



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée

à l'UER SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
DE L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE
Option MATERIAUX

par

CHACRONE Abderrahmane

ETUDE METALLOGRAPHIQUE ET CINETIQUE
DE LA FORMATION DE LA COUCHE D'ALLIAGE
LORS DES REVETEMENTS D'ACIERS PAR
L'ALUMINIUM ET L'ALUMINIUM-SILICIUM

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 538001 5

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
-METZ

N° inv

1986 0225

Cote

S/M3 86/11

Loc

Magasin

soutenue le 16 Septembre 1986 devant la commission d'examen :

M.

BURGGRAF Charles, Professeur à l'Université L. Pasteur
STRASBOURG I

M.

KLEIM Roland, Professeur à l'I.U.T. de METZ

M.

HEIZMANN Jean-Julien, Professeur à l'I.U.T. de METZ

Melle

BALTZINGER Christiane, Maître de Conférence, Faculté des Sciences
METZ

M.

BECKER Paul, Maître de Conférence à l'I.U.T. de METZ

M.

BUSCARLET Eric, Ingénieur Service Recherche et Développement,
Société ZIEGLER

REMERCIEMENTS

L'ensemble de ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale, de l'Université de METZ.

Je voudrais exprimer ici ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean Julien HEIZMANN de m'avoir accepté au sein du laboratoire de Métallurgie Structurale, dont il assure la direction, et de l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Il m'est agréable de remercier particulièrement Mademoiselle Christiane BALTZINGER et Monsieur Paul BECKER, pour avoir dirigé mes recherches, pour leur disponibilité et leurs conseils toujours pertinents qui ont permis le bon déroulement et l'achèvement de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur C. BURGGRAF, directeur du Laboratoire de Cristallographie de l'Université L. Pasteur, Strasbourg I, Monsieur R. KLEIM, professeur à l'I.U.T. de METZ, Monsieur E. BUSCARLET, Ingénieur au service Recherche et Développement, société Ziegler, d'avoir accepté de juger ce travail en y apportant le concours de leur compétence.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues, chercheurs et techniciens, du laboratoire.

Enfin, je ne saurais oublier d'exprimer ma reconnaissance à la Société Ziegler, et plus particulièrement à Monsieur D. SPEHNER et Monsieur E. BUSCARLET, pour leur aide.

PLAN GENERAL DE LA THESE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

PRODUCTION DES ECHANTILLONS
et
METHODES D'INVESTIGATION

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX
et DISCUSSIONS

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

DONNEES SUR L'ALUMINIUM
et SES ALLIAGES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers doux revêtus par l'aluminium, sont bien connus pour leur résistance à la corrosion, et plus précisément pour leur résistance à l'oxydation. En particulier les aciers revêtus par un alliage à base d'aluminium et de silicium (dit de type I ou Alusi) sont utilisés pour la fabrication des pots d'échappement. Ils sont soumis à des températures élevées et à un environnement agressif : les produits de combustion et les sels de dégivrage.

Le revêtement des aciers, essentiellement obtenu par le procédé d'immersion à chaud, est très utilisé industriellement (alumiage). Les revêtements par ce procédé conduisent à la formation par diffusion d'une couche intermétallique (dite couche d'alliage) à l'interface acier-revêtement. Cette couche est nécessaire pour l'accrochage du revêtement, mais elle est nuisible pour l'aptitude au formage de ces aciers. En effet, la couche d'alliage est constituée de composés intermétalliques réputés en général très fragiles, surtout si l'épaisseur de la couche est trop importante.

De nombreux auteurs [1,2,3] ont surtout tenté d'étudier la cinétique de croissance de la couche d'alliage dans le cas des revêtements à base d'aluminium pur ou d'aluminium-fer. Une loi parabolique de croissance de la couche (processus diffusif) a été avancée par empirisme. DENNER [3] a, à cet effet, appliqué la théorie de déplacement des interfaces [4] (du cas de la diffusion des systèmes polyphasés).

Par ailleurs, l'addition d'éléments, essentiellement métalliques, dans le bain d'alumiage, influence l'épaisseur de la couche d'alliage [5]. Ainsi, le silicium, par son action inhibitrice sur la croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage, a reçu de nombreuses applications industrielles. Cependant, le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage par addition du silicium a été très peu étudié [6,7].

Aussi subsiste-t-il de nombreux problèmes à étudier si l'on veut bien connaître la constitution des revêtements obtenus dans le procédé d'aluminiage et comprendre les mécanismes de formation de la couche d'alliage.

Ainsi, les diagrammes binaires Al-Fe et ternaire Al-Fe-Si, par exemple, bien qu'étant représentatifs d'états d'équilibre, permettent de prévoir la formation de plusieurs phases distinctes ou de plusieurs composés définis distincts.

La couche de revêtement qui se forme sur les aciers revêtus par suite de l'interaction avec le substrat sera sans doute complexe et composée de plusieurs phases ou de plusieurs composés définis superposés.

Pour comprendre le mécanisme de formation de la couche d'alliage et le mécanisme d'inhibition de la croissance de la couche lors de l'addition du silicium dans le bain d'aluminiage, nous avons essayé en premier lieu de caractériser le mieux possible la morphologie de la couche d'alliage par des méthodes métallographiques.

Puis, le procédé d'aluminiage par trempage dans un bain de métal (Al ou Al-Si) étant un procédé dynamique, les interactions sont effectivement hors d'équilibre, nous nous sommes attachés à étudier la cinétique de formation de la couche de revêtement afin de mieux comprendre les mécanismes qui règlent sa formation et de mieux connaître les paramètres sur lesquels nous pouvons intervenir pour optimiser le compromis entre une bonne protection et une bonne adhérence mécanique.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A - INTRODUCTION

B - REVETEMENT A BASE D'ALUMINIUM

C - METALLURGIE DES ACIERS ALUMINIES

D - REACTION SOLIDE - LIQUIDE

A - INTRODUCTION

La corrosion est la destruction du métal, à partir de sa surface, par une réaction chimique ou électrochimique. La corrosion à haute température (oxydation à chaud) s'effectue principalement par réaction chimique ; cette réaction peut avoir lieu entre le métal et, un gaz, un liquide ou un solide. L'interaction d'une surface métallique et d'une phase aqueuse est de nature électrochimique.

Pour éviter la corrosion, une des solutions est d'effectuer un traitement de surface adéquat. Ainsi les traitements de surface sont devenus une véritable industrie. Et parmi les traitements et les revêtements de surface, servant à la fois à la protection contre la corrosion et comme finition industrielle, les revêtements par immersion dans un bain de métal fondu, sont parmi les techniques les plus utilisées.

Actuellement on dispose de nombreuses méthodes, pour déposer un matériau donné sur un substrat déterminé, susceptible de conférer des propriétés nouvelles aux surfaces qu'ils recouvrent, sans la perte des caractéristiques mécaniques du substrat, et avec un coût global avantageux :

a) Méthodes d'apport par voie humide

- Electrodeposition
- Méthodes chimiques de dépôt :
 - . par immersion
 - . par contact
 - . par réduction chimique, catalytique ou non.

b) Méthodes d'apport par voie sèche

- Par projection
- Par immersion dans un bain de métal fondu
- A la torche plasma
- Par métallisation sous vide
- Dépôt chimique en phase gazeuse.

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 [8, 9, 10].

Nous citerons les revêtements métalliques les plus connus [11, 12, 13]

- Revêtements de nickel : Les revêtements de nickel sont habituellement préparés par électrodéposition ; le métal est déposé, soit directement sur l'acier, soit par dépôt intermédiaire de cuivre servant de couche d'accrochage.

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

- 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 que l'on obtient par immersion à chaud, car ces derniers forment des composés intermétalliques fer-zinc très fragiles, à l'interface revêtement-substrat.

- Revêtements de cadmium : Ils sont obtenus presque uniquement par électrodéposition. Ces revêtements doivent être exempts de défauts (pores), car la différence de potentiel entre le cadmium et le fer est faible et par conséquent la protection (cathodique) de l'acier diminue rapidement, quand le nombre et la dimension des défauts augmentent.

- Revêtements d'étain : Les méthodes d'électrodéposition de l'étain donnent des revêtements plus uniformes et plus fins, que celles par immersion à chaud.

- Revêtements d'aluminium : Ils sont obtenus essentiellement par immersion à chaud, ils sont dits métaux alumi-

niés. Dans la technique d'immersion à chaud, le bain d'aluminium est allié au silicium. Le silicium retarde la croissance des composés fer-aluminium, qui se forment à l'interface substrat-revêtement.

B - REVETEMENTS A BASE D'ALUMINIUM

Dans de nombreuses applications, le choix du matériau à utiliser dépend des caractéristiques à retenir en priorité. Les caractéristiques mécaniques sont souvent déterminantes et 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.
- Eclats pour les applications de décorations.
- Etc.

L'acier ordinaire répond généralement aux critères mécaniques. Mais il perd très rapidement ses caractéristiques mécaniques d'origine, si le milieu est corrosif, chaud, etc...

Pour les applications à moyenne et haute température, les aciers au chrome et les aciers à l'aluminium répondent à cette exigence [14]. Mais le chrome est un matériau stratégique et les aciers à l'aluminium sont fragiles. Aussi pour pallier à cet inconvénient, NACHMAN et al [15] ont proposés une méthodologie de laminage ; pour produire des aciers alliés à l'aluminium (jusqu'à 16 % en masse) ayant des caractéristiques mécaniques acceptables.

Et la protection des aciers par des revêtements d'aluminium ou riches en aluminium, constitue une alternative très positive pour le mariage des caractéristiques mécaniques de l'acier et l'amélioration très substantielle des propriétés anticorrosives [16] et antioxydantes à chaud apportées par l'aluminium.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour l'application des revêtements à base d'aluminium. La littérature qui décrit les méthodes de protection par l'aluminium est abondante. SPROWL [17] donne l'ordre des techniques d'application des revêtements d'aluminium suivant leur avantage économique :

1. Par immersion à chaud dans un bain fondu, contenant l'aluminium "pur" ou un alliage d'aluminium.
2. Par laminage.
3. Par électrodéposition.
4. Par projection au pistolet.

B.1. RETEMENTS PAR IMMERSION A CHAUD

Le revêtement par immersion à chaud dans un bain d'aluminium ou d'alliage d'aluminium (alumiage) est possible pour les fontes et les aciers ordinaires. Le substrat à aluminier est plongé dans un bain d'aluminium ou alliage d'aluminium fondu. Durant cette phase d'immersion une réaction a lieu entre le substrat et le métal liquide, pour produire une couche intermédiaire (couche d'alliage), conséquence logique de l'interdiffusion entre le substrat solide et le métal liquide. Cette opération est gênée ou empêchée par la présence à la surface du substrat, au moment de l'immersion, des graisses, des souillures quelconques ou des oxydes la recouvrant.

Plusieurs brevets pour l'alumiage ont été déposés [18]. Certains d'entre eux ont eu une application industrielle. On distingue les procédés d'alumiage unitaire et les procédés d'alumiage en continu de tôles ou de fils. Tous comportent les étapes suivantes :

- a) Préparation de la surface à revêtir.
- b) Immersion dans le bain du métal liquide.
- c) Traitement de finition.

B.1.1. PROCEDES D'ALUMINIAGE UNITAIRE

Les articles à aluminier ont généralement des formes géométriques simples. La préparation de la surface est déterminante ; en effet les graisses, les souillures, les oxydes, ... empêchent la réaction substrat-métal liquide d'avoir lieu. De même la présence d'eau sur la surface du substrat conduit à la formation de l'oxyde d'aluminium, empêchant ainsi la mouillabilité du substrat.

Pour éviter ces problèmes, on trouve dans la littérature plusieurs solutions, notamment, après le nettoyage de la surface par un procédé chimique ou mécanique ; on applique un revêtement protecteur tel que : une couche fine de cuivre, un film de glycérol ou un mélange alcool-glycol. Ou avant l'immersion du substrat dans le métal liquide, on trempe le substrat dans un flux, par exemple, un flux à base d'une solution aqueuse de fluorure de titane ou fluorure de zirconium [19, 20].

Le procédé MÖLLER (Möller S.A. ; U.S. Patent 2, 315, 725, April 6, 1943) [19] est le plus ancien procédé d'aluminage en discontinu. Ce procédé est exploité industriellement aux U.S.A. Il consiste dans la superposition de deux bains ; le bain de l'aluminium liquide surnage le bain composé de sels de métaux lourds. Les pièces à revêtir séjournent dans le bain de sels avant de passer dans le bain d'aluminium liquide à leur sortie.

On peut citer d'autres procédés tels que :

- Le procédé Aldip [21]
- Le procédé de Bethlehem Steel Co [22, 23]
- Le procédé développé par British Iron and Steel Research Association [24]
- D'autres procédés sont décrits dans [25].

B.1.2. PROCEDES D'ALUMINIAGE EN CONTINU

Les procédés d'étamage de bandes et de fils ont été

développés pour les métaux à bas point de fusion : plomb, zinc et ensuite aluminium. La disposition de la ligne en continu est très avantageuse pour le recuit des bandes et fils d'acier, pour l'application des revêtements électrolytiques, pour les traitements de passivation et aussi pour l'application des revêtements par immersion à chaud [8,26,27].

L'aluminiage en continu a été exploité industriellement pour la première fois par Armco Steel Corporation en 1939. Armco Steel Co a utilisé le procédé SENDZIMIR (U.S. Patent 2.110, 893, 15 Mars 1938) [28] développé à l'origine pour la galvanisation.

Aujourd'hui, il existe de nombreuses lignes industrielles dans le monde. Ces lignes d'aluminiage utilisent des procédés variés. Tous les procédés suivent le schéma suivant :

- Préparation de la surface au moyen de produits solides, liquides ou gazeux.
- Immersion dans le bain du métal fondu.
- Traitement du revêtement à la sortie du bain d'aluminiage.

On s'est inspiré de la classification faite par CANON et al [18] pour décrire, ci-après, les procédés les plus intéressants :

B.1.2.1. Les Procédés Faisant Intervenir une Atmosphère Réductrice

Le procédé le plus connu est celui de Sendzimir. La procédure de fabrication est la suivante :

Le feuillard est d'abord préchauffé puis oxydé à l'air entre 350 et 450°C, afin d'éliminer l'huile et les résidus gras et de former une mince couche d'oxyde. Ensuite le feuillard passe dans un four de recuit étanche à l'air où circule, en sens inverse, un courant gazeux d'ammoniac dissocié, dont l'élément actif, l'hydrogène, réduit l'oxyde super-

ficiel formé dans l'étape précédente. La température du feuillard continue à s'élever jusqu'à 730-910°C. Après passage du feuillard dans la zone de refroidissement contrôlée pour qu'il acquiert la température du bain du métal fondu, le feuillard est immergé dans le bain du métal en fusion, à environ 700°C, et en ressort entre deux rouleaux d'essorage.

Dans le procédé Aludip [29], les différentes opérations que subit la tôle à revêtir sont les suivantes :

La tôle est chauffée au gaz, en atmosphère oxydante, pour brûler les traces d'huile et de graisse ; puis elle est refroidie, décapée dans une solution d'acide chlorydrique, lavée et séchée en atmosphère réductrice. La tôle est à la température du bain d'aluminiage, lors de son immersion. A la sortie de la tôle du bain d'aluminiage, elle est refroidie à l'eau.

On remarque que ce procédé diffère du procédé de Sendzimir, par l'introduction du décapage de la tôle entre les opérations d'oxydation et de réduction. Pour éviter [30] une grande contamination du bain d'aluminiage, par le fer, et pour améliorer la pureté du revêtement. JONES et al [28] affirment que le procédé Aludip a trois inconvénients :

1. La tôle lors de son introduction dans le four de réduction est froide. Cela nécessite des fours de réduction très longs, pour que la tôle atteigne la température de réduction optimale. Cela diminue la durée effective de réduction et limite la vitesse de la ligne d'aluminiage.
2. Les conditions optimales de fonctionnement du four d'oxydation sont difficiles à contrôler.
3. L'utilisation d'un décapage acide crée des problèmes supplémentaires tels que la corrosion du récipient contenant la solution acide.

Pour remédier à ces inconvénients, Coated Metals a installé en 1978, un four à chauffage rapide pour le prénettoyage. Ce four assure le préchauffage et le nettoyage de la tôle, en brûlant un mélange gaz naturel-air. Les produits de combustion contiennent CO et H₂ ; la température à l'intérieur de ce four est de l'ordre de 1200°C ; la tôle y entre à la température ambiante et en sort à la température de 650-700°C. Ensuite la tôle entre dans le four de réduction, contenant de l'ammoniac dissocié, où elle acquiert une température d'environ 850°C.

Des fours similaires sont utilisés par :

- Armco Middletwon [31] : Le four utilisé est en position verticale, ce qui évite le problème de chauffe des rouleaux de guidage de la tôle. L'ambiance de ce four a une température d'environ 1250°C ; la tôle, à sa sortie du four, est à la température d'environ 730°C.

- Thyssen A.G., Duisburg-Hawborn, R.F.A. : Le four utilisé est en position horizontale et son ambiance est à 1250°C. La tôle, à la sortie de ce four, est à la température d'environ 550°C.

En fin de ce paragraphe nous citerons le procédé utilisé par Yamato Iron and Steel Co (brevet français n° 1255 695) [18]. La tôle (ou le fil) subit d'abord un prétraitement alcalin, puis un traitement voisin de celui du procédé Sendzimir ; avant d'être immergée, sous atmosphère réductrice, dans un bain d'aluminium fondu recouvert de Na, K, Pb, Sb ou Bi pour éviter la nitruration superficielle du bain d'aluminium.

La figure (1) montre le schéma type d'une ligne d'aluminiage, utilisant une atmosphère réductrice.

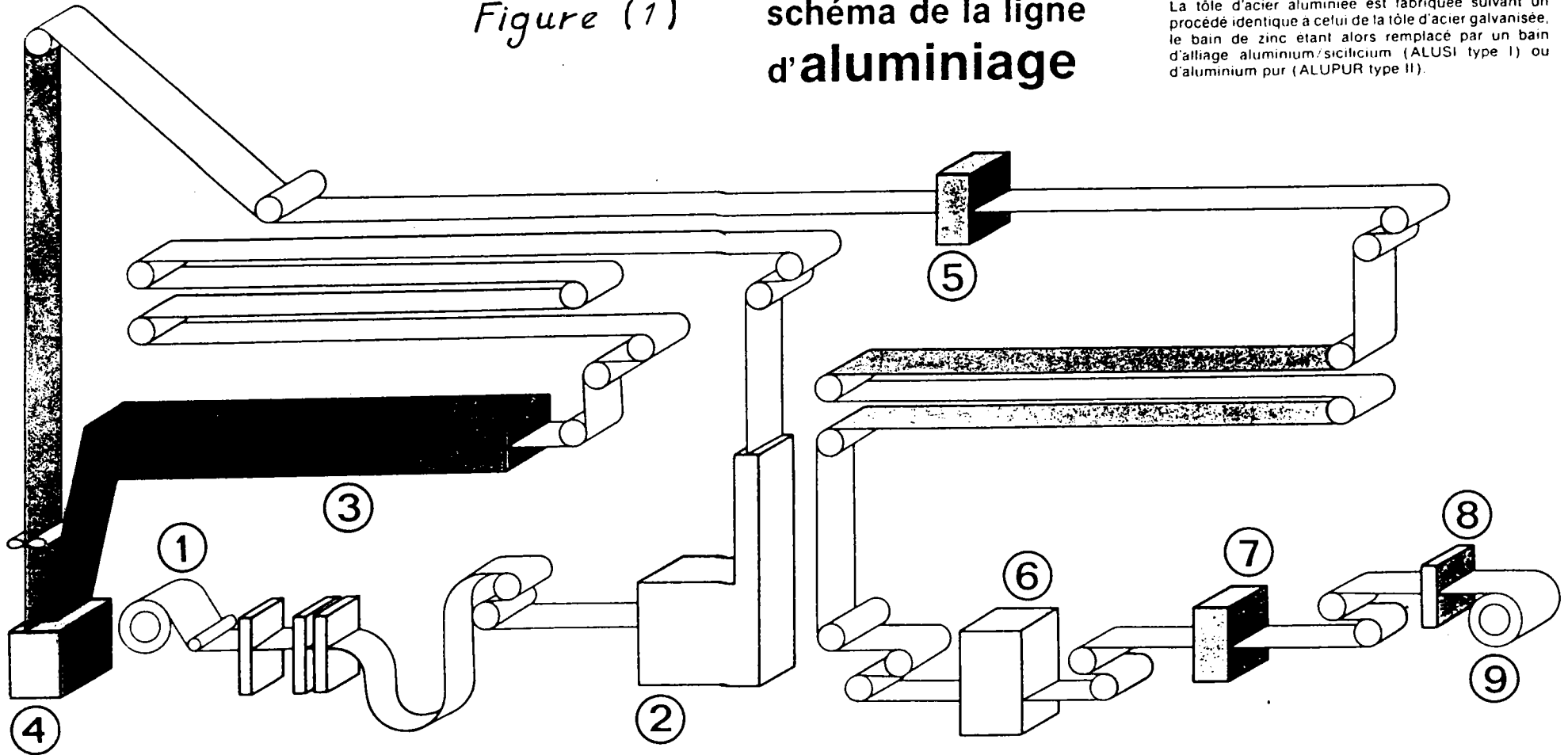
B.1.2.2. Les Procédés Utilisant un Décapage Acide ou Mécanique Avant Immersion

Le procédé Kaiser Aluminium and Chemical Co [32] :

Figure (1)

schéma de la ligne d'aluminiage

La tôle d'acier aluminée est fabriquée suivant un procédé identique à celui de la tôle d'acier galvanisée, le bain de zinc étant alors remplacé par un bain d'alliage aluminium/silicium (ALUSI type I) ou d'aluminium pur (ALUPUR type II).



- ① Déroulement de la bobine
- ② Dégraissage et rinçage
- ③ Préchauffe non oxydante et four de recuit
- ④ Passage de la bande dans le bain d'Aluminium
- ⑤

- ⑥ Skin-pass en ligne ou planage
- ⑦ Traitement de protection de surface
- ⑧ Huilage
- ⑨ Enroulement de la bobine avec son revêtement d'Aluminium.

ce procédé est caractérisé par un dégraissage (par le tétrachlorure de carbone) suivi d'un décapage à la soude et généralement d'un décapage à l'acide chlorhydrique, avant immersion dans un bain d'aluminium fondu contenant du sodium ou du potassium.

Il existe d'autres procédés [18, 33] utilisant, avant immersion de la tôle à revêtir dans le bain d'aluminage, soit un traitement de décapage suivi d'une immersion dans un flux, soit un revêtement protecteur.

Notons, pour conclure, que durant ce demi siècle de pratique de l'aluminage, de nombreux brevets ont été déposés. Certains d'entre eux n'étaient que la conséquence d'une modification de lignes existantes.

La modification des lignes d'aluminage est imposée par :

- Le souci d'améliorer la productivité des lignes d'aluminage.
- Les progrès technologiques réalisés par les producteurs d'acier (la coulée continue).
- Les exigences des utilisateurs de l'acier aluminé.
- Le souci d'étendre le champ d'utilisation des aciers aluminés.

B.2. REVETEMENTS PAR D'AUTRES TECHNIQUES : [8, 10, 25]

B.2.1. PAR LAMINAGE (cladding) [25, 32, 34, 35]

Cette méthode a été développée en Allemagne, de préférence à la méthode d'immersion à chaud, développée aux U.S.A. Cette technique consiste à laminier ensemble, à froid ou à chaud, des bandes d'aciers doux avec des feuillards d'aluminium. Le procédé FERAN est le plus célèbre. Il consiste à laminier des feuillards d'aluminium à 1% de silicium, sur l'acier doux, à 200°C et à 40% de réduction, suivi d'un recuit à 550°C. Ces deux opérations peuvent être remplacées en soumettant l'ensemble, le feuillard d'aluminium et la

bande d'acier, à une pression de 7.10^4 bars à la température de 600-640°C.

Dans les deux cas, la présence du silicium inhibe la croissance du composé fer-aluminium formé à l'interface acier-feuillard d'aluminium. L'adhérence du revêtement dépend du nettoyage de la surface de l'acier, qui se fait généralement par brossage ou par sablage.

B.2.2. ELECTRODEPOSITION ET CEMENTATION

L'aluminium est électrodéposé sur l'acier [17,25,36], en utilisant des électrolytes anhydres, composés d'un mélange fondu de chlorure d'aluminium et de chlorures alcalins, ou des électrolytes organiques tels que le bromure d'aluminium dans le bromure d'éthyle. L'anode doit être en aluminium de haute pureté, car les impuretés gênent la production de couches adhérentes et brillantes.

Les revêtements produits ainsi sont exempts de couche d'alliage, c'est pourquoi le produit est généralement soumis à un recuit à une température d'environ 500°C.

La cémentation par l'aluminium [17,34,37] est essentiellement une opération de finition. En général, on plonge le produit à cémenter dans un mélange de poudre d'aluminium et un diluant inerte tel que l'alumine. On chauffe à une température d'environ 900°C sous atmosphère inerte.

En Grande Bretagne et aux U.S.A., cette technique est connue sous le nom de "Calorising", en R.F.A. sous le nom de "Atilising". La calorisation américaine proposée par MARTIN [38] consiste en une réaction chimique entre le chlorure d'aluminium et l'acier à 950°C.

B.2.3. PAR PROJECTION [17, 25, 34, 36, 39]

Dans cette technique l'aluminium est généralement projeté sur l'acier au pistolet, où l'aluminium est mélangé

à une flamme oxyacétylène ou oxyhydrogène. Le métal fondu est atomisé sur la surface, nettoyée au préalable par brosse ou par sablage. Cette opération peut se faire manuellement ou automatiquement.

B.3. CONCLUSION

Les revêtements des aciers par l'aluminium, constituent une solution compétitive pour le remplacement des aciers à haute résistance, plus chers et nécessitant des métaux à valeurs stratégiques tels que le chrome. Les aciers aluminés sont utilisables dans le cas où les propriétés de résistance à la corrosion (atmosphères sulfureuses par exemple) et la résistance à l'oxydation à chaud sont nécessaires.

La technique de revêtement par immersion à chaud est la plus simple et la moins chère des techniques de revêtement par l'aluminium. Même si cette technique a été délaissée au début du siècle au profit des autres techniques pour être reprise ces trois dernières décades et connaître un essor considérable.

C - METALLURGIE DES ACIERS ALUMINIÉS

C.1. INTRODUCTION

Lors de l'immersion du substrat dans le bain d'aluminium ou d'alliage d'aluminium fondu, une réaction a lieu à l'interface substrat-métal liquide. Cette réaction donne naissance à une couche intermédiaire (dite couche d'alliage). Cette couche est semblable à celles produites par d'autres méthodes régies par des phénomènes de diffusion. La couche d'alliage est nécessaire, du fait qu'elle assure l'adhérence du revêtement ; mais elle est constituée de composés fer-aluminium très fragiles, d'où la nécessité de réduire son épaisseur. La réduction de l'épaisseur peut être obtenue, par réduction de la température du bain d'aluminiage, par réduction du temps d'immersion, ou les deux à la fois ; et aussi par l'ajout d'un élément d'alliage dans le bain, ce qui s'avère plus efficace.

La figure (2) montre la structure des aciers aluminés, laquelle est constituée par :

- La couche de revêtement extérieure, résultat de la solidification du métal, entraîné lors de la sortie de la tôle du bain d'aluminiage.
- La couche d'alliage, résultat de l'interaction qui se produit à l'interface substrat-métal liquide.
- Le substrat.

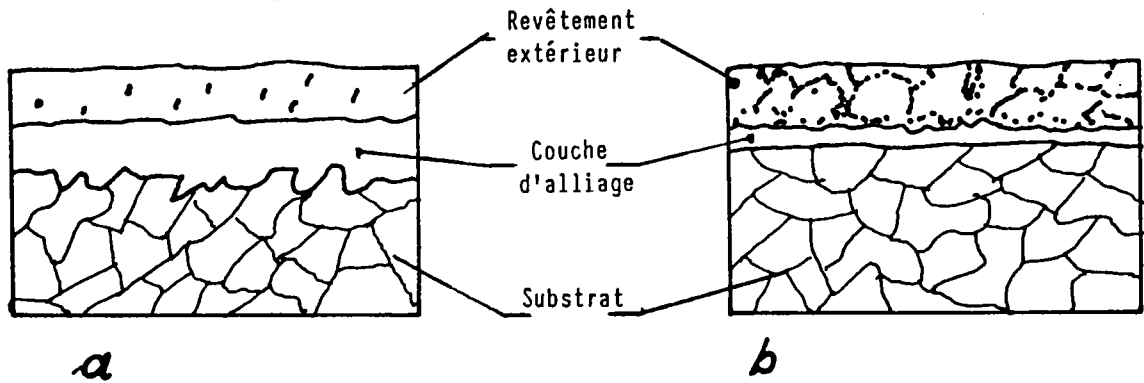


Figure (2)

Structure type d'un acier aluminé.

- a) Acier revêtu par l'aluminium "pur"
- b) Acier revêtu par un alliage Aluminium-Silicium

GORBUNOV [40] définit les conditions physico-chimiques générales, pour la formation des couches d'interdiffusion entre le fer et les autres éléments de la table périodique comme suit :

- Le diamètre atomique de l'élément revêtant ne doit pas excéder celui du substrat (fer) de plus de 15-16% (facteur de taille).
- L'élément revêtant doit être soluble dans le substrat à la température ambiante et à haute température.
- Assurer le contact entre le substrat et le métal revêtant.

DREWETT [41] ne remet pas en cause ces principes ; un facteur de taille favorable indique que la diffusion est possible, mais ceci n'est pas suffisant en soi, même dans le cas où un gradient de concentration existe à l'interface substrat-élément revêtant. La diffusion est dépendante de

l'énergie libre du système. Il est probable qu'un processus de diffusion ne peut conduire à des changements importants dans les caractéristiques physiques du système, que si les systèmes d'alliages en présence ont un large domaine de solubilité, forment des composés stables, ou satisfont à ces deux conditions simultanément.

Dans le cas du système fer-aluminium on a :

- Le diamètre du fer est de 2,54 Å.
- Le diamètre de l'aluminium est de 2,80 Å.
- La solubilité de l'aluminium dans le fer est de 32% en masse à la température ambiante et de 35% en masse à 1174°C.
- Dans les procédés d'aluminiage, le contact entre le métal revêtant et le substrat est assuré par un bon nettoyage de la surface du substrat.

Le tableau (1) [41] résume les éléments formant ou non, avec le fer des revêtements par diffusion.

Eléments connus formant un revêtement par diffusion	Al(1,15), An(1,17), Ar(1,04), Be(0,91), Cr(1,01), Co(1,01), Cu(1,03), Au(1,16), Mn(0,95), Mo(1,09), Ni(1,00), Nb(1,15), Re(1,08), Ta(1,15), Sn(1,13), Ti(1,18), W(1,10), V(1,05), Zn(1,17)
Eléments pour qui la formation de revêtement par diffusion est inconnue ou incertaine	Ce(1,47), Ga(0,98), Ge(0,98), Hf(1,27), In(1,31), Ir(1,09), Os(1,09), Pd(1,11), Pt(1,12), Ru(1,07), Sc(1,22), U(1,12), Y(1,46), Zr(1,26)
Eléments insolubles dans le fer et ne formant pas de revêtement par diffusion	Ba(1,75), Bi(1,25), Cd(1,20), Cs(2,10), Ca(1,58), Pb(1,41), Li(1,23), Mg(1,29), Hg(1,21), K(1,86), Rb(1,96), Ag(1,16), Na(1,50), Sr(1,73), Tl(1,45)

Tableau (1) [41]

Élément métallique, formant ou non, des revêtements par diffusion sur un substrat de fer.

Entre parenthèses, le facteur de taille (selon GORBUNOV [40])

est donné sous forme de rapport : diamètre atomique de l'élément revêtant sur le diamètre atomique du fer.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue, les différents travaux effectués sur ce sujet. Nous nous intéresserons à la cinétique de croissance de la couche d'alliage, à la nature des phases formées, à l'interface substrat-aluminium ou alliage d'aluminium. Et nous mentionnerons les diverses autres études faites à ce sujet.

C.2. NATURE DES PHASES FORMÉES

La formation des phases intermétalliques comme conséquence de la diffusion solide-solide est maintenant bien confirmée [42]. En 1947 BUGAKOV [43] citait de nombreux exemples et comparait les phases formées par diffusion solide-solide à celles formées par l'interaction solide-métal liquide. La seule condition connue pour qu'un processus de diffusion conduise à la formation d'une nouvelle phase, est son existence sur le diagramme d'équilibre du système. Mais la nature et le nombre de phases formées dépendent d'autres facteurs tels que l'énergie libre de formation de ces phases.

La nature des phases formées dans le système fer-aluminium liquide a été étudiée pour la première fois par MARTIN [38]. Il a introduit un barreau d'acier doux dans un bain d'aluminium à 850°C pendant une heure, et il s'est basé sur le diagramme d'équilibre fer-aluminium construit par GUERTLER [44] (ce diagramme s'est avéré incorrect) pour identifier les phases formées :

- Aluminium contenant des petites quantités de $FeAl_3$.
- Solution solide de $FeAl_2$ dans $FeAl_3$.
- Une couche fine de solution solide de l'aluminium dans le fer.

Ces résultats ont été critiqués par COURNOT [45], qui n'a identifié que la phase $FeAl_3$. Ce résultat a été confirmé par AGEW et al [46], qui ont construit un diagramme d'équilibre du système fer-aluminium pour interpréter leurs résultats.

A partir des années cinquante, on commençait à remettre ces résultats en cause, en raison de la pureté des métaux utilisés et des méthodes d'analyses employées.

Par l'utilisation de la diffraction des rayons X et les méthodes chimiques d'analyse, GEBHARDT et al [47] puis GÜRTLER et al [48] ont montré que la couche d'alliage est formée entièrement de la phase Fe_2Al_5 . Ce résultat a été confirmé par HEUMANN et al [1]. Ils ont montré, par métallographie et par diffraction des rayons X (Méthode de DEBYE), que la couche d'alliage est constituée par la phase Fe_2Al_5 et a une orientation préférentielle. Comme SHUBERT et al [49] ont montré que la phase Fe_2Al_5 cristallise dans le système orthorhombique ; les noeuds sur l'axe c sont occupés uniquement par des atomes d'aluminium, le reste des atomes de fer et d'aluminium occupant les noeuds intérieurs et ceux des faces latérales de la maille. Les noeuds de l'axe c ne sont par ailleurs occupés qu'à environ 70%. A partir des travaux de SHUBERT et al [49], HEUMANN et al [1] expliquent l'orientation préférentielle de la phase Fe_2Al_5 , constituant la couche d'alliage, et la croissance de la couche d'alliage en forme de langue, par l'anisotropie de la diffusion dans la phase Fe_2Al_5 . La diffusion par mécanisme lacunaire suivant l'axe c, est plus rapide que suivant les autres directions.

Plusieurs auteurs [3, 6, 7, 30, 34, 50, 52, 53] confirment que la couche d'alliage est formée par la phase Fe_2Al_5 . D'autres auteurs cités par DENNER et al [54], trouvent que la couche d'alliage est constituée de plus d'un seul composé intermétallique. En effet les phases Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, $FeAl$ et la solution solide de l'aluminium dans le fer ont pu être identifiées. Par analyse aux rayons X, COBURN [55] a montré que la couche d'alliage est constituée principalement par la phase $FeAl$ et Fe_3Al en proportion moindre ; dans un autre article COBURN [56], après avoir dissous le revêtement extérieur, a plié le substrat répétitivement pour recueillir la couche d'alliage sous forme de poudre. Cette poudre est analysée par rayons X, les résultats montrent que la couche

d'alliage est constituée par :

- La solution solide fer-aluminium
- La phase Fe_2Al_5
- La phase $FeAl_3$.

C.3. CINETIQUE DE CROISSANCE DE LA COUCHE D'ALLIAGE

DREWETT [41] considère que dans le cas de revêtement par immersion à chaud, la cinétique de croissance de la couche d'alliage, après la formation initiale, est contrôlée par un processus de diffusion. On peut s'attendre à une vitesse de croissance inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'alliage si on a :

- Un processus contrôlé par diffusion, et on n'a pas de barrière à l'interface.
- Un coefficient de diffusion constant dans le temps et à travers la couche.
- L'aire de la surface reste constante.

Alors la loi de croissance de la couche d'alliage est parabolique et se met sous la forme :

$$x^2 = Kt + c^{ste} \quad (1)$$

où

- x : épaisseur de la couche d'alliage
- t : temps d'immersion dans le bain d'aluminiage
- K : constante de vitesse dépendant du coefficient de diffusion.

Les premiers résultats quantitatifs, sur la cinétique de croissance de la couche d'alliage, peuvent être attribués à GEBHARDT et al [47]. Ils ont utilisé la technique dilatométrique de SHEIL et WURST développée pour l'étude de la galvanisation. Dans leurs expériences ils ont utilisé le fer "pur" d'Armco, mais n'ont pas réussi à formuler une loi remarquable. Leur méthode de mesure a été critiquée par HEUMANN et al [1] ; ces derniers ont trouvé une loi parabolique en mesurant l'épaisseur de la couche d'alliage. Leurs résul-

tats ont été confirmés par d'autres auteurs [2,17,21,56,57].

D'autre part COBURN [56] a étudié des temps d'aluminiage très courts (0,16 secondes) et trouve une épaisseur de la couche d'alliage d'environ 10 μm . Néanmoins pour des temps plus longs, il a observé une loi parabolique.

OWADONO et al, EREMENKO et al [54], ont exprimé l'épaisseur de la couche d'alliage sous la forme

$$x = (AT + B) \sqrt{t} \quad (2)$$

où

A et B sont des constantes

T est la température du bain d'aluminiage ($^{\circ}\text{C}$)

t est le temps d'immersion (s).

Ce résultat est cependant surprenant, car si le processus est contrôlé par la diffusion (cinétique parabolique), la température en fonction de l'épaisseur de la couche d'alliage doit être une loi exponentielle. Mais il est probable que ces auteurs ont approximé la loi exponentielle en une droite ; si on examine l'allure de la courbe expérimentale [38], figure (3).

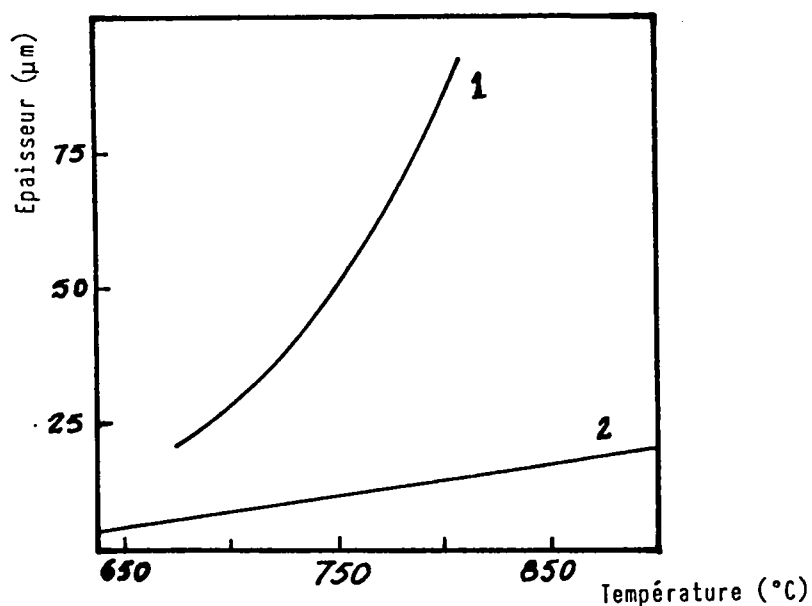


Figure (3) [32]

Variation de l'épaisseur de la couche d'alliage en fonction de la température du bain d'aluminiage, pour des temps de trempage égaux à 15 secondes.

1. Bain : Aluminium "pur"
2. Bain : Aluminium - 5% Silicium

Si on suppose que la cinétique de croissance de la couche d'alliage est contrôlée par la diffusion, et que la constante de vitesse K de l'équation (1) est proportionnelle au coefficient de diffusion [41, 58], alors K s'écrit :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3)$$

où

Q est l'énergie d'activation du processus (J/Mole)

T est la température d'aluminiage (K)

R constante des gaz parfaits (8,314 J/Mole K).

A partir de l'équation (3) on peut calculer l'énergie d'activation du processus de croissance de la couche d'alliage.

Dans le tableau ci-après, nous résumons les valeurs

de l'énergie d'activation trouvées par différents auteurs :

Energie d'activation (KJ/Mole)	Domaine de tem- pérature (°C)	Remarques	Référence
55	720-940	bain d'aluminiage sa- turé en fer	[1]
87,2 (1)	673-826	bain d'aluminiage non saturé en fer	[3]
86,5 (2)	"		
133,5 (3)	"		
40,9 (1)	665-775	bain d'aluminiage sa- turé en fer	[3]
25,8 (2)	"		
32,5 (3)	"		

Nature du substrat (1) Fer Remko
 (2) Acier CR4
 (3) Acier GKN

C.4. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION

Comme d'autres composés intermétalliques, ceux du fer-aluminium sont très fragiles, et l'aptitude au formage des aciers aluminés en est affaibli. Pour réduire cet effet, il faut réduire l'épaisseur de la couche d'alliage. Ceci est obtenu en partie par réduction de la température du bain et du temps d'immersion. Mais l'inhibition de la croissance de la couche d'alliage peut être obtenue aussi par la modification soit de la composition du bain d'aluminiage, soit de la composition du substrat. L'ajout d'éléments d'addition n'influence pas uniquement la vitesse de croissance de la couche d'alliage, mais aussi la nature et la structure des phases formées à l'interface substrat-revêtement.

C.4.1. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU BAIN D'ALUMINIAGE

L'élément le plus important, dans la pratique industrielle, est le silicium. Il semble que le travail original a été fait par RÖHRIG en 1934 [59], et que des études similaires ont été faites par OGANOWSKI et al [54] ; ces études ont conduit au dépôt d'un brevet américain N° 240 6 245 en 1946.

La figure (4) montre l'effet de la concentration du silicium sur l'épaisseur de la couche d'alliage, et la figure (3) montre l'effet de la température du bain contenant 5% de silicium.

GITTING et al [5] confirment ces résultats ; 5 à 6% de Si ajoutés dans le bain d'aluminiage réduisent l'épaisseur de la couche d'alliage de 75%. Cela a été confirmé par de nombreux auteurs [6,19,20,24,30,47,56,60].

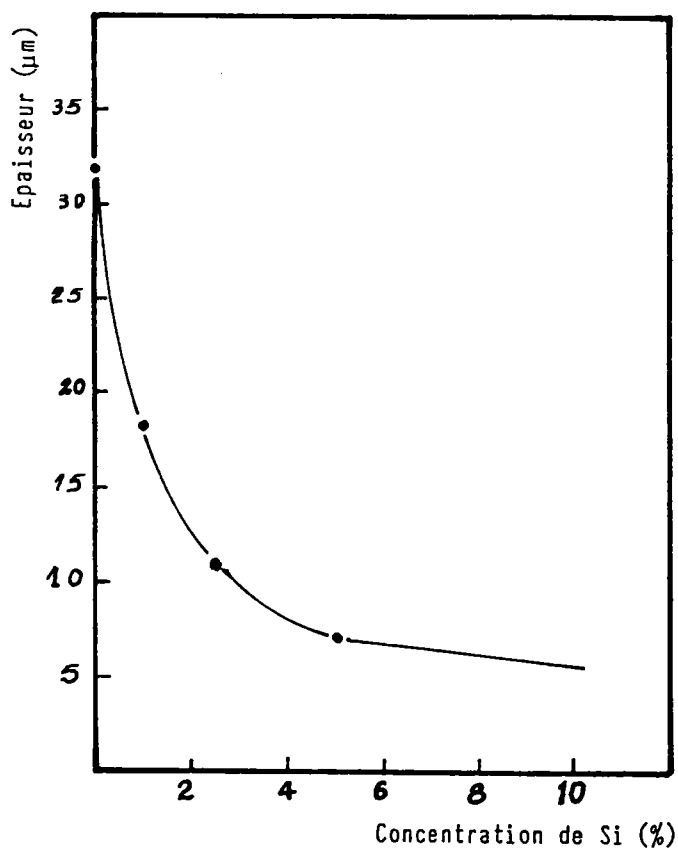


Figure (4) [32]

Influence de la concentration de silicium dans le bain d'aluminiage, sur l'épaisseur de la couche d'alliage, à la température 700°C et pour des temps de trempage 15 secondes.

Lorsque l'on fait une addition de silicium progressive, la couche d'alliage devient de plus en plus rectiligne ; et si on fait une attaque chimique adéquate, on remarque que la couche d'alliage est formée de deux couches adjacentes de nature différente [24] (pour un alliage Al-11,4% Si, temps d'immersion 8 minutes). DOVEY et al [60] affirment que l'apparition de ces deux couches dépend à la fois de la concentration en fer et en silicium du bain d'aluminiage. Si le bain contient plus de 2% de fer et plus de 2% de silicium, on observe deux couches distinctes ; et quand la concentration en silicium dépasse 6%, on observe une seule couche. Cependant, sur la micrographie présentée par COBURN [56] d'un acier revêtu par un alliage Al-9% Si, deux couches sont bien apparentes.

Les phases formées lors de l'aluminiage de l'acier dans un bain contenant du silicium sont $FeAl_3$ et Fe_2Al_5 [60]. COBURN [56] a identifié la phase Fe_2Al_5 , et la solution solide Fe-Al. KOMATSU et al [6] ont observé la phase Fe_2Al_5 et un mélange de $FeAl_3$ et Al. Ceci montre qu'il n'y a pas accord entre les auteurs sur la nature des phases formées, lorsqu'on ajoute du silicium dans le bain. La majorité des phases citées [28] sont $FeAl_3$, Fe_2SiAl_8 et $Fe_3Al_{12}Si$ (ces deux derniers composés sont les mêmes ; voir (§ I.7.)).

CHAMPIGNY et al [51] affirment que la couche d'alliage est formée d'une couche (1 à 2 μm) d'alliage Fe-Al-Si de composition voisine de celle du composé $FeAl_3$; une couche (5 à 10 μm) d'alliage de composition voisine à celle du composé $Fe_3Si_2Al_{12}$. Par contre SHASHI et al [52], pour un bain allié à 8-10% Si (en masse), ont trouvé que la couche d'alliage est constituée par plusieurs composés Fe-Al-Si et principalement par le composé Fe_2SiAl_8 .

Sur le mécanisme d'inhibition de la croissance de la couche d'alliage par addition du silicium dans le bain, NICHOLLS [30] suppose que les sites vacants dans la phase Fe_2Al_5 , sont occupés par le silicium. Cela a deux effets : la réduction de la vitesse de croissance de la phase Fe_2Al_5 et la formation d'autres phases. Ce mécanisme est repris par

la majorité des auteurs. KOMATSU et al [6] et puis plus récemment UEDA et al [7], ont présenté des travaux mettant en évidence que le silicium n'inhibe pas uniquement la croissance de la couche d'alliage, mais accélère aussi sa redissolution dans le bain d'aluminiage.

La première étude systématique des éléments d'addition dans le bain d'aluminiage, a été faite par GITTING et al [5]. Les résultats de leurs études sont donnés par les courbes des figures (5) et (6) ; ces courbes montrent la variation de l'épaisseur de la couche d'alliage, en fonction de la teneur en élément d'addition. Le bain d'aluminiage a une température de 675°C et la durée d'immersion est de 20 secondes.

Les trois éléments les plus efficaces pour la réduction de l'épaisseur de la couche d'alliage sont le béryllium, le silicium et le cuivre.

Les substrats aluminés sont à base de fer et la solubilité du fer dans l'aluminium à 700°C est de 3% en masse. Pour éviter le changement de la composition du bain d'aluminiage, par la dissolution du substrat, les aluminés satureront le bain en fer. On dispose de peu d'indications sur l'influence du fer sur les propriétés des aciers aluminés. HOFF [54] suggère que l'addition du fer réduit la vitesse de la réaction de formation de la couche d'alliage. JANECKY [20] indique qu'un contenu du bain d'aluminiage en fer supérieur à 2% en masse, altère la flexibilité du revêtement.

Sur l'effet du béryllium, il y a accord entre les auteurs ; 0,5 à 0,6% de béryllium permettent de réduire l'épaisseur de la couche d'alliage d'environ 80% [5, 20, 56].

Il n'est pas de même pour le cuivre. 3,5% de cuivre dans le bain réduit l'épaisseur de la couche d'alliage d'environ 30% [5] ; mais COBURN [56] trouve que cette teneur en cuivre n'a pas d'effet sur la croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage. DENNER et al [54] trouvent que 2,5% de

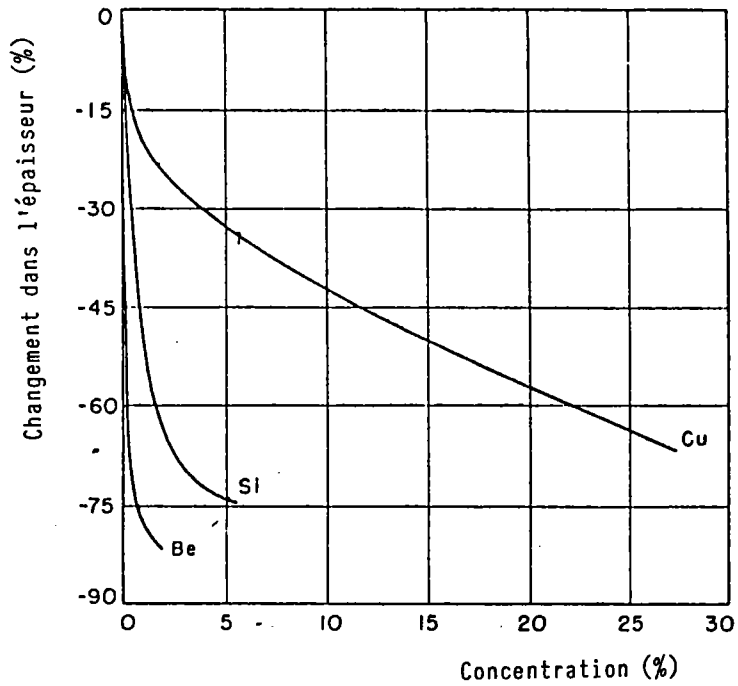


Figure (5) [5]

Influence de l'addition du silicium, du cuivre ou du bényllium, dans le bain d'aluminiage (Al de pureté commerciale), sur l'épaisseur de la couche d'alliage. Température du bain = 675°C
Temps de trempage = 20 s

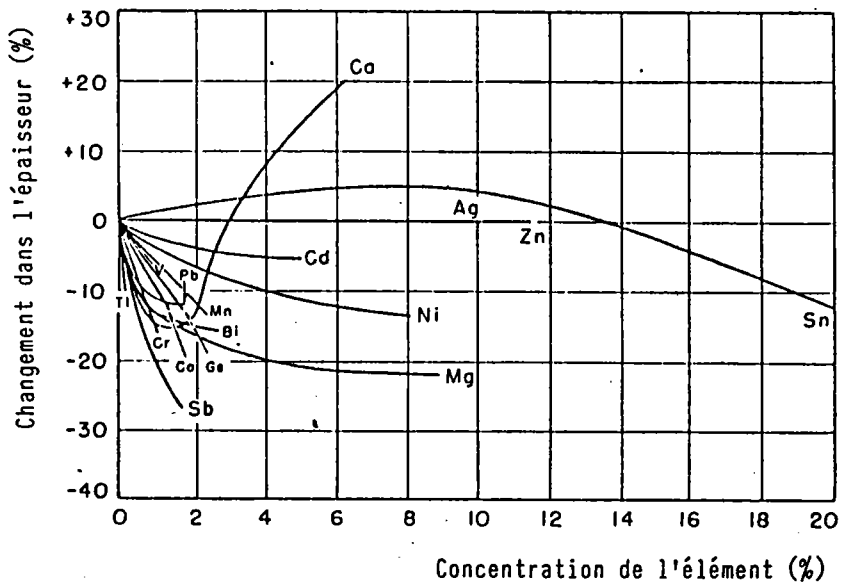


Figure (6) [5]

Influence des éléments d'addition dans le bain d'aluminiage (Al de pureté commerciale), sur l'épaisseur de la couche d'alliage.
Température : 675°C
Temps : 20 s

cuivre augmentent l'épaisseur de la couche d'alliage.

L'addition de cuivre dans le bain a un effet néfaste sur la résistance à la corrosion du revêtement extérieur.

Une teneur de 0,1% de titane réduit l'épaisseur de la couche d'alliage de 85% [20], de 10 à 15% [5]. Une teneur de 0,2% de titane réduit l'épaisseur de la couche d'alliage de 20% [2]. 2% de titane n'ont pas d'effet sur la croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage [47].

On dispose de peu d'informations sur l'effet des éléments combinés. HEUMANN et al [1] affirment que l'addition simultanée de 2% de silicium et 0,04% de titane a le même effet que 6% de silicium, sur la réduction de l'épaisseur de la couche d'alliage.

Nous reproduisons sur la figure (7) les courbes indiquant l'influence de 0,5% de manganèse et 0,15% de titane, sur l'épaisseur de la couche d'alliage [53].

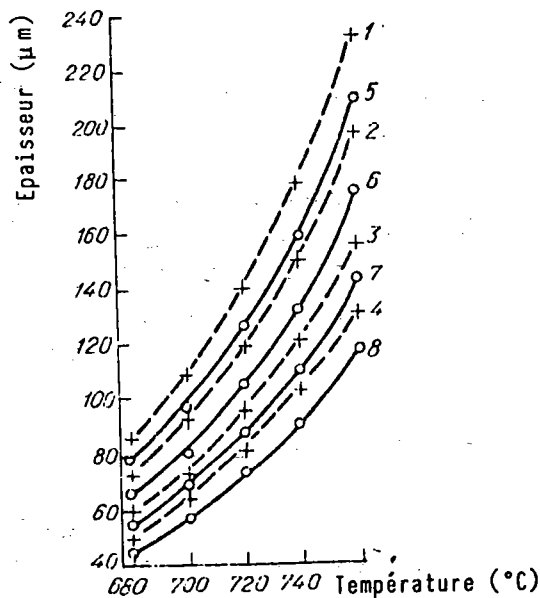


Figure (7) [53]

Influence de 0,5% Mn + 0,5% Ti, sur l'épaisseur de la couche d'alliage.

Courbes 1 à 4	:	bain d'aluminage : Al "pur"	
Courbes 5 à 8	:	bain d'aluminage : Al-0,5Mn-0,15Ti	
Courbes		1;5 2;6 3;7 4;8	
Temps de trempage		8 6 4 2	
minutes			

C.4.2. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SUBSTRAT

L'influence des éléments ajoutés au substrat, sur la structure a été étudiée par KOMATSU et al [6]. Ces auteurs affirment que, lorsque le substrat contient du silicium, la couche d'alliage est constituée d'une couche de Fe_2Al_5 et une couche contenant $FeAl_3$ et Al. Quand la concentration du silicium est d'environ 3% de silicium, une phase riche en silicium apparaît. UEDA et al [7] ont examiné la structure de la couche d'alliage pour les substrats : Fe, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Mn et Fe-C. Ils ont observé que la couche d'alliage est souvent constituée d'une couche de $FeAl_3$ et une couche de Fe_2Al_5 . La couche Fe_2Al_5 est située près du substrat. Pour les substrats : Fe, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Ni et Fe-Mn, la couche d'alliage contient la solution solide Fe-Al.

En ce qui concerne les effets des éléments d'addition dans le substrat, sur la cinétique de croissance de la couche d'alliage, peu de travaux ont été publiés. RAYBOV et al [54] ont étudié l'effet du nickel (jusqu'à 12%) et du chrome (jusqu'à 18%). Ces deux éléments réduisent l'épaisseur de la couche d'alliage, le nickel paraît le plus efficace. Les mêmes auteurs ont étudié les effets de C, Mo, Mn, Si, V, Ti, Zr et Nd. Ils trouvent que ces éléments retardent la croissance de la couche d'alliage. Ceci a été confirmé en partie par UEDA et al [7] ; ils ont étudié l'influence de Ni, Cu, Mn et C. Il en est de même pour les travaux de MORINAGA et al [61] qui ont étudié l'influence de la présence de Si et Cr, ainsi que l'influence simultanée de deux ou trois éléments : Cr-Ni, Cr-Mo, Cr-Ni-Mo, Cr-Mo-Cu et Ni-Cr-Cu. Ces auteurs constatent également que la croissance de la couche d'alliage est inhibée, et que l'interface substrat-couche d'alliage devient plus régulière.

C.5. INFLUENCE DE LA VITESSE DE SORTIE DE LA TOLE DU BAIN

SPROWL [17] a montré que la vitesse de refroidissement de la tôle à la sortie du bain, influence l'épaisseur de la couche d'alliage, ainsi que l'épaisseur du revêtement extérieur, figure (8).

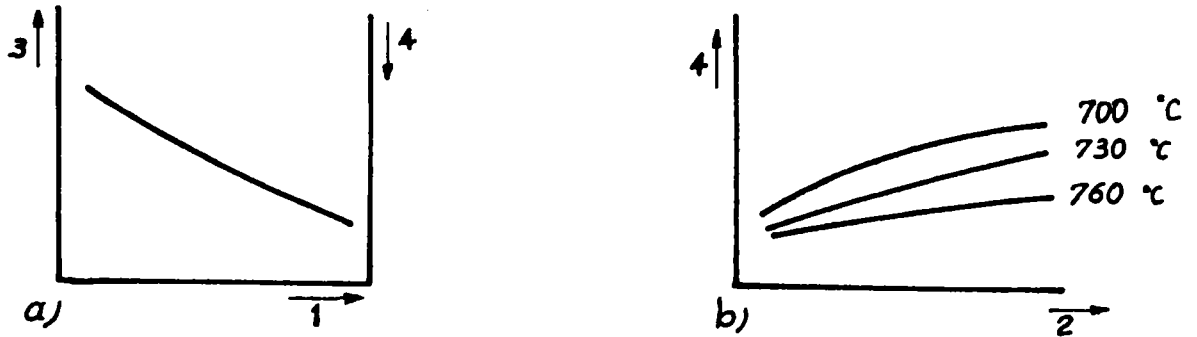


Figure (8) [17]

- a) Influence de la vitesse de refroidissement de la tôle, sur l'épaisseur de la couche d'alliage et du revêtement extérieur.
- b) Influence de la vitesse de sortie de la tôle du bain d'aluminiage sur l'épaisseur du revêtement extérieur.
 - 1. Augmentation de la vitesse de refroidissement
 - 2. Augmentation de la vitesse de sortie de la tôle du bain
 - 3. Epaisseur de la couche d'alliage
 - 4. Epaisseur du revêtement extérieur

HRBEK [62] a proposé une relation analytique reliant l'épaisseur du revêtement extérieur à la vitesse de sortie de la tôle du bain d'aluminiage.

$$x = \frac{2}{3} (W\eta/Dg)^{1/2} \quad (4)$$

où

x est l'épaisseur du revêtement extérieur (μm)
W est la vitesse de sortie de la tôle du bain (cm/s)
 η est la viscosité dynamique métal liquide (CP)
D est la densité du métal liquide
g est l'accélération de la pesanteur (cm/s^2).

C.6. RESISTANCE A LA CORROSION ET A CHAUD

En première approximation, on peut dire que les aciers doux aluminisés combinent la résistance à la corrosion et la résistance à l'oxydation à chaud des alliages d'aluminium, et les caractéristiques mécaniques des aciers doux.

Le comportement des aciers aluminisés en atmosphère urbaine et marine, n'est pas simple à expliquer, contrairement à celui des aciers galvanisés. Néanmoins les résultats publiés suggèrent que les aciers aluminisés ont une excellente résistance dans de nombreux environnements. Les expositions en atmosphère urbaine et marine, effectuées notamment par A.S.T.M. [63], B.I.S.R.A. [19, 24], Armco Steel Co [55] et U.S. Steel Co [64, 65] montrent que les aciers aluminisés ont une résistance à la corrosion supérieure à celle des aciers galvanisés ; le facteur de durée de vie, par comparaison, est de 2 à 7 fois supérieur, en faveur des aciers aluminisés.

Un comportement semblable est mis en évidence par des essais de laboratoire en atmosphère humide et sulfureuse, en présence de brouillard salin. Ces essais ont été effectués par différents auteurs [2,24,30,51]. Ils montrent que les aciers aluminisés sont au moins deux fois plus résistants que les aciers galvanisés.

Le bon comportement lors de l'oxydation à chaud [19, 21, 24, 55, 66, 67] constitue l'une des qualités majeures des aciers aluminisés. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 480°C sans altération de l'apparence du revêtement extérieur, et jusqu'à 700°C sans dommage du revêtement extérieur [21].

La résistance à la corrosion atmosphérique des aciers revêtus par un alliage Al-Si (Si 7 à 10%) est inférieure à celle des aciers revêtus par Al "pur". Par contre les aciers revêtus par Al-Si montrent un excellent comportement lors des applications nécessitant une résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud.

C.7. PROPRIETES MECANIQUES

Les propriétés mécaniques des aciers aluminés produits notamment à des fins de formage, sont limitées par les propriétés mécaniques de la couche d'alliage. Celle-ci est constituée de phases intermétalliques très fragiles. De nombreux tests sont effectués sur les aciers aluminés pour caractériser leur comportement : essais de pliage, d'embouissage et essais de dureté sur la couche d'alliage.

Des essais de dureté ont été effectués par GITTING et al [5], tableau (2). HANINK et al [21] affirment que la dureté reste constante en fonction de la durée d'immersion dans le bain et en fonction de la distance de l'interface substrat-couche d'alliage. Au contraire HUGHES et al [24] trouvent que la dureté varie avec la distance à cette interface et trouvent des valeurs moyennes inférieures à celles de GITTING [5] :

Teneur en Si (% en masse)	0	2,84	4,84	6,84	7,5	11,4
Dureté de la couche côté substrat	-	480	386	245	162/193	302
Dureté de la couche côté revêtement	-	862	744	534	364/331	561
Dureté moyenne	625	671	565	390	263/262	432

Pour caractériser l'adhérence du revêtement, les aluminiers font subir aux aciers aluminés, des pliages alternativement, à l'endroit puis à l'envers jusqu'à rupture ou écaillage du revêtement. Les essais de pliage montrent que l'aptitude au pliage est meilleure lorsque le bain d'aluminage est allié au silicium, béryllium ou cuivre [5]. En ce qui concerne l'influence du silicium, ces résultats ont été confirmés par d'autres auteurs [24,56]. COBURN [56] a étudié l'influence de l'épaisseur du revêtement extérieur et de la durée d'immersion dans le bain, sur l'aptitude au pliage des aciers aluminés. Il montre que l'aptitude au pliage est

d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est petite et que le temps d'immersion dans le bain est plus réduit.

Tableau (2) [5]

Influence des éléments d'addition dans le bain d'aluminiage, sur la dureté de la couche d'alliage.

Elément d'addition	Teneur (% en masse)	Dureté Knoop (charge 25 g)	Elément d'addition	Teneur (% en masse)	Dureté Knoop (charge 25 g)
		900	Cu	1,8	672
Sb	1,5	845		6,4	807
Be	0,05	807	Mn	1,6	703
	0,3	770	Ni	2,0	682
	0,7	310	Si	0,75	792
	1,0	560		1,5	792
	2,0	583		2,25	742
Bi	0,07	934		3,0	661
Cd	5,0	918		3,75	339
Cr	0,2	949		6,0	340

C.8. UTILISATION DES ACIERS ALUMINIÉS

Les applications des aciers aluminés sont nombreuses : pots d'échappement, tambours de machine à laver, accessoires d'appareils électroménagers, pièces d'automobiles, réflecteurs de chaleur, etc...

A la lumière des travaux cités, on peut énumérer quelques avantages des aciers aluminés, qui élargissent leur champ d'application :

- Une bonne résistance à la corrosion atmosphérique, même si certains éléments d'addition en diminuent les performances.
- Une excellente tenue à chaud. En particulier ceux revêtus par l'alliage Al-Si, qui sont recommandés

dans le cas où il y a à la fois oxydation à chaud et atmosphères agressives (chlorées, sulfurées...).

- Une bonne réflectivité thermique.
- Un facteur économique favorable : disponibilité de l'aluminium sur les marchés.

L'inconvénient majeur des aciers aluminés est la présence de la couche d'alliage, nécessaire à l'accrochage du revêtement. Cette couche est fragile et limite, dans une certaine mesure, les possibilités de formage de ces aciers.

L'utilisation typique des aciers aluminés (aciers revêtus par un alliage Al-Si) est la fabrication des pots d'échappement, qui sont soumis à la température et aux milieux agressifs des gaz de combustion et des sels de dégivrage.

La production française des tôles revêtues par l'alliage aluminium-silicium est de 50 000 tonnes par an, dont 70% servent à la fabrication des pots d'échappement de voitures.

D - REACTION SOLIDE-LIQUIDE

Le mécanisme de formation des phases intermétalliques entre un métal solide et un métal liquide, est très complexe, vu le nombre de phénomènes qui ont lieu lors de l'interaction entre les deux métaux. Il faut également noter la difficulté des investigations expérimentales.

Lors de l'immersion d'un solide dans un liquide, il y a formation d'une couche limite à l'interface solide liquide, par une réaction de surface (adsorption, chimisorption, etc...) suivie de deux processus antagonistes : une réaction de diffusion qui est à rapprocher de celle qui a lieu dans les systèmes polyphasés, et une réaction de dissolution de la couche limite dans le volume de la solution.

D.1. REACTION DE DIFFUSION

L'importance de la diffusion n'est plus à démontrer. Elle entre dans presque toutes les étapes de la préparation et de la transformation des métaux et leurs alliages, en particulier lorsque les solides sont cristallins. Le phénomène de la diffusion a été beaucoup étudié ; on peut se référer à de nombreux ouvrages et articles spécifiques, notamment l'ouvrage de ADDA et PHILLIBERT [42] qui donne un aperçu, à la fois général et détaillé de cet important phénomène qui est la diffusion.

La cinétique de la diffusion est définie à partir des deux lois de FICK :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6)$$

où J = le nombre d'atomes qui traversent l'unité de surface perpendiculaire à la direction du flux par unité de temps.

D = le coefficient de diffusion.

Le problème fondamental est de résoudre les équations de FICK, pour les conditions aux limites et les conditions initiales, pour une expérience donnée.

Dans le cas où la diffusion entre deux métaux ou alliages conduit à la formation d'une ou plusieurs phases (la zone de diffusion peut être constituée d'une succession de phases, ou d'un mélange de phases) à l'interface du couple de diffusion, ce phénomène est dit "diffusion en système polyphasé" (en anglais : multiphase coating ou reactive diffusion). La résolution des équations de FICK devient très laborieuse, et la signification des coefficients d'interdiffusion n'est plus le seul problème qui se pose. L'un des plus importants est celui du nombre et de la composition des phases formées, qui peuvent théoriquement se déduire du diagramme d'équilibre du couple de diffusion. Cependant, dans la pratique, ceci n'est pas toujours vrai.

Lorsque la diffusion conduit à la formation de solutions solides, leurs compositions correspondent en général assez bien à celles prévues par les diagrammes d'équilibre. Par contre, les composés intermétalliques obtenus par diffusion peuvent présenter des écarts de composition importants par rapport à l'équilibre thermodynamique.

La nature et le nombre des phases intermétalliques formées lors de la diffusion dépendent de nombreux facteurs tels que les énergies libres et les énergies de formation de ces phases, les vitesses de diffusion dans ces phases, la présence d'impuretés, etc...

Des modèles théoriques ont été proposés, pour traiter la cinétique de croissance des couches de diffusion, en système polyphasé [4, 42, 68 à 71]. Nous exposerons ci-après la méthode simple et commode proposée par KIDSON [4].

Considérons la diffusion entre deux métaux purs A et B et supposons qu'il se forme deux solutions solides α et β (sans phase intermédiaire), figure (9) ; si les concentra-

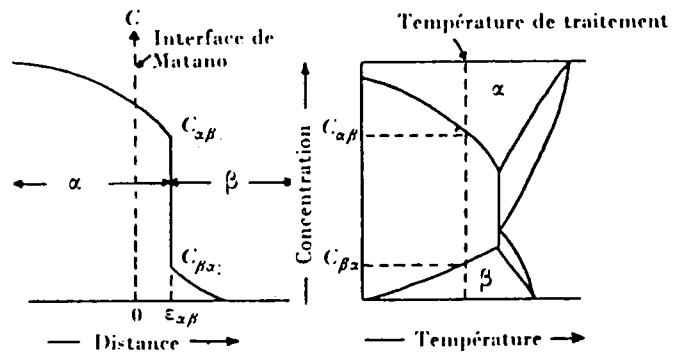


Figure (9) [4]

Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire biphasé.

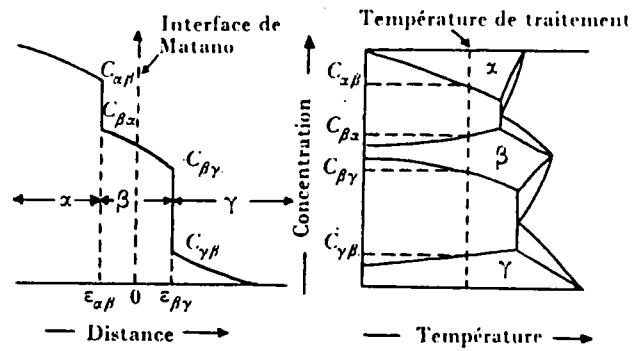


Figure (10) [4]

Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration-pénétration pour la diffusion dans un système binaire triphasé.

tions $C_{\alpha\beta}$ et $C_{\beta\alpha}$ à l'interface sont constantes et égales aux valeurs d'équilibre, la vitesse de progression de l'interface d'abscisse $\epsilon_{\alpha\beta}$ est donnée par :

$$[C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}] \frac{d\epsilon_{\alpha\beta}}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} \quad (7)$$

où $J_{\alpha\beta}$ est le flux d'atomes provenant de la phase α et $J_{\beta\alpha}$ celui provenant de la phase β .

L'équation (7) peut s'écrire :

$$\frac{d\epsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left\{ \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} - \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\beta\alpha} \right\} \quad (8)$$

Effectuons maintenant le changement de variable $\lambda = x/\sqrt{t}$. Et comme on suppose que la concentration est constante à l'interface, D et $dc/d\lambda$ doivent aussi rester constants en cette interface. L'équation (8) devient alors :

$$\frac{d\epsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \left[\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (9)$$

ou
$$K = \frac{dc}{d\lambda} = \sqrt{t} \frac{\partial c}{\partial x}$$

Par intégration de l'équation (9) :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = 2 \left[\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \sqrt{t} \quad (10)$$

$$\boxed{\epsilon_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} \sqrt{t}} \quad (10bis)$$

où $A_{\alpha\beta}$ est une constante qui peut être positive, négative ou nulle.

Si maintenant on considère le système comprenant trois phases, figure (10), on obtient de la même manière que précédemment les équations :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = 2 \left[\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \sqrt{t} \quad (11)$$

$$\epsilon_{\beta\gamma} = 2 \left[\frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right] \sqrt{t} \quad (12)$$

Alors on peut facilement exprimer l'épaisseur δ_β de la phase β , en fonction de $\epsilon_{\alpha\beta}$ et $\epsilon_{\beta\gamma}$:

$$\delta_\beta = \epsilon_{\beta\gamma} - \epsilon_{\alpha\beta} \quad (13)$$

$$\delta_\beta = 2 \left\{ \left[\frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right] - \left[\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \right\} \sqrt{t} \quad (14)$$

$$\boxed{\delta_\beta = B_\beta \sqrt{t}} \quad (14bis)$$

où B_β est une constante positive, négative ou nulle, dépendant de la température.

Enfin KIDSON [4] traite le problème de la même manière dans le cas du système à n phases, séparé par $(n - 1)$ interfaces. Par analogie avec le cas précédent, on peut écrire pour la croissance de la $i^{\text{ième}}$ phase limitée par les $(i - 1)^{\text{ième}}$ et $(i + 1)^{\text{ième}}$ interfaces d'abscisse $\epsilon_{(i-1),i}$ et $\epsilon_{i,(i+1)}$.

$$\epsilon_{(i-1),i} = 2 \left\{ \frac{(DK)_{i,(i-1)} - (DK)_{(i-1),i}}{C_{(i-1),i} - C_{i,(i-1)}} \right\} \sqrt{t} \quad (15)$$

$$\epsilon_{i,(i+1)} = 2 \left\{ \frac{(DK)_{(i+1),i} - (DK)_{i,(i+1)}}{C_{i,(i+1)} - C_{(i+1),i}} \right\} \sqrt{t} \quad (16)$$

ce qui conduit à l'épaisseur δ_i

$$\boxed{\delta_i = \epsilon_{i,(i+1)} - \epsilon_{(i-1),i} = B_i \sqrt{t}} \quad (17)$$

où B_i est une constante dépendant de la température et peut être positive, négative ou nulle.

Il est intéressant de discuter la signification physique de ce résultat :

- $B_i > 0$, signifie que l'épaisseur de la phase i croît en fonction de la durée de la diffusion.

- $B_i < 0$, signifie que l'épaisseur de la phase i décroît en fonction du temps. Ce cas ne paraît pas avoir une signification physique, car si l'on considérait une durée de diffusion très faible, l'épaisseur de la phase i devrait décroître dès l'apparition de celle-ci ; la phase i ne peut donc apparaître dans la zone de diffusion.

- $B_i = 0$, signifie que la phase i ne se forme pas au cours de la diffusion. Comme le potentiel chimique d'un constituant a la même valeur pour des phases en équilibre, KIDSON en déduit que si la phase i est absente de la zone de diffusion, le potentiel chimique présente une discontinuité à l'interface $(i-1) - (i+1)$ et le gradient de potentiel chimique devient infini à cette interface. Ceci peut sembler en contradiction avec la condition d'équilibre qui impose aux potentiels chimiques des différents constituants une variation continue dans la zone de diffusion. Cependant, on sait qu'il n'y a pas obligatoirement équilibre thermodynamique dans une expérience de diffusion. De plus, si B_i est très petit mais non nul, les conditions d'équilibre thermodynamique peuvent être satisfaites sans que la phase i ait une épaisseur suffisante pour être observée pratiquement. B_i croît généralement avec la température. Dans ces conditions, si une phase n'apparaît pas pour une valeur de B_i trop faible, une élévation de la température peut favoriser l'apparition de cette phase.

Enfin KIDSON discute l'influence du coefficient de diffusion. Il indique que si le coefficient de diffusion D_i de la phase i est petit par rapport à celui des phases voisines, à l'interface $i - (i+1)$, la vitesse d'arrivée de la matière nécessaire à la croissance de la phase i devient pe-

tite. De même, à l'interface $i - (i-1)$, il y a accumulation de matière. Ces deux effets tendent à limiter la largeur de la phase i . Par contre si D_i est relativement grand par rapport à celui des phases voisines, la phase i croît rapidement.

D.2. REACTION DE DISSOLUTION

Un autre aspect fondamental de l'interaction entre un solide et un liquide, est la dissolution du solide dans le liquide. LEVICH [72] considère que la dissolution est une réaction hétérogène qui a lieu en plusieurs étapes :

- Une réaction de surface qui consiste en l'arrivée du liquide sur la surface du solide.
- Une réaction hétérogène qui serait soit une transformation chimique, une adsorption, une désorption, une formation des ions, etc...
- Une réaction de transfert du produit de la réaction hétérogène, en dehors du site réactionnel.

Si on considère [73] un solide en contact avec un liquide, dans lequel il se dissout, on peut écrire :

$$\frac{dq}{dt} = C_o S v - KCS \quad (18)$$

où

C_o est le nombre de particules (atomes ou molécules) par unité de surface du solide.

v est la probabilité pour qu'une particule passe dans le fluide.

$\frac{dq}{dt}$ est le nombre de particules s'échappant de la surface S , par unité de temps.

C est la concentration des particules du solide dans le liquide. C_{sat} : concentration de saturation.

KCS représente la vitesse à laquelle les particules du liquide se déposent sur le solide. A l'équilibre $\frac{dq}{dt}$ est nulle, et la solubilité du solide est :

$$C_{sat} = \frac{C_o v}{K} \quad (19)$$

Si on désigne le volume du liquide (le solvant) par V, on a :

$$dq = Vdc \quad (20)$$

et on peut écrire l'équation (18) sous la forme :

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{S}{V} (C_{sat} - C) \quad (21)$$

Cette relation a été obtenue par SCHUKAREV de manière empirique [72].

NERNST indique que la vitesse de dissolution est contrôlée par la vitesse à laquelle les atomes diffusent à travers la couche limite à l'interface solide-liquide. Et le coefficient K de l'équation (21) peut être remplacé par D/δ , où D est le coefficient de diffusion, δ est l'épaisseur de la couche limite :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta V} (C_{sat} - C) \quad (22)$$

Cette relation traduit le fait que la dissolution consiste en deux opérations séparées : la diffusion des atomes du solide dans le liquide (couche limite) et la diffusion des atomes de la couche limite dans le volume de la solution.

CHAPITRE II

PRODUCTION DES ECHANTILLONS

ET

METHODES D'INVESTIGATION

E - DESCRIPTION DE LA "LIGNE PILOTE"

F - PRODUCTION DES ECHANTILLONS
ET
METHODES D'INVESTIGATION

E - DESCRIPTION DE LA "LIGNE PILOTE"

Nous avons entrepris la construction, à l'échelle du laboratoire, d'une ligne d'aluminiage en "continu" reproduisant et simulant toutes les étapes et opérations de la ligne industrielle. Dans un premier temps nous décrirons la "ligne pilote", puis nous décrirons les principaux essais de mise au point effectués.

E.1. DESCRIPTION DE LA "LIGNE PILOTE"

L'installation est composée principalement (figure (11)) par :

- un four de "réduction" qui peut atteindre une température de 1000°C.
- deux "bras" porte-échantillon, l'un placé horizontalement et entraîné manuellement à l'aide d'une liaison magnétique assurant l'étanchéité, l'autre placé verticalement et entraîné par un moteur commandé par un dispositif électronique.
- une ampoule en quartz (ou en d'autres matériaux réfractaires), placée dans un four vertical et contenant le creuset rempli d'aluminium.

Toute l'enceinte du dispositif est étanche à l'air environnant. Les températures aux divers endroits de l'installation sont relevées à l'aide de thermocouples Chromel (Ni-Cr) - Alumel (Ni-Al), dont la gamme de températures de mesure s'étend de -270 à +1370°C. Ces thermocouples ont une sensibilité moyenne de 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et sont connectés à un lecteur digital de température. La vérification de l'indicateur de température a été faite par l'IRSID :

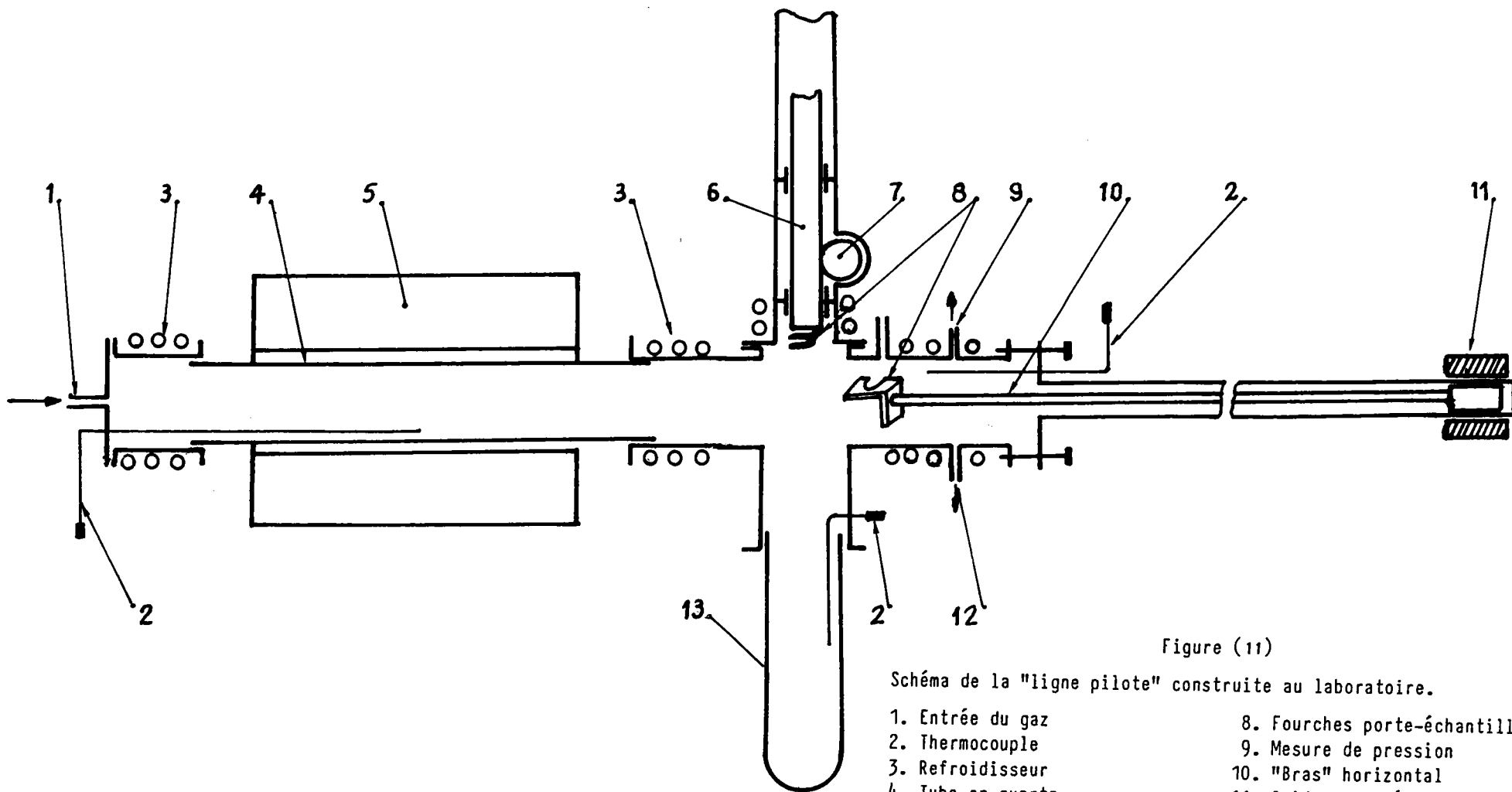


Figure (11)

Schéma de la "ligne pilote" construite au laboratoire.

- | | |
|------------------------|---------------------------------------------|
| 1. Entrée du gaz | 8. Fourches porte-échantillons |
| 2. Thermocouple | 9. Mesure de pression |
| 3. Refroidisseur | 10. "Bras" horizontal |
| 4. Tube en quartz | 11. Guidage magnétique du "bras" horizontal |
| 5. Four de "réduction" | 12. Sortie du gaz |
| 6. "Bras" vertical | 13. Ampoule porte creuset d'aluminage |
| 7. Moteur | |

Température du four étalon (°C)	946	892	731	590
Température lue sur l'indicateur (°C)	946	893	734	593

L'installation travaille sous balayage gazeux ; de part et d'autre de l'installation, il y a deux orifices, l'un pour l'entrée du gaz, l'autre pour son échappement. La pression est mesurée à l'aide d'un tube en U rempli de mercure ; cette pression est ajustable par réglage de l'orifice d'échappement. Une pompe à palette est connectée à l'installation, pour pouvoir la purger rapidement, et éventuellement pour vérifier son étanchéité.

Le circuit de gaz, figure (12), comporte entre autres, une pompe doseuse permettant d'effectuer des mélanges de gaz appropriés.

Les différentes opérations subies par les échantillons sont les suivantes :

l'échantillon à traiter est maintenu à un porte-échantillon ; celui-ci est posé sur la fourche du "bras" horizontal, qui permet d'introduire l'échantillon dans le four de réduction, pour y subir le traitement approprié. Au bout d'un certain temps de séjour de l'échantillon dans le four de réduction, il est ramené jusqu'au point de rencontre des deux bras. La fourche horizontale est dégagée par un mouvement de rotation puis de translation. Le porte-échantillon reste accroché au "bras" vertical, qui le transporte par un mouvement vertical dans le creuset contenant l'aluminium liquide. Après une durée d'immersion t , fixé auparavant à l'aide du dispositif électronique, le "bras" vertical sort l'échantillon du creuset et l'amène dans une zone froide.

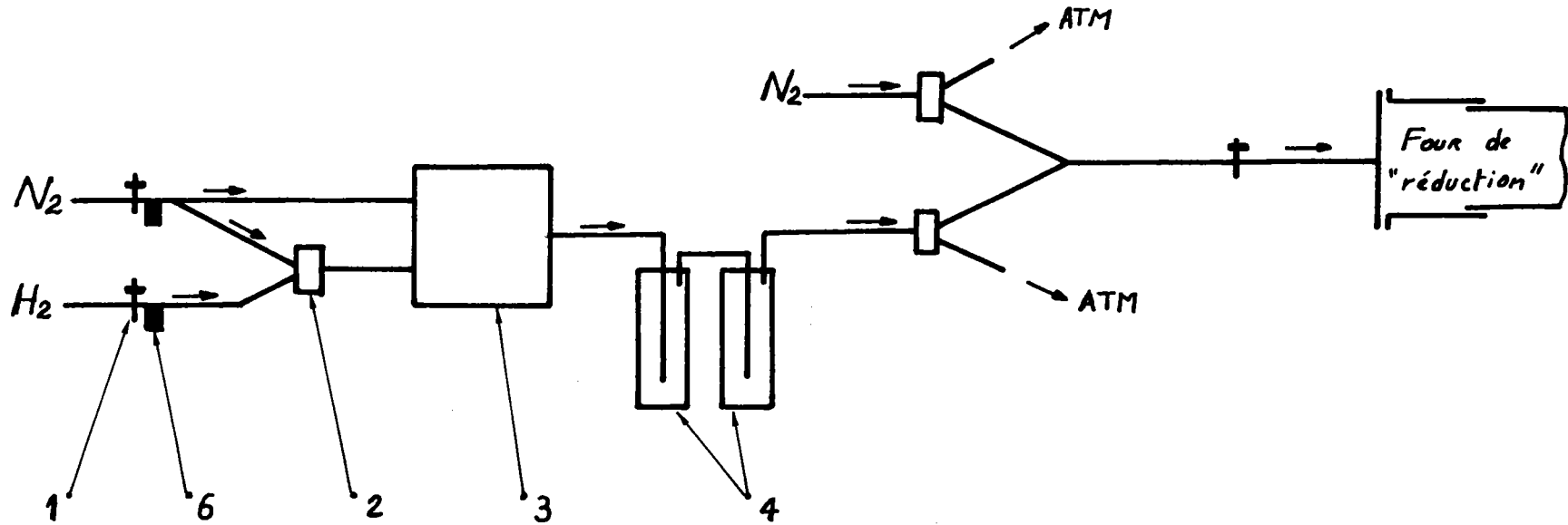


Figure (12)

Le circuit de gaz, permettant d'introduire des mélanges de gaz appropriés dans l'installation d'aluminiage.

- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1. Vanne d'arrêt | ATM : Atmosphère |
| 2. Inverseur trois voies | N_2 : Bouteille d'azote |
| 3. Pompe doseuse | H_2 : Bouteille d'hydrogène |
| 4. Assécheur | → : sens de circulation du gaz |
| 5. Bulleur trois voies | |

E.2. ESSAIS D'ALUMINIAGE EN INSTALLATION

Les échantillons suivent le mode opératoire suivant :

- Nettoyage de la surface de l'échantillon par un dégraissant tel que le tétrachlorure d'éthylène, suivi soit d'un décapage acide ou alcalin, soit d'un brossage par la laine d'acier ou un papier émeri.

- Quelques fois, l'échantillon subit une légère oxydation de la surface, car l'oxyde après réduction donne naissance à une mince couche de fer "nouveau" spongieux et très réactif.

- Après introduction de l'échantillon dans l'installation, celle-ci est purgée à l'aide de la pompe à vide et remplie d'azote. L'installation est alors balayée par un mélange d'azote et d'hydrogène (15 à 30% en volume).

- Après un temps de balayage suffisant, l'échantillon est introduit dans le four de "réduction" ; ce four est à une température de 850 à 900°C. Après réduction de tous les oxydes présents à la surface de l'échantillon, celui-ci est transféré par le "bras" vertical, qui l'amène dans le creuset rempli d'aluminium liquide pour y être immergé pendant une durée déterminée.

Les premiers essais ont montré que le dispositif mécanique fonctionne correctement. Cependant, le problème de la formation d'oxyde d'aluminium à la surface du métal liquide empêche une bonne mouillabilité de l'échantillon. Ce dernier se couvre partiellement d'une peau d'oxyde d'aluminium lors de son trempage, puis ensuite lors de sa sortie. Ceci n'empêche pas la préparation d'échantillons pour l'étude de l'évolution de la couche d'alliage, mais donne au revêtement un aspect extérieur non conforme aux exigences industrielles (surface régulière, uniforme et exempte de plages non revêtues).

Nous avons essayé plusieurs dispositifs pour éviter ce défaut.

- Dispositifs mécaniques, pour écarter la peau d'oxyde lors du trempage de l'échantillon.
- Faire surnager une couche protectrice (flux fondant) sur la surface du bain pour éviter son oxydation.

Malheureusement, tous ces dispositifs n'ont pas donné entière satisfaction, car les dispositifs mécaniques manquaient de fiabilité et les flux fondants polluaient à la fois le bain et l'installation.

Il est nécessaire de revoir la conception de la partie de l'installation contenant le creuset, en y construisant par exemple une enceinte plus volumineuse pouvant recevoir des dispositifs mécaniques plus fiables, manuels ou automatiques.

Cependant, il a été possible de résoudre le problème d'obtention des échantillons d'une autre façon. C'est ce que nous allons décrire ci-après, et qui nous a permis d'obtenir des échantillons d'aspect identique à ceux produits dans la ligne industrielle.

E.3. ESSAIS D'ALUMINIAGE EN "DISCONTINU"

Les essais préliminaires de trempage des échantillons, manuellement à l'air, laissaient entrevoir une alternative très satisfaisante. Les premiers échantillons sont produits suivant le mode opératoire ci-dessous :

- Nettoyage par chiffons imbibés de trichloréthylène.
- Un broissage soigné par la laine d'acier fine.
- Nettoyage par ultra-son dans un bain de trichloréthylène.
- Oxydation à des températures voisines de 200, 300, 500 et jusqu'à 700°C, dans une atmosphère d'hélium

- + 5% d'oxygène en volume.
- Réduction à une température voisine de 870°C dans une atmosphère d'azote + 15 à 30% d'hydrogène en volume. La température de rosée du four de réduction était estimée à -35°C.
- Immersion manuelle de l'échantillon dans le bain du métal liquide (aluminium ou alliage d'aluminium) à une température de 690-720°C, immédiatement après avoir écrémé la couche d'oxyde à la surface du bain.

Les premières observations micrographiques ont montré que la couche d'alliage est meilleure lorsque la température d'oxydation est de 300°C. Cependant, la réactivité à l'interface substrat-revêtement n'est pas uniforme et la couche d'alliage n'est pas continue ; le revêtement extérieur présente quelques manques. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces imperfections :

- L'oxyde formé dans l'opération d'oxydation peut ne pas être totalement réduit.
- Les impuretés de la tôle peuvent former un oxyde difficile à éliminer lors de l'étape de réduction, figure (13).
- Réoxydation partielle de l'échantillon lors de son refroidissement, après l'étape de réduction, ou pendant son trempage dans le bain de métal liquide.
- Défauts propres au substrat, telle que la présence d'inclusions ou piqûres profondes, dues à un défaut de laminage ou à des corrosions locales.
- Présence de particules d'oxydes ou de composés insolubles dans le bain de métal liquide.
- Rapport $P(H_2O) / P(H_2)$ trop grand ; ce rapport est lié directement à la température de rosée, figure (13).
- Adsorption d'eau de l'atmosphère sur la surface de l'échantillon, lors de sa sortie de l'installation et avant son trempage dans le bain.

C'est pourquoi nous avons entrepris une série d'essais pour vérifier ces hypothèses et tenter de pallier à ces inconvénients, afin de produire des échantillons revêtus dans des conditions valables et reproductibles.

Après de multiples essais, de purification du gaz réducteur, de variation du temps et de la température d'oxydation et de réduction, de variation de la température du

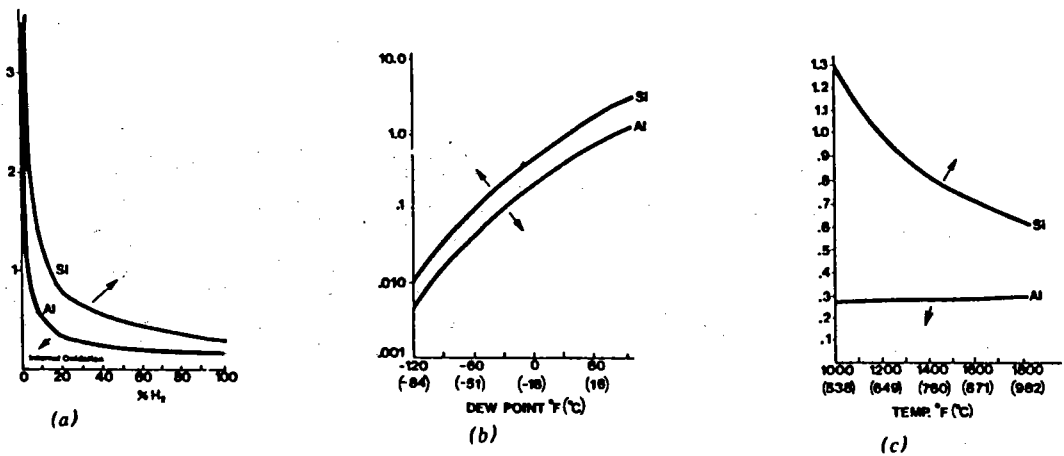


Figure (13) [74]

Influence des conditions de réduction, sur la transition de l'oxydation intérieure à l'oxydation extérieure, en fonction de la concentration des impuretés formant un oxyde fort (tel que : Si, Al, Cr, ...), dans le substrat.

Si la surface du substrat contient un oxyde fort, sa mouillabilité, par le métal liquide, est réduite. Ce qui entraîne une faible adhérence du revêtement et des zones non revêtues.

- a) Influence de la concentration d'hydrogène du four réducteur à la température 871°C et pour une température de rosée de - 9°C.
- b) Influence de la température de rosée du four de réduction.
 - Température du four 871°C
 - Concentration de H₂ = 25 %
- c) Influence de la température de réduction.
 - Température de rosée = - 9°C
 - Concentration de H₂ = 25 %

1. Oxydation extérieure.
2. Oxydation intérieure.

bain d'aluminiage, et en s'assurant de la pureté du métal liquide, tous ces essais n'ont donné que peu d'amélioration.

Cependant, le fait d'immerger l'échantillon dans l'éthylène-glycol, avant son immersion dans le bain du métal liquide, a été décisif pour obtenir des échantillons d'aspect satisfaisant. L'éthylène-glycol permet probablement d'éliminer l'eau adsorbée par la surface de la tôle, de dissoudre les graisses et les oxydes restant en surface et de protéger la surface d'une réoxydation lors de son trempage dans le bain.

Cette opération consiste à tremper l'échantillon dans l'éthylène-glycol 10-15 minutes, le laisser s'égoutter pour ne laisser sur la surface qu'un mince film d'éthylène-glycol. Ce film brûle lors de l'immersion de l'échantillon dans le bain d'aluminium liquide.

Remarque : Il faut noter que le fait d'immerger l'échantillon à froid dans le bain d'aluminiage, ne nous met pas à l'abri de l'effet "cocoon" qui consiste en la solidification du métal liquide sur la surface de l'échantillon aux premiers instants de séjour de ce dernier dans le bain d'aluminiage. Le début de la réaction substrat-métal liquide ne se fait qu'après un certain temps, nécessaire à la mise en température de l'échantillon.

F - PRODUCTION DES ECHANTILLONS
ET
METHODES D'INVESTIGATIONS

F.1. PRODUCTION DES ECHANTILLONS

Le substrat est un acier doux, laminé à froid, d'épaisseur 0,5 mm. Au laboratoire, il est découpé en plaquettes de 22 X 35 mm, percées et maintenues par un fil d'acier inoxydable. Ensuite ces plaquettes sont :

- Dégraissées par un chiffon imbibé de trichloréthylène.
- Brossées par la laine d'acier fine.
- Nettoyées par ultra-sons, dans un bain de trichloréthylène, puis séchées.
- Immergées pendant 10-15 minutes dans l'éthylène-glycol et égouttées.
- Immergées dans le bain d'alliage liquide, perpendiculairement à la surface libre du métal liquide, et de façon à ce que le film d'éthylène-glycol restant sur la surface brûle en dehors du bain.
- A leur sortie du bain, les plaquettes sont refroidies à l'air, en les maintenant horizontalement pour éviter la formation de la goutte de métal par gravitation.

L'alliage liquide est contenu dans un creuset cylindrique à fond plat en alumine (diamètre 60 mm, hauteur 75 mm). Il est maintenu à la température de trempage pendant au moins cinq heures avant le début des expériences. La température du bain est relevée par un thermocouple chromel-alumel, protégé par un tube d'alumine ; ce dernier est immergé dans le creuset contenant l'alliage fondu, figure (14).

F.2. MATERIAUX UTILISES

L'acier à aluminier est un acier doux, dont la composition chimique est la suivante (en 10³%) :

C	Mn	S	P	Si	Al(métal)
30 à 60	200 à 380	25	25	30	35 à 75

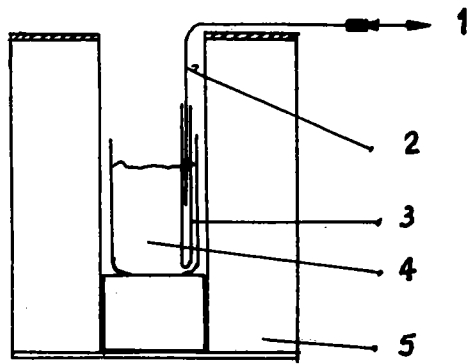


Figure (14)

Four d'aluminage montrant les dispositions du creuset et du thermocouple pour le relevé des températures.

1. Vers l'indicateur de température et le régulateur
2. Thermocouple
3. Tube en alumine protégeant le thermocouple
4. Creuset contenant l'alliage liquide
5. Four

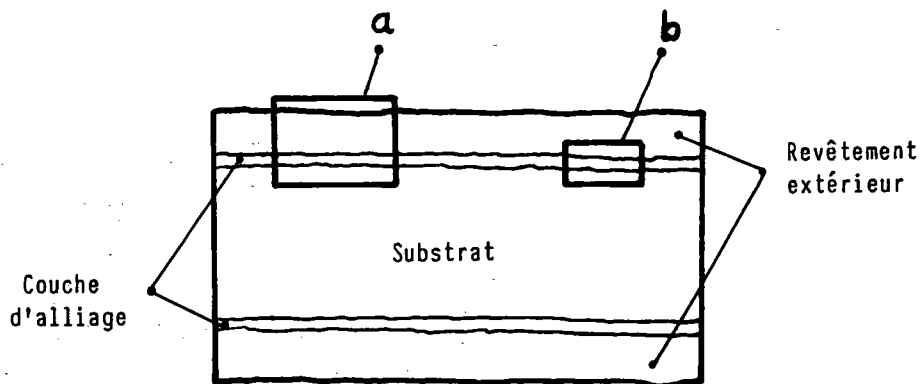


Figure (16)

Champ observé au microscope métallographique.

- a) Cas d'un faible grossissement, ou faible épaisseur de la couche d'alliage
- b) Cas d'un fort grossissement, ou grande épaisseur de la couche d'alliage

Cet acier provient directement du laminage à froid (la figure (15) nous indique la texture de cet acier et nous permet d'en déduire le sens de laminage). Au laboratoire, il est découpé en plaquettes d'environ 22 X 35 mm, le grand côté étant parallèle au sens de laminage.

Les alliages d'aluminium sont faits à partir de métaux purs dont la composition est la suivante :

- Aluminium (+ 99,98%) en lingots, les impuretés maximales (en %) :

Si	Fe	Cu	Mg
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

- Fer (+ 99,98%) en poudre
- Silicium (+ 99,9%) en poudre.

Après préparation de mélange de composition appropriée, les alliages sont refroidis dans un four étanche et sous vide (10^{-4} à 10^{-5} torr) pendant 4 à 6 heures à 900-1000°C.

F.3. METHODE D'INVESTIGATION

Les plaquettes, une fois aluminées, sont alors cisailées perpendiculairement au sens de trempage, toujours à la même distance du bord inférieur ($\neq 7$ mm). Le sens de trempage est parallèle à celui du laminage. Puis elles sont repérées et enrobées dans une résine à froid. Le polissage est fait par les techniques habituelles : prépolissage sur papier émeri de grosseur de grains décroissante, puis finissage sur disque recouvert de feutre imprégné de pâte diamant de 6,3 et 1 μ m.

Les échantillons sont observés au microscope métallographique avant et après attaque chimique. L'attaque chimique

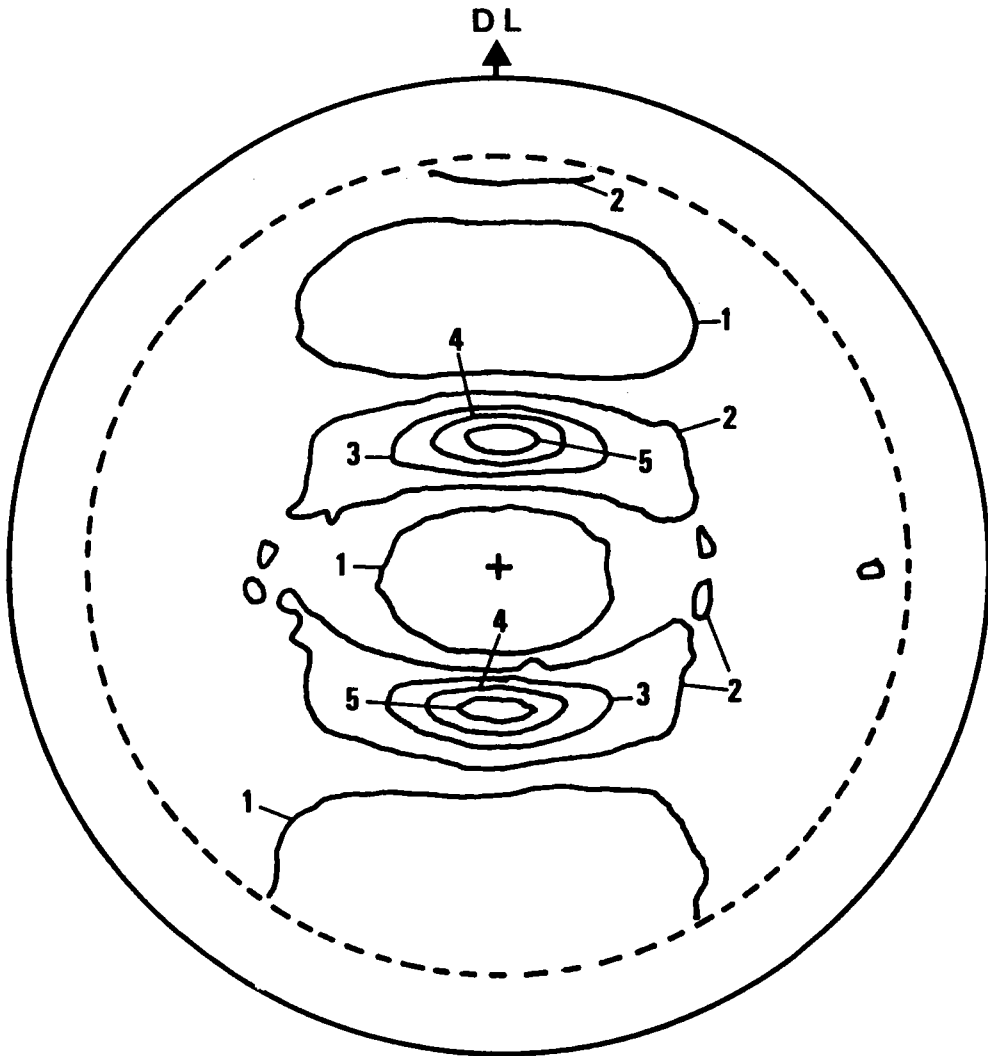


Figure (15)

Texture de la tôle d'acier à revêtir ; elle sert à déterminer la direction de laminage.

sert à révéler la morphologie de la couche d'alliage formée lors de l'interaction substrat solide-alliage liquide. La figure (16) représente schématiquement le champ observé (ou photographie) sous le microscope.

La mesure de l'épaisseur de la couche d'alliage est faite au microscope métallographique à l'aide d'un micromètre. Nous avons fait, pour chaque échantillon, la moyenne arithmétique de 10 à 16 mesures, ces mesures étant prises de part et d'autre du substrat.

Nous avons étudié l'interaction entre le substrat (acier doux) et les métaux ou alliages liquides suivants :

- Aluminium
- Aluminium + 3% de fer
- Aluminium + 3% de fer + (1, 4, 7 et 10)% de silicium.

Le domaine de température d'aluminiage était de 680 à 800°C et les temps d'immersion dans le bain d'aluminiage variaient entre 5 et 180 secondes.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ET

DISCUSSIONS

G - ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES
COUCHES DES REVETEMENTS

H - ETUDE DE LA CINETIQUE DE
FORMATION DE LA COUCHE D'ALLIAGE

G - ETUDE DE LA MORPHOLOGIE
DES COUCHES DES REVETEMENTS

G.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre de l'étude bibliographique, nous avons indiqué que les lignes d'aluminiage en continu n'ont cessé d'évoluer. Cette évolution était et sera guidée par le souci d'améliorer la qualité et la productivité du produit. La voie la plus explorée actuellement est l'addition de différents métaux en concentration faible et variable dans le bain d'aluminiage. De nombreux éléments ont été étudiés. Cependant, seul le silicium a reçu une application industrielle très large. Actuellement, on trouve sur le marché des tôles revêtues par des alliages d'aluminium contenant 7 à 11% de silicium. Ces tôles sont dénommées type I. Celles revêtues par l'aluminium (saturé en fer) sont dénommées type II.

Dans ce chapitre, nous allons étudié la morphologie des couches d'alliage, dans le cas des tôles industrielles type I (Alusi) et type II (Alupur). Ces deux tôles sont produites par la société ZIEGLER (filiale de SOLMETAL, France). L'observation de leur morphologie nous servira, surtout, de comparaison à celles produites au laboratoire.

Puis nous avons étudié la morphologie des couches d'alliage, des échantillons produits au laboratoire, dans le cas des bains d'aluminiage suivants : Al, Al-3% Fe, Al-3% Fe -(1, 4, 7, 10)% Si.

Sur la morphologie de la couche, revêtement extérieur, nous ne pouvons faire des comparaisons quantitatives, car nous avons immergé les échantillons dans le bain d'aluminiage manuellement. Or l'épaisseur de cette couche dépend de la vitesse de sortie de la tôle du bain. Par conséquent, l'épaisseur de cette couche est très variable et approximative, mais sa morphologie et sa constitution sont indicatives.

La structure de la couche d'alliage s'est révélée très complexe. En effet, cette couche est souvent constituée de plusieurs parties (couches juxtaposées). La majorité des auteurs ont effectué des attaques chimiques, après polissage des échantillons, par le réactif NITAL (mélange d'éthanol et d'acide nitrique). Ce réactif ne permet pas de différencier les constituants de la couche d'alliage. Nous avons essayé plusieurs autres réactifs [85] utilisés généralement pour révéler la microstructure des alliages d'aluminium. Seul le réactif composé de 0,5 ml d'acide fluorhydrique (HF) de densité = 1,13 plus 100 ml d'eau, a donné des résultats satisfaisants. Aussi la description détaillée de la morphologie des aciers aluminés s'est avérée nécessaire.

G.2. TOLES INDUSTRIELLES

Les micrographies de la planche (I) montrent la microstructure des deux types d'aciers aluminés. Ces tôles sont produites par la société ZIEGLER, par le procédé SEND-ZIMIR. Les bains d'aluminage avaient la composition suivante :

Type I : Al-9,5 à 10,5% Si, saturé en fer

Type II : Al de pureté commerciale saturé en fer.

Les aciers aluminés ont une structure en sandwich, comme le montre la figure (17).

- Une couche extérieure, qui constitue le revêtement proprement dit, de composition similaire à celle du bain d'aluminage. Cette couche se forme par solidification du métal liquide adhérent à la surface de la tôle, lors de la sortie de celle-ci du bain.

- Une couche intermédiaire appelée couche d'alliage ou couche de diffusion. Cette couche est la conséquence de l'interaction du substrat solide et du métal liquide.

P L A N C H E I

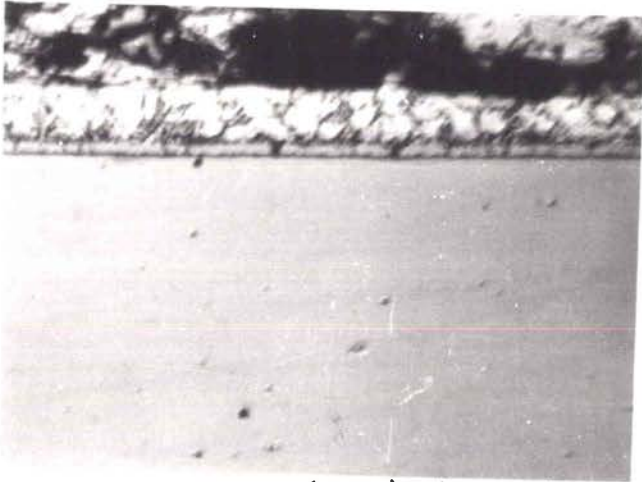
1. 2. et 3. Structure de la tôle Alusi type I

1. Attaque chimique par HF
2. Echantillon coupé et poli suivant un plan faisant 30° avec la surface
3. Même que 2., mais après attaque chimique par HF

4. 5. et 6. Structure de la tôle Alupur type II

4. Après attaque chimique par HF
5. Echantillon coupé et poli suivant un plan faisant 30° avec la surface
6. Même que 5., après attaque chimique par HF

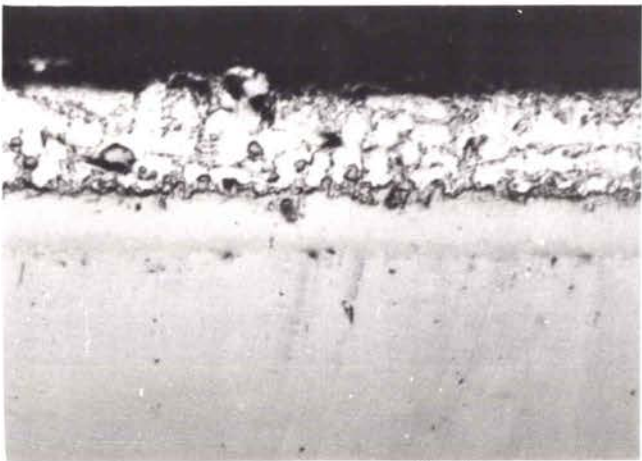
Planche
I



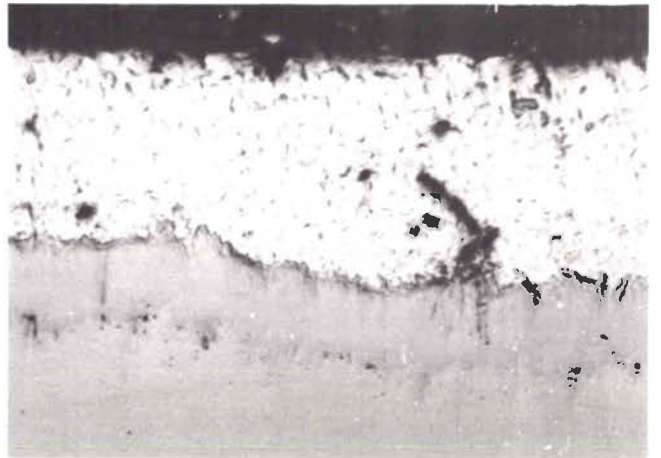
1 (x 300) 50 μ



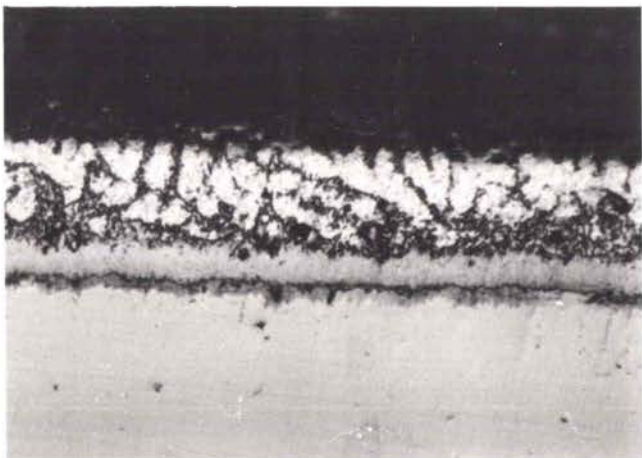
4 (x 360) 50 μ



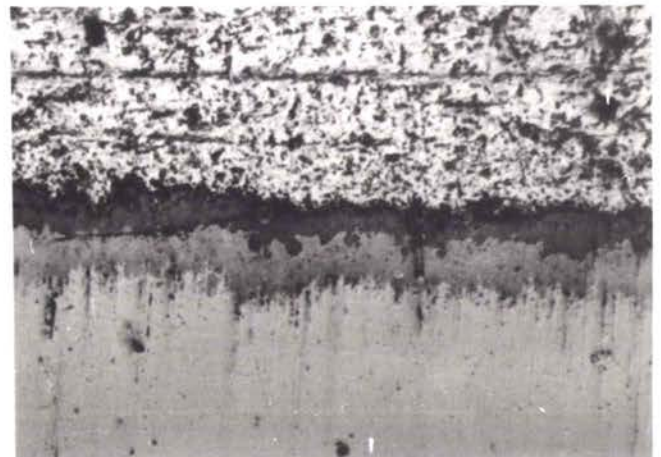
2 (x 330) 50 μ



5 (x 330) 50 μ



3 (x 330) 50 μ



6 (x 330) 50 μ

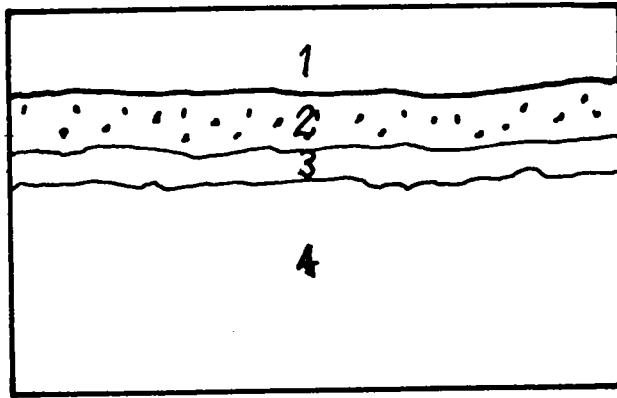


Figure (17)

Photomicrographie des échantillons aluminés.

1. Résine d'enrobage
2. Revêtement extérieur de couleur brillante, et comportant souvent des précipités
3. Couche d'alliage parfois composée de couches multiples
4. Substrat (en acier doux)

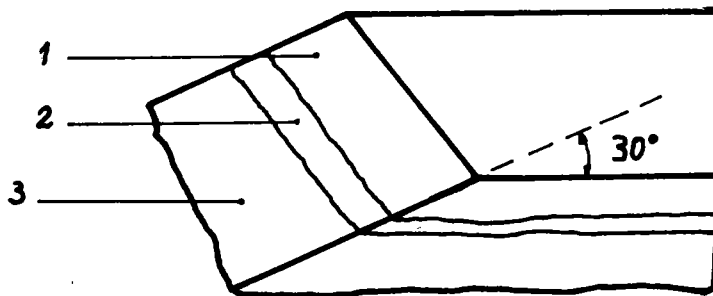


Figure (18)

Augmentation de l'épaisseur de la couche d'alliage observée, par coupe et polissage de l'échantillon, suivant un plan à 30° de la surface.

1. Revêtement extérieur
2. Couche d'alliage
3. Substrat

Les photos (1, 2 et 3) de la planche (I) montrent la microstructure de la tôle du type I, acier doux revêtu par un alliage Al-Si :

- La structure du revêtement extérieur est similaire à la structure hypoeutectique de l'alliage Al-Si ; une matrice en aluminium contenant des précipités de la phase eutectique Al-Si. Près de la couche d'alliage, nous observons une couche de concentration élevée en eutectique, probablement mélangé avec des précipités d'un composé Al-Fe-Si ou un composé Al-Fe riche en silicium.

- La couche d'alliage est composée essentiellement d'une couche grise comportant des fissures dues probablement à des contraintes thermiques ou d'expansion volumique. Cette couche se prolonge quelques fois dans le revêtement. Le liseré noir à l'interface acier-couche d'alliage est aussi une couche extrêmement fine. En effet, pour s'assurer que c'est une couche et non pas une ligne artificielle produite par une différence d'attaque chimique entre l'acier et la couche grise, nous avons coupé et poli un échantillon suivant un angle d'environ 30 degrés avec le plan de la surface, figure (18), pour augmenter l'épaisseur observée de cette couche.

Et effectivement, comme on peut le voir sur les photos (I2 et I3), le liseré noir de la photo (I1) est bien une couche, de couleur plus foncée que celle de la couche près du revêtement extérieur.

Les observations des photos (1, 2 et 3) de la planche (I) montrent que la couche dite d'alliage est bien constituée de plusieurs couches ; et plus particulièrement de deux couches séparées par un liseré noir (photo I3) d'épaisseur très fine et irrégulière. Cette irrégularité constitue la preuve de l'existence réelle d'une troisième couche.

La planche (I) montre la microstructure de la tôle type II, acier revêtu par l'aluminium saturé en fer, produit de la société ZIEGLER :

Photo I4 Microstructure du revêtement, après attaque chimique, par une solution de 0,5 ml HF dans 100 ml d'eau.

Photos I5 Microstructure après coupe et polissage suivant
et 6 un plan faisant un angle de 30 degrés avec la surface.

- Le revêtement extérieur est constitué d'une matrice d'aluminium contenant des précipités, probablement la phase $FeAl_3$, réputés être très insolubles dans l'aluminium.

- La couche d'alliage est constituée de deux couches séparées par une interface très nette.

L'interface substrat-couche d'alliage est irrégulière.

L'interface couche d'alliage-revêtement extérieur est assez rectiligne.

G.3. ECHANTILLONS REVETUS AU LABORATOIRE

La morphologie des échantillons revêtus au laboratoire par les alliages Al-3% Fe et Al-3% Fe-10% Si, est en tous points identique à celle que nous avons mise en évidence sur les tôles (respectivement Alupur et Alusi) de la société ZIEGLER.

Les planches (II à IV) montrent la microstructure des échantillons revêtus par l'aluminium pur, l'aluminium + 3% de fer et l'aluminium + 3% de fer + (1, 4, 7 et 10)% de silicium.

G.3.1. REVETEMENT Al, et Al-3% Fe

Les photos de la planche (II) montrent la morphologie des échantillons revêtus par l'aluminium et par l'aluminium

PLANCHE II

1. 2. et 3. Structure des échantillons revêtus par l'aluminium pur à la température de 680°C et pour les temps de trempage :

1. 10 secondes
2. 60 secondes
3. 160 secondes

4. 5. et 6. Structure des échantillons revêtus par l'aluminium - 3% de Fer à la température de 680°C et pour les temps de trempage :

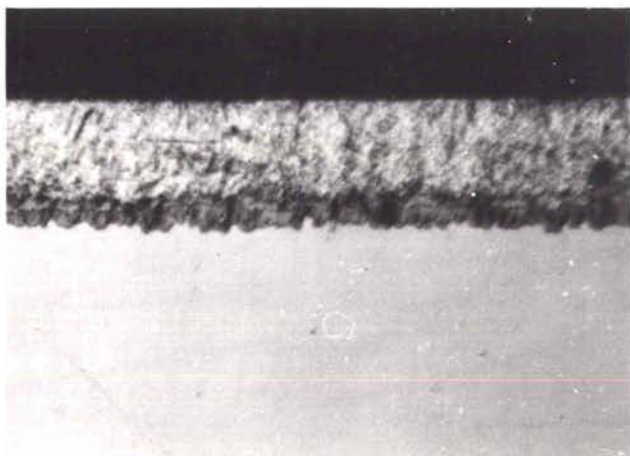
4. 10 secondes
5. 80 secondes
6. 160 secondes

Planche II



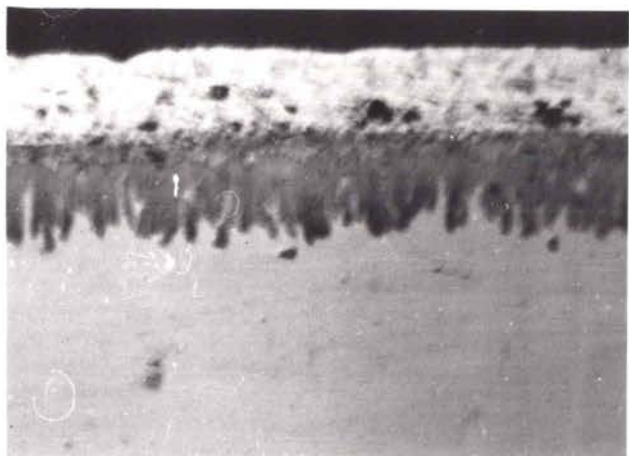
1

(x330) | 50 μ



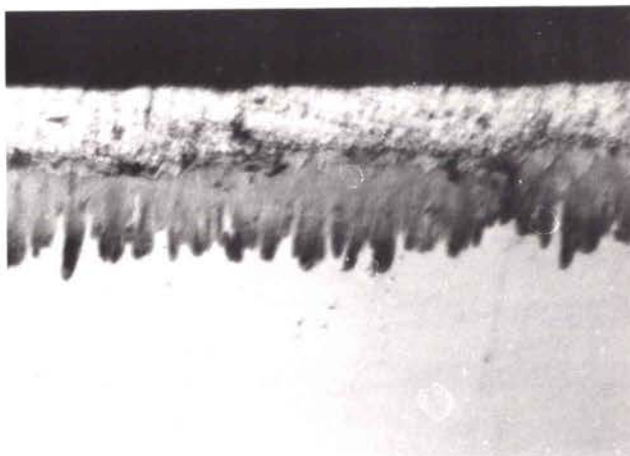
4

(x330) | 50 μ



2

(x330) | 50 μ



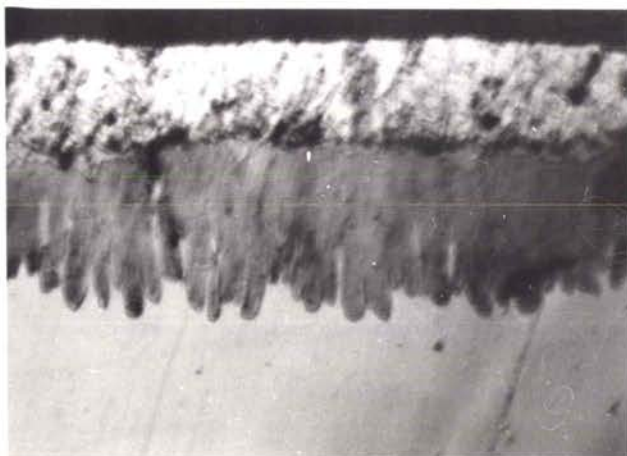
5

(x330) | 50 μ



3

(x330) | 50 μ



6

(x330) | 50 μ

-3% de fer. La température du bain d'aluminiage était de 680°C et les temps de trempage de 10, 60 ou 80, et 160 secondes. L'attaque chimique a été faite par une solution d'acide fluorhydrique (0,5 ml HF + 100 ml H₂O).

On remarque que la couche d'alliage est constituée de deux couches juxtaposées :

- Une couche contiguë au revêtement extérieur. L'épaisseur de celle-ci est sensiblement constante lorsque l'on fait varier le temps de trempage. Une explication possible de l'invariance de cette couche est qu'elle se forme lors du refroidissement de l'échantillon à la sortie du bain. C'est pourquoi, nous avons refroidi quelques échantillons juste après leur sortie du bain d'aluminiage, en faisant une trempe à l'eau (T = 10°C). Après coupe métallographique, la couche contiguë au revêtement extérieur était toujours présente et son épaisseur restait constante et de même valeur que celle des échantillons refroidis plus lentement à l'air ambiant.

- Une couche adjacente au substrat. L'épaisseur de celle-ci évolue en fonction du temps de trempage. L'interface couche d'alliage-substrat est d'autant plus irrégulière que le temps de trempage est plus long. Cette couche a une croissance en forme de langue, très nette au temps de trempage élevé. Cela peut s'expliquer par l'anisotropie de la diffusion dans le substrat ou par une croissance préférentielle, suivant une direction déterminée, de la phase constituant cette couche.

G.3.2. REVETEMENT Al-3% Fe-1% Si

Les photos (1, 2 et 3) de la planche (III) montrent la microstructure des échantillons revêtus par Al-3% Fe-1% Si. La morphologie des couches est très semblable à celle des échantillons revêtus par Al ou Al-3% Fe :

- Une couche contiguë au revêtement extérieur. Son

épaisseur est sensiblement constante, elle est de 4 à 5 μm pour une température du bain d'aluminiage voisine de 720°C.

- Une couche adjacente au substrat. Son épaisseur croît en fonction de la durée d'immersion dans l'alliage liquide. L'interface couche d'alliage-substrat est irrégulière ; cela est dû à la croissance en forme de langue de la couche contiguë au substrat. Cette couche a probablement une composition proche de celle formée par les revêtements Al et Al-3% Fe.

- L'interface entre les deux couches formant la couche d'alliage est plus régulière que dans le cas des revêtements Al et Al-3% Fe.

G.3.3. REVETEMENT Al-3% Fe-(4, 7, 10)% Si

Les photos (4, 5 et 6) de la planche (III), les photos de la planche (IV) montrent la microstructure des échantillons revêtus par Al-3% Fe-4, 7 et 10% Si. On peut y observer que :

- L'interface substrat-couche d'alliage est d'autant plus régulière que la concentration de silicium est plus importante. Ce qui nous indique que la croissance de la couche d'alliage en forme de languettes, observées sur les revêtements Al, Al-3% Fe et Al-3% Fe-1% Si est due à l'anisotropie de croissance de la phase constituant la couche contiguë au substrat, et non à l'anisotropie de la diffusion dans le substrat.

- L'épaisseur de la couche contiguë au substrat est d'autant plus petite que la concentration de silicium est plus importante.

- L'épaisseur de la couche adjacente au revêtement extérieur est sensiblement constante, en fonction du temps d'immersion dans le bain.

PLANCHE III

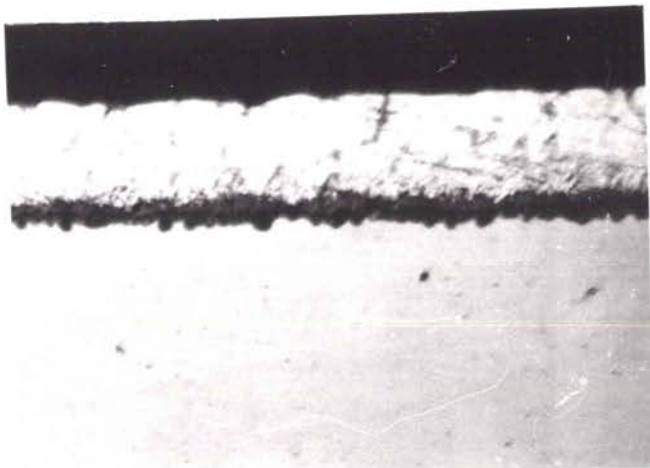
1. 2. et 3. Structure des échantillons revêtus par l'aluminium - 3% Fer - 1% Silicium à la température de 720°C et pour les temps de trempage :

1. 20 secondes
2. 80 secondes
3. 160 secondes

4. 5. et 6. Structure des échantillons revêtus par l'aluminium - 3% Fer - 4% Silicium à la température de 720°C et pour les temps de trempage :

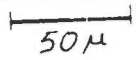
4. 20 secondes
5. 80 secondes
6. 150 secondes

Planche III



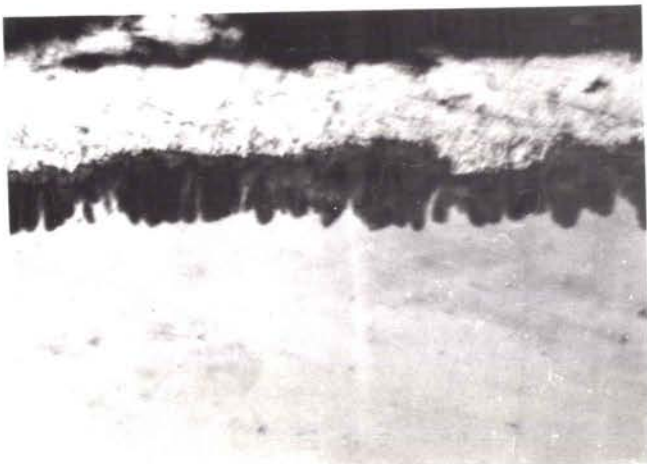
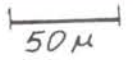
1

x330



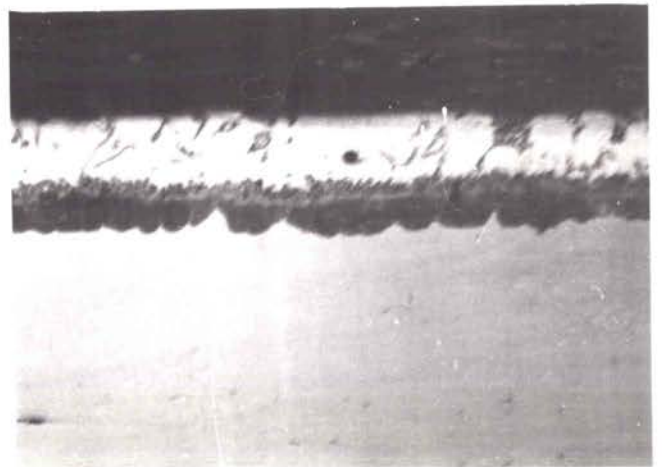
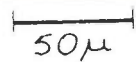
4

x300



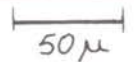
2

x330



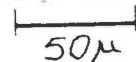
5

x300



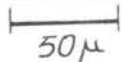
3

x330



6

x300



- La composition de la couche adjacente au substrat est probablement très proche dans le cas des revêtements de Al-3% Fe-4% Si et Al-3% Fe-7% Si. Dans le cas du revêtement Al-3% Fe-10% Si, cette couche est de couleur noire et probablement de nature très différente de celle des deux autres revêtements.

- A l'interface couche de revêtement extérieur-couche d'alliage, la concentration d'un composé de couleur noire est d'autant plus importante que le bain d'aluminiage est plus riche en silicium. Ce composé peut être constitué, soit par des précipités de la phase eutectique Al-Si, ou des précipités d'une phase Al-Fe-Si, soit d'une phase Al-Fe riche en silicium.

- Dans le cas de l'échantillon revêtu par un alliage Al-3% Fe-7% Si, à la température de 726°C et un temps de trempage de 20 secondes, photo (1) planche (IV), on peut voir que la couche d'alliage est constituée réellement de trois couches distinctes.

G.4. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons examiné la structure des aciers aluminés industriels (les tôles Alusi et Alupur) et ensuite la structure des tôles (acier doux) revêtues, au laboratoire, par l'aluminium ou un alliage d'aluminium [Al-3% Fe, Al-3% Fe-(1, 4, 7 et 10)% Si]. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la structure de la couche d'alliage formée. Dans cette étude, le choix des réactifs d'attaques chimiques a été délicat et déterminant pour révéler la structure de la couche d'alliage qui n'a reçu, jusqu'à maintenant, que très peu d'attention.

P L A N C H E I V

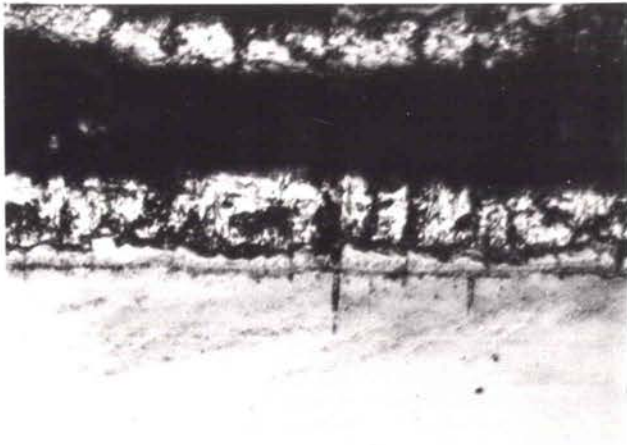
1. 2. et 3. Structure des échantillons revêtus par l'aluminium - 3% Fer - 7% Silicium à la température de 720°C et pour les temps de trempage :

1. 20 secondes
2. 80 secondes
3. 150 secondes

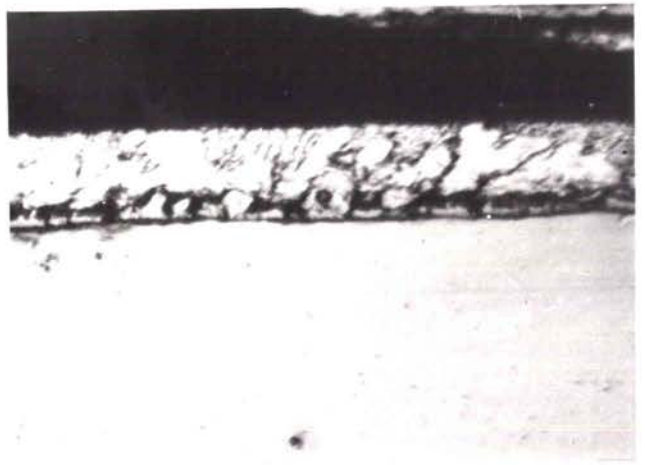
4. 5. et 6. Structure des échantillons revêtus par l'aluminium - 3% Fer - 10% Silicium à la température de 720°C et pour les temps de trempage :

4. 30 secondes
5. 80 secondes
6. 150 secondes

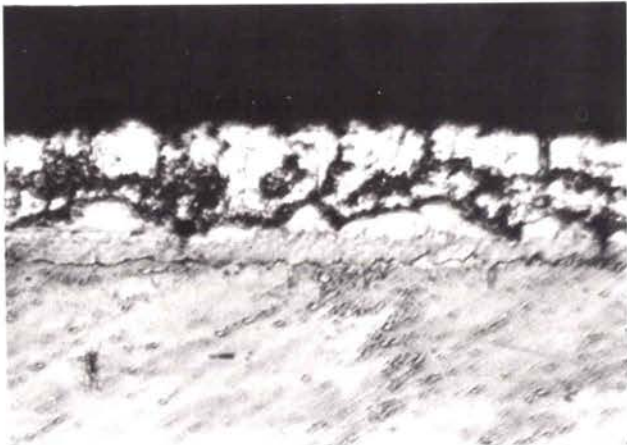
Planche IV



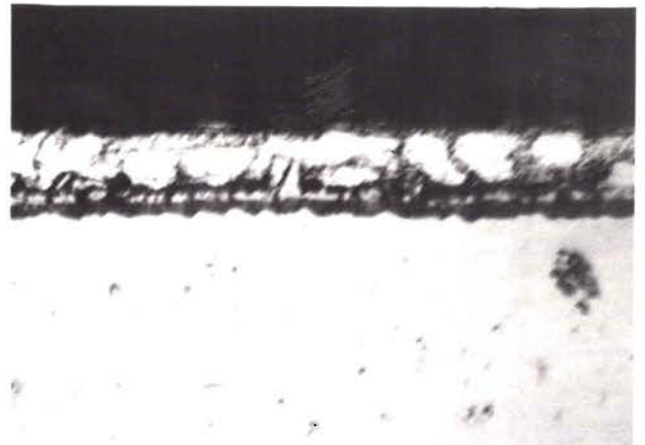
1 x330 50 μ



4 x300 50 μ



2 x330 50 μ



5 x300 50 μ



3 x330 50 μ



6 x300 50 μ

La structure des échantillons revêtus par Al et par Al-3% Fe est similaire à celle de Alupur, où la couche d'alliage est constituée de deux parties :

- Une couche contiguë au revêtement extérieur, dont l'épaisseur reste sensiblement constante en fonction du temps de trempage dans le bain d'aluminiage.

- Une couche contiguë au substrat. Son épaisseur évolue en fonction du temps de trempage. Cette couche a une croissance en forme de languettes ; ceci résulte, comme l'a proposé HEUMANN et al [1], de l'anisotropie de croissance de la phase constituant cette couche, identifiée comme étant la phase n (Fe_2Al_5). D'autres auteurs [3,6,7,30,34,50,51,52,53] n'ont identifié que la phase n.

Nous avons montré que la couche d'alliage est constituée d'au moins deux phases de nature différente, vu sa morphologie. Par diffraction des rayons X, peu d'auteurs [54,56] ont identifié la présence de plus d'une seule phase Al, Fe dans la couche d'alliage.

Les échantillons revêtus par Al-3% Fe-1% Si ont une structure très similaire à celle des revêtements Al et Al, Fe ; à la différence que l'interface entre les deux parties constituant la couche d'alliage est plus régulière que dans le cas des deux autres revêtements.

La nature des phases constituant la couche d'alliage dans le cas des revêtements Al, Al-3% Fe et Al-3% Fe-1% Si, est de composition très proche.

Les échantillons revêtus par Al-3% Fe-(4, 7 et 10)% Si ont une structure différente de celle du revêtement Al-3% Fe-1% Si. Ces échantillons ont une structure en sandwich :

- Le revêtement extérieur, composé d'une matrice contenant des précipités de la phase $FeAl_3$
- A l'interface revêtement extérieur-couche d'alliage, une couche de concentration de précipités
- Une couche d'alliage constituée de deux parties contiguës séparées, probablement d'une 3ème couche. Celle-ci est bien visible dans le revêtement Al-3% Fe-7% Si obtenu à la température 720°C et le temps de trempage 20 secondes.

Les couches adjacentes au substrat ont une composition très proche dans le cas des revêtements Al-3% Fe-4 et 7% Si. Ces deux couches ont une nature très différente de celle du revêtement Al-3% Fe-10% Si.

L'épaisseur de la couche d'alliage est d'autant plus petite que la concentration du silicium, dans le bain, est plus importante. L'examen de la morphologie des couches d'alliages de ces revêtements montre que le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage dépend de la concentration du silicium dans le bain ; l'ajout de 1% de silicium ne conduit pas à un changement profond de la nature des phases constituant la couche d'alliage, alors que l'ajout de 4, 7 ou 10% de silicium conduit à la formation de phases dont la nature est très différente de celle formée dans les autres revêtements.

Cette étude métallographique montre que la morphologie et la microstructure de la couche d'alliage est très complexe. Elle est souvent constituée de plusieurs couches

juxtaposées et d'épaisseur réduite. Ainsi, l'identification des phases constituant la couche d'alliage nécessiterait des techniques laborieuses et des instrumentations ayant des hauts degrés de précision.

H - ETUDE DE LA CINETIQUE DE FORMATION
DE LA COUCHE D'ALLIAGE

H.1. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'épaisseur de la couche d'alliage, formée lors de l'interaction entre un acier doux et l'aluminium liquide ou des alliages liquides d'aluminium [Al-3% Fe, Al-3% Fe-(1,4,7,10)% Si], dans le domaine de température 680-800°C et pour des temps de trempage variant de 5 à 180 secondes. Pour la production des échantillons, nous avons suivi le mode opératoire déjà décrit (§ F.1).

Les tableaux de résultats contiennent la moyenne arithmétique des mesures de l'épaisseur de la couche d'alliage, ou d'une partie de cette couche. L'écart-type indique la dispersion de ces mesures :

$$\sigma_n = \left\{ \frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n} \right\}^{1/2} \quad (23)$$

où

x est la mesure de l'épaisseur de la couche d'alliage
n est le nombre de mesures effectuées.

Les courbes, épaisseur de la couche d'alliage x, en fonction du temps de trempage t, indiquent l'allure de la loi de croissance de cette couche. Le comportement parabolique de x en fonction de t, a été suggéré par de nombreux auteurs (§ C.3). C'est pourquoi nous avons tracé les courbes, épaisseur de la couche d'alliage, en fonction de la racine carrée du temps. Le calcul des coefficients A et K de l'équation $x = K\sqrt{t} + A$, par la méthode de moindres au carré, nous donne l'une des meilleures droites passant par les points expérimentaux. Et le calcul du coefficient de corrélation r, nous donne le degré de corrélation entre x et t.

$$x = K \sqrt{t} + A \quad (24)$$

$$K = \frac{n \sum (\sqrt{t} \cdot x) - \sum \sqrt{t} \cdot \sum x}{n \sum (\sqrt{t})^2 - (\sum \sqrt{t})^2} \quad (25)$$

$$A = \frac{\sum x - A \cdot \sum \sqrt{t}}{n} \quad (26)$$

$$r = \frac{n \sum (\sqrt{t} \cdot x) - \sum \sqrt{t} \cdot \sum x}{\{[n \sum (\sqrt{t})^2 - (\sum \sqrt{t})^2] [n \sum x^2 - (\sum x)^2]\}}^{1/2} \quad (27)$$

où n est le nombre de couples (\sqrt{t} , x).

Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus, suivant la composition du bain d'aluminiage. Cette composition est exprimée en masse pour cent.

Nous adoptons les symboles suivants, pour désigner la couche d'alliage globale, ou une partie de cette couche :

- x : désigne la couche d'alliage globale, ou son épaisseur en microns
- α : désigne la sous-couche contiguë au substrat, ou son épaisseur en microns
- β : désigne la sous-couche contiguë au revêtement extérieur, ou son épaisseur en microns.

H.2. REVETEMENTS Al pur et Al-3% Fe

H.2.1. INFLUENCE DU TEMPS DE TREMPAGE

Dans le cas où le bain d'aluminiage est composé d'aluminium pur ou d'aluminium plus 3% en masse de fer, la couche d'alliage formée lors de l'interaction entre le substrat solide et le métal liquide est constituée de deux cou-

ches juxtaposées :

- La première couche (β) adjacente au revêtement extérieur, dont l'épaisseur est pratiquement constante en fonction du temps de trempage et de la température du bain. Cette couche a une épaisseur d'environ 6 et 4 μm , respectivement pour les bains composés d'aluminium pur d'une part, et d'aluminium -3% en masse de fer d'autre part.

- La seconde couche (α) contiguë au substrat, dont l'épaisseur évolue en fonction du temps de trempage et de la température du bain.

Les tableaux (3) et (4) montrent l'évolution de l'épaisseur (x) de la couche d'alliage, en fonction du temps de trempage dans le bain à différentes températures.

Sur les figures (19) et (20) nous avons tracé les courbes épaisseur x de la couche d'alliage (μm), en fonction du temps de trempage t (s). Ces courbes suivent une loi parabolique, en racine carrée du temps. Sur les figures (21) et (22) nous avons tracé les courbes, épaisseur x de la couche d'alliage (μm) en fonction de la racine carrée du temps de trempage t (\sqrt{s}) ; et nous avons calculé la meilleure droite passant par les points expérimentaux, par la méthode des moindres au carré :

- BAIN : ALUMINIUM PUR

Température du bain (°C)	Ecart-type (°C)	Equation $x = A\sqrt{t} + B$ $x = (\mu\text{m}) ; t (s)$	coefficient de corrélation, r
682	2,1	$x = 5,79 \sqrt{t} - 0,23$	0,9903
722	2,9	$x = 8,54 \sqrt{t} + 2,82$	0,9919
762	0,8	$x = 11,02 \sqrt{t} + 10,05$	0,9889
802	1,7	$x = 15,18 \sqrt{t} + 22,29$	0,9922

Tableau (3)

Epaisseur de la couche d'alliage en fonction de la température du bain d'aluminiage, Al pur, et du temps de trempage.

Température du bain d'aluminiage \bar{T} (°C) ;
Ecart-type σ_n (°C)
Epaisseur moyenne de la couche d'alliage \bar{x} (μm) ;
Ecart-type σ_n (μm)

Temps (s)	682,7 ; 2,1		722,1 ; 2,9		762,9 ; 0,8		802,6 ; 1,7	
	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)
5	-	-	-	-	-	-	46,2	5,0
6	-	-	-	-	34,0	3,0	53,9	6,6
"	-	-	-	-	30,4	3,4	-	-
10	21,2	1,4	32,9	2,4	40,7	2,7	68,0	3,5
15	22,3	5,8	35,6	5,7	-	-	82,5	8,0
20	26,8	3,8	-	-	53,9	2,3	95,6	6,7
22	-	-	-	-	59,6	5,9	-	-
25	26,5	2,8	44,4	8,7	-	-	104,3	8,9
30	28,6	1,4	57,4	5,8	71,8	4,6	108,6	7,2
37	36,1	5,5	-	-	-	-	-	-
40	32	3,2	50,4	6,5	86,6	2,4	116,5	7,3
50	-	-	-	-	97,6	2,9	137,8	7,2
57	-	-	64,0	6,0	-	-	-	-
60	44,0	3,1	-	-	100,9	4,7	135,6	12,0
"	-	-	-	-	101,7	4,1	-	-
"	-	-	-	-	101,2	5,6	-	-
80	-	-	76,4	4,8	109,8	8,0	164,5	12,5
100	63,0	4,2	92,2	8,2	120,5	7,2	176,3	13,0
"	58,1	4,1	-	-	-	-	-	-
120	66,5	4,9	97,8	9,9	128,3	5,5	188,4	8,8
135	-	-	99,7	2,6	-	-	-	-
150	-	-	-	-	142,0	10,4	215,3	17,9
160	71,0	5,4	114,5	11,6	-	-	-	-
180	75,4	2,4	115,7	10,9	148,0	11,6	210,2	10,3

Tableau (4)

Epaisseur de la couche d'alliage en fonction de la température du bain d'aluminiage, Al-3%Fe (en masse) et du temps de trempage.

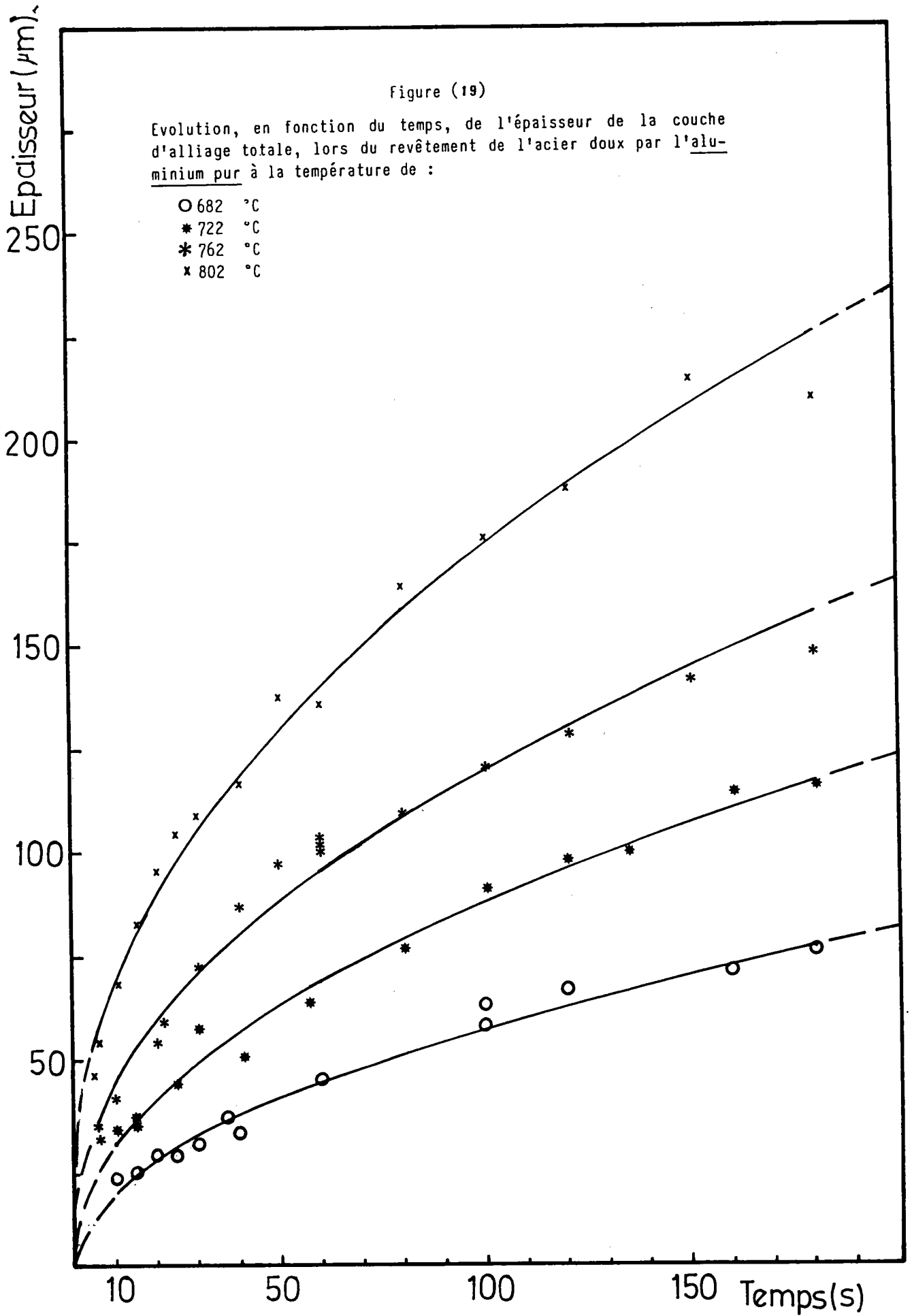
Température du bain Al-3%Fe, \bar{T} (°C) ; Ecart-type (°C)
 Epaisseur moyenne \bar{x} (µm) ; Ecart-type σ_n (µm)

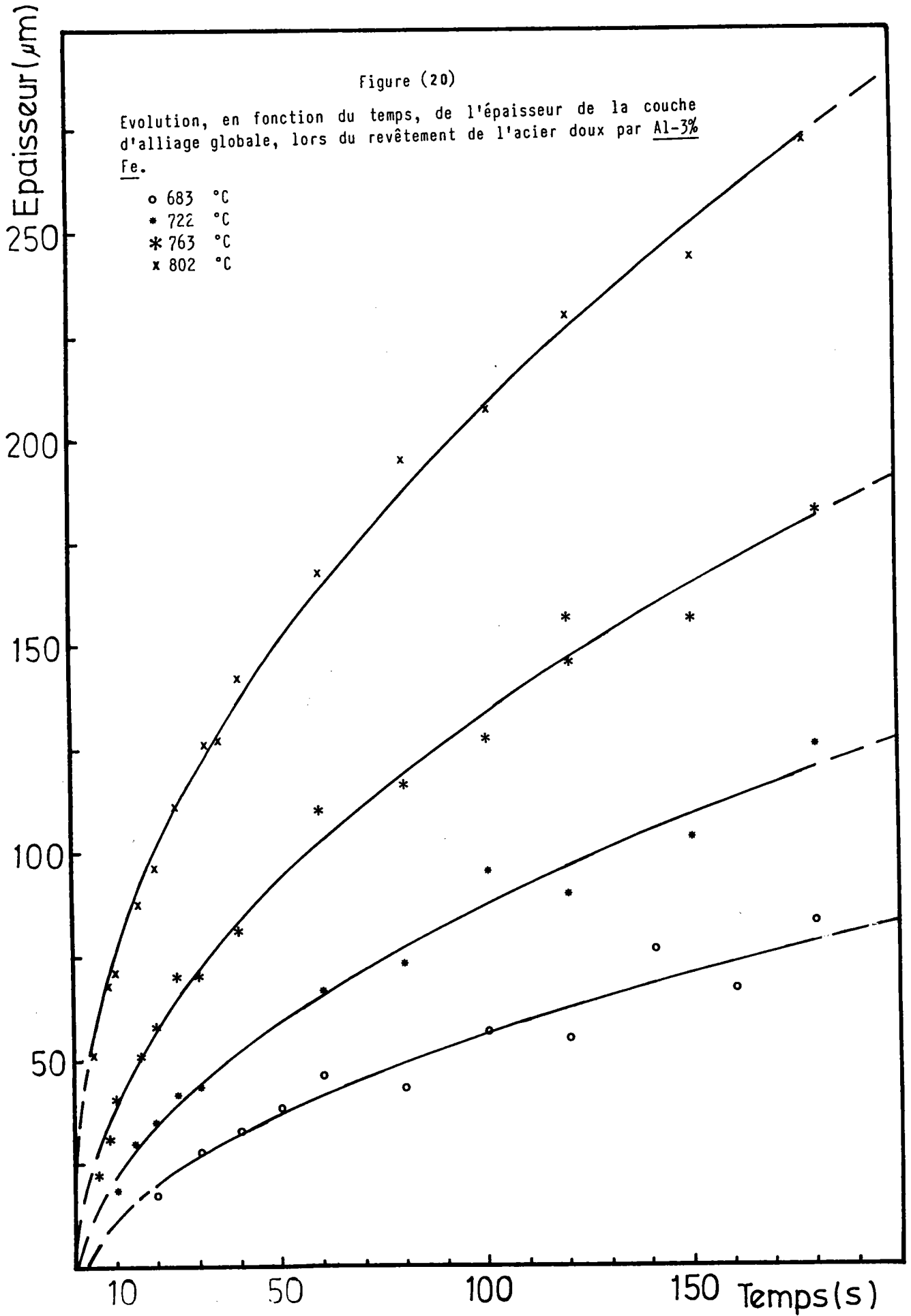
Temps (s)	683,3 ; 2,5		722,5 ; 1,0		763,2 ; 1,4		802,8 ; 1,6	
	\bar{x} (µm)	σ_n (µm)	\bar{x} (µm)	σ_n (µm)	\bar{x} (µm)	σ_n (µm)	\bar{x} (µm)	σ_n (µm)
5	-	-	-	-	-	-	51,6	7,1
6	-	-	-	-	22,0	5,6	-	-
8	-	-	-	-	30,5	2,5	68,0	4,9
10	18,7	1,8	18,0	1,7	40,8	4,0	71,0	3,0
16	-	-	29,3	2,6	51,5	6,8	87,4	4,0
20	17,4	2,8	34,4	4,5	58,5	2,9	96,0	5,3
25	-	-	42,0	4,5	70,1	2,7	111,3	4,9
30	27,9	2,4	43,5	4,9	70,4	2,5	-	-
32	-	-	-	-	-	-	126,3	4,5
35	-	-	-	-	-	-	127,6	5,1
40	32,8	2,8	-	-	81,5	5,7	142,8	8,3
50	38,4	5,0	-	-	-	-	-	-
60	47,1	3,8	67,0	3,4	109,7	4,9	168,0	4,4
80	43,4	2,5	73,1	4,1	116,3	8,2	195,7	10,9
100	56,7	3,4	95,7	4,6	127,3	11,4	207,2	15,8
120	55,1	3,4	90,3	4,9	146,3	7,3	230,0	9,8
140	76,6	3,2	-	-	-	-	-	-
150	-	-	104,0	3,8	156,6	10,4	244,0	15,4
160	67,2	4,2	-	-	-	-	-	-
180	83,8	3,8	126,3	3,1	182,0	14,1	272,0	8,7

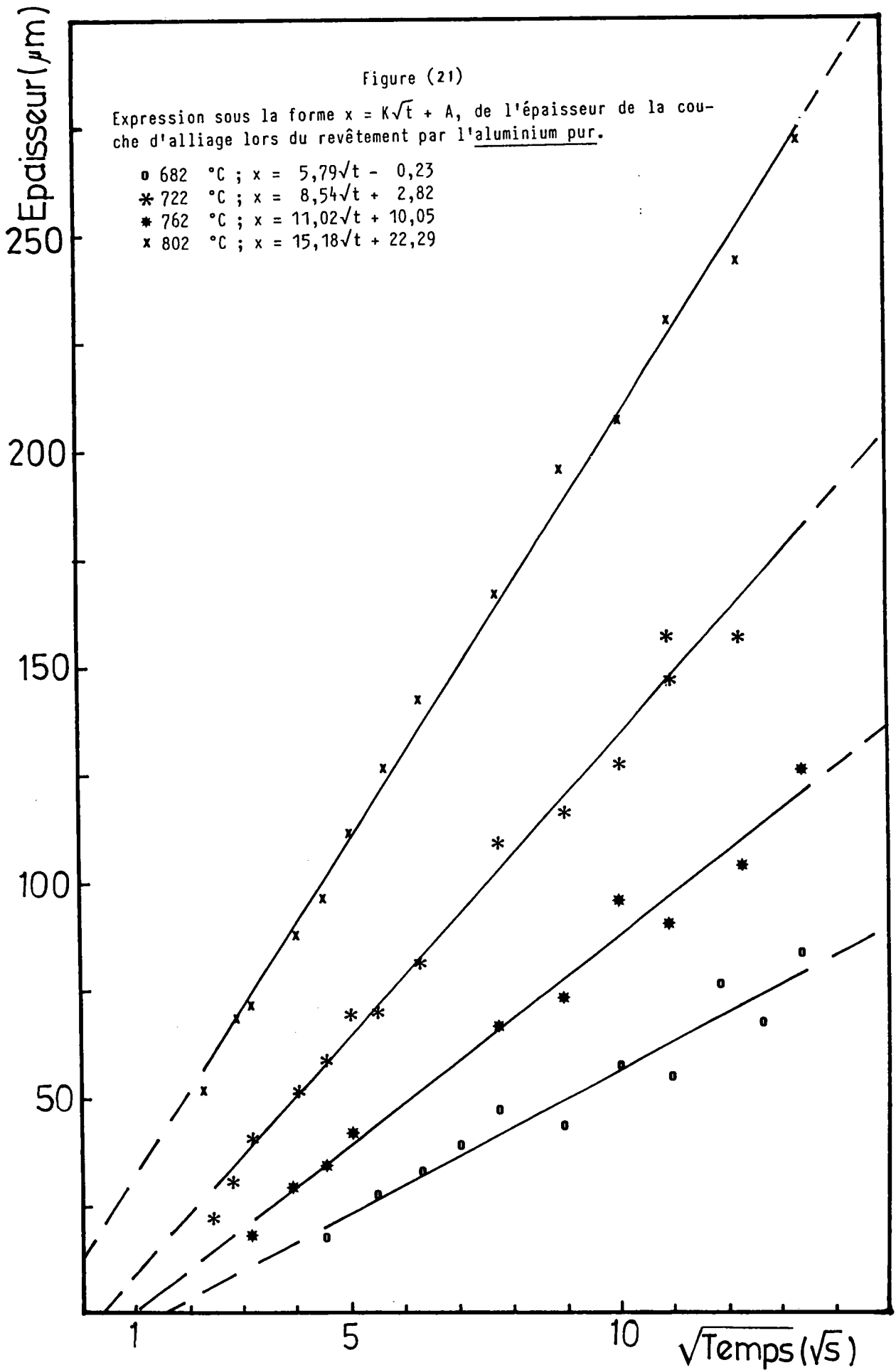
Figure (19)

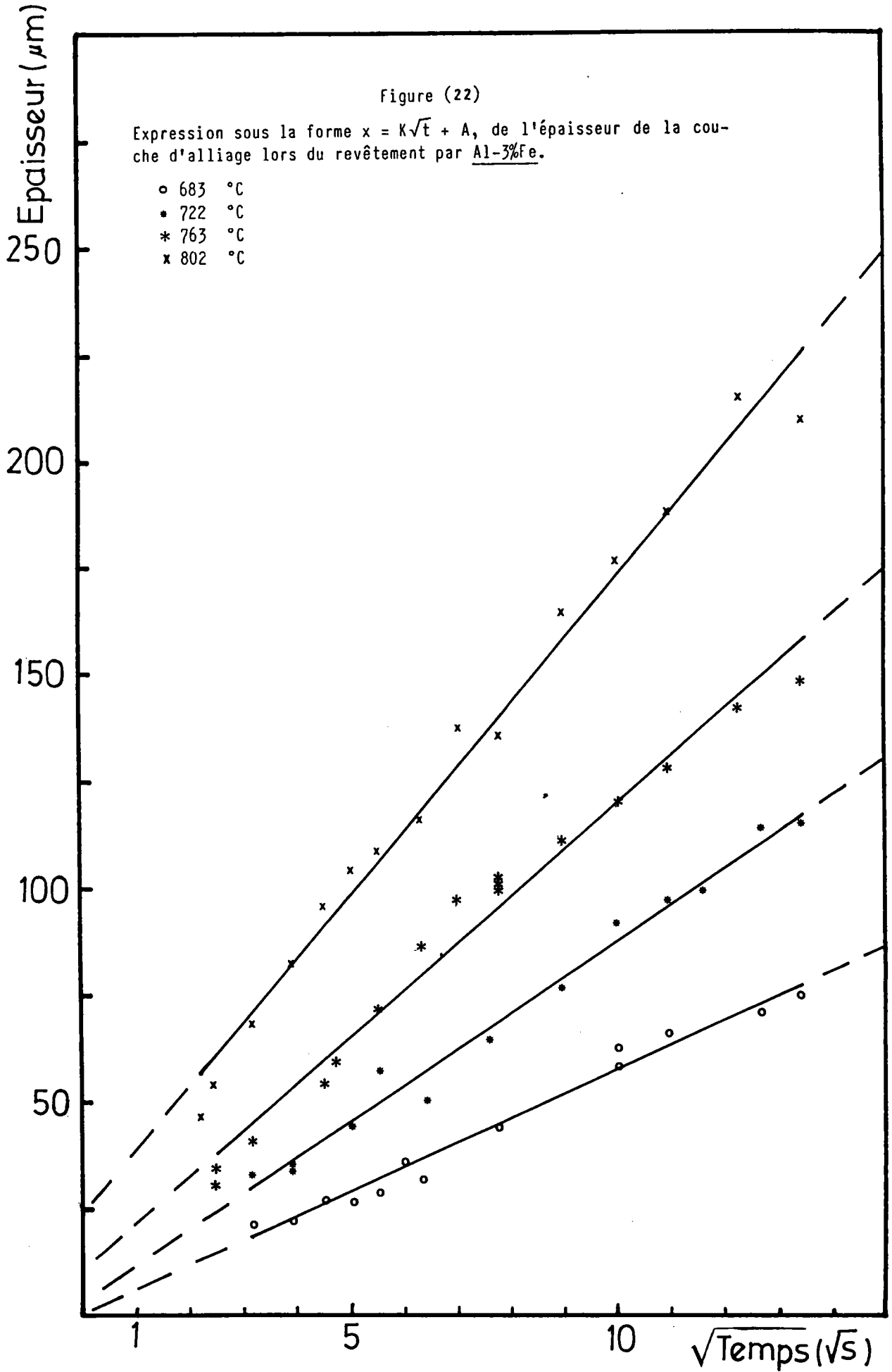
Evolution, en fonction du temps, de l'épaisseur de la couche d'alliage totale, lors du revêtement de l'acier doux par l'alu-
minium pur à la température de :

- 682 °C
- * 722 °C
- * 762 °C
- x 802 °C









- BAIN : ALUMINIUM - 3% FER

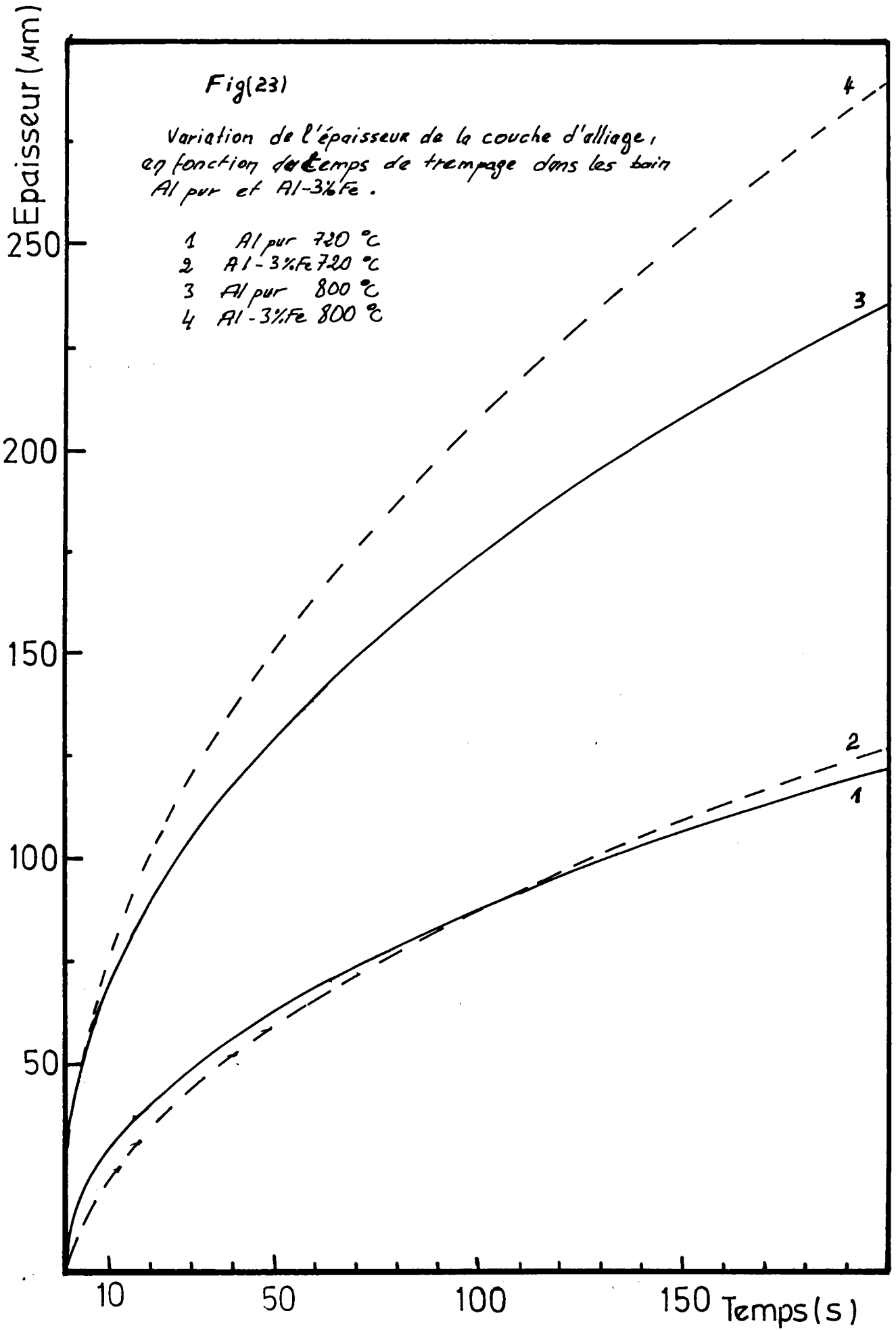
Température du bain (°C)	Ecart-type (°C)	Equation $x = A\sqrt{t} + B$ $x = (\mu\text{m}) ; t \text{ (s)}$	coefficient de corrélation, r
683	2,5	$x = 6,28 \sqrt{t} - 14,33$	0,9679
722	1,0	$x = 9,75 \sqrt{t} - 17,92$	0,9915
763	1,4	$x = 13,49 \sqrt{t} - 10,51$	0,9949
802	1,6	$x = 19,63 \sqrt{t} + 11,93$	0,9979

Ces résultats montrent que la variation de l'épaisseur x de la couche d'alliage, en fonction du temps de trempage, suit une loi parabolique : $x = K\sqrt{t} + A$. Ces résultats concordent avec ceux des autres auteurs (§ C.3). Cette loi parabolique nous indique que la croissance de l'épaisseur x de la couche d'alliage est contrôlée, apparemment, par un processus de diffusion.

On remarque que la croissance de l'épaisseur x de la couche d'alliage, dans le cas du revêtement par Al-3% Fe, est plus rapide que celle du revêtement par Al pur. Par ailleurs, pour des temps de trempage supérieurs à 60 secondes, l'écart entre deux courbes, figure (23), obtenu à la même température, est d'autant plus grand que la température du bain d'aluminage est plus élevée. Ceci peut probablement s'expliquer par la dissolution de la couche d'alliage.

En effet, l'aluminium liquide pur peut dissoudre partiellement le fer du substrat. La dissolution de la couche d'alliage est donc plus importante quand le bain d'aluminage ne contient que l'aluminium pur. Le processus de dissolution est par ailleurs un processus activé thermiquement. La partie dissoute de cette couche est en conséquence plus importante quand la température est plus élevée.

Ainsi, la croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage est contrôlée par deux processus antagonistes :



- D'une part, la croissance de la couche d'alliage par un processus de diffusion, similaire à celui qui a lieu dans les systèmes polyphasés. La variation de l'épaisseur d'une couche obéit à une loi de la forme $x = K_1 \sqrt{t}$ (§ D.1).

- D'autre part, il y a "destruction" de la couche d'alliage par un processus de dissolution. A partir de la théorie de la cinétique de dissolution (§ D.2), on peut calculer l'épaisseur de la couche d'alliage dissoute dans le volume du métal liquide :

$$\text{on a } \frac{dc}{dt} = K_{02} \frac{S}{V} (C_{\text{sat}} - C) \quad (21)$$

En intégrant l'équation (21), pour les conditions initiales, au temps $t = 0$, on a une concentration nulle du métal solide dans le métal liquide $C = 0$; après un temps de trempage t on a donc :

$$C = C_{\text{sat}} \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-K_{02} S}{V} t \right) \right\} \quad (28)$$

La masse de fer dissoute à partir de la couche d'alliage, dans le volume du métal liquide, est de :

$$M_{\text{Fe}} = x_d S \rho_{\text{CA}} \frac{\varphi}{100} \quad (29)$$

où

- x_d : épaisseur de la couche d'alliage dissoute
- S : surface du métal solide en contact avec le métal liquide
- ρ_{CA} : masse volumique de la couche d'alliage
- φ : masse de fer en % contenu dans la couche d'alliage.

Cette même masse de fer (M_{Fe}) se trouve dans la solution (métal liquide) ; elle est égale à :

$$M_{Fe} = \rho_{liq} V \frac{C}{100} \quad (30)$$

où ρ_{liq} : masse volumique du métal liquide
 V : volume de la solution (métal liquide)
 C : concentration de fer dans la solution exprimée en masse %.

En combinant les équations (28), (29) et (30), on trouve que :

$$x_d = \frac{V \rho_{liq}}{S \rho_{CA} \varphi} C_{sat} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-K_{02} S}{V} t\right) \right\} \quad (31)$$

$$x_d = B [1 - \exp(K_2 t)] \quad (31bis)$$

Cette équation montre que l'épaisseur de la couche d'alliage dissoute (x_d) dépend des conditions expérimentales telles que : la surface du substrat solide, la nature du substrat, le volume du métal liquide, etc... Ce qui rend très difficile l'utilisation des données de la littérature.

Néanmoins, pour avoir une indication sur la valeur de l'épaisseur de la couche dissoute, nous nous basons sur les valeurs du coefficient K tableau (5), calculé à partir des mesures expérimentales de la concentration du fer dissous dans un bain d'aluminium pur et faites par DENNER [3]. Dans ses expériences, DENNER a utilisé un substrat en acier dénommé CS70, dont la composition chimique est la suivante (en %) :

C	S	Si	Mn	P
0,70	0,04	0,20	0,85	0,05

A l'aide des valeurs de $\frac{dc}{dt}$ déduites des courbes expérimentales de variation de la concentration du temps de trempage t (15 à 300), on peut calculer à l'aide de la relation (21), les valeurs du coefficient K_2 à différentes températures.

Les conditions expérimentales de DENNER sont proches des nôtres ; seul le rapport volume du métal liquide (V) sur la surface du métal solide (S) était compris entre 20 et 25 cm, alors que dans nos expériences ce même rapport est égal à 6.

Tableau (5) [3]

Constante de vitesse de dissolution $K(\text{cm/s})$ en fonction de la température du bain d'aluminage

Température (°C)	704	723	740	771	826
$10^4 \times K$ (cm/s)	2,650	2,056	1,635	2,006	2,483

Pour le calcul de l'épaisseur de la couche dissoute x_d (à l'aide de la relation (31)), nous avons pris les paramètres suivants :

- V : volume de l'aluminium liquide₂ = 85 cm³
- S : surface du substrat = 15,4 cm²
- ρ_{liq} : masse volumique de l'aluminium liquide = 2,35 g/cm³
- ρ_{CA} : masse volumique de la couche d'alliage = 4,11 g/cm³
- φ : masse en % du fer dans la couche d'alliage, $\varphi = 47,5$
- C_{sat} : concentration de saturation en masse % de Fe dans Al pur :

à T	= 720	760	800
C_{sat}	= 3,6	4,9	6,2

Pour ρ_{CA} et φ , nous avons supposé que la couche d'alliage est constituée uniquement de la phase $n(\text{Fe}_2\text{Al}_5)$.

Tableau (6)

Épaisseur de la couche d'alliage dissoute (m) dans le bain ; comparaison entre les épaisseurs x_d calculées à l'aide de la relation (31) et celles obtenues à partir des courbes expérimentales.

Température (°C)	Temps 60 s		Temps 120 s		Temps 180 s	
	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée
720	5,7	-	11,3	-	16,9	5
760	6,5	7,5	13,1	17,5	19,6	23,8
800	10,2	23,8	20,3	38,8	30,4	48,7

L'épaisseur de la couche d'alliage dissoute (x_d), tableau (6), est obtenue soit par calcul, à l'aide de la relation (31), soit par mesure, en faisant la différence entre les épaisseurs de la couche d'alliage (x) (obtenue à partir des courbes expérimentales $K\sqrt{t} + A$) des revêtements Al-3% Fe et Al pur. En considérant approximativement que le processus de dissolution est absent dans le cas des revêtements par Al pur. Nous remarquons, sur ce tableau, que les valeurs calculées et mesurées ne concordent pas à 720°C, à 760 elles ont la même valeur, et à 800°C les valeurs mesurées sont toujours plus grandes que celles calculées. Ceci est dû probablement :

- D'une part, à la valeur choisie du coefficient K , ce coefficient dépendant des conditions expérimentales et de la nature de la phase ou des phases présentes. Or pour simplifier nous avons considéré que la couche d'alliage est composée uniquement de la phase η , ce qui n'est pas rigoureusement exact (§ G.3.1).

- D'autre part, à la formation de la couche limite à l'interface solide liquide, dès les premiers instants de l'immersion des échantillons dans le bain.

On sait en effet que dans tout processus de réaction solide liquide, au début de la réaction il y a formation

d'une couche limite. L'épaisseur de cette couche dépend de nombreux facteurs : la nature et l'état de la surface du solide, la composition de la solution liquide, la température de la réaction, etc...

Si on suppose que la couche limite se forme par une réaction de surface, similaire à une réaction d'érosion instantanée, de la surface du métal solide, alors l'épaisseur de cette couche est plus grande dans le cas où le bain contient de l'aluminium pur.

C'est ce que nous avons observé expérimentalement. En comprenant les courbes de la figure (23) et les tableaux (3) et (4) on observe que :

- Aux températures 680 et 720°C, au début de la réaction, entre 5 et 40 secondes, l'épaisseur de la couche d'alliage est plus grande dans le cas du revêtement par Al pur que celle du revêtement par Al-3% Fe. Et ceci est contraire à ce que l'on peut attendre si on considère uniquement, dès le début de la réaction, les deux processus précités, à savoir la diffusion et la dissolution.

- Aux températures 760 et 800°C, les deux épaisseurs sont de même grandeur, pour les temps de trempage compris entre 5 et 40 secondes. Cela est dû au fait que la concentration en fer dans le bain d'aluminiage (Al-3% Fe) est inférieure à la concentration de saturation.

Lors de l'immersion de l'acier dans l'aluminium liquide, la formation et la croissance de la couche d'alliage se font en deux étapes :

1. Formation de la couche limite au début de la réaction solide-liquide. L'épaisseur de cette couche peut être considérée constante et égale à C_0 .

2. Variation de l'épaisseur par les deux processus concurrentiels :

- a) Le processus de diffusion : dans ce cas on peut appliquer, approximativement, la théorie de déplacement des interfaces [4] (§ D.1). L'épaisseur d'une sous-couche i de zone de diffusion est proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$x_{Di} = K_{1i} \sqrt{t} \quad (32)$$

- b) Le processus de dissolution : la valeur de l'épaisseur perdue par la sous-couche i considérée peut être calculée à partir de la relation (31) :

$$x_{di} = B [1 - \exp(-K_{2i}t)] \quad (33)$$

Ainsi, à l'instant t , l'épaisseur globale d'une sous-couche i , constituant la couche d'alliage, est la somme de l'étape 1 et de l'étape 2 :

$$x_i = C_0 + x_{Di} - x_{di} \quad (34)$$

$$x_i = C_0 + K_{1i} \sqrt{t} - B[1 - \exp(-K_{2i}t)] \quad (35)$$

Cette relation ne tient pas compte du temps nécessaire pour la mise de l'échantillon (solide) à la température de la réaction. Ceci engendre un retard du début de la réaction ; ce temps de latence est noté t_0 .

En considérant que l'effet de la dissolution est nul dans le cas des revêtements par Al-3% Fe, la relation (35) devient :

$$x_i = C_0 + K_{1i} \sqrt{t - t_0} \quad (36)$$

Le calcul de la meilleure fonction $x_{\alpha} = K\sqrt{t} + A$, pour la couche contiguë au substrat (α), tableau (7), montre : d'une part, que la constante A (qui est égale à $C_0 + K_{1\alpha}\sqrt{t_0}$) augmente avec la température, sauf anomalie à 720°C. Ce qui peut s'expliquer par une augmentation plus rapide de la constante C_0 . En effet, le terme $K_{1\alpha}\sqrt{t_0}$ peut être considéré approximativement constant, puisque le coefficient K_{1i} augmente avec la température alors que le temps de latence t_0 diminue.

Dans le cas du revêtement par Al pur, l'épaisseur de la couche α suit une loi cinétique de la forme

$$x_{\alpha} = C_0 + K_{1\alpha}\sqrt{t-t_0} - B[1 - \exp - K_{2\alpha}(t-t_0)] \quad (37)$$

A l'instant $t = 0$, on a

$$x_{\alpha} (t=0) = C_0 - K_{1\alpha}\sqrt{t_0} - B[1 - \exp(K_{2\alpha}t_0)] \quad (38)$$

Par ailleurs, si on suppose que x_{α} peut être approximer par une fonction $K\sqrt{t} + A$, le calcul du coefficient K et la constante A, par la méthode de moindres au carré, tableau (7), montre que la constante A augmente avec la température comme pour les revêtements par Al-3% Fe, et que la valeur de cette constante est toujours plus grande que celle du revêtement par Al-3% Fe.

Si on suppose que $K_{1\alpha}\sqrt{t_0}$ a la même valeur pour les revêtements par Al pur et par Al-3% Fe, alors :

$$C_0(\text{Al-3\% Fe}) = C_0(\text{Al pur}) - B[1 - \exp(K_{2\alpha}t_0)] \quad (39)$$

Le terme $B[1 - \exp(K_{2\alpha}t_0)]$ est positif, ce qui montre que :

$$C_0(\text{Al pur}) > C_0(\text{Al-3\% Fe}) \quad (40)$$

Ceci confirme l'hypothèse que la couche limite formée dans le cas de revêtement par Al pur est plus grande que celle formée par Al-3% Fe et explique que, pour les temps de trempage courts, l'épaisseur de la couche α , obtenue expérimentalement, est plus grande que dans le cas de Al pur, sauf à 800°C, à l'inverse de ce que l'on obtient pour les temps de trempage longs, tableau (8).

Tableau (7)

Épaisseur de la couche contiguë au substrat (x_α) approximée par une fonction $K\sqrt{t} + A$
 x_α (μm), t (s)

Température (°C)	Revêtement par Al pur	Revêtement par Al-3% Fe
680	$5,80\sqrt{t} - 6,24$	$6,28\sqrt{t} - 10,33$
720	$8,49\sqrt{t} - 4,94$	$9,75\sqrt{t} - 13,95$
760	$11,02\sqrt{t} + 4,06$	$13,49\sqrt{t} - 6,57$
800	$15,18\sqrt{t} + 16,29$	$19,63\sqrt{t} + 7,93$

Tableau (8)

Épaisseur de la couche contiguë au substrat (x_α) obtenue expérimentalement

Température (°C)	680		720		760		800	
	Al-3%Fe	Al pur	Al-3%Fe	Al pur	Al-3%Fe	Al pur	Al-3%Fe	Al pur
5	-	-	-	-	-	-	47,6	40,2
6	-	-	-	-	18,0	28/26,4	-	-
10	14,7	15,2	14,0	26,9	36,8	34,7	66,0	62,0
15	-	-	25,3	29,6	-	-	-	-
20	13,4	20,8	-	-	54,5	47,9	92,0	89,6
25	-	-	38,0	48,4	-	-	107,3	88,3
30	23,9	22,6	39,5	51,4	66,4	65,8	-	-
100	52,7	57,0	91,7	86,2	123,3	114,5	203,2	170,3
120	51,1	60,5	100,0	91,8	142,3	122,3	240,0	182,4
180	79,8	69,4	122,3	109,7	178,0	142	268,0	204,2

H.2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La croissance isotherme de l'épaisseur de la couche d'alliage suit une loi parabolique de la forme $K\sqrt{t} + A$. Et par analogie aux autres processus activés thermiquement, la constante de vitesse K obéit à la loi d'ARRHENIUS :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (41)$$

où

Q est l'énergie d'activation du processus (J/mole)

R est la constante des gaz parfaits, 8,314 (J/mole.K)

T est la température absolue (K).

Nous avons tracé les courbes (figure (24)) $\ln(K)$ en fonction de $1/T$; la pente de la droite obtenue est égale à $- Q/RT$.

$$\ln(K) = \left(\frac{-Q}{R}\right) \frac{1}{T} + C_{ste} \quad (42)$$

A partir des différentes valeurs des pentes déterminées à partir des courbes $\ln(K) = t(1/T)$, nous avons trouvé les énergies d'activation :

$$\begin{aligned} Q_{(Al)} &= 67,2 \text{ KJ/mole} \\ Q_{(Al-3\%Fe)} &= 77,6 \text{ KJ/mole.} \end{aligned}$$

Les valeurs respectives de $Q_{(Al)}$ et $Q_{(Al-3\%Fe)}$ consolident l'hypothèse que la croissance de la couche d'alliage est contrôlée par deux processus antagonistes, un processus de diffusion et un processus de dissolution. L'énergie d'activation apparente du processus global est approximativement égale à la différence entre l'énergie d'activation du processus de diffusion et l'énergie d'activation du processus de dissolution, plus les énergies de formation des phases présentes dans la couche d'alliage.

Figure (24)

Calcul de l'énergie d'activation du processus de formation de la
couche d'alliage à partir de la pente de la droite
 $\ln(K) = f(1/T)$ (T en K)

- * $Q_{(Al)}$ = 67,2 KJ/mole
- * $Q_{(Al-3\%Fe)}$ = 77,6 KJ/mole
- * $Q_{(Al-3\%Fe-1\%Si)}$ = 98,1 KJ/mole

$\ln(k)$

3,0

2,5

2,0

1,5

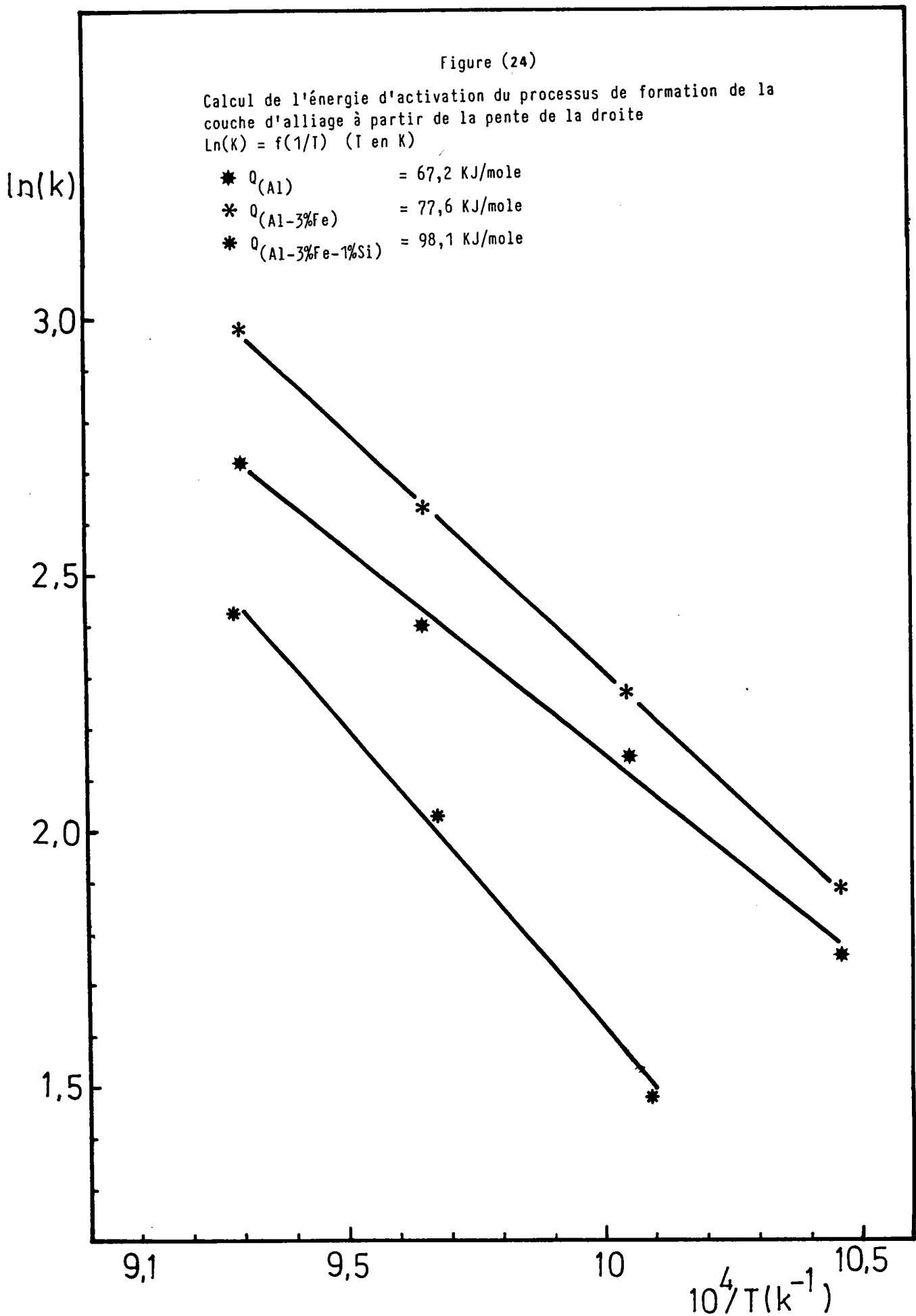
9,1

9,5

10

10,5

$10^4/T (K^{-1})$



HEUMANN et al [1] trouvent une énergie d'activation de 55 KJ/mole lors d'expériences utilisant un bain d'aluminium saturé en fer. DENNER [3], exprimant ses résultats cinétiques sous la forme $x = Kt^n$, les valeurs de n sont comprises entre 0,40 et 0,60. A partir de ses résultats expérimentaux obtenus pour différents substrats, nous avons pu recalculer les valeurs des énergies d'activation que nous présentons dans le tableau ci-dessous :

Type de substrat	Bain Al pur	Bain Al,Fe
Fer Remko	87,2	40,9
Acier CR4	86,5	25,8
Acier GKN	133,9	32,5

Les substrats ont la composition suivante (en %) :

	C	S	Si	Mn	P
Fer Remko	0,03	0,01	0,01	0,01	0,002
Acier CR4	0,05	0,02	0,01	0,38	0,004
Acier GKN	0,17	0,04	0,32	0,68	0,03

Ces valeurs de l'énergie d'activation en concordent pas avec les nôtres. Ceci, à notre avis, est dû essentiellement à la méthode de dépouillement des résultats expérimentaux. DENNER a procédé ainsi :

- Après mesure de l'épaisseur de la couche d'alliage, il a calculé les fonctions $x = Kt^n$, par la méthode de moindres au carré en utilisant :

* Dans le cas de revêtement par Al pur, les temps de trempage jusqu'à 60 secondes. Les autres points expérimentaux (60 à 300 secondes) étaient en dessous du prolongement de la courbe calculée. Cet écart est expliqué par l'effet de

la dissolution de la couche d'alliage. Ceci n'est pas tout-à-fait vrai puisque, aux temps courts de trempage, il y a des phénomènes transitoires (temps de latence, formation de la couche limite) qui ont une grande influence, comme nous l'avons montré.

* Dans le cas de revêtement par Al, Fe, les temps de trempage jusqu'à 300, et trouve des valeurs de n comprises entre 0,44 et 0,56 et de bons degrés de corrélation entre x et t . A partir de ces constatations, il confirme son hypothèse.

Pour le calcul de l'énergie d'activation, il approxime les points expérimentaux par une fonction $x = K\sqrt{t} + A$ et utilise la relation

$$ty = K^{-1} \exp\left(\frac{+Q}{RT}\right)$$

où ty est le temps nécessaire pour obtenir une épaisseur égale à y μm .

A partir de la pente de la fonction $\text{Ln}(ty) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, il détermine l'énergie d'activation que nous citons ci-dessous (bain Aluminium saturé en fer).

Type de substrat	Energie d'activation (KJ/mole)	
	$y = 50 \mu\text{m}$	$y = 100 \mu\text{m}$
Substrat Fer Remko	$Q = 145,9$	154,8
Substrat Acier CR4	$Q = 154,6$	160,0
Substrat Acier GKN	$Q = 177,6$	162,0

Ces valeurs sont trop grandes relativement aux nôtres. Mais ces valeurs sont dépendantes de la valeur de y choisie.

Alors que si on calcule, à partir de ses résultats expérimentaux, l'énergie d'activation par la même méthode

appliquée à nos résultats, on trouve :

Fer Remko	82,1 KJ/mole
Acier CR4	82,9 KJ/mole
Acier GKN	89,0 KJ/mole.

Ces valeurs recalculées sont très proches de celles qu'on trouve.

H.2.3. CONCLUSION

L'interaction entre l'acier doux et l'aluminium liquide ou l'alliage d'aluminium - 3% Fer liquide, donne naissance à une couche dite d'alliage. La variation de l'épaisseur de cette couche est exprimée généralement sous la forme $x = K\sqrt{t} + A$. Le tracé des courbes x en fonction de t montre que :

- La croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage est généralement et globalement plus rapide dans le cas du revêtement par Al-3% Fe.

- Cependant, au tout début de la réaction, on observe que l'épaisseur de la couche d'alliage obtenue dans le cas du revêtement par Al pur est plus grande que celle obtenue dans le cas du revêtement par Al-3% Fe.

Cela traduit le fait que la formation de la couche d'alliage se fait en deux étapes :

1. Formation d'une couche limite au début de l'immersion de l'échantillon dans le métal liquide.

2. Variation de l'épaisseur de la couche obtenue par deux processus antagonistes ; croissance par un processus de diffusion et décroissance par un processus de dissolution.

Et, en tenant compte du temps de latence, l'épaisseur globale d'une sous-couche i constituant la couche d'alliage s'écrit :

$$x_i = \underbrace{C_0}_1 + \underbrace{K_{1i} \sqrt{t-t_0}}_2 - \underbrace{B [1 - \exp - K_{2i} (t-t_0)]}_3$$

où

- . le terme 1 est l'épaisseur de la couche limite
- . le terme 2 est l'épaisseur due à la diffusion
- . le terme 3 est l'épaisseur due à la dissolution
- . t_0 est le temps de latence.

Le calcul de l'énergie d'activation apparente du processus de croissance de la couche d'alliage, pour les deux types de bains, donne :

$$Q_{(Al)} = 67,2 \text{ KJ/mole}$$

$$Q_{(Al-3\%Fe)} = 77,6 \text{ KJ/mole.}$$

Ce résultat traduit que l'énergie d'activation apparente du processus global de la couche d'alliage, est égale, approximativement, à la différence entre l'énergie d'activation du processus de diffusion, et celui de dissolution, ces deux processus étant concurrentiels.

H.3. REVETEMENT Al-3% Fe-X% Si

Nous avons montré (§ G) que la morphologie des revêtements des aciers par les alliages Al-3% Fe-X% Si dépend de la concentration du silicium. Ainsi nous présentons les résultats dans l'ordre indiqué ci-dessous :

- Revêtements par Al-3% Fe-1% Si
- Revêtements par Al-3% Fe-(4 et 7)% Si
- Revêtements par Al-3% Fe-10% Si.

A l'aide de ces résultats, nous allons essayer de confirmer, d'une part le mécanisme adopté au paragraphe précédent, et de déduire d'autre part le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage formée, lors de l'addition du silicium dans le bain d'aluminiage.

La couche d'alliage est composée de plusieurs sous-couches. L'épaisseur totale de la couche d'alliage totale est désignée par x . L'épaisseur de la couche contiguë au substrat et de celle contiguë au revêtement extérieur sont désignées respectivement par α et β .

H.3.1. REVETEMENT Al-3% Fe-1% Si

La couche d'alliage formée lors de l'interaction entre l'acier doux et l'alliage Al-3% Fe-1% Si liquide est constituée de deux parties :

- Une couche β , contiguë au revêtement extérieur, dont l'épaisseur est pratiquement constante ; elle est de 4,6 et de 6,5 μm , respectivement aux températures de 720 et 760°C. A la température de 800°C cette couche présente une épaisseur irrégulière.

- Une couche α , adjacente au substrat, dont l'épaisseur évolue avec le temps de trempage.

L'épaisseur totale de la couche d'alliage x , en fonction du temps de trempage t à diverses températures, est donnée dans le tableau (9). Et le tracé des courbes x en fonction de t , figure (25), montre que cette épaisseur peut être exprimée sous la forme $x = K\sqrt{t} + A$, figure (26). Le calcul de ces équations, pour les différentes températures, par la méthode de moindres au carré, donne :

Température (°C)	$x = K\sqrt{t} + A$ x (µm), t (s)	coefficient de corrélation r
717	$4,38\sqrt{t} - 3,28$	0,9821
760	$7,62\sqrt{t} + 1,18$	0,9884
803	$11,29\sqrt{t} + 5,08$	0,9948

Ces résultats montrent que l'épaisseur x peut être approximée par la relation $K\sqrt{t} + A$, avec un bon degré de corrélation entre x et t .

Le tableau (10) montre que la croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage est moins rapide dans le cas du revêtement Al-3% Fe-1% Si que dans le cas des revêtements Al, et Al-3% Fe.

Tableau (10)

Épaisseur de la couche d'alliage, en fonction du temps, sous forme de $K\sqrt{t} + A$. Influence de la composition du bain d'aluminage.

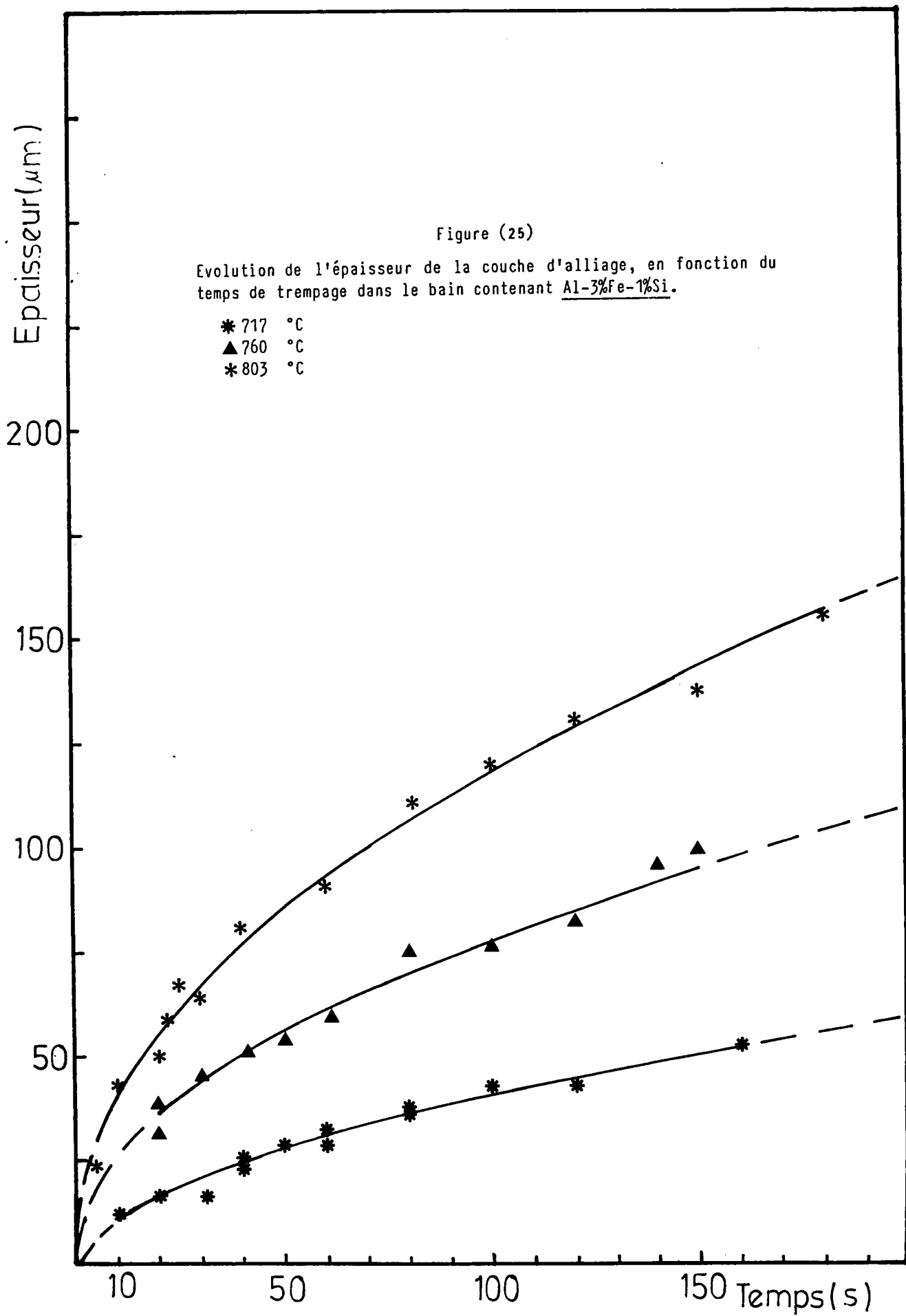
Température (°C)	Al x (µm), t (s)	Al-3% Fe x (µm), t (s)	Al-3% Fe-1% Si x (µm), t (s)
720	$8,54\sqrt{t} + 2,82$	$9,75\sqrt{t} - 17,92$	$4,38\sqrt{t} - 3,28$
760	$11,02\sqrt{t} + 10,05$	$13,49\sqrt{t} - 10,51$	$7,62\sqrt{t} + 1,18$
800	$15,18\sqrt{t} + 22,29$	$19,63\sqrt{t} + 11,93$	$11,29\sqrt{t} + 5,08$

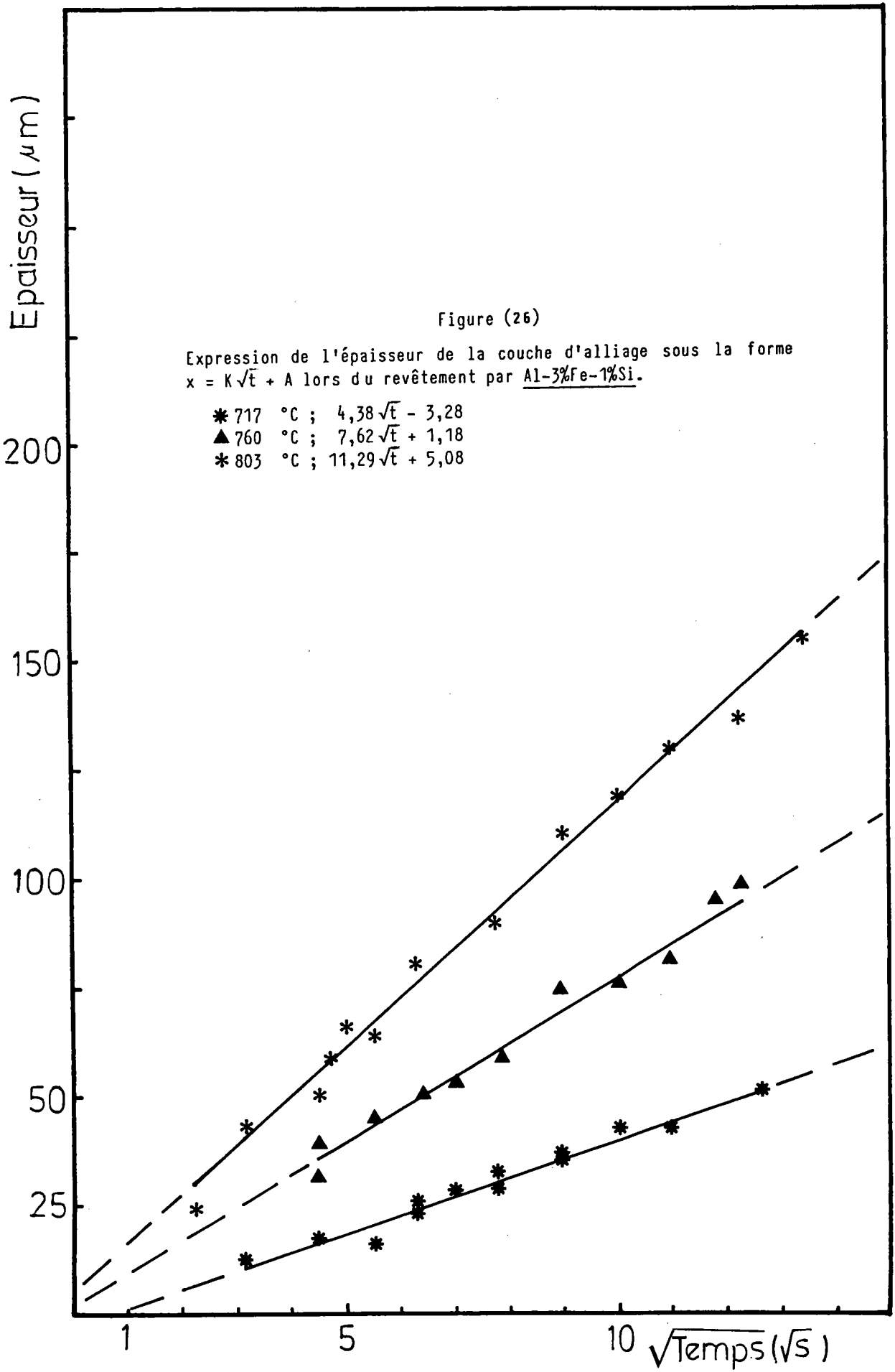
Tableau (9)

Epaisseur de la couche d'alliage en fonction de la température du bain d'aluminiage, Al-3%Fe-1%Si en masse, et du temps de trempage.

Température du bain \bar{T} (°C) ; Ecart-type σ_n (°C)
 Epaisseur moyenne \bar{x} (μm) ; Ecart-type σ_n (μm)

Temps (s)	717,7 ; 2,6		760,6 ; 3,0		803,4 ; 2,5	
	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)	\bar{x} (μm)	σ_n (μm)
5	-	-	-	-	24,2	1,8
10	12,6	3,3	-	-	42,9	4,2
20	16,7	1,2	31,4	1,5	50,4	4,7
"	-	-	39,7	1,6	-	-
22	-	-	-	-	58,8	1,0
25	-	-	-	-	66,4	2,3
30	18,0	3,5	45,6	2,3	63,6	2,4
40	23,0	2,4	50,9	2,8	80,8	1,8
"	26,0	1,6	-	-	80,9	2,9
50	28,9	1,7	53,7	6,8	-	-
60	28,5	2,8	59,2	2,2	90,9	4,2
"	32,6	3,5	-	-	-	-
80	36,0	4,8	75,1	3,2	110,5	4,4
"	37,1	3,6	-	-	-	-
100	43,0	4,2	76,1	6,6	119,3	2,4
120	42,2	5,8	81,8	3,7	130,3	5,7
140	-	-	95,9	2,2	-	-
150	-	-	99,3	3,5	137,2	7,3
160	52,4	2,1	-	-	-	-
180	-	-	-	-	155,5	8,4





La couche d'alliage du revêtement Al-3% Fe-1% Si est probablement constituée de phases, de composition très proche de celles constituant celles des revêtements Al et Al-3% Fe (Planches I et II).

La couche α du revêtement Al-3% Fe-1% Si, comme celles des revêtements Al et Al-3% Fe, a une croissance en forme de langue. Il est probable que cette couche est constituée par la phase η (Fe_2Al_5). La présence de cette phase a été identifiée par de nombreux auteurs (§ C.2). Les travaux de SHUBERT et al [49] montrent que la phase η cristallise dans le système orthorhombique ; les noeuds de l'axe c sont occupés uniquement par les atomes d'aluminium. Les sites de l'axe c ne sont, par ailleurs, occupés qu'à 70%.

Par conséquent, l'entrée du silicium en solution solide dans cette phase, en occupant les sites vacants, entrave la diffusion à travers cette phase, et inhibe la croissance de l'épaisseur de la couche d'alliage. Le diamètre atomique du silicium est inférieur à celui de l'aluminium, il est égal à 1,32 Å, alors que celui d'aluminium est égal à 1,43 Å.

L'énergie d'activation du processus de croissance de la couche d'alliage du revêtement Al-3% Fe-1% Si a été déterminée et est égale à :

$$Q_{\text{Al-3\% Fe-1\% Si}} = 98,1 \text{ KJ/mole}$$

Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour le revêtement Al-3% Fe (77,6 KJ/mole). Ce qui confirme l'hypothèse précédente de l'inhibition de la croissance par diffusion, car la barrière de potentiel que doivent franchir les atomes Al, pour passer d'un site à un autre, est augmentée par le blocage des sites vacants que viennent occuper les atomes de silicium.

Ce mécanisme a été avancé par NICHOLLS [30]. Nos résultats expérimentaux le confirment, dans le cas du bain d'aluminiage contenant 1% de silicium.

H.3.2. REVETEMENT Al-3% Fe-(4-7)% Si

La couche d'alliage formée lors de l'interaction entre l'acier doux et les alliages d'aluminium liquide Al-3% Fe-4 et 7% Si, est constituée de :

- Une couche β contiguë au revêtement extérieur, tableaux (11) et (12). Son épaisseur reste sensiblement constante ; les valeurs des moyennes arithmétiques sont :

Température (°C)	720	760	800
	$x_2(\mu\text{m})$ $\sigma_n(\mu\text{m})$	$x_2(\mu\text{m})$ $\sigma_n(\mu\text{m})$	$x_2(\mu\text{m})$ $\sigma_n(\mu\text{m})$
Al-3%Fe-4%Si	4,9 1,3	5,3 1,1	4,9 1,5
Al-3%Fe-7%Si	6,2 1,4	8,3 0,9	8,3 1,2

- Une couche α adjacente au substrat, tableaux (11) et (12), dont l'épaisseur évolue en fonction du temps de trempage.

Nous avons mis en évidence une troisième couche, d'épaisseur très fine, à l'interface des deux couches α et β . Pour le revêtement Al-3% Fe-7% Si, pour des temps de trempage de 20 et 30 secondes, l'épaisseur est respectivement d'environ 2 et 4 μm .

Les courbes expérimentales, épaisseur totale de la couche d'alliage $x(\mu\text{m})$ et épaisseur de la couche contiguë au substrat $\alpha(\mu\text{m})$, en fonction du temps de trempage $t(\text{s})$, figures (27) et (28), montrent que l'évolution de l'épaisseur de ces couches peut être également exprimée sous la forme $x = K\sqrt{t} + A$, tableau (13). Les degrés de corrélation entre x ou α et t sont moins bons que ceux des revêtements cités précédemment.

Ceci est probablement dû aux effets de la convection dans le bain. Dans le cas des revêtements ne contenant pas

Tableau (11)

Epaisseur des couches, constituant la couche d'alliage, en fonction de la température d'aluminage et du temps de trempage dans l'alliage Al-3%Fe-4%Si.

Température du bain (°C) ; Ecart-type (°C)

Epaisseur *(μm)

Temps (s)	723,0 ; 2,2			762,9 ; 4,4			801,9 ; 1,4		
	x	α	β	x	α	β	x	α	β
5	-	-	-	9,7	3,6	6,1	13,5	7,2	6,4
6	-	-	-	-	-	-	13,2	6,9	6,3
10	-	-	-	14,1	6,8	7,3	14,2	8,2	6,0
15	-	-	-	-	-	-	18,6	11,6	7,0
"	-	-	-	-	-	-	14,3	11,5	2,8
20	9,3	5,4	3,9	15,6	10,2	5,4	14,3	11,3	3,0
"	7,3	3,6	3,7	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	19,0	13,6	5,4
30	10,7	10,4	0,3	15,6	11,1	4,6	20,6	14,2	5,4
35	-	-	-	-	-	-	19,7	15,9	3,8
40	13,9	9,3	4,6	19,1	14,3	4,8	-	-	-
"	-	-	-	17,0	13,4	3,6	-	-	-
50	14,7	9,6	5,1	-	-	-	19,9	15,0	4,9
"	11,9	10,3	1,6	-	-	-	-	-	-
60	19,0	14,0	5,0	20,3	15,0	5,3	22,4	17,7	4,7
80	19,6	14,4	5,2	22,5	17,5	5,0	22,3	18,5	3,8
"	19,5	14,0	5,5	22,3	16,7	5,6	-	-	-
100	23,6	17,2	6,4	22,7	18,4	4,3	23,3	18,6	4,7
120	19,9	16,7	3,2	-	-	-	22,0	20,0	2,0
130	-	-	-	32,6	28,7	4,0	-	-	-
"	-	-	-	29,6	23,5	6,1	-	-	-
150	26,6	19,0	7,6	-	-	-	32,0	25,4	6,6
160	-	-	-	36,3	30,9	5,4	-	-	-
"	-	-	-	32,6	25,3	7,3	-	-	-
180	27,6	24,5	3,1	-	-	-	-	-	-

- * x : Epaisseur de la couche d'alliage.
- α : Epaisseur de la couche adjacente au substrat.
- β : Epaisseur de la couche adjacente au revêtement extérieur.

Tableau (12)

Epaisseur des couches constituant la couche d'alliage, en fonction de la température d'aluminage et du temps de trempe dans l'alliage Al-3%Fe-7%Si.

Température du bain (°C) ; Ecart-type (°C)

Epaisseur *(μm)

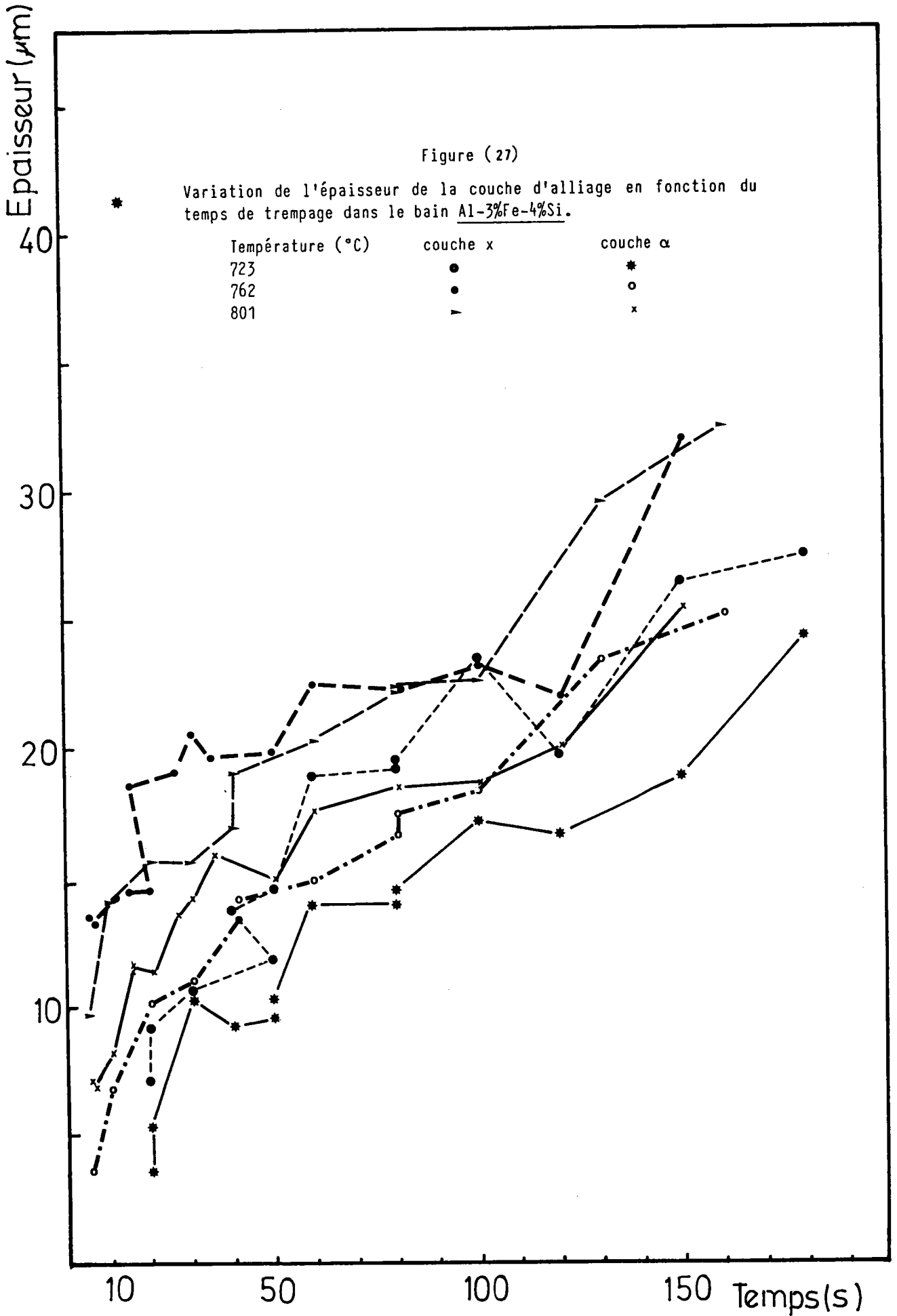
Temps (s)	722,0 ; 2,8			762,1 ; 1,8			800,5 ; 1,7		
	x	α	β	x	α	β	x	α	β
5	-	-	-	9,3	1,5	7,8	9,7	2,5	7,2
"	-	-	-	-	-	-	9,6	2,8	6,8
10	-	-	-	10,9	3,0	7,9	12,3	3,8	8,5
"	-	-	-	-	-	-	11,9	4,4	7,5
15	-	-	-	-	-	-	12,6	5,6	7,0
20	8,9**	1,5	5,3	11,5	5,0	6,5	12,3	3,4	8,9
"	-	-	-	11,2	3,0	8,2	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	12,2	4,8	7,4
30	9,6**	1,5	4,3	12,3	3,6	8,7	15,2	4,7	10,5
35	-	-	-	11,5	4,8	6,7	-	-	-
40	9,4	4,6	4,8	14,3	5,5	8,8	13,5	5,5	8,0
60	12,8	8,1	4,7	14,9	5,9	9,0	16,2	6,7	9,5
80	14,7	7,5	7,2	13,9	5,4	8,5	15,4	6,1	9,3
100	14,8	8,4	6,4	17,5	7,8	9,7	15,6	6,2	9,4
120	18,7	10,4	8,3	19,5	10,1	9,4	18,1	9,3	8,8
150	19,5	12,1	7,4	17,4	8,8	8,6	16,7	10,6	6,1
180	20,5	13,3	7,2	18,6	10,8	7,8	19,3	10,4	8,9

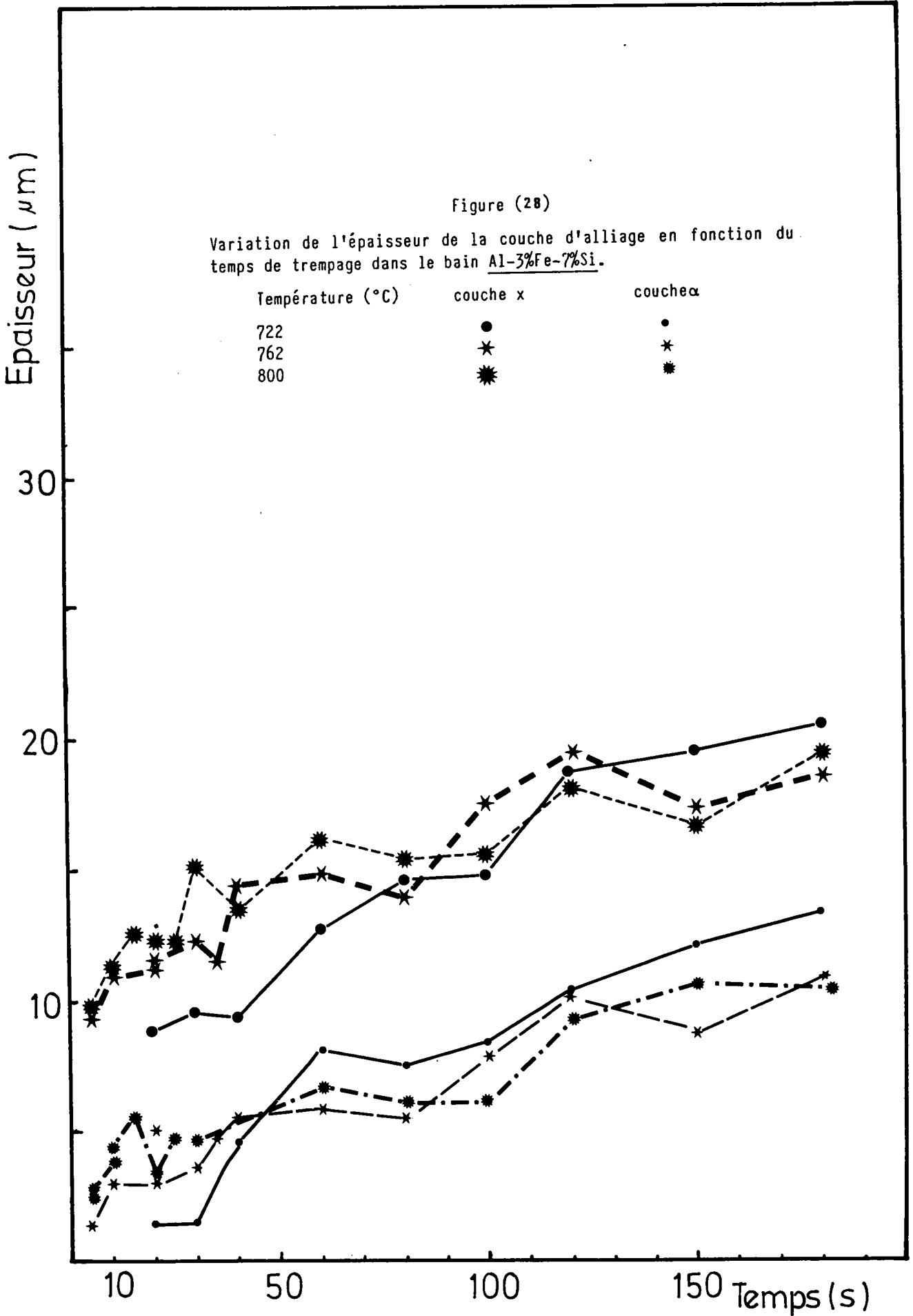
* x : Epaisseur de la couche d'alliage.

α : Epaisseur de la couche adjacente au substrat.

β : Epaisseur de la couche adjacente au revêtement extérieur.

** La couche d'alliage est constituée de trois couches juxtaposées.





le silicium ou contenant 1% de silicium, les phases intermétalliques susceptibles d'être présentes dans la couche d'alliage sont solides (voir diagramme Al, Fe) à la température d'aluminiage, tandis que celles formées dans le cas de revêtement par des alliages riches en silicium sont en phase liquide, voire légèrement en dessous du liquidus.

Tableau (13)

Variation de l'épaisseur totale de la couche d'alliage, de l'épaisseur de la couche contiguë au substrat, en fonction du temps de trempage, exprimée sous la forme $x = K\sqrt{t} + A$, x en μm et t en secondes. Influence de la température et de la concentration du silicium dans le bain d'aluminiage. r est les coefficient de corrélation entre x et t .

Température (°C)	Epaisseur totale de la couche d'alliage x		Epaisseur de la couche contiguë au substrat α	
		r		r
Revêtements Al-3% Fe-4% Si				
723,0	$2,20\sqrt{t} - 0,89$	0,9606	$1,94\sqrt{t} - 2,99$	0,9664
762,9	$1,95\sqrt{t} + 5,84$	0,9730	$1,93\sqrt{t} + 0,55$	0,9882
801,9	$1,45\sqrt{t} + 10,27$	0,9632	$1,59\sqrt{t} + 4,47$	0,9693
Revêtements Al-3% Fe-7% Si				
722,0	$1,43\sqrt{t} + 1,65$	0,9816	$1,34\sqrt{t} - 4,38$	0,9745
762,1	$0,88\sqrt{t} + 7,59$	0,9446	$0,77\sqrt{t} + 0,17$	0,9516
800,5	$0,73\sqrt{t} + 9,23$	0,9372	$0,65\sqrt{t} + 1,52$	0,9368

Les énergies d'activation apparentes du processus de formation de la couche d'alliage x ont été déterminées à partir des différentes valeurs des pentes des courbes $\ln(K) = f(1/T)$ et elles sont égales à :

$$Q_{\text{Al-3\% Fe-4\% Si}} = - 46,7 \text{ KJ/mole}$$

$$Q_{\text{Al-3\% Fe-7\% Si}} = - 77,4 \text{ KJ/mole.}$$

Ces valeurs sont négatives. Ceci confirme l'hypothèse que le processus de formation de la couche d'alliage est

gouverné par les deux processus concurrentiels précités, à savoir le processus de diffusion et le processus de dissolution. Par ailleurs, les valeurs des énergies d'activation montrent que l'inhibition de l'épaisseur est due plus à une augmentation de la vitesse de dissolution de la couche d'alliage qu'à une réduction de la vitesse de diffusion. Les phases constituant la couche d'alliage des revêtements par Al-3% Fe-(4 et 7)% Si sont de nature très proche, mais elles sont très différentes de celles obtenues dans le cas des revêtements par Al, Al-3% Fe et Al-3% Fe-1% Si. Elles doivent être plus solubles dans le bain d'alliage liquide que les autres.

H.3.3. REVETEMENT Al-3% Fe-10% Si

Lors de l'interaction entre l'acier doux et l'alliage d'aluminium liquide Al-3% Fe-10% Si, la morphologie de la couche d'alliage change avec la température de la réaction. On distingue nettement deux cas :

1. Aux températures 700 et 720°C, la couche d'alliage est constituée de deux parties :

- une couche α contiguë au substrat, dont l'épaisseur augmente en fonction de la durée d'immersion, tableau (14) et figure (29),
- une couche β adjacente au revêtement extérieur. Son épaisseur évolue très peu avec le temps de trempage, tableau (14) et figure (29).

2. Aux températures 740, 760 et 800°C, la couche d'alliage est constituée de deux couches :

- une première couche α , d'épaisseur très faible et pratiquement constante en fonction du temps d'immersion, tableau (14) et figure (30),
- une deuxième couche β dont l'épaisseur est pratiquement constante avec le temps de trempage, tableau (14). Ceci résulte sans doute du fait

Tableau (14)

Epaisseur des couches constituant la couche d'alliage, en fonction de la température et du temps de trempage dans l'alliage Al-3%Fe-10%Si.

Epaisseur (μm)

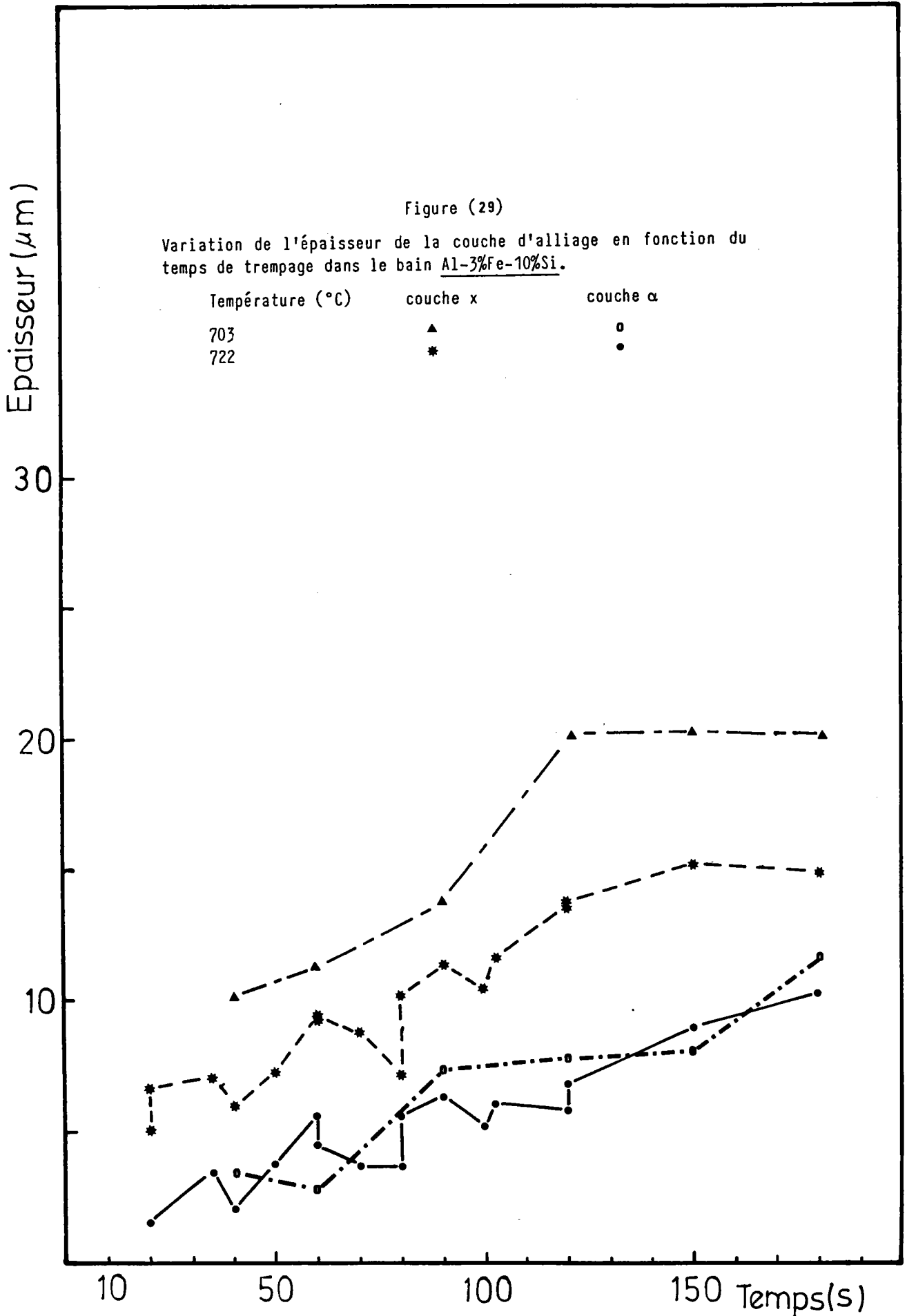
Temps (s)	703,5 ; 3,0			722,4 ; 2,5			742,8	758,6	801,8
	x	α	β	x	α	β	1,7	4,4	1,6
							x	x	x
5	-	-	-	-	-	-	4,6	-	10,2
10	-	-	-	-	-	-	-	13,7	12,6
"	-	-	-	-	-	-	-	11,9	-
15	-	-	-	-	-	-	5,4	11,1	11,1
20	-	-	-	5,1	1,5	4,1	4,7	12,3	10,1
"	-	-	-	6,6	1,5	4,6	6,0	-	13,2
25	-	-	-	-	-	-	-	13,0	-
30	-	-	-	-	-	-	4,7	12,5	10,3
35	-	-	-	7,1	3,5	3,6	-	-	-
40	10,2	3,4	6,8	6,0	2	4,0	5,4	12,1	10,4
50	-	-	-	7,3	3,8	3,5	6,0	15,4	-
60	11,3	2,9	8,4	9,4	5,6	3,8	6,7	14,5	9,7
"	-	-	-	9,3	4,5	4,8	-	-	-
70	-	-	-	8,8	3,7	5,1	-	13	-
80	-	-	-	10,3	6,6	3,7	7,6	-	10,9
"	-	-	-	7,2	3,7	3,5	-	-	-
90	13,8	7,4	6,4	11,4	6,3	5,1	-	12,7	-
100	-	-	-	10,5	5,2	5,3	7,3	-	10,7
105	-	-	-	11,7	6,1	5,6	-	-	-
110	-	-	-	-	-	-	-	15,5	-
120	20,2	7,9	12,3	13,8	5,8	8,0	4,6	-	14,0
"	-	-	-	13,6	6,9	6,7	-	-	-
130	-	-	-	-	-	-	-	13,0	-
150	20,3	8,1	12,2	15,2	9,0	6,2	5,5	15,0	10,2
180	20,2	11,8	8,4	14,9	10,3	-	7,4	-	10,3
"	-	-	-	-	-	-	5,7	-	-

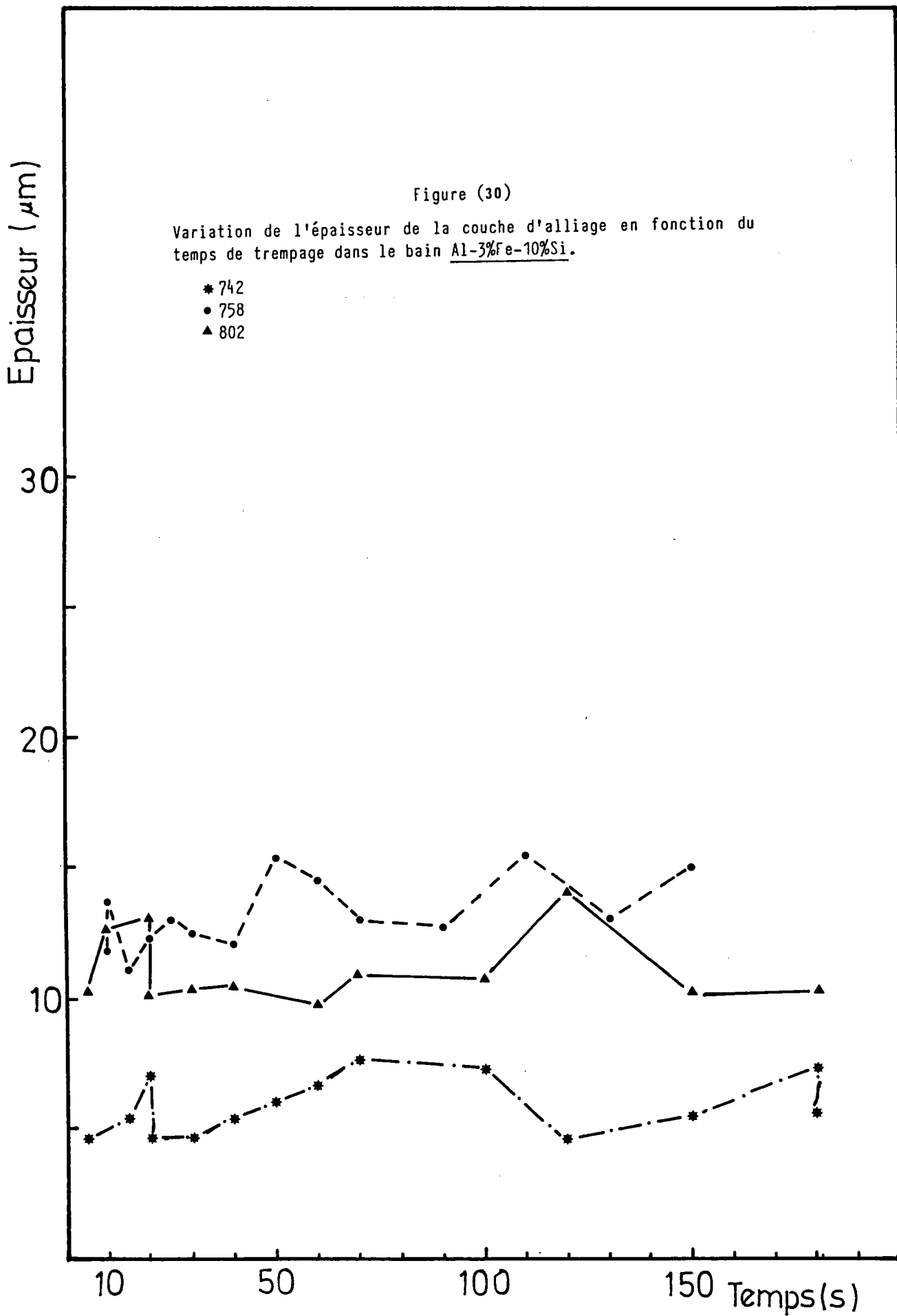
x : Epaisseur de la couche d'alliage.

α : Epaisseur de la couche adjacente au substrat.

- pour 742,8 et 758,6 α est de l'ordre de 2 μm

- pour 801,8 α est de l'ordre de 1 μm .





qu'à ces températures la vitesse de formation de la couche d'alliage par un processus de diffusion est pratiquement égale à la vitesse de dissolution de la couche lorsque, après quelques temps, le régime stationnaire est établi.

Les valeurs numériques des épaisseurs (μm) des couches composant la couche d'alliage des revêtements par Al-3% Fe-10% Si, sont données ci-dessous, soit sous forme de $K\sqrt{t} + A$ si l'épaisseur de la couche est variable, soit sous forme de la moyenne arithmétique si celle-ci a une épaisseur à peu près constante.

Température (°C)	700	720	740	760	800
Couche α (μm)	$1,15\sqrt{t} - 4,63$	$0,88\sqrt{t} - 2,61$	~ 2	~ 2	~ 1
Couche β (μm)	0,9383	0,9234	~ 4	~ 11	~ 9
Couche $x = \alpha + \beta$ (μm)	$1,67\sqrt{t} - 0,79$	$1,17\sqrt{t} - 0,21$	5,8	13,3	11,1
m ou r	0,9454	0,9350	(1,0)	(1,3)	(1,3)

Nous avons calculé approximativement l'énergie d'activation du processus global, puisqu'on ne dispose que de deux valeurs pour faire ce calcul. Cette énergie est indicative, mais rigoureusement exacte :

$$Q_{\text{Al-3\% Fe-10\% Si}} \neq - 150 \text{ KJ/mole.}$$

Dans ce cas aussi, l'inhibition de la couche d'alliage est due à l'augmentation de la vitesse de dissolution de la couche formée avec la température jusqu'à atteindre une valeur égale à la vitesse de formation par le processus de diffusion.

Ces résultats confirment le mécanisme avancé (§) sur la formation de la couche d'alliage, lors de l'interaction entre l'acier doux et les alliages Al-3% Fe-(1-4-7 et

10)% Si. La couche d'alliage se fait en deux étapes :

1. Formation de la couche limite dès les instants initiaux de la réaction. Son épaisseur est noté Co . Ceci explique l'épaisseur élevée de la couche d'alliage pour les temps de trempage courts. COBURN [56] a trouvé une épaisseur d'environ $10 \mu\text{m}$ pour des temps de trempage inférieurs à une seconde dans le cas des revêtements par Al-10% Si saturés en fer, à la température de 700°C . Ceci confirme l'existence de cette couche.

2. Variation en fonction du temps, de l'épaisseur de cette couche par deux processus antagonistes :

a) Croissance de l'épaisseur par diffusion, dont la cinétique est semblable à celle observée lors de la croissance de couche de diffusion dans les systèmes polyphasés. La théorie de déplacement des interfaces (§ D.1) montre que l'épaisseur d'une couche i de la zone de diffusion varie selon la loi :

$$x_{Di} = K_{1i} \sqrt{t} \quad (32)$$

b) Décroissance par un processus de dissolution. La perte d'épaisseur par ce processus obéit à la relation (31bis) :

$$x_{di} = B[1 - \exp(-K_{2i}t)] \quad (31\text{bis})$$

Ainsi, l'évolution de l'épaisseur globale d'une sous-couche i de la couche d'alliage peut être représentée par la relation suivante :

$$x_i = Co + K_{1i} \sqrt{t} - B[1 - \exp(-K_{2i}t)] \quad (35)$$

K_{1i} et K_{2i} désignent respectivement les constantes de vitesse du processus de diffusion et du processus de dissolution. Ces constantes obéissent à la loi d'ARRHENIUS :

$$K_{1i} = K_{1i0} \exp\left(\frac{-Q_{1i}}{RT}\right) \quad (43)$$

$$K_{2i} = K_{2i0} \exp\left(\frac{-Q_{2i}}{RT}\right) \quad (44)$$

Dans ces conditions, l'énergie d'activation apparente de la formation de la couche d'alliage est approximativement égale à la différence entre les énergies d'activation du processus de diffusion et celui de dissolution, puisque les deux processus sont concurrentiels :

$$Q \approx Q_{1i} - Q_{2i} \quad (45)$$

Il faut noter que :

- L'énergie d'activation apparente, calculée à partir des relations $K\sqrt{t} + A$ (la pente de la droite $\ln(K) = f(1/T)$ est proportionnelle à Q), englobe, en plus des deux énergies citées, d'autres énergies, notamment l'énergie de formation des phases présentes dans la couche.

- La relation (35) donne l'épaisseur de la sous-couche i , et lorsque la couche d'alliage est constituée de plusieurs couches, l'épaisseur totale de la couche d'alliage est égale à la somme des épaisseurs des sous-couches la constituant. Mais comme nous l'avons observé expérimentalement, certaines sous-couches ont une épaisseur constante ; ce comportement est dû à de nombreuses causes :

- . la vitesse de diffusion très faible,
- . la vitesse de dissolution équivalente à la vitesse de diffusion,

...

A partir des courbes expérimentales exprimées sous la forme $K\sqrt{t} + A$, nous allons essayer de déterminer qualitativement le poids de chaque terme de la relation (35), en fonction de l'addition progressive du silicium. La relation (35) donne l'épaisseur d'une sous-couche ; aussi nous étudierons la sous-couche α .

Pour simplifier, nous approximations le terme de la dissolution (dans la relation (35)) en une fonction linéaire et la relation (35) s'écrit :

$$x_{\alpha} = C_0 + K_{1\alpha} \sqrt{t} - K_{2\alpha} t \quad (46)$$

Prenons l'exemple de la couche , formée à la température 720°C. Les relations expérimentales $K_{\alpha} \sqrt{t} + A$, en fonction de l'addition progressive du silicium dans le bain d'aluminiage, sont données dans le tableau (15) et la figure (31).

Tableau (15)

Épaisseur de la couche α , contiguë au substrat, exprimée sous la forme $x_{\alpha} = K\sqrt{t} + A$, x_{α} (m), t(s), en fonction de l'addition progressive du silicium dans le bain Al-3% Fe.

Concentration de Si (% masse)	$K_{\alpha} \sqrt{t} + A$	Coefficient de corrélation r
0	$9,75\sqrt{t} - 10,33$	0,9917
1	$4,38\sqrt{t} - 3,28$	0,9821
4	$2,20\sqrt{t} - 0,89$	0,9606
7	$1,43\sqrt{t} + 1,65$	0,9745
10	$0,88\sqrt{t} - 2,61$	0,9234

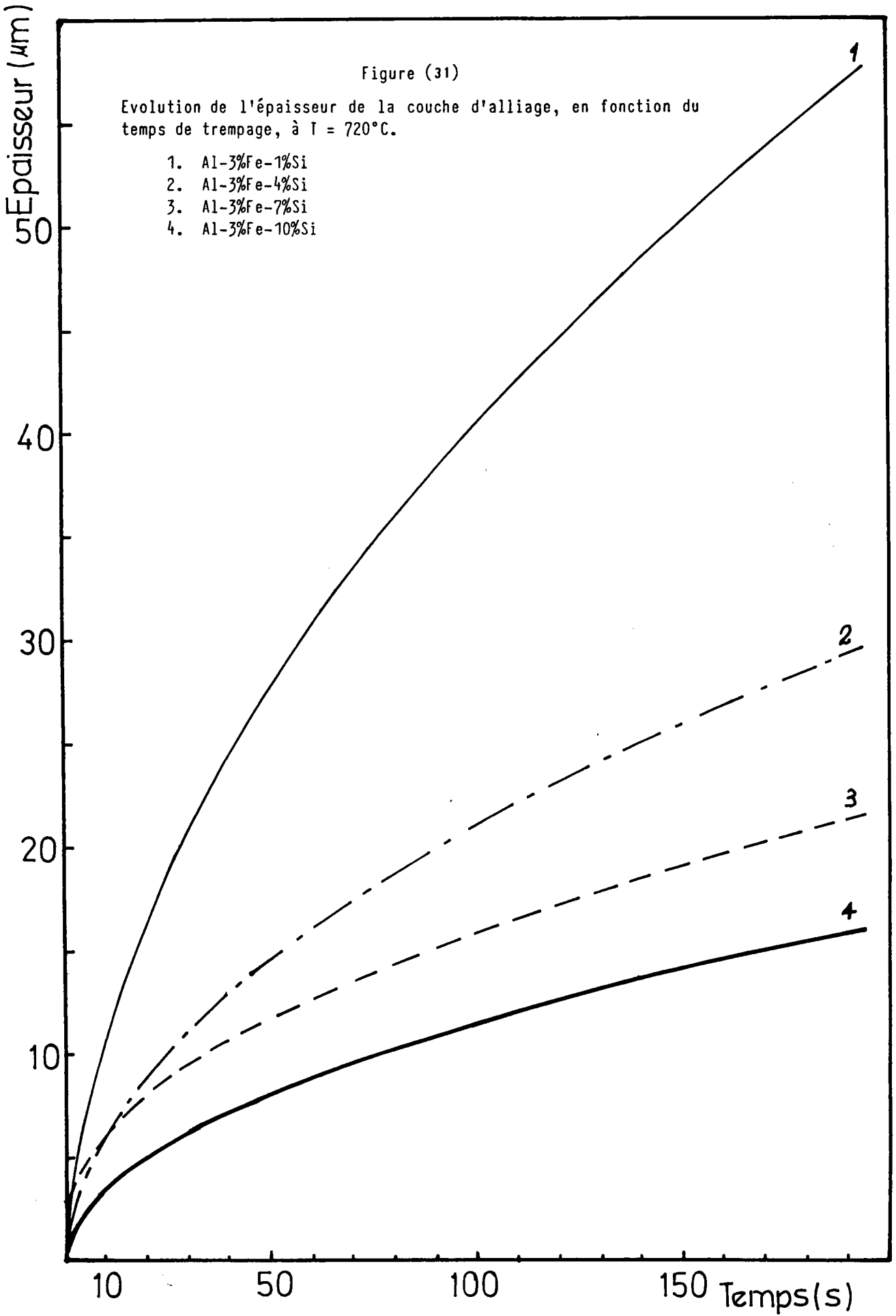
Nous remarquons, tableau (15), que le coefficient K_{α} diminue en fonction de l'addition progressive du silicium dans le bain Al-3% Fe. Si nous traçons les courbes "théoriques" x_{α} (relation (46)), pour différentes valeurs de $K_{2\alpha}$, figure (32), $K_{1\alpha}$ étant constante, et en omettant les instants initiaux, nous voyons que les deux réseaux de courbe sont analogues.

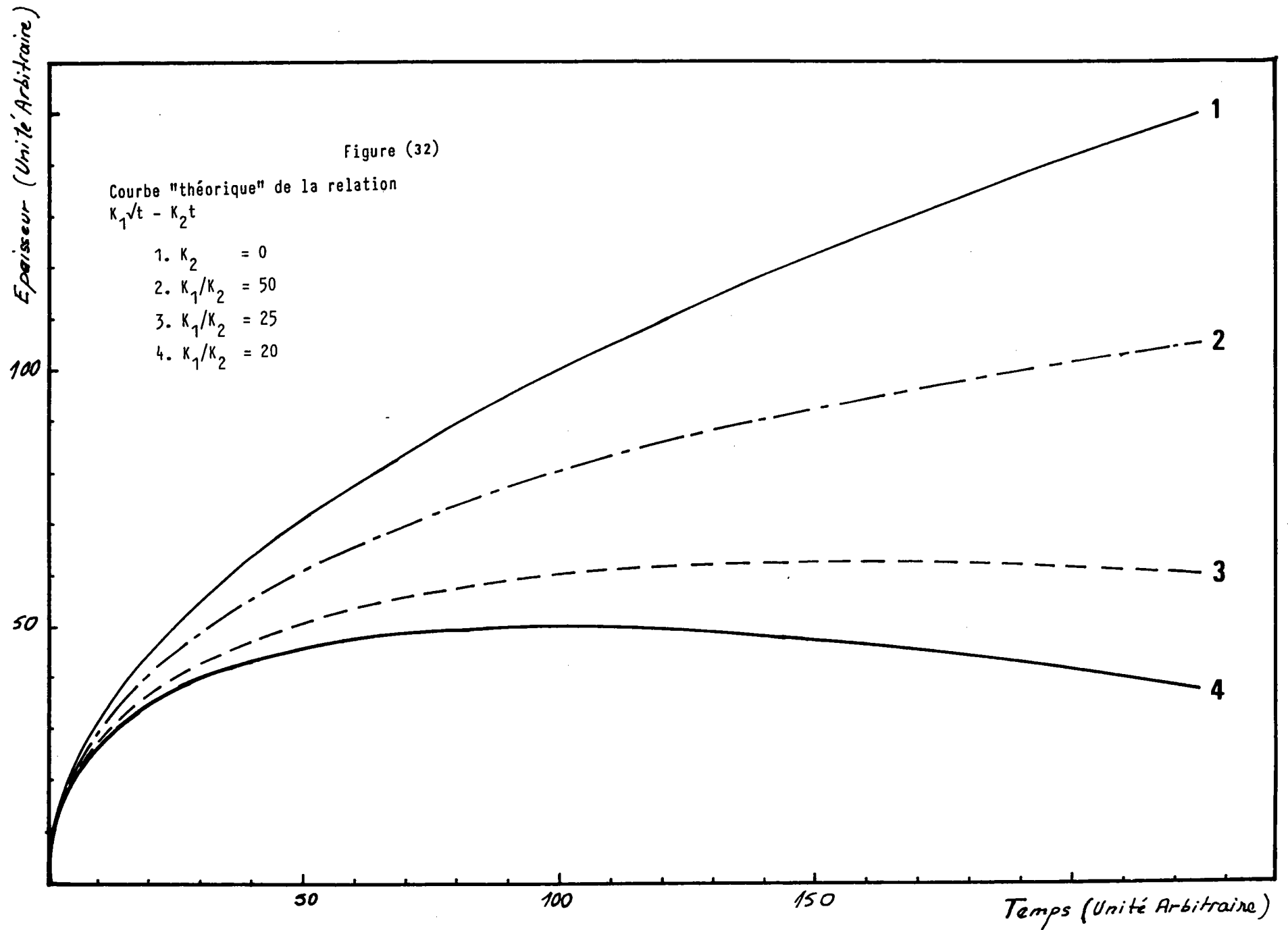
Les épaisseurs, en fonction du temps, de la couche dans le cas du revêtement par Al-3% Fe-10% Si, aux températures 740, 760 et 800°C, ainsi que celles des couches , sont pratiquement constantes. Ce comportement peut être aussi obtenu par la relation (46), où, sauf l'instant ini-

Figure (31)

Evolution de l'épaisseur de la couche d'alliage, en fonction du temps de trempage, à $T = 720^{\circ}\text{C}$.

- 1. Al-3%Fe-1%Si
- 2. Al-3%Fe-4%Si
- 3. Al-3%Fe-7%Si
- 4. Al-3%Fe-10%Si





tial, la variation de la courbe 4 est nulle.

Ceci confirme, par conséquent, les hypothèses que nous avons avancées sur la formation et l'évolution des couches d'alliage et montre que l'inhibition de l'épaisseur des couches α ou β peut être due à une augmentation de la vitesse de dissolution.

Maintenant, si nous examinons le comportement du coefficient K_α dans les relations $K_\alpha \sqrt{t} + A$, en fonction de la température, pour déterminer qualitativement l'évolution de chaque terme de la relation (46) :

- Le coefficient K_α augmente en fonction de la température, lors de l'addition de 1% de silicium, tableau (10). Ceci résulte du fait que la vitesse de diffusion augmente encore plus rapidement que la vitesse de dissolution.

- Ce coefficient diminue en fonction de la température, lors de l'addition de 4, 7 ou 10% de silicium, tableau (13) et page 113. Ceci signifie que la vitesse de dissolution augmente plus rapidement que la vitesse de diffusion, dont le mécanisme élémentaire du type saut atomique est progressivement bloqué par la présence de Si.

Ceci montre que le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche α , dépend de la concentration de Si dans le bain.

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente du processus global de formation de la couche d'alliage, calculées à partir des pentes de droite $\ln(K) = f(1/T)$ sont :

% de Si dans Al-3% Fe	0	2	4	7	10
Q KJ/mole	77,6	98,1	-46,7	-77,4	-150

L'énergie d'activation du processus global est égale approximativement à :

$$Q \approx Q_1 - Q_2$$

où

Q_1 = l'énergie d'activation du processus de diffusion

Q_2 = l'énergie d'activation du processus de dissolution.

Ceci montre que, lors de l'addition du silicium dans le bain Al-3% Fe, l'inhibition de l'épaisseur de la couche formée est due :

- 1° Essentiellement à une réduction de la vitesse de diffusion dans la couche formée lors de l'addition de 1% Si.
- 2° Essentiellement à une augmentation de la vitesse de dissolution de la couche formée lors de l'addition de 4, 7 ou 10% Si.

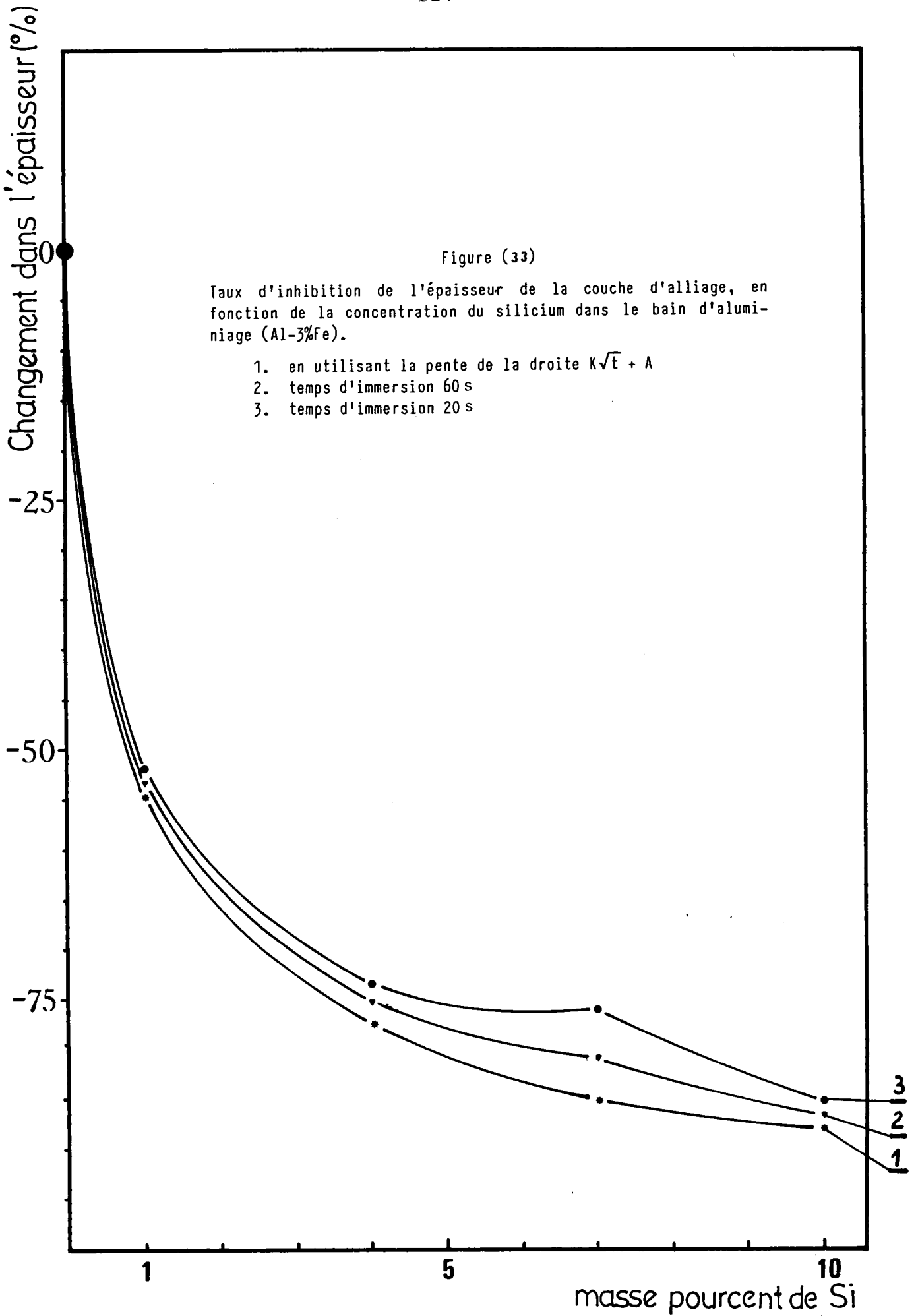
La couche α formée lors du revêtement par Al-3% Fe-1% Si a probablement une composition très proche (§ G) de celle formée dans le cas du revêtement par Al-3% Fe. Les composés (Fe, Al) formés dans ce cas sont à l'état solide à la température des réactions étudiées (voir le diagramme Al, Fe p.149) et doivent être très peu solubles dans le métal liquide. C'est pourquoi, la vitesse de dissolution est faible. Par ailleurs, si nous pouvons supposer que cette phase est la phase η (§ C.2). Les travaux de SHUBERT et al [49] montrent que cette phase cristallise dans le système orthorhombique. Il y a 30% de sites vacants sur l'axe c et l'axe c est occupé uniquement par des atomes d'aluminium. L'entrée du silicium en solution solide dans cette phase se traduit par une occupation des sites vacants (diamètre atomique de Si = 1,32 Å et de Al = 1,43 Å). Ceci va constituer une barrière à la diffusion des atomes de Al à travers cette couche. Il en résulte une réduction de la vitesse de diffusion, et une inhibition de la croissance de l'épaisseur totale de la couche formée.

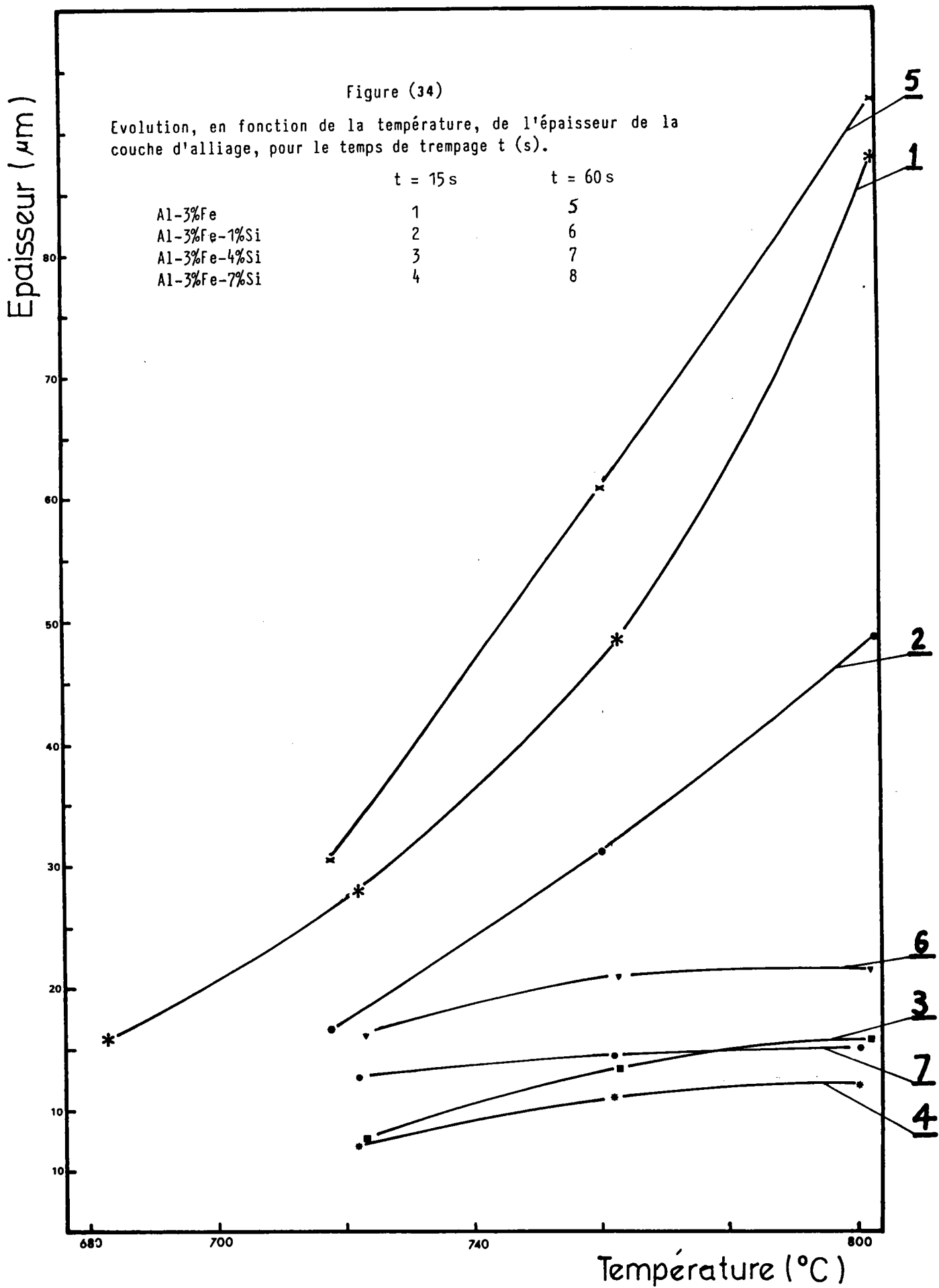
Par contre, lors du revêtement par Al-3% Fe-(4,7 ou 10)% Si, les phases formées sont plus solubles dans l'alliage liquide, que celles formées avec Al-3% Fe-1% Si. En effet, à la température de la réaction, les phases susceptibles d'être présentes dans la couche (voir diagramme Al, Fe, Si p.152) sont à l'état liquide ou légèrement en dessous du liquidus (nous ne pouvons présenter que la partie riche en Al, de ce diagramme). Ceci favorise donc leur solubilité dans le bain.

Nous venons de montrer que le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage dépend de la concentration du silicium dans le bain d'aluminiage. A l'encontre de la majorité des auteurs (§ C.4.1.) qui n'évoquent qu'une probable réduction de la vitesse de diffusion, nous pouvons dès lors, comme KOMATSU et al [6], UEDA et al [7], affirmer que l'inhibition de l'épaisseur est due à l'augmentation de la vitesse de dissolution de la couche formée, lors de l'addition de plus de 4% Si.

Jusqu'à maintenant, personne n'avait systématiquement abordé l'étude du mécanisme cinétique de croissance de la couche d'alliage lors de l'addition du silicium dans le bain d'aluminiage. Les travaux publiés ne concernent que l'évolution du taux de réduction de l'épaisseur en fonction de la concentration de Si dans le bain (§ C.4.1.). Nous notons cependant que nos mesures sont en accord avec celles publiées par la majorité des auteurs [5, 32]. Par exemple, 4% Si réduit l'épaisseur d'environ 75% (voir tableau (16) et figure (33)).

La variation, en fonction de la température, de l'épaisseur de la couche d'alliage pour le revêtement contenant 5% Si, à été étudiée par STROUP et al [32], figure (4) p. 25. Nous confirmons les résultats de ces auteurs, figure (34), et nous constatons que les courbes, sauf celle du revêtement par Al-3% Fe, peuvent être facilement approximées en une fonction linéaire.





Ce sont probablement ces approximations que OWADANO et al, ERMENKO et al [54] ont faites en exprimant l'épaisseur de la couche d'alliage du revêtement ne contenant pas de silicium, sous la forme $(AT + B) t$. Ce qui est pour le moins surprenant, car la courbe $x = f(T)$ des revêtements ne contenant pas de silicium, a une allure exponentielle prononcée.

Tableau (16)

Épaisseur de la couche d'alliage x (μm) et la diminution de son épaisseur (%), en fonction de la concentration du silicium dans le bain à la température de 720°C , et pour des temps de trempage (t) : 20, 60, 120 et 180. Diminution de la pente à l'origine A des équations $A\sqrt{t} + B$, en fonction du pourcentage de Si dans le bain.

t (s) \ % de Si	0		1		4		7		10	
	x	%	x	%	x	%	x	%	x	%
20	33,9	0	16,3	51,9	9,0	73,4	8,1	76,1	5,0	85,2
60	65,7	0	30,7	53,3	16,2	75,3	12,7	80,7	8,9	86,5
120	96,8	0	44,7	53,8	23,2	76,0	17,3	82,1	12,6	87,0
180	120,7	0	55,5	54	28,6	76,3	20,8	82,8	15,5	87,2
A	9,71	0	4,38	54,9	2,20	77,3	1,43	85,3	1,17	87,9

H.3.3. CONCLUSION

Lors de l'interaction entre un acier doux et les alliages liquides Al-3% Fe contenant du silicium, la cinétique de croissance de la couche d'alliage est gouvernée par deux processus concurrentiels : un processus de diffusion et un processus de dissolution.

L'expression de la loi cinétique peut s'exprimer sous la forme $x_i = K_1\sqrt{t} - K_2t + C_0$, applicable pour une sous-couche i , l'épaisseur totale de la couche d'alliage étant la somme des épaisseurs des couches i la composant. Cette équation traduit l'influence de chacun des phénomènes intervenant dans la formation de la couche i . L'expression $K\sqrt{t} + A$ n'est applicable que dans le cas où le processus de

dissolution est négligeable.

L'énergie d'activation apparente du processus de formation de la couche d'alliage est approximativement égale à la différence entre l'énergie d'activation du processus de diffusion et celui de dissolution.

$$Q \neq Q_1 - Q_2$$

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente Q , sont calculées à partir des relations $K\sqrt{t} + A$. La pente de la droite $\ln(K) = f(1/T)$ est proportionnelle à l'énergie d'activation. Cette valeur contient d'autres énergies telles que l'énergie de formation des phases présentes dans la couche. On trouve les valeurs ci-dessous :

Al+3%Fe + X%Si ; X=	0	1	4	7	10
Q (KJ/mole)	77,6	98,1	-46,1	-77,4	~ -150

Aussi les résultats expérimentaux et les valeurs des énergies d'activation montrent que le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage lors de l'addition du silicium dans le bain d'aluminiage dépend de la concentration de Si :

1° Pour 1% Si : l'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage est due à la réduction de la vitesse de diffusion des éléments (Al ou Fe) à travers les couches formées.

2° Pour 4, 7 ou 10% Si : l'inhibition de l'épaisseur est essentiellement due à l'augmentation de la vitesse de dissolution des couches formées.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la morphologie et à la cinétique de croissance de la couche dite d'alliage, formée lors du revêtement d'un acier doux par immersion à chaud (ALUMINIAGE). Nous avons étudié l'interaction entre un acier doux et l'aluminium liquide et les alliages d'aluminium liquide ; Al-3%Fe et Al-3%Fe(1,4,7 et 10)%Si, dans le domaine de température 680-800°C et pour des temps de trempage de 5 à 180 secondes.

L'étude de la morphologie des couches de revêtement, par métallographie, nous a permis de montrer que la structure des aciers aluminés dépend de la nature du revêtement. Celle-ci est en sandwich :

1) Dans le cas des revêtements par Al et Al-3%Fe :

- Le revêtement extérieur est composé d'une matrice d'aluminium, contenant des précipités, probablement de la phase $FeAl_3$.

- La couche d'alliage est composée de deux parties. Une première couche contiguë au revêtement extérieur dont l'épaisseur reste constante en fonction du temps de trempage dans le bain. La deuxième couche est adjacente au substrat ; son épaisseur évolue avec le temps de trempage. Cette couche a une croissance en forme de langue, qui résulte de l'anisotropie de croissance de la phase intermétallique la constituant.

2) Dans le cas des revêtements par Al-3%Fe-1%Si :

- Ces échantillons ont une structure semblable à ceux revêtus par Al ou Al-3%Fe.

3) Dans le cas des revêtements par Al-3%Fe-(4-7 et 10)%Si :

- Le revêtement extérieur est composé d'une matrice d'aluminium, contenant des précipités de la phase eutectique Al-Si.

- A l'interface revêtement-couche d'alliage, une couche de concentration de précipités.

- La couche d'alliage est composée d'une couche contiguë au revêtement extérieur, dont l'épaisseur, en fonction du temps de trempage, est constante ; sauf pour le revêtement par Al-3%Fe-10%Si aux températures 700 et 720°C. Une deuxième couche adjacente au substrat, dont l'épaisseur varie avec le temps de trempage, sauf pour le revêtement par Al-3%Fe-10%Si aux températures 740, 760 et 800°C. Une troisième couche, à l'interface des deux couches citées ci-dessus, a été observée dans le cas du revêtement par Al-3%Fe-7%Si à la température 720°C et pour des temps de trempage 20 et 30 secondes. Cette couche est probablement présente dans les autres revêtements, mais n'a pu être mise en évidence par métallographie.

La microstructure de la couche d'alliage est donc très complexe. Elle est composée de plusieurs couches juxtaposées, et d'épaisseur très réduite. L'identification de ces phases nécessiterait des techniques laborieuses et une instrumentation ayant un haut degré de résolution.

La représentation de la cinétique de croissance de la couche d'alliage habituellement prise sous la forme $K\sqrt{t} + A$, avancée par empirisme dans les travaux antérieurs, ne traduit pas les mécanismes intervenant dans la formation et la croissance de cette couche.

Nous avons montré que le mécanisme de formation de la couche d'alliage est principalement dû à :

1) La formation d'une couche limite, à l'interface solide-liquide, dès les premiers instants de l'immersion de l'échantillon dans le bain d'aluminiage, par une réaction de surface.

2) L'évolution de l'épaisseur de cette couche, par deux processus concurrentiels. Croissance de l'épaisseur par un processus de diffusion, dont la cinétique est similaire à celle observée dans la diffusion des systèmes polyphasés, et décroissance par un processus de dissolution. La perte d'épaisseur par dissolution suit une loi exponentielle.

L'énergie d'activation apparente du processus global de la formation de la couche d'alliage est approximativement égale à la différence entre l'énergie d'activation du processus de diffusion et celle du processus de dissolution.

Le calcul de l'énergie d'activation apparente, par l'intermédiaire de la loi $K\sqrt{t} + A$, confirme le mécanisme proposé de la formation de la couche d'alliage. La loi $K\sqrt{t} + A$ n'est valable, par conséquent, que dans le cas où le processus de dissolution est, soit absent, soit qu'il a une vitesse négligeable devant celle du processus de diffusion.

L'étude métallographique et cinétique des couches formées lors de l'addition progressive du silicium dans le bain d'aluminiage (Al-3%Fe) montre que le mécanisme d'inhibition de l'épaisseur de la couche d'alliage dépend de la concentration du silicium :

1) L'inhibition de l'épaisseur de la couche lors de l'addition de 1% de silicium dans le bain, est due à la réduction de la vitesse de diffusion des éléments (Al, ou Fe) à travers les couches formées.

2) Une concentration de silicium dans le bain, de 4, 7 ou 10% Si, induit essentiellement une augmentation de la vitesse de dissolution des couches formées.

L'obtention des revêtements par immersion à chaud semble être une opération simple. Mais elle fait intervenir des phénomènes complexes dont l'investigation expérimentale est très délicate.

Dans notre étude, nous avons essayé de mieux comprendre les mécanismes de la formation de la couche d'alliage, et les mécanismes inhibant la croissance de l'épaisseur de cette couche lors de l'addition du silicium dans le bain d'aluminiage. Ce travail n'est qu'une partie de l'étude métallurgique des aciers aluminés. Il pourra être complété, dans l'avenir, par :

- *L'identification des phases dans la couche d'alliage.*
- *L'action d'autres éléments d'addition, sur les propriétés métallurgiques du revêtement.*
- *L'étude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements modifiés par ajout d'éléments dans le bain d'aluminium.*

A N N E X E

I - DONNEES SUR L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

I - DONNEES SUR L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

Les caractéristiques et les propriétés de l'aluminium et ses alliages sont bien connues [75, 76, 77] ; aussi nous citerons celles qui interviennent dans la fabrication et l'utilisation des aciers aluminés. On abordera aussi les diagrammes d'équilibre des systèmes Al-Fe et Al-Fe-Si ; cela servira à mieux comprendre les phénomènes se produisant lors de l'aluminiage.

I.1. PROPRIETES GENERALES

L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille de $4,041_5 \text{ \AA}$. Sa densité est de 2,698 pour une pureté de + 99,996%. Elle augmente quand le titre du métal baisse, par exemple la densité est de 2,705 pour une pureté de + 99,5%. La densité varie aussi avec la température :

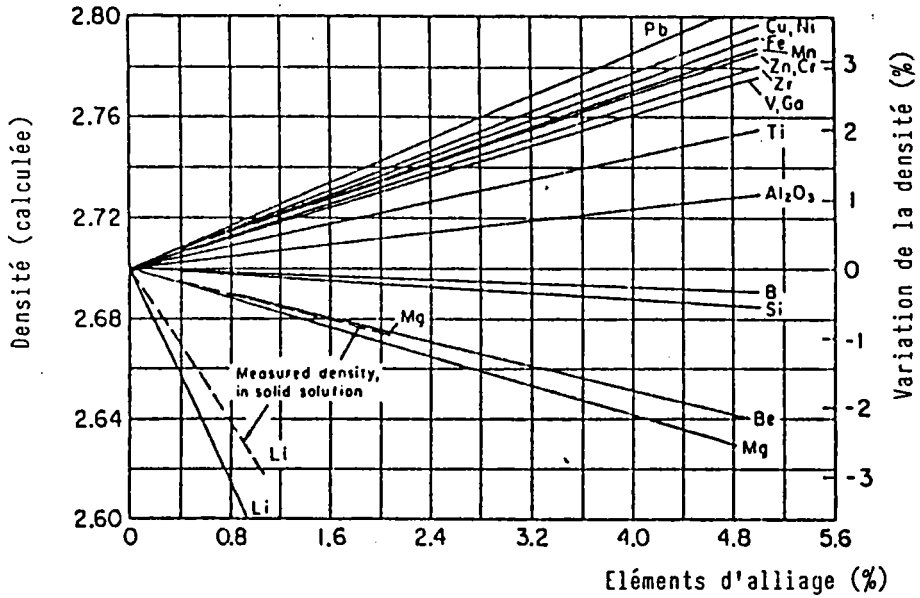
Température (°C)	25	660 solide	660 liquide	700	750	800
Densité	2,698	2,55	2,367	2,357	2,345	2,332

Les courbes de la figure (35) montrent la variation de la densité (calculée) des alliages binaires de l'aluminium.

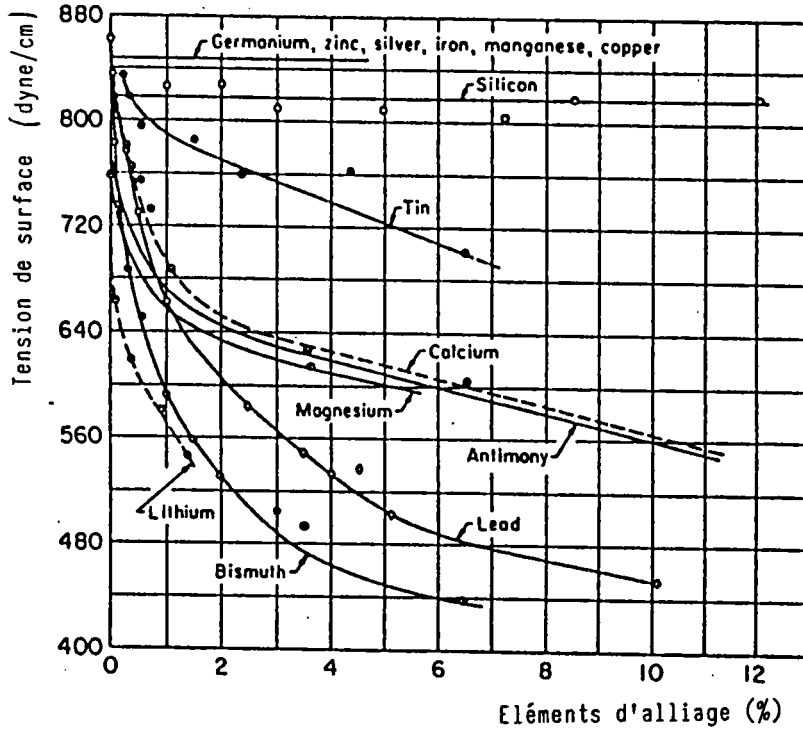
La chaleur de fusion de l'aluminium est de 10,66 KJ/mole. Et il fond à la température de $660 \pm 1^\circ\text{C}$.

L'aluminium liquide s'allie très facilement à l'oxygène et à la vapeur d'eau, rendant ainsi les mesures de tension de surface très difficiles. Les mesures de tension de surface sont faites sous atmosphère inerte ou sous vide. Les courbes de la figure (36) indiquent l'effet des éléments d'alliage sur la tension de surface de l'aluminium.

Les mesures de viscosité de l'aluminium liquide ont été utilisées pour prédire la formation de l'état solide et aussi pour mesurer l'influence des éléments d'addition sur



Densité des alliages binaire d'aluminium



Influence des éléments d'alliage sur la tension de surface d'aluminium (+ 99,99%), à la température de 700-740°C.

la fluidité. Les courbes de la figure (38) montrent l'effet des éléments d'alliage, sur la viscosité du métal liquide à 700°C.

ROTHWELL [78] a mesuré la viscosité dynamique (ou coefficient de frottement interne), en fonction de la température :

Température (°C)	662	685	700	768	806
Viscosité dynamique C.P ₀	1,379	1,324	1,286	1,175	1,102

I.2. PROPRIETES MECANIQUES

Les caractéristiques mécaniques intrinsèques de l'aluminium sont : [77]

Module d'élasticité	6700	(Kg/mm ²)
Module de torsion	2700	(Kg/mm ²)
Coefficient de Poisson	0,34	
Compressibilité à 20°C	1,410 ⁻³	par megabarye.

Ces caractéristiques varient beaucoup, selon la nature des impuretés et leur teneur, ainsi que suivant l'historique du métal (corroyage, recuit,...). Tableau (17) et figure (39).

Tableau (17) [77]

Variation des caractéristiques mécaniques de l'aluminium, en fonction de la pureté et de l'état d'écrouissage.

Titre du métal (%)	Etat du métal	Charge de rupture (Kg/mm ²)	Limite élastique à 0,2% (Kg/mm ²)	Allongement (%)	Dureté Brinell
99,997	recuit	5	2	60	14
	écroui ½ dur	8	6	18	24
	écroui dur	13	9	10	31
99,5	recuit	8	4	42	20
	écroui ½ dur	11	10	14	29
	écroui dur	18	15	5	47

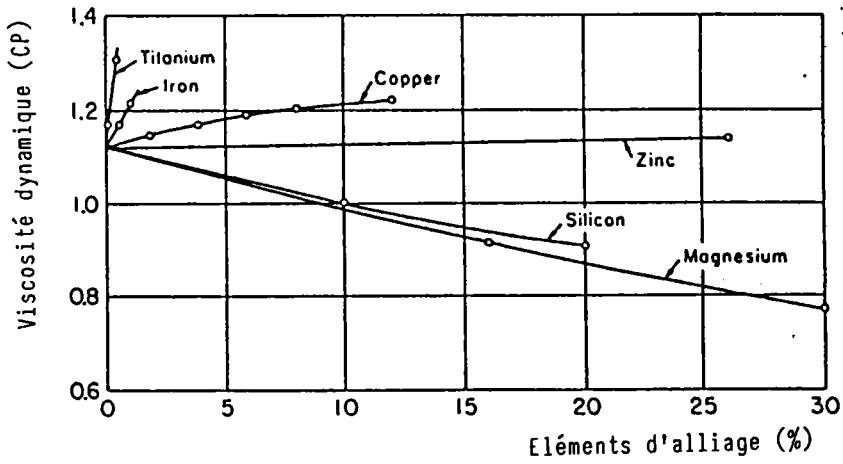


Figure (38) [76]

Influence des éléments d'alliage sur la viscosité dynamique de l'aluminium (à 700°C).

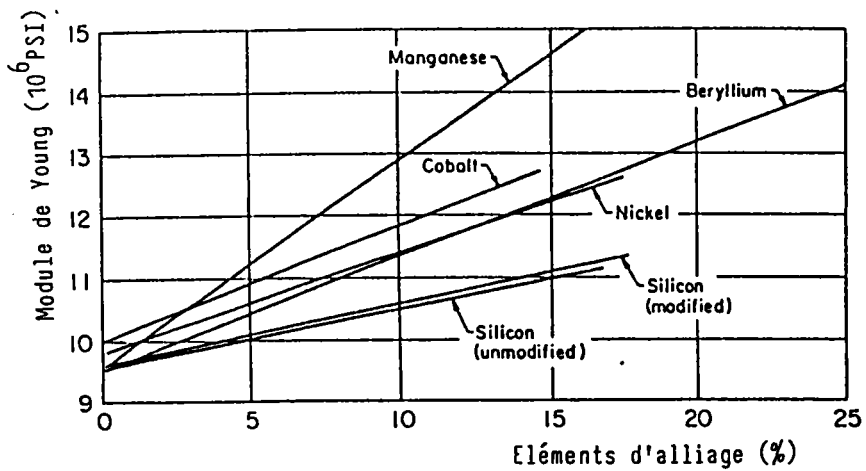


Figure (39) [76]

Influence des éléments d'alliage sur le module de YOUNG d'aluminium.

I.3. PROPRIETES CHIMIQUES

L'aluminium est un métal très facilement oxydable :



Cependant, à l'air, il reste inaltérable puisque la couche d'oxyde (Al_2O_3) qui se forme, est protectrice car elle est compacte et adhérente. Son volume est 1,28 fois celui du métal qui lui a donné naissance.

La réaction d'oxydation de l'aluminium liquide est très complexe, notamment par le fait de l'existence de plusieurs structures de l'alumine (Al_2O_3). La présence de certaines impuretés influence la vitesse d'oxydation. Ainsi le manganèse [79] a tendance à stabiliser l'oxyde et le magnésium augmente la vitesse d'oxydation.

L'eau sous pression et à une température supérieure à 100°C attaque plus rapidement l'aluminium pur (+ 99,99%) que l'aluminium à pureté commerciale (+ 99,5%). On a pu corriger ce phénomène par addition du fer et du nickel à l'aluminium raffiné : un alliage à 0,5% Fe + 0,5% Ni résiste plusieurs milliers d'heures dans l'eau à 350°C .

A haute température l'aluminium réduit la plupart des oxydes métalliques. C'est la base de l'aluminothermie, utilisée industriellement pour la préparation de divers métaux : manganèse, chrome, ferrotitane, ferrovanadium, etc...

Vu la nature électrochimique de la plupart des processus de corrosion, la connaissance du potentiel d'électrode est importante pour déterminer la résistance à la corrosion d'un alliage d'aluminium avec d'autres métaux. La composition, la quantité, la continuité et le potentiel des microconstituants déterminent la quantité et la distribution de la corrosion.

Le potentiel d'électrode de quelques alliages d'aluminium et de quelques métaux est donné dans le tableau (18).

Métal ou Alliage	Potentiel (V) Echelle Calomel 0,1N	Composé Al,X	Potentiel (V) Echelle Calomel 0,1N
Magnesium	-1.73	$\alpha(\text{Al-Mg}) (\text{Mg}_3\text{Al}_2) \dots$	-1.24
Zinc	-1.10	Al + Zn + Mg (4% (MgZn ₂ solid solu- tion)	-1.07
A612	-0.99	Al + Zn (4% Zn solid solution)	-1.05
7072, Alclad 3003, Alclad 6061, Alclad 7075	-0.96	$\beta(\text{Zn-Mg}) (\text{MgZn}_2) \dots$	-1.05
220-T4	-0.92	Al + Zn (1% Zn solid solution)	-0.96
5056, 7079-T6, 5456, 5083, 214, 218	-0.87	Al + Mg (7% Mg solid solution)	-0.89
5154, 5254, 5454	-0.86	Al + Mg (5% Mg solid solution)	-0.88
5052, 5652, 5086, 1099 ..	-0.85	Al + Mg (3% Mg solid solution)	-0.87
3004, B214, 1185, 1060, 1260, 5050	-0.84	$\alpha(\text{Al-Mn}) (\text{MnAl}_3) \dots$	-0.85
1100, 3003, 615, 6053, 6061-T6, 6062-T6, 6063, 6363, Alclad 2014, Alclad 2024	-0.83	Aluminum (99.95+ %)	-0.85
13, 43, cadmium	-0.82	Al + Mg + Si (1% Mg ₂ Si solid solution)	-0.83
7075-T6, 356-T6, 360 ..	-0.81	Al + Si (1% Si solid solution) ...	-0.81
2024-T81, 6061-T4, 6062-T4	-0.80	Al + Cu (2% Cu solid solution)	-0.75
355-T6	-0.79	(Al-Cu) (CuAl ₂)	-0.73
2014-T6, 113, 750-T5 ...	-0.78	Al + Cu (4% Cu solid solution)	-0.69
108, 108-F	-0.77	$\alpha(\text{Al-Fe}) (\text{FeAl}_3) \dots$	-0.56
85, 380-F, 319-F, 333-F	-0.75	NiAl ₃	-0.52
C113-F	-0.74	Silicon	-0.26
195-T6	-0.73		
B195-T6	-0.72		
2014-T4, 2017-T4, 2024-T3 and T4	-0.68 to -0.70(d)		
Mild steel	-0.58		
Lead	-0.55		
Tin	-0.49		
Copper	-0.20		
Bismuth	-0.18		
Stainless steel (series 300, type 430)	-0.09		
Silver	-0.08		
Nickel	-0.07		
Chromium	-0.49 to +0.018		

Tableau (18) [75]

Potentiel d'électrode, mesuré dans une solution aqueuse de 53 g NaCl + 3 g H₂O₂ par litre à 25°C.

- a) Alliages et Métaux divers
- b) Composés et solutions solides d'aluminium

Les composés que forme l'aluminium avec ses principales impuretés (fer, silicium et cuivre) sont cathodiques par rapport à l'aluminium. Cependant, seuls les composés aluminium-fer sont présents dans l'aluminium à pureté commerciale ; la concentration en cuivre est toujours en dessous de la limite de solubilité solide et le silicium est généralement en solution solide.

Les composés fer-aluminium et fer-aluminium-silicium sont cathodiques par rapport à l'aluminium, et le film d'oxyde de l'aluminium s'affaiblit. Ceci favorise l'attaque électrochimique. La diminution de la taille et du nombre de constituants cathodiques est nécessaire pour l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium.

I.4. CONSTITUTION DES ALLIAGES

La plupart des éléments à caractère métallique s'allient facilement à l'aluminium. Mais seulement quelques-uns ont une importance commerciale : Al-Si, Al-Li, etc... Néanmoins, un nombre important d'autres éléments servent comme éléments d'addition pour améliorer les propriétés et les caractéristiques des alliages.

Les éléments métalliques sont miscibles dans l'aluminium liquide, sauf Cd, In, Th, Pb, Bi, Na, K et Cs.

Les tableaux (19) et (20) montrent la solubilité liquide et solide des éléments dans l'aluminium.

Les phases intermétalliques dans les systèmes d'alliages d'aluminium, peuvent avoir une composition définie suivant une relation stoechiométrique simple ; par exemple la phase AlSb dont la composition est de 50% (en atomes) de chaque élément. Cependant, généralement les phases intermétalliques ont un domaine de composition, un exemple est la phase $Mg_3Zn_3Al_2$ qui a une composition de (16Mg-74Zn-10Al) à (31Mg-20Zn-49Al).

Tableau (19) [76]

Solubilité liquidé des éléments dans l'aluminium.

(a) (M), monotectique ; (P) peritectique

(b) solubilité liquide complète

Elément	Réaction eutectique (a) Température concentration		Solubilité liquide dans l'aluminium (% masse) à la température						
	(°C)	(% masse)	(°C) de :						
			660	700	750	800	850	900	950
Ag...566		72	80	84	90	93	95	97	99
B....659.7		0.022	0.023	0.032	0.048	0.068	0.10	0.13	0.18
Be...645		0.87	1.0	1.5	2.2	3.0	4.2	5.8	7.7
Bi...657(M)		3.4	3.5	5.1	7.3	10.2	13.3	16.9	20.8
Ca...616		7.6	10	14	16	18	20	23	26
Cd...649(M)		6.7	7.0	8.3	10.3
Co...657		1.0	1.1	2.0	3	4	6	10	21
Cr...661(P)		0.41	...	0.67	1.3	2.4	4.2	7	12
Cu...548		33.2	61	64	67	70	72	75	77
Fe...655		1.9	2.0	3.0	4.5	6.2	8.5	11	14
Ga...26.6		98.9	(b)
Ge...424		53	73	76	81	85	90	95	(b)
In...639(M)		17.5	19	21	25	30	41	(b)	...
Li...600		9.9	13	17	(b)
Mg...450		35.0	(b)
Mn...658.5		1.95	2.0	3.6	6.2	9.7	16	24	30
Na...659(M)		0.18	...	0.20	0.23
Ni...640		6.12	7.0	9.2	13.0	17.5	27	30	33
Pb...658.5(M)		1.52	1.55	2.1	3.3	4.5	6.1	8	10
Sb...658		1.1	1.2	2.3	4.5	8	15	28	43
Si...577		12.6	17.5	20	24	28	32	36	41
Sn...228.3		99.5	(b)
Ti...665(P)		0.15	...	0.21	0.33	0.50	0.74	1.02	1.42
U....640		13.0	13.5	14.5	16.0	17.5	19.5	21.5	24.0
V....661(P)		0.25	...	0.41	0.61	0.83	1.3	2.0	3.0
Zn...382		95.0	(b)
Zr...660.5(P)		0.11	...	0.18	0.30	0.48	0.74	1.1	1.6

Tableau (20) [76]

Solubilité solide des éléments dans l'aluminium.

(a) (M) monotectique ; (P) peritectique

entre parenthèses % en atome

(c) Brèche de miscibilité entre 31,6 et 77,7% en masse

(d) Al-Mg₂ Si pseudo-binaire(e) Al-Mg₂ Zn₂ pseudo-binaire

Elément	Température de l'eutectique (a) (°C)	Solubilité solide des éléments dans l'aluminium (% masse) à la température (°C) de :										
		650	600	550	500	450	400	350	300	250	200	
Ag.....	566	55.6 (23.8)	1.9 (0.48)	17.6 (5.07)	52.7 (21.8)	28.7 (9.15)	15.7 (4.45)	8.1 (2.16)	5.05 (1.31)	3.15 (0.81)	1.87 (0.47)	1.03 (0.26)
Be.....	645	0.063 (0.188)	~0.040 (~0.120)	0.024 (0.072)	0.014 (0.042)	0.009 (0.027)	0.006 (0.018)	0.005 (0.015)
Cd.....	649	0.47 (0.11)	~0.45 (~0.11)	0.25 (0.06)	0.16 (0.04)	0.12 (0.03)
Cr.....	661(P)	0.77 (0.40)	0.71 (0.37)	0.47 (0.24)	0.27 (0.14)	0.15 (0.08)	0.10 (0.05)	0.07 (0.04)
Cu.....	548	5.65 (2.48)	0.50 (0.21)	2.97 (1.28)	5.55 (2.43)	4.05 (1.76)	2.55 (1.10)	1.50 (0.64)	0.85 (0.36)	0.45 (0.19)	0.20 (0.085)	...
Fe.....	655	0.052 (0.025)	0.049 (0.024)	0.025 (0.012)	0.013 (0.006)	0.006 (0.003)
Ga.....	26.6	~20 (~8.8)	1 (0.4)	6 (2.4)	11 (4.6)	13 (5.5)	~15 (~6.4)	~16 (~6.8)	~17 (~7.3)	~18 (~7.8)	~18.5 (~8.1)	~19 (~8.3)
Ge.....	424	~6.0 (~2.3)	~0.2 (~0.1)	~1.4 (~0.5)	~2.7 (~1.0)	~3.9 (~1.5)	~5.2 (~2.0)	~4.7 (~1.8)	~2.7 (~1.0)	~1.4 (~0.5)	~0.7 (~0.25)	...
In.....	639(M)	0.17 (0.040)	0.10 (0.023)	0.13 (0.030)	0.08 (0.019)
Li.....	600	4.0 (13.9)	~0.7 (~2.7)	4.0 (13.9)	3.4 (12.0)	3.0 (10.7)	2.6 (9.4)	2.4 (8.7)	2.2 (8.0)	2.0 (7.4)	1.8 (6.6)	1.6 (6.0)
Mg.....	450	14.9 (16.3)	0.6 (0.65)	3.6 (4.0)	7.0 (7.7)	10.6 (11.6)	14.9 (16.3)	11.5 (12.6)	8.7 (9.6)	6.3 (6.9)	4.5 (5.0)	2.9 (3.2)
Mn.....	658.5	1.82 (0.90)	1.67 (0.83)	1.03 (0.51)	0.65 (0.32)	0.35 (0.17)
Ni.....	640	0.05 (0.023)	~0.025 (~0.011)	0.028 (0.013)	0.013 (0.006)	0.005 (0.002)
Si.....	577	1.65 (1.59)	0.12 (0.11)	1.00 (0.96)	1.30 (1.25)	0.80 (0.77)	0.48 (0.47)	0.29 (0.28)	0.17 (0.16)	0.10 (0.096)	0.07 (0.067)	0.05 (0.048)
Sn.....	228.3	<0.01 (<0.002)	0.06 (0.014)	0.10 (0.023)	...	0.06 (0.014)	...	0.04 (0.009)	...	0.03 (0.007)	...	<0.01 (<0.002)
Zn(c).....	382	82.8 (66.4)	2.4 (1.0)	14.6 (6.6)	27.4 (13.5)	40.7 (22.1)	64.4 (42.7)	81.3 (64.1)	81.5 (64.4)	79.0 (60.8)	22.4 (10.6)	12.4 (5.5)
Zr.....	660.5(P)	0.28 (0.085)	0.25 (0.076)	0.15 (0.045)	0.08 (0.024)	0.05 (0.015)
Mg + Si(d).....	595	1.85 (1.95)	0.19 (0.20)	1.37 (1.44)	1.47 (1.55)	1.08 (1.14)	0.78 (0.82)	0.52 (0.55)
Mg + Zn(e).....	475	16.9 (9.6)	14.8 (8.3)	10.7 (5.9)	7.2 (3.9)	4.5 (2.4)	2.64 (1.20)	1.34 (0.70)

Quelques fois, la formule stoechiométrique utilisée, est en dehors du domaine de composition de la phase désignée. Par exemple la phase Al-Cu riche en aluminium, est désignée par CuAl_2 alors que le domaine de composition ne contient pas la concentration exacte de cette formule.

Peu de phases intermétalliques d'autres systèmes binaires sont en équilibre avec l'aluminium dans un système ternaire. Par exemple la phase Mg_2Si et MgZn_2 forment avec l'aluminium un système quasi binaire.

Dans les systèmes quaternaires, les phases intermétalliques des systèmes binaires et ternaires, forment occasionnellement des systèmes isomorphes. Un exemple important est celui du système Al-Fe-Mn-Si où les phases $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ et $\text{Mn}_3\text{SiAl}_{12}$ ont une structure cubique de paramètre de maille respectivement de 12,548 et 12,652 Å.

La structure, les paramètres de la maille, la densité et la température de fusion ou la température de la réaction de décomposition des phases intermétalliques les plus importants sont donnés dans le tableau (21).

L'aluminium se combine facilement à B, Cr, Fe, Ti, Ni et Zn pour former des phases peu ou non solubles dans la matrice d'aluminium. Par exemple la phase FeAl_3 est insoluble dans l'aluminium.

Les gaz élémentaires et les halogènes n'ont aucune solubilité détectable dans l'aluminium liquide. Sauf l'hydrogène qui se dissocie au contact de l'aluminium liquide et entre en solution sous forme atomique.

La solubilité de l'hydrogène [77] dans l'aluminium liquide et sous une atmosphère est de :

Tableau (21) [76]

Propriétés des phases des systèmes d'alliage à base d'aluminium.

Phase intermétallique	Type de structure	Groupe spatial	Paramètre de la maille (Å)				Atome par maille	Densité		Température de fusion (a) (°C)	
			mesure	calculée	mesure	calculée					
Ag ₂ Al.....	A ₂	Hex	<i>P6₃/mmc</i>	2.885	...	4.582	1.588	2	...	8.14	727(P)
αAlB ₁₂	Mono	<i>C2/m</i>	8.522	11.002	7.393	143° 29'	52	...	2.53	...
βAlB ₁₂	Tet	...	12.58	...	10.20	0.811	208	...	2.58	~1350
AlB ₂	C32	Hex	...	3.006	...	3.252	1.082	3	...	3.17	~850(P)
CaAl ₂	D1 ₂	bc Tet	<i>I4/mmm</i>	4.362	...	11.09	2.542	10	...	2.33	700(P)
Co ₂ Al ₃	Mono	<i>P2₁/c</i>	6.213	6.290	8.556	94° 46'	22	3.60	3.60	943(P)
CrAl ₂	Ortho	...	24.8	24.7	30.2	...	1160	...	3.14	~725(P)
Cr ₂ Al ₁₁	Ortho	...	24.8	24.7	30.2	...	1209	...	3.34	~940(P)
CuAl ₂	C16	bc Tet	<i>I4/mcm</i>	6.066	...	4.874	0.803	12	4.34	4.35	591
...	...	Tet	...	4.04	...	5.80	1.436	6	...	4.12	...
...	...	Tet	...	4.04	...	7.68	1.901	8	...	3.83	...
FeAl ₂	Mono	<i>C2/m</i>	15.520	8.099	12.501	107° 43'	~100	3.77	3.78	1160(P)
FeAl ₃	Ortho	<i>CCmm</i>	6.464	7.440	7.779	...	42	3.45	3.45	...
AlLi.....	B32	fcC	<i>Fd3m</i>	6.373	16	...	1.74	718
Mg ₂ Al ₃	fcC	<i>Fd3m</i>	28.16	1166	2.23	2.23	452
MnAl ₂	Ortho	<i>Cmcm</i>	6.498	7.552	8.870	...	28	3.27	3.31	710(P)
MnAl ₃	Hex	...	28.41	...	12.38	0.436	822(P)
MnAl ₁₂	Cubic	...	~7.47
NiAl ₂	D0 ₂₂	Ortho	<i>Pnma</i>	6.611	7.366	4.812	...	16	...	3.96	854(P)
Ni ₂ Al ₃	D5 ₁₃	Hex	<i>P3m1</i>	4.036	...	4.900	1.214	5	...	4.76	1133(P)
NiAl.....	B2	bcC	<i>Pm3m</i>	2.887	2	...	5.91	1638
AlSb.....	B3	Cubic	<i>F43m</i>	6.096	8	4.34	...	~1050
TiAl ₂	D0 ₂₂	bc Tet	<i>I4/mmm</i>	3.848	...	8.596	2.234	8	3.31	3.37	1340(P)
UAl ₂	D1 ₂	bc Ortho	<i>Imma</i>	4.41	6.27	13.71	...	20	...	6.06	732(P)
VAl ₁₁	fcC	<i>Fd3</i>	14.586	192	...	2.98	670(P)
VAl ₂	Hex	...	7.718	...	17.15	2.222	56	...	3.20	736(P)
ZrAl ₂	D0 ₂₂	bc Tet	<i>I4/mmm</i>	4.013	...	17.320	4.316	16	4.11	4.11	1580
TiB ₂	C32	Hex	<i>P6/mmm</i>	3.028	...	3.228	1.064	3	4.38	4.50	2790
Mg ₂ Si.....	C1	fcC	<i>Fm3m</i>	6.351	12	...	1.99	1102
Mg ₂ Zn ₁₁	Cubic	<i>Pm3</i>	8.552	39	6.16	6.12	383(P)
MgZn ₂	C14	Hex	<i>P6₃/mmc</i>	5.18	...	8.517	1.644	12	5.20	5.20	590
Cr ₂ Mg ₂ Al ₁₁	fcC	<i>Fd3m</i>	14.55	184	2.80	2.86	...
(Cr, Mn)Al ₁₂	bcC	<i>Im3</i>	7.507	26	...	2.92	<580
Cr ₂ Si ₂ Al ₁₁	fcC	<i>F43m</i>	10.917	84	3.40
Cu ₂ FeAl ₃	Tet	<i>P4/mnc</i>	6.336	...	14.870	2.347	40	4.30	4.44	...
(Fe, Cu)(Al, Cu) ₂	Ortho	<i>Cmcm</i>	7.464	6.441	8.786	...	28	626(P)
Cu ₂ Li ₂ Al ₁₁	C1	<i>Fm3m</i>	5.83
CuLiAl ₂	Hex	...	4.96	...	9.35	1.885
CuLi ₂ Al ₂
CuMgAl ₂	fc Ortho	<i>Cmcm</i>	4.01	9.25	7.15	...	16	...	3.55	~550(P)
CuMgAl.....	C14	Hex	<i>P6₃/mmc</i>	5.07	...	8.29	1.64	12	...	4.13	~950
CuMg ₂ Al ₂	bcC	...	14.31	162	...	2.69	~475(F)
Cu ₂ Mg ₂ Al ₂	Cubic	<i>Im3</i>	12.087	96	3.02	...	~520(F)
Cu ₂ Mg ₂ Al.....	...	Cubic	<i>Pm3</i>	8.311	39	4.94	4.90	~710(F)
Cu ₂ Mn ₂ Al ₂	Ortho	...	24.11	12.51	7.71	...	150	...	3.59	...
Cu ₂ NiAl ₂	bcC	...	14.6	250	...	5.48	~820(F)
Cu ₂ ZnAl ₂	bcC	...	2.911
FeNiAl ₂	Mono	~810(P)
Fe ₂ SiAl ₂	Cubic	...	12.548	~860(F)
Fe ₂ Si ₂ Al.....	...	Mono	...	6.12	6.12	41.48	91°	~700(F)
FeSi ₂ Al.....	...	Tet	...	6.16	...	9.49	1.54	...	8.00	...	~870(F)
Mg ₂ MnAl ₁₀
Mg ₂ Zn ₂ Al ₂	bcC	<i>Im3</i>	14.19	162	3.78	3.80	~530(F)
Mn ₂ SiAl ₂	Cubic	...	12.652
Mn ₂ SiAl.....	...	Hex	<i>P6₃/mmc</i>	7.513	...	7.745	1.031	~26	3.74
Cu ₂ Mg ₂ Si ₂ Al ₂	Hex	...	10.32	...	4.05	0.392	...	2.79
CuMg ₂ Si ₂ Al ₂	bcC	...	12.63
FeMg ₂ Si ₂ Al ₂	Hex	<i>P62m</i>	6.63	...	7.94	1.20	18	2.82	2.82	...

(a), (P) : Température de la réaction de décomposition

Température (°C)	Volume du gaz dissous (ml) à 0°C et 760 mm Hg par 100 g de métal		
	Al super pur	Al - 32 % Cu	Al - 16 % Si
700	1,00	0,35	0,58
800	1,73	0,66	1,17
900	2,82	1,15	2,08
1000	4,16	1,78	3,38

I.5. DIAGRAMME D'EQUILIBRE Al-Si

Après le fer, le silicium est l'impureté principale de l'aluminium ; mais ce n'est pas le seul intérêt des alliages Al-Si. Les alliages Al-Si forment le groupe le plus important des alliages légers de fonderie.

Le diagramme binaire Al-Si présente un eutectique simple, figure (40). La température de l'eutectique est de 577°C, et la composition de 12,6% Si en masse. Aux bords du diagramme existent deux solutions solides Si dans Al (α Al) et Al dans Si contenant respectivement 1,65% Si et 0,17% Al.

La solubilité solide de l'aluminium dans le silicium est très faible [81].

Température (°C)	20	577	700	800
Al (at%)	0,02	0,05 à 0,4	0,5	0,025

La solidification d'un alliage Al-Si non traité donne, à cause du fort pouvoir de cristallisation du silicium, une structure grossière anormale (eutectique de seconde espèce). L'alliage est fragile et poreux. L'addition de 0,1% de sodium juste avant la coulée du métal permet d'obtenir une structure très fine qui confère à l'alliage de bonnes propriétés mécaniques. On peut aussi affiner la structure par addition du cadmium et certains alcalineux terreux.

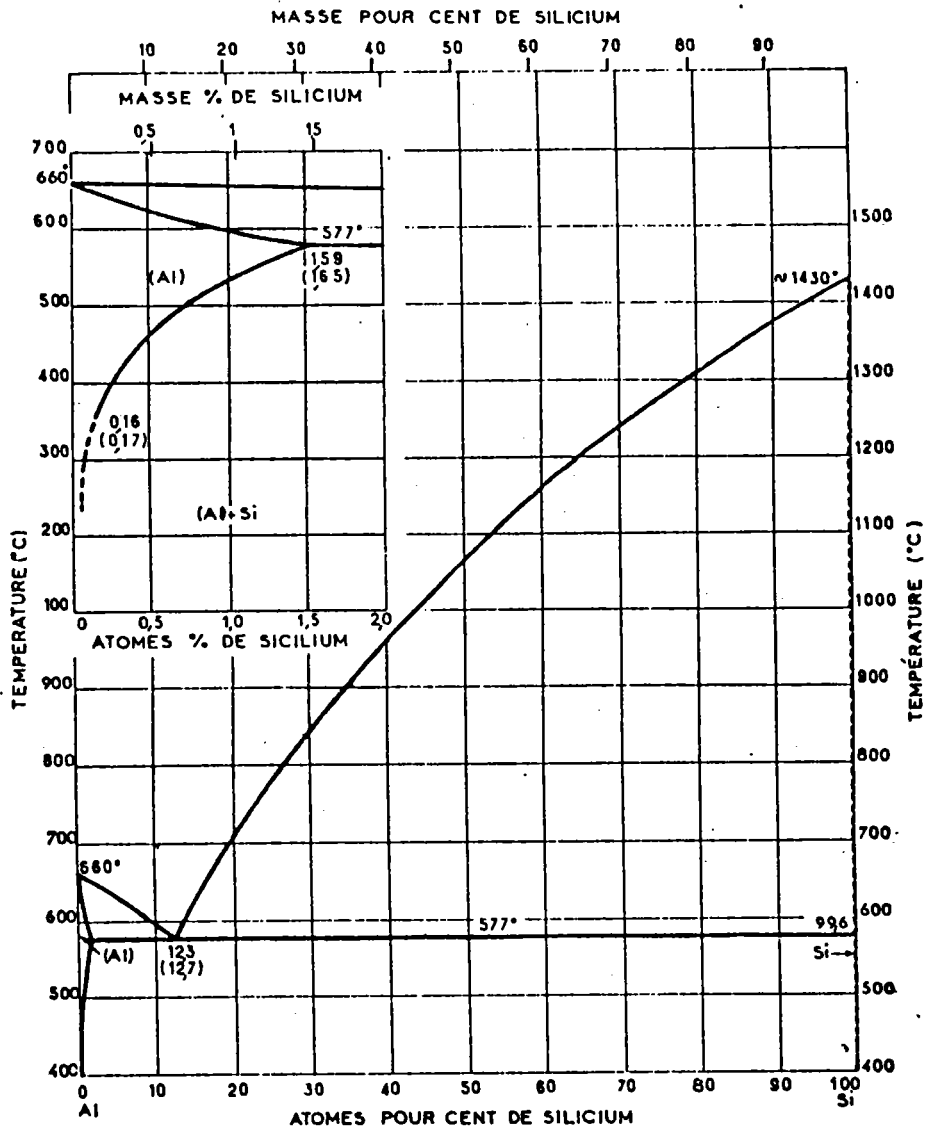


Figure (40) [80]

Diagramme d'équilibre du système binaire Al-Si.

L'addition, jusqu'à 1% de fer, a un effet négligeable sur la résistance à la corrosion. Le zinc, jusqu'à 1%, n'a pas d'effet sur la résistance à la corrosion, mais augmente la dureté.

Les alliages hypereutectiques sont affinés par addition de : Na, Ti, W, Cr, Zn et Mo. Les alliages hypoeutectiques sont affinés par addition de phosphore.

I.6. DIAGRAMME D'EQUILIBRE Al-Fe

Le premier diagramme complet a été construit par GWYER en 1908 ; les travaux ultérieurs servaient à redéfinir les limites des phases ; les travaux les plus importants étant ceux de GWYER et PHILLIPS (en 1927), dans le domaine 40-48% Fe en masse. Ils ont défini et codifié les quatre phases ϵ , η , θ et χ .

Le diagramme donné par PHILLIPS, et utilisé par HANSEN [82] est basé sur les travaux de AGEW et VHER [46], avec modification de la solution solide Fe (Al) proposée par BRADLY et TYLOR.

Cependant le diagramme le plus récent, publié par HULTGREN et al [83], est basé sur celui de HANSEN [82] et contient les modifications et les informations supplémentaires apportées par ELLIOT [81] et SHUNK [84]. Dans ce diagramme la phase zeta (ζ -FeAl₂) a un domaine de composition (51,2 à 52,7% Fe en masse), contrairement à celle de HANSEN.

On observe sur le diagramme Al-Fe, figure (41), dans le sens des concentrations croissantes en aluminium, un large domaine de solution solide basé sur α Fe entre 0 et 34% Al en masse. Dans ce domaine il existe deux phases β_1 ou β' (Al Fe₃) et β_2 ou β'' (AlFe), dont les limites sont encore imprécises. Ensuite on trouve trois phases dont les limites sont parallèles à l'axe des températures :

Domaine de composition [83]		
	atomes % de Fe	masse % de Fe
Zeta ζ (FeAl ₂)	33,6 - 35	51,2 - 52,7
Eta η (Fe ₂ Al ₅)	29,6 - 31,2	46,5 - 48,4
Theta θ (FeAl ₃)	24 - 26	39,5 - 42,1

Dans le domaine 62-100% Al en masse, il y a un large consensus sur la courbe du liquidus, le point eutectique est à $1,8 \pm 1\%$ Fe en masse et à une température de 654-655°C. La solubilité solide de Fe dans Al est très faible. Elle est de 0,052% Fe à 655°C et de 0,06% Fe à 500°C.

La phase ϵ n'existe qu'à haute température, elle se forme par une réaction péritectique au voisinage de 1230°C et se décompose par une réaction eutectoïde au voisinage de 1100°C.

La phase ϵ cristallise dans le système cubique à faces centrées ; sa maille unité contient 16 atomes.

La phase θ (FeAl₃) cristallise dans le système monoclinique du groupe spatial C2/m. La maille unité contient 100 atomes et a pour paramètres :

$$a = 15,489 \text{ \AA} ; b = 8,083 \text{ \AA} ; c = 12,476 ; \beta = 103^{\circ}43'$$

La phase η (Fe₂Al₅) cristallise dans le système orthorhombique du groupe spatial Cmcm. La maille unité contient 56 atomes, les paramètres de la maille sont :

$$a = 7,67 \text{ \AA} ; b = 6,40 \text{ \AA} ; c = 4,20 \text{ \AA}$$

La phase ζ (FeAl₂) cristallise dans le système rhomboédrique. Sa maille unité contient 18 atomes et a pour paramètre $a = 6,314 \text{ \AA}$, $\alpha = 74^{\circ}9'$. La structure de cette phase

serait en fait plus compliquée.

Les phases β_1 (Fe_3Al) et β_2 (FeAl) ont une maille cubique, appartenant respectivement au groupe spatial DO_3 (de type BiF_3) et B2 (de type CsCl).

$$a (\text{Fe}_3\text{Al}) = 5,781 \text{ \AA}, 16 \text{ atomes par maille.}$$

$$a (\text{FeAl}) = 2,903 \text{ \AA}, 2 \text{ atomes par maille.}$$

Les chaleurs de fusion sont : [86]

$$H_\theta (\text{Al}_3\text{Fe}) = 31 \pm 15\% \text{ KJ/mole.}$$

$$H_\eta (\text{Al}_5\text{Fe}_2) = 78 \pm 15\% \text{ KJ/mole.}$$

Les chaleurs de formation d'alliages solides à 298 K sont : [76]

Fraction en atomes (XFe)	0,25	0,335	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Nom de la phase	θ	ζ	β_1				
- ΔH (KJ/mole)	27,9	26,2	25,1	20,0	15,7	11,0	5,8

I.7. DIAGRAMME D'EQUILIBRE Al-Fe-Si

Le fer et le silicium sont les principales impuretés dans l'aluminium ; aussi le système Al-Fe-Si a été intensivement étudié dans le domaine des faibles teneurs en fer et en silicium. En général, les résultats publiés ne montrent pas beaucoup de contradictions [85].

Sur le diagramme d'équilibre, figure (42), la surface du liquidus comporte la vallée de la réaction eutectique entre FeSiAl_3 et $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$; un eutectique ternaire localisé à 0,8% Fe - 12,3% Si en masse à 578°C.

Seules les phases solides : la solution solide de Si, la phase binaire FeAl_3 , la phase ternaire $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ et la phase ternaire FeSiAl_3 , se trouvent en équilibre avec la solution solide riche en aluminium.

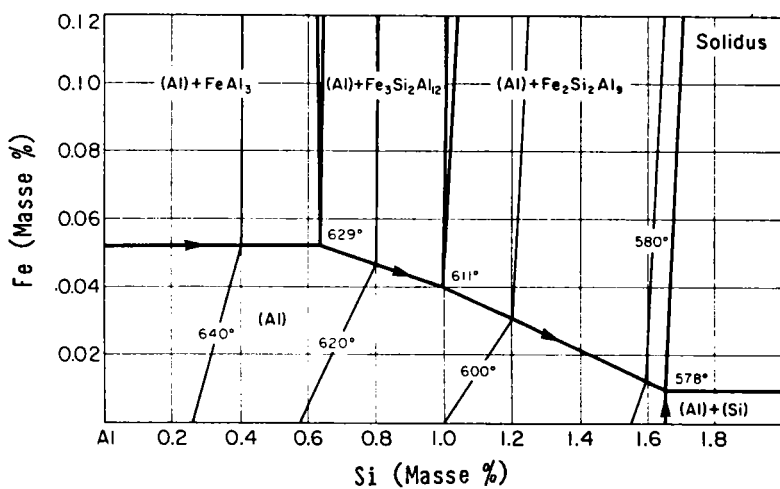
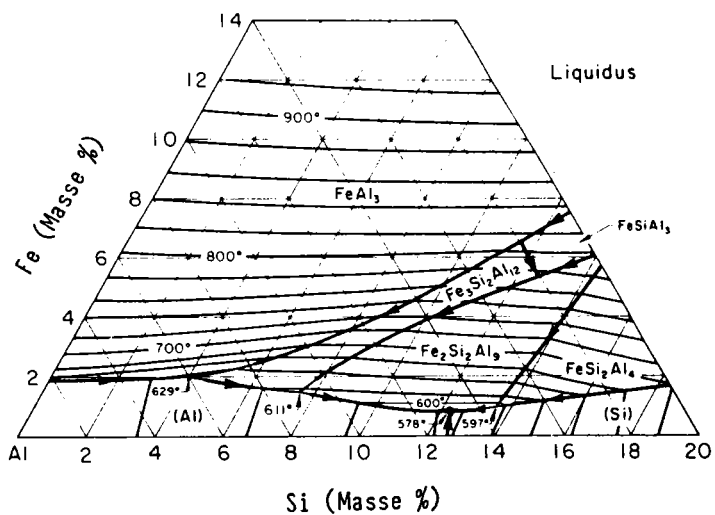


Figure (42) [85]

Diagramme d'équilibre du système ternaire Al-Fe-Si.

Dans la partie du diagramme, riche en fer, les phases Fe_3Al et Fe_3Si d'une part et FeAl et FeSi d'autre part, semblent former une solution solide complète.

Dans le domaine 23,5-35% Fe, 5-26% Si et 46-63% Al (en masse), il existe quatre phases intermétalliques :

a) La phase $\alpha(\text{FeSi})$ ou $\alpha(\text{AlFeSi})$

Le domaine de composition de cette phase est : 29-33% Fe, 7,5-11,5% Si, 57-62% Al (en masse). Cette phase a une maille hexagonale ($a = 12,3 \text{ \AA}$, $c = 26,2 \text{ \AA}$) et sa masse volumique est de 3580 kg/m^3 .

La phase $\alpha(\text{FeSi})$ est généralement désignée par la formule $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ et quelques fois par $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ ou Fe_2SiAl_8 .

La phase désignée par $\gamma(\text{AlFeSi})$, $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ ou α_3 a une composition voisine de celle de la phase $\alpha(\text{FeSi})$ et aurait une maille cubique isomorphe avec la phase ternaire (AlMnSi) de composition similaire. En effet il semble que de très faibles impuretés ou addition de chrome, cuivre, manganèse ou vanadium, changerait la maille de $\alpha(\text{FeSi})$ de l'hexagonale au cubique centrée.

b) La phase $\gamma(\text{AlFeSi})$

Cette phase est désignée aussi par α_3 , et apparaît dans le domaine de composition : 33-38% Fe, 13-18,5% Si, 46-52% Al (en masse). Elle est représentée par la formule FeSiAl_3 ; sa maille est monoclinique à bases centrées ; $a = 17,8 \text{ \AA}$, $b = 10,25 \text{ \AA}$, $c = 8,90 \text{ \AA}$ et $\beta = 132^\circ$.

c) La phase $\beta(\text{FeSi})$

Cette phase se trouve dans le domaine de composition : 25,5-27,5% Fe, 12-15% Si, 56-62% Al (en masse). Elle est désignée par la formule $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ et a une maille monoclinique : $a = 6,12 \text{ \AA}$, $b = 6,12 \text{ \AA}$, $c = 41,5 \text{ \AA}$ et $\beta = 91^\circ$.

d) La phase FeSi_2Al_4

Cette phase contient 25-26% Fe, 26-27% Si, 47,5-48,5% Al (en masse). Elle a une maille tétragonale : $a = 6,16 \text{ \AA}$, $c = 9,49 \text{ \AA}$.

D'autres phases contenant une grande concentration en fer et en silicium ont été citées [78]. La phase FeAl_3 dissout peu de silicium, probablement pas plus de 0,2% en masse de Si.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. V.T. HEUMANN, S. DITTRICH
"Über die Kinetik der Reaktion von Festen und Flüssigen Aluminium mit Eisen"
Z. Metallkunde Bd 50, H.10, 1959
2. S.M. ARORA
"Aluminising of Steel Sheet and Strip"
Transactions of SAEST, vol 9, janv-mars, 1974
3. S.G. DENNER
"A Study of the Interfacial Reactions Occurring During the Hot-Dip Aluminising of Iron and Steel"
Thèse Ph. D., University of Wales
4. G.V. KIDSON
"Some Aspects of the Growth of Diffusion Layers in Binary Systems"
Journal of Nuclear Materials 3, N° 1, p. 21-29, 1961
5. D.O. GITTINGS, D.H. ROWLAND, J.O. MACK
"Effect of Bath Composition on Aluminium Coatings on Steel"
Transactions of the A.S.M., vol 43, pp. 587, 1951
6. N. KOMATSU, M. NAKAMURA, H. FUJITA
"Effects of Silicon on Reaction Between Iron and Liquide Aluminium. Reactions of Iron with Liquid Aluminium"
J. Jpn. Inst. Light Met. 18 (9), pp. 474-482, 1968
7. Y. UEDA, M. NIINOMI
"On the Alloy Layers Formed by the Reaction Between Ferrous Alloys and Molten Aluminium"
J. Jpn. Inst. Met. 42 (6), pp. 543-549, 1978

8. D.R. GABE
"Principles of Metal Surface Treatment and Protection"
Pergamon Press, 2ème Edition, 1978
9. B.N. CHAPMAN, J.C. ANDERSON
"Science and Technology of Surface Coating"
Academic Press, London - New York, 1974
10. J.A. MURPHY
"Surface Preparation and Finishes for Metals"
Mc Graw Hill Book Company, 1971
11. H. UHLIG (Traduction : J. VOELTZEL)
"Corrosion et Protection"
Dunod, Paris, 1970
12. G. MEREER
"New Developments in the Coating of Steel"
Australasian Corrosion Engineering, Déc 1973, p. 7
13. C. DAVIES, N.J. HANFORD
"Metallic Coatings for the Protection of Mild Steel from Corrosion at ambient temperatures"
Anti Corrosion, sept 1970, p. 17
14. P. TOMACZEWICZ, G.R. WALLWORK
"The Oxidation of Fe-Al Alloys Containing Chromium, Nickel or Manganese"
Corrosion, vol 40, n° 4, pp. 152-157, 1984
15. J.F. NACHMAN, W.J. BUEHLER
"16 Percent Aluminum - Iron Alloy Cold Rolled in the Order - Disorder Temperature Range"
Journal of Applied Physics, vol 25, N° 3, pp. 307-313, 1954

16. D. SEGUIN, J.L. COLSON, M. LAMBERTIN
"Etude Comparative de la Corrosion en Atmosphère Sulfurante (H₂S) d'un Acier au Carbone, d'un Alliage à Base de Nickel et d'un Acier au Carbone Cémenté à l'aluminium"
Ann. Chim. Fr. N° 7, pp. 309-318, 1982
17. J.D. SPROWL
"The Production and Uses of Aluminized Steel"
Iron and Steel Engineer, oct 1961, p. 97
18. R. CANON, C. KAMMACHER
"Aluminiage"
Techniques de l'ingénieur, M. 1525
19. M.L. HUGHES
"Hot-Dip Aluminized Steel. Its Preparation, Properties and Uses"
Sheet Metal Industries, Fév 1956, pp. 87
20. K. JANECKY
"Metallizing Steel Wire by Immersion in Molten Aluminium"
Metal Finishing Journal, August 1960, p. 309
21. D.K. HNINK, A.L. BOEGEHOLD
"Coating Steel by the Aldip Process"
SAE Transactions, vol 61, p. 349, 1953
22. R.F. JOY
"Aluminum Dip Coated on Steel Parts"
Steel, 4 Fév, pp. 105-106, 1957
23. Les aciers Aluminiés, Fabrication et Utilisation
La Technique Moderne, mai 1959, p. 259

24. M.L. HUGHES, D.P. MOSES
"Hot Dip Aluminising"
Metallurgia, sept 1953, p. 105
25. Metals Handbook Vol II
"Heat Treating, Clearing and Finishing"
American Society for Metals, 8ème Edition, 1964
26. J.H. NICHOLLS
"Hot-Dipped Metallic Coatings"
Corrosion Technology, avril 1960, p. 107
27. R.D. JONES
"HOT-DIP Coating Processes"
Institution of Metallurgist, series 3, N° 10, London, 1978
28. R.D. JONES, R.J. THOMAS
"Production of Hot-Dip Aluminized Steel Strip"
Book 274, pages 55-63, The Metals Society, London, mai 1981
29. "Une Nouvelle Installation d'Aluminiage en Continu"
Revue d'aluminium, vol 305, p. 99, 1963
30. J.E. NICHOLLS
"Hot-Dipped Aluminium Coatings"
Corrosion Technology, oct 1964, p. 16-21
31. C.T. GORDER
"Armco Middletown - N° 4 coating line"
Iron and Steel Engineer, oct 1974, p. 42
32. P.T. STROUP, G.A. PURDY
"Aluminum Coating of Steel - A comparison of Various Processes"
Metal Progress, janv 1950, p. 59

33. B.S. WESTERMAN
"Aluminium Coating Process, Developed for Iron and Steel Wire"
Iron and Steel Engineer, mars 1955, p. 126
34. J.H. NICHOLLS
"The Production and Properties of Aluminium Coating"
Product Finishing, vol 15, N° 10, oct 1962, p. 61
35. H. KAWASE, M. MAKIMOTO, K. TAKGI, Y. ISHIDA, T. TANAKA
"Development of Aluminum - Clad Steel Sheet by Roll-Bonding"
Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, vol 23, n° 7, 1983, p. 628
36. D.R. ANDREWS
"The Protection of Iron and Steel by Aluminium coatings"
Metallurgia, oct 1960, p. 153
37. J.H. NICHOLLS
"Zinc and Aluminium Diffusion Coating"
Metallurgia, fév 1967, pp. 57-66
38. M.J. COURNOT
"Résumé des Recherches de E.D. Martin, Relatives au Recouvrement des Alliages Ferreux par l'Aluminium Suivi de Quelques Remarques à leur Sujet"
Revue de Métallurgie, vol 22, 1925, p. 139
39. W.F. HIGGINS
"Sprayed Aluminium Coatings" (2)
Corrosion Prevention & Control, vol 3, N° 7, p. 28, 1956

40. N.S. GORBUNOV
"Diffuse Coatings on Iron and Steel"
The academy of Sciences of the USSR, Moscou, 1958
41. R. DREWETT
"A Review of Some Aspects Concerning the Formation
of Metallic Diffusion Coating on Ferrous Metals"
Corrosion Science, vol 9, pp. 823-847, 1969
42. Y. ADDA, J. PHILLIBERT
"La Diffusion dans les Solides"
Presse Universitaire de France, Paris, 1966
43. V.Z. BUGAKOV
"Diffusion in Metals and Alloys"
Moscou, 1949
44. W. GUERTLER
Metallographie 1, (2), 795
45. M.J. COURNOT
"Les Cémentations métalliques et le Recouvrement
des Alliages Ferreux par l'Aluminium"
Revue de Métallurgie, vol 23, p. 219, 1926
46. N.W. AGEEW, O.I. VHER
"The Diffusion of Aluminium into Iron"
Journal of the Institute of Metals 44 (1930), p. 83
47. S. GEBHARDT, W. OBROWSKI
Z. Metallkde N° 44, 1953, p. 154
48. G. GÜRTLER, K. SÄGEL
Z. Metallkde N° 46, 1955, p. 738
49. K. SHUBERT, U. RÖSLER, K. ANDERKO, L. HÄRLE
Naturwiss N° 40, 1953, p. 437

50. B. MEUTHEN, U. TENHAVEN
Stahl und Eisen, vol 85, N° 26, 1965, p. 1755-1762
51. F. CHAMPIGNY, E. BUSCARLET, C. CODDET
"Comparaison de la Résistance à la Corrosion par le
Dioxyde de Soufre des Tôles d'Acier Galvanisé et
Aluminié"
Matériaux et Techniques, déc 1981, p. 433
52. S.B. AGARWAL, R.A. LEGAULT
"An Analysis of the Significance of Coating Thick-
ness on the Corrosion Behaviour of Hot-Dip Alumini-
zed Steel"
Materials Performance, oct 1983, p. 19
53. M.D. ZHOLUDEN, ...
"Corrosion and Ductile Properties of Alloyed Alumi-
nium Coatings"
Zashchit. pokrytiya na met, Kiev, 1980, N° 14, pp.
75-77
54. S.G. DENNER, R.D. JONES, R.J. THOMAS
"Hot-Dip Aluminising of Steel Strip"
Iron and Steel International, vol 48, N° 3, p. 241,
1975
55. K.G. COBURN
"Aluminized Steel - Its Properties and Uses"
Metallurgia, p. 17, july 1959
56. K.G. COBURN
"Aluminum - Coated Steel Sheets"
Metals Engineering Quarterly, A.S.M., fév 1964,
p. 55
57. S.G. DENNER, R.D. JONES
"Kinetic Interactions Between Aluminium (liquid)

and Iron/Steel (solid) for Conditions Applicable to Hot-Dip Aluminizing"

Metals Technology, mars 1977, p. 167

58. D.R. GABE

"The Structure of Intermediate Layers in Diffusion Coatings"

Reviews on High - Temperature Materials, vol 1, N° 2, 1972, p. 157

59. H. RÖHRIG

Z. Metallkunde N° 26, 1934, p. 87

60. D.M. DOVEY, A. WALUSKI

"Continuous Dip Aluminising of Steel"

Metallurgia, mai 1963, p. 211

61. T. MORINAGA, Y. KATO, H. TAKAHASHI

"The effect of Alloying Elements Contained in Base Steel on the Intermediate Layer of Aluminized Steel"

J. Jpn. Inst. Light Met., vol 43, N° 3 (N° 59), mai 1963

62. A. HRBEK

"The Effect of Speed on the Thickness of the Coating Produced During Metallizing in Liquid Metals"

Metal Finishing Journal, august 1961, p. 298

63. K.E. NIEWOEHNER

"Atmospheric Corrosion of Zinc and Aluminum - Coated Steel Wire Products"

Wire Journal International, mai 1983, p. 57

64. J.H. RIGO

"Laboratory and Service Evaluation of Aluminized Steel Wire"

Corrosion - National Association of Corrosion Engineers, vol 17, mai 1961, p. 123

65. R.J. SCHMITT, T.H. RIGO
"Corrosion and Heat Resistance of Aluminum-Coated Steel"
Materials Protection, avril 1966, p. 46
66. L. ALLEGRA, J.C. ZOCCOLA
"Aluminum-Zinc Coated Steel Sheet for Automotive Exhaust Applications"
Materials Performance, mai 1979, p. 18
67. H.L. KEE
"Hot-Dipped Aluminum Coatings"
Product Engineering, oct 1957, p. 57
68. G.B. GIBBS
"Diffusion Layer Growth in a Binary System"
Journal of Nuclear Materials 20 (1966), pp. 303-306
69. C. WAGNER
"The Evaluation of Data Obtained With Diffusion Couples of Binary Single-Phase and Multiphase Systems"
Acta Metallurgica, vol 17, fév 1969, p. 99
70. J.S. LANGER, R.F. SEKERKA
"Theory of Departure From Local Equilibrium at the

Interface of a Two-Phase Diffusion Couple"

Acta Metallurgica, vol 23, oct 1975, p. 1225

71. A.J. HICKL, R.W. HECKEL
"Kinetic of Phase Layer Growth During Aluminide Coating of Nickel"
Metallurgical Transactions A, vol 6A, mars 1975, p. 431

72. V.G. LEVICH
"Physicochemical Hydrodynamics"
Prentice-Hall, INC, 1962

73. E.A. MOELWYN-HUGHES
"Physical Chemistry"
Pergamon Press, 1961

74. J.A. ARNOLD, F.C. DUNBAR, C. FLINCHUM
"A Contribution to the Understanding of the Metallic Coating of Iron Base Alloys"
Metallurgical Transactions B, vol 8B, sept 1977, p. 399

75. Metals Handbook
Vol I "Properties and Selection of Metals"
American Society for Metals, 8ème Edition, 1961
76. ALUMINUM
Vol I "Properties, Physical Metallurgy and Phase
Diagrams"
Edited by : K.R. VANHORN
American Society for Metals, 1967
77. L'ALUMINIUM Tome 1
"Production, Propriétés, Alliages - Fabrication des
demi Produits, Fabrications Annexes"
Les Ingénieurs du groupe Péchiney
Editions EYROLLES, Paris, 1964
78. E. ROTHWELL
"A Precise Determination of the Viscosity of Liquid
Tin, Lead, Bismuth and Aluminium by an Absolute
Method"
Journal of the Institute of Metals, vol 90, 1961-
62, p. 389
79. C. De VITA, M. BENAVIDES, L. LEANDRO
"Estudio Experimental Sobre Oxidacion de Aluminio
en Estado Liquido"
Rev. Ib. Corrosion y Proteccion, 1983, p. 342
80. Diagrammes d'équilibres
Techniques de l'Ingénieur, M70 et M71
81. R.P. ELLIOT
"Constitution of Binary Alloys"
First Supplement
Mc Graw Hill Book Company, 1965

82. M. HANSEN, K. ANDERKO
"Constitution of Binary Alloys"
Mc Graw Hill Book Company, 1958
83. R. HULTGREN, P.D. DESAI, D.T. HAWKINS, M. GLEISER, K.K.
KELLEY
"Selected Values of the Thermodynamic Properties of
Binary Alloys"
A.S.M., 1973
84. F.A. SHUNK
"Constitution of Binary Alloys"
2ème Supplement
Mc Graw Hill Book Company, 1969
85. Metals Handbook
Vol 8 "Metallography, Structures and Phase diagrams"
A.S.M., 8ème Edition, 1973
86. A. LENDVAI
"The Phase Diagrams of the Al-Fe System up to 45
Mass % Iron"
Thermochimica Acta, 93, 1985, pp. 681-684