

MINISTRE DES UNIVERSITES ET

DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

THESE DE MAGISTER EN METALLURGIE

Présentée le: 30 12 93

par:

**DJERDJAR Boubekour**

Ingénieur d'état en Métallurgie, diplômé de l'E.N.P.

===== **THEME** =====

**" Etude et réalisation d'un traitement de surface  
des alliages légers à base d'Aluminium-Silicium  
par Slurry-Coating "**

devant le jury:

A. BALI	Président	Professeur	E.N.P
N. MESRATI	Rapporteur	Chargé de cours	E.N.P
S. IFSAH	Examineur	Professeur	U. Tizi Ouzou
M. LARIBI	Examineur	Maitre assistant	E.N.P
M. BOUABDALLAH	Examineur	Chargé de cours	E.N.P
D. TREHEUX	Invité	Professeur	E. C. Lyon
A. BOUKLI	Invité	Docteur	Alg. Métallisation

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DES UNIVERSITÉS ET

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
DE HAUTE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

THÈSE DE MAGISTER EN MÉTALLURGIE

Présentée le: 30 12 93

par:

DJERDJAR Boubekeur

Ingénieur d'état en Métallurgie, diplômé de l'E.N.P.

=====THEME=====

" Etude et réalisation d'un traitement de surface  
des alliages légers à base d'Aluminium-Silicium  
par Slurry-Coating "

devant le jury:

A. BALI	Président	Professeur	E.N.P
N. MESRATI	Rapporteur	Chargé de cours	E.N.P
S. IFSAH	Examineur	Professeur	U. Tizi Ouzou
M. LARIBI	Examineur	Maitre assistant	E.N.P
M. BOUABDALLAH	Examineur	Chargé de cours	E.N.P
D. TREHEUX	Invité	Professeur	E. C. Lyon
A. BOUKLI	Invité	Docteur	Alg. Métallisation

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	4
Chapitre I: SITUATION GENERALE DES ALLIAGES LEGERS ET TRAITEMENTS DE SURFACE	
I-1: INTRODUCTION	6
I-2: ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE Al-Si	7
I-3: INTERET DES TRAITEMENTS DE SURFACE ET REVETEMENTS	9
I-3-1: Considérations générales pour la réalisation d'un traitement de surface	
I-3-2: Domaines d'applications	11
Chapitre II: ETUDE PHENOMENOLOGIQUE DES REACTIONS EN SURFACE	
II-1: INTRODUCTION	12
II-2: DIFFUSION ET REACTION INTERFACIALE	13
II-2-1: Interaction et diffusion dans le couple L/S	14
II-3: RELATION COUPLE DE DIFFUSION/DIAGRAMME D'EQUILIBRE	15
II-4: MECANISME DE CROISSANCE DES PHASES	16
II-4-1: Cinétique de croissance des phases	17
II-4-1-1: Modèle de croissance des phases	18
II-4-2: Problèmes liés à la germination	19

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Chapitre III:

#### PROCEDES DE REALISATION DU TRAITEMENT

III-1: INTRODUCTION	21
III-2: CRITERES DE CHOIX DU SUBSTRAT	22
III-2-2: Dimension	
III-2-3: Préparation des échantillons	
III-2-4: Analyse de surface après décapage (par Microsonde Auger et les X rasants)	24
III-3: CHOIX DES COMPOSITIONS DE LA SUSPENSION	27
III-4: ELABORATION DE LA SUSPENSION	
III-4-1: Dépôt de la suspension	
III-4-2: Cycle thermique	28
III-4-3: Nettoyage	
III-5: EQUIPEMENTS ET APPAREILLAGES	34

### Chapitre IV:

#### ANALYSES PHYSICO-CIMIQUES

IV-1: INTRODUCTION	36
IV-2: ANALYSE PAR S.D.L	36
IV-2-1: Principe de la Source à Décharge Luminiscente	
IV-3: ANALYSE DE LA SURFACE DE L'ALLIAGE A L'ETAT BRUT	38
IV-4: COUPLE In-Sn / AS12	40
IV-4-1: Analyse morphologique et physico-chimique	
IV-5: COUPLE Mg-(In-Sn)/AS12	43
IV-5-1: Analyses physico-chimiques	
IV-6: COUPLE Ag-(In-Sn)/AS12	46
IV-6-1: Analyses micrographiques et physico-chimiques	
IV-6-2: Interprétations	47

<b>IV-7: COUPLE Ag-In / AS12</b>	<b>49</b>
IV-7-1: Analyses morphologiques et physico-chimiques	
IV-7-2: Analyse par microscopie électronique à balayage	50
IV-7-3: Essais de microduretés	55
IV-7-4: Interprétations	56
IV-7-5: Conclusion	
<b>IV-8: COUPLES (Ag-In)-Mg/ AS12</b>	<b>57</b>
(Ag-In)-Ni/AS12	
IV-8-1: Analyses micrographiques et physico-chimiques	
IV-8-2: Conclusion	63
<b>IV-9: COUPLE Cu-Sn-Ni/ AS12</b>	<b>64</b>
IV-9-1: Analyses Micrographiques et physico-chimiques	
IV-9-2: Evolution du dépôt en fonction du temps de traitement	68
IV-9-2-1: Analyse par Microsonde couplée au M.E.B	71
IV-9-2-2: Analyses ponctuelles	74
IV-9-4: Essais de Microduretés	76
IV-9-5: Conclusion	78
<b>V: CONCLUSION GENERALE</b>	<b>79</b>

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

**A MA MERE**

**A MON PERE**

**A MES FRERES ET SOEURS**

**A MES AMIS....**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger .

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur D.TREHEUX professeur à l'Ecole Centrale de Lyon pour l'orientation de mon travail, ses précieux conseils et l'enthousiasme constants porté à mon étude de recherche.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à Mr N.MESRATI Chef de Département de Métallurgie à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui a dirigé cette thèse pendant ces trois années de recherche.

Je remercie le Professeur A.BALI d'avoir accepté de présider le jury de soutenance ainsi que Messieurs M.BOUABDELLAH, S.IFSAH, M.LARIBI, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en participant à mon jury de thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux enseignants et au personnel technique du laboratoire de Métallurgie, particulièrement Monsieur K.BRAHITI pour son assistance dans la réalisation du dispositif expérimental.

Ma gratitude va également aux responsables et à l'ensemble des techniciens de la S.N.V.I, H.C.R, C.R.D, E.R.M.A qui m'ont facilité la tâche, par leur compréhension pour l'accomplissement des différentes analyses de caractérisations.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de loins ou de près à l'élaboration de cette étude.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## INTRODUCTION GENERALE



## INTRODUCTION GENERALE

Les traitements superficiels sont en passe de prendre une place de plus en plus importante dans divers domaines industriels et stratégiques tels que l'aéronautique, l'automobile la pétro-chimie, ou encore l'armement, ...etc.

A cet effet, plusieurs procédés de traitements de surface ont été mis au point ces dernières années, dans le but d'améliorer les propriétés de surface de certains matériaux sans modifier celles du volume. Ceci est valable pour un grand nombre de pièces qui sous l'action simultanée d'agents et de sollicitations extérieures subissent des dégradations qui se manifestent par exemple sous forme d'usure par abrasion ou par corrosion agressive.

Dans cet ordre d'idée, se place le traitement superficiel envisagé, à savoir le slurry-coating qui consiste à déposer des poudres métalliques à la surface d'une pièce à protéger puis à faire diffuser les éléments ainsi apportés en surface [1]. Il s'agit d'une technique très ancienne, développée récemment par certains laboratoires [2]. Les résultats obtenus ainsi que les avantages présentés ont rendu ce traitement très compétitif en comparaison aux autres traitements réalisés dans ce sens.

Ce traitement a été appliqué essentiellement sur des alliages à très haut point de fusion, ce qui a permis d'étendre la gamme des éléments ou des mélanges de poudres déposés à très basse température, et des cycles thermiques permettant la diffusion de ces éléments à la surface de contact [3,4,5].

Dans le présent travail, nous avons appliqué ce traitement à des alliages à bas point de fusion (alliages légers) à base d'Aluminium-Silicium de type Alpac. Compte tenu des difficultés que présentent un tel traitement sur ces alliages, nous avons déposé une série de mélanges de poudres dont les objectifs visés sont classés de telle manière à:

-Trouver tous les systèmes ayant un point de fusion inférieur ou supérieur à l'alliage traité, pour le deuxième cas plusieurs solutions ont été proposées.

-A partir d'une diffusion éventuelle des éléments déposés en surface, on vise la formation des composés intermédiaires prévus par les diagrammes d'équilibre de ces différents couples (entre d'une part les éléments de la suspension et d'autre part l'un d'eux au moins avec l'élément de base).

-Rendre ce traitement adaptable sur site, donc industrialisable et compétitif par rapport aux traitements classiques existant dans ce domaine, tout en tenant compte de l'aspect économique nécessitant un coût de réalisation assez faible et un rendement élevé du point de vue propriétés des matériaux acquises à la suite de ce traitement. Particulièrement, l'amélioration des propriétés tribologiques et la tenue à la corrosion sous certaines conditions.

-Enfin, l'application de ces traitements sur des alliages d'Aluminium a révélé un intérêt particulier dans le domaine de la projection thermique des matériaux non-métalliques, tels les CERAMIQUES.

En effet, les couches intermédiaires obtenues par slurry-coating jouent un rôle important dans l'augmentation de l'adhérence entre le dépôt (réalisé par projection thermique) et le substrat (matériau de base). Couches que l'on désigne usuellement sous le nom de couches d'accrochage ou couches de liaison.

Notre travail est divisé en deux grandes parties distinctes: Dans la première, nous faisons une analyse bibliographique centrée sur les caractéristiques et l'intérêt économique des alliages légers à base d'Aluminium-Silicium, suivie d'une étude de recherche détaillée des phénomènes de diffusion dans les couples solide / solide et liquide / solide.

La seconde partie, sera consacrée à l'étude expérimentale du procédé de préparation de la surface devant subir le traitement thermochimique. A travers le dernier chapitre nous essayerons d'exploiter nos analyses physico-chimiques et autres pour faire une synthèse globale sur la base des différents systèmes sélectionnés pour une meilleure compréhension des divers phénomènes qui gèrent nos traitements superficiels. Ceci, nous permettra aussi éventuellement de faire des suggestions pour certaines applications dans le domaine des traitements de surfaces.

**CHAPITRE I:**

**SITUATION GENERALE DE L'ALUMINIUM  
ET SES ALLIAGES**

## I-1: INTRODUCTION

De par son abondance à des prix compétitifs, l'aluminium et ces alliages présentent de plus en plus un intérêt grandissant dans divers domaines de l'industrie moderne [6], et afin de mieux situer son importance, nous allons examiner dans ce qui suit les différentes applications réservées jusqu'ici à ces matériaux.

Quelque 60% de la production de l'aluminium rentre dans l'élaboration des alliages légers. Ce sont les alliages à caractéristiques moyennes (bonne résistance à la corrosion, mise en oeuvre facile,...etc ), qui ont permis l'extension des domaines d'applications souvent en compétition avec d'autres matériaux.

Ces alliages sont de plus en plus sollicités dans des domaines industriels d'une importance vitale comme nous l'avons déjà signalé. On retiendra en particulier le rôle des alliages Al-Si dont la mise oeuvre par moulage a facilité leur développement.

## I-2: ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE Al-Si

La connaissance de la structure des différents constituants d'un alliage ainsi que ses propriétés physiques [7,8], et mécaniques [9] est d'une grande importance, d'une manière générale, quant au choix d'un traitement.

La figure 1 [10,11] représente le diagramme d'équilibre relatif au système Al-Si:

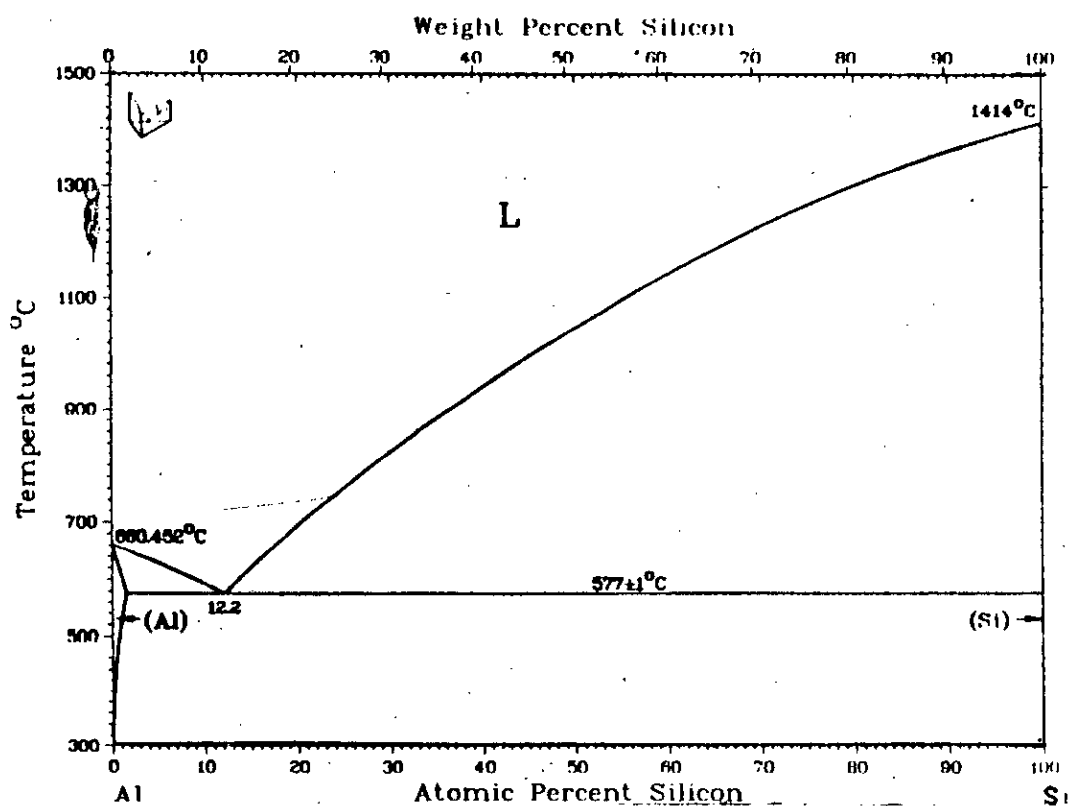


Fig.1: Diagramme d'équilibre Al-Si [10, 11].

Plusieurs points sont à relever:

- la faible étendue de la solution solide à riche en Al;
- solution solide terminale riche en Si;
- la variation de la concentration en Silicium à saturation en fonction de la température;
- un eutectique à 11.7% (Wt% Si).

Notons que, plus la teneur en Si augmente plus est facile la mise en forme (amélioration de la coulabilité qui devient optimale pour la composition eutectique).

Sur le plan industriel, on classe les alliages Aluminium-Silicium en trois catégories:

- les alliages hypoeutectiques susceptibles d'être traités thermiquement;
- les alliages eutectiques utilisés en moulage;
- les alliages hypereutectiques ou alliages mères.

Les différentes expériences réalisées sur ces alliages montrent l'existence de trois structures possibles qui dépendent de la finesse des cristaux de silicium et de sa teneur dans la matrice, appelées traditionnellement aciculaire, lamellaire, fibreuse (fig.2).

Il existe plusieurs procédés industriels pour l'obtention d'une structure eutectique fine:

- les modifications au Sodium et au Strontium, qui conduisent à une structure fibreuse.
- l'affinage de l'antimoine qui permet d'obtenir une structure lamellaire fine.

Structure aciculaire



Structure lamellaire



Structure fibreuse

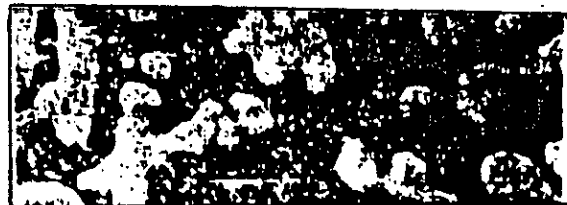


Fig.2: Différentes structures de Al-12.7 % Si [12].

### **I-3: INTERET DES TRAITEMENTS DE SURFACE ET REVETEMENTS**

L'apparition ces dernières années de nouveaux procédés de traitements de surface de type thermochimiques [13], ou par évaporation tel que P.V.C.[14], P.V.D [15], et plus récemment les projections thermiques [16], prouve tout l'intérêt et l'importance de tels procédés dans la recherche et le développement de nouveaux matériaux. Pouvant satisfaire les exigences industrielles et stratégiques, là où les techniques d'élaboration classiques sont parfois dépassées ou limitées en ce qui concerne les caractéristiques particulières qui peuvent être recherchées. Ces différentes techniques de traitements de surface sont de plus en plus orientées vers la réalisation et l'élaboration d'une nouvelle génération de matériaux appelés multimatériaux[17]. Ces derniers sont constitués généralement de deux matériaux de nature et de propriétés différentes, tel est le cas à titre d'exemple d'une céramique déposée par projection à l'aide d'une torche plasma sur une pièce métallique.

#### **I-3-1: Considérations générales pour la réalisation d'un traitement de surface.**

Suivant les conditions opératoires des couples considérés, le choix des matériaux à traiter, ainsi que la sélection des systèmes de protection reposent sur plusieurs facteurs [18]:

- a)-tenir compte du domaine d'application du matériau;  
suivant les conditions d'utilisation et les modes de sollicitations auxquels le matériau est soumis;
- b)-la nature du matériau de base (substrat);  
sa structure, ses constituants, ses propriétés, etc....,
- c)-la structure du revêtement;  
sa morphologie, ses propriétés, etc....

Pour les deux derniers points, il faudrait aussi considérer l'interaction entre le substrat et le dépôt, qui se manifeste le plus souvent par des phénomènes de diffusion, mouillage, ou adhésion.

Le schéma de la figure 3, représente le processus d'étude et de réalisation des revêtements et les paramètres extérieures qui influent sur ces derniers pendant le service:

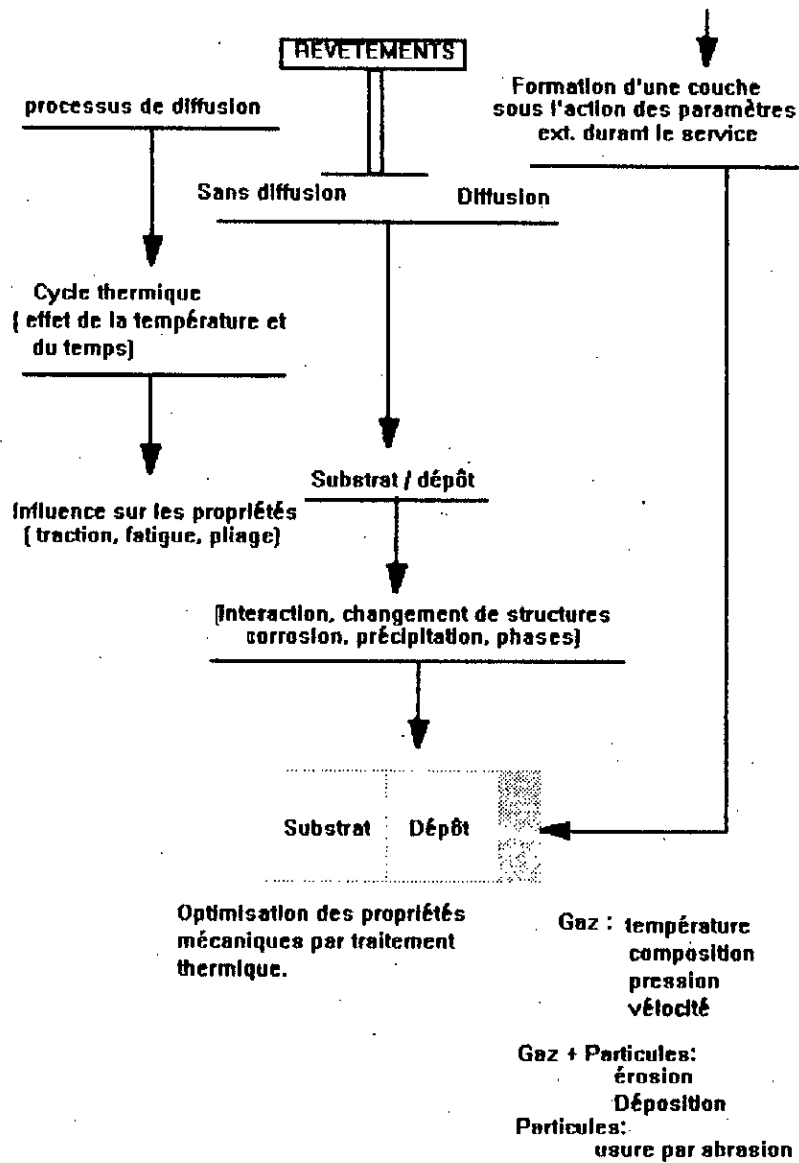


Fig.3: Plan d'étude et de réalisation des revêtements [18].



### I-3-2: Domaines d'applications

Les alliages légers d'Aluminium font l'objet actuellement d'un très grand nombre de projets dans divers domaines de l'industrie. Parmi eux, on retiendra l'application dans le domaine de l'amélioration des performances des moteurs à combustion interne. Dans ce cas l'isolation thermique constitue un paramètre important vue les contraintes les plus sévères appliquées sous l'action simultanée des températures et de frottements sur des pièces durant leur service; tel est le cas des pistons, des chemises ou des soupapes,...etc.

Plusieurs solutions ont été proposées, pour palier à ces inconvénients parmi elles, celles données par R.Racine et col[21] en élaborant un assemblage métal-céramique par insertion à la coulée d'un alliage d'Aluminium d'une pièce, matériau qui présente des caractéristiques proches de celles des alliages légers, avec une isolation thermique beaucoup plus élevée.

Par ailleurs, la projection à chaud constitue l'une des techniques qui a été proposée et utilisée [22] dans la fabrication des pistons en alliages légers revêtus par des dépôts de céramique. Souvent à base de zircone projetée par plasma et jouant le rôle d'isolant thermique à l'interface avec le métal de base qui encaissera l'essentiel des efforts mécaniques. Pour justifier le choix des alliages légers dans la fabrication de ces pièces, nous avons relevé dans le tableau 1, les résultats des expériences réalisées sur une variété de matériaux qui permettent une comparaison au moyen d'un facteur appelé facteur de FLEURY (K).

Type d'alliage	K
Al-25%Si	8.90
Al-12%Si	7.35
Y(Al-Cu-Ni)	6.30
Al-12%Cu	5.80
Fonte et Acier	1.26

Tab.1 : Résultats comparatifs pour différents matériaux [23].

Ce facteur est défini comme le rapport entre:

La conductibilité thermique / coefficient de dilatation . densité.

Plus K est grand meilleur est le matériau.

**CHAPITRE II:**

**ETUDE PHENOMENOLOGIQUE DES  
REACIONS EN SURFACE**

## II-1: INTRODUCTION

Les dépôts superficiels sont souvent suivis d'une diffusion de l'espèce déposée à travers la surface de contact entre les éléments déposés et le substrat. Ce chapitre sera consacré à l'étude des phénomènes d'interaction pour les différents couples, à savoir:

- 1 - interaction liquide / solide;
- 2 - interaction solide / solide.

Dans les deux cas, bien que le deuxième intervient à titre comparatif seulement, nous allons essayer d'exploiter les différents travaux réalisés dans ce domaine et de cerner les principaux facteurs intervenant dans le processus de diffusion et de formation de composés intermédiaires .

## II-2: DIFFUSION ET REACTION INTERFACIALE

Dans la pratique, au cours des différents traitements de diffusion, de nouvelles phases peuvent se former, on parle le plus souvent de réaction chimique qui s'accompagne de l'apparition d'un ou de plusieurs composés. Ils se forment à partir des différents matériaux mis en contact [24], par procédés de soudage, gainage, de dépôts superficiels, ...etc, à haute température.

Il s'agit dans ce cas, d'aborder un problème beaucoup plus compliqué qui nécessite la mise en évidence des phénomènes et facteurs impliquant une réaction à la surface d'un solide.

Il est évident qu'on soit en présence d'une réaction interfaciale mettant en jeu un solide ou un liquide et que la connaissance des facteurs qui régissent cette réaction est indispensable.

Or, le problème du mouillage semble être l'un des facteurs les plus significatifs, puisqu'il constitue le siège de transfert de matière et de réaction [25].

C'est le potentiel chimique dans le liquide seul qui a une influence sur cette propriété [26,27,28], ce qui sera confirmé au moyen de l'expression (1) qui met en évidence l'effet d'un tel facteur sur la réaction et la diffusion de l'espèce considérée d'où:

$$V^{\Omega} = \frac{A^I}{\frac{1}{l} + h \sum \frac{v_{\gamma}^2}{l_{\gamma}}} \quad [1]$$

avec:

- $V^{\Omega}$  : Vitesse de diffusion;
- $A^I$  : L'affinité de diffusion qui concerne le fluide;
- $v_{\gamma}$  : Coefficient d'activité de  $\gamma$  dans une solution;
- $h$  : Epaisseur de la couche de diffusion;
- $\gamma$  : L'espèce diffusante.

l'expression (1) est déduite directement de l'équation du bilan à l'interface l'ors de la diffusion . On peut l'écrire sous la forme explicite suivante:

$$V^{\Omega} = L^* \cdot A^I \quad [2]$$

$L^*$  : dénominateur constant;

Le cas de la goutte de cuivre étalée sur l'aluminium est l'exemple typique d'un cas pratique proposé par certains auteurs pour mettre en évidence la relation (2).

## II-2-1: Interaction et diffusion dans le couple L/S

Pour le cas d'un couple liquide/solide, peu de travaux expérimentaux et parfois très anciens ont été effectués sur la diffusion ou les réactions interfaciales lors de l'interaction liquide/ solide .

Notons toutefois, que l'action d'un liquide sur un solide d'après certains auteurs [29] est généralement considérée sous deux aspects fondamentaux :

- Une corrosion agressive et destructive à la fois pour le métal de base et qui est caractérisée par une perte de poids plus ou moins considérable;
- Formation d'une couche protectrice (composés définis), suivie dans la plupart des cas d'une amélioration de la tenue à la corrosion et à l'usure ou toutes autres sollicitations.

Cependant, parmi les travaux qui ont traité ce phénomène, citons ceux de DESH [1918] [30], qui par une expérience de diffusion en condition isotherme d'un couple Cu/Zn avait observé la formation des couches de composés intermédiaires qui correspondent avec celles données par le diagramme d'équilibre du couple considéré.

BUKAGOVE [31], quant à lui a essayé de dégager certaines règles et ce sur la base de celles tirées à partir d'une diffusion à l'état solide en mettant au point plusieurs expériences effectuées dans le domaine de l'étamage et la galvanisation.

Ces différentes études ont fait l'objet d'expériences réalisées sur les couples suivants:

Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd, Cu-Cd, et enfin Fe-Zn.

Par ailleurs, d'autres travaux portant sur l'action d'un liquide sur un solide effectué par ROSTOKER et Col [32], ont permis de dégager plusieurs modes d'interaction L/S, que nous avons jugé utile de les énumérer:

- 1- Aucune interaction apparente entre les deux métaux comme celle observée dans le couple Fe-Pb, à une température inférieure à 900°C;
- 2- Dissolution dans le liquide du métal solide, comme par exemple le Chrome dans l'Etain (Cr-Sn);
- 3- Une diffusion à l'état solide du métal liquide dans le métal solide (cas possible, mais jamais observé seul);
- 4- Apparition au niveau de l'interface L/ S d'un ou de plusieurs composés intermédiaires, comme c'est le cas des systèmes:  
Cu-Zn, Fe-Zn, Fe-Al,...etc;
- 5- Une diffusion intergranulaire du liquide, et absence de contraintes externes et internes;

6- Apparition des micro-fissures associées à la pénétration inter cristalline sous l'effet de contraintes internes ou externes. Phénomènes observés dans les systèmes:

Fe-Ga, Zn-18-10 [33].

Ces expériences montrent que plusieurs de ces modes peuvent apparaître simultanément dans un même couple.

Cependant, d'autres auteurs ont essayé de proposer des mécanismes de formation et de croissance des phases lors de l'interaction L/S comme se fut le cas des travaux de CAMERON [34], problème qui sera traité plus loin.

SIRCA [35], à travers ses expériences sur les couples Cu-Fe<sub>α</sub>, Cu-Fe<sub>γ</sub>, a observé que les différences de structures favorisent d'une part la diffusion intergranulaire du cuivre liquide dans la phase α et d'autre part la diffusion en volume dans la phase γ.

MONIER et RAKOTOMARIA [36], en étudiant des couples Fe-Al à une température de 850°C ont montré que les phases attendues ne sont jamais celles prévues au départ, problème que nous allons traiter dans un autre contexte.

Enfin, une approche théorique identique à celle du couple S/S établie par KIDSON [37] concernant les lois sur la cinétique et la croissance des couches lors de la diffusion d'un élément mis en contact avec la surface du solide a été vérifiée par les résultats obtenus par GUY [38], et par TREHEUX [39] à travers l'étude effectuée sur le couple Fe-Sn.

### II-3: RELATION COUPLE DE DIFFUSION /DIAGRAMME D'EQUILIBRE

Il est plus facile actuellement, de prévoir la nature, le nombre et la composition des phases dans le cas d'une diffusion binaire A/B (A et B peuvent être deux corps simples ou deux composés).

Ces phases apparaissent du point de vue théorique et en pratique sous l'influence de plusieurs paramètres dont les plus importants sont la température, et le temps du traitement, ainsi que le pouvoir de diffusion des éléments déposés.

Toutefois, il est important de signaler l'intérêt des diagrammes d'équilibre thermodynamiques associés aux couples de diffusion dans la prévision des phases susceptibles de se former.

En pratique, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de ce phénomène, et ont permis de mettre en évidence les observations sus-citées. Nous nous limiterons dans ce qui suit à ceux réalisés sur des systèmes en rapport avec le travail envisagé.

G.BLAISE et R.J.TORENTO[40], à travers leurs analyses de surface des couples Al-Cu et Al-Ni traités à des températures de recuit de 200°C et 300°C, pour des temps variables, constatent la présence de la majorité des phases prévues initialement par les diagrammes binaires de ces systèmes.

Dans la même perspective, des travaux similaires ont été réalisés par d'autres auteurs sur les couples suivants:

Al-U [41], et U-Cu, U-Ni [42].

En conclusion, les points saillants tirés de ces travaux sont:

- Certaines phases prévues par les diagrammes d'équilibre sont absentes dans la zone de diffusion;
- Apparition de phases supplémentaires;

-Enfin, dans la plupart des cas, la composition des phases formées est différente de celle indiquée dans les diagrammes d'équilibre.

Sur ce dernier point, ils ont remarqué des écarts de composition dans le cas des composés intermédiaires, suivis d'une forte variation de volume qui engendre des contraintes internes qui sont peut être à l'origine de ces écarts.

Par ailleurs, nous introduisons dans ce qui suit un cas complexe qu'on rencontre le plus souvent dans la pratique concernant les phénomènes d'interdiffusion dans les systèmes ternaires. Des études menées par KIRKALDY [43] sur les couples Fe-Cr-X(X= Si, Ni, Mn, et Co), et d'autres par J.A.NESBITT et R.W.HECKEL [44] sur une variété très étendue de couples de type Al-Cr-Ni/Ni ont permis d'analyser les phénomènes d'échanges et de transport des éléments présents.

## II-4: MECANISME DE CROISSANCE DES PHASES

### II-4-1: Cinétique de croissance des phases

La cinétique de croissance des phases dépend des coefficients de diffusion. Effectivement, les résultats du couple Al-Ni montrent que l'absence d'une phase n'est pas due aux conditions de germination mais bien à celles de croissance [45]. Pour résoudre ce problème, une approche théorique a été mise en évidence en établissant l'équation au bilan aux interfaces.

A titre d'exemple, nous donnons l'équation pour l'interface considérée  $\alpha\beta$  de la figure 4:

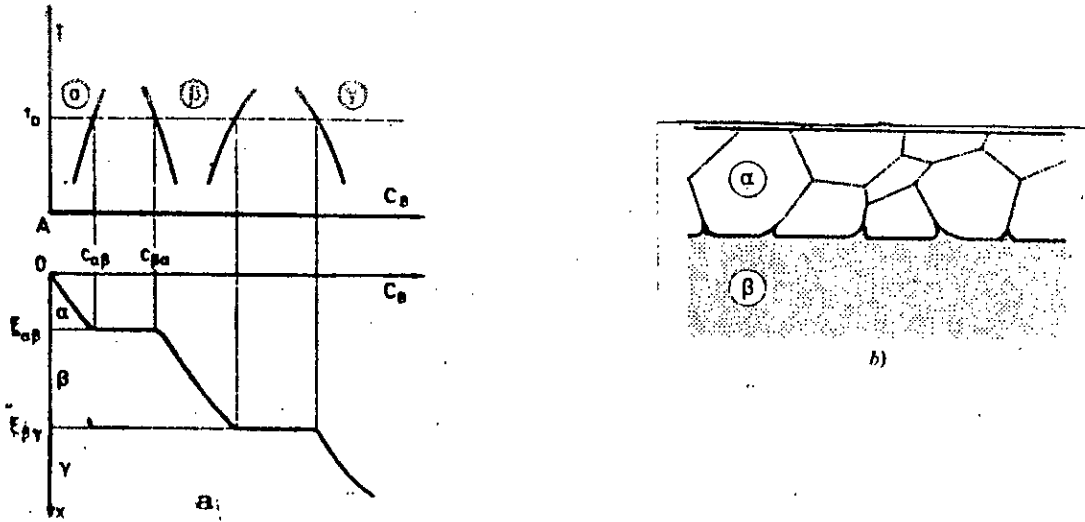


Fig.4: a) Diffusion binaire polyphasées  
b) Diffusion intergranulaire [45].

$$[C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}] d\xi_{\alpha\beta} = [J_{\alpha} - J_{\beta}] dt_{\xi} \quad [1]$$

exprimant ceux-ci par la loi de Fick:

$$\frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{(DK)_{\beta} - (DK)_{\alpha}}{(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad [2]$$

la résolution du système, conduit à l'expression suivante:

$$\xi = P_{\alpha\beta} \sqrt{t} \quad [3]$$

$\xi$  : équation de l'épaisseur d'une phase intermédiaire, compte tenue du déplacement des interfaces;

Soit :

$$P_{\alpha\beta} = 2 \frac{(DK)_{\beta} - (DK)_{\alpha}}{(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})} \quad [4]$$

Où,  $P_{\alpha\beta}$  : est une constante qui peut être positive, nulle, ou négative. Finalement, la croissance des phases suit d'après l'expression précédente une loi parabolique en fonction du temps.



## II-4-2: Modèle de croissance des phases

En pratique, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le phénomène de croissance des phases lors de l'interaction S/S ou S/L. Parmi ces modèles, nous avons retenu celui proposé par CAMERON [34] et qui concerne le couple L/S [figure 5]:

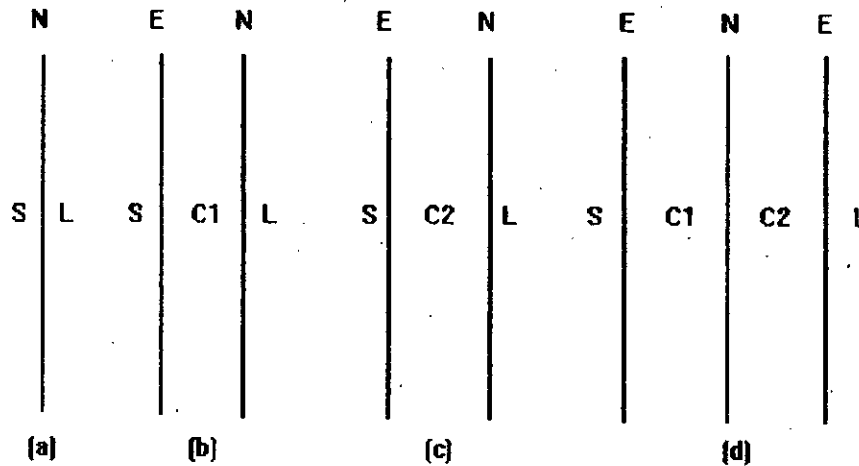


Fig.5: Modèle de croissance des couches de diffusion pour une interface L / S [34].

N : Etant l'interface L/S qui est en état hors d'équilibre;

C : Est considéré comme étant la phase intermédiaire prévue par le diagramme d'équilibre riche en atomes du liquide;

C : Correspond à la phase la plus riche en atomes du solide, son apparition est conditionnée par l'équilibre de l'interface S/L,

Plusieurs remarques ont été formulées concernant les observations faites par l'auteur. Il supposa que l'apparition des phases est successive, alors que d'autres ont constaté le contraire dans certains cas, ou la formation des composés intermédiaires était plutôt simultanée [46].

De la même manière, BLAISE et TORENTO [40] ont proposé un modèle de diffusion et de croissance [fig.6] des différentes phases dans le couple Al-Cu:

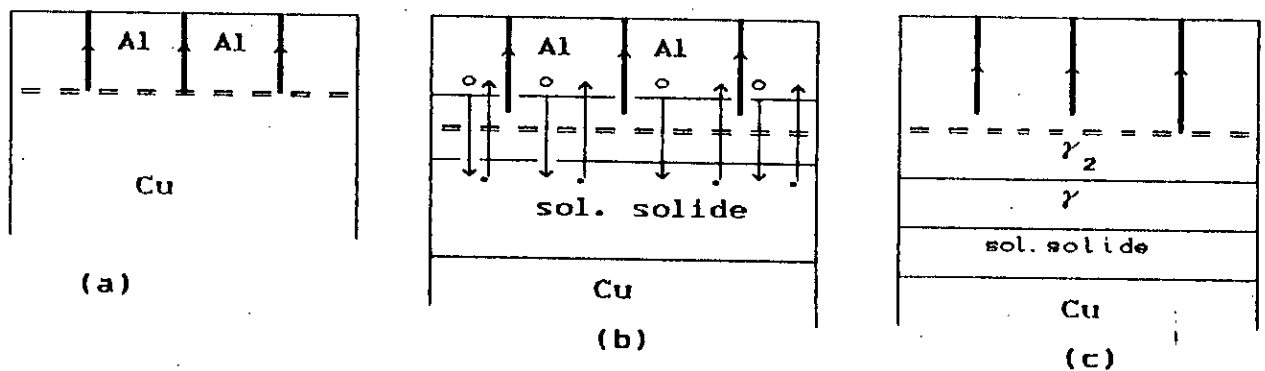


Fig.6: Modèle de diffusion et de croissance des phases dans le couple Al-Cu [40].

- (a) : Un flux de cuivre peut diffuser rapidement le long des joints de grains de la couche d'Aluminium, laissant des lacunes en sursaturation sur l'interface;
- (b) : Deux fronts de diffusion plans qui donnent naissance aux premières phases observées;
- (c) : La diffusion intergranulaire dans les joints de la couche d'Aluminium qui progresse rapidement vers la surface.

#### II-4-3: Problème lié à la germination

Les conditions d'apparition d'une phase intermédiaire, et de l'apparition échelonnée dans le temps de plusieurs phases, ainsi que la différence de comportement de couples formés des constituants A et B purs ou avec un composé AB, dépendent non seulement des cinétiques de croissance mais aussi des conditions de germination des phases intermédiaires [d'HEULER 1984 ][47].

Au cours de l'interdiffusion, il apparaît une certaine sursaturation de la phase  $\alpha$ , suivie généralement d'une précipitation de la phase intermédiaire  $\xi$ . Or, le processus de germination de cette phase est différent de celui de la solution solide  $\alpha$ , il s'agit dans ce cas de la formation d'une nouvelle phase suivant une interface plane et d'extension infinie [48].

Plusieurs approches ont été mise en évidence faisant intervenir les différents facteurs dans ce processus en particulier, l'enthalpie libre du système qui dépend des énergies

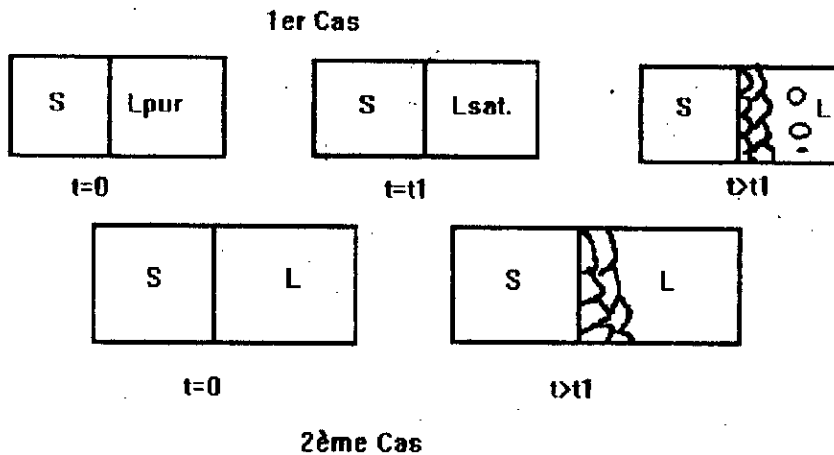
$$\Delta G = d \cdot \Delta g + \Delta \gamma \quad [5]$$

avec:

$$\Delta \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3$$

Ces problèmes de germination peuvent avoir des conséquences sur l'ordre d'apparition des phases intermédiaires, et qui expliquent pourquoi les phases attendues ne sont pas toujours présentes.

Nous donnons à la figure 7, une description schématique du processus de formation des phases à partir d'un liquide au cours du temps dans deux cas différents.



**Fig. 7: Schéma du processus de formation des phases à partir d'un liquide en fonction du temps [49].**

Dans ce cas, deux possibilités sont à envisager concernant la composition et la structure de la nouvelle phase formée :

**1<sup>er</sup> Cas:**

a)- Aucun composé défini n'est donné par le diagramme d'équilibre, alors la dissolution sera stoppée. Ce qui conduit à la précipitation des cristaux du métal solide dans le liquide;

b)- Si par contre, des composés définis existent dans le diagramme d'équilibre, la sursaturation du liquide conduit à l'apparition de la première phase qui correspond à celle dont le point de fusion est le plus bas. D'autres composés se formeront par la suite, mais ceci dépendra des autres facteurs.

**2<sup>ème</sup> Cas:**

Existence d'une réaction chimique directe, conduisant à l'apparition d'une nouvelle phase au plus bas point de fusion à l'interface S/L, ce qui réduirait toute dissolution ultérieure du métal solide.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE III:**

**PROCEDES DE REALISATION DU  
TRAITEMENT**

### III-1: INTRODUCTION

En générale les matériaux solides (métalliques, organiques, vitreux composites, etc...) présentent nécessairement des surfaces limitatives fonctionnelles ou non[50], d'où vient l'intérêt et les avantages que peut apporter un traitement superficiel appliqué au préalable sur les surfaces exposées le plus souvent aux sollicitations extérieures.

L'examen de celles-ci a permis d'orienter ces traitements vers les aspects suivants:

- Aspect anti-usure ou anti-grippage;
- Aspect anti-corrosif;
- Aspect décoratif;
- Propriétés superficielles particulières: Physiques, Electriques, Optiques, etc...

Souvent en pratique, on est appelé à satisfaire certaines conditions qui nécessitent la prise en considération d'au moins deux de ces aspects simultanément.

Cependant, on classe les traitements de surface d'une manière arbitraire de différentes façons, suivant les paramètres à considérer ainsi que la nature du dépôt en relation ou non avec le substrat.

Les caractéristiques les plus recherchées à travers ces traitements sont:

- La continuité du dépôt;
- La porosité;
- L'adhérence;
- La fragilité;
- La dureté;
- La conductivité thermique ou électrique;
- La soudabilité;
- L'usinabilité;
- La brillance;
- La tenue à l'usure et au frottement;
- La tenue à la corrosion .

Nous avons tenu compte, en plus des propriétés que peut apporter un tel traitement, d'un autre facteur qui concerne l'aspect économique tant par le coût que par les moyens indispensables pour la réalisation du traitement à l'échelle industrielle.

Dans la pratique, on distingue deux grandes catégories de dépôts:

- 1- Les films ou couches minces dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres.
- 2- Les dépôts épais avec des épaisseurs allant jusqu'à quelques cm.

des domaines réservés jusqu'ici aux matériaux dont les propriétés ne peuvent satisfaire les conditions d'utilisation et qui se dégradent rapidement avec le temps. A noter, que l'élaboration de ces matériaux devient de plus en plus coûteuse.

### III-2 : CRITERES DE CHOIX DES MATERIAUX

Nous avons utilisé les alliages d'Aluminium (Alpax) comme matériau à traiter par Slurry-coating.

En plus des propriétés mécaniques et physiques ( densité, coulabilité, ...etc ), ce traitement superficiel confère à ce dernier des propriétés de surface très recherchées pour des applications spécifiques.

Néanmoins, leur faible point de fusion (~580°C) limite la gamme d'éléments à déposer sur la surface pour appliquer ce traitement thermochimique.

Le choix de tels alliages est basé sur les critères suivants:

- Existence de ces alliages en quantité abondante dans l'industrie à des prix relativement bas;
- Ils présentent des propriétés intéressantes associées à celles que le traitement peut leur apporter, comme par exemple la légèreté du matériau avec une protection contre l'usure ou les hautes températures;
- Enfin, c'est dans le souci de concevoir un matériau qui soit capable de remplacer certaines pièces élaborées par d'autres procédés aux caractéristiques limitées.

#### III-2-1: Composition chimique de l'alliage brut

L'alliage traité provient de l'unité de fonderie d'Aluminium de la S.N.V.I de Rouiba. L'analyse spectrochimique a révélé la présence des éléments suivants tab.3:

Eléments	Al	Si	Cu	Fe	Mn
Composition chimique(% at)	88	12	1.25	1.24	0.29

Tab.3: Analyse spectrochimique de l'alliage AL-12%Si.

### III-2-2: Dimensions

Pour les pièces cylindriques :

Diamètre  $\phi = 10-15$  mm  
Épaisseur  $e = 5$  mm

Pour les pièces parallépipèdes:

Longueur  $L = 10 - 20$  mm  
Largeur  $l = 5 - 10$  mm, épaisseur  $e = 5$  mm.

### III-2-3: Préparation des échantillons

Toute opération de traitement superficiel doit être précédée d'une préparation de la surface qui doit permettre la mise à nu du matériau de base pour éviter tout défaut intérieur de protection

Dans le cas de l'Aluminium, la très grande oxydabilité de ce métal fait que sa surface en contact avec l'air se recouvre aussitôt d'une nouvelle couche d'oxyde d'une façon durable. Cette couche, constitue un obstacle à toute diffusion éventuelle des éléments en contact avec la surface, suivie d'une faible adhésion au niveau de l'interface substrat / dépôt.

Pour éliminer cet obstacle, plusieurs solutions ont été proposées, bien qu'aucune d'elles ne soit entièrement satisfaisante. Nous avons choisi celle qui semble la mieux adaptée à ce type d'alliage vu les résultats d'analyses obtenus à la suite du traitement.

#### III-2-3-1: Procédé de préparation

La technique choisie pour la préparation de la surface est connue sous le nom de "DECAPAGE AU ZINCATE". Elle comprend plusieurs étapes, à commencer par un polissage au papier 600, un nettoyage au trichloréthylène, ensuite un dégraissage électrolytique en bain alcalin inhibé et enfin la mise en bain dans le "Zincate de soude" pendant quelque minutes.

Cette méthode permet par déplacement chimique d'éliminer la couche d'oxyde de type  $Al_2O_3$  (barrière de diffusion) et de déposer à sa place une couche de Zinc très adhérente sur la surface du substrat.



### III-2-4: Analyse de la surface après "Décapage au Zincate" (Par Microsonde AUGER à Balayage et X rasants)

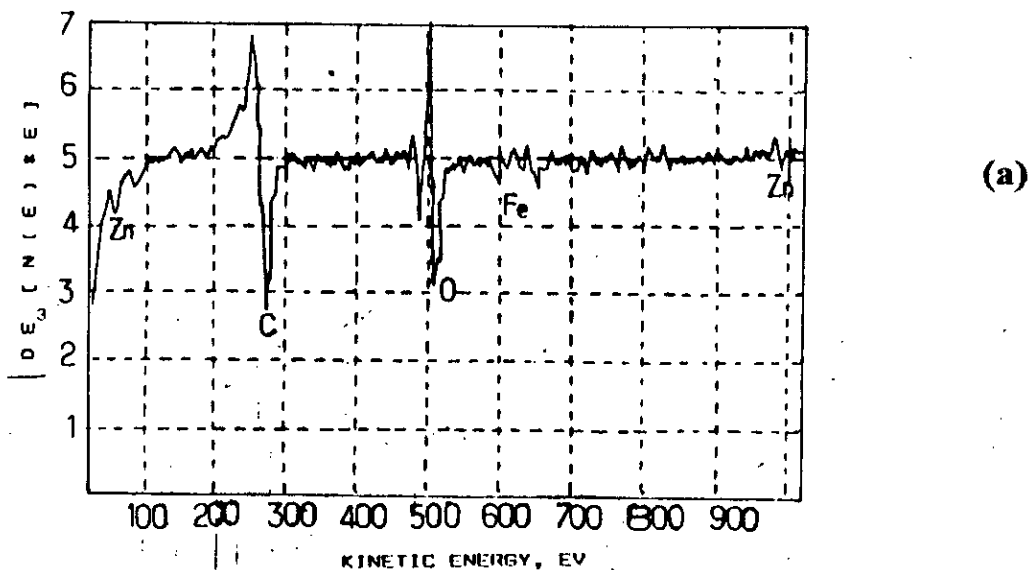
Cette technique utilisée le plus souvent dans l'analyse des couches minces, nous permet de mettre en évidence l'évolution des différents éléments se trouvant en surface.

Nous avons procédé à trois types d'analyses dont les courbes obtenues sont illustrées sur les figures 8 a, b:

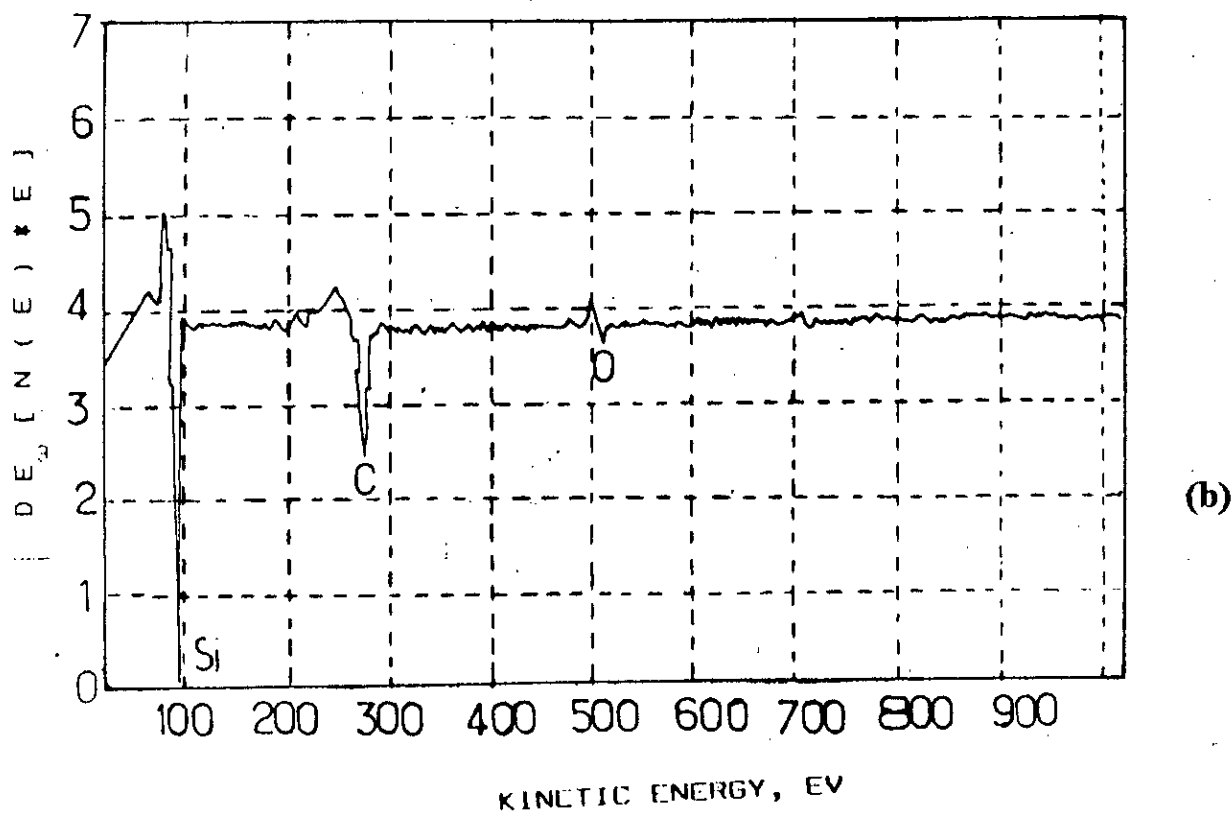
La figure 8 a correspond à une analyse systématique de la surface sans érosion, elle montre la présence du Zinc, avec quelques traces d'Oxygène. La figure 8.b correspond à une analyse de la surface après un décapage ionique de la surface traitée au Zincate.

On remarque une disparition apparente de la couche d'oxyde, malgré l'apparition de quelques traces de l'Oxygène dissout à l'interface.

Dans les deux cas, on note l'existence des traces du carbone et du Fer qui proviennent à notre avis soit de la contamination de la chambre Auger ou de leur présence depuis la coulée ( poche de coulée,...etc).



**Fig.8: Analyse par spectroscopie AUGER à balayage.**  
a)- Analyse superficielle du AS12 traité au Zincate.  
b)- Analyse de la même surface après décapage ionique

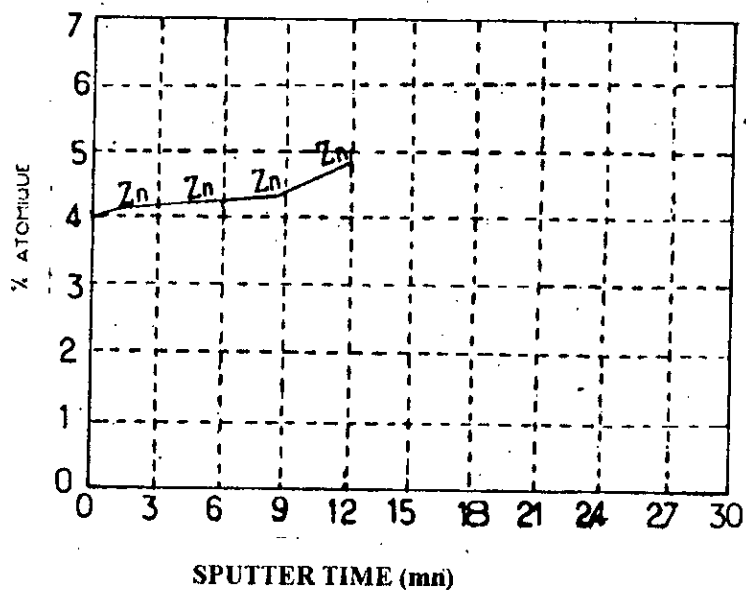


**Fig.8: Suite.**

En utilisant toujours la même technique de décapage ionique, nous avons pu avoir le profil de l'évolution en concentration du Zinc depuis la surface vers l'interface, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure.9 qui montrent bien que cet élément se dépose en quantité relativement grande en surface.

L'intérêt de cet élément réside sur le fait qu'il est considéré comme étant un élément très peu oxydable à très basse température d'après le diagramme d'HELLINGHAMME [51].

Il est souvent recommandé comme moyen de protection des métaux contre toute oxydation possible en plus du rôle de catalyseur, puisqu'il permet le déplacement des atomes des autres éléments déposés en surface et donc leur diffusion à travers l'interface.

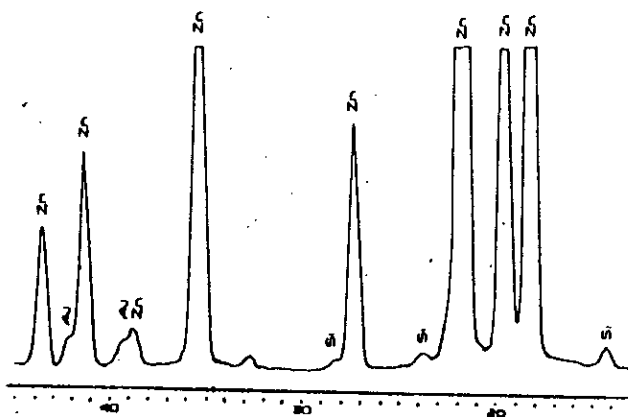


(C)

**Fig.9: Profil de concentration du Zn de la surface traitée au ZINCATE.**

Des analyses par diffraction X sous incidence rasante (GIXRD), très utilisée dans l'analyse des couches minces, montre bien la présence du Zinc à l'état métallique sur la surface du substrat après l'opération du décapage.

Les résultats obtenus par cette technique sont illustrés sur la figure 10.



**Fig.10: Analyse par diffraction des X rasants de la surface de l'alliage d'Aluminium décapé au bain de Zincate [17].**

### III-3: CHOIX DES COMPOSITIONS DE LA SUSPENSION DE SLURRY-COATING.

Le choix des poudres métalliques, ainsi que les mélanges de poudres préparés pour le traitement de surface par slurry-coating se base essentiellement sur les conditions que nous avons établi sur la base des contraintes liées en particulier à la nature du matériau et à sa faible température de fusion. Pour notre étude, nous avons sélectionné les cas suivants:

- 1- Rendre ces poudres fusibles à très basses températures, ne dépassant pas celle du matériau (Al-Si);
- 2- Possibilité de former des composés intermédiaires avec l'Aluminium ou entre les éléments du mélange;
- 3- Amélioration des propriétés de surface de ces matériaux.

Suite à une recherche bibliographique concernant tous les éléments susceptibles de satisfaire les deux premières conditions sus-citées, nous avons pu établir le tableau ci-dessous qui a été la base de notre travail préliminaire de sélection des systèmes retenus en vue d'une application potentielle.

Type de dépôt	Quantité des éléments mis en jeu ( % en masse )	Conditions du traitement
In-Sn	80% Sn -20% In	T=500°C, t=3h, sous vide $10^{-4}$ torr
Cu-Sn	60% Cu - 40% Sn	T=520°C t= 3h sous vide $10^{-3}$ - $10^{-4}$ torr
Ag-In	alliage élaboré puis réduit en poudres	T= 520°C, t=3h Sous vide $10^{-4}$ torr
Ag-Sn	25% Ag - 75% Sn	T=520°C, t=3h, Sous vide $10^{-4}$ torr
Ni-Sn	25% Ni - 75% Sn	T=520°C t= 3h Sous vide $10^{-4}$ torr

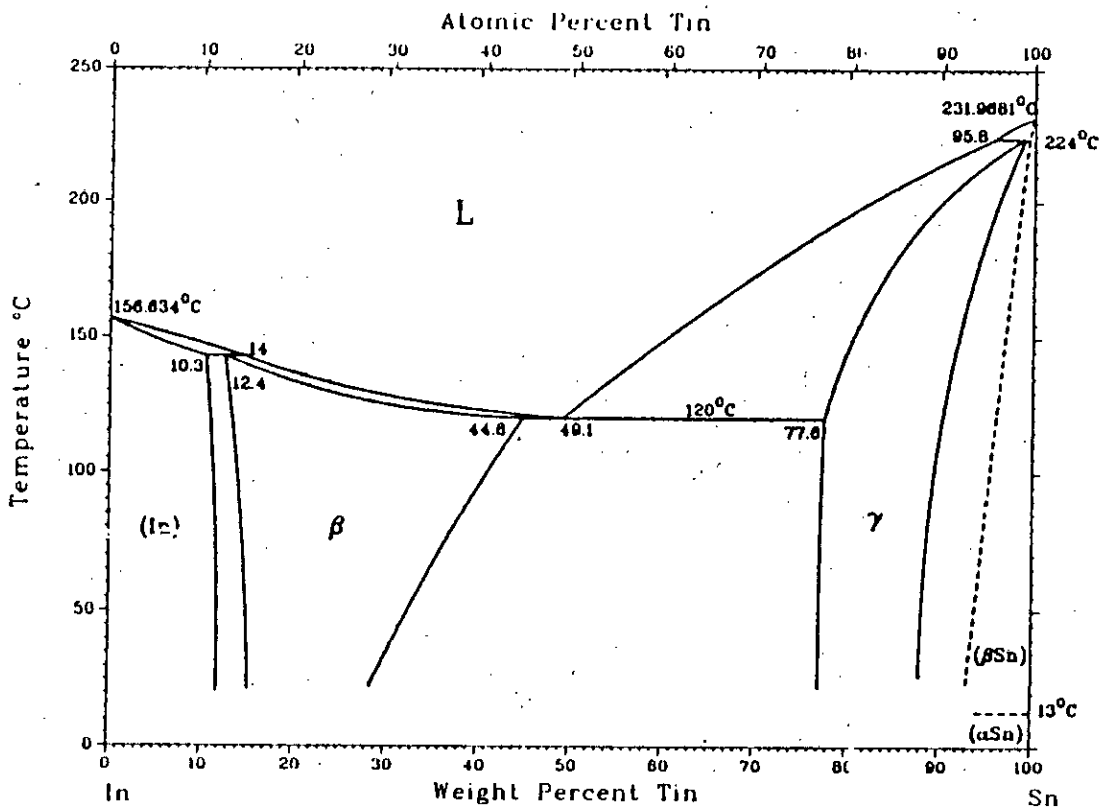
In- Mg	49.5% In - 82.9% Mg	T= 530°C t=3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Mg-Sn	72% Sn - 28% Mg	T= 520°C t=3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Cu-Zn	47% Cu - 53% Zn	T= 520°C t= 3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Zn-Ni	89% Zn - 11% In	T= 500°C t= 3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Zn-Mg	53.9% Zn - 46.1% Mg	T= 520°C t= 3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Cu-Sn-Ni	50% Cu-30% Sn- 20% Ni	T= 530°C t=3, 6, 9h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Ag-In-Mg	(Ag-In ) élaboré puis réduit en poudres + 20%Mg	T=550°C t= 3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Ni-In-Sn	40% In- 40% Sn- 20%Ni	T=530°C t= 3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Mg-In-Sn	(30%In-50%Sn) - 20%Mg	T= 520°C t=3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
ZRE1 (alliage à base de Mg- Zr)	97.34% Mg, Cu<0.03% 0.4 - 1% Zr, Fe< 0.01% 0.3 - 3% Zn élaboré puis réduit en poudres	T= 500°C t=3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Ag-In-Ni	(Ag-In) élaboré puis réduit en poudres + 20% Ni	T= 520°C t= 3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr
Ag-In-Sn	(Ag-In) élaboré puis réduit en poudres + 20% Sn	T= 550°C t=3h Sous vide 10 <sup>-4</sup> torr

**Tab.4 : Choix des différents mélanges et conditions opératoires du traitement par Slury-coating.**

### III-3-1: Première solution

Utilisation d'un mélange de poudres fusibles à une température inférieure à la température de fusion de l'alliage d'Aluminium, cette solution consiste à préparer un mélange de deux éléments fusibles à très basse température et donnant naissance à des composés définis entre eux ( $\beta$ ,  $\gamma$ ).

C'est le cas par exemple du système In-Sn dont le diagramme d'équilibre est donné en figure 11:



From (Shunk).

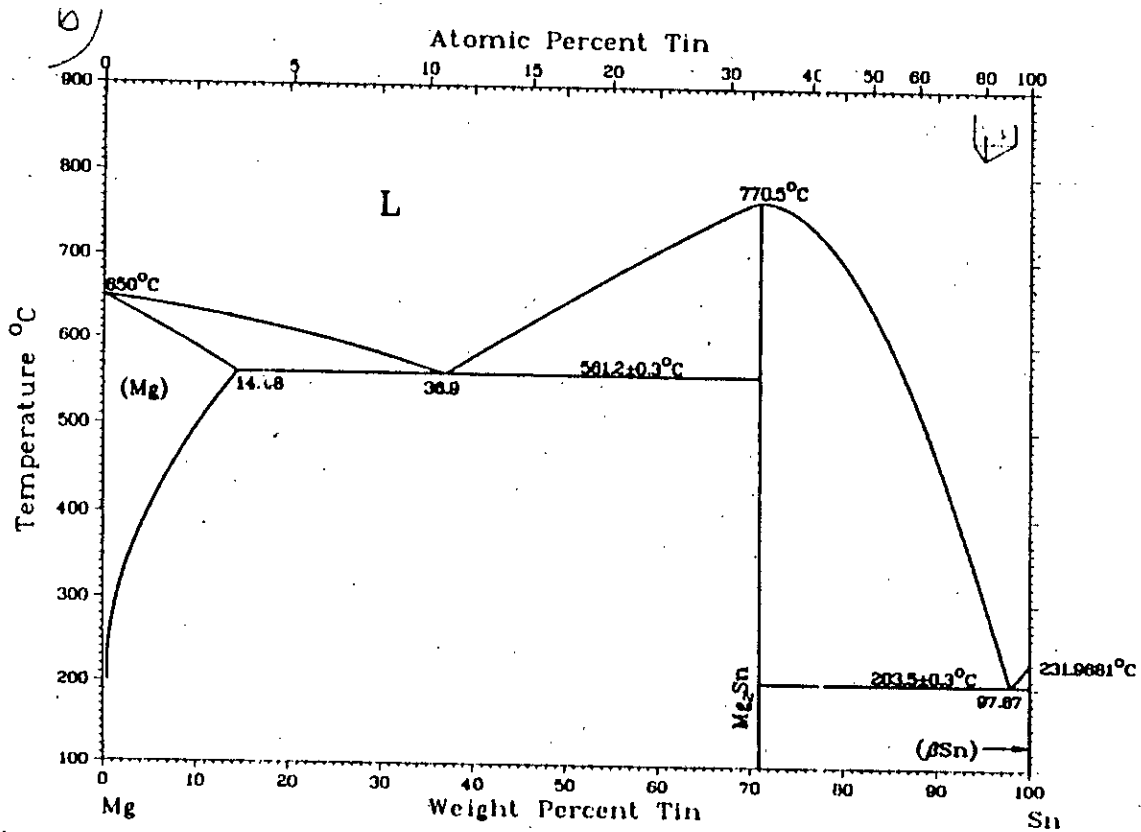
% en masse			
L-----	$\beta$ (In <sub>3</sub> Sn)	14.0 - 44.8 % Sn	140 °C
L-----	$\gamma$ (InSn <sub>4</sub> )	77.6 - 95.8 % Sn	224 °C

**Fig.11: Diagramme d'équilibre In-Sn [52]**

### III-3-2: Deuxième solution: Elaboration de poudres alliées à bas point de fusion.

Dans cette même optique, il s'agit de préparer des mélanges de poudres correspondant soit:

a) un eutectique donné, à une température inférieure par rapport à celle du substrat (Fig.12).



A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, 1984.

	% en masse	
L----- Mg <sub>2</sub> Sn	70 % Mg	770 °C
L----- θ	30.9 % Mg	561 °C

Fig.12: Diagramme d'équilibre Mg-Sn [53].

b) Ou de préparer des mélanges de poudres contenant au moins un à deux éléments dont le rôle principal est d'abaisser la température de fusion du composé qui contient aussi un élément à haut point de fusion formant au moins une phase intermétallique avec l'élément de base (Al) de la matrice.

Les figures 13, 14 et 15, montrent ainsi les différentes phases intermédiaires ( $\delta$ ,  $\xi$ ,  $\eta$ , ...) existants dans le cas des systèmes Cu-Sn, Ni-Sn, Ag-Sn, etc:

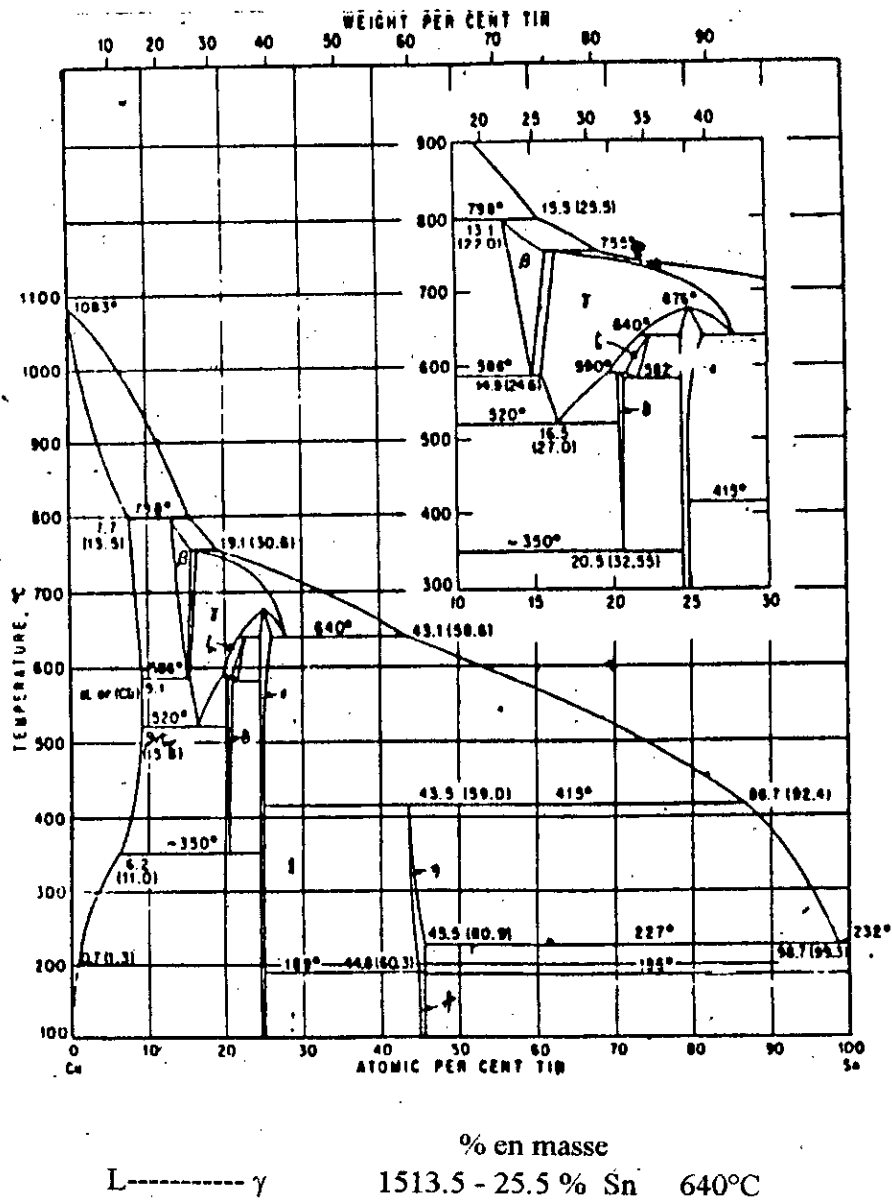
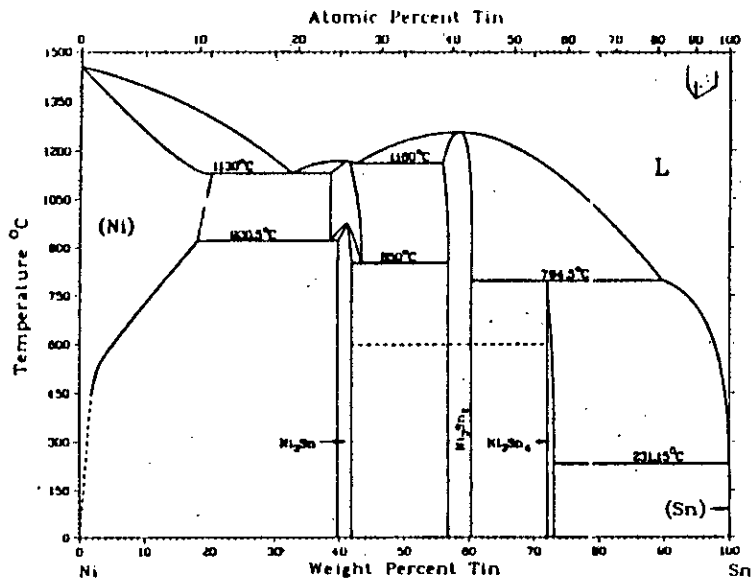


Fig.13: Diagramme d'équilibre de Cu-Sn [54].

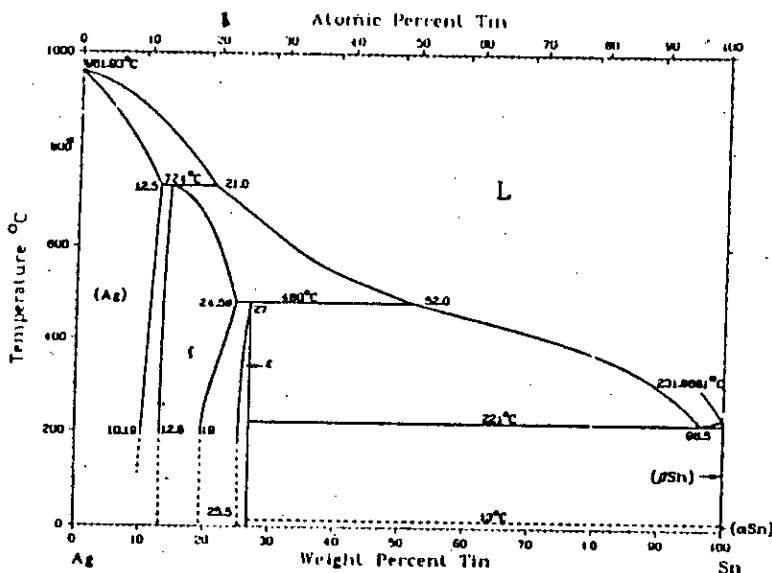




P. Nash and A. Nash, 1985.

% en masse		
L----- Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	52 - 58 % Ni	1264 °C
L----- Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	40 - 45 % Ni	1174 °C

Fig.14: Diagramme d'équilibre Ni-Sn [55].



From [Hansen].

% en masse		
L + Ag ----- ε	27% Sn	480°C
L + Ag ----- ζ	12.5 - 24.58 % Sn	724°C

Fig.15: Diagramme d'équilibre Ag-Sn [56].

### **III-4: ELABORATION DE LA SUSPENSION**

La suspension est généralement composée de deux éléments principaux:

- 1 - Le liant de type (diluant + vernis cellulosique ou vénilique);
- 2- Les poudres métalliques à l'état pur ou sous forme de mélanges.

Ces poudres ont en général un diamètre allant jusqu'à 10mm. Les poudres sont ensuite mélangées au liant par agitation.

#### **III-4-1: Dépôt de la suspension**

Il existe plusieurs méthodes de dépôt de la suspension soit:

- Par trempage des pièces dans la suspension et retrait à vitesse contrôlée;
- Projection de la suspension au pistolet;
- Un simple dépôt au pinceau, procédé que nous avons retenu pour la réalisation de ce traitement.

#### **III-4-2: Cycle thermique**

Le dépôt de la suspension sera suivi d'un traitement thermique dans des atmosphères bien spécifiques qui seront décrites ultérieurement. Dans ces conditions, nous visons un double objectif dont l'un est de mettre les échantillons à l'abri de toute oxydation possible et d'assurer de l'autre côté la diffusion des éléments présents en surface.

La température et la durée du traitement sont fixées suivant la nature et la morphologie des phases que l'on désire obtenir.

En ce qui nous concerne nous avons fixé la température du traitement entre 500°C et 550°C qui correspond au domaine où presque toutes les phases visées existent et ce sur la base de notre étude bibliographique (voir tableau précédent).

Par contre, le temps est fixé à 3h, durée que nous avons jugé suffisante pour la diffusion des éléments par rapport à l'épaisseur du dépôt, sauf pour certains cas où nous avons fait varier le temps pour voir l'évolution de la couche ainsi que la nature des phases formées.

### **III-4-3: Nettoyage**

Le refroidissement des échantillons se fait à l'intérieur du tube pour le cas d'un traitement sous vide ou dans l'enceinte du four à atmosphère contrôlée. Ils sont ensuite brossés sous eau de façon à éliminer les résidus de la suspension.

### **III-5: EQUIPEMENTS ET APPAREILAGES UTILISES**

Nous avons utilisé pour la circonstance deux milieux différents par leurs conceptions pour la réalisation du traitement à savoir Le traitement superficiel par slurry-coating qui nécessite des conditions bien spécifiques de protection contre toute oxydation possible du matériau.

#### **1- Un four à atmosphère contrôlée**

Constitué d'une enceinte bien isolée reliée à une conduite dans laquelle on introduit un gaz inerte. Dans ce cas, nous avons utilisé un mélange de  $N_2 + 5\% H_2$ .

Le débit du gaz est réglable à l'aide d'un mano-mètre monté en série avec la bouteille à gaz et la mise en oeuvre du traitement dans ce four s'opère de la manière suivante:

- Après le dépôt de la suspension sur la surface à traiter, on introduit les échantillons dans l'enceinte du four ;
- On injecte ensuite le gaz de façon à éliminer d'une manière progressive l'oxygène existant à l'intérieur.

Notons que cette opération s'effectue en parallèle avec l'allumage du four et l'élévation de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne la température fixée pour le traitement.

#### **2- Four sous vide**

Ce dispositif réalisé dans notre laboratoire (fig.16), comporte les parties principales suivantes:

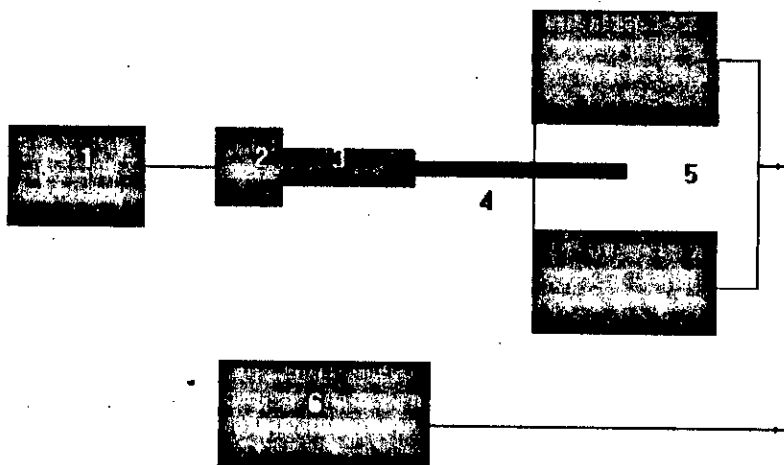
- Une pompe qui assure un vide primaire et secondaire de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  torr;
- Un tube en quartz ou en pyrex (résistant aux températures du traitement) relié à la pompe par un tuyau flexible dans lequel on introduit les échantillons à traiter;

- Enfin, un four tubulaire ( horizontal ou vertical ) ouvert des deux cotés, dont l'un sert à introduire le tube dans l'enceinte du four, et l'autre permet de fixer un thermocouple relié à un régulateur de température.

Pour la mise en oeuvre du traitement thermochimique, nous avons procédé de la manière suivante:

- Après avoir déposé la suspension , on place les échantillons dans un tube en pyrex bien fermé des deux cotés, on met en marche la pompe assurant un vide suffisant tout en évitant toute présence d'oxygène;

- Enfin, on introduit le tube dans le four déjà réglé à la température du traitement.



**Fig.16: Schéma caractéristique du dispositif utilisé.**

(1) : Pompe sous vide;

(3) : Tuyau de liaison;

(5) : Four tubulaire;

(2) : Régulateur du vide;

(4) : Tube en quartz ou en pirex;

(6) : Régulateur de température.

**CHAPITRE IV:**  
**ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES**

## IV-1: INTRODUCTION

L'identification des composés intermédiaires de l'ensemble des systèmes étudiés susceptibles de se former tant au niveau du dépôt qu'à l'interface est réalisée au moyen de la diffraction des rayons X. Une technique de caractérisation parfaitement adaptée pour ce type de traitement superficiel, bien qu'elle soit limitée quand il s'agit de dépôts assez minces, dont les angles de diffraction sont relativement grands pour qu'ils nous permettent la détection de phases ou de micro-phases à l'interface.

Rappelons seulement que dans ce cas, plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser ces couches, et qui peuvent nous renseigner sur l'existence de ces dernières, comme par exemple les X rasants, SIMS,...etc.

Nous allons traiter dans ce chapitre, les résultats obtenus à la suite des analyses physico-chimiques qu'on a réalisé sur les différents couples proposés en utilisant en premier lieu les observations micrographiques. L'aspect morphologique de ces différents dépôts constitue pour notre cas un des moyens de sélection des systèmes dont la couche déposée est nettement visible.

Ces observations seront suivies par des analyses de surface réalisées par la diffraction des rayons X afin d'identifier les composés intermédiaires formés.

Dans certains cas, nous aurons recours à des analyses par S.D.L ( source à décharge lumineuse) ou par microscopie électronique à balayage couplée à une microsonde Auger qui permettent de suivre l'évolution en concentration de chaque élément dans le dépôt et éventuellement la mise en évidence d'une diffusion d'un ou de plusieurs éléments dans la matrice.

## **IV-2: ANALYSE PAR S.D.L ( Source à Décharge Luminescente )**

Le but de cette analyse est de suivre l'évolution en concentration de chaque élément des différents systèmes ainsi que la mise en évidence éventuelle de la diffusion de certains d'entre eux.

### **IV-2-1: Principe de la Source à Décharge Luminescente**

L'émission est obtenue à l'aide de la lampe de GRIMM (fig.17). C'est un tube à décharge de type diode dont l'anode et la cathode présentent une géométrie assez particulière.

L'application d'une tension entre l'anode et la cathode ( $10^3$  V) permet d'établir une décharge électrique luminescente, une partie de la surface de l'échantillon subit un bombardement ionique conduisant à une érosion régulière. Il en résulte la formation d'un plasma dont l'émission est caractéristique à chaque instant de la composition de la couche érodée.

La détermination de la concentration se fait par l'analyse spectrale des rayonnements émis par le plasma dans la lampe.

L'intensité des raies émises par chaque élément est proportionnelle à la concentration de celui-ci. On emploie comme étalon des échantillons dont la composition est déterminée par analyse chimique.

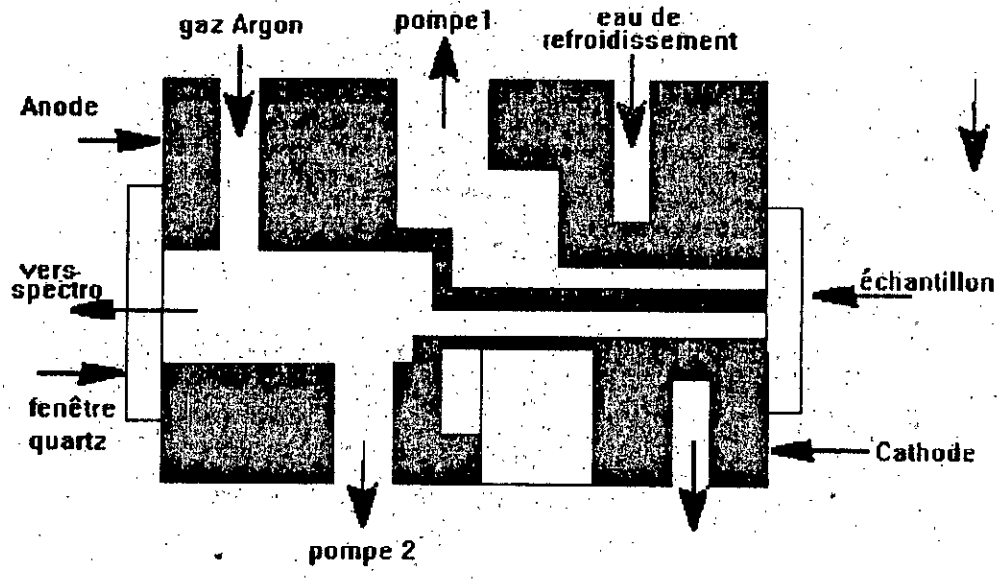


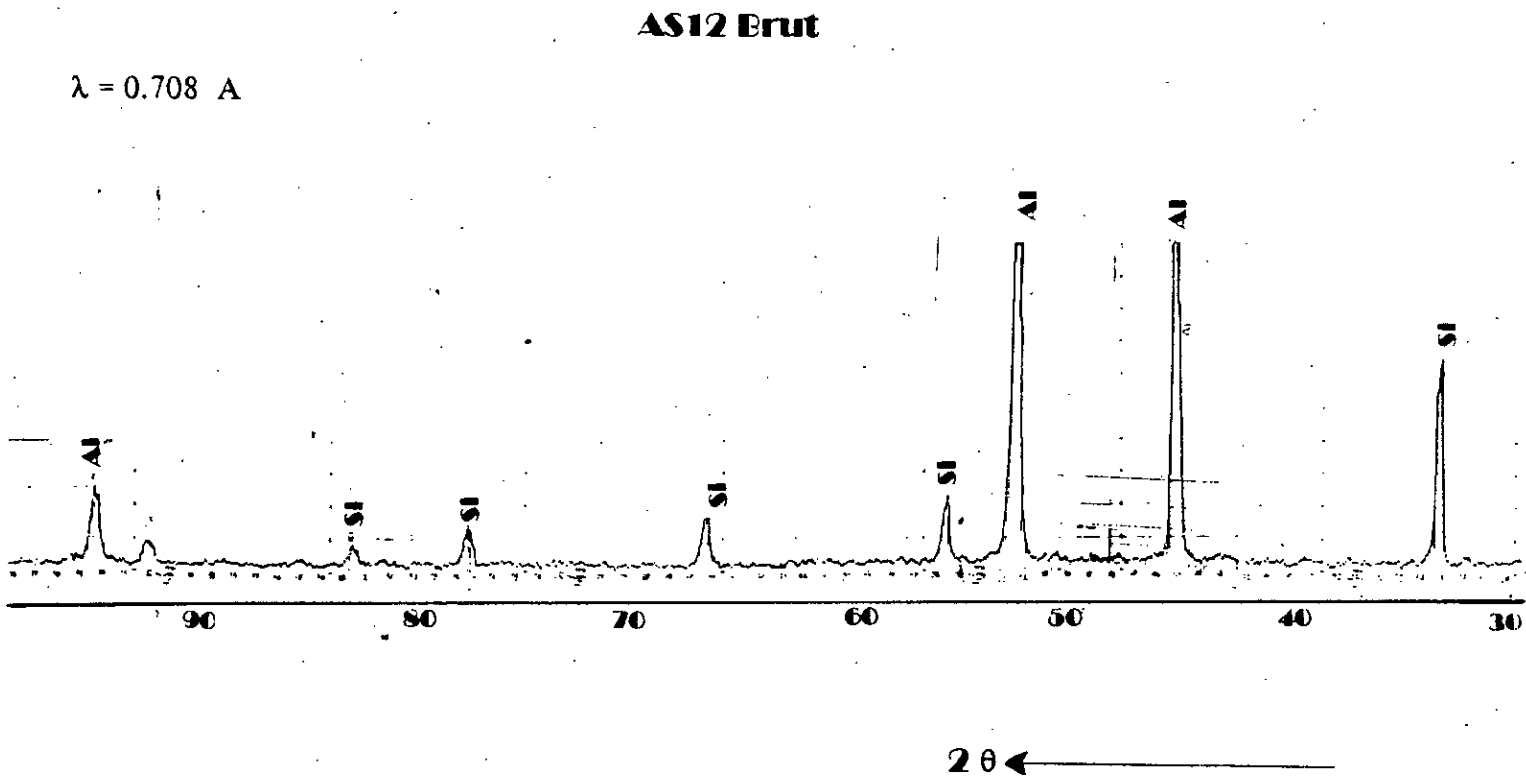
Fig.17: Schéma de principe de la lampe de Grimm [57].



### IV-3: ANALYSE DE LA SURFACE DE L'ALLIAGE (AS12) BRUT

L'analyse de surface du substrat à l'état brut et décapé au Zincate par diffraction des rayons X conventionnelle (fig.18), constitue une référence de base par rapport aux échantillons qui subissent un traitement de surface par Slurry-coating.

Le diagramme de diffraction qu'on a obtenu, montre l'existence d'une solution solide majoritaire à base d'Aluminium et d'une solution solide dispersée constituée essentiellement de cristaux de Silicium.



**Fig.18: Diffractogramme de la surface du AS 12 Brut.**

**PREMIERE SOLUTION**

#### IV-4: COUPLE In-Sn / AS12:( Traité à 500°C, pendant 3h, sous vide)

Il s'agit d'un système qui répond à la première solution retenue qui met en jeu deux éléments à bas point de fusion et immiscibles avec l'élément de la matrice (Al) ( cf.fig.11).

##### IV-4-1: Morphologie du dépôt

Le dépôt obtenu à la fin du traitement est un liquide visqueux qui mouille mal le solide et qui garde sa forme de départ (sphérique) au cours de son refroidissement, conduisant ainsi à une mauvaise adhérence avec le substrat. Phénomène qu'on a observé en particulier dans le cas des pièces non sablées, à savoir celles qui présentent des surfaces lisses, alors qu'une surface rugueuse semble favoriser l'adhérence de la couche déposée du moins celle de type mécanique, seule une interaction entre les éléments du mélange a été mise en évidence sans aucune diffusion de part et d'autre de l'interface du couple considéré.

D'autres paramètres ont à notre avis un effet non négligeable sur l'adhésion du dépôt au substrat bien qu'ils ne font pas l'objet de cette étude, à savoir celui de la vitesse de refroidissement lorsqu'on retire nos échantillons du four qui engendre des contraintes superficielles dues au retrait de l'interface durant le refroidissement.

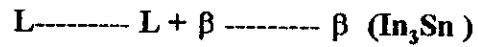
L'analyse micrographique réalisée sur ces systèmes (fig.19) en particulier, pour le cas des échantillons sablés nous a permis d'avoir une idée précise sur l'allure de la couche obtenue qui présente des continuités assez étendues avec des épaisseurs plus ou moins uniformes de l'ordre de quelques microns. Au niveau de l'interface on remarque que certains cristaux de Silicium se recouvrent d'une couche formée essentiellement des phases du dépôt, renforçant ainsi la tenue de la couche sur le substrat.



**Fig.19: Interface du Couple In-Sn / As 12.  
Photo optique.**

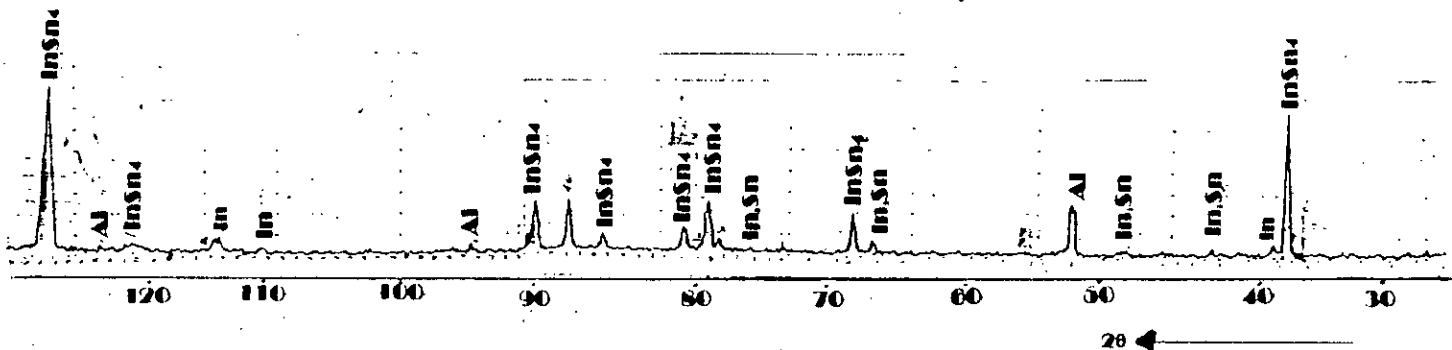
L'analyse du diffractogramme (fig.20) obtenue, nous a révélé la présence du composé intermédiaire de type  $\text{InSn}_4$ , il s'agit de la phase  $\gamma$  riche en atome Sn qui existe dans le domaine de concentration qui varie entre 77.6 à 95.8% en masse de Sn.

Cette phase sera suivie de l'apparition de quelques traces dispersées du composé  $\text{In}_3\text{Sn}$  qui correspond à la phase  $\beta$  pauvre en atome Sn (14 -44.8%Sn) (deux pics caractéristiques), celle-ci se cristallise suivant la même réaction à savoir:



Systeme : In-Sn/Al-12%Si

$\lambda_{\text{Mo}} = 0.709 \text{ \AA}$



**Fig.20: Diffractogramme de la surface As12/ "Slurry-coating In-Sn"  
Traité à 550°C, pendant 3h, Sous vide.**

Donc, apparition de deux phases intermédiaires prévues initialement par le diagramme d'équilibre de ce système. Par ailleurs, on note une différence quantitative concernant les deux phases (existence d'une phase majoritaire) qui est due dans ce cas à la plus grande concentration de l'Etain dans le mélange, ce qui favorise plus la formation de la première phase alors qu'une sursaturation en Etain peut provoquer le déclenchement de la réaction qui conduit à l'apparition de la seconde phase.

# **DEUXIEME SOLUTION**

#### IV-5: COUPLE Mg-(In-Sn) / Al-12% Si (Traité 3h à 550°C sous vide).

On a ajouté au mélange précédent pour une concentration bien déterminée le Magnésium (cf.tab.4). Ainsi on forme un système qu'on a choisi sur la base de la deuxième solution retenue. C'est un élément qui rentre dans la composition de la plupart des alliages à base d'Aluminium, plus léger que ce dernier (vue sa faible densité), il possède une très grande affinité pour l'oxygène.

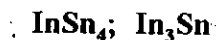
Les éléments du mélange ainsi que l'élément de la matrice (Al) forment avec le Magnésium des solutions solides et plusieurs combinaisons intermédiaires (cf fig.12).

##### IV-5-1: Analyse Micrographique et physico-chimique

L'analyse micrographique optique (fig.21), met en évidence la présence d'une couche uniforme de l'ordre de quelques microns avec une interface continue. Une partie des cristaux du Si se trouvant en surface sont contournés par le dépôt, ce qui constitue dans ce cas aussi un moyen de consolidation de la tenue de la couche du dépôt au substrat en présence d'une surface rugueuse.

Ce type de liaison est beaucoup plus à caractère mécanique (accrochage mécanique) alors qu'une diffusion du Mg à travers l'interface peut donner lieu à des liaisons de type chimique si des combinaisons intermétalliques submicroscopiques entre cet élément et ceux de la matrice existent. Par contre, en surface du dépôt sont suspendus les cristaux d'Indium à l'état fondu n'ayant pas réagi.

L'identification des phases par diffraction des rayons X (fig.21) confirme l'existence des composés définis suivants:



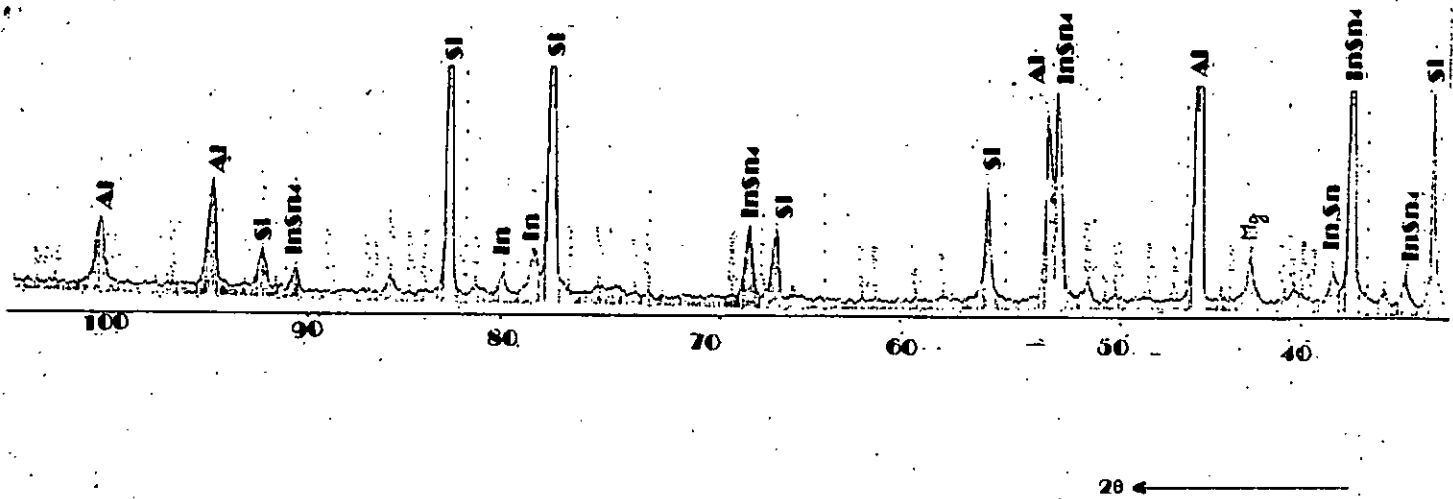
Ces deux phases se forment toujours de la même manière que dans le système précédent, le Magnésium devant être en solution solide dans l'Al.



**Fig.21: Interface du couple Mg-In-Sn / Al-12% Si.  
Photo optique.**

$\lambda_{Mo} = 0.709 \text{ \AA}$

Système : Mg-In-Sn/Al-12%Si



**Fig.22: Diffractogramme de la surface AS12/"Slurry-coating  
Mg-In-Sn". Traité à 550°C, pendant 3h, sous vide.**



Le profil de concentration obtenu par S.D.L relatif à ce système (fig.23), montre bien que la concentration en Magnesium est beaucoup plus élevée au niveau de l'interface et diminue progressivement vers la matrice. Ceci confirme la diffusion de cet élément à travers l'interface pour des profondeurs plus ou moins importantes. On déplore dans cette analyse l'absence du témoin de l'Indium qui nous permet de confirmer et de mettre en évidence des phases ou de micro-phases entre ces deux éléments.

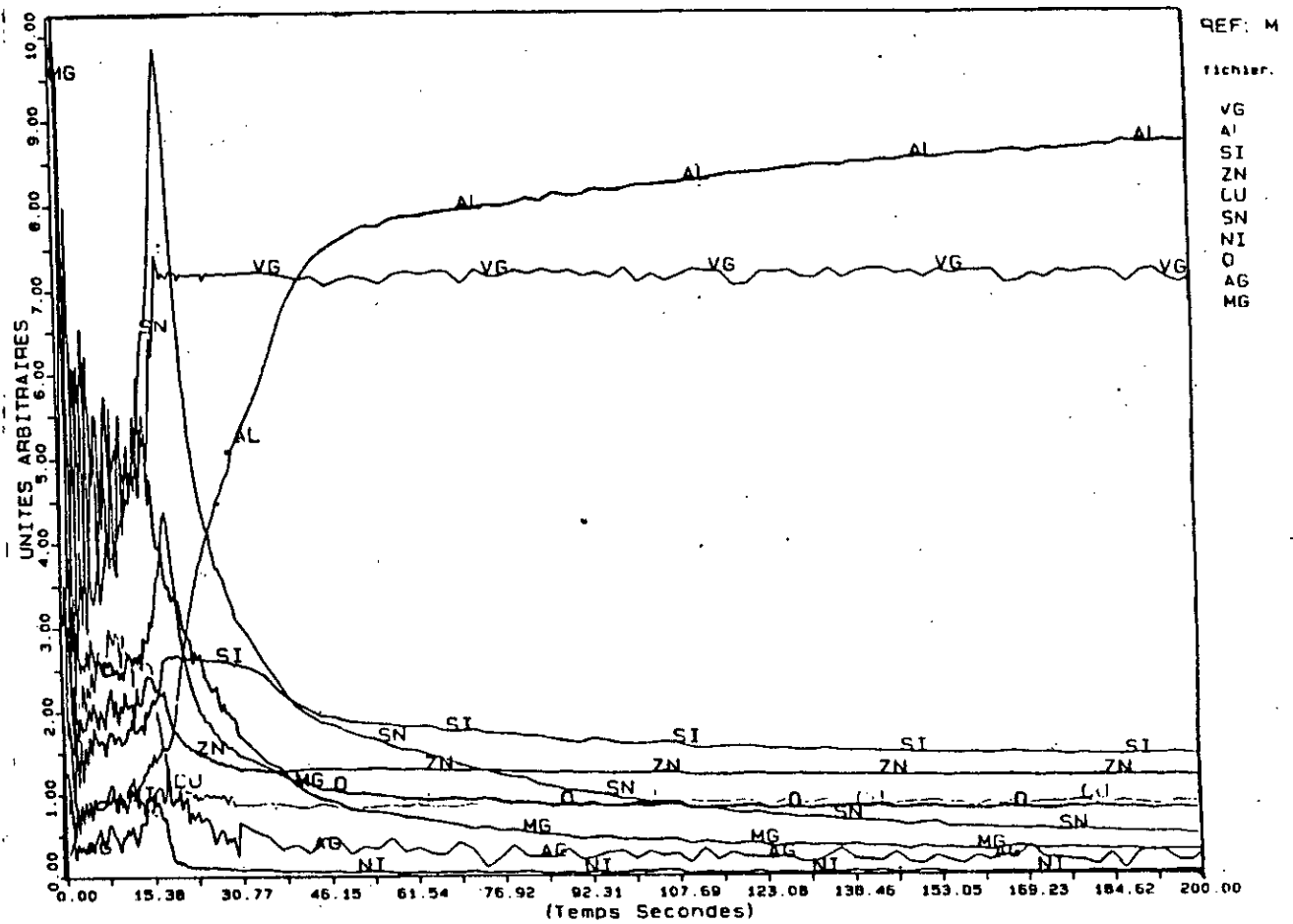


Fig.23: Profils de concentration obtenus par S.D.L.  
 "Slurry-coating Mg-In-Sn", traité à 550°C, Pendant 3h.

Cependant, on a remarqué que la présence du Magnesium dans le mélange n'a aucun effet sur processus et la nature de la réaction à l'interface. Bien qu'on devait s'attendre à des réactions entre cet élément et ceux du mélange avec formation de plusieurs composés intermédiaires. A partir de cette constatation, on peut considérer le Magnesium comme étant un élément peu actif chimiquement du moins dans les conditions propres à notre traitement. Or, si on se base sur certaines données tirées à partir des différents diagrammes d'équilibre binaires des éléments mis en jeu, ce phénomène sera expliqué par le fait que les concentrations des éléments du mélange sont très éloignées par rapport aux domaines d'existence des phases visées.

La Diffusion du Magnesium à travers l'interface, conduit probablement à la formation de certaines combinaisons submicroscopiques avec en particulier l'élément de la matrice (Al) d'une part comme il peut d'autre part donner naissance à des composés avec l'Indium que les analyses par diffraction des rayons X n'ont pu les mettre en évidence.

Sachant que le coefficient de diffusion du Magnesium dans l'Aluminium à des températures comprises entre 440°C et 520°C varie de  $22 \cdot 10^{-10}$  -  $87 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  pour des concentrations allant jusqu'à 15.9% en atome de Mg.

#### IV-6: COUPLE Ag-(In-Sn) / Al-12% Si

Nous introduisons cette fois-ci dans le premier mélange initial (In-Sn) de l'Argent selon une proportion établie sur la base des diagrammes d'équilibre binaires relatifs à ces éléments.

Ce qu'il faudrait retenir, c'est que l'Argent appartenant à la classe des éléments nobles a une très grande résistance à la corrosion dans des conditions d'utilisation les plus sévères, et tensio-actif en présence de certains éléments.

##### IV-6-1: Analyses micrographique et physico-chimique

L'analyse micrographique de la couche déposée (fig.24) montre l'existence d'un film mince de l'ordre de quelques microns avec une continuité de l'interface nettement visible.

On note également, la présence de fins précipités de la solution solide formés essentiellement de l'Argent. Bien que des phases intermédiaires entre l'Argent et l'Aluminium peuvent exister, l'analyse par diffraction de rayons X n'a pu les mettre en évidence. Celle-ci, a révélé plutôt l'existence des composés suivants (fig.25):



et quelques traces de la solution solide constituée de l'Argent.

#### IV-6-2: Interprétation

Ces résultats nous conduisent à formuler les remarques suivantes:

1-Formation de composés définis au niveau du dépôt de type  $Ag_3Sn$  qui correspond à la phase  $\epsilon$  et qui se cristallise à partir du liquide suivant une réaction péritectique:



ainsi que de la phase  $InSn_4$ . On a donc apparition de deux composés intermédiaires qui peuvent se former simultanément ou successivement lorsque l'une des deux phases est en sursaturation en élément Sn. Ce sont deux composés stables à basse température et qui correspondent exactement aux prévisions des diagrammes d'équilibre des éléments existants dans le mélange. Par contre on a noté la disparition de la phase  $InSn_3$  qui est due probablement à l'épuisement de la quantité en Etain dans le mélange ou au temps de traitement relativement faible.

2- On constate que l'action de l'Argent au cours du traitement de diffusion est différente de celle du Magnesium, ceci est évident du moment que L'Argent est un élément à caractère tensio-actif en présence de certains éléments et se combine facilement avec les éléments du mélange pour donner naissance aux phases stables citées plus haut.

3- Diffusion de l'Argent en solution solide dans la matrice (Al), alors que le coefficient de diffusion de cet élément dans l'AL établi à  $500^\circ\text{C}$  est de l'ordre de  $1.1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-10} \text{ Cm}^2/\text{s}$ . Bien qu'une partie de cet élément entre en réaction avec les autres éléments, cela n'empêche pas que la quantité restante diffuse dans la matrice pour former des combinaisons submicroscopiques avec l'Aluminium.

Ceci nous permet de conclure que l'Argent participe activement à la réaction interfaciale. L'ordre d'apparition des deux phases relève des considérations purement thermodynamiques qui peuvent nous renseigner sur ce type de problème.

4-Enfin, on a remarqué l'absence totale de l'Indium en solution solide au niveau du dépôt, ce qui est dû peut être au fait que la quantité de l'Indium mise en jeu dans le mélange réagi complètement avec l'Etain ou bien passe entièrement dans le résidu du dépôt.



Fig.24: Interface du Couple Ag-In-Sn /Al- 12% Si.

- 1) Substrat;
- 2) Couche Slurry-coating Ag-In-Sn;
- 3) dépôt céramique.

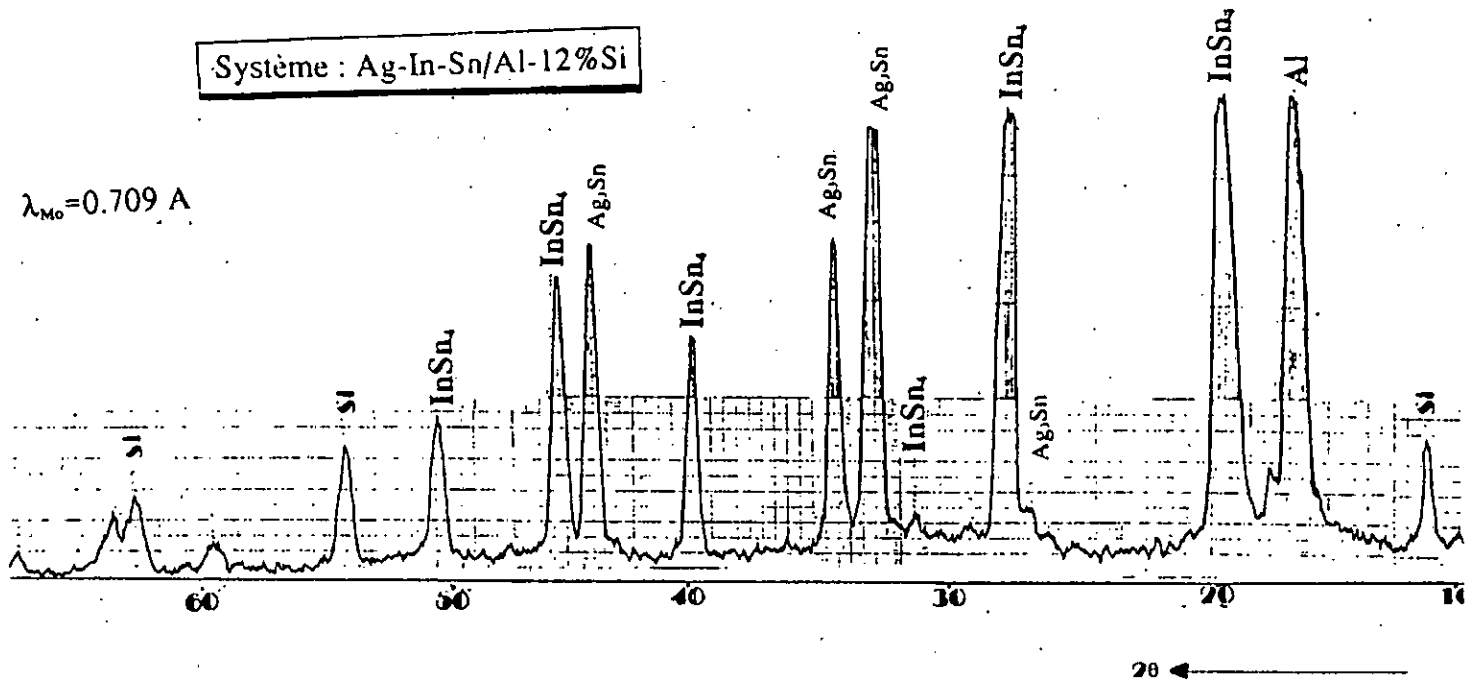


Fig.25: diffractogramme de la surface AS12/"Slurry-coating Ag-In-Sn". Traité à 550°C, pendant 3h, sous vide.

#### IV-7: COUPLE Ag-In /Al-12% Si

Nous avons vu que dans le cas du couple précédent, il y'a une absence de réaction entre l'Indium et l'Argent alors que le diagramme d'équilibre entre ces deux éléments indique la présence de plusieurs composés intermétalliques, c'est pourquoi nous avons éliminé l'Etain du mélange. Ceci constitue pour notre cas un moyen qui nous permet de voir d'une part l'évolution du dépôt du point de vue nature des phases susceptibles de se former et d'essayer d'autre part de donner une explication sur cet aspect compétitif existant entre les différents éléments d'un même mélange comme nous l'avons remarqué ci-dessus.

#### VI-7-1: Analyse morphologique et physico-chimique

Les observations micrographiques réalisées sur ce système (fig.26) montrent l'existence d'une couche plus ou moins épaisse ne dépassant pas quelques microns avec une interface continue et une très bonne adhérence du dépôt au substrat.

On note également la présence de microporosités dans la couche déposée qui sont dues à notre avis au temps du traitement relativement faible, ainsi que le mode de refroidissement qui fait qu'une partie des éléments du mélange non fondus gardent leurs formes de départ (sphérique) à des dimensions variables.

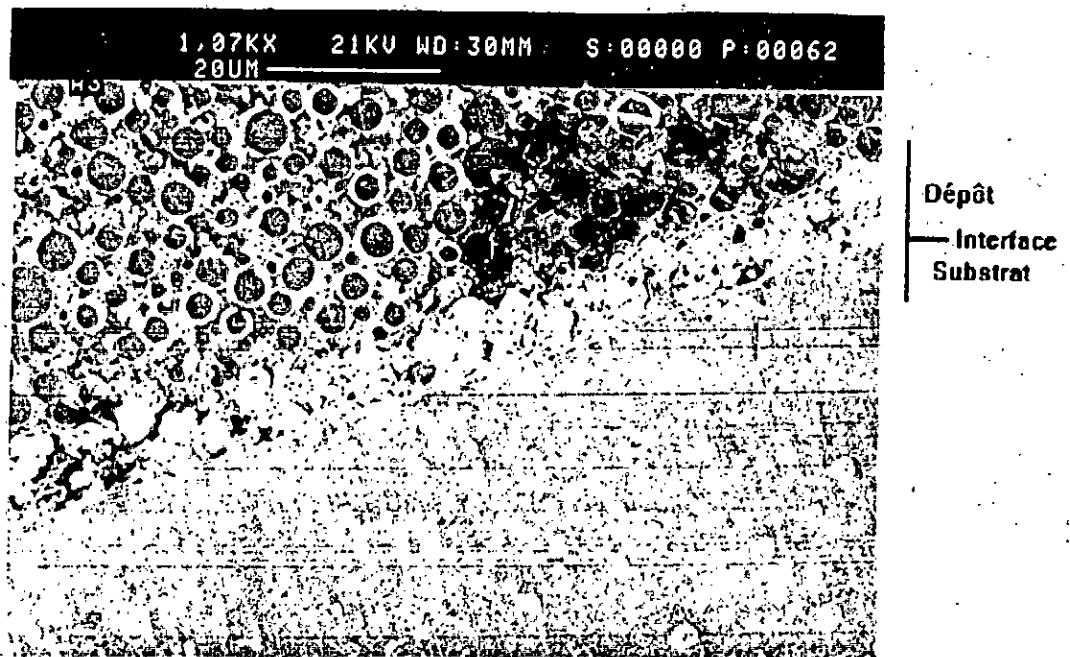
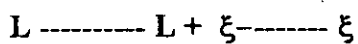


Fig.26: Interface du couple Ag-In/ Al-12%Si.  
Photo M.E.B.

L'analyse de la couche obtenue par diffraction des rayons X normaux (fig.27) nous a permis l'identification du composé  $Ag_3In$  qui se forme suivant la réaction:



Suivi de la diffusion et en solution solide de l'Argent dans la matrice à une dizaine de microns.

$\lambda_{Mo} = 0.709 \text{ \AA}$

Systeme : Ag-In/Al-12 % Si

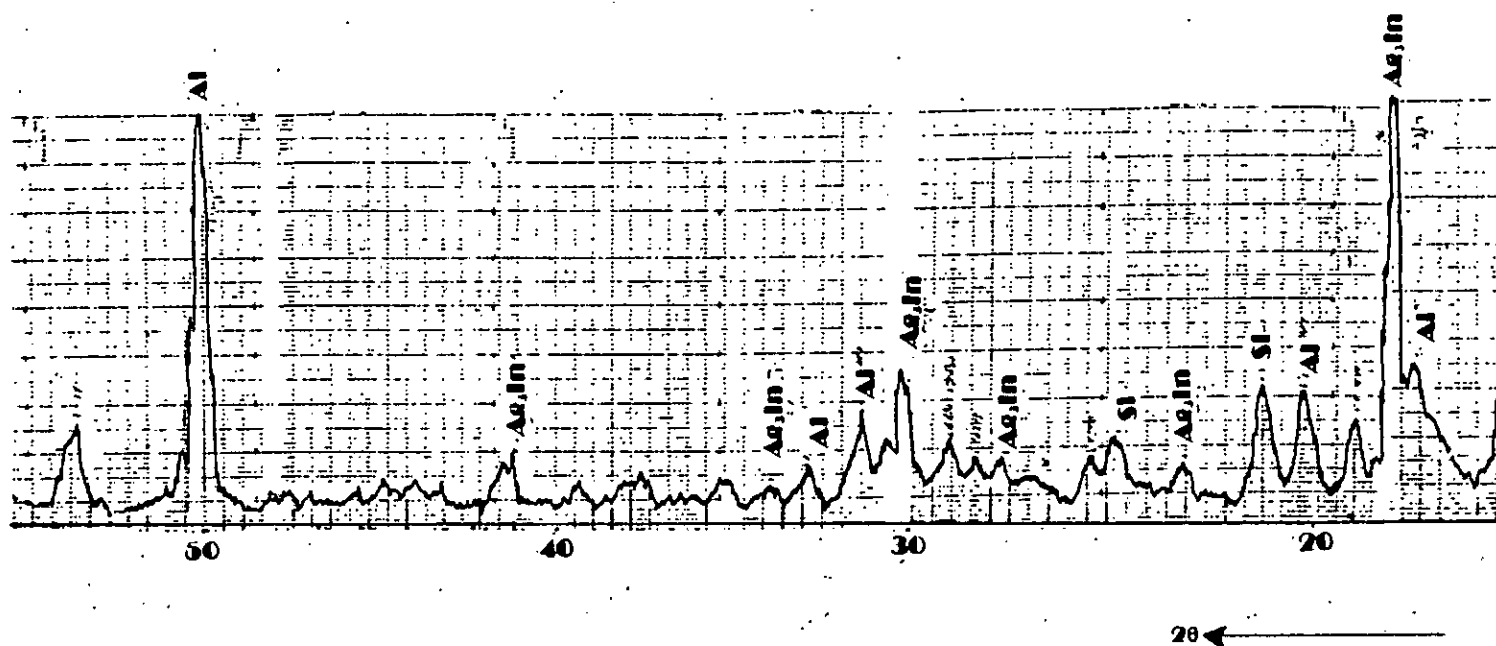


Fig.27: Difractogramme de la surface AS12/"Slurry-coating Ag-In". Traité à 550°C, pendant 3h, Sous vide.

#### IV-7-2: Analyse par microscopie électronique à balayage

Pour plus de précision concernant la nature des phases formées ainsi que l'évolution en concentration de chaque élément depuis le dépôt jusqu'au substrat, nous avons effectué des analyses par microscopie électronique à balayage couplée à une microsonde. A travers les résultats obtenus, on distingue trois zones différentes qui apparaissent le plus souvent dans ce type de traitement, à savoir :

##### 1) Analyse du dépôt

Cette analyse vient confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, où on voit bien que le dépôt est constitué en grande partie par les deux éléments principaux du mélange (l'Argent et l'Indium). Les proportions de chaque élément relevées sur le diagramme correspondent à la phase déjà identifiée ( $Ag_3In$ ). l'épaisseur de la couche analysée est de l'ordre de 125 nm. On note aussi la présence du Zinc à un taux assez faible, il s'agit probablement d'un déplacement des atomes de cet élément de l'interface vers le dépôt ( $Ag-In$ ) (fig.28.b)

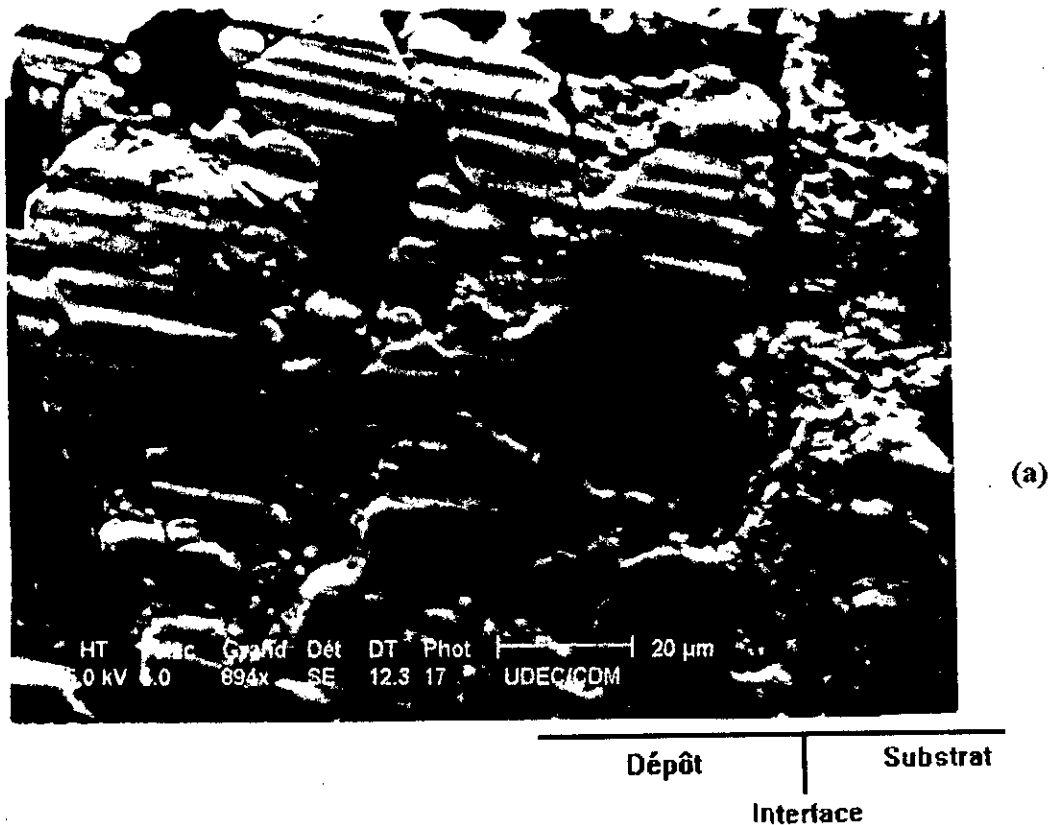


Fig.28: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B  
Zone du dépôt Ag-In.

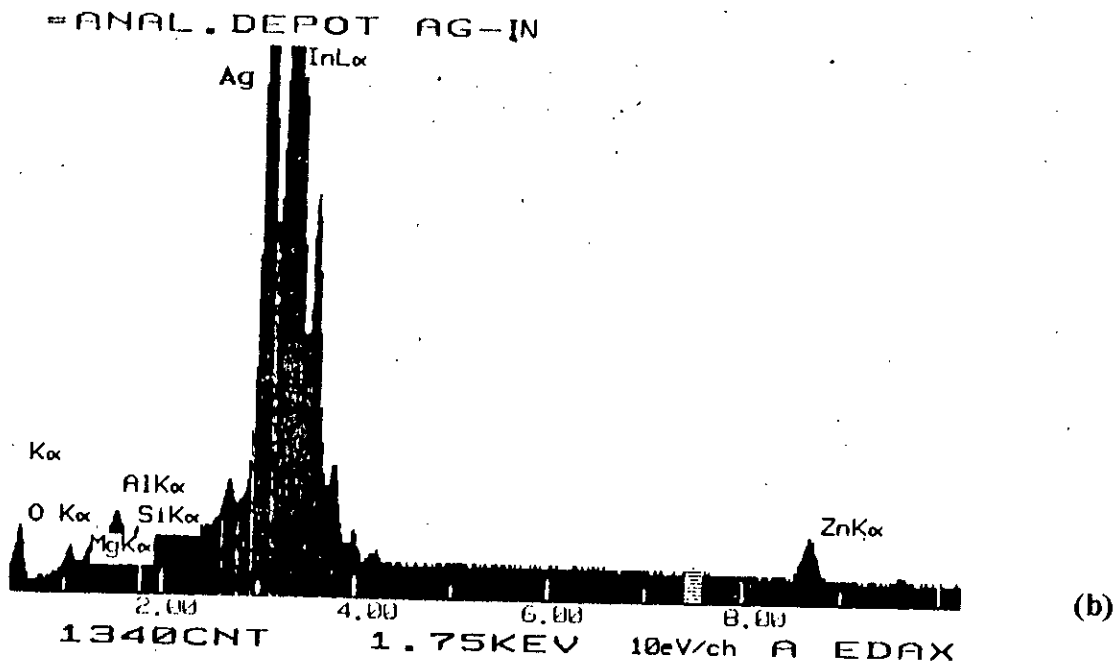


Fig. 28: Suite.

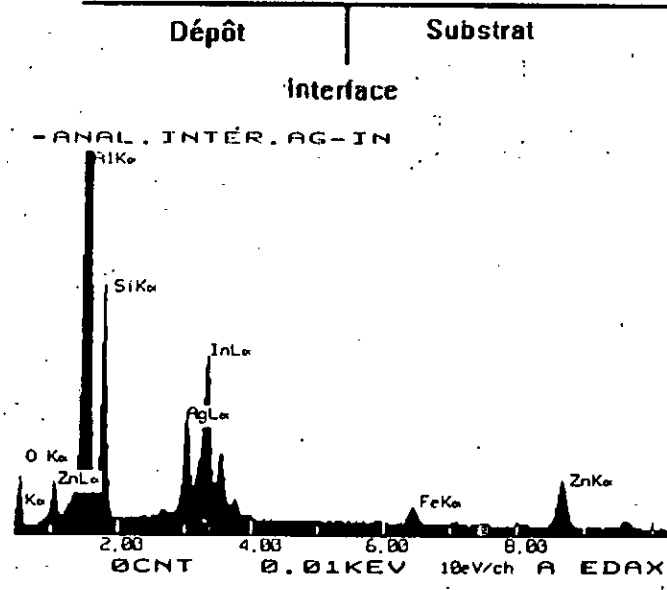
## 2) Analyse de l'interface

C'est une zone créée par déplacement des atomes de chaque élément (à savoir ceux du dépôt et de la matrice). L'épaisseur mesurée est de l'ordre de 25 nm. Les résultats de cette analyse sont illustrés sur la figure 29 b. Ici on remarque la présence de ces éléments en proportion variable exception faite pour le Silicium qui existe sous forme de plaquettes qui s'étend jusqu'à l'interface, ce qui explique son apparition dans le diagramme. Les taux relevés de chaque élément correspondent à la formation des phases précédentes déjà identifiées dans le dépôt en plus de la phase Ag Al formée essentiellement suite à la réaction entre ces deux éléments.





(a)

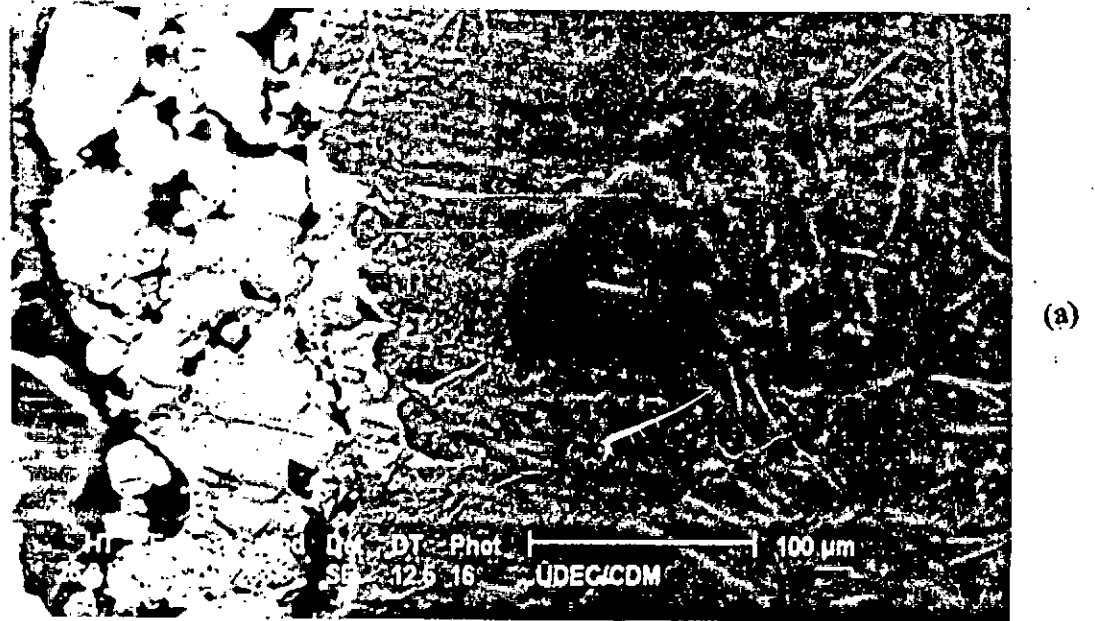


(b)

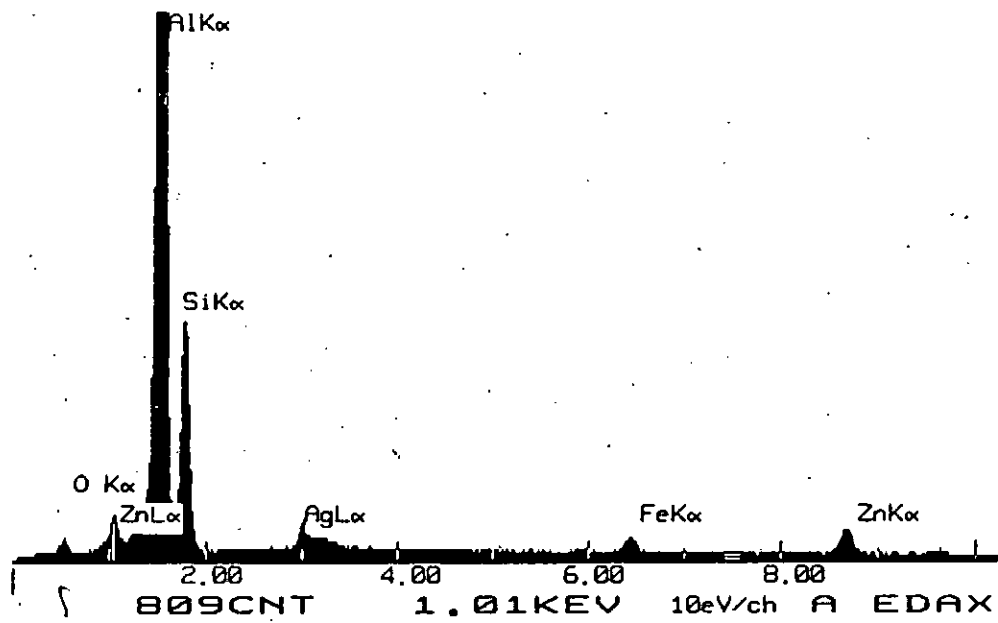
**Fig.29: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B.  
Zone de l'interface Ag-In.**

**3) Analyse du substrat**

Pour pouvoir suivre l'évolution de l'ensemble des éléments mis en jeu dans ce type de couple, nous avons procédé à une analyse sur une zone du substrat proche de l'interface. Les résultats obtenus cette fois-ci (fig.30) montrent l'existence d'un seul élément ayant pu diffuser dans la matrice, il s'agit particulièrement de l'Argent qui se combine avec l'élément de base du substrat (Al). Le Zinc du décapage diffuse aussi vers le substrat.



Dépôt | Substrat  
Interface



**Fig.30: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B.  
Zone de Substrat.**

#### IV-7-2: Essais de microduretés

Pour mieux caractériser ce type de dépôt, nous avons procédé à des essais de microduretés sur les trois zones analysées précédemment suivant une direction bien déterminée depuis le dépôt jusqu'au substrat avec un pas constant de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . L'exploitation des résultats de la courbe obtenue (fig.31), nous conduit à formuler les observations suivantes:

- Diminution progressive de la microdureté au niveau du dépôt due à la présence de la phase  $\text{Ag}_3\text{In}$ , qui peut être considérée dans ce cas comme étant un phase à dureté relativement faible.
- Une augmentation assez importante de la microdureté au niveau du substrat, due probablement à l'existence des phases dures.

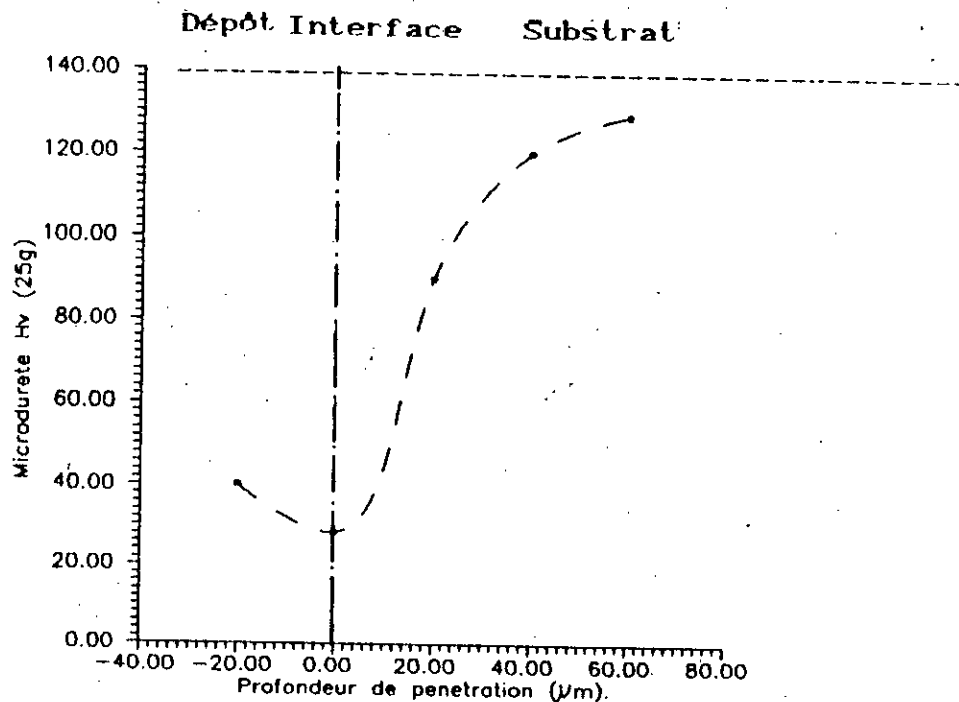


Fig.31: Profil de microduretés du Couple Ag-In / Al-12% Si.

### IV-7-3: Interprétation

En comparant ces résultats d'analyse à ceux du couple précédent (Ag-In-Sn), on peut dire que suivant nos conditions opératoires du traitement et en se basant sur des considérations purement thermodynamiques, la formation de la phase  $Ag_3Sn$  l'emporte sur celle du composé  $Ag_3In$ . Ceci est sûrement lié à la stabilité du premier composé à très basse température en présence de l'étain dans le mélange. D'après les résultats obtenus, le composé  $Ag_3In$  apparaît dès qu'on supprime l'étain. Une deuxième explication à ce phénomène repose sur le fait que le taux en concentration de chaque élément est beaucoup plus proche du domaine d'existence de la première phase ( $Ag_3Sn$ ), ce qui favorisera plutôt l'apparition de l'une et la disparition de l'autre. De toutes manières retenons qu'il existe un phénomène de compétitivité entre les éléments dans un même mélange qui peut à priori altérer ou même changer le sens et la nature de la réaction interfaciale.

### VI-7-4: Conclusion

Il ressort de ces différentes analyses et observations que le comportement des éléments dans un mélange qui subit un traitement particulier dans des conditions bien spécifiques diffère du point de vue processus réactionnel ce qui a une influence directe sur la nature des phases qui doivent apparaître.

Effectivement, un élément comme l'Argent à caractère tensio-actif réagit facilement avec les éléments à bas point de fusion alors que le Magnésium ne peut influencer ou modifier le sens de la réaction interfaciale.

Le second point à relever, est la mise en évidence d'une diffusion de ces deux éléments dans la matrice ce qui prouve sans aucune ambiguïté la disparition dans notre protocole expérimental de la couche d'alumine qui constitue pour les alliages à base d'Aluminium une barrière de diffusion des espèces déposées en surface.

Enfin, entre les deux éléments fusibles à très basse température et en présence d'un troisième élément, un seul d'entre eux peut participer à la réaction interfaciale alors que le second passe souvent dans le résidu.

#### IV-8: COUPLES : (Ag-In)-Mg /Al-12% Si (Ag-In)-Ni /Al-12% Si

En gardant toujours la même proportion du mélange précédent (Ag-In) avec des additions en éléments ayant un point de fusion élevé tel que le Magnesium et le Nickel à des concentrations très appropriées ( cf tab.4), nous allons suivre dans ce cas l'action de ces derniers en les étudiant séparément.

##### IV- 8-1: Analyses micrographiques et physico chimiques

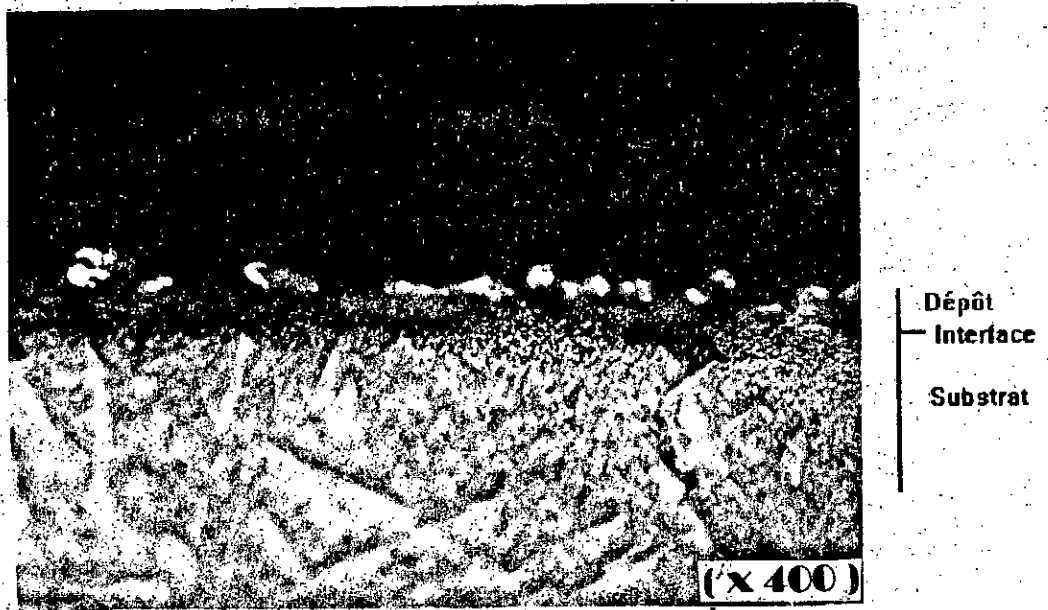
Les micrographies de ces deux systèmes (fig.32 et 33) montrent cette fois-ci l'existence d'une couche plus ou moins dense, d'une épaisseur de quelques centaines de microns et d'une interface très étendue, suivie d'une diffusion du Magnesium et de l'Argent simultanément dans la matrice (fig.34). Cette étude fait l'objet actuellement d'un travail complémentaire qui consiste à projeter des céramiques après ce traitement.

Dans le cas du premier système, on observe une bande noircie avec des zones claires constituées essentiellement de la phase  $Mg_3In$  avec des précipités de la solution solide d'Argent.

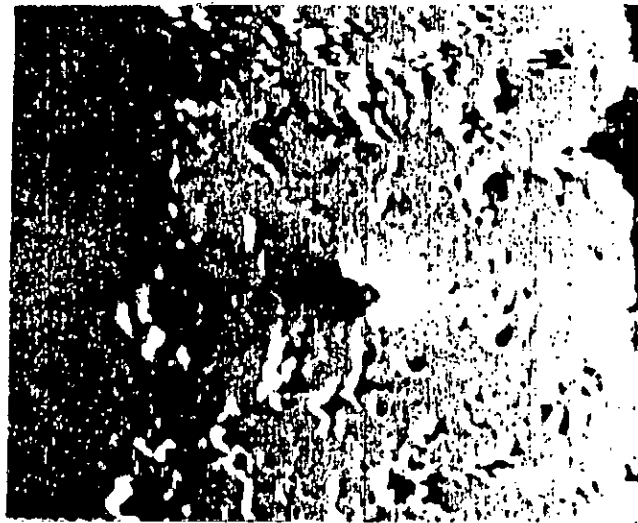
Dans le deuxième système, on note la présence d'un film mince d'une couleur grise au niveau de l'interface due probablement à la présence du Ni ou des phases à base de cet élément avec une dispersion des cristaux de la solution solide Ag présentes en surface du dépôt sous des morphologies variables (étalées ou sphériques).



**Fig.32: Interface du couple "(Ag-In)-Mg /Al-12%Si"  
Photo optique**



**Fig.33: Interface du couple "(Ag-In)-Ni / Al-12%Si".  
Photo optique.**



Substrat

Couche d'accrochage  
à base de NiAl+ZrO<sub>2</sub>

Slurry-Coating  
(Ag-In)-Mg



Image X Al

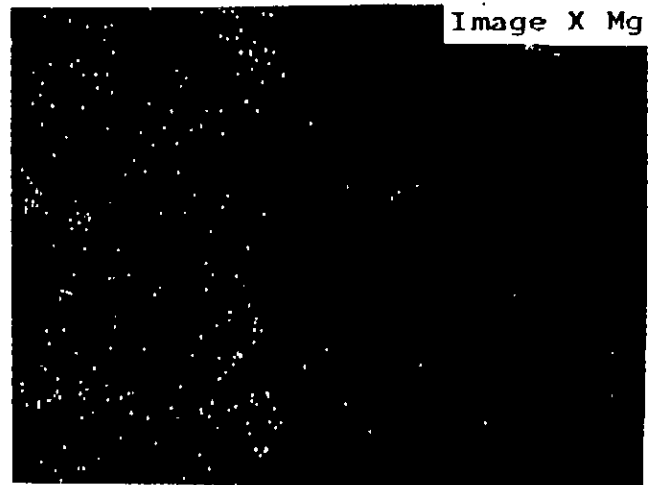


Image X Mg



Image X Ag

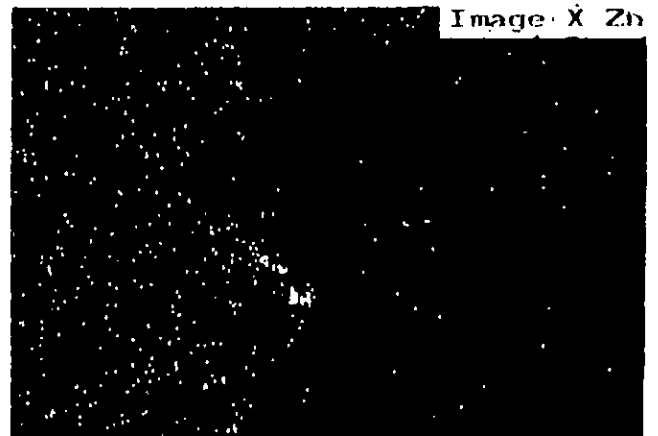


Image X Zn

**Fig.34 : Couple ZrO / NiAl/AS12/ "Slurry-coating Ag-In-Mg"  
Analyse par Microsonde.**

L'examen des diagrammes de diffraction des deux couples (fig.35 et 36 ), montre l'existence des phases suivantes:

- Système (Ag-In)-Mg: Précipitation des composés  $Ag_3In(\xi)$ ,  $AgIn$  et de la phase  $Mg_3In(\beta)$  avec deux solutions solides de Magnesium et d'Argent.

- Système (Ag-In)-Ni: Ici, formation du composé  $NiIn$  avec présence des traces de l'Argent en solution solide.

Des analyses par S.D.L dans le cas du système (Ag-In)-Mg (fig.37) montrent bien l'évolution de l'Argent et du Magnesium de l'interface vers la matrice.

Système : Ag-In-Mg/Al-12%Si

$\lambda_{Mo} = 0.709 \text{ \AA}$

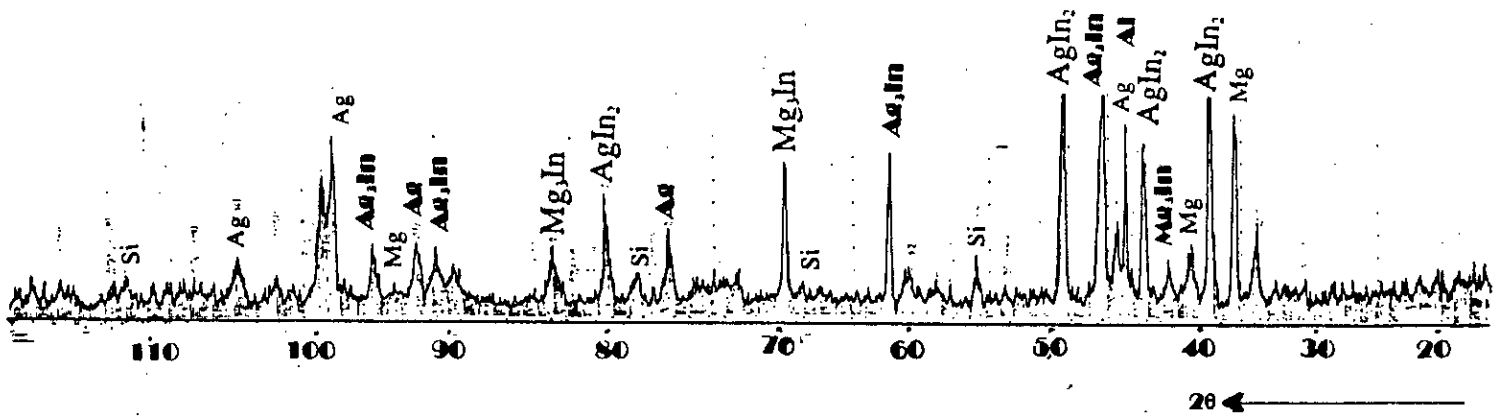
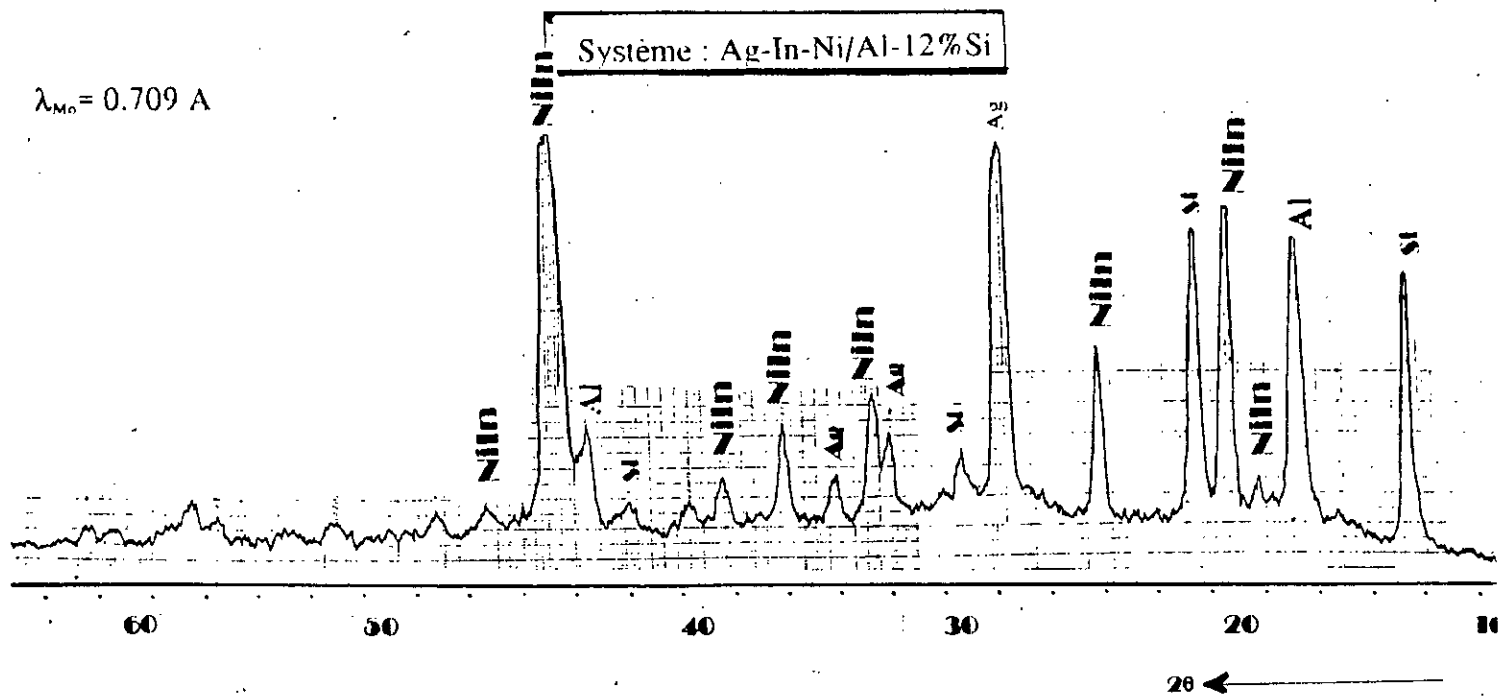
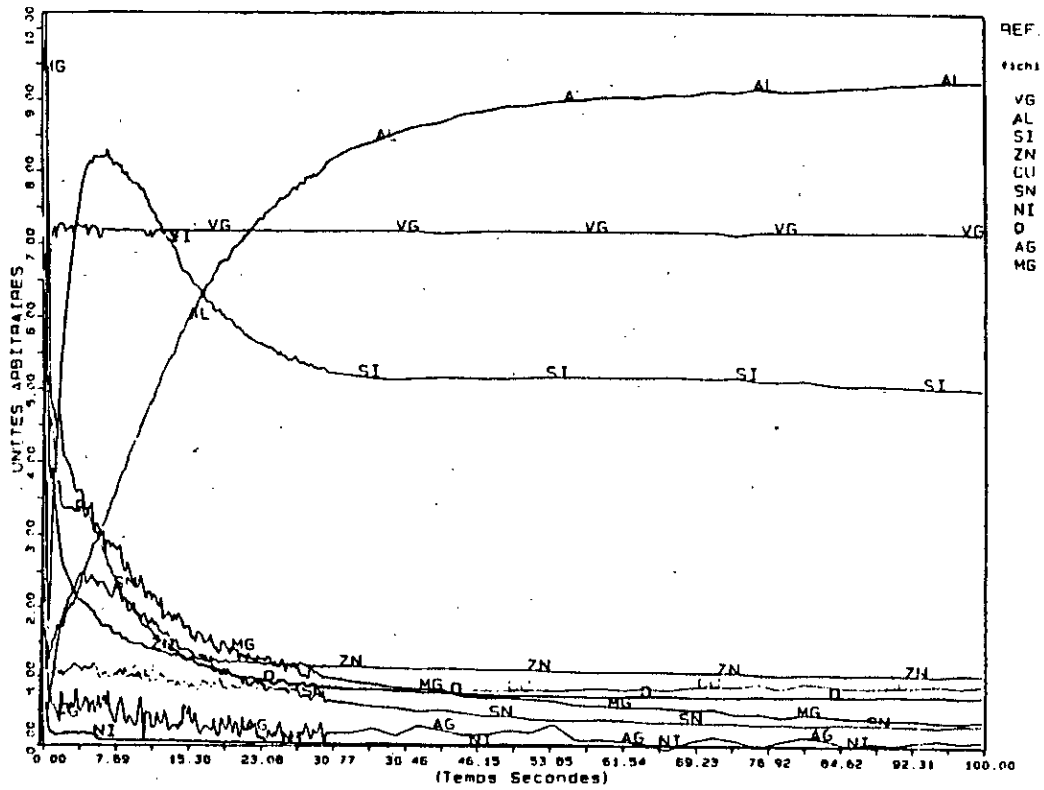


Fig.35: Diffractogramme de la surface AS12/'Slurry-coating (Ag-In)-Mg".  
 Traité à 550°C, pendant 3h, Sous vide.





**Fig.36: Diffractogramme de la surface AS12/ "Slurry-coating (Ag-In)-Ni". Traité à 550°C, pendant 3h, Sous vide.**



**Fig.37: Profils de concentration obtenus par S.D.L -  
"Slurry-coating (Ag-In)-Mg". Traité à 550° C, pendant 3h.**

#### IV-8-2: Conclusion

L'étude des systèmes (Ag-In)-Mg et (Ag-In)-Ni nous permet de constater les points suivants:

1- Les éléments ayant un point de fusion faible se combinent facilement avec les éléments à haut point de fusion et conduisent principalement à la formation de la plupart des composés prévus par les différents diagrammes d'équilibres concernés. De plus, on a remarqué que la présence de l'Indium dans les deux mélanges a pour rôle principal l'abaissement de la température de fusion des autres métaux.

2- L'interaction entre les différents éléments qui diffère d'un système à un autre ( Par exemple le système (Ag-In)-Mg ); l'Argent qui réagit facilement avec le Magnésium et L'Indium dans un même mélange et qui conduit à l'apparition simultanée ou successive des composés relatifs aux diagrammes d'équilibre étudiés.

3- Dans le cas du deuxième couple ((Ag-In)-Ni), le Nickel se combine rapidement avec l'Etain, ce qui n'exclut pas que l'Argent ou une partie de cet élément diffuse à travers l'interface en solution solide dans la matrice.

#### IV-9: COUPLE Cu-Sn-Ni / Al-12% Si

On a remarqué que certains éléments à bas point de fusion possèdent des propriétés dissolvantes à l'état liquide vis à vis d'autres métaux à l'état solide et qui fondent à très haute température (cf.ch.3). Le système proposé ici répond à cette exigence car il met en jeu un élément ayant un caractère fusible à très basse température (Sn) avec deux éléments fusibles à des températures élevées (Cu, Ni).

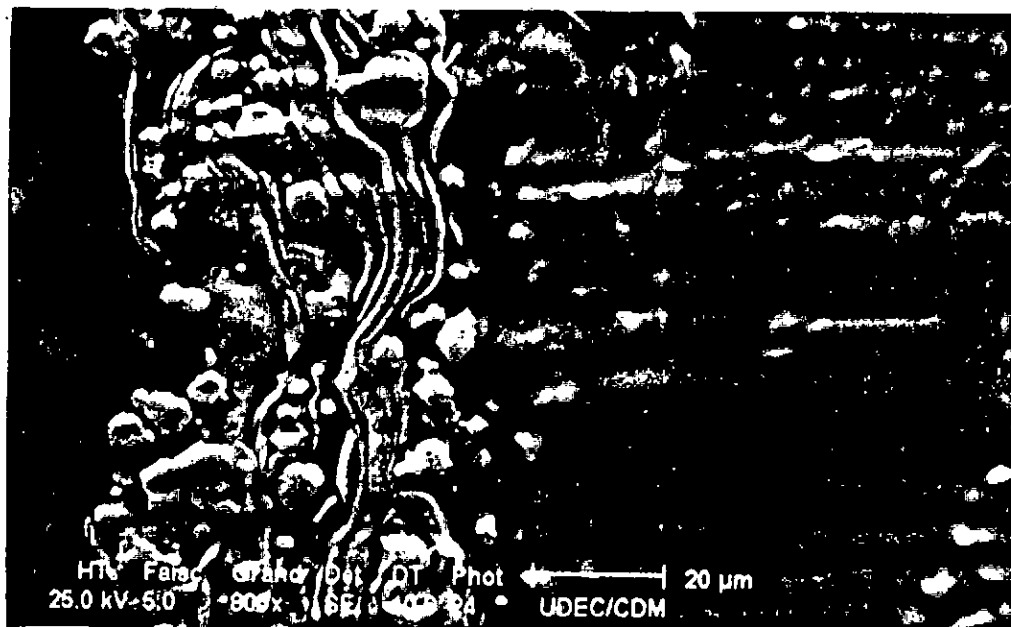
Il s'agit d'un système particulier qui conduit à la formation de plusieurs phases intermédiaires d'un grand intérêt pour l'industrie à savoir, la possibilité de former des bronzes par interaction de Cu-Sn.

Comme nous allons voir c'est un système qui conduit à des morphologies assez intéressantes obtenues suite à des phénomènes physico-chimiques divers qui nous ont incité à approfondir notre étude du point de vue méthodes d'analyses et de caractérisations.

#### IV-9-2: Analyse micrographique et physico-chimique

L'observation micrographique (fig.38) met en évidence l'existence d'une couche dense avec une interface continue obtenue après le traitement thermo-chimique.

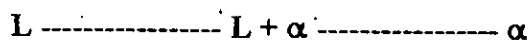
La couche obtenue possède une morphologie très intéressante formée essentiellement de petites aiguilles ou lamelles alternées suivant une orientation bien déterminée d'une couleur rouge vive à base de Cuivre avec de petites particules sphériques qui correspondent sûrement à l'Étain non fondu.



**Fig.38: Interface du couple "Cu-Sn-Ni / Al-12%Si",  
traité à 550°C, 3h, Sous vide.  
Photo M.E.B.**

Par Diffraction des rayons X (fig.39), les phases suivantes ont été mises en évidence:

- Un composé de type (Cu,Sn), qui a pu être identifié comme étant la phase  $\alpha$  (60% at Cu). C'est une phase qui est sûrement à l'origine de la forme que prend le cuivre dans la couche obtenue (cf photos), elle se cristallise à partir d'une phase liquide suivant la réaction:

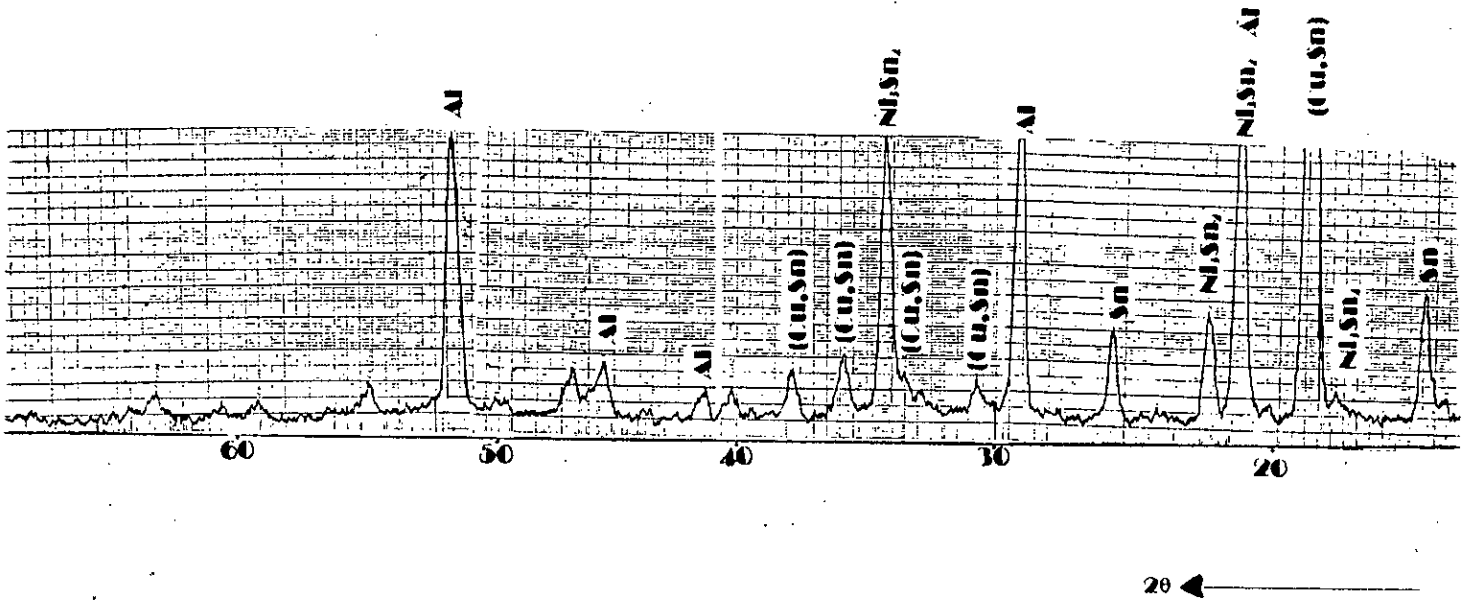


Le deuxième composé identifié correspond à la phase intermédiaire de type  $Ni_3Sn_2$  qui provient de la réaction:



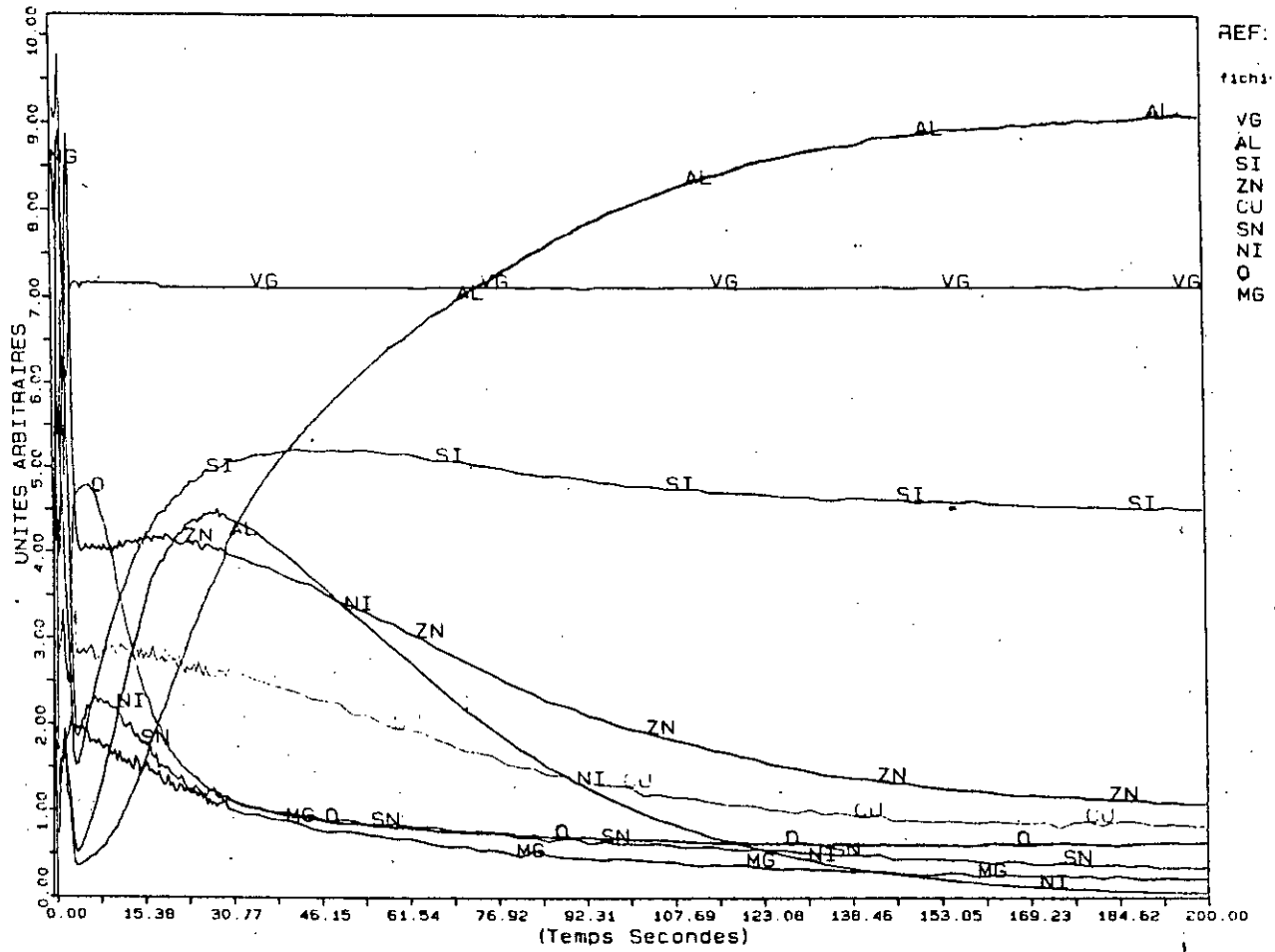
$\lambda_0 = 0.709 \text{ \AA}$

Système : Cu-Sn-Ni/Al-12% Si



**Fig.39: Diffractogramme de la surface AS12/"Slurr-coating Cu-Sn-Ni". Traité à 550°C, 3h, Sous vide.**

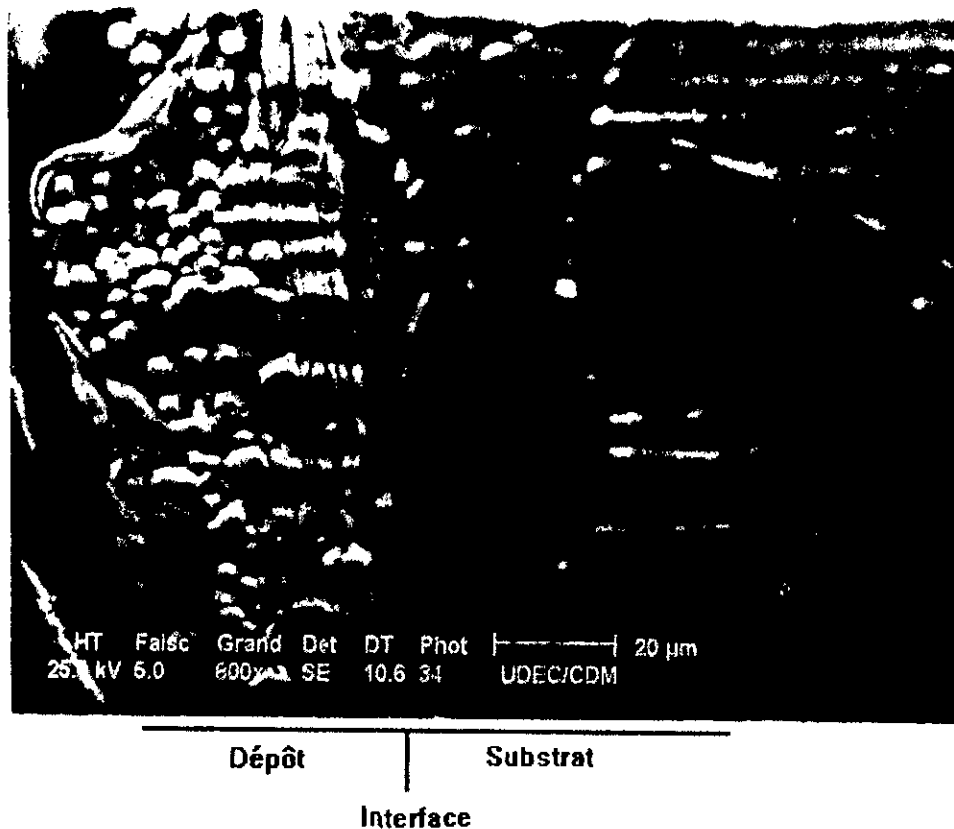
L'analyse du système Cu-Sn-Ni/AL-12%Si par S.D.L (fig.40), confirme la présence d'un composé Ni-Sn sur la surface du substrat caractérisée par les pics relatifs à ces deux éléments. On remarque que le Zinc a tendance à ségréger à l'interface.



**Fig.40 : Profils de concentration obtenus par S.D.L**  
**" Slurry-coating Cu-Sn-Ni", traité à 550°C, pendant 3h.**

#### IV-9-2 Evolution du dépôt en fonction du temps du traitement

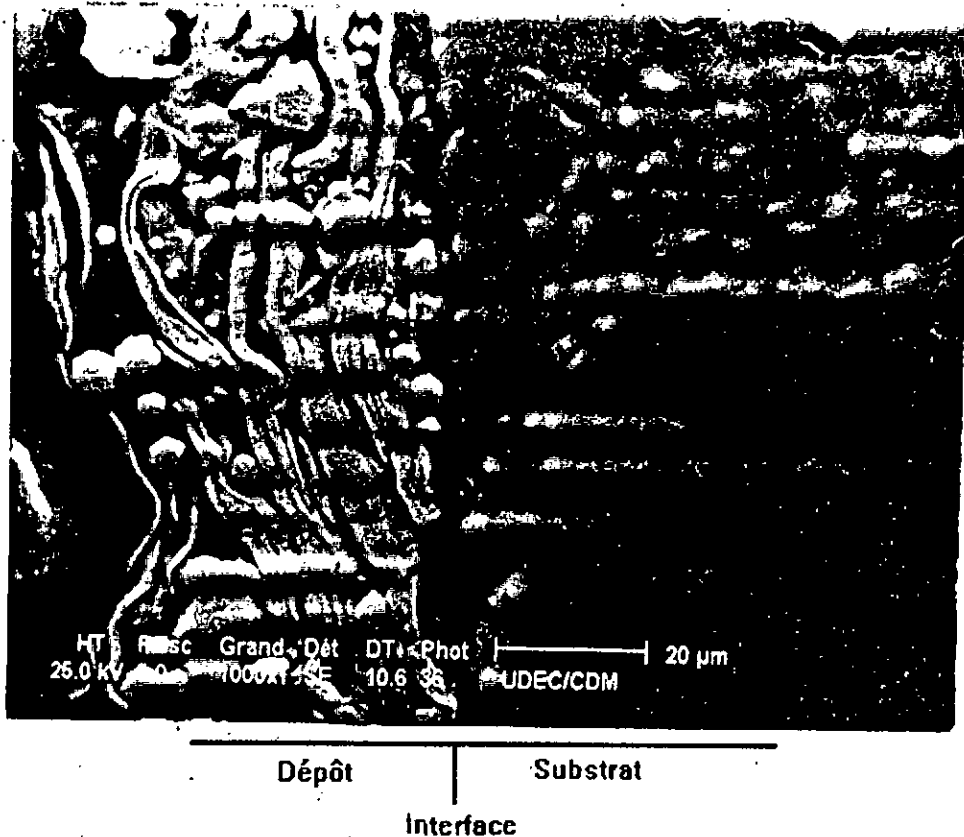
L'analyse au microscope électronique à balayage du premier échantillon traité à 550°C pendant 3h (fig.41) montre que les poudres qui constituent le mélange sont au début de forme sphérique. La fusion de l'Etain provoque un changement de la forme des particules du Cuivre qui commence à s'étaler en formant des lamelles orientées dans différents sens alors que les premières phases se forment entre ces lamelles.



**Fig.41 : Interface du Couple "Cu-Sn-Ni/ Al-12%Si",  
traité à 550°C, pendant 3h, Sous vide.  
Photo M.E.B.**

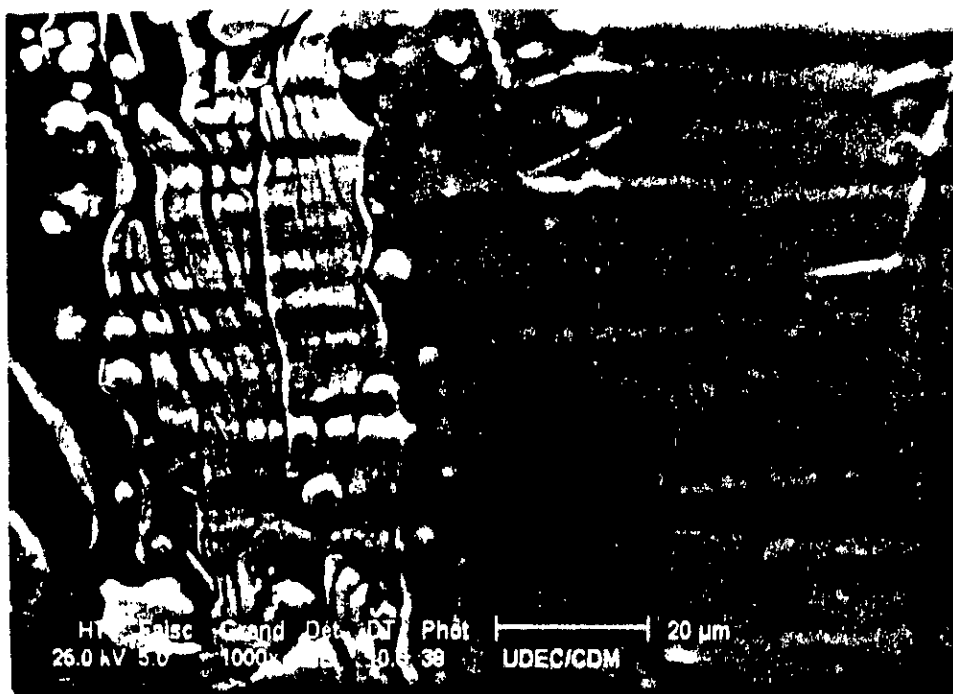
Pour le deuxième échantillon traité à 550°C pendant 6h (fig.42), les lamelles de cuivre s'étalent de plus en plus et commencent à s'orienter suivant une direction préférentielle à des épaisseurs relativement faibles formant ainsi des strates séparés par des couches formées de phases de Nickel et de l'Etain ( Ni Sn ).





**Fig.42: Interface du Couple "Cu-Sn-Ni / Al- 12%Si",  
traité à 550°C, pendant 6h, Sous vide.  
Photo M.E.B.**

Un troisième échantillon a été traité à la même température durant 9h (fig.43). On observe dans ce cas là, une augmentation de l'épaisseur des feuillets (constitués de lamelles à base de cuivre), de plus en plus compact au détriment des particules rondes qui se trouvent le plus souvent en surface ou à l'interface.



**Fig.43: Interface du Couple "Cu-Sn-Ni / Al-12% Si",  
traité à 550°C, pendant 9h, Sous vide.  
Photo M.E.B.**

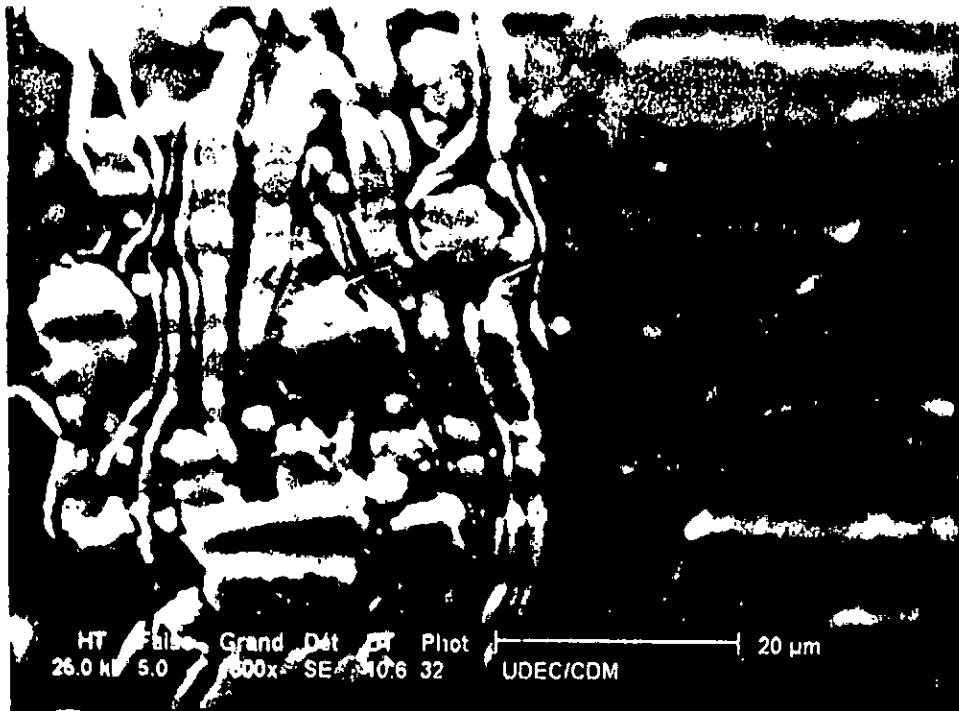
#### IV-9-2-1: Analyse par Microsonde couplée au M.E.B

Pour mieux connaître la composition et la nature des phases formées lors des différentes conditions du traitement du couple considéré (Cu-Sn-Ni, traité pendant 3h), nous avons eu recours à des analyses par sélection d'énergie couplée au M.E.B.

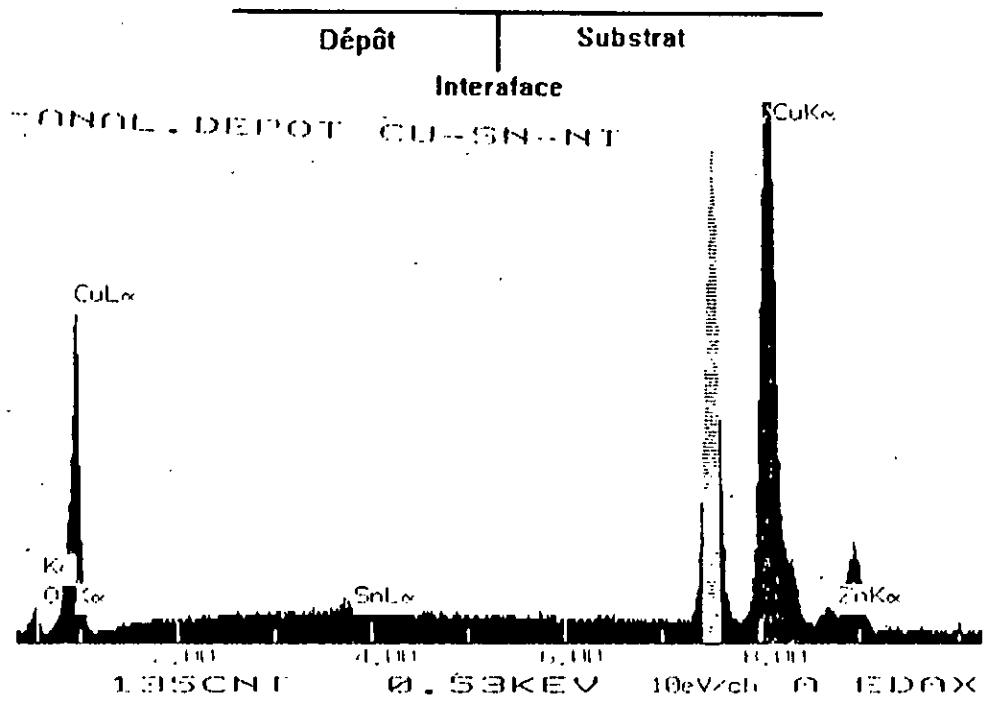
On a considéré trois zones différentes:

##### -1) Zone du dépôt:

Les résultats obtenus (fig.44), montrent l'existence de presque la majorité des éléments du dépôt à des concentrations variables avec un taux en cuivre relativement grand. Ces proportions sont identiques à celles des phases qu'on a identifiées précédemment (fig.39). La couche analysée a une épaisseur de 563 nm.



(a)

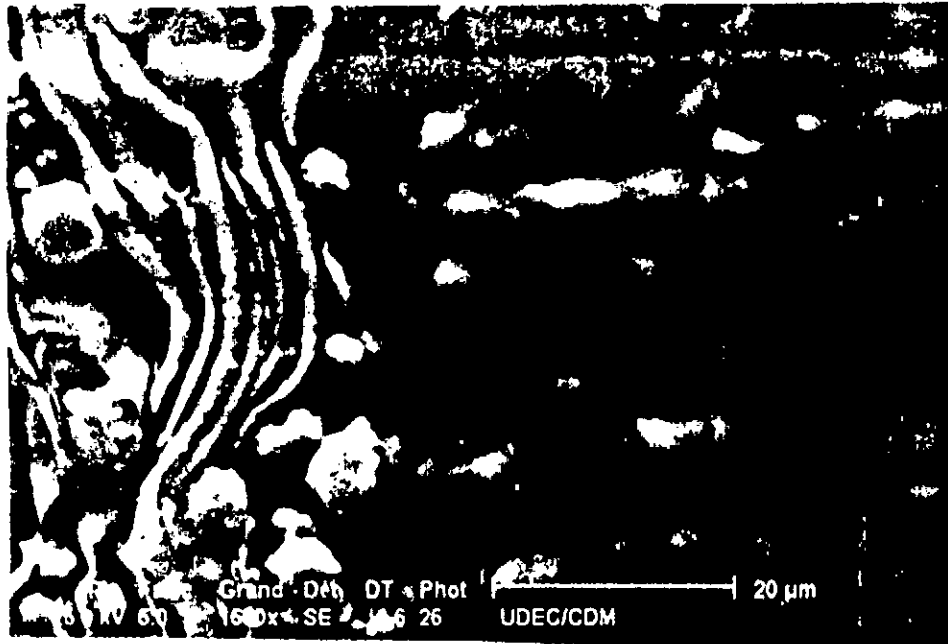


(b)

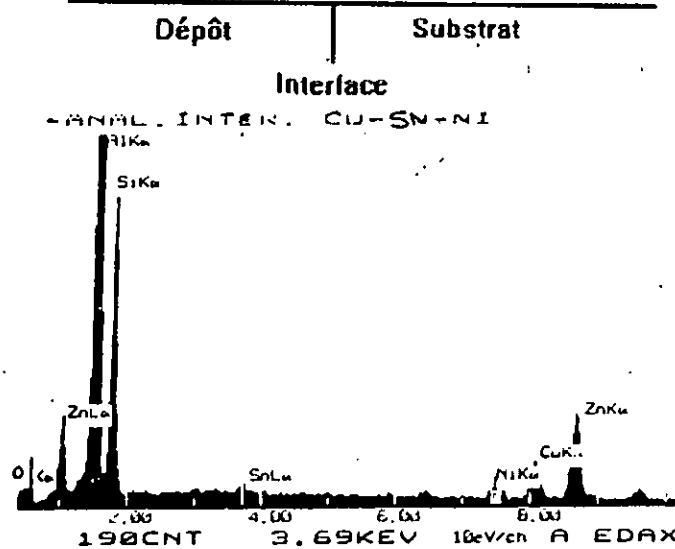
Fig.44: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B  
Zone du dépôt.

-2) Zone de l'interface:

Le revêtement formé dans ces conditions conduit à l'apparition d'une couche intermédiaire ou interfaciale créée à la suite du déplacement dans les deux sens des atomes des éléments mis en jeu et ceux de la matrice (suivant des mécanismes diffusionnels, qui sont certainement complexes). La figure 45 montre la présence d'une part des éléments du substrat (Al, Si) et d'autre part ceux du dépôt (essentiellement le Cuivre et le Nickel avec des proportions différentes).



(a)



(b)

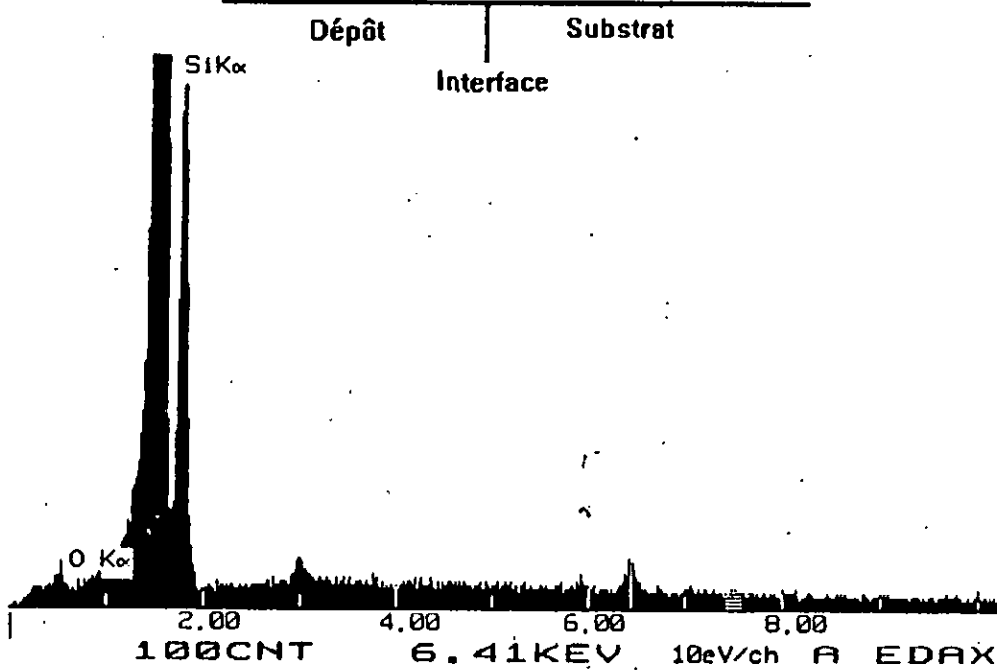
**Fig.45: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B  
Zone de l'interface.**

-3) Analyse du substrat:

Cette analyse n'a révélé finalement que la présence des éléments de la matrice à savoir l'Aluminium et le Silicium comme le montre la Figure 46.b.



(a)



(b)

Fig.46: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B  
Zone du substrat.

#### IV-9-2-2: Analyse Ponctuelle (Système Cu-Sn-Ni traité pendant 3h )

Nous avons vu que dans les différentes couches formées, les constituants de celles-ci prennent deux formes différentes. La première en forme de lamelles (feuillards) alors que la deuxième possède une forme ronde. Ici, une analyse ponctuelle de ces deux types d'amas s'est avérée nécessaire pour connaître avec précision la composition de chacune d'elles.

Dans un premier temps, on a fixé l'analyseur sur une lamelle appelée point A dont les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 47. Cette lamelle est composée en grande partie de Cuivre et des traces de Nickel avec une proportion relativement faible, il s'agit probablement d'un composé entre le Cuivre et le Nickel non identifié par la diffraction des rayons X.

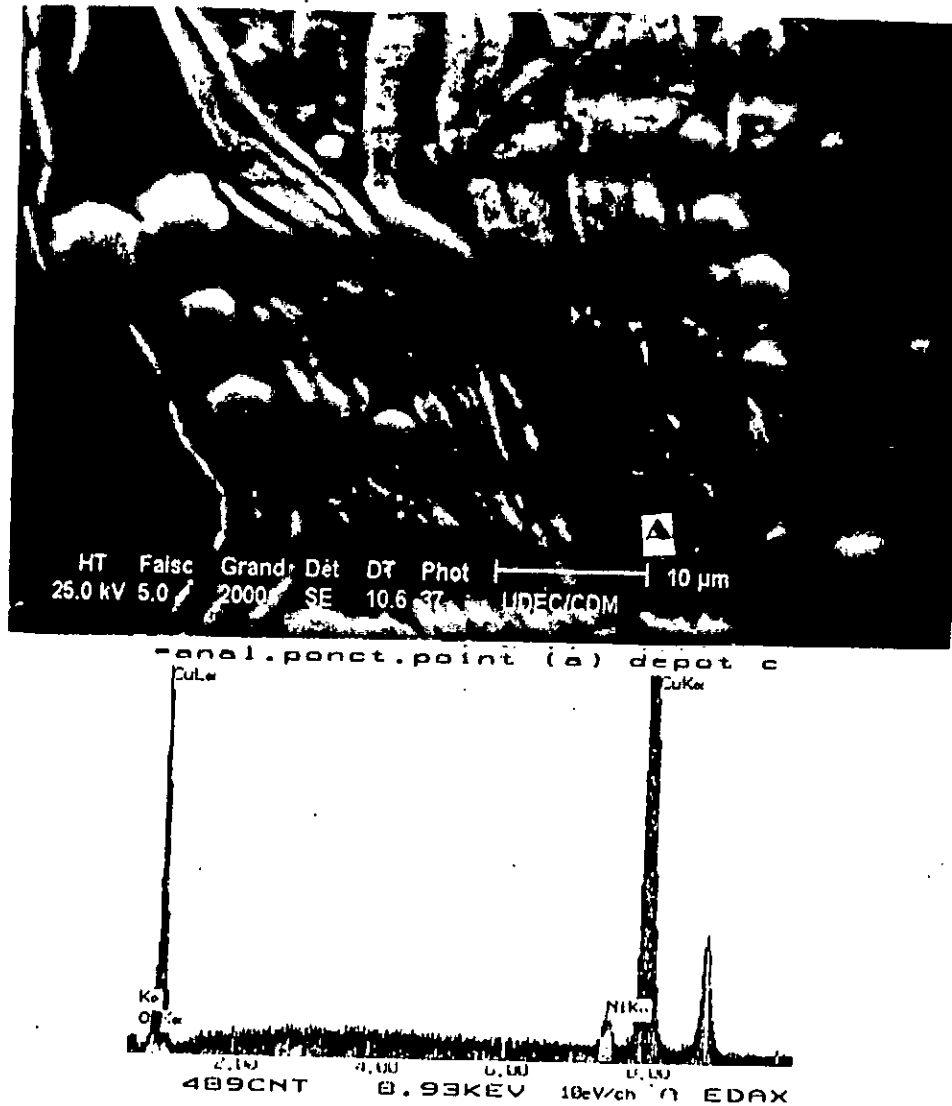


Fig.47: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B  
Point A.

Dans le deuxième cas, on a fixé l'analyseur sur une particule ronde appelée point B. Les résultats obtenus indiquent la présence du Cuivre en proportion très élevée alors qu'on avait pensé lors des analyses précédentes aux particules de l'Etain fondu, suivies d'un taux moins important de Nickel (fig48).

Ce résultat suppose aussi la formation éventuelle de composés à base de Cuivre- Nickel.



anal.ponct.point (b)

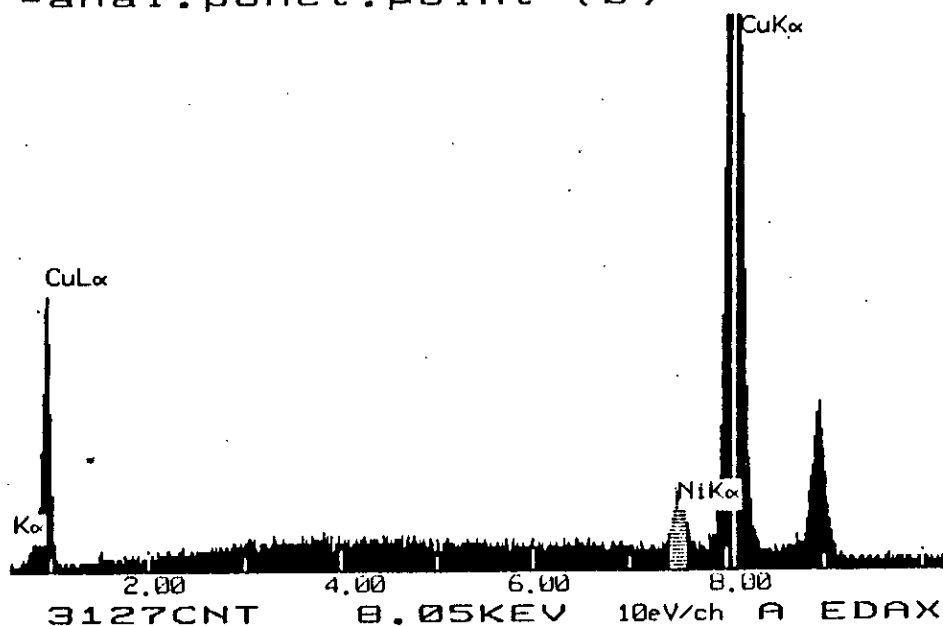


Fig.48: Analyse par sélection d'énergie couplée au M.E.B  
Point B.

#### IV-10-3: Essai de microduretés

Des essais par filiation de microduretés des trois échantillons traités respectivement pendant 3h, 6h, et 9h. A travers Les résultats obtenus fig. 43, nous avons relevé les points suivants:

- Une dureté élevée au niveau du dépôt particulièrement pour le cas des échantillons traités pendant 9h;
- Une légère diminution de celle-ci au niveau de l'interface, exception faite pour les pièces traitées durant 6h pour lesquelles la courbe obtenue présente des écarts caractérisés par une chute rapide de la dureté suivie d'une augmentation assez prononcée au delà de cette région. Ceci prouve au moins qu'on est en présence d'un certain nombre de phases à duretés variables qui apparaissent à la suite des réactions entre les différents éléments;
- La diminution de la dureté se poursuit au niveau du substrat pour les différents temps du traitement;
- Enfin, une comparaison des courbes obtenues montre que les microduretés évoluent de la même manière pour les trois cas alors qu'on note une stabilisation du point de vue écarts dans les différentes régions pour le traitement de 9h.



Systeme Cu-Sn-Ni/AS12

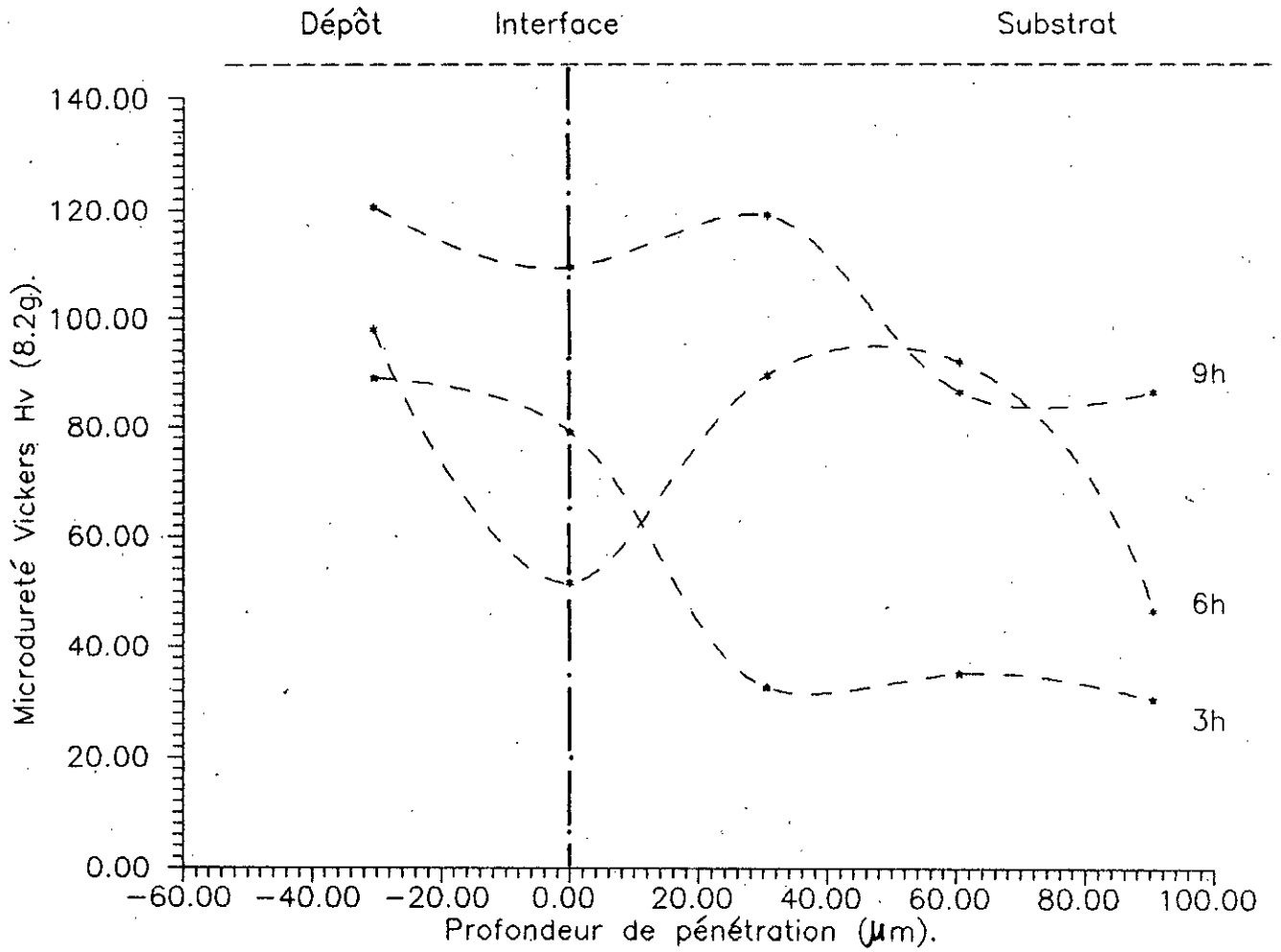


Fig.49: Profil de microduretés du couple "Cu-Sn-Ni/Al-12% Si".

#### IV-10-4: Conclusion

Le système Cu-Sn-Ni par son importance du point de vue morphologie, formation de composés Cu-Sn (Bronzes) et les résultats obtenus grâce aux différentes méthodes de caractérisation ouvre plusieurs perspectives. Il s'agit dans ce cas là de maîtriser certains paramètres qui gèrent l'aspect morphologique et physico-chimique en relation avec les propriétés mécaniques et autres nécessaires pour des applications adéquates.

Pour des traitements de 3h nous avons pu identifier la composition du revêtement formé essentiellement de (Ni Sn ) et de (Cu,Sn).

Les analyses ponctuelles révèlent aussi la présence du composé Cu-Ni qu'on n'a pas mis en évidence par les autres méthodes de caractérisation. Si ce résultat se confirme, on retrouve ici l'influence de l'Étain sur la formation des phases intermétalliques à base d'éléments à haut point de fusion.

**CHAPITRE V:**

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Malgré le bas point de fusion des alliages d'Aluminium, le traitement thermochimique par Slurry-coating s'avère fort intéressant du point de vue application dans le domaine des traitements de surface.

A travers notre étude, nous avons tout d'abord confirmé l'efficacité de la couche du Zinc déposée par décapage quant à la protection de la surface du substrat contre les risques d'oxydation et le rôle que joue cet élément dans la diffusion de certains métaux à travers l'interface vers la matrice de base.

Les différents systèmes proposés par la suite et appliqués grâce à ce procédé nous ont permis de résoudre le problème de la faible température de fusion de ces alliages et du choix limité d'éléments métalliques à déposer sur la surface du substrat.

Grace aux différentes solutions potentielles étudiées, nous avons pu tester une large gamme d'éléments à travers les différents systèmes choisis. Dans la première solution, seule une réaction entre les éléments du mélange à bas point de fusion (In, Sn) a été mise en évidence, alors que dans la deuxième solution nous avons pu faire ressortir l'influence de certains éléments sur la nature des phases intermétalliques susceptibles d'apparaître; rôle joué par l'Argent qui s'est avéré très réactif en présence des éléments cités plus haut et ce à l'inverse du Magnesium qui devient réactif sous certaines conditions conduisant à la formation de la plupart des phases visées.

Les éléments ayant fait l'objet de la première solution en eu un effet favorable quant à l'abaissement de la température de fusion de certaines phases recherchées. Ceci, nous a conduit à proposer des systèmes dont les résultats se sont caractérisés par des phénomènes de compétitivité entre les éléments de la suspension. Phénomènes observés dans le cas des couples (Ag-In)-Mg et (Ag-In)-Ni.

Dans le dernier système (Cu-Sn-Ni) issu de la deuxième solution, la morphologie fort intéressante nous a incité à pousser l'étude en faisant varier plusieurs paramètres et de procéder à des analyses beaucoup plus approfondies qui nous ont finalement conduit à identifier les phases présentes et préciser la composition des différentes morphologies obtenues.

Les essais de microduretés réalisés montrent que le dépôt obtenu est plus dur que le substrat quelque soit le temps du traitement ce qui prouve que ce système choisi améliore les propriétés mécaniques de surface du matériau de base avec une meilleure dureté obtenue pour les échantillons traités pendant 9h et pour lesquels on a remarqué une stabilisation de celle-ci dans les trois zones du couple en question.

Enfin, plusieurs suggestions sont à recommander pour les systèmes suivants pour mieux comprendre les processus qui gèrent les différents phénomènes physico-chimiques observés et

compléter ce travail:

**a)- Système Ag-In**

Faire varier le temps du traitement et de la concentration de chaque élément et étudier l'évolution de la couche déposée du point de vue morphologique et caractéristique. Etude qui mènera probablement à proposer un modèle de formation et de croissance des couches à obtenir.

**b)-Système Cu-Sn-Ni**

Concernant ce cas, une optimisation des paramètres (temps du traitement, concentrations de chaque élément,...etc) peuvent ouvrir la voie à une application de ce type de dépôt dans certains domaines de protection et de résistance contre l'usure (tribologique, oxydation, ...etc).

## -BIBLIOGRAPHIE-

- [1] D.TREHEUX, D.JUVE-DUC, P.GUIRALDENQ.  
Trait.therm.121, jan.(1978), pp 1-7.
- [2] BOUVIER.J.  
Thèse Nancy, (1971), (AO 5164 C.N.R.S ).
- [3] R.G.WEBER, J.BOUVIER, G.SLAMA.  
Physical metall. aspect of surface coating I.S./OM Metting, Mai (1973),  
conf.N°3 .
- [4] D.TREHEUX, P.GUIRALDENQ.  
Scripta Met.(1974), vol.8, pp.363-366.
- [5] D.TREHEUX, P.GUIRALDENQ.  
C.R acad.Sc, série B, pp105-108.
- [6] D.ALTEMPOHL.  
Un regard à l'interieur de l'AL, ed.AL. Verlog Dusseldorf (1976).
- [7] M.REBOUL.  
Mémoires et études scientifiques, Revue de métallurgie, Fev.1987, pp.61-73.
- [8] l'Aluminium par les ingénieurs du groupe Pécheney, Paris.ed.Eyrols 1964
- [9] J.LANTHOLNY.  
L'AL. et les alliages légers, éd.press. univers. de france, coll.
- [10] Binary alloy phase diagramms, Metals Handbooks, vol.5, 1986.
- [11] HANSEN.  
Constitution of binary alloys, 2nd éd.metal and metallurgical engin. series  
McGraw hill, N.Y (1958).
- [12] D.TREHEUX.  
Ilème Conf.Franco-Allemande sur les céramiques Aix-la-Chapelle pp.129-154  
1987.
- [13] A.AUBERT.  
Colloque S.F.M.Sud-est "traitement de surface en métallurgie" Ecully 1985.

- [14] C.F.POWELL, S.M.OXLEY, J.M.BLOCHER.  
Vapor deposition, John Wileysons NY1966.
- [15] D.J.S.GUEST.  
Machine moderne 848 (1980), p. 200.
- [16] N.MESRATI.  
Thèse Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1989).
- [17] D.R.GOBE.  
Metalic coating for protection, loughboroug techniques Aix- la- Chapelle,  
1987, pp.129-154.
- [17] G.BROWN.  
Ionic plating and Co, West Midland England.
- [18] D.R.NICOLL.  
Brown boveri & Cie A.G.Research laboratory 6900.heldelberg, West Germany,  
pp.180-212.
- [19] G.WOSCKNI, K.KOLESA, W.SPINDLER.  
Communication privée Franckfort.
- [20] R.RACINE.  
Renault véhicules industries, direction des études et recherches moteurs.
- [21] M.GARAT.  
Ingénieurs de l'automobiles, 1977, p.10.
- [22] L.BUTY, M.PETRICENKO.  
L'attelage mobile des moteurs rapide soc.des éditions techniques.
- [23] Y.ADDA, J.PHILIBERT.  
La diffusion dans les solides tome II, (1966).
- [24] D.CHATIN, N.EUSTATOPOULOS.  
Comm.congrés.soc.Fr.chim. (1986).
- [25] J.NAIDICH.  
Progress in Surface and Membrane Science, 1981, p. 14.
- [27] K.FISCHBECK, D.EUKEN-JACOOB.  
Der.chem.ing.Leipzig III , p.193.
- [28] K.DAMKÖHLER, D.EUKEN-JACOOB.  
Der.chim.ing.

- [29] I. PRIGOGINE.  
Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles, thèse univ. libre de bruxelle,  
Dessauer-liège (1947).
- [30] CH. DESCH.  
Metallography longmans, Green and Co. (1918), p 221.
- [31] V. Z. BUGAKOV.  
Diff. in metals and alloys (1971).
- [32] W. ROSTOKER, J. M. MCCAUGHEY, H. MARKUS:  
Reinhold publishing corporation N.Y. (1960).
- [33] C. ROQUES-CARMES, M. AUCOUTURIERS, P. LACOMBE.  
Mém. sc. Rev. de Mét. 67 (1970) N°14, pp. 367-375.
- [34] D. I. CAMERON, J. LYSAGHT:  
Central laboratory-research Rapport N°11 (1958).
- [35] F. SIRCA:  
Mém. Sc. Rev. mét. 57 N°11 (1960) p. 879.
- [36] E. RAKOTOMARIA.  
Thèse lyon (1967).
- [37] KIDSON.  
J. MAT. NUCL. (1961). 3(21).
- [38] A. G. GUY, H. OIKAWA.  
Trans. met. So. Aime (1969) p. 245.
- [39] D. TREHEUX.  
Thèse univ. Paris-sud Orsay N°1133 (1973).
- [40] R. J. TARENTO, G. BLAISE.  
Acta. Met. pp. 1035-1041.
- [41] F. P. BUNDY, W. R. HIBBARD, H. M. STRONG.  
Progress in very high pressure research, JOHN Willey N.Y. (1961).
- [42] Y. ADDA, A. KIRIANENKO, B. PERNOT.  
Mém. scient. Rev. Mét. 1960, p. 57-60.



- [43] J.S.KIRKALDY.  
Adv.mat.res. H.Herman ed.J.W.Wiley and Sons N.Y. 1970 pp. 56-100.
- [44] J.A.NESSBITT, R.W.HECKEL.  
Metallurgical Transaction A. Vol.18A, Dec.1987, pp. 1987-2061.
- [45] G.E.MURCH, A.S.NOWICK.  
Diff.in crystalline solids, Acad.press, Mat.sc.and nontrad.series, 1984.
- [46] J.BURKE.  
"La cinétique des changements de phases dans les métaux"  
ed.Mason et Cie, (université de Swansan) 1968.
- [47] F.HEURLE.  
journal applied physic, 1984.
- [48] D.TURNBULL.  
Solid State physics, Vol.3, Academic Press. 1956.
- [49] Liquid Metals and solidification. Am.Soc.Met., 1958.
- [50] JACQUE BESSOT.  
Technique de l'ingénieur, M.1655.
- [51] H.HOCQUAUX.  
Appl.de la spectrométrie à Décharge lumineuse, Technique de l'ingénieur,  
M. 1675.
- [52] SCHUNK.  
Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, p.1398.
- [53] HANSEN.  
Binary alloy phase Diagrams, Vol.1, p. 69.
- [54] Dr PHIL HANSEN MAX.  
Binary Alloy Phase Diagrams.
- [55] P.NASH; A.NASH.  
Bull.Alloy Phase Diagramms, Aug.1985, 6(4).
- [56] A.A NAYEB-HASHEMI.  
J.B.CLARCK; Bull. Alloy Phase Diagrams, Dec.1984, 5(6).