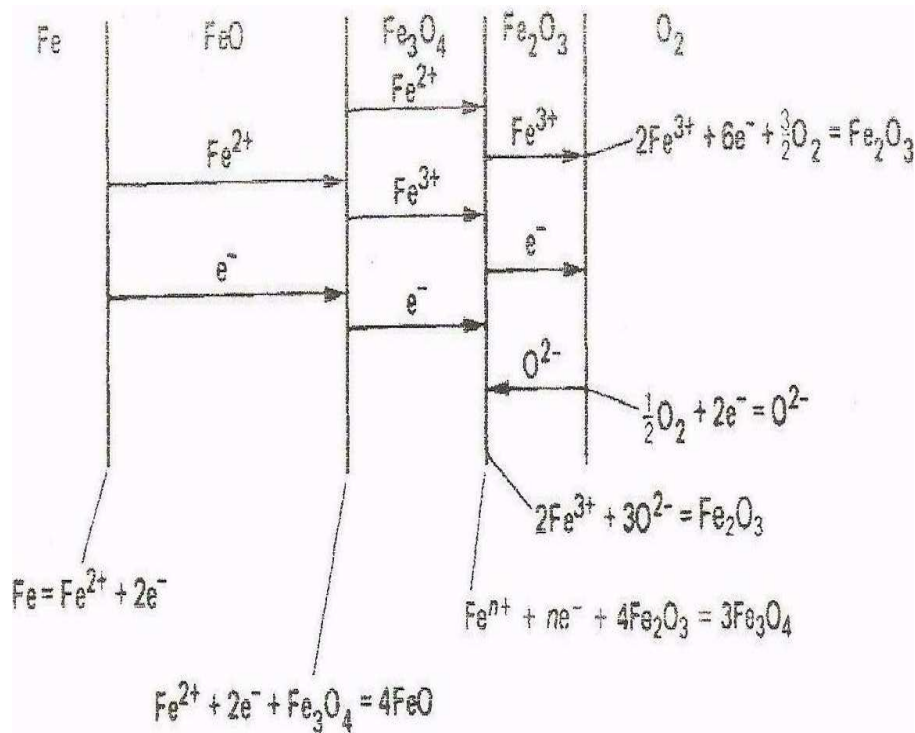


Figure I.5 : Mécanismes d'oxydation du fer à haute température [4].

Chapitre II

Procédé de calorisation

II.1/ Introduction

La calorisation est un traitement thermo-chimique qui consiste à saturer la surface d'un acier en aluminium [2]. Ce dernier est choisi grâce à sa grande affinité pour l'oxygène qui se traduit par la formation d'une couche d'oxyde (Al_2O_3) très dure, imperméable et réfractaire.

Le plus souvent, la calorisation s'effectue dans des mélanges de poudres, les pièces sont enfermées dans une caisse remplie de ciment composé d'aluminium (25 à 50%), d'alumine (25 à 80%) et de chlorure d'ammoniac (1 à 5%) [2]. La calorisation s'opère à 900 ou 1050°C pendant 3 à 12 heures [2].

II.2/ Généralités sur l'aluminium

L'aluminium est un élément du III^e groupe de la classification de Mendeleïev, dont le nombre atomique est 13. L'aluminium possède un réseau cubique à faces centrées à équidistance : $a = 4,0412 \text{ \AA}$. Sa caractéristique la plus importante est la faible densité $2,7 \text{ g/cm}^3$ (celle du fer $7,9 \text{ g/cm}^3$ et celle du cuivre 9 g/cm^3). L'aluminium représente environ 7,5% en masse dans l'écorce terrestre.

L'aluminium prend encore aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. Son utilisation s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières.

La fabrication de l'aluminium se fait en deux étapes :

- Fabrication de l'alumine (oxyde d'Al) à partir du minerai ou bauxite (oxyde impur d'Al).
- Fabrication de l'Al par électrolyse, à partir de l'alumine à une température voisine de 950°C [8].

II.2.1/ Propriétés de l'aluminium

II.2.1.1/ Propriétés physiques

L'Aluminium est un métal blanc, léger, de densité 2.7, dont le point de fusion atteint 658°C. Il est moins bon conducteur de la chaleur et de l'électricité que le cuivre, mais bien meilleur que l'acier. Sa dilatation linéaire sous l'action de la chaleur est plus grande que celles du cuivre et des aciers. Son coefficient de dilatation linéaire est $\lambda = 23 \cdot 10^{-6}$ [8].

II.2.1.2/ Propriétés chimiques

L'Aluminium est inaltérable à l'air, grâce à la pellicule d'oxyde qui le protège, et il se conserve parfaitement dans l'eau, même à température élevée. Il est attaqué par la plupart des acides minéraux (acides chlorhydrique, sulfurique...), mais il résiste bien à l'action des substances organiques : alcools, huiles, vernis, caoutchouc..... [8].

II.2.1.3/ Propriétés mécaniques

- a) **Ténacité** : l'aluminium est peu tenace, sa résistance à la rupture par traction est $R_r = 70$ à 100 N.mm^2 .
- b) **Malléabilité** : très grande, l'allongement de rupture est 30 à 40%. Il peut être laminé en feuilles dont l'épaisseur peut descendre jusqu'à 0.005 mm .
- c) **Ductilité** : très grande également, il est possible d'obtenir des fils de toutes dimensions jusqu'à 0.03 mm
- d) **Dureté** : faible, il est rayé par la plupart des matériaux.
- e) **Traitements mécaniques**: sous l'action du travail mécanique à froid (laminage, martelage), l'aluminium s'écroute et devient cassant [8].

II.2.2/ caractéristiques de l'Alumine

L'alumine (oxyde d'aluminium Al_2O_3) existe à l'état naturel sous forme hydratée dans la bauxite, mélangée avec l'oxyde de fer. L'extraction de l'alumine à partir de la bauxite est réalisée par le procédé Bayer et elle est exploitée pour produire l'aluminium par voie électrolytique. La forme cristalline la plus courante de l'alumine α est connue sous le nom de Corindon ou Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [8].

On la prépare généralement par déhydroxylation des oxyhydroxyde $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (boémite) et $\alpha\text{-AlO(OH)}$ (diaspore) ou des hydroxydes $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (bayerite) et $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsite). Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000°C .

La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine forme l'émeri qui est une poudre utilisée pour le polissage des matériaux relativement durs. Le tableau II.1 résume certaines propriétés de l'alumine [4].

Tableau (II.1) : caractéristiques de l'alumine [5].

Masse moléculaire (g/mol)	101.961
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	2053
Température de vaporisation ($^\circ\text{C}$)	3000
Masse volumique à T_{ab} (g/cm^3)	3.97
Formule brute	Al_2O_3

II.2.2.1/ Variétés allotropiques de l'alumine

Dans le film d'oxyde naturel, l'alumine peut exister sous plusieurs formes allotropiques qui dépendent des conditions de formation, en particulier de la température du milieu [5].

Tableau (II.2) : formes allotropiques de l'alumine [5].

Variété	Réseau cristallin	Désignation chimique	Formule chimique	Domaine de température de formation (°C)	Densité
Bayérite	Monoclinique	Trihydroxide d'aluminium	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	60-90	2.53
Alumine amorphe		Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	<50-60	3.40
Boehmite	Orthorhombique	Hydroxyde oxyde d'aluminium	$\gamma\text{-AlOOH}$	>90	3.01
Corindon	Hexagonal	Oxyde d'aluminium	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	>350	3.98

II.2.2.2/ Structure du film d'oxyde naturel

Le film d'oxyde d'alumine est en fait constitué de deux parties superposées dont l'épaisseur totale varie entre 4 et 10nm.

La première partie est en contact direct avec le métal, elle est compacte et amorphe, cette couche représente la couche barrière compte tenu de ses propriétés diélectrique. Elle se forme dès que le métal liquide ou solide entre en contact de l'air ou d'un milieu oxydant quelle que soit la température. Elle se forme dans un temps très court, de l'ordre de la milliseconde, la vitesse de formation est indépendante de la pression partielle d'oxygène, cela signifie que la couche d'oxyde se reforme instantanément, y compris dans des zones peu ou mal aérées lors des opérations de mise en forme et d'usinage qui détruisent localement le film d'oxyde naturel. La croissance du film d'oxyde suit une loi parabolique jusqu'à 350-450°C et linéaire au-dessus. L'épaisseur maximale de cette couche est de l'ordre de 4nm [5].

La deuxième partie, au-dessus de la première, a une croissance qui se fait à partir de celle-ci par réaction de la première avec le milieu extérieur plus particulièrement l'humidité de l'air. Elle est de la boehmite ou de la bayérite hydratées. Son épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Elle est moins compacte que la couche barrière et est poreuse.

II.2.2.3/ Application et méthodes d'élaboration de l'alumine

Les revêtements d'oxyde d'aluminium sont employés dans de nombreux domaines industriels, avec plusieurs applications. Les films amorphes sont principalement utilisés pour la protection contre la corrosion chimique ou l'isolation électrique. Les phases κ et α sont utilisées en microélectronique contre l'usure. La phase γ est très utilisée pour des applications catalytiques à cause de sa grande surface spécifique. Les différentes applications des films d'oxyde dans les domaines suivant :

- **Mécanique** : protection contre l'usure et l'érosion par des particules solides.
- **Thermique** : couche de protection thermique.
- **Electronique** : couche de passivation, oxyde de grille.
- **Chimique** : utilisation comme barrière anti diffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif.
- **Biomatériau** : films biocompatibles pour des applications orthopédiques.
- **Optique** : réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.

Les dépôts d'alumine sont réalisés par de nombreuses techniques, on cite :

- Réaction électrochimique : anodisation de l'aluminium [5].
- Sol-gel : spincoating et dip-coating.
- Projection thermique.

II.3/ Préparation des surfaces

II.3.1 / Introduction

Le traitement de surface est nécessaire avant de commencer le processus de calorisation. Le but de ce traitement est d'obtenir une surface propre dénuée de toute impureté qui pourrait causer des défauts sur la pièce et perturber les résultats de la calorisation. Le but est d'obtenir un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter.

II.3.2/ Prélèvement

Le nombre d'échantillon prélevés doit être représentatif du lot de matière à étudier. En général, le prélèvement est effectué dans de différents points du lot.

Une même pièce n'a pas forcément la même structure dans toute sa masse. La structure à la surface est souvent différente de celle des couches profondes (pièces moulées). La pièce peut présenter parfois une anisotropie de la structure dans les différentes directions. Le sens de prélèvement doit être donc pris en considération pour ce genre de pièces (par exemple une pièce laminée a des structures différentes dans le sens du laminage et le sens transversal.

Le mode de prélèvement ne doit pas élever la température de l'échantillon pour éviter toute modification de la structure à étudier. Le prélèvement est généralement réalisé à la scie avec un refroidissement de l'échantillon. La taille des échantillons peut atteindre 10 à 15 mm mais

des dimensions plus petites sont souvent étudiées (copeaux, fils, tôles minces...). Les petites pièces sont alors enrobées dans de la résine.

II.3.3/ Dressage

Cette opération consiste à créer la surface plane à analyser. On utilise généralement une lime ou une meule puis du papier émeri rugueux. Les bords de l'échantillon doivent être chanfreinés pour éviter de déchirer le papier. Durant cette opération, il est également nécessaire d'éviter l'échauffement de l'échantillon susceptible de provoquer des changements de phases dans la structure. Pour cela, il est impératif de refroidir l'échantillon pendant toute l'opération.

II.3.4/ polissage :

Le polissage consiste à rendre la surface à analyser plane, brillante et dénuée de toute rayure. Pour cela, on frotte l'échantillon sur des papiers abrasifs de plus en plus fins. Les raies provoquées par un papier doivent être éliminées par le suivant. Pour réaliser cette condition, il faut rayer l'échantillon avec un papier dans le sens perpendiculaire avec le papier suivant. L'échantillon est généralement tenu à la main et mis en contact avec un disque abrasif tournant. Pour cela, une polisseuse électrique est employée. Le polissage comporte trois étapes.

II.3.5/ Polissage de finition :

Cette opération consiste à améliorer d'avantage l'état de la surface à analyser. La finition consiste à frotter la surface pré-polie sur un feutre ou on drap sur lequel on dépose un abrasif ultra fin, on utilise généralement ;

➤ Alumine en suspension dans l'eau :

Cette suspension est préparée par dissolution de la poudre d'alumine dans l'eau et après un temps de décantation les particules grossières se déposent au fond et les particules fines restent en suspension dans l'eau.

II.4/ Calorisation en phase vapeur

La calorisation en phase vapeur fait partie des méthodes « chimiques » de dépôts car elle fait intervenir une réaction chimique pour déposer le matériau. Les précurseurs sont introduits simultanément dans le réacteur, ils réagissent ensemble pour donner le film final (les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur).

Le principe de la calorisation en phase gazeuse consiste à introduire les échantillons à caloriser dans un dispositif qui contient un mélange de poudre d'Aluminium (Al), d'Alumine (Al_2O_3) comme un diluant inerte et du Chlorure d'ammoniac (NH_4Cl) comme un diluant chloré pulvérulent. Ce mélange est mis dans un four à une température de $900^{\circ}C$ à $1100^{\circ}C$ pendant 4 à 6 heures.

Une couche superficielle sera formée par la diffusion d'Aluminium dans l'acier, cette couche résistera à l'oxydation à haute température.

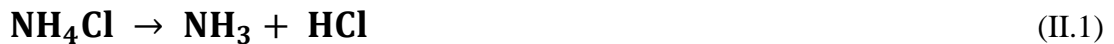
II.4.1/ Les étapes de la Calorisation en phase vapeur :

La calorisation en phase vapeur comporte :

- La vaporisation/sublimation des précurseurs qu'ils soient liquides ou solides.
- Le transport des précurseurs en phase gazeuse (diffusion en phase homogène) avec éventuellement des réactions en phase gazeuse.
- La chimisorption des précurseurs à la surface du substrat.
- La diffusion hétérogène (solide/gaz) des précurseurs sur la surface.
- La réaction chimique et la croissance du film.
- La désorption des produits volatils [5].

II.4.1.1/ processus de dégagement de l'élément diffusant (Al)

Lorsque la température dépasse 340°C, l'agent chimique NH_4Cl se décompose comme suit :



Le chlorure d'hydrogène ainsi obtenu réagit avec Al :



A la surface de la pièce aura lieu la réaction suivante : [9]



II.4.1.2/ Adsorption de l'élément diffusant et diffusion dans le métal de base

Le métal de base adsorbe l'élément diffusant (Al) libéré à l'état atomique, à la surface de la pièce se forment les liaisons chimiques entre le fer et l'aluminium qu'on appelle adsorption chimique.

II.4.2/ Constituants du mélange de poudre

II.4.2.1/ Poudre d'Aluminium (Al)

L'aluminium est un métal très utilisé dans plusieurs domaines grâce à ses propriétés : faible densité, conductivité électrique et sa bonne résistance à la corrosion. Dans ce mélange, il est ajouté en proportion de 10% à 15%.

II.4.2.2/ Poudre d'alumine (Al₂O₃)

En calorisation, l'alumine n'entre pas en réaction chimique car elle est inerte, mais il joue un rôle important en empêchant la solidification de l'aluminium en bloc métallique, cette poudre est ajoutée de 25% à 80%.

II.4.2.3/ Chlorure d'ammoniac (NH₄Cl)

Le chlorure d'ammoniac est un sel qui joue un rôle important comme agent chimique actif, dans le traitement thermo-chimique. Il est utilisé en faible proportion de 1 à 5%. Il permet la production et le transport de l'aluminium à l'état gazeux combiné à la surface du substrat, pour être cédé à l'état atomique.

II.5/ calorisation en phase liquide

Cette technique consiste à introduire des 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 700 à 800°C pendant 45 à 90mn [2].

II.5.1/ Constituants du bain de calorisation

Le plus souvent, les bains de calorisation sont constitués essentiellement de l'aluminium et du fer. Cependant, des bains de calorisation à l'aluminium pur ainsi qu'à l'aluminium additionné du silicium ont pris place, dans le but de voir leur influence sur la diffusion de l'aluminium dans l'acier et le fer dans l'aluminium [4].

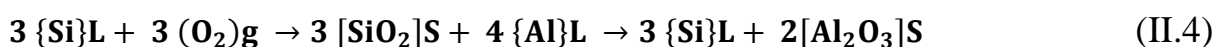
II.5.1.1/ Influence de l'aluminium pur

Les travaux effectués dans ce cas, ont montré que la couche intermétallique apparaît plus épaisse après calorisation à l'aluminium pur [8].

II.5.1.2/ 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 [8], donc sur la dissolution du fer dans l'aluminium. Sung-Ha Hwang et son équipe de recherche ont montré que son addition fait retarder la croissance de la couche intermétallique en occupant les sites vacants présents à ce niveau, ce qui limite le phénomène de diffusion ou l'interdiffusion des deux éléments fer et l'aluminium [8]. De plus le silicium est un atome de petite taille qui tend à diffuser dans la couche réactive, il diminue la capacité des atomes de l'aluminium à diffuser pour réagir avec le carbone et le fer de l'acier.

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 se produit :



Les symboles, { }, () et [] représentent respectivement : le liquide, le gaz et le solide.

II.5.2/ Morphologie de la couche intermétallique

Dans la calorisation des aciers, la morphologie de la couche intermétallique est identifiée dans plusieurs études.

L'examen microscopique de l'échantillon a indiqué la formation de multi couches de différentes phases [10]. L'épaisseur de la couche extérieure(L1) a été trouvée pour être approximativement 180 μm . alors que la deuxième couche (L2) est autour de 280 μm . Une épaisseur(L3) d'approximativement 60 μm a été remarquée pour la couche intermétallique comme indiqué sur la figure II.1

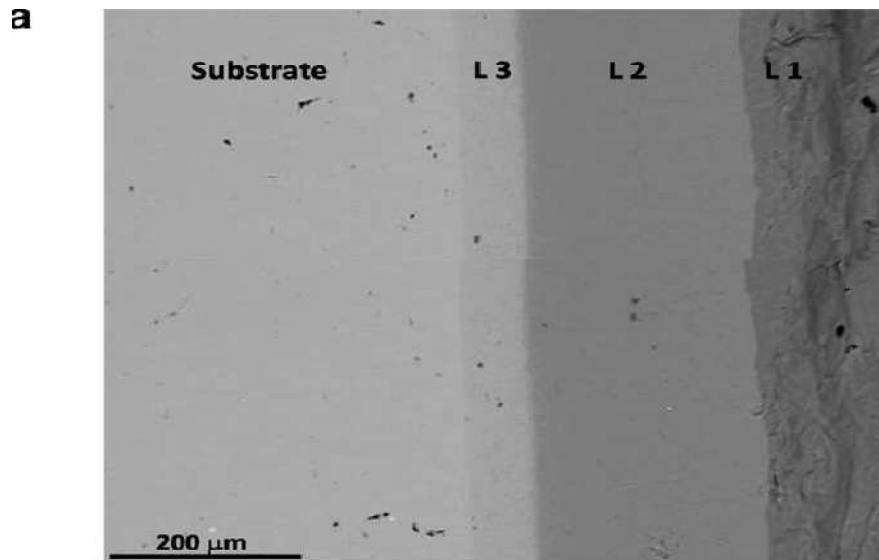


Figure II.1-a : microstructure de l'acier calorisé [10]

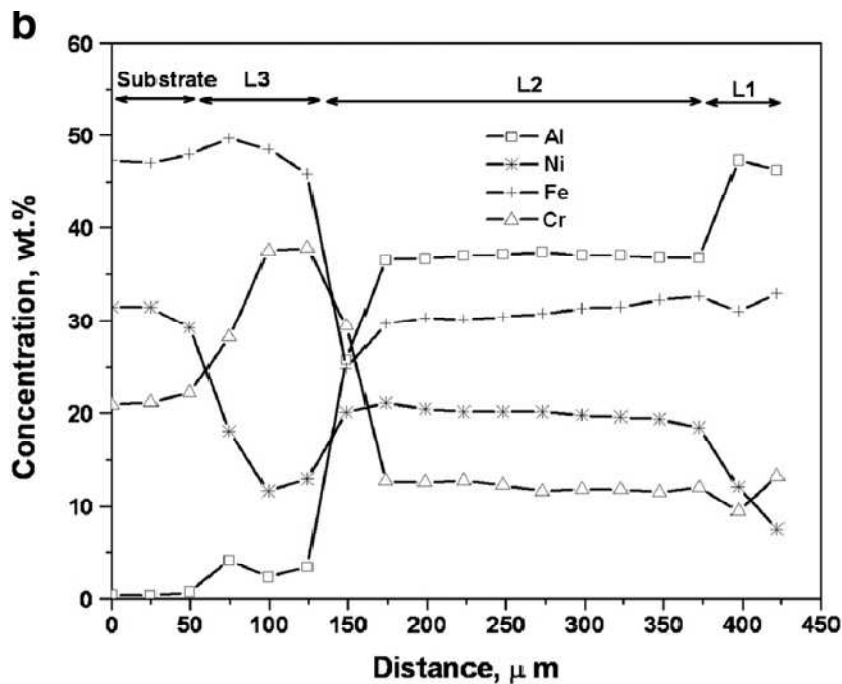


Figure II.1-b : courbe de concentration d'Al en fonction de la distance [10]

Les figures II.1 a-b montrent que la couche externe de l'échantillon qui représente $\text{FeAl}+\text{Fe}_2\text{Al}_5$, et la couche qui suit décrit la présence de FeAl sous forme cubique alors que Fe_2Al_5 est orthorhombique [10].

D'après l'analyse EPMA (Electron probe micro-analyses) qui montre que la couche externe qui se met en deux phases contenant 63 à 64% d'aluminium, pendant que la deuxième couche qui consiste en une seule phase de 55% d'aluminium [10].

R.S.Datta et son équipe de recherche ont montré à l'aide de l'analyse EPMA que la couche intermétallique contient 43% de Fe, 38% de Cr et 11% de Ni.

La réaction entre le fer et l'aluminium conduit à la formation des composés intermétalliques Fe-Al sur la surface de l'acier suivant le diagramme de phases binaire Fe-Al représenté sur la figure II.2. Ces composés sont Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 et FeAl_3 .

Ces composés intermétalliques sont très fragiles en nature suite à leur microdureté élevée (HV 750-850) et leur enrichissement en aluminium (49-59%). Ils possèdent une bonne résistance à l'usure et à l'érosion thermique à température de 450 à 980°C.

Les composés FeAl_2 , Fe_2Al_5 et FeAl_3 qui sont riches en aluminium présentent un inconvénient qui est leur fragilité lors de leur application

La phase FeAl_3 est formée initialement à l'interface Aluminium/ acier et la phase Fe_2Al_5 est ensuite formée à l'interface FeAl_3 /acier. Ces deux phases sont formées par diffusion des atomes du fer dans le réseau de l'aluminium [10]. La phase Fe_2Al_5 adjacente à l'acier développe une morphologie semblable aux latte de structure.

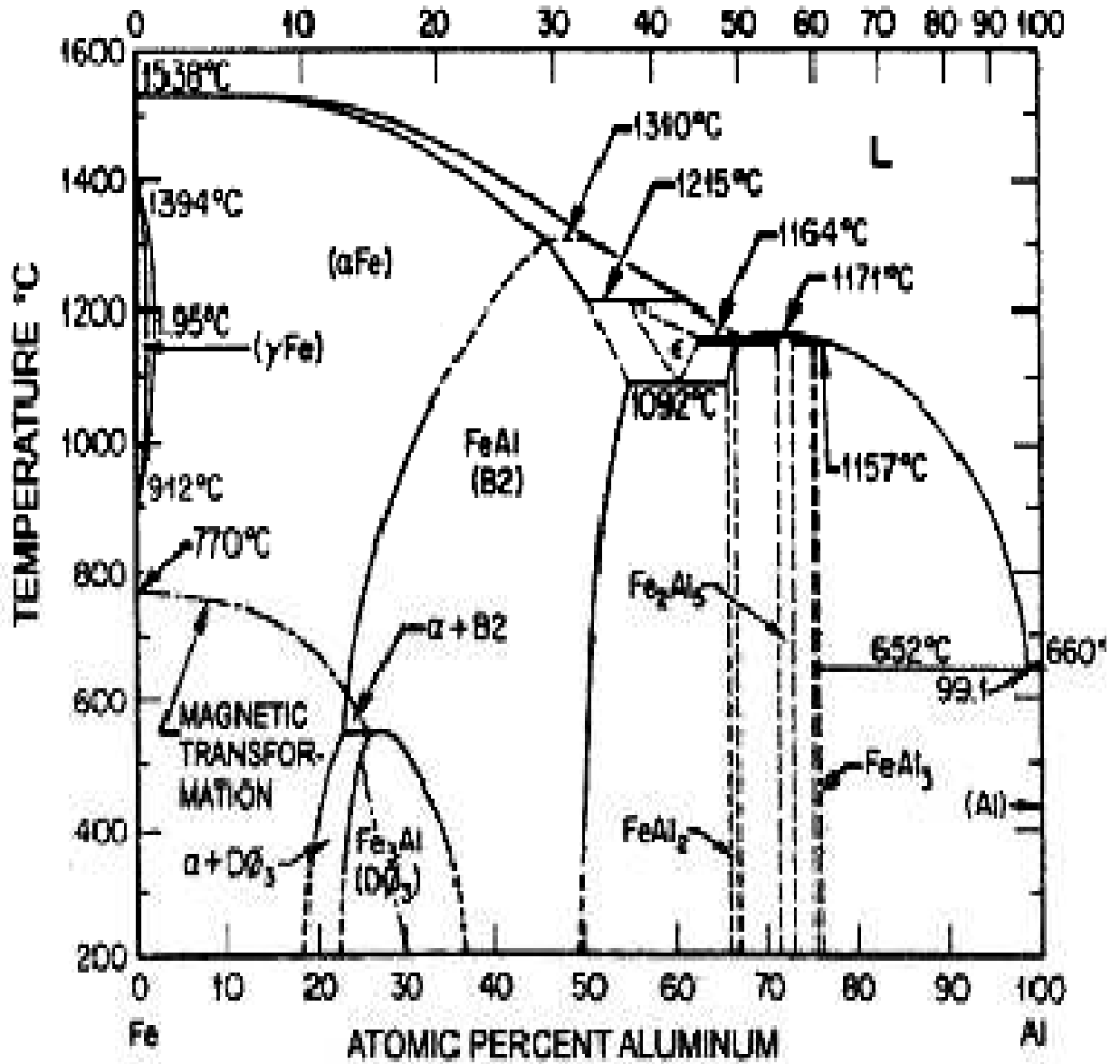


Figure II.2: Diagramme Fe-Al [2]

Chapitre III

Procédures et techniques expérimentales

Introduction

Nos échantillons ont d'abord subi une opération de calorisation en phase gazeuse précédée d'une préparation des surfaces externes. Les échantillons calorisés sont ensuite caractérisés et testés à l'oxydation à haute température. Les matières premières, les procédures et les techniques expérimentales sont décrites dans ce chapitre.

III.1 Matières premières

III.1.1 Acier à caloriser

Les échantillons à caloriser sont en acier au carbone de nuance XC48 dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.1. Ils ont été découpés, à l'aide d'une scie, sous forme cubique de 10mm d'arête.

Par ailleurs, les six faces du cube ont subi un polissage à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie allant de 120 jusqu'à 600.

Tableau III. 1 : Composition chimique de l'acier XC48

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Mo
%	0.42-0.50	0.50-0.80	0.40 max	0.35 max	0.35 max	0.10 max

III.1.2/ Poudres de calorisation

La calorisation nécessite 3 poudres différentes qui sont :

- Poudre d'aluminium (Al)
- Poudre de chlorure d'ammonium (NH_4Cl)
- Poudre d'alumine (Al_2O_3)

Le mélange d'aluminium et du chlorure d'ammonium fournit les atomes d'Al nécessaire à la calorisation. La poudre d'alumine sert à réguler le flux du chlorure d'Al qui est à l'état gazeux. Ce gaz circule à travers les pores interparticules d'alumine pour venir au contact de l'échantillon.

III.2 Préparation du dispositif de calorisation

Le dispositif de calorisation est un creuset cylindrique muni d'un bouchon. Il est réalisé en acier XC48, par tournage. Son schéma est représenté sur la figure III.1.

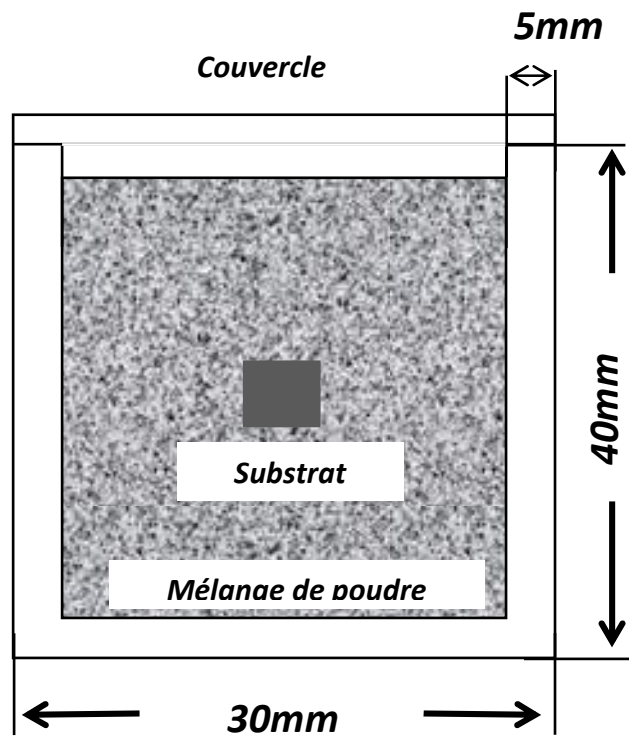


Figure III.1 : dispositif de la calorisation

III.3/ Procédure de calorisation

L'opération de calorisation consiste à placer l'échantillon au milieu du mélange de poudre dans le conteneur comme le montre la figure III.1. Le mélange de calorisation est composé d'alumine (Al_2O_3), d'aluminium (Al) et du chlorure d'ammoniac (NH_4Cl). Ce mélange est homogénéisé au préalable dans un turbulot pendant 15 minutes dans les proportions portées dans le tableau III.2.

Pour limiter l'oxydation par pénétration d'oxygène, nous avons disposé, sous le bouchon, une fine couche de graphite. Le conteneur est ensuite revêtu entièrement d'une pâte de ciment blanc. L'ensemble est séché au four à 100°C puis soumis à un traitement de recuit à 900°C pendant 5 heures de maintien.

Tableau III.2 : la composition de mélange

Poudres	Al_2O_3	Al	NH_4Cl
% (masse)	80	15	5

L'opération de calorisation est réalisée dans un four à moufle, alimenté par un tension de 380V et qui permet de réaliser les traitements thermiques sous air à des températures pouvant atteindre 1000°C. Ce four (Figure III.2) est constitué essentiellement de :

- Résistances électriques
- Thermocouple NiCr/Ni
- Isolant thermique en laine d'alumine renforcée par une carcasse métallique

La régulation de la température est assurée par un régulateur électronique.



Figure III.2 : Four électrique

Le refroidissement des échantillons est effectué à l'air ambiant régnant dans le laboratoire. Le conteneur est ensuite ouvert pour récupérer l'échantillon calorisé.

III.4 / Polissage mécanique des échantillons calorisés

Pour mettre en évidence la couche de calorisation une opération de polissage s'impose au moins sur une face. Cette opération est réalisée à l'aide d'une polisseuse mécanique ayant un disque tournant à 150 ou 300 tr/mn sur lequel est collé un papier abrasif (figure III.3). Le polissage se fait sous courant d'eau en prenant soin d'utiliser une série de papier à granulométrie décroissante (papiers 120, 380, 500, 800, 1200, 2400 et 4000). Sur chaque papier, on maintient en contact l'échantillon pendant 2 à 3 minutes.

III.4.1/ Polissage de finition

Pour améliorer d'avantage l'état de surface, le polissage mécanique est suivi d'un polissage de finition. La surface à polir est frottée sur un disque tournant sur lequel est collé un feutre qui reçoit une suspension d'alumine jouant le rôle d'abrasif. Pour cela, nous avons

utilisé une suspension d'alumine « 1 heure ». Les surfaces obtenues apparaissent plus nettes et présentent un aspect miroir.



Figure III.3 : Polisseuse mécanique utilisée.

III.4.2 Attaque chimique

Après le polissage de finition, la surface des échantillons est directement attaquée par un réactif chimique destiné à révéler la microstructure. Nous avons utilisé le Nital qui est une solution alcoolique à 4% d'acide nitrique. L'attaque est maintenue pendant 5 à 6 secondes, le temps de faire disparaître l'éclat miroir mais sans trop noircir la surface à analyser, puis l'échantillon est lavé à grande eau pour arrêter la réaction après quoi il est séché à l'air chaud.

III.5 / Techniques de caractérisation

III.5.1/ Caractérisation microstructurale

Les échantillons élaborés ont fait l'objet de caractérisation par plusieurs techniques. La caractérisation des microstructures est assurée par la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette dernière, couplée à l'analyse EDS X, a été utilisée pour effectuer des analyses ponctuelles et déterminer le profil de concentration à travers la couche calorisée.

III.5.1.1/ Microscopie Optique

L'observation métallographique sur les surfaces préparées des échantillons calorisés, a été réalisée à l'aide d'un microscope optique.

L'échantillon est posé sur la platine qui peut se déplacer dans trois directions. La lumière fournie par la lampe est transmise horizontalement sur le prisme qui la réfléchit verticalement. Le faisceau de lumière est focalisé sur l'échantillon par la lentille de l'objectif.

La lumière est réfléchiée par la surface du métal à analyser et transmise vers le haut à partir des mêmes lentilles et tombe sur un miroir semi transparent qui la renvoie par la suite sur la

lentille oculaire. De cette façon, l'image agrandie peut être visualisée. La figure III.4 illustre le microscope optique utilisé dans notre travail.

01	Emplacement de la camera
02	Lampe pour observation par réflexion
03	Bouton de mise au point de l'image
04	Bouton pour déplacement longitudinal de l'échantillon
05	Bouton pour déplacement transversal d l'échantillon
06	Potentiomètre de réglage de l'intensité de lumière
07	Oculaires avec des agrandissements de 10 fois
08	Porte objectifs
09	Objectifs de grandissements
10	Porte échantillon
11	Platine
12	Lampe pour utilisation de transmission

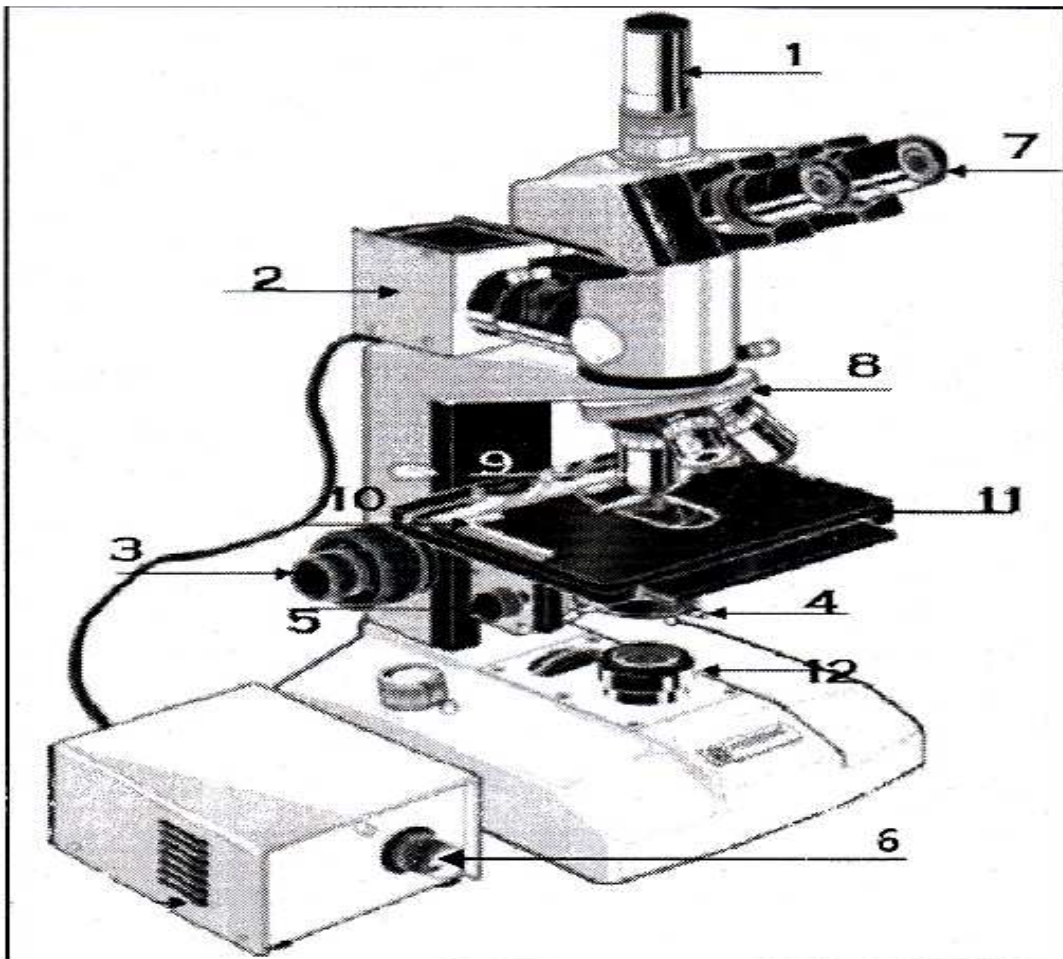


Figure III.4 : Microscope Optique (MO).

III.5.1.2/ Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B)

Pour atteindre une haute résolution des micrographies d'acier calorisés et pour déterminer la morphologie de la couche formée, un microscope à balayage de marque ESEM PHILIPS XL30 est utilisé (figure III.5). Avec cet appareil qui peut nous permettre d'atteindre un grossissement allant de 10 000 à 50 000 fois, les micrographies sont recueillies par un ordinateur qui est relié à cet appareil. L'échantillon est placé dans l'enceinte d'analyse, ce dernier est balayé en surface par un faisceau d'électrons accélérés par une tension de 20KV, obtenus par un chauffage d'un filament en tungstène. L'interaction entre l'échantillon et le faisceau électronique provoque l'émission d'électrons rétrodiffusés BES et d'électrons secondaires SE. Ces électrons sont détectés par des détecteurs spécifiques et sont transformés en signal électrique pour obtenir des images réalisées sur la surface des échantillons.

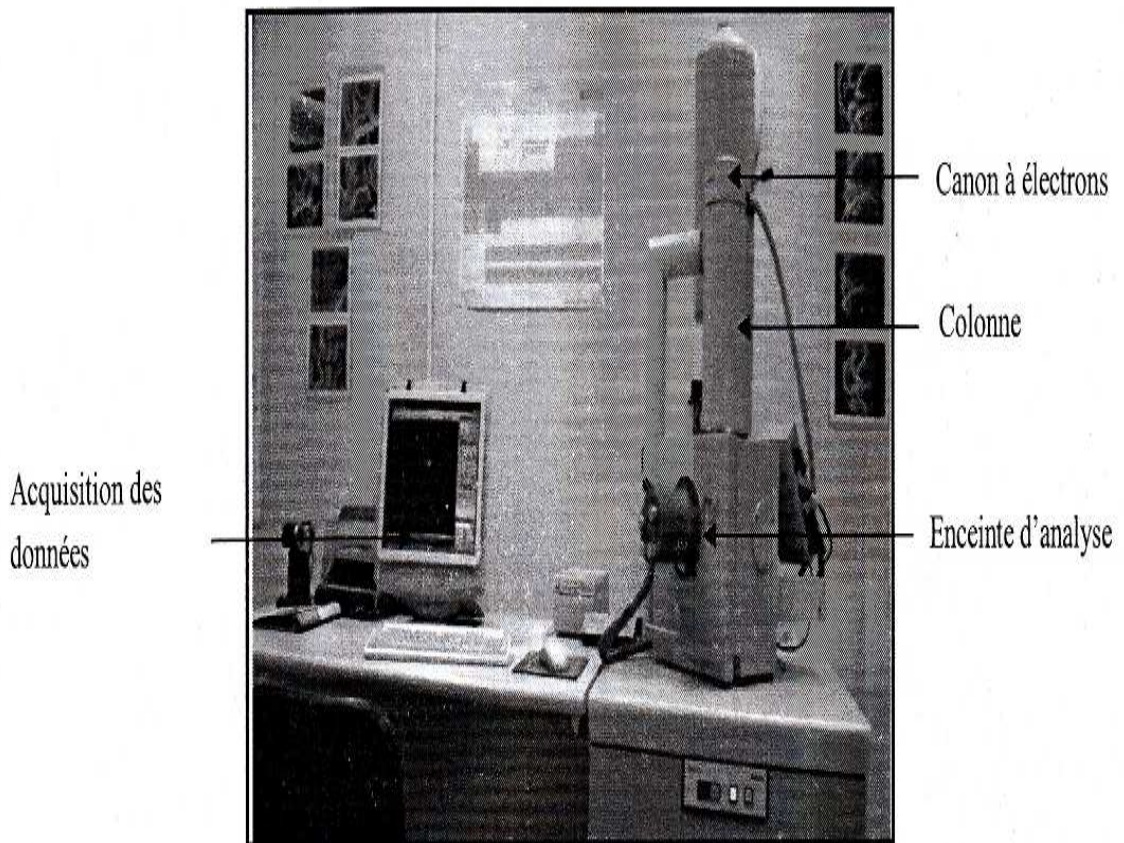


Figure III.5 : Microscope électronique à balayage (MEB).

La figure III.6 montre le principe de fonctionnement du MEB, le canon d'électron produit un faisceau d'électrons primaires avec une tension qui varie entre 1 à 30 KV, la taille du faisceau d'électrons est réduite par la suite par un système de lentilles condensatrices, le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon massif à l'aide de la lentille objectif.

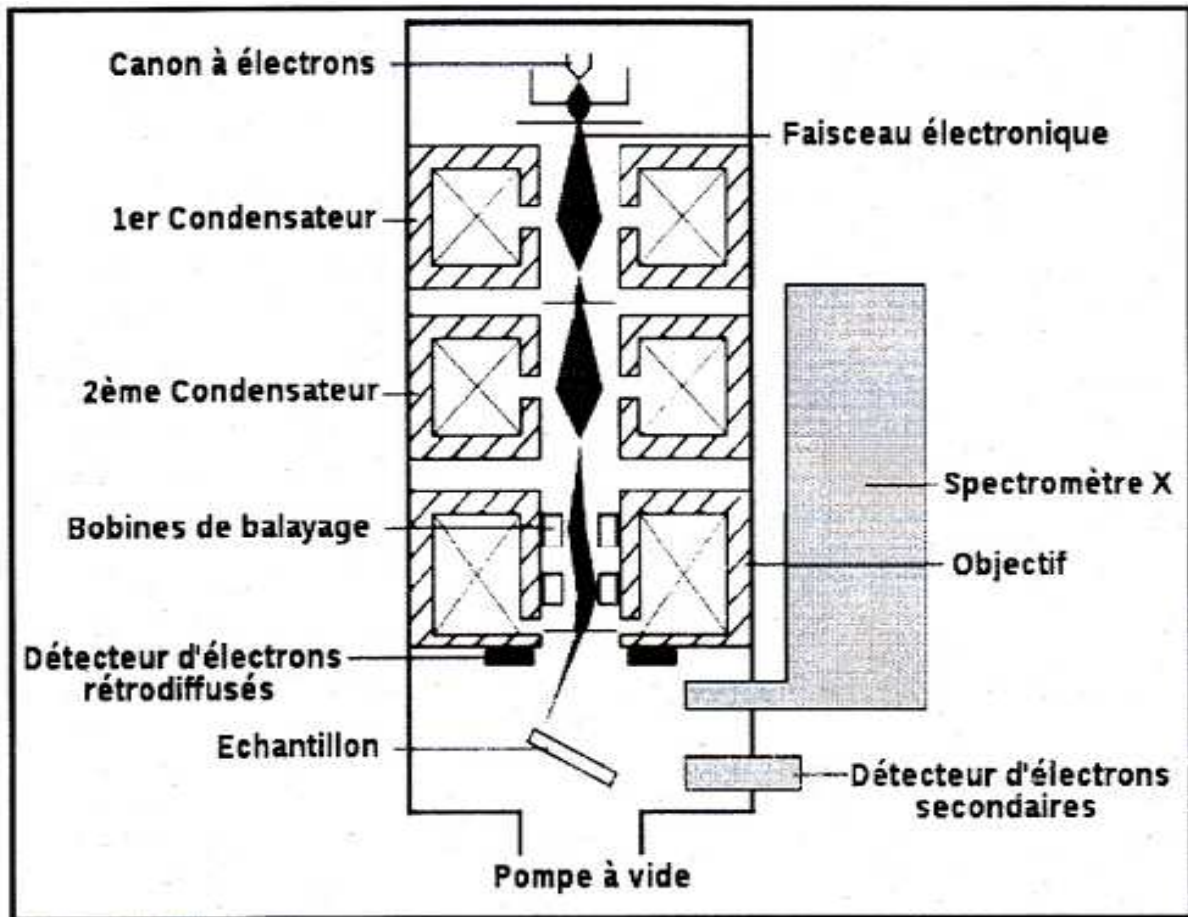


Figure III.6 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB

III.5.2/ Essais d'Oxydation à température

Pour déterminer la cinétique d'oxydation à haute température, les échantillons sont exposés à 900°C dans un four à moufle. L'échantillon est placé dans une nacelle en céramique puis pesé avant d'être introduit dans le four porté à la température de 900°C. La pesée est effectuée après chaque temps de maintien à température. Une balance analytique est utilisée pour déterminer la variation de la masse des échantillons en fonction du temps de maintien à température. Les cinétiques d'oxydation de l'échantillon calorisé et de l'échantillon initial sont comparées afin de déterminer l'influence de la calorisation sur le comportement à température.

Chapitre IV

Résultats et interprétation

IV.1/ Introduction

Ce chapitre comporte les résultats des expériences menées au cours de ce travail et leur interprétation.

IV.2/ Matières premières

Dans notre travail le substrat est un acier au carbone XC48. Le mélange de calorisation utilisé pour le traitement contient de l'alumine, l'aluminium et de chlorure d'ammoniac.

IV.2.1/ micrographies de l'acier de base

Les échantillons d'acier sont soumis à l'opération de polissage et d'attaque chimique puis examinés à la microscopie optique. La figure IV.1 montre les micrographies aux différents grossissements



×100 (a)



×200 (b)

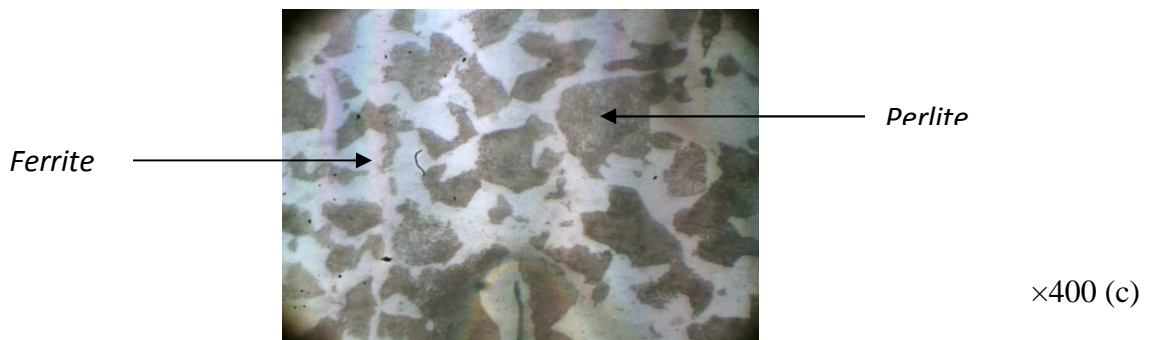


Figure IV.1 : Micrographies de l'acier de base XC48.

Elles révèlent la présence de deux phases :

- **La ferrite** qui est une solution solide de carbone dans le fer α qui apparaît en couleur claire.
- **La perlite** qui est un mélange de ferrite sous forme lamellaire alterné et de la cémentite (Fe_3C) qui apparaît en couleur sombre.

IV.2/ Micrographies de l'échantillon calorisé

Les microstructures de l'acier calorisé sont représentées sur la figure IV.2. Deux régions distinctes peuvent être facilement identifiées :

- ❖ La couche intermétallique
- ❖ L'acier de base (substrat)

Les mesures de la couche de calorisation par microscopie optique sont représentées sur la figure IV.2b.

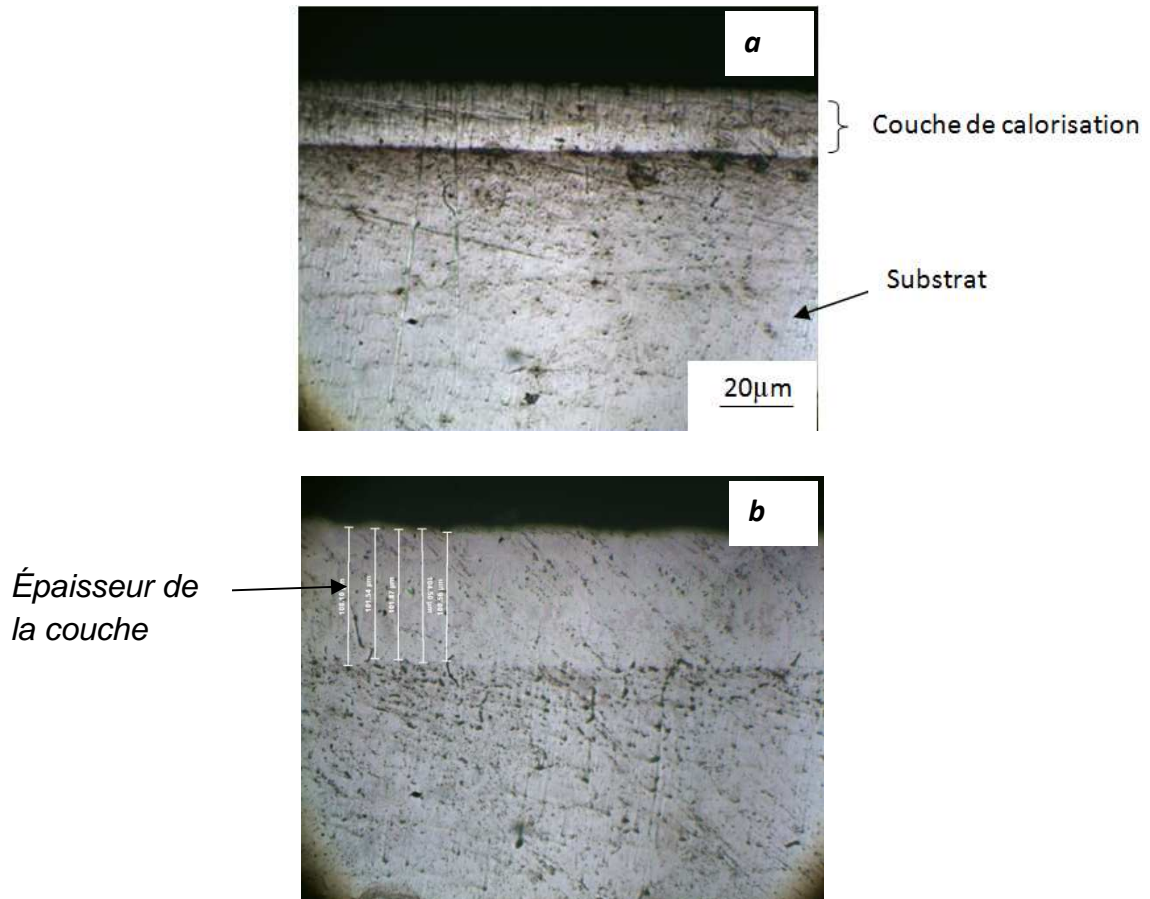


Figure IV.2 : Microstructure de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5 h.

IV.3/Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'échantillon calorisé est examiné au microscope électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés. Les microstructures obtenues sont représentées sur la figure IV.3.

Cette figure montre trois couches différentes de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon. Une couche externe très sombre sur laquelle adhère une seconde couche grise qui présente des interfaces continues et une troisième couche qui apparaît relativement claire. L'analyse en

mode d'électrons rétrodiffusés permet d'observer par contraste chimique la formation d'une interdiffusion entre le fer et l'aluminium, ce qui permet d'identifier les couches comme suit :

- Une couche extérieure riche en Aluminium (sombre)
- Une couche interdiffusion (grise)
- Une couche de substrat en acier XC48 (claire)

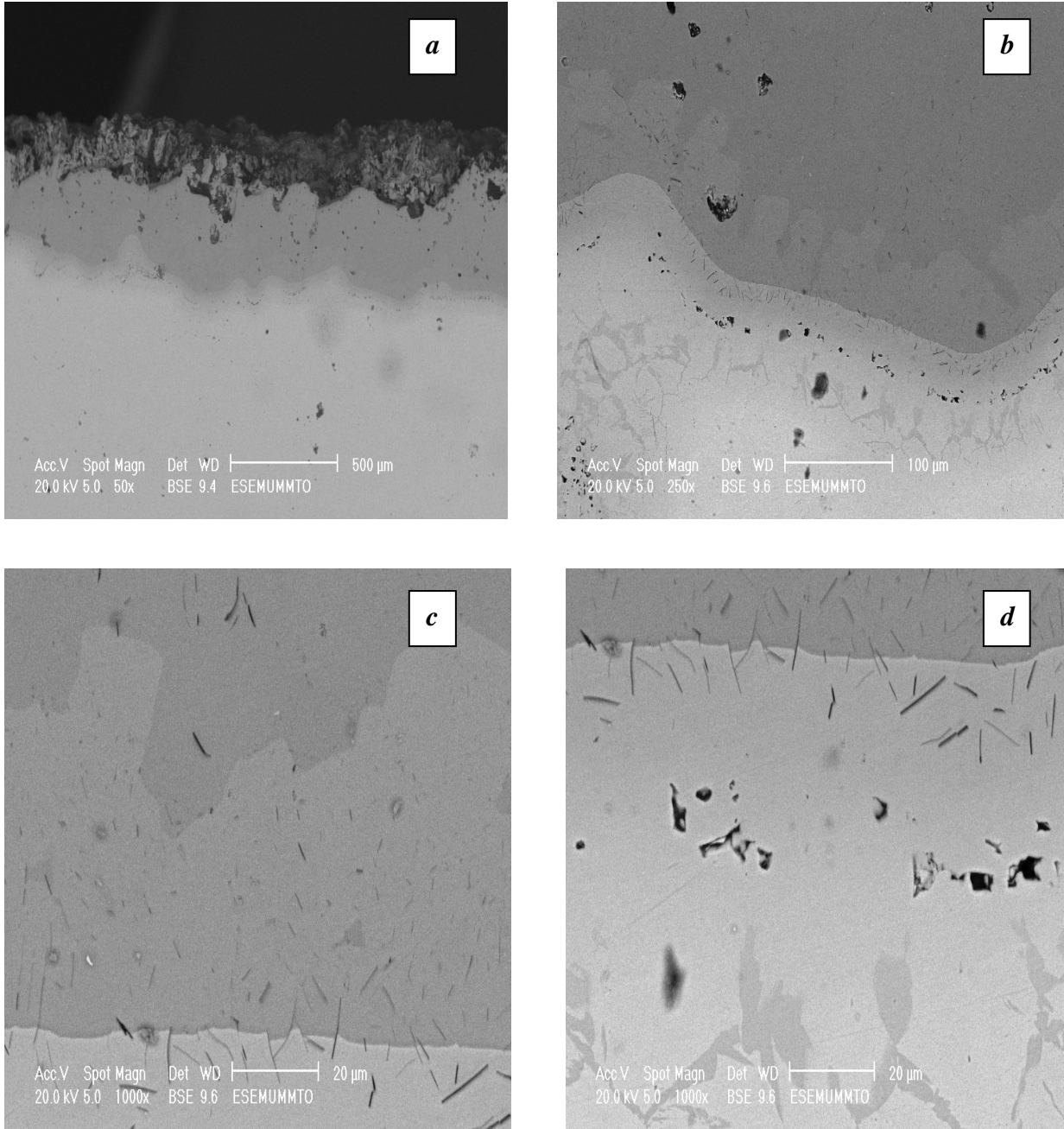


Figure IV.3 : micrographies de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h

Les images obtenues en électrons rétrodiffusés montrent la couche de calorisation en couleur relativement sombre accolée à l'acier qui apparaît en clair. En effet, l'acier, essentiellement constitué de fer, de masse atomique 55,85 g/mol, renvoie davantage

d'électrons rétrodiffusés produisant ainsi une zone claire, tandis que l'aluminium, de masse atomique plus faible (26,98 g/mol), apparait en couleur sombre.

Par ailleurs, on remarque sur les mêmes figures l'existence d'une couche intermédiaire le long de la surface de l'acier. Cette dernière, de couleur moins sombre traduit l'existence d'une phase plus riche en fer que la couche de calorisation. De part et d'autre de l'interface, la teneur en Fe et en Al, respectivement dans la couche de calorisation et dans l'acier croît vers l'interface. De plus, on voit l'apparition de crevasses de forme polyédrique à équidistance le long de l'interface acier-couche de calorisation. Ce qui est probablement dû à une importante différence des coefficients de diffusion du Fe dans Al et d'Al dans le Fe. Ceci favorise la formation d'une porosité secondaire (effet kirkendall).

IV.4/ Cinétique d'oxydation

Pour mettre en évidence l'action du dépôt d'aluminium sur l'oxydation isotherme, les échantillons sont soumis à des traitements isothermes avant et après la calorisation à des températures 500°C et 700°C avant la calorisation et à 900°C après l'opération de calorisation.

La mesure de la variation de la masse des échantillons en fonction du temps de traitement a permis d'établir les cinétiques d'oxydation. Pour montrer l'effet de l'aluminium on a effectué une comparaison entre l'acier non revêtu et l'acier calorisé.

Les variations de masses des échantillons non traités et les aciers traités sont portées dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3.

IV.4.1/ Echantillon non revêtu

- **Echantillon non calorisé, oxydé à 500°C**

Les dimensions initiales de l'échantillon après le polissage sont 9.8mm×9.8mm×10mm

La masse initiale est 22.73018g et la surface totale de l'échantillon est 584.08mm².

Tableau IV.1 : Variation relative de la masse de l'échantillon oxydé à 500°C.

Temps (h)	Δm (g)	Δm/S₀ (g/mm²)
1	0.00027	0.000000462
3	0.00081	0.000001386
6	0.00286	0.000004896
10	0.00706	0.00001209
15	0.00942	0.00001613
20	0.01029	0.00001762
24	0.01186	0.00002031

27	0.01324	0.00002267
30	0.01376	0.00002356

La cinétique d'oxydation de l'échantillon représentant la variation de masse par unité de temps est représentée sur la figure IV.4

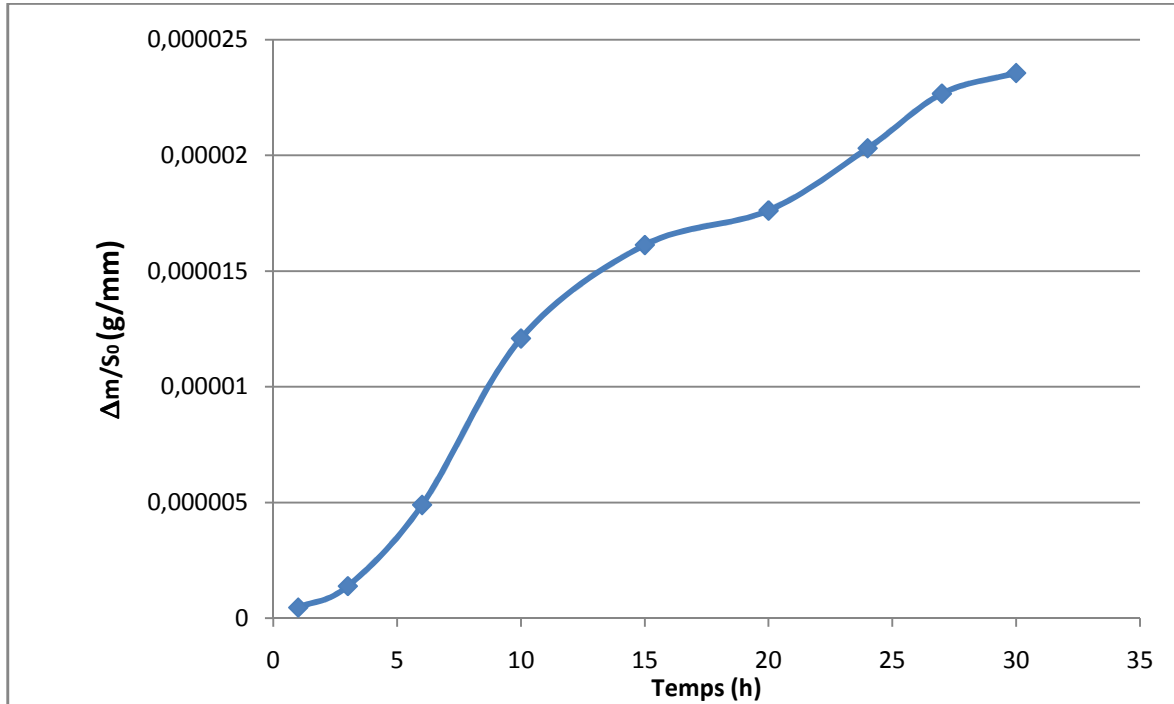


Figure IV.4 : cinétique d'oxydation à 500°C de l'échantillon initial

- **Echantillon non calorisé, oxydé à 700°C**

Les dimensions initiales de l'échantillon après le polissage sont 9.4mm×9mm×10mm. La masse initiale est 16.46646g et la surface totale de l'échantillon est 537.200mm².

Tableau IV.2 : Variation relative de la masse de l'échantillon oxydé à 700°C.

Temps (h)	Δm (g)	$\Delta m/S_0$ (g/mm²)
1	0.6807	0.001267
3	0.68821	0.001281
6	0.6976	0.001298
10	0.70396	0.001310
15	0.71564	0.001332
20	0.7251	0.001349
24	0.73908	0.001375
27	0.75449	0.001404
30	0.76247	0.001419

La cinétique d'oxydation de l'échantillon initial à 700°C, représentant la variation de masse en fonction du temps est représentée sur la figure IV.5.

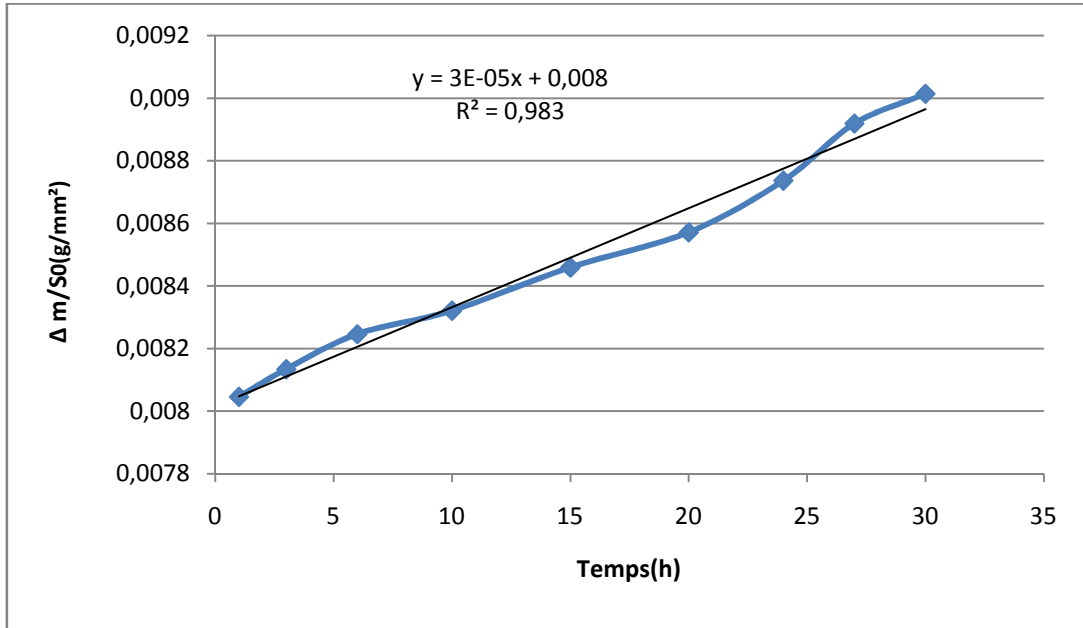


Figure IV.5 : cinétique d'oxydation à 700°C de l'échantillon initial.

IV.4.2/ Echantillons calorisé à 900°C

Les dimensions initiales de l'échantillon après le polissage sont 10.8mm×11mm×10.5mm. La masse initiale est 17.38254g et la surface totale de l'échantillon est 695.4mm².

Tableau IV.3 : Variation de la masse de l'échantillon calorisé et oxydé à 900°C.

Temps (h)	Δm (g)	$\Delta m/S_0$ (g/mm ²)
1	0.00602	0.000008656
3	0.00859	0.00001235
6	0.01293	0.00001859
10	0.01555	0.00002236
15	0.01536	0.00002208
20	0.02276	0.00003273
24	0.00559	0.00003679
27	0.02611	0.00003755
30	0.02945	0.00004235

Le gain de masse par unité de surface a été enregistré en fonction du temps d'oxydation. La courbe de prise de masse à 900°C de l'échantillon calorisé est représentée sur la Figure IV.6.

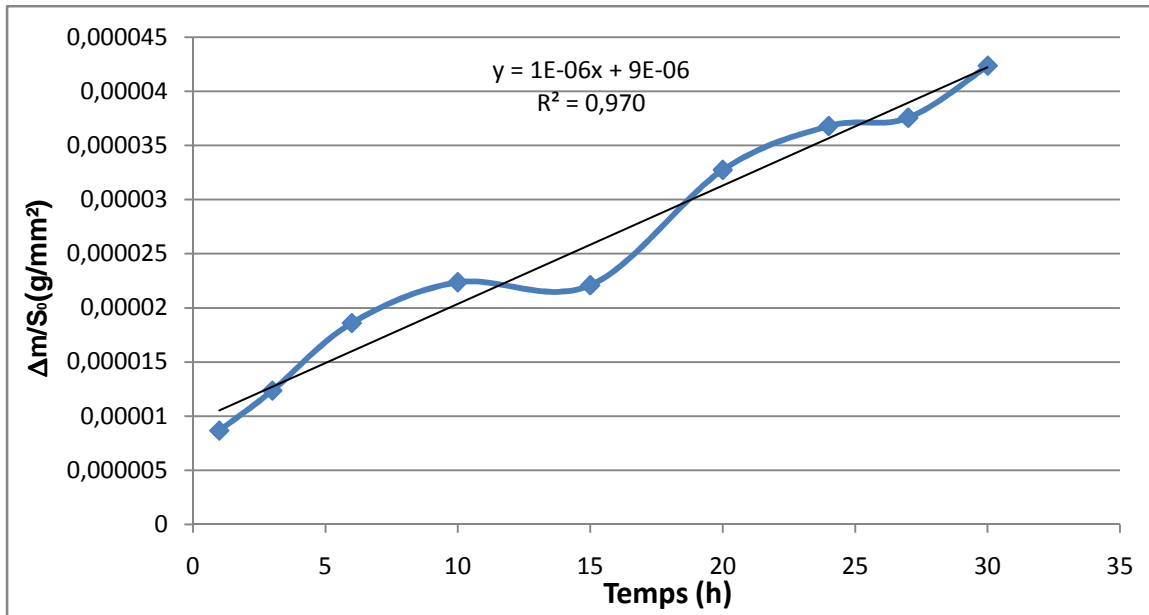


Figure IV.6: cinétique d'oxydation de l'échantillon calorisé à 900°C.

Les deux courbes (figures IV.5 et IV.6) présentent une même allure d'oxydation. Cependant, le gain de masse est plus important dans l'acier non calorisé que dans l'acier recouvert d'aluminium.

La superposition des deux courbes montre clairement cette différence qui est représentée sur la figure IV.7.

Tableau IV.4 : Vitesse d'oxydation de l'acier initial et l'acier calorisé

	Equation de droite de tendance	Pente	Coefficient de corrélation
Acier non traité (700°C)	$y = 3E-05x + 0,008$	3.10^{-5}	$R^2 = 0,983$
Acier calorisé (900°C)	$y = 6E-06x + 6E-05$	10^{-6}	$R^2 = 0,967$

En effet, nous constatons sur cette figure :

- Une forte diminution du taux de variation de masse de l'acier calorisé.
- Une diminution de la pente de la cinétique d'oxydation ce qui prouve une diminution de la vitesse d'oxydation de l'acier calorisé comme indiqué dans le tableau IV.4.

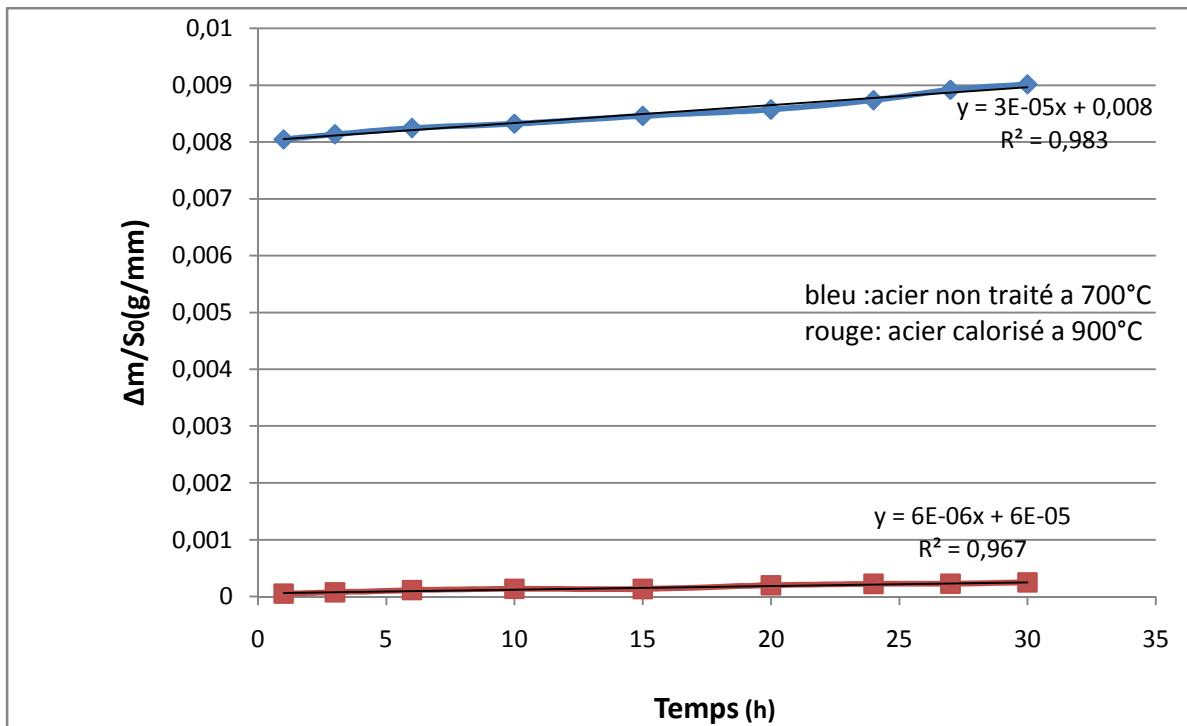


Figure IV.7 : comparaison entre les deux cinétiques d'oxydation de l'échantillon nonrevêtu à 700°C et de l'échantillon revêtu à 900°C.

IV.5/ Interprétation des résultats

L'étude de la cinétique d'oxydation se caractérise par un gain de masse pour les deux échantillons (l'acier non traité et l'acier calorisé). Ceci est dû à l'augmentation de la masse d'oxyde en fonction du temps à la température du traitement.

L'augmentation de masse est relativement plus importante dans l'acier non revêtu. Cela veut dire qu'il y a la formation des oxydes de fer, ce qui engendre une élévation de la masse. En revanche, dans les cas de l'acier calorisé, le gain de masse est très faible. Ceci est probablement dû à la formation d'une couche d'alumine compacte et réfractaire qui empêche la pénétration de l'oxygène.

Les cinétiques d'oxydation, approximées avec des lois linéaires, ont montré que la pente relative à l'acier non traité est relativement plus grande que celle représentant l'acier calorisé (tableau IV.4). Ceci nous permet de dire que la vitesse d'oxydation à 700°C est nettement plus importante pour l'acier initial qu'à 900°C pour l'acier calorisé.

IV.6/ Analyse EDS-X de l'acier calorisé à 900°C

Pour révéler la diffusion de l'aluminium dans l'acier, au cours de l'opération de calorisation, l'échantillon est soumis à une analyse à travers la couche de calorisation à l'effet de tracer les profils de concentrations des éléments. La micrographie de la figure IV.8 montre une ligne AB suivant laquelle des analyses ont été effectuées.

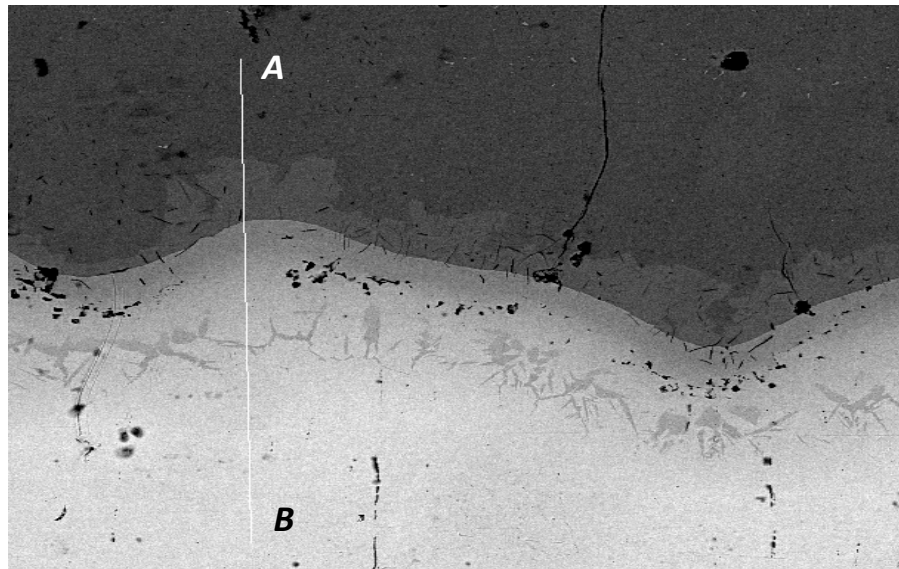


Figure IV.8 : Analyses EDS-X à travers l'interface (ligne AB)

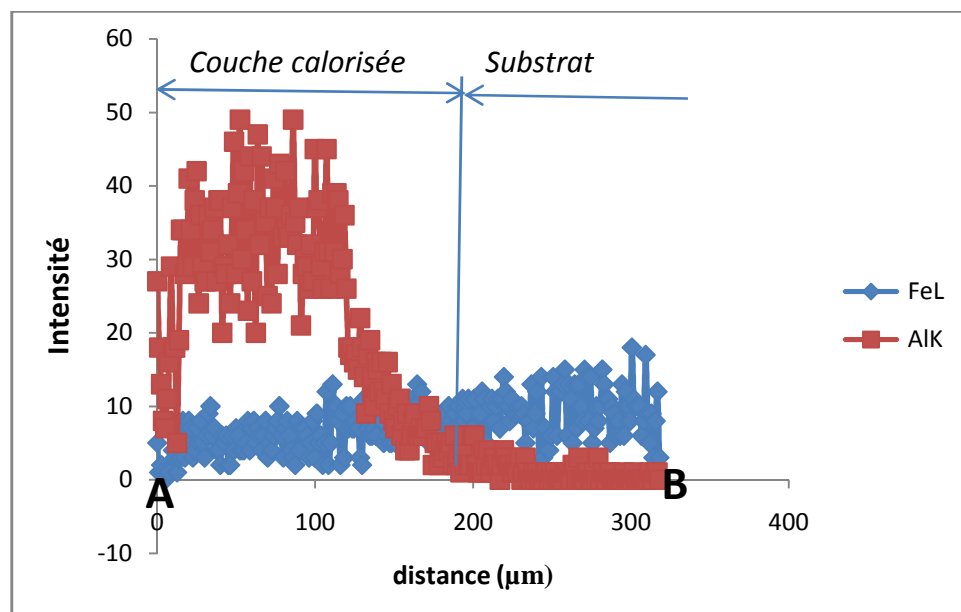


Figure IV.9 : profil de concentration des éléments fer et aluminium de l'acier calorisé à 900°C pendant 5h.

Sur le schéma, la courbe en bleu représente la concentration du fer et par contre celle de l'aluminium est représentée en rouge.

L'analyse est réalisée sur une droite AB en allant de la couche extérieure d'aluminium vers le cœur de l'échantillon. On constate plusieurs intervalles :

- De 0 à 50 μm , la concentration de l'aluminium est maximale, contrairement à celle du fer qui est presque nulle.
- De 50 à 100 μm , la concentration du fer augmente légèrement par contre celle de l'aluminium diminue.
- De 100 à 200 μm , une diminution importante d'aluminium et une légère augmentation de fer.
- A partir de 200 μm , la concentration de l'aluminium est nulle contrairement à celle de fer qui est en évolution.

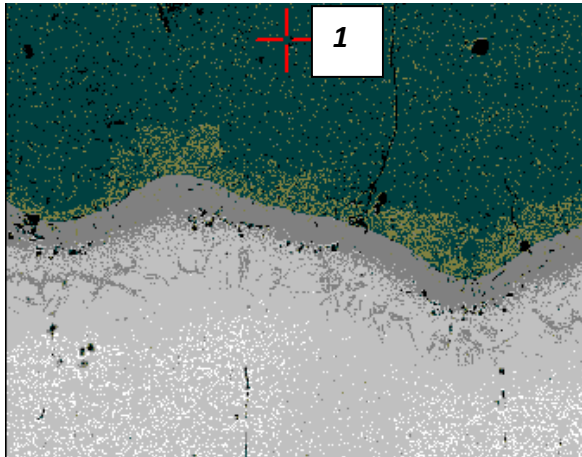
On remarque sur la micrographie la présence d'une fissure qui est due probablement à la différence des coefficients de dilatation de fer et l'aluminium lors du chauffage et du refroidissement.

IV.6.1/ Analyses ponctuelles sur les couches de calorisation

Des analyses ponctuelles EDS-X ont été effectuées sur les diverses couches révélées par microscopie électronique. Les points d'analyses ont été choisis de la couche externe vers les couches profondes.

❖ couche externe de l'échantillon (Point 1)

La figure IV.9 représente la micrographie portant le point d'analyse, le spectre et les valeurs des concentrations des éléments présents dans un micro-volume au voisinage de ce point.



Element	Wt%	At%
Al	53.49	70.41
Fe	46.51	29.59

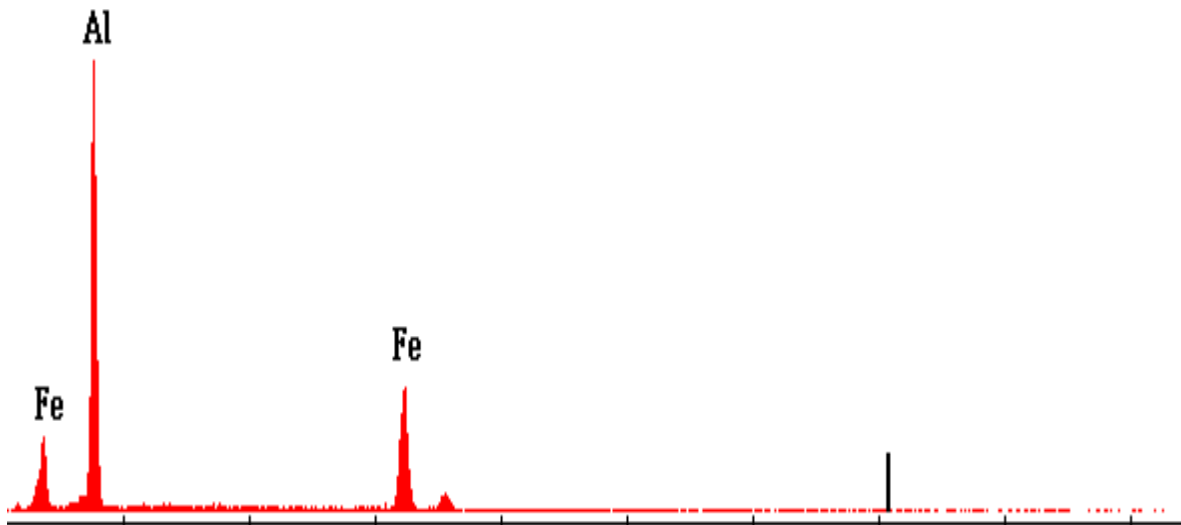
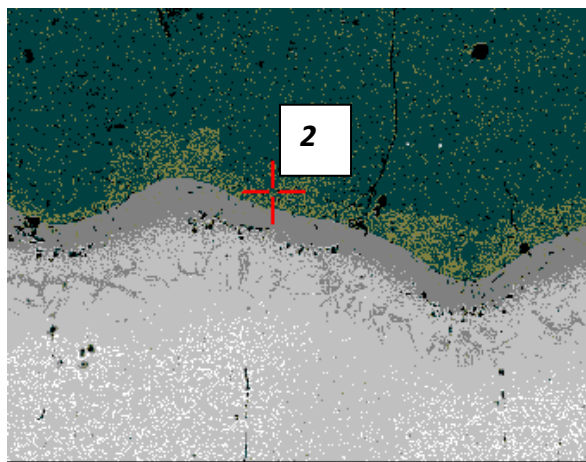


Figure IV.10 : Résultats d'analyse EDS-X en un point de la couche externe de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h

Au niveau de la couche extérieure, on remarque bien que le taux d'aluminium est de 53.49 % en masse tandis que celle du fer est de 46.5%. La présence simultanée du fer et de l'aluminium dans la couche externe témoigne de la diffusion de l'aluminium dans le réseau du fer. Le spectre d'analyse montre bien le pic d'aluminium d'une intensité relativement élevée.

❖ **Couche intermédiaire (Point 2)**

Les résultats obtenus au point 2a sont représentés sur la figure IV.10. Nous constatons que le taux d'aluminium en masse a tendance à diminuer en profondeur contrairement à celui du fer. En ce point la concentration en atomes laisse prétendre la formation du composé voisin de FeAl_2 .



Element	Wt%	At%
Al	50.45	67.82
Fe	49.55	32.18

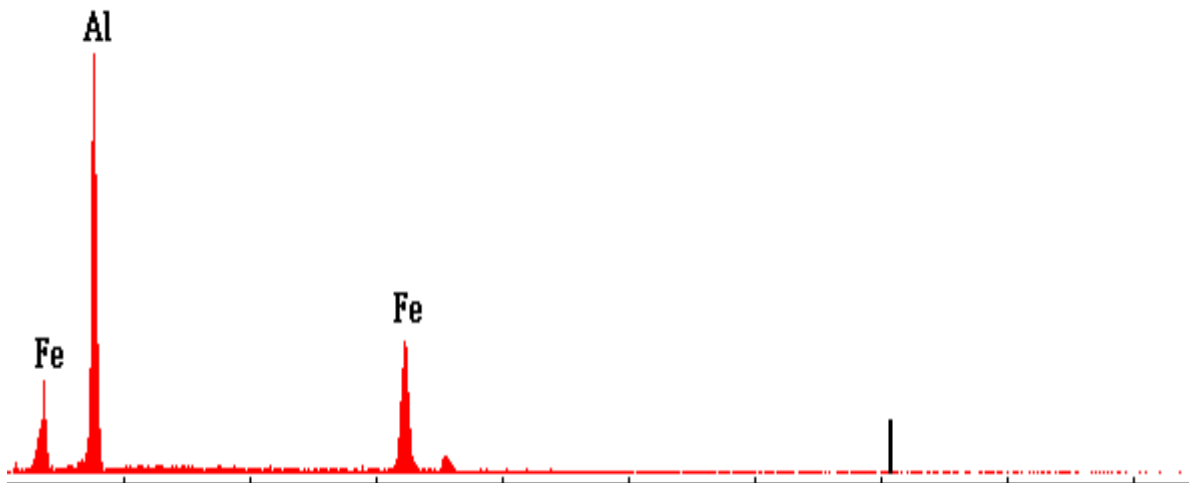
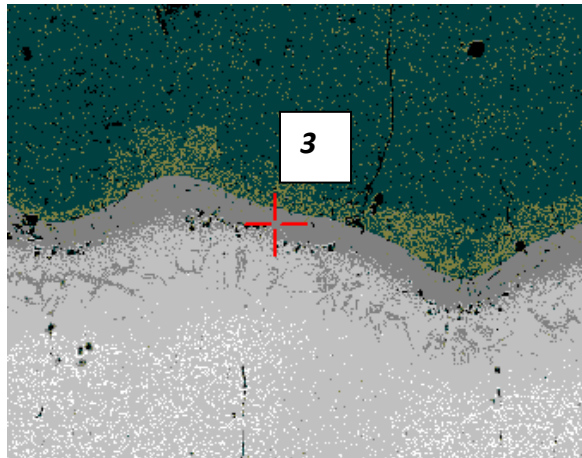


Figure IV.11 : Résultats d'analyse EDS-X au point 2 de la couche Intermédiaire de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h

❖ **Couche intermédiaire (Point 3)**

La figure IV.11 montre les résultats d'analyse au point 3 de la couche intermédiaire. Dans cette couche qui apparaît en gris le taux d'aluminium en atomes est presque le même que celui du fer. Cette semble être constituée de l'intermétallique de formule chimique FeAl.



Element	Wt%	At%
Al	33.79	51.37
Fe	66.21	48.63

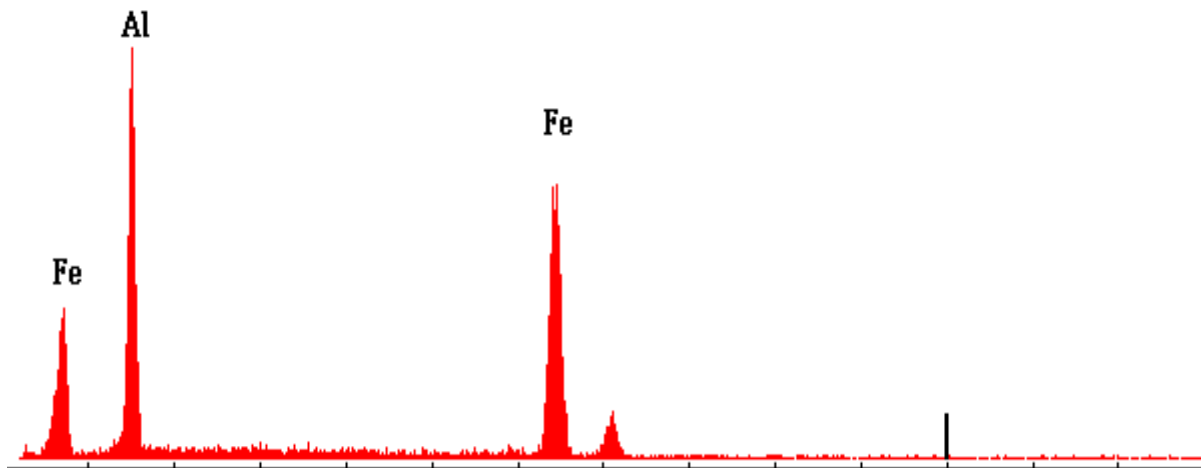


Figure IV.12 : Résultats d'analyse EDS-X au point 3 de la couche Intermédiaire de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h

❖ Couche profonde de l'échantillon (Point 4)

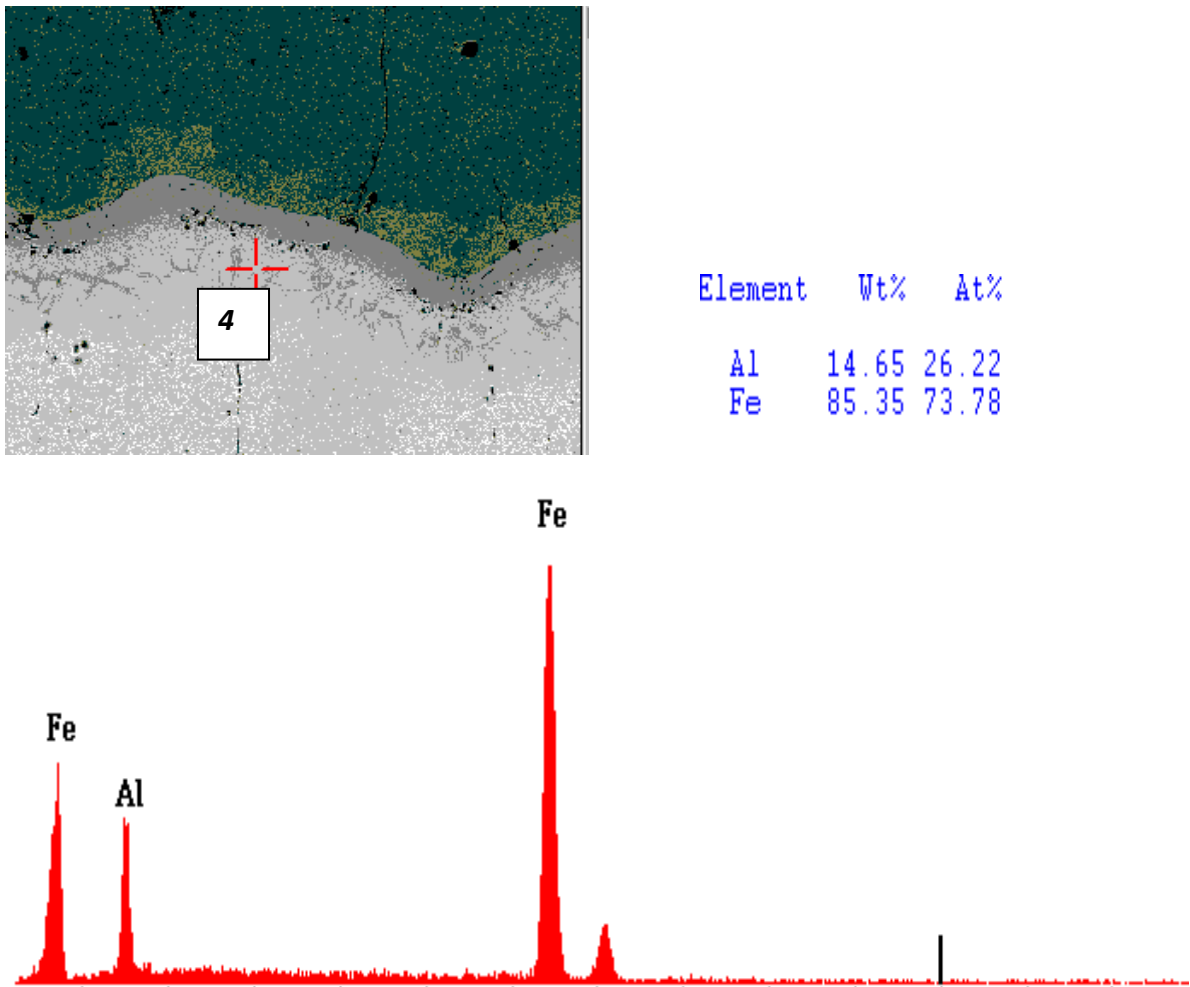


Figure IV.13: Résultats d'analyse EDS-X au point 4 de la couche profonde de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h

Nous remarquons que l'analyse au point 4, relativement plus profond, montre une diminution du taux d'aluminium ayant atteint ce point par diffusion. Les concentrations atomiques en fer et en aluminium semblent justifier un composé proche de Fe_3Al

❖ Couche profonde de l'échantillon (Point 5)

Le point 5 révèle un taux atomique d'aluminium relativement faible (9,04% Atomes), ce qui montre que cette région de l'échantillon est intermédiaire entre une couche calorisée riche en aluminium et les couches profondes du substrat pauvre en aluminium.

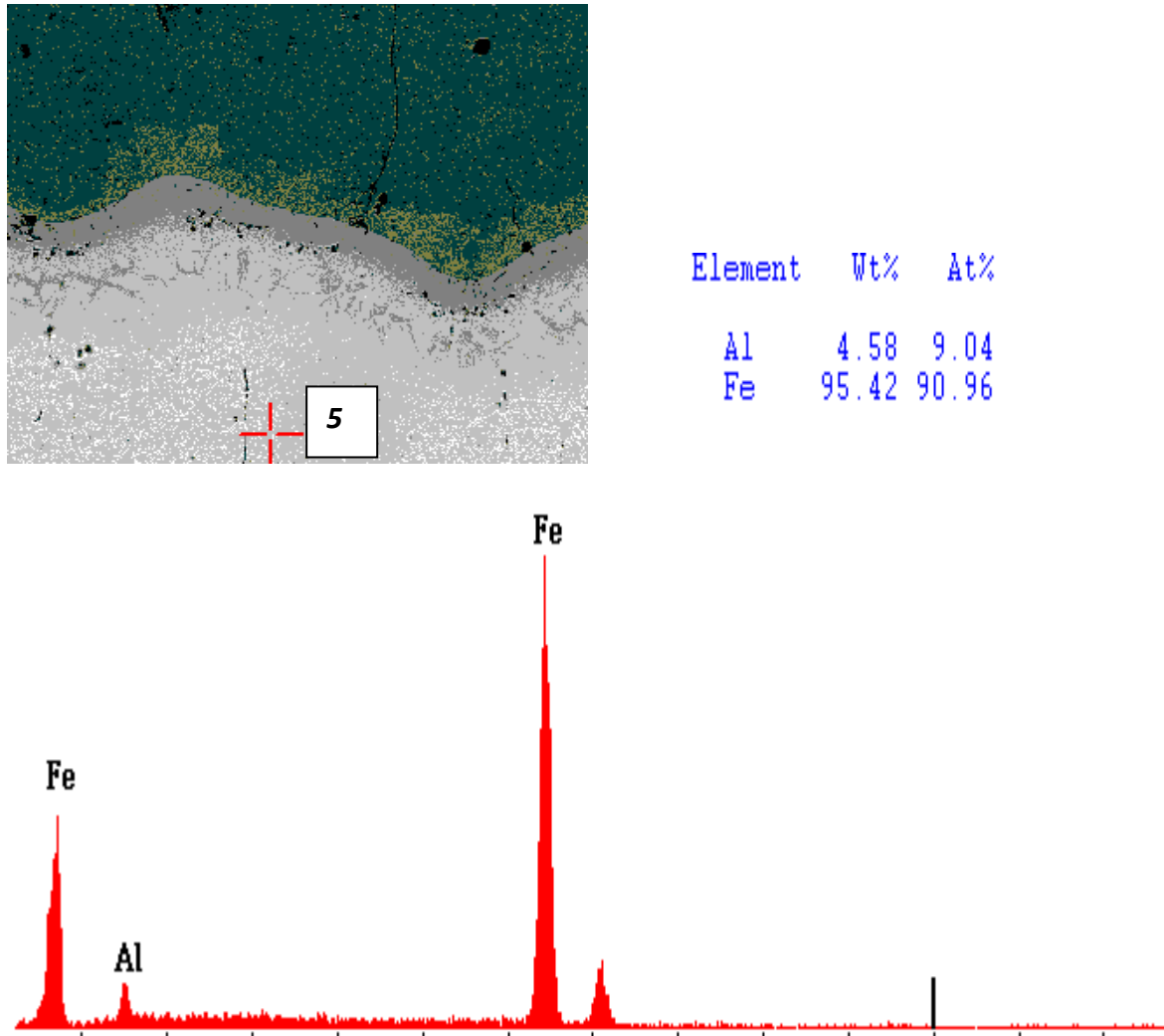


Figure IV.14 : Résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon calorisé a 900°C pendant 5h (au cœur de l'échantillon)

Conclusion Générale

Les revêtements de diffusion de l'aluminium dans les aciers ont été obtenus par un processus de calorisation en utilisant des poudres métalliques, principalement à 900°C. Cette étude nous a permis de voir l'intérêt de l'apport de l'aluminium à la surface de l'acier, qui confère une bonne résistance à l'oxydation aux hautes températures.

L'observation au microscope optique révèle la formation d'une couche intermétallique homogène au tour de l'échantillon. Cette couche forme lors de la diffusion de l'aluminium dans le fer.

En outre l'apparition de la porosité en surface persiste toujours. Dans ce cas, elle n'est pas due à la diffusion de l'aluminium dans le fer mais aussi est due à la différence de mobilité du fer et de l'aluminium [5] qui engendre un effet Kerkendall.

L'analyse au microscope électronique à balayage a révélé l'existence d'une couche interdiffusion des éléments de fer et aluminium en tenant compte des microanalyses EDS-X, du contraste chimique, cartographies X de fer et d'aluminium ainsi que des profils de concentration de ces éléments.

Lors de l'opération d'oxydation, un gain de masse est enregistré, il est attribué à l'oxydation de l'aluminium. Dans ce cas, le revêtement métallique contient de l'aluminium qui conduit à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3). Cette couche est adhérente, compacte et non poreuse assure une protection physique et empêche la propagation de la corrosion dans le revêtement. Également, cette couche d' Al_2O_3 joue le rôle de barrière thermique par sa propriété de réfractarité.

Les aciers revêtus métalliques en aluminium font partie de notre quotidien, ils sont souvent utilisés pour la protection. Ils répondent aux exigences en matière de solidité, durabilité. Ils sont également employés dans divers domaines pour leurs avantages exceptionnels d'un point de vue économique, technologique.

Perspectives

Les résultats de notre étude permettent de proposer des voies à explorer pour mieux cerner le phénomène de calorisation des aciers.

- ✓ Étude du comportement à l'oxydation à des températures élevées (plus que 900°C) par la thermographie qui nous permet d'avoir instantanément la variation du gain de masse.
- ✓ Études du comportement mécanique des aciers calorisés.
- ✓ Essais aux chocs thermiques.

Références bibliographiques

- [1] -Guy MURRY, Guy MURRY. Techniques de l'ingénieur M1115, M1536.
- [2] - I. Lakhtine, métallographie et traitements thermiques des métaux, Edition Mir, Moscou, 1978.
- [3] - William D, CALLISTER, Science génie de matériaux, Modulo, Editeur 2001.
- [4] - MENDIL-S, Etude de la calorisation des aciers et son influence sur l'oxydation, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2009.
- [5] - Rym BENABOUD, Etude thermodynamique et élaboration de depotsmetalliques (W-N-CO, Ti-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour la réalisation d'électrodes de capacités Metal/Isolant/Metal dans les circuits intégrés, Thèse de Doctorat de l'Institut Polytechnique de Grenoble, Juin 2009.
- [6] - M.MartinezCelis, Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Mai, 2007.
- [7] - Simon Perusin, Conséquences de l'oxydation à haute température sur l'injection et le comportement mécanique des matériaux métalliques, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Novembre 2004.
- [8] - Sung-Ha, Jin-Hwa Song, Yong-Suk Kim. Effects of carbone content of carbone steel on Its dissolution into a molten aluminium alloys, Material Science and Engeneering A 390 (2005).
- [9] - K. Mohammadi, A.K. Haghi. A study on characterization of pack-cemented aluminide coating on metals. Elsevier 2007
- [10] - R.S. Dutta , S. Majumdar , A. Laik, K. Singh, U.D. Kulkarni, I.G. Sharma, G.K. Dey. Formation and characterization of aluminide coatings on alloy 800 substrate. Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4720–4725.
- [11] - Gul Hameed Awen, Faiz ul Hasan. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminised steels, Metallurgical and Materials Engineering A472 (2008).
- [12] - Y.B.Zhou, H.T. Hu, H.J.Zhang. Oxidation behavior of aluminide coatings on carbon steel with and without electrodeposited NiCeO₂ film by low-temperature pack cementation
- [13] - Shigeaki Kobayashi, Takao Yakou. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, Material Science and Engeneering. A 338 (2002).