UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION DES INTERMÉTALLIQUES EN SUSPENSION DANS LES BAINS DE GALVANISATION

MAXIME GAUTHIER
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
JUILLET 2000

© Maxime Gauthier, 2000

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-60937-5

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION DES INTERMÉTALLIQUES EN SUSPENSION DANS LES BAINS DE GALVANISATION

Présentée par : GAUTHIER Maxime
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., Président
M. AJERSCH Frank, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. McDERMID Joseph R., Ph.D., membre et conseiller externe
M. PELTON Arthur D., Ph.D., membre

Si quelque chose peut mal tourner, alors ça tournera mal.
Version courante de la Loi de Murphy (Français international)

If anything can go wrong, it will.
(Anglais)

Se qualcosa può andar storto, lo farà.
(Italien)

Wenn etwas schiefgehen kann, dann wird es schiefgehen.
(Allemand)

Perperam eventurum est quicquid perperam evenire potest.
(Latin)

Si ène z'affaire bizin dans baisé, li pou dans baizé.
(Créole mauricien)

S'é qualcosa deve andà male, andarà male.
(Corse)

Putaingue, cong si c'teu maîrde a veut pas marcher, hé bin elle ne marechera pas, boudiou de dieu.
(Français du sud)

Si y'a d'quoi qui peut t'petter dans face, ben ça va arriver.
(Québécois)

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous ceux et celles qui ont contribué, de quelque manière que ce soit, à la réalisation de ce laborieux travail. Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche depuis maintenant six ans, le professeur Frank Ajersch, du département de génie physique et de génie des matériaux (École Polytechnique de Montréal). Sans son soutien scientifique, moral et financier, ce projet n'aurait jamais pu être complété. J'espère que notre collaboration se poursuivra, d'une manière ou d'une autre, pendant encore de nombreuses années.

Je ne peux, évidemment, passer sous silence l'aide essentielle que m'ont apporté M. André Désilets, Mme Carole Massicotte et M. Jacques Desrochers, techniciens au département de génie physique et de génie des matériaux, lors de la longue et pénible période de préparation des montages expérimentaux nécessaires à l'atteinte des objectifs de ce projet. De plus, je remercie messieurs René Veillette et Pierre Hovington, de l'institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ), pour leur participation aussi professionnelle qu'enthousiaste au travail de caractérisation microstructurale effectué au cours de cette étude doctorale.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers messieurs Martin Gagné, Joseph McDermid et Éric Baril, du Centre de Technologie Noranda, pour leur collaboration et leur soutien, de même qu'aux professeurs Arthur Pelton et Sylvain Turenne, qui ont accepté de faire partie du jury d'examen de cette thèse de doctorat.

Ce projet a été réalisé grâce au support financier du Centre de Technologie Noranda et du fond FCAR (fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la

Recherche). Je remercie ces organismes pour le soutien indispensable qu'ils ont fourni durant la majeure partie de ce projet.

Enfin, je souhaite remercier Julie, qui a lu et corrigé ce mince pamphlet, et Félix, qui a été très patient quand Papa s'enfermait dans le bureau pour « faire du gros travail »...

RÉSUMÉ

La galvanisation en continu des tôles d'acier nécessite l'immersion de ces tôles dans un bain d'alliage liquide Zn(Al) à une température située entre environ 450 et 480°C. La dissolution partielle de ces tôles entraîne une augmentation de la teneur en fer dissous dans le métal liquide et la précipitation de particules Fe-Zn ou Fe-Al, selon la concentration en aluminium initiale du bain. Une modification subséquente de la teneur en Al de l'alliage liquide provoque alors une transformation des intermétalliques d'un type à l'autre.

Dans le cadre de ce projet, les transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », qui surviennent dans les bains de galvanisation industrielle, ont été étudiées à partir des composés intermétalliques binaires Fe_2Al_5 et $FeZn_{10}$ synthétisés en laboratoire.

L'intermétallique Fe_2Al_5 a été produit par « synthèse par combustion / pressage à chaud » dans une presse spécialement conçue à cet effet. Le composé obtenu possédait la composition visée, en plus d'être homogène et d'une densité proche de sa densité théorique. Pour ce qui est de δ, cet intermétallique a pu être synthétisé grâce au recuit sous vide (de longue durée) de comprimés de poudres Fe-Zn. Le composé résultant était caractérisé par une composition et une homogénéité plus que satisfaisantes, mais aussi par un degré élevé de porosité.

Chacun de ces matériaux, sous forme de disque, a été mis en rotation à différentes vitesses et plongé dans des alliages Zn(Al, Fe) à 460°C afin de provoquer la transformation de phase désirée. Les expériences ont été un succès, mais l'absence de réplique des différents essais invite à la prudence;

les résultats *quantitatifs* de cette étude ne peuvent alors être considérés que comme étant préliminaires.

Les expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » par disque tournant ont révélé que ce changement de phase survenait par un mécanisme de transformation interfacial, avec la croissance d'une couche de δ à l'interface entre le Fe_2Al_5 et l'alliage liquide Zn + 0,11% poids Al + 0,0283% poids Fe. L'épaisseur approximative de cette couche interfaciale augmentait avec le temps d'immersion, mais la relation entre cette épaisseur et la vitesse de rotation du disque n'était pas clairement évidente. Des analyses de la composition du bain à intervales réguliers durant les expériences ont montré que, dans les limites de détection de ces éléments, la teneur en fer « total » augmentait avec le temps, tandis que la concentration en aluminium « total » demeurait constante. De plus, le taux de transfert augmentait avec la vitesse de rotation, ce qui laisse supposer une influence des conditions hydrodynamiques sur la cinétique de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ».

Les expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant ont permis de constater que, contrairement à ce qui a été observé lors de la réaction inverse, cette transformation se déroule par un mécanisme de dissolution/précipitation. Ainsi, l'intermétallique $FeZn_{10}$ se dissout dans l'alliage liquide (Zn + 0,20% poids Al + 0,0103% poids Fe) tandis que des particules de Fe_2Al_5 précipitent dans le métal liquide près de l'interface. La concentration en fer « total » de l'alliage liquide augmentait avec le temps durant la transformation, tandis que la teneur en aluminium « total » diminuait progressivement. Le coefficient de transfert de matière en phase liquide pour le fer a été calculé pour trois vitesses de rotation; cependant, l'incertitude quant à la précision de valeurs de « k » obtenues ne permet pas de déterminer quel(s) mécanisme(s) contrôle la cinétique de transformation. Il est toutefois probable

que la présence, près de l'interface, de bulles d'air dans le Zn(Al, Fe) liquide (provenant des pores du disque de δ), influence le transfert de matière.

Les mécanismes des transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant sont similaires à ceux observés lors d'expériences précédentes, effectuées par le présent auteur, mais réalisées à partir de particules en suspension produites *in situ* dans des alliages liquides Zn(Al, Fe). Ceci valide l'approche employée au cours de ce projet de doctorat.

Une modélisation analytique des transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » au niveau des particules en suspension dans les bains de galvanisation a été effectuée à partir de modèles tirés de la littérature. Les calculs de modélisation de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », avec une cinétique contrôlée par la diffusion du Zn dans la couche de δ qui croît sur une particule de Fe_2Al_5, se comparent bien avec les résultats obtenus lors de l'étude précédente du présent auteur, mentionnée ci-haut.

La modélisation de la transformation inverse, soit « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », a montré que, pour un contrôle de la cinétique imputé à la diffusion de l'aluminium dans le métal liquide, le modèle était très sensible à la valeur octroyée à la vitesse relative entre la particule et le métal liquide ainsi qu'à celle de la diffusivité de Al dans l'alliage liquide. Néanmoins, le modèle fournit des résultats que l'on peut qualifier de satisfaisants à l'intérieur des limites d'incertitude au niveau du coefficient de diffusion et des résultats expérimentaux avec lesquels le modèle est comparé.

ABSTRACT

During the continuous hot-dip galvanizing process, steel sheets are immersed in liquid Zn(Al) alloys maintained at temperatures between 450 to 480°C. The sheets partly dissolve into the melt, raising its iron level until Fe-Zn or Fe-Al particles precipitate in the liquid metal. Increasing or decreasing the aluminum level at this point results in one type of particle transforming into the other.

The « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » and « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » transformations occuring in industrial galvanizing baths were studied during this project, using synthetic Fe_2Al_5 and $FeZn_{10}$ binary intermetallics in bulk form.

The Fe_2Al_5 compound was produced by a « combustion synthesis / hot pressing » method, in a specially designed hot press at École Polytechnique de Montréal. The resulting intermetallic had the desired composition, very high homogeneity and a density which was close to the theoritical density of the stœchiometric compound. The vacuum annealing of a cold-pressed pellet of iron and zinc powders was used to synthesize the δ intermetallic. The $FeZn_{10}$ compound produced this way was also homogeneous and of the required composition, but was also very porous.

Each of these compounds, in disc form, was rotated at several angular speeds and immersed in Zn(Al, Fe) alloys at 460°C to provoke the desired phase transformations. The experiments were successful, but as no replicas were made, the quantitative results of this study should only be considered to be preliminary.

The « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » rotating-disc transformation experiments revealed that this type of phase change occured by way of an interfacial mechanism, with a δ layer

growing at the Fe_2Al_5 / liquid Zn (0,11 wt% Al, 0,0283 wt% Fe) alloy interface. The thickness of this layer increased with increasing immersion time, but the effect of the angular velocity of the Fe_2Al_5 disc could not be determined from the limited amount of data obtained during the experiments. The analysis of bath samples taken at regular intervals during this transformation showed that the « total » Fe content increased with time, while the « total » Al concentration remained constant (within experimental error limits). Furthermore, the iron mass transfer rate increased with increasing rotation velocity, which could mean that the hydrodynamic conditions influenced the « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » transformation kinetics to some extent.

On the other hand, the « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » rotating-disc transformation experiments have shown that this transformation proceeeds by a dissolution/precipitation mechanism. The δ intermetallic dissolved into the liquid Zn (0,20 wt% Al, 0,0103 wt% Fe) alloy while Fe_2Al_5 particles precipitated and grew in the liquid near the interface. The « total » Fe concentration increased with immersion time, while the « total » Al level simultaneously decreased. Mass transfer coefficients for Fe in the liquid phase were obtained for three different rotation velocities but the controlling mecanism could not be determined due to uncertainties regarding the error of the « k » values. However, the presence of gas bubbles in the liquid metal near the interface, which come from the pores in the δ disc, could have influenced the mass transfer kinetics to some extent.

The « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » and « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » phase transformation mechanisms observed during these rotating disc experiments were similar to those observed for previous transformation tests performed using *in situ* particles in liquid Zn(Al, Fe) alloys. This validates the experimental approach used in the present study.

The analytical modeling of the « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » and « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » transformations for particles suspended in galvanizing baths was carried out using models taken from the literature. Good agreement is found between the calculations for the « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » transformation (for kinetics controlled by Zn diffusion in the δ layer growing on an Fe_2Al_5 particle) and the above experimental data for *in situ* particles.

The modeling of the « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » transformation, for kinetics controlled by the diffusion of aluminum in the liquid alloy, have shown that the calculations are very sensitive to the chosen value of the particle-liquid slip-velocity and to the value of the Al diffusivity in the liquid alloy (which is not currently available). The model can be considered to be satisfactory until more precise diffusion and transformation data can be obtained.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements..... v
Résumé..... vii
Abstract..... x
Table des matières..... xiii
Liste des tableaux..... xvii
Liste des figures..... xxi
Liste des sigles et abréviations..... xxxiv
Liste des annexes..... xxxvii
Introduction..... 1

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE..... 4

1.1) Les intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation. 4
1.1.1) Transformation des intermétalliques..... 8
1.2) Transfert de matière entre un disque solide en rotation et un liquide..... 11
1.2.1) Dissolution d'un métal pur solide dans un métal liquide..... 18
1.2.2) Dissolution d'un alliage métallique solide dans un métal liquide..... 21
1.2.3) Cristallisation à la surface d'un alliage solide en rotation dans un alliage liquide..... 23

CHAPITRE 2 : ASPECTS EXPÉRIMENTAUX..... 28

2.1) Presse à chaud..... 28
2.2) Synthèse et caractérisation de Fe_2Al_5..... 33
2.2.1) La synthèse par combustion..... 34

2.2.1.1) Synthèse des aluminures de fer..... 38
2.2.2) Résultats expérimentaux..... 41
2.2.2.1) Production de Fe_2Al_5 par combustion simultanée..... 41
2.2.2.2) Caractérisation des composés Fe-Al obtenus..... 52
2.2.2.2.1) Diffraction des rayons x..... 52
2.2.2.2.2) Microscopie électronique à balayage..... 57
2.2.2.3) Synthèse et densification de Fe_2Al_5..... 62
2.3) Synthèse et caractérisation de δ..... 75
2.3.1) Résultats expérimentaux..... 80
2.3.1.1) Caractérisation des composés Fe-Zn obtenus..... 84
2.3.1.1.1) Diffraction des rayons x..... 85
2.3.1.1.2) Microscopie électronique à balayage..... 87
2.4) Chambre d'expérimentation..... 93
2.4.1) Expériences avec disques tournants..... 96

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX..... 103

3.1) Expériences de transformation par disques tournants..... 103

3.1.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »..... 103
3.1.1.1) Prétraitements..... 103
3.1.1.2) Déroulement des expériences et histoire thermique des échantillons..... 106
3.1.1.3) Résultats des analyses par absorption atomique des échantillons de métal liquide (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)... 116
3.1.1.4) Caractérisation des interfaces (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)..... 129

3.1.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 151
3.1.2.1) Prétraitements..... 151

3.1.2.2) Déroulement des expériences et histoire thermique des échantillons..... 153
3.1.2.3) Résultats des analyses par absorption atomique des échantillons de métal liquide (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)..... 155
3.1.2.4) Caractérisation des interfaces (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)..... 161

CHAPITRE 4 : ANALYSE GLOBALE DES RÉSULTATS..... 197

4.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »..... 197
4.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 206

CHAPITRE 5 : MODÉLISATION ANALYTIQUE DE LA TRANSFORMATION DES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES EN SUSPENSION DANS LES BAINS DE GALVANISATION..... 212

5.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »..... 212
5.1.1) Comparaison du modèle de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » avec les résultats des expériences effectuées à partir de particules formées *in situ*..... 223

5.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 228
5.2.1) Comparaison du modèle de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » avec les résultats des expériences effectuées à partir de particules formées *in situ*..... 245

CHAPITRE 6 : DISCUSSION..... 255

6.1) Synthèse de Fe_2Al_5..... 255
6.2) Synthèse de δ..... 258
6.3) Expériences de transformation par disques tournants..... 259
6.3.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »..... 261
6.3.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 263
6.4) Modélisation analytique de la transformation des particules intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation..... 266
6.4.1) Modélisation de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »..... 266
6.4.2) Modélisation de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 268

CHAPITRE 7 : CONCLUSION..... 271

Références..... 275
Annexes..... 286

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition des particules de δ tirées de la littérature..... 6

Tableau 1.2 : Composition des particules de Fe_2Al_5-Zn_x tirées de la littérature..... 7

Tableau 1.3 : Valeurs de l'intégrale « I » pour $4 \leq Sc \leq 1000$..... 16

Tableau 2.1 : Matériaux produits par synthèse par combustion..... 34

Tableau 2.2 : Poudres métalliques utilisées lors des expériences..... 41

Tableau 2.3 : Données concernant les comprimés Fe-Al initiaux..... 47

Tableau 2.4 : Données et résultats concernant la combustion simultanée des comprimés #13, 14 et 15..... 52

Tableau 2.5 : Statistiques descriptives pertinentes, analyses EDS quantitatives, échantillon #13..... 61

Tableau 2.6 : Données concernant les comprimés Fe-Al initiaux utilisé lors de premières expériences de synthèse/densification de Fe_2Al_5..... 62

Tableau 2.7 : Données et résultats concernant la synthèse/densification des comprimés #17 à 21..... 63

Tableau 2.8 : Statistiques descriptives pertinentes, analyses EDS quantitatives, échantillon #21A..... 75

Tableau 2.9 : Données concernant les comprimés fer-zinc initiaux..... 81

Tableau 3.1 : Liste des expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » réalisées et informations générales pertinentes..... 105

Tableau 3.2 : Données thermiques pertinentes, expériences de transformation par disque tournant DT3 à DT9..... 115

Tableau 3.3 : Expériences de transformation par disque tournant en fonction de la durée d'immersion et de la vitesse de rotation du disque (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)..... 116

Tableau 3.4 : Nombre d'échantillons d'alliage liquide recueillis en fonction du numéro d'échantillon (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)..... 124

Tableau 3.5 : Équations et coefficients de corrélation linéaire concernant les données de la figure 3.10..... 127

Tableau 3.6 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.13..... 133

Tableau 3.7 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.16..... 136

Tableau 3.8 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives (figure 3.18)..... 139

Tableau 3.9 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives, zone de la figure 3.21..... 144

Tableau 3.10 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.23..... 146

Tableau 3.11 : Résultat (en % poids) des analyses quantitatives de la figure 3.25..... 148

Tableau 3.12 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.27..... 150

Tableau 3.13 : Liste des expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » réalisées et informations générales pertinentes..... 152

Tableau 3.14 : Données thermiques pertinentes, expériences de transformation par disque tournant RD1 à RD4..... 154

Tableau 3.15 : Expériences de transformation par disque tournant en fonction de la durée d'immersion et de la vitesse de rotation du disque (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)..... 155

Tableau 3.16 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.37 (expérience de disque tournant RD3).... 168

Tableau 3.17 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.41..... 173

Tableau 3.18 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.44..... 176
Tableau 3.19 : Résultats (en % poids) des analyses quantitatives de la zone 2 (figure 3.46)..... 179
Tableau 3.20 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la zone 3 (figure 3.47)..... 180
Tableau 3.21 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.52..... 186
Tableau 3.22 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitives de la figure 3.55..... 189
Tableau 3.23 : Résultat (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.61..... 196
Tableau 4.1 : Coefficients de transfert de matière obtenus pour les expériences RD1, RD2 et RD4 et informations concernant les régressions linéaires (figure 4.5)..... 210
Tableau 5.1 : Constantes utilisées dans l'équation {23} pour la modélisation de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »..... 217
Tableau 5.2 : Temps pour la conversion complète (t*) d'une particule de Fe_2Al_5, pour un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm..... 221
Tableau 5.3 : Constantes utilisées dans l'équation {33} pour la modélisation de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 232
Tableau 5.4 : Données concernant l'étude de Nienow basée sur la théorie de la « vitesse terminale - vitesse relative »..... 236
Tableau 5.5 : Vitesse relative « particule – métal liquide » (u_r) en fonction du diamètre initial de chaque particule de δ..... 240

Tableau 5.6 : Temps pour la conversion complète (t^*) d'une particule de $FeZn_{10}$, pour un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, en fonction de u_r ($u_r = 0$, $u_r = u_t$ et $u_r = u_r^+$) ainsi qu'en fonction de D^{Al}_{Zn} ($D^{Al}_{Zn} = 1 \times 10^{-9}$ et $6{,}88 \times 10^{-9}$ m^2/s)..... 244

Tableau 5.7 : Légende des figures 5.19 et 5.20 : comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)..... 252

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Coin riche en zinc du diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn à 460°C 5

Figure 1.2 : Graphe d'Arrhenius des constantes apparentes de transformation (k) des intermétalliques dans les bains de galvanisation 11

Figure 1.3 : Schéma de l'écoulement à la surface d'un disque solide en rotation dans un liquide 13

Figure 2.1 : Schéma de la presse à chaud conçue pour la production de disques denses de Fe_2Al_5 et de δ 37

Figure 2.2 : Courbe température - temps typique obtenue lors d'une synthèse par combustion simultanée 37

Figure 2.3 : a) Diagramme d'équilibre binaire Fe-Al (Massalski, 1986);
b) Courbes enthalpie - composition pour certains aluminures (German, 1996) 39

Figure 2.4 : Poudre de fer initiale (MEB) 42

Figure 2.5 : Poudre d'aluminium initiale (MEB) 43

Figure 2.6 : Poudre de zinc initiale (MEB) 44

Figure 2.7 : Micrographies (MEB) d'un comprimé Fe-Al (#25) montrant la répartition des particules de fer (blanc) et d'aluminium (gris foncé) :
a) 250 x ;
b) 1000 x 46

Figure 2.8 : Courbe température - temps pour la combustion simultanée du comprimé #13 49

Figure 2.9 : Courbe température - temps pour la combustion simultanée du comprimé #14 50

Figure 2.10 : Courbe température - temps pour la combustion simultanée du comprimé #15..... 51
Figure 2.11 : Cliché de DRX pour un mélange initial de poudres de fer et d'aluminium (45,29% poids Fe et 54,71% poids Al)..... 54
Figure 2.12 : Comparaison entre le cliché de DRX de l'échantillon #13 et les données provenant de la littérature..... 55
Figure 2.13 : Cliché de DRX pour le composé Fe_2Al_5 #13..... 56
Figure 2.14 : Cartographie rayons x de l'échantillon #13 (15kV, 1024 x):
a) image électrons secondaires;
b) carte Fe;
c) carte Al..... 59
Figure 2.15 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour l'échantillon #13 (15 kV, correction XPP, standards Fe et Al purs) :
a) % poids Fe et Al;
b) distribution des % poids Al..... 60
Figure 2.16 : Température et contrainte appliquée telles que mesurées lors de la synthèse/densification du comprimé #17..... 64
Figure 2.17 : Coupe de l'échantillon #17 après synthèse/densification révélant la présence, en son centre, d'un pore de grande dimension..... 65
Figure 2.18 : Coupe de l'échantillon #18 après synthèse/densification..... 66
Figure 2.19 : Coupe de l'échantillon #19 après synthèse/densification 67
Figure 2.20 : Coupe de l'échantillon #20 après synthèse/densification..... 68
Figure 2.21 : Coupe de l'échantillon #21 après synthèse/densification..... 69
Figure 2.22 : Température et contrainte appliquée telles que mesurées lors de la synthèse/densification du comprimé #21..... 70
Figure 2.23 : Micropores typiques observés dans l'échantillon # 21A (micrographie MEB, électrons secondaires, 3000 x)..... 71

Figure 2.24 : Micrographie (MEB) d'une zone typique de l'échantillon #21A..... 72

Figure 2.25 : Cartographie rayons x de l'échantillon #21 (15kV, 650 x):
a) image électrons secondaires;
b) carte Fe;
c) carte Al..... 73

Figure 2.26 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour l'échantillon #21 (15 kV, correction ZAF, standards Fe et Al purs) :
a) % poids Fe et Al;
b) distribution des % poids Al..... 74

Figure 2.27 : Micrographies (MEB) d'un comprimé de poudres Fe-Zn (#17) montrant la répartition des particules de fer (gris foncé) et de zinc (gris pâle) :
a) 250 x ;
b) 1000 x..... 78

Figure 2.28 : Diagramme binaire Fe-Zn :
a) Complet (Kubaschewski, 1982);
b) Coin riche en zinc (Grant et al., 1995); le point indique la combinaison « composition – température » cible pour la synthèse de δ..... 79

Figure 2.29 : Températures mesurées dans la zone centrale lors de la synthèse de δ à partir des comprimés D12, D13 et D14 (le thermocouple #3 est situé au centre, soit juste au-dessus des comprimés)..... 82

Figure 2.30 : Températures moyennes (et écart-types) mesurées par les thermocouples en fonction de leur position dans la zone centrale (expérience de synthèse de δ à partir des comprimés D12, D13 et D14)..... 83

Figure 2.31 : Comparaison entre le cliché de DRX de l'échantillon #D12A et les données provenant de la littérature..... 86
Figure 2.32 : Micrographie à faible grossissement d'une coupe polie de l'échantillon D12..... 88
Figure 2.33 : Agrandissement du centre de la figure 2.32 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 89
Figure 2.34 : Cartographie rayons x de l'échantillon # D12A (15 kV, 1500 x) :
a) image électrons secondaires;
b) carte Fe;
c) carte Zn..... 90
Figure 2.35 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour l'échantillon D12A (15kV) :
a) % poids Fe pour chaque mesure;
b) moyenne et écart-type..... 92
Figure 2.36 : Schéma de la chambre d'expérimentation..... 94
Figure 2.37 : Schéma du creuset et de l'ensemble des composantes immergées lors des expériences avec disques tournants.... 96
Figure 2.38 : Éprouvettes d'échantillonnage en pyrex utilisées lors des expériences de transformation avec disques rotatifs :
a) avant l'échantillonnage;
b) après l'échantillonnage..... 99
Figure 2.39 : Viscosité des alliages Zn-Al liquides en fonction de la température (Laviosa and Milani 1996)..... 101
Figure 2.40 : Densité des alliages Zn-Al liquides en fonction de la température (Laviosa and Milani 1996)..... 102

Figure 3.1 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (vue globale)..... 111
Figure 3.2 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (début de l'expérience)..... 112
Figure 3.3 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (vue détaillée entre 456 et 468°C). 113
Figure 3.4 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (fin de l'expérience)..... 114
Figure 3.5 : Concentration en « aluminium total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de 1 heure..... 118
Figure 3.6 : Concentration en « fer total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de 1 heure..... 119
Figure 3.7 : Concentration en « aluminium total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de 6 heures..... 120
Figure 3.8 : Concentration en « fer total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de 6 heures..... 121
Figure 3.9 : Concentration en « aluminium total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de 14 heures..... 122

Figure 3.10 : Concentration en « fer total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de 14 heures..... 123

Figure 3.11 : Régressions linéaires appliquées aux données de la figure 3.10..... 128

Figure 3.12 : Région interfaciale, expérience de disque tournant DT3 :
a) 4000 x ;
b) 10000 x..... 132

Figure 3.13 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.12 a)..... 133

Figure 3.14 : Région interfaciale, expérience de disque tournant DT4 :
a) 4000 x ;
b) 10000 x..... 134

Figure 3.15 : Vue « horizontale » de l'interface présentée à la figure 3.14 b)..... 135

Figure 3.16 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.14 b)..... 136

Figure 3.17 : Région interfaciale, expérience de disque tournant DT5 :
a) 4000 x ;
b) 10000 x..... 138

Figure 3.18 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.17 b)..... 139

Figure 3.19 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT6 (électrons rétrodiffusés)..... 142

Figure 3.20 : Zone centrale de la figure 3.19 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 143

Figure 3.21 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.20 a)..... 144
Figure 3.22 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT7 (électrons rétrodiffusés)..... 145
Figure 3.23 : Zone interfaciale, gros plan du centre de la figure 3.22 (électrons secondaires) et localisation des points analysés par EDS quantitatif..... 146
Figure 3.24 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT9 (électrons rétrodiffusés) :
a) contraste mettant en évidence la couche interfaciale;
b) contraste mettant en évidence la modification de la chimie du substrat près de l'interface..... 147
Figure 3.25 : Agrandissement de la zone interfaciale (électrons secondaires) et localisation des points analysés par EDS quantitatif..... 148
Figure 3.26 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT8 (électrons rétrodiffusés)..... 149
Figure 3.27 : Gros plan du centre de la figure 3.26 et localisation des points analysés par EDS quantitatif..... 150
Figure 3.28 : Concentration en « aluminium total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de 1 heure..... 157
Figure 3.29 : Concentration en « fer total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de 1 heure..... 158

Figure 3.30 : Concentration en « aluminium total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de 14 heures..... 159

Figure 3.31 : Concentration en « fer total » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de 14 heures..... 160

Figure 3.32 : Région interfaciale « $FeZn_{10}$ / Zn(Al, Fe) », expérience de disque tournant RD3 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 162

Figure 3.33 : Agrandissement de 3.32: interface entre δ et la zone de particules (expérience de disque tournant RD3) :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 163

Figure 3.34 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.33..... 164

Figure 3.35 : Vue détaillée de la zone interfaciale, expérience de disque tournant RD3..... 166

Figure 3.36 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.35..... 167

Figure 3.37 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.35..... 168

Figure 3.38 : Vue d'ensemble de l'interface δ / Zn(Al, Fe) et identification des zones analysées, expérience de disque tournant RD1.. 170

Figure 3.39 : Zone 1 (région interfaciale), expérience de disque tournant RD1 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 171
Figure 3.40 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.39..... 172
Figure 3.41 : Gros plan de deux particules Fe-Al (figure 3.39) et localisation des points analysés par EDS quantitatif..... 173
Figure 3.42 : Région près de l'interface (Zone 1), expérience de disque tournant RD1..... 174
Figure 3.43 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.42..... 175
Figure 3.44 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (figure 3.42)..... 176
Figure 3.45 : Emplacement de la zone 2, expérience de disque tournant RD1..... 178
Figure 3.46 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (zone 2)..... 179
Figure 3.47 : Localisation des points analysées par EDS quantitatif (zone 3, expérience de disque tournant RD1)..... 180
Figure 3.48 : Région interfaciale, expérience de disque tournant RD2 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 182
Figure 3.49 : Agrandissement de la zone interfaciale montrée à la figure 3.48..... 183
Figure 3.50 : Gros plan de la zone interfaciale montrée à la figure 3.49... 184
Figure 3.51 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.50..... 185

Figure 3.52 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (figure 3.50)..... 186
Figure 3.53 : Gros plan du coin supérieur gauche de la figure 3.50..... 187
Figure 3.54 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.53..... 188
Figure 3.55 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (figure 3.53)..... 189
Figure 3.56 : Micrographie à faible grossissement de la zone interfaciale, expérience de disque tournant RD4 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 191
Figure 3.57 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant RD4 :
a) électrons secondaires;
b) électrons rétrodiffusés..... 192
Figure 3.58 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.57..... 193
Figure 3.59 : Gros plan d'une zone où la barrière poreuse est mince, région interfaciale de la figure 3.57..... 194
Figure 3.60 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.59..... 195
Figure 3.61 : Localisation des points analysés par EDS quantitatf, zone de la figure 3.59..... 196
Figure 4.1 : Épaisseur approximative de la couche de δ à la surface de Fe_2Al_5, expériences DT3 à DT9..... 199
Figure 4.2 : Variation de la teneur en Al total et en Al effectif (NEAC) pour les expériences DT7, DT9 et DT8..... 200
Figure 4.3 : Variation de la teneur en Fe total et en Fe dissous (NEAC) pour les expériences DT7, DT9 et DT8..... 201

Figure 4.4 : Comparaison entre les quantités d' « Al précipité disponible » et d'aluminium précipité nécessaire pour former δ contenant 2,5 % poids Al et 6% poids Fe..... 203
Figure 4.5 : Comparaison entre l'Al « total » et l'Al total nécessaire pour former δ contenant 2,5 % poids Al et 6% poids Fe..... 204
Figure 4.6 : Variation de la teneur en Al total et en Al effectif (NEAC) pour les expériences RD1, RD2 et RD4..... 207
Figure 4.7 : Variation de la teneur en Fe total et en Fe dissous (NEAC) pour les expériences RD1, RD2 et RD4..... 208
Figure 4.8 : Application de l'équation {12} aux résultats obtenus (fer total) lors des expériences RD1, RD2 et RD4..... 209
Figure 4.9 : Graphe de k en fonction de $\omega^{1/2}$ (expériences de disque tournant RD1, RD2 et RD4)..... 211
Figure 5.1 : Schéma du modèle de transformation d'une particule de Fe_2Al_5 en $FeZn_{10}$..... 213
Figure 5.2 : Conversion en fonction du temps adimensionnel (transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », contrôle par diffusion dans la couche de δ)..... 219
Figure 5.3 : Rapports des rayons R_i / R, R / R_0 et R_i / R_0 en fonction du temps adimensionnel (transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », contrôle par diffusion dans la couche de δ)..... 220
Figure 5.4 : Conversion en fonction du temps pour une particule de Fe_2Al_5 ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm (échelle de temps logarithmique)..... 222
Figure 5.5 : Nombre de particules de Fe_2Al_5 en fonction du temps, transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » (Gauthier et Ajersch, 1996)... 225

Figure 5.6 : Diamètre équivalent des particules de Fe_2Al_5 en fonction du temps, transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » (Gauthier et Ajersch, 1996)..... 226

Figure 5.7 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux de la figure 5.6 (transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)..... 227

Figure 5.8 : Schéma du modèle de disparition d'une particule de $FeZn_{10}$ lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »..... 228

Figure 5.9 : Facteur d'augmentation « E » en fonction du diamètre des particules (Nienow, 1992) 235

Figure 5.10 : Conversion en fonction du temps adimensionnel (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », contrôle par diffusion dans l'alliage liquide)..... 238

Figure 5.11 : Rapport du rayon de la particule au temps « t » sur le rayon initial (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », contrôle par diffusion dans l'alliage liquide)..... 239

Figure 5.12 : Conversion en fonction du temps pour une particule de $FeZn_{10}$ ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, pour $u_r = 0$ (échelle de temps logarithmique)..... 241

Figure 5.13 : Conversion en fonction du temps pour une particule de $FeZn_{10}$ ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, pour $u_r = u_t$ (échelle de temps logarithmique)..... 242

Figure 5.14 : Conversion en fonction du temps pour une particule de $FeZn_{10}$ ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, pour $u_r = u_r^*$ (échelle de temps logarithmique)..... 243

Figure 5.15 : Nombre de particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » (Gauthier et Ajersch, 1996)... 248

Figure 5.16 : Nombre de particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » (*vue détaillée des 5 premières minutes*)(Gauthier et Ajersch, 1996)..... 249

Figure 5.17 : Diamètre équivalent des particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »(Gauthier et Ajersch, 1996)..... 250

Figure 5.18 : Diamètre équivalent des particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » (*vue détaillée des 5 premières minutes*) (Gauthier et Ajersch, 1996)..... 251

Figure 5.19 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux de la figure 5.17 (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)..... 253

Figure 5.20 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux de la figure 5.18 (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)..... 254

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A :	Surface totale des particules	(m^2)
A_D :	Surface du disque tournant	(m^2)
b :	Exposant de N exprimant la proportionnalité entre k et N pour l'intervalle compris entre N_{js} et N_{sa}	(Sans dimensions)
C_D :	Coefficient de traînée	(Sans dimensions)
C^a_{Bulk} :	Concentration de l'espèce « a » dans le liquide	(moles/ m^3)
C^a_s :	Concentration de l'espèce « a » dans le liquide à la surface d'une particule	(moles/ m^3)
C_{sol} :	Solubilité de l'espèce	(kg/m^3)
C_t :	Concentration d'une espèce dans le liquide au temps « t »	(kg/m^3)
C_∞ :	Concentration de l'espèce dans le liquide	(kg/m^3)
C_0 :	Concentration initiale de l'espèce dans le liquide	(kg/m^3)
d_0 :	Diamètre initial de particule	(m)
d_p :	Diamètre de particule	(m)
D_d :	Diamètre de disque tournant	(m)
D_L :	Diffusivité d'une espèce dans la phase liquide	(m^2/s)
D^a_b :	Diffusivité de « a » dans « b »	(m^2/s)
E :	Facteur d'augmentation	(Sans dimensions)
g	Constante gravitationnelle	(m/s^2)
J :	Flux de transfert de matière	(Kg/m^2s)
k :	Coefficient de transfert de matière dans la phase liquide	(m/s)
k_0 :	Coefficient de transfert de matière dans la phase liquide calculé à partir du diamètre initial d'une particule	(m/s)
k_D :	Coefficient de transfert de matière dans la phase	

	liquide calculé pour un disque tournant	(m/s)
k_{js} :	Coefficient de transfert de matière dans la phase liquide à N_{js}	(m/s)
k_s :	Coefficient de réaction interfaciale (d'ordre n')	$(kg^{1-n'}m^{3n'-2}/s)$
k_t :	Coefficient de transfert de matière pour une particule à la vitesse terminale de chute dans un fluide stagnant	(m/s)
M_a :	Masse molaire de l'espèce « a »	(kg/mole)
N :	Vitesse de rotation de l'agitateur	(tours / s)
N_{js} :	Vitesse minimale de rotation de l'agitateur pour la suspension complète des particules	(tours / s)
N_{sa} :	Vitesse de rotation de l'agitateur où l'aération de surface débute	(tours / s)
R :	Constante des gaz (=8,31451)	(J/K mole)
R :	Rayon total d'une particule	(m)
R_0 :	Rayon initial d'une particule	(m)
R_i :	Rayon du cœur non-converti d'une particule (rayon de l'interface cœur-couche)	(m)
Re_D :	Nombre de Reynolds de disque tournant $(\omega(D_d)^2/4\nu)$	(Sans dimensions)
Re_p :	Nombre de Reynolds de la particule $(u_r d_p/\nu)$	(Sans dimensions)
Sc	Nombre de Schmidt (ν/D_L)	(Sans dimensions)
Sh	Nombre de Sherwood $(k d_p/ D_L)$	(Sans dimensions)
t :	Temps	(s)
t* :	Temps pour la conversion complète d'une particule	(s)
T :	Température	(°C)
T_0 :	Température initiale	(°C)
T_{ad} :	Température de combustion adiabatique	(°C)

T_c :	Température de combustion	(°C)
T_{ig} :	Température d'allumage	(°C)
u_r :	Vitesse relative entre une particule et un fluide	(m/s)
u_t :	Vitesse terminale de chute d'une particule dans un fluide stagnant	(m/s)
V :	Volume de liquide	(m^3)
X_δ :	Conversion de δ	(Sans dimensions)
X_η :	Conversion de Fe_2Al_5	(Sans dimensions)
Z_v :	Volume de δ produit par unité de volume de Fe_2Al_5 consommé	(m^3 de δ / m^3 de Fe_2Al_5)
Φ :	Constante (équation {33})	(m/s)
μ :	Viscosité	(Kg/ms)
ν :	Viscosité cinématique	(m^2/s)
θ :	Angle de Bragg	(°)
ρ_a :	Densité de l'espèce « a »	(Kg/m^3)
ρ_L :	Densité du liquide	(Kg/m^3)
ρ_s :	Densité du solide	(Kg/m^3)
$\Delta\rho$:	Différence de densité entre le solide et le liquide	(Kg/m^3)
ω :	Vitesse angulaire de rotation	(radians/s)
ξ_a	Coefficient de stœchimétrie de l'espèce « a »	(Sans dimensions)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Étapes de synthèse de $FeZn_{10}$..... 286
Annexe B : Calibration des thermocouples..... 298
Annexe C : Élaboration de la technique de mouillage..... 313

INTRODUCTION

Le zinc liquide contenu dans les bains de galvanisation en continu est additionné d'une faible quantité d'aluminium dissous (~0,1 à 0,22 % poids) dont la fonction est d'inhiber certaines réactions Fe-Zn à l'interface acier-zinc. De plus, le fer des tôles d'acier se dissout lentement dans le métal liquide, ce qui fait que l'alliage fondu servant à la galvanisation des tôles est finalement composé de zinc liquide renfermant de l'aluminium et du fer en solution.

La présence d'une quantité croissante de fer dans l'alliage Zn(Al) provoque éventuellement la précipitation de particules intermétalliques dont la nature dépend de la teneur en aluminium du bain. Pour les concentrations en aluminium les plus faibles utilisées, le composé $FeZn_{10}$ (aussi appelé δ) est en équilibre avec l'alliage liquide, tandis que l'intermétallique Fe_2Al_5 précipite si la teneur en Al est plus élevée.

Ces particules intermétalliques fer-zinc (de phase δ ($FeZn_{10}$)) ou fer-aluminium (Fe_2Al_5) en suspension dans les bains de galvanisation en continu sont nuisibles à la production des tôles galvanisées. En effet, de telles particules peuvent être entraînées avec la feuille lorsque cette dernière quitte le bain d'alliage Zn(Al) liquide, occasionnant alors l'apparition de défauts inacceptables, du point de vue esthétique, sur les revêtements de zinc solidifiés.

De plus, les particules de δ sont plus denses que le zinc liquide et elles s'accumulent graduellement au fond du bain. Afin de retirer les intermétalliques déposés au fond de la cuve de galvanisation, la concentration en aluminium dissous dans le zinc liquide est augmentée. Ceci provoque la transformation des particules de $FeZn_{10}$ en Fe_2Al_5, intermétallique moins dense que l'alliage liquide; ces particules remontent alors à la surface où elles peuvent être écumées

manuellement. De la même façon, lorsque le bain d'alliage Zn(Al) est ramené à sa concentration initiale d'aluminium dissous, les particules restantes de Fe_2Al_5 se transforment en $FeZn_{10}$.

Ces transformations des intermétalliques en suspension occasionnées par la variation de la teneur en aluminium des bains de zinc liquide sont aussi observées lors des changements de production sur les lignes de galvanisation industrielles. En effet, la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » se produit lorsque l'on passe de la production de tôles *galvanisées alliées* (bain de zinc + ~0,10 à 0,13 % poids Al, où $FeZn_{10}$ est en équilibre thermodynamique) à la production de tôles *galvanisées* (bain de zinc + ~0,15 à 0,22 % poids Al, où Fe_2Al_5 est en équilibre thermodynamique). La transformation $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ se produit lors des changements de production inverses (de *galvanisée à galvanisée alliée*).

Ce projet de doctorat a pour objectif d'étudier la cinétique des transformations « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » et « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » au niveau des particules en suspension, les dites transformations étant provoquées par des variations de la teneur en aluminium dissous dans le zinc liquide, dans des conditions similaires à celles qui prévalent lors des opérations de galvanisation industrielles. De plus, les mécanismes de ces transformations seront identifiés.

La stratégie expérimentale employée afin d'étudier ces transformations comprend les points suivants :

i) Fabrication en laboratoire des composés intermétalliques δ et Fe_2Al_5 à partir de mélanges de poudres métalliques;
ii) *Expériences de transformation par la méthode du disque tournant.* Ces expériences permettent de mesurer le coefficient de transfert de matière dans la phase liquide lors de la transformation d'un disque de $FeZn_{10}$ en

rotation dans un alliage liquide Zn + 0,20 % poids Al saturé en fer (transformation $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$), ou d'un disque de Fe_2Al_5 en rotation dans un alliage liquide Zn + 0,11 % poids Al saturé en fer (transformation $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$). Ces expériences seront réalisées à une température constante de 460°C et pour différentes vitesses de rotation; l'influence des conditions hydrodynamiques sur le transfert de matière pourra alors être déterminée quantitativement. De plus, des observations de la surface des disques pour différents temps d'immersion (à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB)) seront effectuées afin d'obtenir des renseignements sur les mécanismes de transformation de phase;

iii) Analyse globale des résultats obtenus afin de tracer un portrait *qualitatif et quantitatif* complet des transformations des intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation.

Une étude expérimentale a déjà été effectuée sur ces transformations par l'auteur du présent rapport (Gauthier et Ajersch, 1996). Ce travail préliminaire, dont les résultats sont résumés en *2.1.1) Transformation des intermétalliques*, a servi de point de départ au projet de Ph.D. présenté ici.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre se veut une revue critique des travaux tirés de la littérature qui concernent les principaux sujets d'intérêt de ce projet de doctorat. Il sera entre autres question de la nature des intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation et du transfert de matière entre un liquide et un disque solide en rotation

La littérature concernant les différents aspects du procédé de galvanisation en continu a déjà été passée en revue dans un précédent ouvrage (Gauthier, 1996); ce sujet ne sera pas abordé dans le cadre du présent rapport.

1.1) Les intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation

Les intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation sont généralement classés en deux catégories, soit les « mattes de fond » (« bottom dross ») qui sont constituées d'intermétalliques Fe-Zn (généralement δ), et les « mattes flottantes » (« top dross »), qui sont composées de particules de Fe_2Al_5.

La présence de ces composés intermétalliques dans un bain donné est dictée par la teneur en aluminium et en fer dans le zinc liquide, ainsi que par la température de l'alliage liquide. La figure 1.1 montre une coupe isotherme du coin riche en zinc du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Al-Zn à 460°C (Tang et al., 1995).

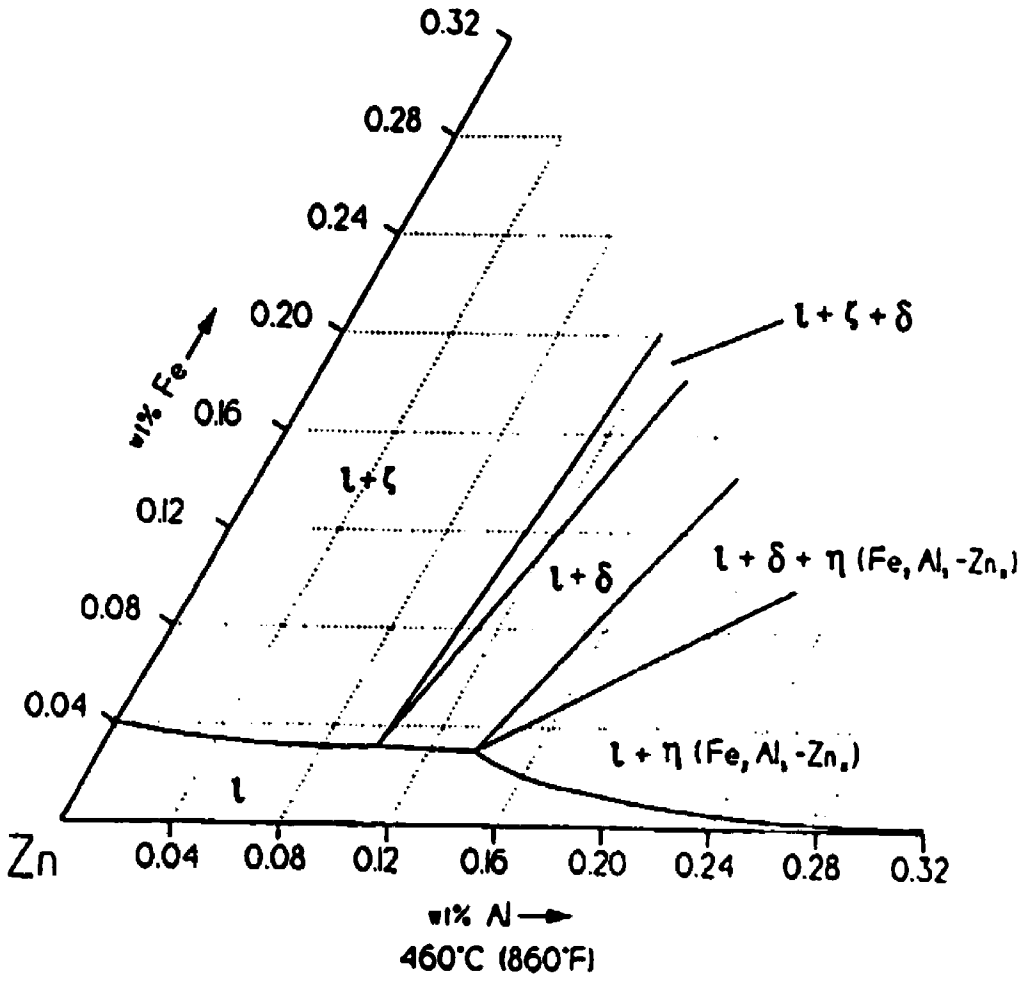


Figure 1.1 : Coin riche en zinc du diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn à 460°C (Tang et al., 1995)

Ce diagramme permet de constater que la solubilité du fer dans un alliage liquide Zn(Al) dépend de la teneur en aluminium dissous de ce dernier. De plus, le type d'intermétallique qui précipite lorsque la teneur en Fe dépasse la limite de solubilité est aussi fonction de la concentration en Al du métal liquide. En effet, pour un alliage liquide à 460°C, le composé ζ ($FeZn_{13}$) est en équilibre

avec le liquide pour les teneurs en aluminium comprises entre 0 et 0,1 % poids, tandis que pour l'intervalle compris entre 0,1 et 0,1366 % poids Al, l'intermétallique en équilibre est δ ($FeZn_{10}$). Enfin, le composé Fe_2Al_5 est en équilibre pour les teneurs en Al supérieures à 0,1366% poids. Il est important de mentionner que les intermétalliques fer-zinc contiennent de l'aluminium en solution solide et que Fe_2Al_5 contient du Zn en solution solide (d'où l'appellation Fe_2Al_5-Zn_x). Les tableaux 1.1 et 1.2 présentent les compositions des particules de δ et de Fe_2Al_5-Zn_x respectivement, compilées à partir de plusieurs sources de la littérature.

Tableau 1.1 : Composition des particules de δ tirées de la littérature

	Bain			***Particules***				
Réf.	**Temp. (°C)**	**% poids Al**	**% poids Fe**	**Diamètre moyen (μm)**	**Teneur moyenne en Fe (% poids)**	**Teneur moyenne en Al (% poids)**	**Teneur moyenne en Zn (% poids)**	**Fe/Zn (p/p)**
(1)	450	-	-	-	9,57*	3,71*	86,72*	0,1104*
					6,62**	1,84**	91,54**	0,0723**
(2)	460	0,10	0,04	100 (~20-400)	6,45 (6,13-6,99)	0,75 (0,69-0,82)	92,8 (92,24-93,16)	0,0695 (0,0664 à 0,0758)
(3)	470	0,12	0,08	???	6-9	2-4	87-91	???
(4)	460	???	???	50-80 (~25-300)	7,46-7,68	1,53-2,45	89,87-91,00	0,082-0,0855
(5)	???	0,10	???	???	10,5	3,1	86,4	0,1215
Pour le composé δ pur :					**7-11,5**	**0**	**88,5-93**	**0,0753-0,1299**

** Composé métastable;*	*(1) : (Perrot et al., 1992);*	*(3) : (Kato et al., 1995);*	*(5) : (Nakamura, 1996);*
*** Composé à l'équilibre;*	*(2) : (Gauthier et Ajersch, 1996);*	*(4) : (Inagaki, 1996)*	

Tableau 1.2 : Composition des particules de Fe_2Al_5-Zn_x tirées de la littérature

	Bain			Particules				
Réf. :	Temp. (°C)	% poids Al	% poids Fe	Diamètre moyen (µm)	Teneur moyenne en Fe (% poids)	Teneur moyenne en Al (% poids)	Teneur moyenne en Zn (% poids)	Fe/Al (p/p)
(1)	450	1,71	0	???	41,56	44,34	14,1	0,937
(2)	460	0,20	0,10	???	36,4	45,6	18,0	0,798
(3)	460	0,27	0,14	???	35,5	45	19,5	0,789
(4)	450	-	-	-	36	43,7	20,9	0,824
(5)	450	-	-	-	32,46*	44,67*	22,87*	0,727
					36,34**	44,95**	18,71**	0,809
(6)	450-460	0,15-0,20	0,019-0,021	10	38	42	20	0,905
(7)	485	0,17 ??	???	???	42,13	33,16	24,71	1,27
(8)	466-508	0,132-0,325	0 – 0,087	15-40	36,21-40,06	35,70-43,18	17,45-24,24	0,899-1,12
(9)	465	≈ 0,16	0,044	20	37	48	14	0,771
(10)	470	0,18	0,04	10-30	38-40	40-43	13-17	-
(11)	447-486	0,149-0,23	Variable	8,7-43,5	39,3	40,5	20,2	0,97
(12)	460	0,20	0,05	43,5 (~10-140)	38,55 (36,84-39,87)	42,95 (41,92-44,69)	18,5 (18,15-19,12)	0,898 (0,824 - 0,951)
Pour le composé Fe_2Al_5 pur :					45,29	54,71	0	0,828

*Composé métastable;
** Composé à l'équilibre;
(1) : (Urednicek et Kirkaldy, 1973);
(2) : (Bélisle et al., 1989);
(3) : (Simard, 1990);
(4) : (Chen et al., 1990a);
(5) : (Perrot et al., 1992);
(6) : (Gagné, 1992);
(7) : (Gast-Bray et al., 1993);
(8) : (Toussaint et al., 1995);
(9) : (Linarès et al., 1995);
(10) : (Kato et al., 1995);
(11) : (Tang et Adams, 1996);
(12) : (Gauthier et Ajersch, 1996);

Selon ces tableaux, il est clair que les particules de δ et de Fe_2Al_5-Zn_x en suspension dans les bains de galvanisation n'ont pas toutes exactement la même composition. En effet, la teneur en Al des particules de δ varie entre 0,69 et 4 % poids, alors que le rapport Fe/Zn de ces particules est compris entre 0,0664 et 0,1215 (pour δ pur, ce rapport varie de 0,0753 à 0,1299). Pour ce qui est des intermétalliques Fe-Al, la proportion de Zn en solution solide dans Fe_2Al_5 varie entre 13 et 24,71 % poids, tandis que le rapport Fe/Al, compris entre 0,727 et 1,27, est généralement plus élevé que le rapport théorique de Fe_2Al_5 pur stœchiométrique, qui est de 0,828.

En ce qui a trait aux diamètres des particules observées, ceux-ci semblent être plus importants pour δ (~80 à 100 µm en moyenne) que pour Fe_2Al_5-Zn_x (moyenne de ~30 à 40 µm).

1.1.1) Transformation des intermétalliques

Très peu de travail a été effectué sur les transformations des intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation. Gagné (Gagné, 1992) a étudié la formation et la dissolution de Fe_2Al_5-Zn_x lors du changement de la teneur en Al d'un bain de zinc saturé en fer à 460°C. Lors d'une modification de la concentration en aluminium de 0,12 à 0,20 % poids, la précipitation et la croissance de particules de Fe_2Al_5-Zn_x ont été observées. Le diamètre moyen des particules est passé d'environ 5 µm six minutes après le changement de composition à ~12 µm 75 heures plus tard. Lorsque la teneur en aluminium du bain a été diminuée de 0,20 à 0,12 % poids, la redissolution des particules a été beaucoup plus rapide que leur croissance. Aucune mention de la présence de composés Fe-Zn n'a été faite au cours de cette étude.

Gauthier et Ajersch (1996) ont étudié les transformations $\delta \rightarrow Fe_2Al_5\text{-}Zn_x$ et $Fe_2Al_5\text{-}Zn_x \rightarrow \delta$ lors de la variation de la concentration en aluminium de bains de zinc sursaturés en fer à une température constante de 460°C. La transformation $\delta \rightarrow Fe_2Al_5\text{-}Zn_x$ causée par une variation de la teneur en Al de 0,10 à 0,20 % poids était caractérisée par une dissolution des particules de δ et une croissance des particules $Fe_2Al_5\text{-}Zn_x$ se déroulant en parallèle dans l'alliage liquide. La dissolution de δ était très rapide : il ne restait que 12 % du nombre initial de particules 5 minutes après le changement de concentration en Al. La cinétique de croissance simultanée de $Fe_2Al_5\text{-}Zn_x$ n'a pas été étudiée.

En ce qui a trait à la transformation $Fe_2Al_5\text{-}Zn_x \rightarrow \delta$, ces chercheurs ont déterminé que cette dernière se déroulait selon un mécanisme de transformation de phase interfacial. En effet, la croissance de cristaux de δ à la surface des particules initiales de $Fe_2Al_5\text{-}Zn_x$ a été observée lors de la réduction de la concentration en aluminium de 0,20 à 0,10 % poids. La cinétique de dissolution de $Fe_2Al_5\text{-}Zn_x$ était aussi très rapide (il ne restait que 8 % du nombre initial de particules 10 minutes après la réduction de la teneur en Al). Tout comme pour les expériences précédentes, la vitesse de croissance de δ n'a pas été quantifiée.

Yamaguchi (1998) a étudié la stabilité et la précipitation des particules intermétalliques Fe-Zn et Fe-Al à l'aide de sondes à aluminium. En augmentant graduellement la teneur en aluminium de bains de zinc à température constante, la transformation des intermétalliques a pu être étudiée.

En émettant l'hypothèse que le taux de transformation des particules intermétalliques n'était proportionnel qu'à la différence de potentiel chimique de l'aluminium entre l'état initial (avant l'ajout de Al) et final (lorsque l'équilibre est atteint après cet ajout) dans ces particules, une constante apparente de

transformation a pu être calculée. La figure 1.2 présente un graphe d'Arrhenius de cette constante k pour les différentes transformations. Il est important de noter que ces constantes *ne tiennent pas compte* de la taille des particules, de la diffusivité des espèces ainsi que des conditions hydrodynamiques au voisinage des intermétalliques en suspension.

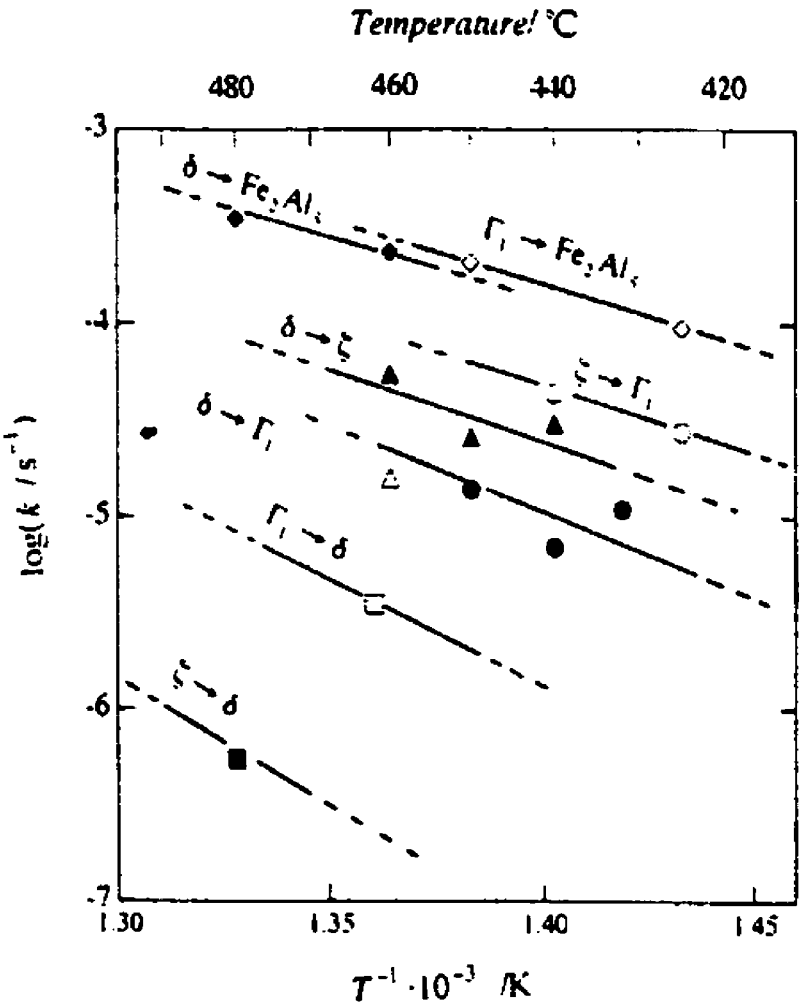


Figure 1.2 : Graphe d'Arrhenius des constantes apparentes de transformation (k) des intermétalliques dans les bains de galvanisation (Yamaguchi, 1998)

1.2) Transfert de matière entre un disque solide en rotation et un liquide

Le transfert de matière entre un solide et un liquide est un phénomène fréquemment rencontré dans les industries chimiques et métallurgiques. L'évaluation du taux de transfert de matière résultant est souvent essentielle afin

d'approfondir la compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface et ainsi permettre une optimisation du procédé industriel étudié.

La méthode de détermination du taux de transfert qui semble la plus simple *a priori* est celle de l'étude de systèmes statiques, où un solide est immergé dans un liquide et où le transfert de matière ne survient que par diffusion moléculaire, c'est-à-dire sans transport d'espèces par convection. Cependant, de telles conditions sont presque impossibles à obtenir, le taux de transfert de matière apparent du système expérimental en question étant considérablement augmenté par la convection naturelle causée par des gradients de densité et/ou de température à l'interface solide-liquide.

Cette difficulté peut être surmontée en imposant une vitesse relative entre le solide et le liquide afin de rendre négligeables les effets de la convection naturelle par rapport à ceux de la convection forcée. Toutefois, *la solution exacte* des équations qui décrivent le transfert de matière selon la configuration géométrique et les conditions d'écoulement du système solide-liquide *doit être connue*.

Le type de système expérimental le plus pratique et le plus précis qui répond à ce critère est celui du disque solide en rotation dans un liquide (ou disque tournant). Le schéma de l'écoulement dans un tel système est présenté à la figure 1.3. La solution exacte des équations de continuité et de Navier-Stokes pour ce type de configuration a été obtenue par Cochran (Cochran, 1934) et est présentée en détail dans la littérature (Levich, 1962). Cependant, elle ne sera pas reproduite ici.

Levich (1962) a solutionné les équations de transfert de matière pour cette configuration géométrique en utilisant la solution de Cochran et a obtenu

l'équation suivante pour le flux de transfert de matière *contrôlé par la diffusion dans la phase liquide*:

$$J = 0{,}62 D_L^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \left(C_{sol} - C_t\right) \qquad \{1\}$$

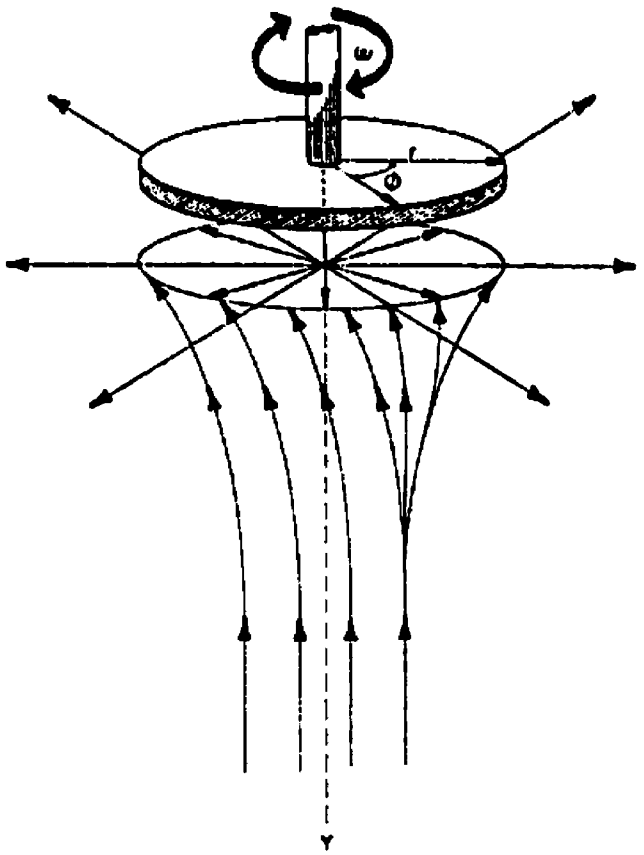


Figure 1.3 : Schéma de l'écoulement à la surface d'un disque solide en rotation dans un liquide (Sohn et Wadsworth, 1979)

À partir de l'équation {1} et de la définition du coefficient de transfert de matière (Geiger et Poirier, 1973) , soit :

$$k = \frac{J}{(C_{sol} - C_t)} \qquad \{2\}$$

On obtient :

$$k_D = 0{,}62 D_L^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \qquad \{3\}$$

qui représente le coefficient de transfert de matière pour un disque tournant dans un liquide (k_D). Les équations {1} et {3} ne sont cependant exactes que pour les nombres de Schmidt (Sc) supérieurs à 1000. Étant donné que pour les métaux liquides Sc est généralement inférieur à 1000, il est préférable d'employer l'équation de Kassner (Kassner, 1967) :

$$J = 0{,}554 I^{-1} D_L^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_{sol} - C_t) \qquad \{4\}$$

d'où l'on peut tirer,

$$k_D = 0{,}554 I^{-1} D_L^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \qquad \{5\}$$

Ces équations sont valides pour $4 \leq Sc \leq 1000$. « I » est la valeur d'une intégrale dans la solution des équations de transfert de matière et cette valeur est fonction de l'inverse du nombre de Schmidt ($I = f(Sc)^{-1}$). Les valeurs de « I » obtenues par Kassner en utilisant une méthode de calcul numérique sont présentées au tableau 1.3.

Il est important de souligner que l'équation {4} est la *solution exacte* (et non empirique) pour le transfert de matière entre un solide et un métal liquide où le

transfert est contrôlé par la diffusion dans le liquide. De plus, les équations {1}, {3}, {4} et {5} sont valides pour les écoulements *laminaires* à la surface du disque tournant. Le régime d'écoulement peut être déterminé à partir du « nombre de Reynolds de disque tournant », soit :

$$Re_D = \frac{\omega D_d^2}{4\nu} \qquad \{6\}$$

L'écoulement est laminaire pour les valeurs de Re_D inférieures à environ 2×10^5. La transition entre les écoulements laminaires et turbulents se produit dans l'intervalle $2\times10^5 \leq Re_D \leq 3\times10^5$, la valeur critique de transition étant $Re_D \approx 2{,}6\times10^5$ (Mishra et Singh, 1978).

Tableau 1.3 : Valeurs de l'intégrale « I » pour $4 \leq Sc \leq 1000$ (Kassner, 1967)

Sc	Sc^{-1}	I
1000	0,001	0,9209
500	0,002	0,9286
333,33	0,003	0,9341
250	0,004	0,9385
200	0,005	0,9424
166,67	0,006	0,9457
142,86	0,007	0,9487
125	0,008	0,9515
111	0,009	0,9541
100	0,010	0,9564
50	0,020	0,9747
33,33	0,030	0,9877
25	0,040	0,9981
20	0,050	1,0068
16,67	0,060	1,0143
14,29	0,070	1,0209
12,5	0,080	1,0268
11,11	0,090	1,0321
10	0,100	1,0368
9,09	0,110	1,0412
8,33	0,120	1,0451
7,69	0,130	1,0488
7,14	0,140	1,0521
6,67	0,150	1,0552
6,25	0,160	1,0580
5,56	0,180	1,0631
5	0,200	1,0675
4	0,250	1,0762

Lors d'un transfert de matière en régime laminaire, deux différentes couches limites sont présentes près de la surface d'un disque tournant. La première est la *couche limite hydrodynamique*, dont l'épaisseur peut être déterminée grâce à l'équation:

$$\delta_0 = 3{,}6\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \qquad \{7\}$$

Quant à la seconde couche, la *couche limite de transfert de matière*, il est possible de calculer son épaisseur en utilisant :

$$\delta = 0{,}5\left(\frac{D_L}{\nu}\right)^{1/3}\delta_0 \qquad \{8\}$$

Les équations {7} et {8} permettent de mettre en évidence une des caractéristiques les plus intéressantes concernant le transfert de matière à la surface d'un disque tournant dans un liquide : *l'épaisseur de la couche limite de transfert de matière est indépendante de la position sur le disque*, c'est-à-dire qu'elle est *constante sur toute la surface.* Ceci signifie que *le taux de transfert de matière est le même en tout point du disque (k_D est constant).* Une telle surface est dite « uniformément accessible à la diffusion » (les équations {1} et {4} permettent aussi de constater ce phénomène. En effet, le flux de transfert de matière ne dépend pas de la vitesse locale du liquide à un point du disque, mais bien de la racine carrée de la *vitesse angulaire* ($\omega^{1/2}$), qui est la même partout à la surface du solide).

La seule zone du disque où δ peut ne pas être constante est celle située tout près du bord du disque, mais sa largeur est de l'ordre de δ_0, ce qui rend sa présence négligeable dans la plupart des cas (Levich, 1962). De plus, étant donné que le tranchant du disque est protégé par une gaine (généralement en graphite pour l'immersion dans les métaux liquides) afin de n'exposer qu'une surface du disque au liquide, la zone où se manifeste « l'effet de bord » est souvent située au niveau de cette gaine, ce qui élimine complètement le problème.

Soulignons également que, lors d'expériences de transfert de matière avec disque tournant, la surface exposée au liquide doit être située à une distance d'au moins $10\delta_0$ au-dessus du fond du réservoir (si la surface est orientée vers le bas) (Kubicek et Peprica, 1983). Ceci permet d'éviter toute perturbation de l'écoulement au niveau de la surface du disque.

1.2.1) Dissolution d'un métal pur solide dans un métal liquide

La plupart des études effectuées sur le transfert de matière entre un disque de métal solide en rotation dans un autre métal à l'état liquide ont porté sur la *dissolution* de ce solide dans le liquide (Eremenko et Natanzon, 1966; Eremenko et Natanzon, 1969; Eremenko et Natanzon, 1970; Eremenko et al., 1967; Eremenko et al., 1968a; Eremenko et al., 1968b; Eremenko et al., 1978; Kassner, 1967; Shibanova et al., 1990; Tunca et al., 1990; Tunca et Smith, 1989; Yeremenko et al., 1976; Yeremenko et al., 1981).

La dissolution (contrôlée par *la diffusion dans le liquide*) d'un métal solide dans un métal liquide peut être décrite par l'équation de Nernst-Shchukarev :

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{k_D A_D}{V}(C_{sol} - C_t) \qquad \{9\}$$

ou, sous forme intégrée avec $C_t = 0$ à $t = 0$:

$$C_t = C_{sol}\left[1 - \exp\left(-\frac{k_D A_D t}{V}\right)\right] \qquad \{10\}$$

où C_t représente la concentration en métal « A » (initialement solide) dissous dans le métal liquide « B » à un temps « t ».

L'équation {10} peut aussi être remaniée comme suit :

$$\ln\left(\frac{C_{sol}}{C_{sol} - C_t}\right) = k_D\left[\frac{A_D t}{V}\right] \qquad \{11\}$$

ou bien, si à $t = 0$, $C_t = C_0 \neq 0$:

$$\ln\left(\frac{C_{sol} - C_0}{C_{sol} - C_t}\right) = k_D\left[\frac{A_D t}{V}\right] \qquad \{12\}$$

Les équations {11} et {12} peuvent être utilisées afin de déterminer k_D de façon expérimentale. En effet, si au cours de la dissolution d'un disque de métal solide « A » en rotation dans un métal liquide « B », la concentration « C_t » (de A dans

B) est mesurée en fonction du temps « t », k_D correspond à la pente de la droite du graphe de ln ($C_{sol}/C_{sol} - C_t$) en fonction de (A_Dt/V) ou de ln ($C_{sol} - C_0/C_{sol} - C_t$) en fonction de ($A_Dt/V$), selon le cas ($C_t = 0$ ou $C_t = C_0$ à $t = 0$).

Le k_D obtenu de cette façon peut alors être comparé au k_D calculé à partir de l'équation {5} si le coefficient de diffusion de « A » dans « B » (D_L) est connu. Si D_L est inconnu, il est possible d'utiliser le k_D expérimental et les équations {3} et {5} afin *de déterminer la valeur de ce coefficient de diffusion en phase liquide.* En effet, D_L peut être calculé, en première approximation, à partir de l'équation {3}. Puis, les valeurs de Sc et du I correspondants sont évaluées et introduites dans l'équation {5} afin d'obtenir une valeur de k_D, qui est ensuite comparée au k_D expérimental. La valeur de D_L est alors variée légèrement pour permettre d'obtenir, par itérations, le coefficient de diffusion qui donne un k_D calculé égal au k_D expérimental. Cette technique d'évaluation de D_L est souvent utilisée afin d'éliminer les effets de convection naturelle pouvant affecter la mesure de ce coefficient par d'autres techniques (ex : technique du capillaire-réservoir) (Kubicek et Peprica, 1983).

L'équation {5} indique que le coefficient de transfert de matière k_D doit varier en fonction de $\omega^{1/2}$ (en régime laminaire et isotherme) si la dissolution est contrôlée par la diffusion de l'espèce dans la phase liquide. Afin de vérifier expérimentalement si le contrôle est bien diffusionnel pour une système solide-liquide donné, il faut tout simplement effectuer des expériences de dissolution avec disque tournant à différentes valeurs de ω et vérifier si un graphe de k_D vs $\omega^{1/2}$ est linéaire. Si ce n'est pas le cas, ceci indique que la réaction interfaciale influence la cinétique de transfert de matière (régime mixte, $k_D = f(\omega^n)$, où $0 < n < 1/2$). Si par contre k_D est constant en fonction de $\omega^{1/2}$ ($k_D = f(\omega^0)$), ceci signifie que le contrôle est purement interfacial. Notons cependant que la dissolution en contrôle purement interfacial ne semble pas fréquente pour ce qui est des

systèmes « métal solide - métal liquide ». En effet, toutes les études recensées sur de tels systèmes par le présent auteur (Dybkov, 1990; Dybkov, 1993; Eremenko et Natanzon, 1966; Eremenko et Natanzon, 1969; Eremenko et al., 1967; Eremenko et al., 1968a; Eremenko et al., 1968b; Eremenko et al., 1978; Kassner, 1967; Shibanova et al., 1990; Tunca et al., 1990; Tunca et Smith, 1989; Yeremenko et al., 1976; Yeremenko et al., 1981), ainsi que celles compilées par Eremenko et Natanzon (1970) indiquent une dissolution sous contrôle diffusionnel ou mixte. Même la dissolution du tungstène, qui possède la température de fusion (et donc l'énergie de liaison) la plus élevée de tous les métaux, est contrôlée par la diffusion dans le métal liquide avec lequel il est mis en contact (Eremenko et Natanzon, 1970).

1.2.2) Dissolution d'un alliage métallique solide dans un métal liquide

Très peu de travail a été effectué en ce qui a trait à la dissolution d'alliages binaires ou ternaires dans un métal liquide. De tels systèmes peuvent entraîner certaines complications, mais ces dernières ne sont pas insurmontables.

La première particularité du transfert de matière d'un alliage solide à un métal liquide est que la dissolution des composants de cet alliage peut avoir un caractère sélectif, c'est-à-dire que chaque composant peut se dissoudre à une vitesse différente dans le métal liquide. Ceci peut être aisément confirmé en vérifiant si, au cours de la dissolution, le rapport des éléments dissous dans le métal liquide est égal au rapport des composants dans l'alliage solide. De plus, des coupes métallographiques de l'interface solide-liquide (pour différents temps d'immersion) peuvent être observées au microscope électronique à balayage et des analyses qualitatives (ou quantitatives) linéaires à la microsonde peuvent être effectuées afin de vérifier si le rapport entre les composants de l'alliage demeure constant à l'interface.

Il est aussi possible d'évaluer le caractère sélectif de la dissolution en pesant l'échantillon solide avant et après les expériences de dissolution et en déterminant si la perte de poids (en supposant une perte non-sélective) correspond à l'augmentation de la concentration dans le métal liquide et si le rapport des composants est respecté dans les deux cas. Il est cependant important de souligner que la présence possible de couches intermétalliques à la surface du disque peut nuire à la vérification par MEB ou par perte de poids du caractère sélectif de la dissolution.

La seconde complication possible concernant la dissolution d'un alliage solide dans un métal liquide est l'influence éventuelle des différentes espèces dissoutes sur la concentration de saturation de chaque espèce. En effet, la concentration de saturation d'un métal A dans un bain de métal B liquide contenant une certaine proportion de C en solution peut être différente de la concentration de saturation de A dans le métal B liquide pur (c'est notamment le cas du système étudié au cours de ce projet de doctorat, soit le zinc liquide contenant de faibles proportions de fer et d'aluminium en solution (voir figure 1.1(Tang et al., 1995)). Ce phénomène doit alors être pris en considération afin de continuellement modifier le C_{sol} de chaque élément en fonction de l'évolution de la teneur en éléments dissous au cours des expériences de dissolution.

L'étude de la dissolution d'un alliage dans un métal liquide peut aussi être rendue plus complexe par un troisième phénomène, soit l'influence possible des différentes espèces dissoutes sur le coefficient de diffusion de chaque espèce. Ce phénomène ne peut être prédit *a priori*, mais la réduction du coefficient de diffusion d'un élément avec l'augmentation de la concentration totale en espèces dans le métal liquide entraînera une diminution du k_D de cet élément avec le temps d'immersion (c'est-à-dire une déviation négative par rapport à l'équation de Nernst-Shchukarev ({11} ou {12})).

Seulement deux études sur la dissolution d'alliages dans un métal liquide ont été recensées dans la littérature. La cinétique de dissolution d'alliages Fe-Ni (de 5 à 90% poids Fe) dans l'aluminium liquide à 700°C a été étudiée par Dybkov (1993). Ce travail a permis de déterminer que la dissolution de disques d'alliages binaires fer-nickel était non-sélective et qu'elle était contrôlée par la diffusion dans la phase liquide. La concentration de saturation de Fe était influencée par la présence de Ni dans l'aluminium liquide, et vice versa. De plus, les coefficients de diffusion de Fe et de Ni dans l'alliage liquide Al(Fe, Ni) étaient de 25 à 40% plus faibles que ceux mesurés dans l'aluminium pur.

Le même auteur a étudié la dissolution d'un alliage Fe-Cr-Ni (acier inoxydable 18Cr-10Ni) dans l'aluminium liquide entre 700 et 850°C par la méthode du disque tournant (Dybkov, 1990). La non-sélectivité et le contrôle diffusionnel de la cinétique de dissolution de cet alliage ont été déterminés, de même que l'influence de la concentration sur les C_{sol} de Fe, Cr et Ni dans l'aluminium liquide. Cependant, aucune diminution des coefficients de diffusion des éléments en présence n'a été observée.

1.2.3) Cristallisation à la surface d'un alliage solide en rotation dans un alliage liquide

La formation d'une ou de plusieurs couche(s) intermétallique(s) à l'interface entre un métal solide et un métal liquide a été observée au cours de plusieurs études de transfert de matière par disque tournant (Dybkov, 1990; Eremenko et al., 1968a; Tunca et al., 1990; Tunca et Smith 1989; Yeremenko et al., 1976; Yeremenko et al., 1981). La formation d'une telle couche ne change en rien l'analyse de la dissolution d'un métal pur ou d'un alliage solide dans un métal liquide 1) si ce dernier est pur, ou 2) s'il ne contient pas *d'éléments dissous* dont

la concentration pourrait être *appauvrie de manière significative* par la réaction à l'interface. Quelques exemples semblent de mise pour éclaircir ce point :

Prenons tout d'abord un cas simple, soit celui du transfert de matière entre un disque de fer pur solide en rotation et de l'aluminium pur liquide (Yeremenko et al., 1981). Au cours de ce type d'expérience, une couche de Fe_2Al_5 se forme à l'interface fer-aluminium liquide et croît avec le temps. Une analyse d'échantillons d'aluminium liquide prélevés durant l'expérience indique que la teneur en fer augmente graduellement avec le temps d'immersion. La constante de dissolution peut ainsi être déterminée à partir de l'équation {11}. On constate alors que, même si une couche intermétallique *croît* à l'interface, le phénomène se déroulant *dans le liquide* est similaire à une dissolution pure (sans formation d'intermétallique à l'interface). Ceci est possible car la contribution du liquide à la croissance de la couche intermétallique est l'apport *d'aluminium*, dont la quantité fournie à la couche ne représente qu'une infime partie de son volume total. Il est alors évident qu'il y a toujours assez d'aluminium disponible pour la réaction.

Analysons maintenant le cas d'un système plus complexe : la dissolution d'acier inoxydable 18Cr-10Ni dans de l'aluminium liquide (Dybkov, 1990). Si l'aluminium liquide est pur, une très mince couche intermétallique $(Fe,Cr,Ni)_2Al_5$ ou $(Fe,Cr,Ni)Al_3$ (identification difficile) se forme à l'interface acier inoxydable-aluminium liquide. Ici encore, l'analyse du liquide lors de la réaction révèle que les concentrations de Fe, Ni et Cr augmentent dans l'aluminium liquide; ce cas est alors similaire à une dissolution « pure ». De plus, l'élément « fourni » par le liquide pour la croissance de la couche est l'aluminium, qui est toujours disponible.

Dans le cas d'une expérience de disque tournant d'acier inoxydable 18Cr-10Ni dans de l'aluminium liquide saturé en Fe, Cr et Ni, aucune dissolution n'est observée et deux couches distinctes de $(Fe,Cr,Ni)_2Al_5$ et de $(Fe,Cr,Ni)Al_3$ croissent à l'interface (Dybkov, 1990). L'aluminium est encore disponible et est fourni par le liquide. De plus, même si une partie des éléments dissous (Fe, Ni et Cr) participaient à la formation des couches, leur teneur ne baisserait pas sous leurs C_{sol} respectives car la redissolution de l'acier inoxydable compenserait la diminution des concentration de ces éléments.

Par contre, la formation de couches intermétalliques dans un système tel que le zinc liquide contenant de l'aluminium et du fer en solution pourrait s'avérer plus complexe. Prenons par exemple le cas où un disque de $FeZn_{10}$ (δ) est en rotation dans un alliage liquide Zn + 0,20% poids Al saturé en Fe (0,0103% poids Fe) à 460°C (voir figure 1.1). À cette teneur en aluminium dissous, le composé intermétallique en équilibre n'est pas δ, mais bien Fe_2Al_5-Zn_x. Il est possible qu'une couche de Fe_2Al_5 se formera alors à l'interface entre $FeZn_{10}$ et l'alliage Zn(Al,Fe) liquide, l'épaisseur de cette couche augmentant avec le temps d'immersion.

La différence fondamentale entre ce système et les trois autres cas analysés plus haut est que la formation de Fe_2Al_5 à la surface de $FeZn_{10}$ nécessite l'apport d'aluminium de la part du liquide, mais cet aluminium est un élément présent en très faible quantité dans le zinc liquide, soit 0,20% poids. Il y aura alors une diminution graduelle de la concentration en aluminium dans la phase liquide, probablement jusqu'à ce que sa teneur atteigne 0,1366% poids, qui est la limite inférieure de stabilité de Fe_2Al_5 à 460°C. Cette baisse de la teneur en aluminium sera accompagnée d'une augmentation de la limite de solubilité du fer dans l'alliage liquide, qui passera alors de 0,0103 à 0,0266% poids (voir figure 1.1).

Ceci signifie qu'il pourrait y avoir à la fois *un flux d'aluminium du liquide vers l'interface* et un *flux de fer de l'interface vers le liquide*. Cette situation est différente de la dissolution « pure » rencontrée dans les systèmes précédents, et aucun cas similaire n'a été recensé dans la littérature. Toutefois, son analyse pourrait être réalisable en décrivant le transport de l'aluminium dans le liquide avec les mêmes équations que pour la dissolution, mais en inversant les signes.

En effet, la solution exacte pour le transfert de matière vers un disque tournant (équation {4}), l'équation de Nernst-Shchukarev (équation {9}), ainsi que les équations découlant de cette dernière (équations {11} et {12}) sont présentées sous la forme où elles décrivent le transfert de matière du solide vers le liquide. Cependant, ces équations peuvent être modifiées comme suit, afin de décrire le transport d'une espèce du liquide vers le solide :

$$J = 0{,}554 I^{-1} D_L^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \left(C_t - C_{sol}\right) \quad \{13\}$$

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{k_D A_D}{V}\left(C_t - C_{sol}\right) \quad \{14\}$$

$$\ln\left(\frac{C_{sol}}{C_t - C_{sol}}\right) = k_D\left[\frac{A_D t}{V}\right] \quad \{15\}$$

$$\ln\left(\frac{C_0 - C_{sol}}{C_t - C_{sol}}\right) = k_D\left[\frac{A_D t}{V}\right] \quad \{16\}$$

Les équations {13} et {16} pourraient alors être utilisées pour évaluer la cinétique de transfert de l'aluminium, tandis que les équations {4} et {12} serviraient à décrire la cinétique de transfert du fer. Deux coefficients de transfert de matière en phase liquide (k_D) pourraient alors être calculés pour ce type de transformation, soit un pour l'aluminium et un autre pour le fer.

CHAPITRE 2 : ASPECTS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre est consacré à la description détaillée des différentes étapes nécessaires à la réalisation des objectifs fixés dans le cadre de ce projet de doctorat. Il y sera notamment question des techniques employées afin de synthétiser et de caractériser les intermétalliques $FeZn_{10}$ et Fe_2Al_5, ainsi que de la conception des montages expérimentaux qui serviront respectivement à fabriquer des disques denses d'intermétalliques et à effectuer les deux types d'expériences prévues.

2.1) Presse à chaud

La production de disques denses d'intermétalliques Fe-Al et Fe-Zn nécessite l'application d'une certaine pression lors d'une des étapes de synthèse de ces composés. Dans le cas de Fe_2Al_5, l'étape de densification doit débuter immédiatement après que l'échantillon ait atteint la température de combustion (T_c) lors de la synthèse par « combustion simultanée » de ce composé. Le taux de chauffage élevé requis afin d'optimiser la réaction Fe-Al, la durée de compression nécessaire (1 heure) ainsi que la haute température maintenue lors de cette étape (~1000°C) imposent alors certaines restrictions en ce qui a trait à la configuration du système de pressage du comprimé. Pour ce qui est de δ, la principale contrainte ne provient pas directement de la température maintenue, mais bien de la durée de pressage (~24 heures) à une telle température (380°C).

Étant donné qu'aucun système de pressage à chaud présentant les caractéristiques recherchées n'était disponible, une presse à chaud a été conçue et fabriquée spécialement pour permettre la synthèse et la densification des intermétalliques Fe_2Al_5 et δ.

Un schéma simplifié de cette presse à chaud est présenté à la figure 2.1.

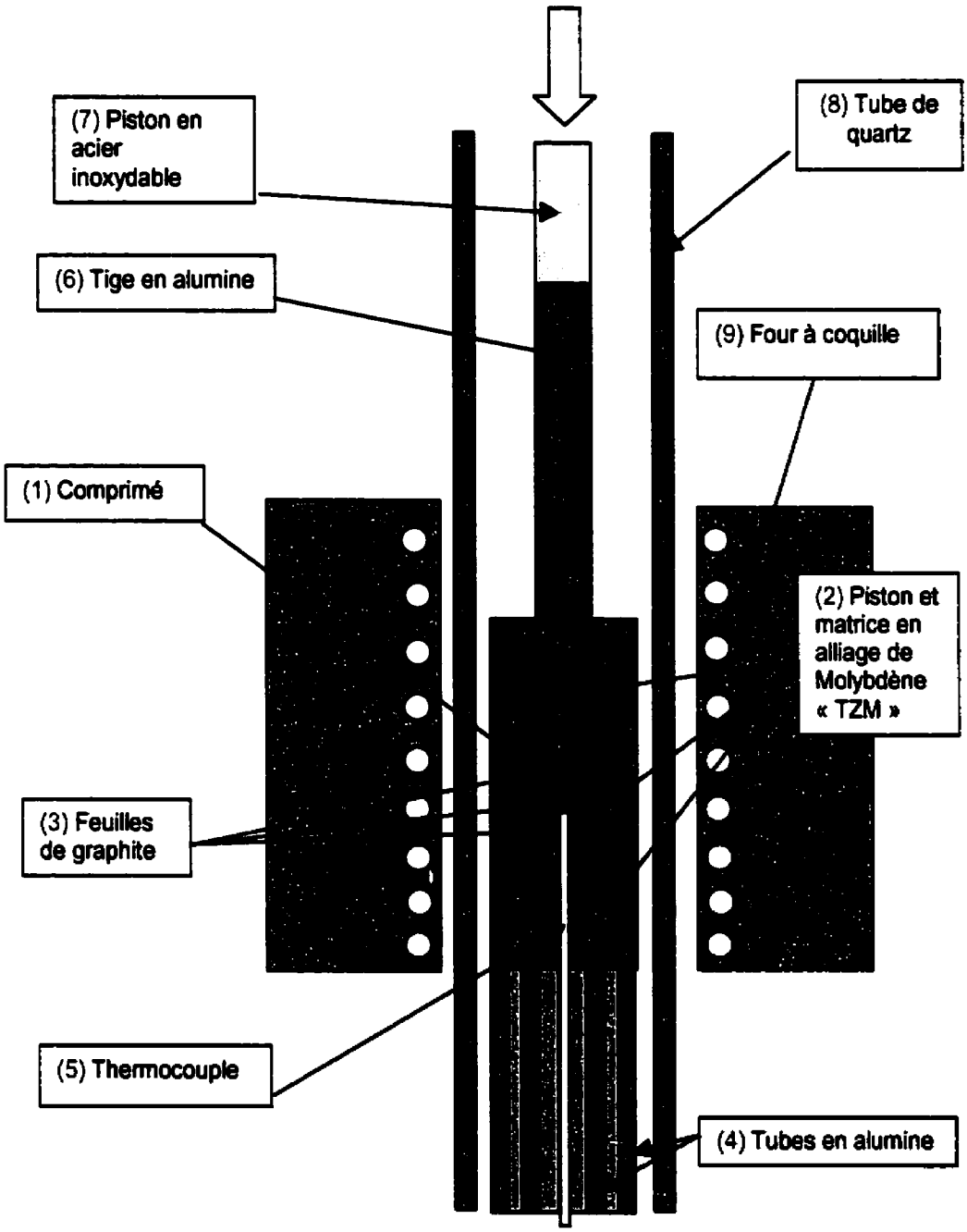


Figure 2.1 : Schéma de la presse à chaud conçue pour la production de disques denses de Fe_2Al_5 et de δ.

Le comprimé de poudres Fe-Al ou d'intermétallique δ (1) est placé à l'intérieur d'une matrice de pressage à chaud (diamètre interne de 12,7 mm) fabriquée en alliage de molybdène « TZM » (2). Ce type d'alliage est fréquemment utilisé dans l'industrie pour les outils de pressage et de forgeage à chaud et possède l'avantage d'avoir de bonnes propriétés mécaniques à chaud tout en étant caractérisé par une conductivité thermique à haute température semblable à celle du graphite.

De minces feuilles de graphite (3) sont insérées entre le comprimé et la surface interne de la matrice ainsi qu'entre ce comprimé et les pistons inférieurs et supérieurs (fabriqués eux aussi en TZM) (2). Cette « couche » de graphite permet de protéger la matrice et les pistons lors de l'apparition de la phase liquide transitoire lors de la synthèse par combustion simultanée de Fe_2Al_5 et permet aussi d'éviter toute réaction éventuelle des parois avec l'intermétallique (Fe-Al ou Fe-Zn).

L'ensemble « matrice et comprimé » est supporté par deux tubes d'alumine dense concentriques (4). Ces tubes permettent l'insertion d'un mince thermocouple (5) de type « k » (chromel-alumel) muni d'une gaine rigide en inconel de 1,59 mm ($^1/_{16}$") de diamètre jusque dans l'échantillon (~ 2-3 mm à l'intérieur du comprimé). De plus, ces tubes d'alumine limitent les pertes thermiques par conduction, tout comme la tige pleine d'alumine (6) située entre le piston supérieur en TZM et le piston en acier inoxydable (7).

Ce piston (7) transmet la pression fournie par un vérin pneumatique au diamètre interne de 203 mm (8") (non montré sur le schéma). Une cellule de charge (également non-montrée) est située entre le piston du vérin pneumatique et le piston en acier inoxydable (7) et permet de mesurer la contrainte de compression appliquée.

Les composantes (1) à (7) sont contenues dans une tube de quartz (8) qui permet d'effectuer les expériences sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Un four (à résistances) à coquille (9) est installé tel qu'indiqué sur le schéma lorsque le chauffage de l'ensemble est nécessaire.

Ce schéma est évidemment très simplifié. Les détails des joints d'étanchéité, des quatre circuits de refroidissement à l'eau (nécessaires afin de protéger ces joints et la cellule de charge des hautes températures d'opération), de la structure en acier qui supporte tout ce montage ainsi que du système d'air comprimé qui alimente le vérin pneumatique ne sont pas illustrés sur cette figure.

Une expérience de synthèse par combustion de Fe_2Al_5 avec densification subséquente se déroule comme suit : le four à coquille est retiré du montage et est préchauffé à sa température maximale (~ 1110°C). Pendant ce temps, un comprimé dense de poudres Fe-Al (pressé à froid) est inséré au centre de la matrice en prenant soin de bien introduire le thermocouple dans un trou préalablement percé sur la surface inférieure du comprimé. Les pistons sont ensuite installés tel qu'indiqué à la figure 2.1 et la bombonne d'argon fournit un courant de gaz inerte qui circule de haut en bas dans le tube de quartz. Les systèmes de refroidissement à l'eau sont alors activés.

Le thermocouple inséré dans l'échantillon et la cellule de charge sont reliés à un ordinateur. Un système d'acquisition de données permet d'enregistrer simultanément la température de l'échantillon et la charge appliquée.

Lorsque tout est prêt, le système d'acquisition de données est activé et le four à coquille est rapidement installé autour du tube de quartz afin d'imposer un grand

ΔT (= 1090°C) entre le four et le comprimé. Ceci permettra d'obtenir le taux de chauffage de l'échantillon le plus élevé possible.

La température du comprimé est alors suivie en temps réel sur l'écran de l'ordinateur et lorsque la combustion simultanée commence (T passe subitement de T_{ig} à T_c) le vérin pneumatique est mis en fonction afin d'appliquer une charge (ex. : 50 MPa) sur l'échantillon. La température et la charge sont alors enregistrées de manière continue pour une période d'une heure, puis l'acquisition est stoppée, le four à coquille est désactivé et la compression est interrompue. L'échantillon subit alors un refroidissement lent jusqu'à la température de la pièce.

Pour ce qui est de la densification de δ, une procédure similaire est suivie, sauf pour le fait que le taux de chauffage n'a pas besoin d'être élevé et que le cycle de pressage à chaud est de 24 heures à 380°C et une pression d'environ 50 MPa (note : le système de compression a été conçu afin de permettre des pressages jusqu'à 100 MPa pour des comprimés de 12,7 mm de diamètre).

2.2) Synthèse et caractérisation de Fe_2Al_5

Le composé Fe_2Al_5 a déjà été synthétisé par quelques auteurs par fusion directe des quantités appropriées de Fe et de Al dans un four à induction et par coulée de l'alliage liquide résultant afin d'obtenir du Fe_2Al_5 solide (Dionne et al., 1997b), cette étape étant parfois suivie d'une homogénéisation sous vide à haute température (Perrot et al. ,1995; Perrot et al., 1992; Urednicek, 1972).

Une approche faisant appel à la métallurgie des poudres a déjà été essayée à l'École Polytechnique (Constantineau, 1996), mais n'a pas donné de résultats vraiment satisfaisants. Cependant, une technique différente, toujours basée sur

la métallurgie des poudres, a été employée dans le cadre de ce projet de doctorat, soit la *synthèse par combustion.*

Ce sous-chapitre décrit cette technique de synthèse et présente les résultats expérimentaux déjà obtenus concernant la production et la caractérisation de Fe_2Al_5.

2.2.1) La synthèse par combustion

La synthèse par combustion est un procédé faisant appel à la nature fortement exothermique de certaines réactions chimiques afin de synthétiser différents composés de façon à la fois simple, rapide et économique. Une liste non exhaustive de divers types de matériaux pouvant être synthétisés par ce procédé est présentée au tableau 2.1.

Tableau 2.1: Matériaux produits par synthèse par combustion (Munir, 1988)

Table I. Examples of Materials Prepared by the SHS Method

Borides	CrB, HfB_2, NbB_2, TaB_2, TiB_2, LaB_6, MoB_2
Carbides	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr_3C_2, B_4C, WC
Carbonitrides	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Cemented carbides	TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, Cr_3C_2-(Ni, Mo)
Chalcogenides	MoS_2, $TaSe_2$, NbS_2, WSe_2
Composites	TiC-TiB_2, TiB_2-Al_2O_3, B_4C-Al_2O_3, TiN-Al_2O_3
Hydrides	TiH_2, ZrH_2, NbH_2
Intermetallics	NiAl, FeAl, NbGe, TiNi, CoTi, CuAl
Nitrides	TiN, ZrN, BN, AlN, Si_3N_4, TaN (cubic and hexagonal)
Silicides	$MoSi_2$, $TaSi_2$, Ti_5Si_3, $ZrSi_2$

Ce type de synthèse, réalisée à partir de poudres de réactifs comprimées, peut être effectuée de deux manières différentes, soit selon le mode *autopropagation* (« self-propagating high temperature synthesis » ou « SHS ») ou alors par le biais du mode *combustion simultanée* (« simultaneous combustion »), aussi

appelée *explosion thermique* (« thermal explosion »)(Moore et Feng, 1995). Au cours de la synthèse par autopropagation, le comprimé de poudres de réactifs est chauffé à une extrémité jusqu'à ce que la réaction désirée soit initiée localement. La zone de réaction se propage alors d'un bout à l'autre du comprimé, cette « vague de combustion » laissant derrière elle le produit de réaction désiré. Dans le cas du mode combustion simultanée, le comprimé est chauffé en entier et la réaction se produit en volume. Lorsque la synthèse par combustion (quel que soit le mode) est accompagnée d'une densification simultanée, la réaction est appelée *frittage réactif* (German, 1996).

Les avantages de la synthèse par combustion par rapport aux procédés conventionnels sont la production de composés très purs (évaporation des impuretés à faible point d'ébullition), l'efficacité énergétique, les temps de réaction très courts (quelques secondes), la possibilité de fabrication de phases métastables, la possibilité de synthèse et de densification simultanées, ainsi que la synthèse de matériaux composites en une seule étape (Munir, 1993b). Le principal désavantage de cette technique est le haut taux de porosité (≈ 50% vol.) des produits de réaction pour une grande quantité de systèmes (Moore et Feng, 1995; Munir, 1988; Munir, 1993a). Ce problème peut souvent être résolu par une densification mécanique (pressage uniaxial) ou hydrostatique (pressage isostatique) du comprimé simultanément ou immédiatement après la combustion.

L'analyse théorique de la synthèse par combustion est décrite en détail par plusieurs auteurs (Moore et al., 1994; Munir, 1988; Munir, 1993b; Subrahmanyam et Vijayakumar, 1992; Yi et Moore, 1990). Pour des raisons de concision, nous ne décrirons ici que les quatre températures importantes lors de la synthèse par combustion, soit la *température initiale* (T_0), qui est la température moyenne du comprimé de réactifs avant que la réaction ne soit

initiée dans le mode autopropagation; la *température d'allumage* (T_{ig}), qui représente la température où la réaction est activée et se poursuit sans apport de chaleur externe supplémentaire; la *température de combustion adiabatique* (T_{ad}), qui est la température de combustion maximale atteinte si la réaction se produit dans des conditions adiabatiques et la *température de combustion* (T_c), qui est la température de combustion maximale atteinte lorsque la réaction se produit dans des conditions non-adiabatiques. La figure 2.2 indique la valeur relative de chacune de ces températures sur une courbe de température en fonction du temps schématique typique obtenue lors d'une synthèse par combustion simultanée.

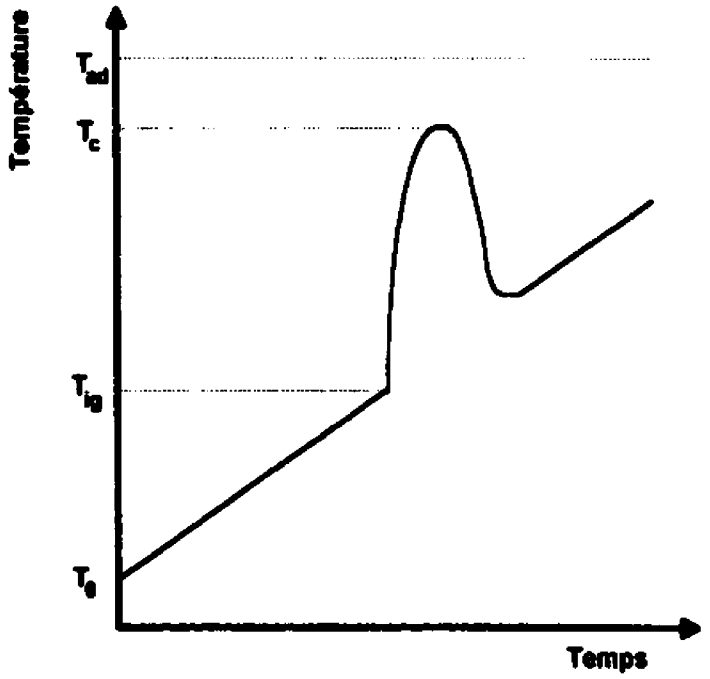


Figure 2.2 : Courbe température – temps typique obtenue lors d'une synthèse par combustion simultanée

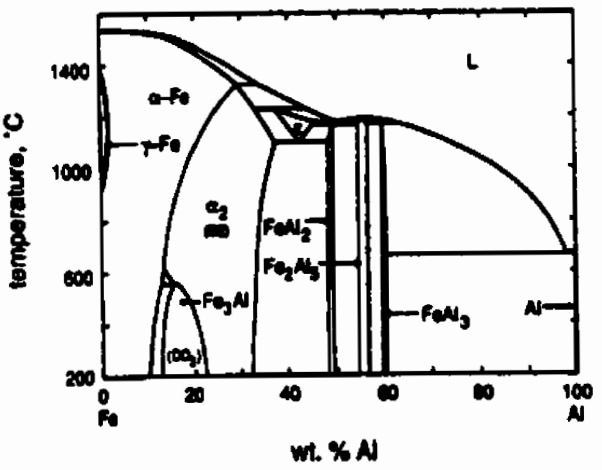
Les températures initiales, d'allumage et de combustion peuvent généralement être mesurées expérimentalement lors d'une expérience de synthèse par combustion. Par contre, la température adiabatique doit être calculée à l'aide des données thermodynamiques relatives aux réactifs et au produit de réaction, les conditions expérimentales étant rarement adiabatiques (surtout en mode autopropagation).

Plusieurs paramètres influencent les réactions de synthèse par combustion, notamment la taille des particules des réactifs en présence, la stœchiométrie, la présence de diluants ou de composés inertes, la densité initiale du comprimé, la conductivité thermique des réactifs et des produits, la température initiale, les pertes thermiques, la température de combustion, les taux de chauffage et de

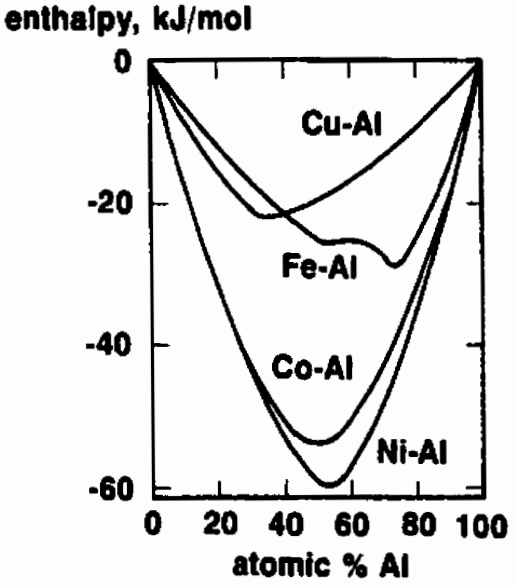
refroidissement ainsi que l'état des réactifs au moment de la réaction (solides, liquides ou gazeux) (German, 1996; Moore et Feng, 1995). En ce qui a trait au mode combustion simultanée, il a été observé que le taux de chauffage, la taille des particules et la densité initiale du comprimé influençaient particulièrement les réactions de synthèse par combustion (Yi et Moore, 1990). L'effet de ces paramètres sera présenté pour le cas de la synthèse de certains aluminures de fer au chapitre 2.1.1.1).

2.2.1.1) Synthèse des aluminures de fer

Les aluminures de fer sont des composés intermétalliques susceptibles d'être fabriqués par synthèse par combustion. Les figures 2.3 a) et b) présentent respectivement le diagramme d'équilibre fer-aluminium (Massalski, 1986) et les courbes d'enthalpie de formation en fonction de la composition pour les systèmes binaires formés d'aluminium et d'un des métaux de transition suivants : Cu, Fe, Co ou Ni (German, 1996). Le diagramme de phases montre qu'une phase liquide constituée d'aluminium pur ou d'un eutectique riche en aluminium devrait se former lorsque la température d'un comprimé Fe-Al atteint environ ≈655 à 660°C. De plus, l'enthalpie de formation des aluminures des métaux de transition est très négative (exothermique) et ce, surtout pour une composition de 50% atomique (pour le système Fe-Al, le pic correspond à 71,43% atomique Al, qui est la composition de Fe_2Al_5). Ces deux facteurs indiquent qu'une réaction exothermique intense couplée d'un taux de transfert de matière élevé (phase liquide transitoire) devrait caractériser la réaction des mélanges de poudres Fe-Al.



a)



b)

Figure 2.3 : a) Diagramme d'équilibre binaire Fe-Al (Massalski, 1986);
b) Courbes enthalpie - composition pour certains aluminures (German, 1996)

La plupart des travaux sur la fabrication des composés Fe-Al par voie réactive ont porté sur la synthèse des composés riches en fer, soit Fe_3Al et FeAl (Joslin et al., 1995; Lee et German, 1985; Rabin et Wright, 1991; Rabin et Wright, 1992; Rabin et al., 1992; Sheasby, 1979; Wright et al., 1993; Wright et Rabin, 1992). Une seule étude (Larvenchuk et al., 1986) traite de la synthèse par combustion des intermétalliques plus riches en aluminium. On y discute de la synthèse en mode autopropagation de FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$. Les résultats obtenus indiquent que le produit de combustion du mélange Fe : Al = 2 : 5 (densité relative initiale du comprimé ≈ 40 à 50%, atmosphère d'argon) est composé d'une seule phase, soit Fe_2Al_5. Par contre, les techniques de caractérisation employées, en l'occurrence la diffraction des rayons x et la métallographie, ne permettent pas d'établir le degré d'homogénéité de la phase obtenue. De plus, le diamètre initial des particules de fer et d'aluminium utilisées, de même que le taux de porosité final du produit de réaction, ne sont pas spécifiés.

L'influence de la taille des particules d'aluminium, de la densité initiale des comprimés ainsi que du taux de chauffage sur la synthèse par combustion de certains aluminures de fer a été étudiée par Rabin et Wright (1991). Cette étude a démontré qu'une très petite taille de particules d'Al (≈ 3 µm de diamètre), un haut taux de chauffage, ainsi qu'une densité initiale élevée permettaient d'obtenir la densité post-combustion la plus élevée (obtenue pour Fe_3Al), soit 75% de la densité théorique du composé recherché (le diamètre moyen des particules de fer était de 8 µm). L'application d'une pression externe modérée (≈ 70 MPa) lors de la réaction permettait l'obtention d'intermétalliques possédant une densité voisine de la densité théorique du composé en question.

2.2.2) Résultats expérimentaux

Tel que constaté en 2.2), le rapport Fe/Al des particules intermétalliques retrouvées dans les bains de galvanisation est généralement différent de celui de Fe_2Al_5 stœchiométrique. Cependant, vu que toute déviation de la stœchiométrie des poudres initiales diminue T_{ad} lors d'une synthèse par combustion (Moore et Feng, 1995; Subrahmanyam et Vijayakumar, 1992), le rapport stœchiométrique de Fe_2Al_5 (0,828) sera choisi pour toutes les expériences de combustion simultanée.

2.2.2.1) Production de Fe_2Al_5 par combustion simultanée

Le mode combustion simultanée de la synthèse par combustion a été choisi afin de produire l'intermétallique Fe_2Al_5. Les caractéristiques des poudres utilisées lors des expériences de synthèse (ainsi que pour la production de $FeZn_{10}$) sont présentées au tableau 2.2, tandis que la taille et la morphologie de ces poudres peuvent être visualisées grâce aux figures 2.4 à 2.6, qui présentent des micrographies (MEB) des poudres initiales.

Tableau 2.2 : Poudres métalliques utilisées lors des expériences

	Fer	Aluminium	Zinc
Fournisseur :	Cerac inc.	Cerac inc.	Cerac inc.
Numéro de produit :	I-1068	A-1182	Z-1003
Type de poudre :	Carbonyle	-	-
Diamètre moyen des particules :	< 5 µm (Fisher Size (APS) : 3,91 µm)	10-20 µm (Fisher Size (APS) : 13,40 µm)	< 20 µm (Fisher Size (APS) : 9,00 µm)
Morphologie :	sphérique	ligamentaire	sphérique
Pureté :	99,9%	99,5%	99,9%

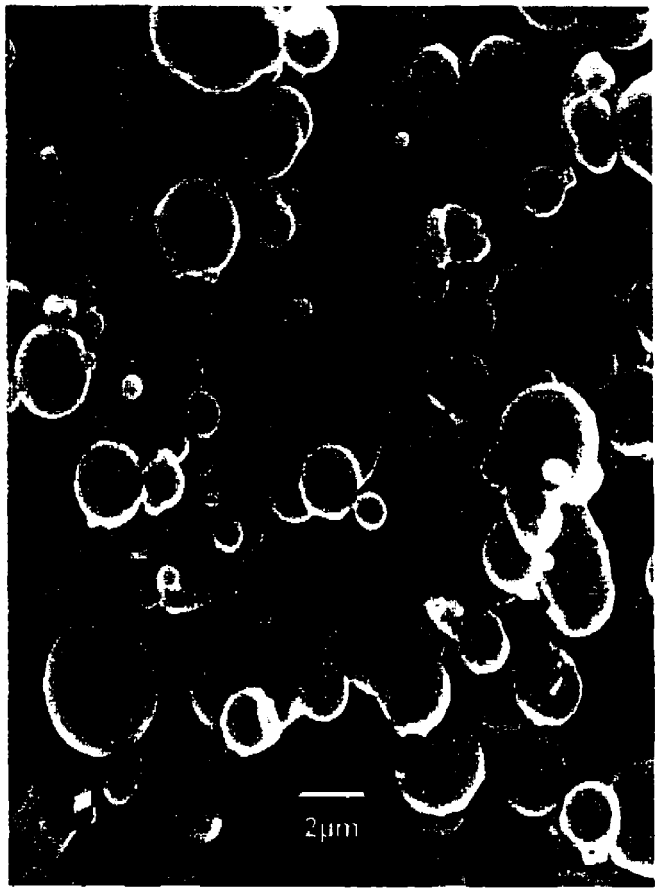


Figure 2.4 : Poudre de fer initiale (MEB)



Figure 2.5 : Poudre d'aluminium initiale (MEB)



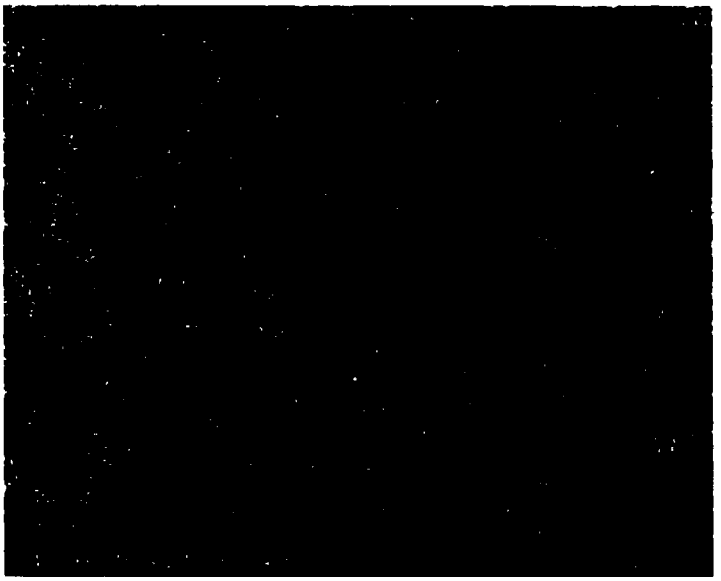
Figure 2.6 : Poudre de zinc initiale (MEB)

Trois mélanges (≈5 g chacun) de poudres de fer et d'aluminium ont été préparés dans les proportions stœchiométriques de Fe_2Al_5 (45.29% poids Fe, 54.71% poids Al) et ce, afin de fabriquer les comprimés initiaux qui subiront le traitement de combustion simultanée. Chaque comprimé a été préparé de la façon suivante :

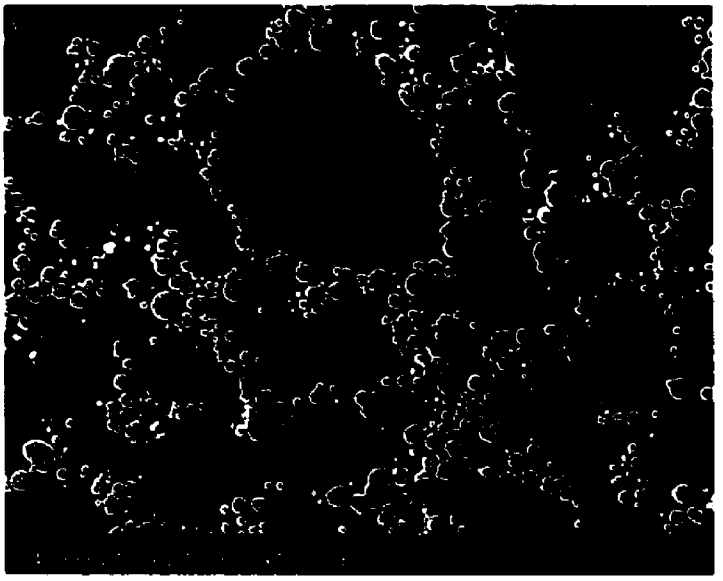
i) Pesée d'environ 5 g (au 0,0001 g près) de poudres dans une bouteille de verre ;
ii) Mélange manuel des poudres à l'aide d'une spatule en acier afin de délicatement briser tout agglomérat de poudre de fer visible à l'œil nu ;
iii) Mélange des poudres dans cette bouteille par rotation horizontale à 60 tours par minutes et pendant 2 heures ;
iv) Transfert du mélange dans une matrice de pressage à froid en acier inoxydable de 12,5 mm (½") de diamètre interne. La matrice et le piston utilisés ont été préalablement nettoyés au méthanol, puis lubrifiés par pressage d'un comprimé de poudre d'acide stéarique ;
v) Pressage à froid (grâce à une presse manuelle) sous une pression de 10 tonnes métriques (≈ 774 MPa) pendant 2 minutes.

Le volume de poudre était environ le tiers de celui de la bouteille de verre servant à la pesée et au mélange rotatif. Ce rapport « volume de poudre / volume de bouteille » optimise l'efficacité de mélange d'un tel système (German, 1994); une coupe d'un comprimé de poudres Fe-Al est montrée aux figures 2.7 a) et b). On peut constater que l'aluminium est très déformé et que les particules de fer ne le sont pas. De plus le taux de porosité initial semble très faible.

Le tableau 2.3 présente, pour sa part, les informations pertinentes concernant les comprimés de poudres fer-aluminium.



a)



b)

Figure 2.7 : Micrographies (MEB) d'un comprimé Fe-Al (#25) montrant la répartition des particules de fer (blanc) et d'aluminium (gris foncé) :
a) 250 x ;
b) 1000 x

Tableau 2.3: Données concernant les comprimés Fe-Al initiaux

	Comprimé #13	Comprimé #14	Comprimé #15
Masse de poudre de fer (g) :	2,2652	2,2822	2,2649
Masse de poudre d'aluminium (g) :	2,7355	2,7560	2,7357
Masse initiale du comprimé (g) :	4,9834	5,0245	4,9873
Diamètre du comprimé (mm) :	12,73	12,73	12,72
Longueur du comprimé (mm) :	10,90	10,93	10,86
Volume du comprimé (cm^3) :	1,3873	1,3911	1,3801
Densité initiale du comprimé (g / cm^3) :	3,5921	3,6118	3,6139
Densité relative initiale du comprimé* (%) :	85,32	85,79	85,84

*Pour une densité théorique de 4,21 g / cm^3 (Borzillo and Hahn 1969)

Pour la synthèse par combustion simultanée, un thermocouple de type k (chromel-alumel) muni d'une gaine rigide en inconel de 1,59 mm ($^1/_{16}$") de diamètre a ensuite été inséré dans un trou percé dans le comprimé à synthétiser afin de permettre la mesure de la température au centre de l'échantillon. Le thermocouple a par la suite été branché à une interface reliée à un ordinateur muni d'une carte d'acquisition de données *WB-Workmate-TC* contrôlée par le logiciel *Workbench-PC (version 2.1.0)*. Ce système permettait l'enregistrement de la température de l'échantillon en fonction du temps durant les expériences de combustion simultanée.

Le comprimé a alors été installé dans un « bateau » en alumine, lui-même inséré dans un tube de quartz d'environ 30 mm (1¼") de diamètre. Ce tube de

quartz a ensuite été introduit dans un four horizontal préchauffé à une température de consigne de 1100°C, tout en prenant soin de laisser l'échantillon *hors du four*. Un faible débit d'argon a par la suite été introduit par une des deux extrémités du tube. Après quelques minutes, l'acquisition de température a été commencée et le tube de quartz a été glissé vers l'intérieur du four afin de rapidement positionner le comprimé de poudres en plein centre de la zone chaude. Une fois la réaction en cours (lorsque la température de l'échantillon atteint T_c), la température du four a été maintenue pendant une heure afin de favoriser l'homogénéisation du produit de réaction. Puis, le four a été éteint, ce qui a permis un refroidissement lent de l'échantillon de la température du four à la température ambiante. Les courbes « température - temps » de combustion simultanée obtenues pour les comprimés 13, 14 et 15 sont présentées aux figures 2.8, 2.9 et 2.10, les données et résultats pertinents étant résumés au tableau 2.4.

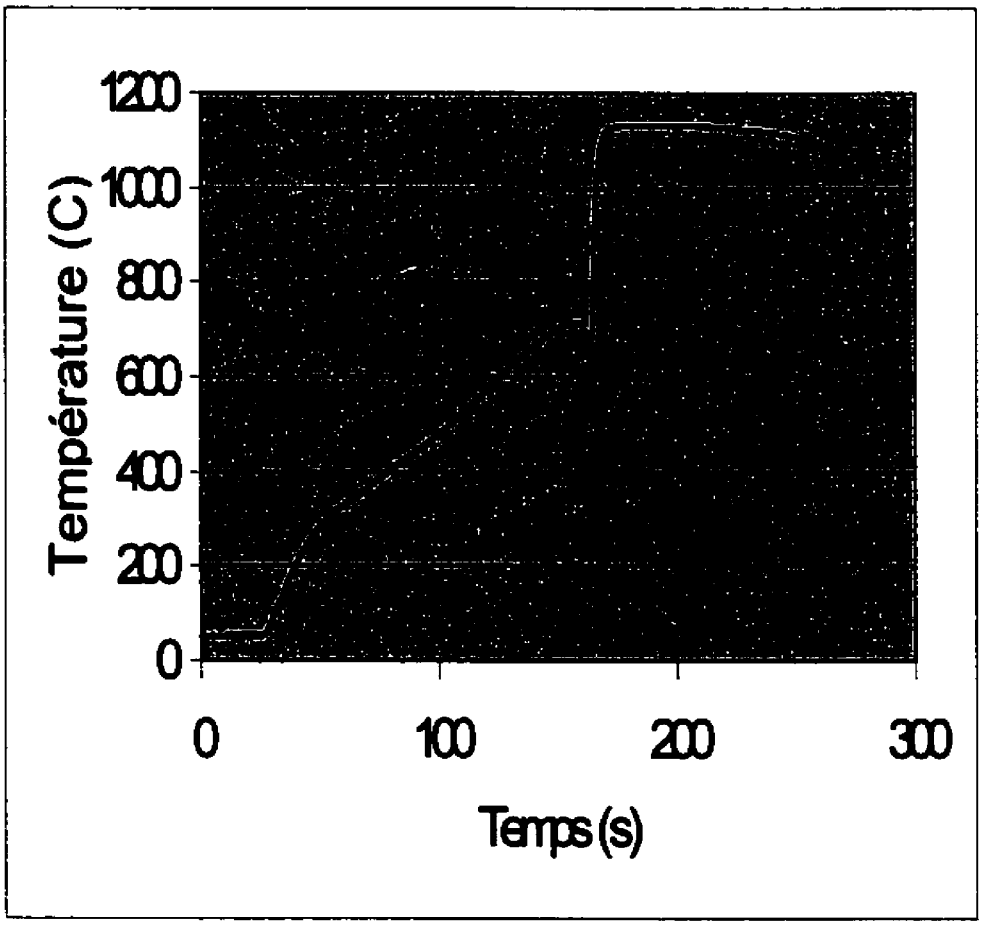


Figure 2.8 : Courbe température - temps pour la combustion simultanée du comprimé #13

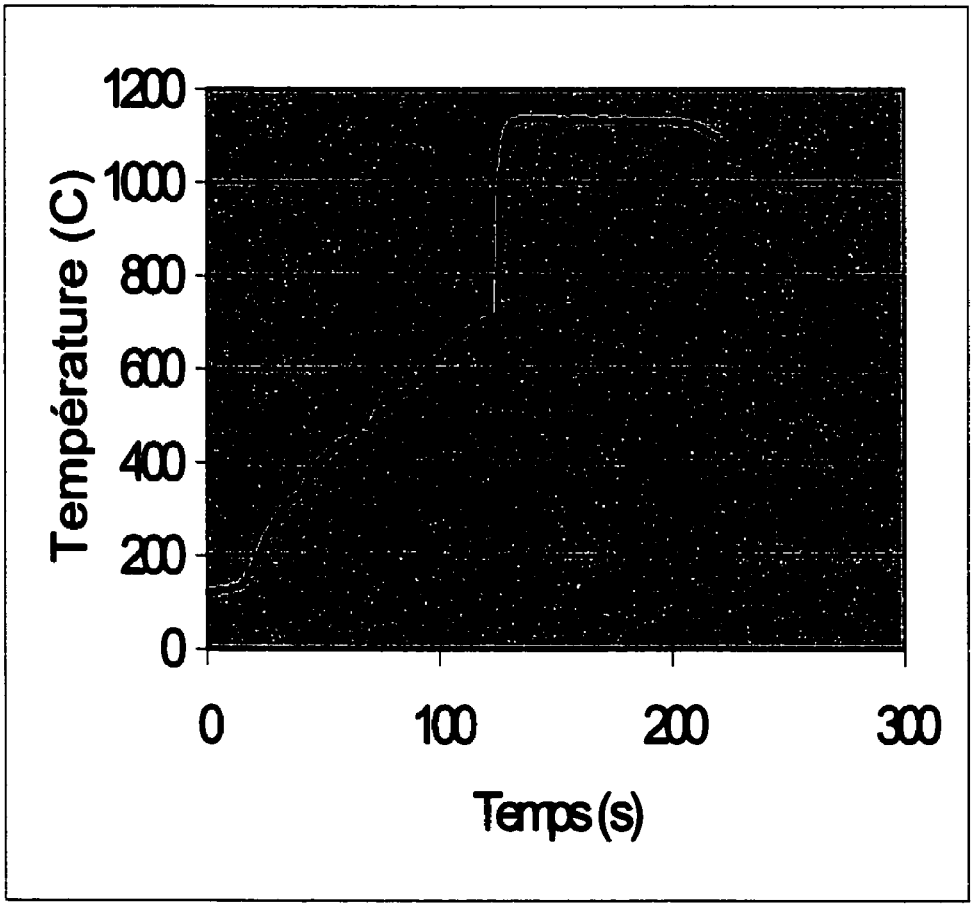


Figure 2.9 : Courbe température - temps pour la combustion simultanée du comprimé #14

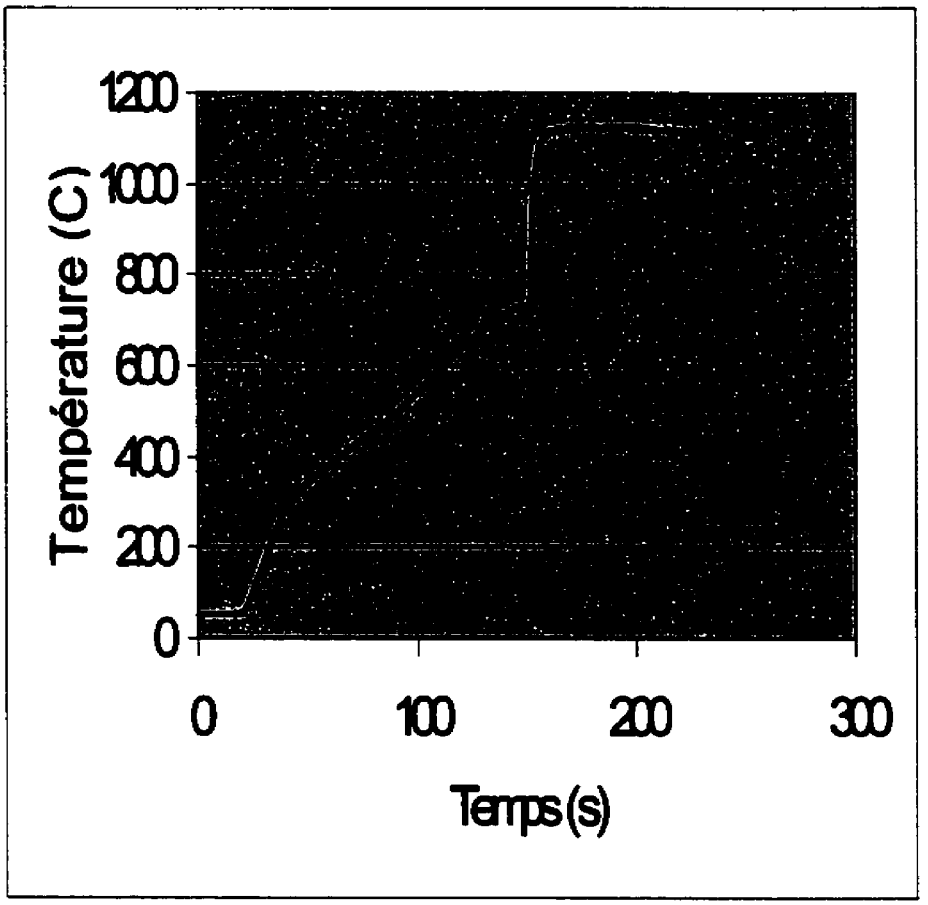


Figure 2.10 : Courbe température - temps pour la combustion simultanée du comprimé #15

Tableau 2.4 : Données et résultats concernant la combustion simultanée des comprimés #13, 14 et 15

	Comprimé #13	**Comprimé #14**	**Comprimé #15**
Consigne du four (°C) :	1100	1100	1100
Température de la zone chaude du four (°C) :	1073 ± 1 °C	1071 ± 1 °C	1076 ± 1 °C
Débit d'argon (cm^3/s) :	≈ 2.5	≈ 3	≈ 2.5
Taux de chauffage moyen avant allumage (°C / min) :	271,8	303,2	280
Température d'allumage (T_{ig}) (°C) :	682	711	735
Température de combustion (T_c) (°C) :	1133	1136	1128

La caractérisation complète d'un de ces comprimés, soit le comprimé #13, est présentée en *2.2.2.2) Caractérisation des composés Fe-Al obtenus.*

2.2.2.2) Caractérisation des composés Fe-Al obtenus

2.2.2.2.1) Diffraction des rayons x

Les composés obtenus par combustion simultanée ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons x (DRX) afin de déterminer la nature de la ou des phase(s) en présence. Ces analyses ont été effectuées avec la radiation $CuK\alpha_1$ et ce, à l'aide d'un diffractomètre Philips *X'Pert* muni d'un monochromateur courbé en cuivre. Les clichés de diffraction ont été obtenus pour les poudres initiales de fer et d'aluminium, de même que pour les poudres recueillies après le broyage du composés Fe_2Al_5 #13.

La figure 2.11 présente le cliché de diffraction obtenu pour un mélange de poudres Fe-Al initial utilisé lors des expériences. De plus, les données provenant des fiches JCPDS des éléments concernés y sont aussi tracées. Ces figures permettent de constater que les spectres des poudres initiales correspondent bien aux données répertoriées dans les fiches JCPDS.

Afin de bien identifier le composé Fe_2Al_5 sur les clichés de diffraction, il faut s'assurer que les données qui serviront à l'identification sont les meilleures de la littérature existante. En effet, les informations fournies par la fiche JCPDS de Fe_2Al_5 datent de 1938. Étant donné que d'autres études plus récentes (Chen et al., 1990b; Ellner et Mayer, 1992) présentent des renseignements sur la diffraction des rayons x de ce composé, il est essentiel de déterminer quelles données de DRX provenant de la littérature sont les plus fiables.

La figure 2.12 compare le cliché de diffraction de l'échantillon Fe_2Al_5 #13 avec les données de DRX provenant de la fiche JCPDS ainsi que de travaux plus récents. Cette figure permet de constater que les données des trois sources de la littérature correspondent très bien aux pics du cliché de l'échantillon #13 et que tous les pics majeurs de ce dernier sont identifiés; ceci semble indiquer que cet échantillon est bien composé de Fe_2Al_5 (voir plus bas). Cependant, les données de la fiche JCPDS semblent être moins précises que celles des deux études plus récentes. En effet, les valeurs de 2θ provenant de la fiche sont généralement moins bien centrées sur les pics que celles de Chen *et al* (1990b) et de Ellner et Mayer (1992). Étant donné que les données de Ellner et Mayer ne couvrent que les valeurs de 2θ inférieures à environ 67°, les données de Chen *et al* seront celles qui serviront à l'identification du composé Fe_2Al_5 tout au long de ce projet.

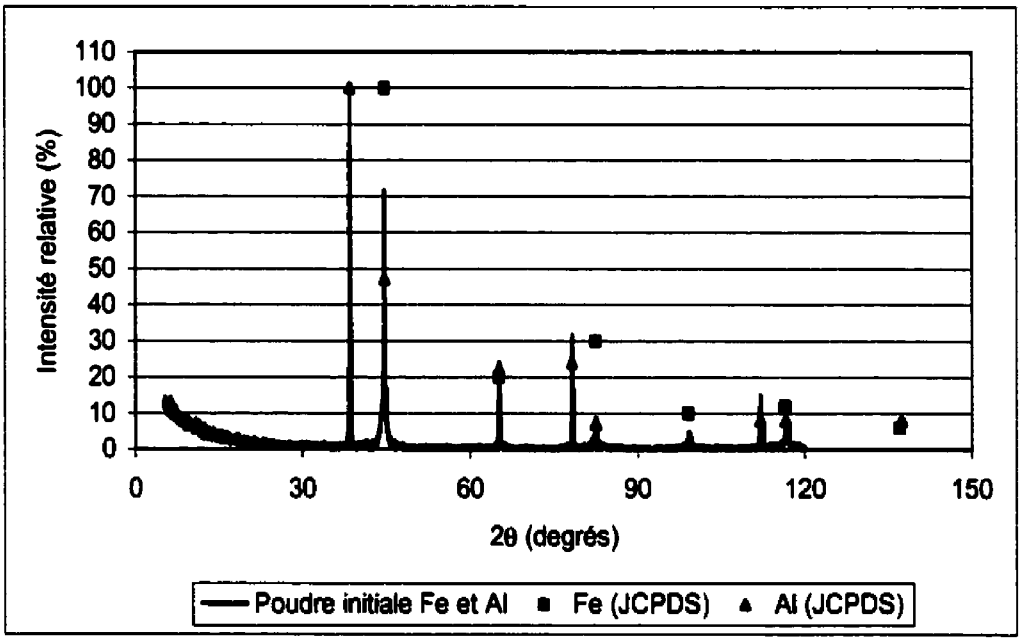


Figure 2.11: Cliché de DRX pour un mélange initial de poudres de fer et d'aluminium (45,29% poids Fe et 54,71% poids Al)

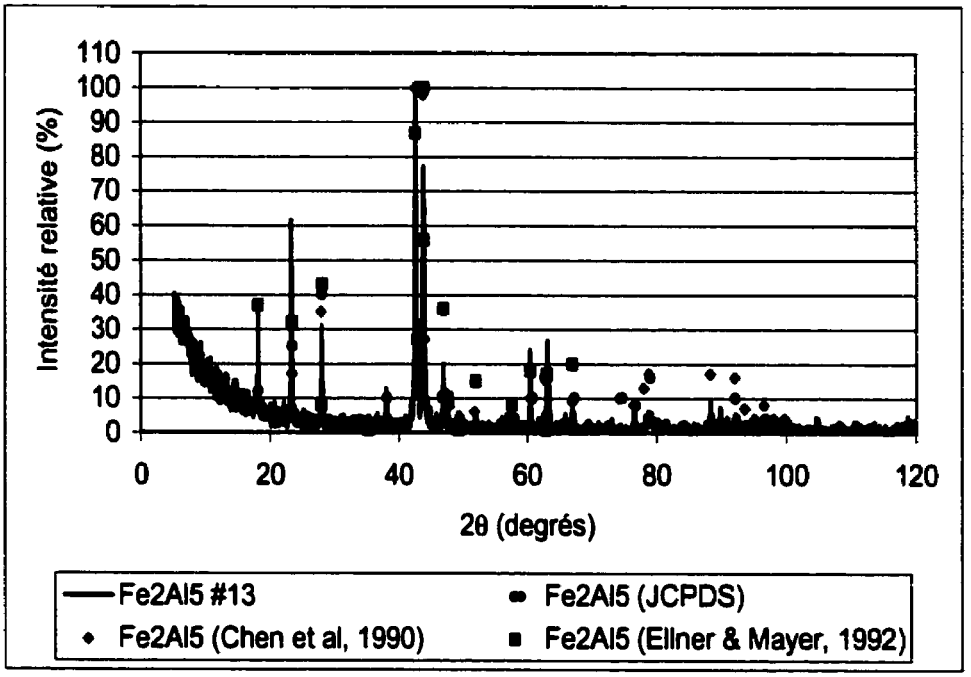


Figure 2.12 : Comparaison entre le cliché de DRX de l'échantillon #13 et les données provenant de la littérature

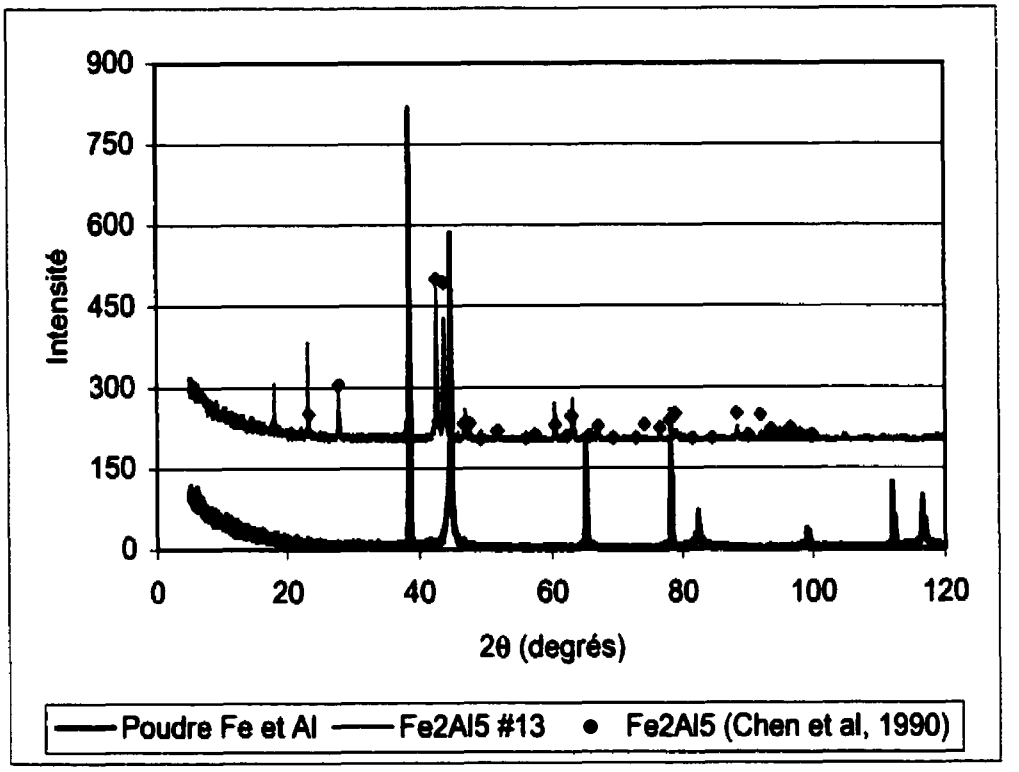


Figure 2.13 : Cliché de DRX pour le composé Fe_2Al_5 #13

La figure 2.13 présente le cliché de diffraction des rayons x obtenu pour les composés Fe_2Al_5 #13, lequel est comparé au cliché de DRX du mélange de poudres Fe et Al initial, ainsi qu'aux données de Chen *et al* portant sur Fe_2Al_5.

Cette figure montre clairement que, pour cet échantillon, il ne reste aucun pic de Fe ou de Al résiduel dans le spectre de Fe_2Al_5, ce qui indique que *les poudres initiales de fer et d'aluminium semblent complètement transformées lors de la réaction de synthèse par combustion simultanée*. De plus, aucun pic des spectres obtenus n'a pu être associé à un intermétallique fer-aluminium autre que Fe_2Al_5 ni à aucun oxyde des deux éléments en présence.

2.2.2.2.2) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de vérifier la composition et l'homogénéité de l'échantillon #13.

Une partie de l'échantillon #13 « brut de synthèse » a été coupé à l'aide d'une scie à diamant (lubrifiée à l'éthanol), monté dans de la bakélite et poli à l'aide d'une polisseuse automatique afin de permettre son observation au microscope électronique à balayage (MEB). Une cartographie rayons x a tout d'abord été réalisée avec un grossissement calculé afin que chaque pixel de l'image corresponde à une zone de 1 µm de diamètre, soit la taille approximative de la « goutte » d'émission des rayons x (15 kV), telle que déterminée antérieurement par une simulation Monte-Carlo. Ceci permet alors de vérifier de façon qualitative l'homogénéité de l'échantillon à cette échelle. La figure 2.14 présente une micrographie en électrons secondaires d'une zone dense de l'échantillon #13 ainsi que les cartes de Fe et de Al correspondantes. Cette figure permet de constater que l'échantillon semble très homogène.

Une série d'analyses EDS quantitatives a par la suite été réalisée afin de déterminer la composition moyenne de l'échantillon. Quinze mesures ont été effectuées à différents endroits à la surface de l'échantillon (dont la surface est d'environ $1cm^2$) et les résultats ont ensuite été quantifiés à l'aide d'une correction XPP, basée sur des standards de fer et d'aluminium purs.

Les figures 2.15 a) et b) présentent les résultats des analyses quantitatives. À la figure 2.15 a), les concentrations en fer et en aluminium sont illustrées de façon graphique pour chaque point de mesure (nos 1 à 15). Les niveaux de ces éléments pour le Fe_2Al_5 stœchiométrique sont représentés par des droites horizontales, tandis que les gammes de stœchiométrie de Fe et de Al pour cet intermétallique sont délimitées par des lignes pointillées. Pour sa part, le tableau 2.5 présente les statistiques descriptives pertinentes relatives à ces données.

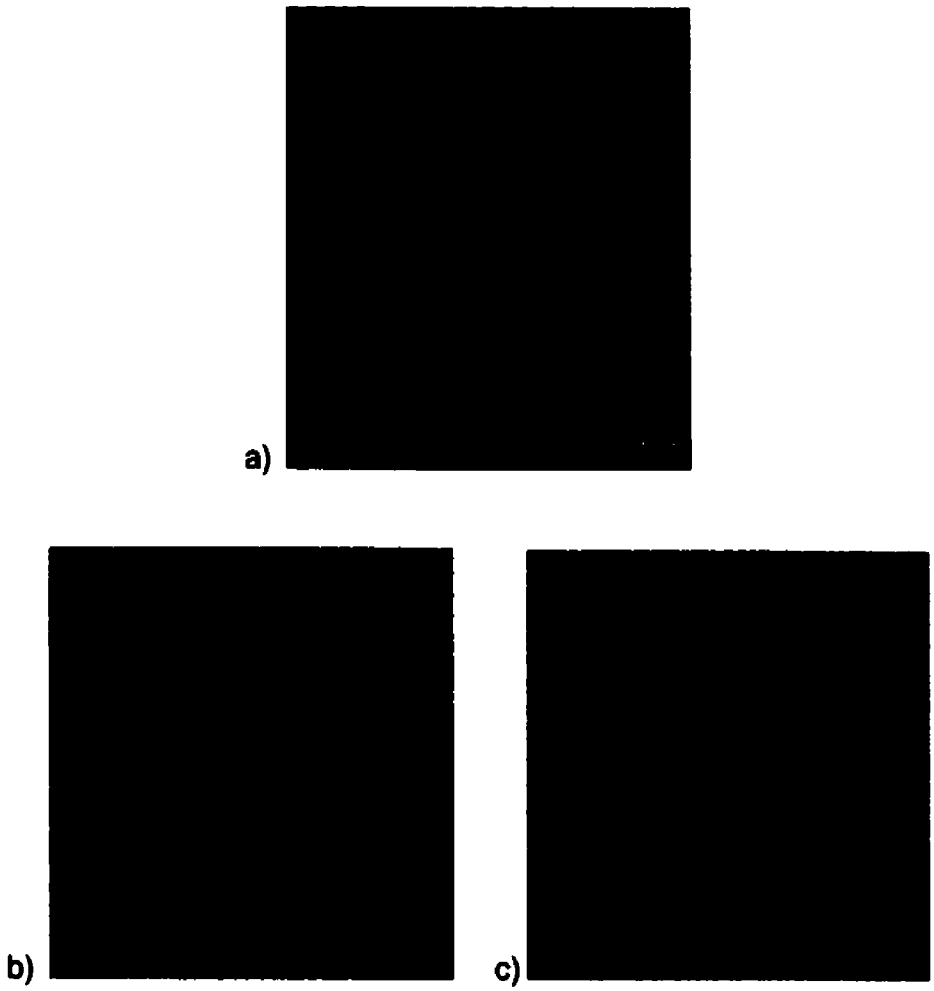
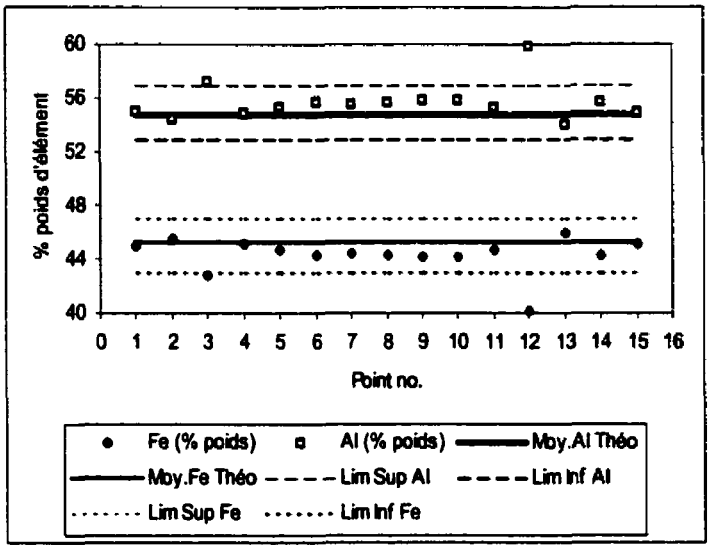


Figure 2.14 : Cartographie rayons x de l'échantillon #13 (15kV, 1024 x):

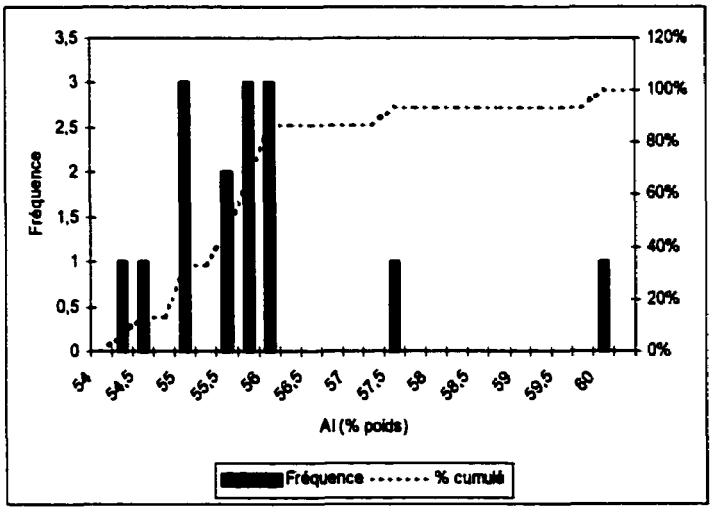
a) image électrons secondaires;

b) carte Fe;

c) carte Al.



a)



b)

Figure 2.15 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour l'échantillon #13 (15 kV, correction XPP, standards Fe et Al purs) :

a) % poids Fe et Al;

b) distribution des % poids Al.

Tableau 2.5 : Statistiques descriptives pertinentes, analyses EDS quantitatives, échantillon #13

	Fe (% poids)	Al (% poids)	Fe/Al
Moyenne :	44,292	55,708	0,796
Erreur-type :	0,350	0,350	0,011
Médiane :	44,469	55,531	0,801
Écart-type :	1,355	1,355	0,042
Variance :	1,835	1,835	0,002
Plage :	5,771	5,771	0,179
Minimum :	40,186	54,043	0,672
Maximum :	45,957	59,814	0,850
Niveau de confiance (95%) :	0,750	0,750	0,023

Les résultats des mesures (figure 2.15 a)) montrent que la composition de l'échantillon est proche de celle du Fe_2Al_5 stœchiométrique, sauf pour deux points où les pourcentages obtenus sont hors de la gamme de stœchiométrie de ce composé. La distribution des teneurs en Al d'un point à l'autre (figure 2.15 b)) est centrée sur une valeur un peu plus élevée que la valeur théorique nominale de 54,71 % poids Al, la moyenne étant de 55,708 % poids Al (tableau 2.5). Cependant, cette valeur est comprise dans l'intervalle de stœchiométrie de Fe_2Al_5.

La teneur moyenne en fer (44,292% poids Fe) est évidemment plus basse que la teneur théorique et nominale de 45,29% poids Fe, ce qui résulte en un rapport Fe/Al moyen plus faible que le rapport théorique (0,796 contre 0,828).

2.2.2.3) Synthèse et densification de Fe_2Al_5

La technique prévue pour la fabrication de disques denses de Fe_2Al_5 a été décrite en *2.1) Presse à chaud.* Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats des expériences de synthèse/densification qui ont été effectuées jusqu'à ce que des résultats satisfaisants et reproductibles soient obtenus.

Plusieurs expériences ont été nécessaires afin d'obtenir des disques denses de Fe_2Al_5. Voici tout d'abord un résumé des données pertinentes relatives aux comprimés fer-aluminium initiaux (tableau 2.6) ainsi qu'aux expériences de synthèse/densification proprement dites (tableau 2.7).

Tableau 2.6 : Données concernant les comprimés Fe-Al initiaux utilisés lors de premières expériences de synthèse/densification de Fe_2Al_5

	Comprimé # 17	Comprimé #18	Comprimé #19	Comprimé #20	Comprimé #21
Masse de poudre de fer (g)	2,2654	2,2647	2,2645	2,2645	2,2678
Masse de poudre d'aluminium (g)	2,7371	2,7359	2,7355	2,7356	2,7395
Masse initiale du comprimé (g)	4,9824	4,9724	4,9796	4,9871	4,9898
Diamètre du comprimé (mm)	12,71	12,71	12,73	12,73	12,73
Longueur du comprimé (mm)	10,81	10,88	10,82	10,81	1,085
Volume du comprimé (cm^3)	1,372	1,38	1,377	1,376	1,381
Densité initiale du comprimé (g/cm^3)	3,633	3,602	3,616	3,625	3,613
Densité relative initiale du comprimé (%)*	86,29	85,56	85,89	86,1	85,83

* Pour une densité théorique de 4,21 g/cm^3 (Borzillo and Hahn 1969)

Tableau 2.7 : Données et résultats concernant la synthèse/densification des comprimés #17 à 21

	Comprimé #17	Comprimé #18	Comprimé #19	Comprimé #20	Comprimé #21
Débit d'argon (cm^3/min)	250	230	250	260	233
Température du four (°C)	1108	1110	1112	1110	1112
Taux de chauffage moyen avant allumage (°C/min)	158,53	158,99	162,15	168,58	166,28
Température d'allumage (T_{ig}) (°C)	642,2	648,9	651,4	649,9	647,1
Température de combustion (°C)	923	919	872	941	913,5
Délai avant l'application de la contrainte de compression (min)	0	3	3	3	3
Contrainte de compression appliquée (MPa)	77	79	122	217	212
Durée de la compression (h)	1	1	2	2	4
Température d'échantillon visée durant le plateau de compression (°C)	1000	1000	1000	1000	1000

La première expérience de synthèse/densification (comprimé #17) s'est déroulée sans incident; l'histoire thermomécanique de l'échantillon pendant cette expérience est présentée à la figure 2.16. Cependant, une fois l'échantillon refroidi (c'est-à-dire le lendemain), il a été constaté qu'une partie de la matière avait été « extrudée » par le trou d'entrée du thermocouple servant à mesurer la température de l'échantillon. De plus, un gros pore a été découvert au centre de ce dernier après une coupe à la scie à diamant (Figure 2.17).

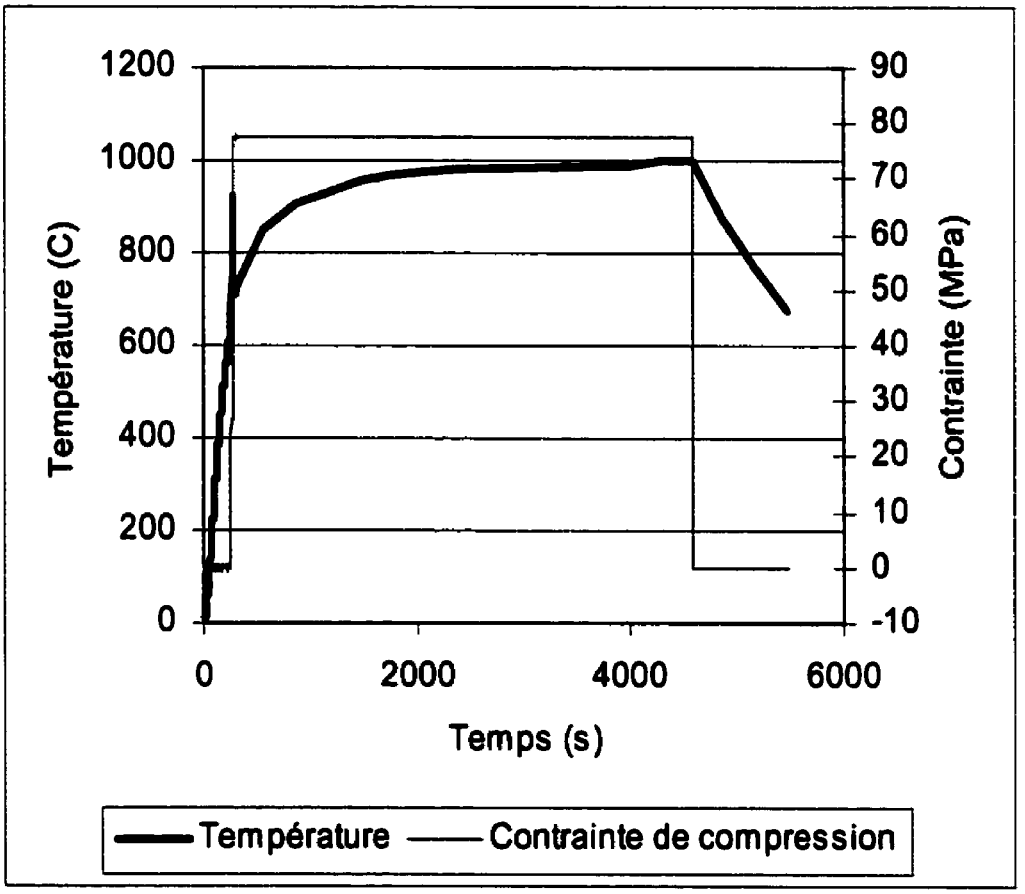


Figure 2.16 : Température et contrainte appliquée telles que mesurées lors de la synthèse/densification du comprimé #17

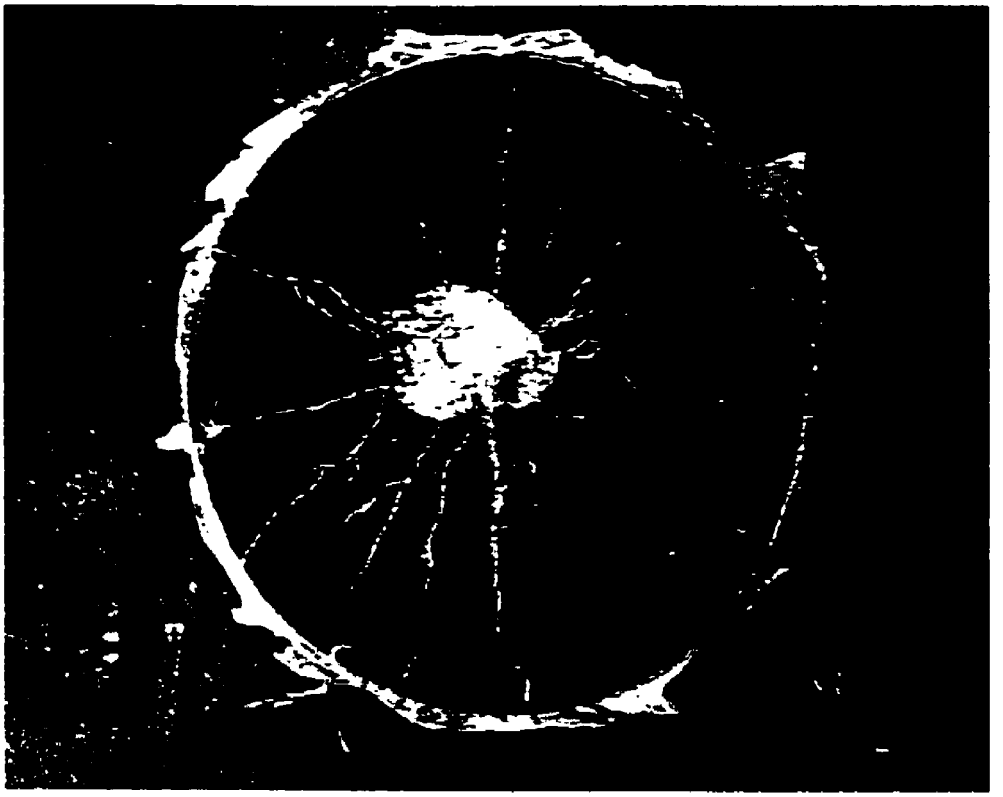


Figure 2.17 : Coupe de l'échantillon #17 après synthèse/densification révélant la présence, en son centre, d'un pore de grande dimension

Ces résultats inattendus entraînèrent une légère modification à la procédure de synthèse/densification, soit l'ajout d'un délai de trois minutes entre la combustion du comprimé et l'application de la contrainte de compression. En effet, la présence d'une trop grande quantité de phase liquide transitoire au moment de la combustion pourrait avoir été la cause de l'extrusion de liquide et de la formation du pore central. En ajoutant un tel délai, il est certain qu'il ne reste plus de liquide lors de l'application de la contrainte, la durée de la phase

liquide transitoire n'étant généralement que de quelques secondes (Stoloff et Alman, 1991).

La figure 2.18 montre la surface de l'échantillon #18, synthétisé grâce à la procédure modifiée. Aucune extrusion ni pore central n'ont été observés. Cependant, la présence de macropores indiquait que les paramètres de synthèse/densification n'étaient pas encore optimaux.

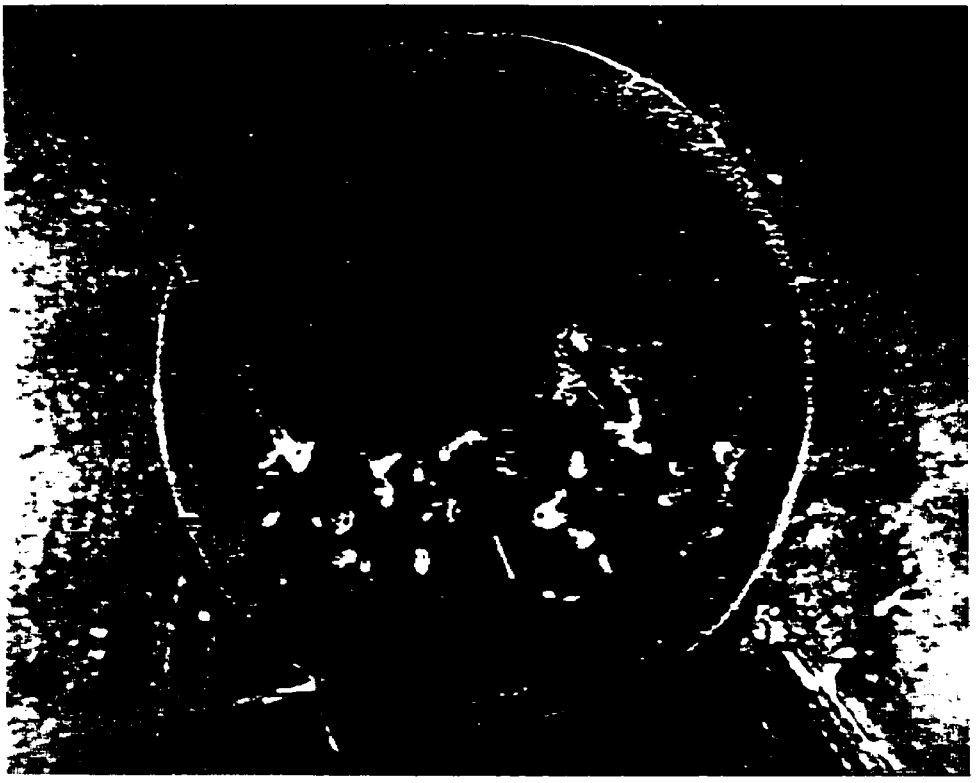


Figure 2.18 : Coupe de l'échantillon #18 après synthèse/densification

La contrainte appliquée et la durée d'application ont alors été augmentées progressivement (tableau 2.6 et figures 2.19 et 2.20) jusqu'à l'obtention d'un échantillon dépourvu de macropores (figure 2.21). Les conditions expérimentales optimales (3 minutes de délai, pressage à 210-220 MPa pendant 4 heures) ont ensuite été utilisées tout au long du projet pour la production de disques denses de Fe_2Al_5. Le cycle thermomécanique complet est alors similaire à celui de l'échantillon #21 pour toutes les expériences de synthèse/densification subséquentes (voir figure 3.7).

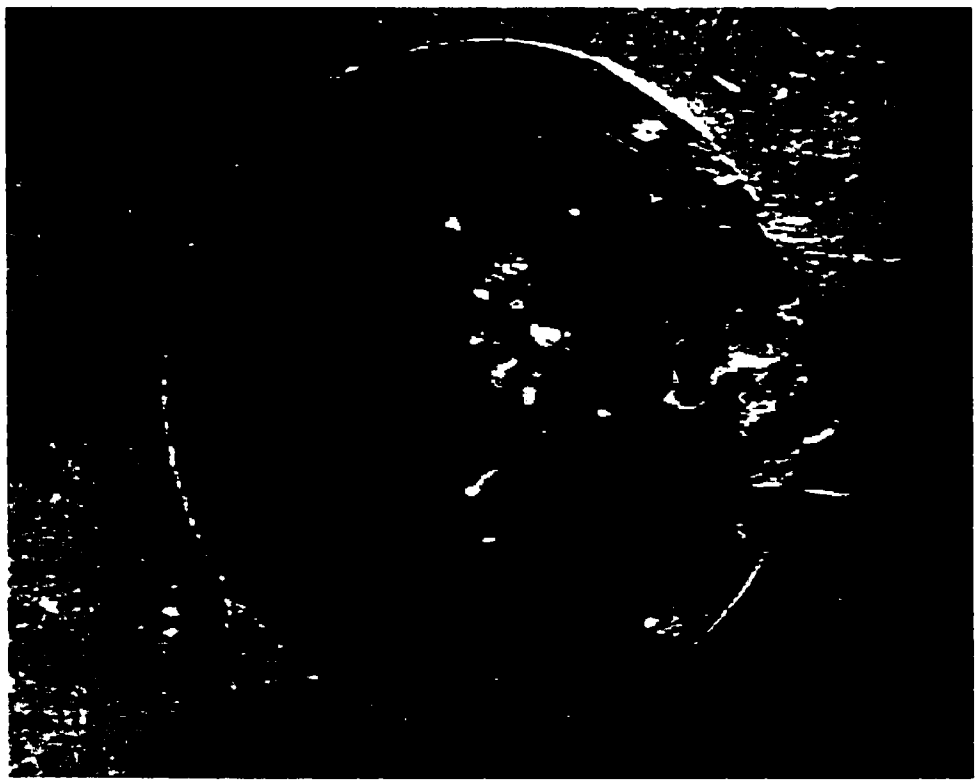


Figure 2.19 : Coupe de l'échantillon #19 après synthèse/densification

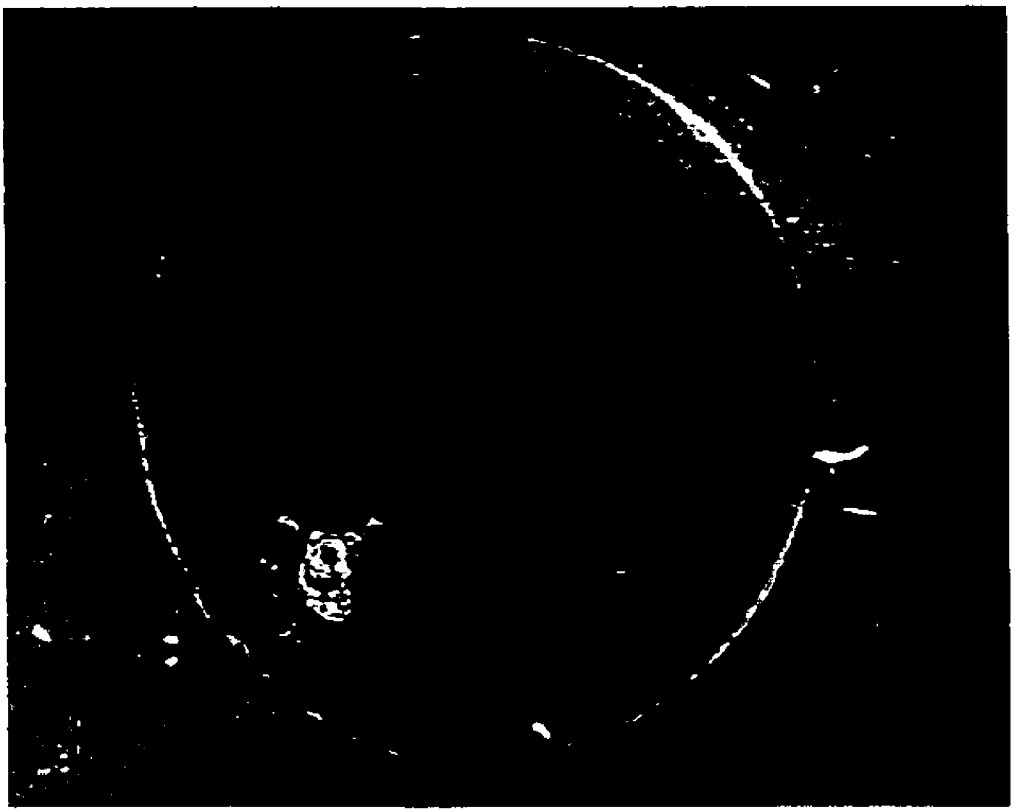


Figure 2.20 : Coupe de l'échantillon #20 après synthèse/densification

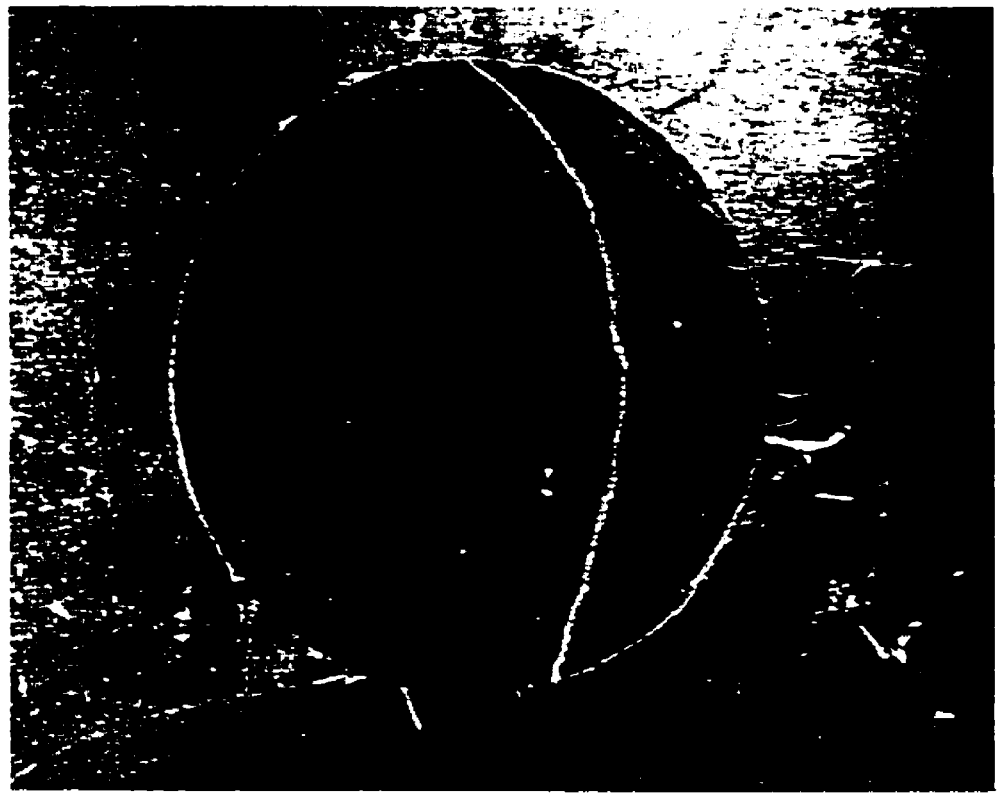


Figure 2.21 : Coupe de l'échantillon #21 après synthèse/densification

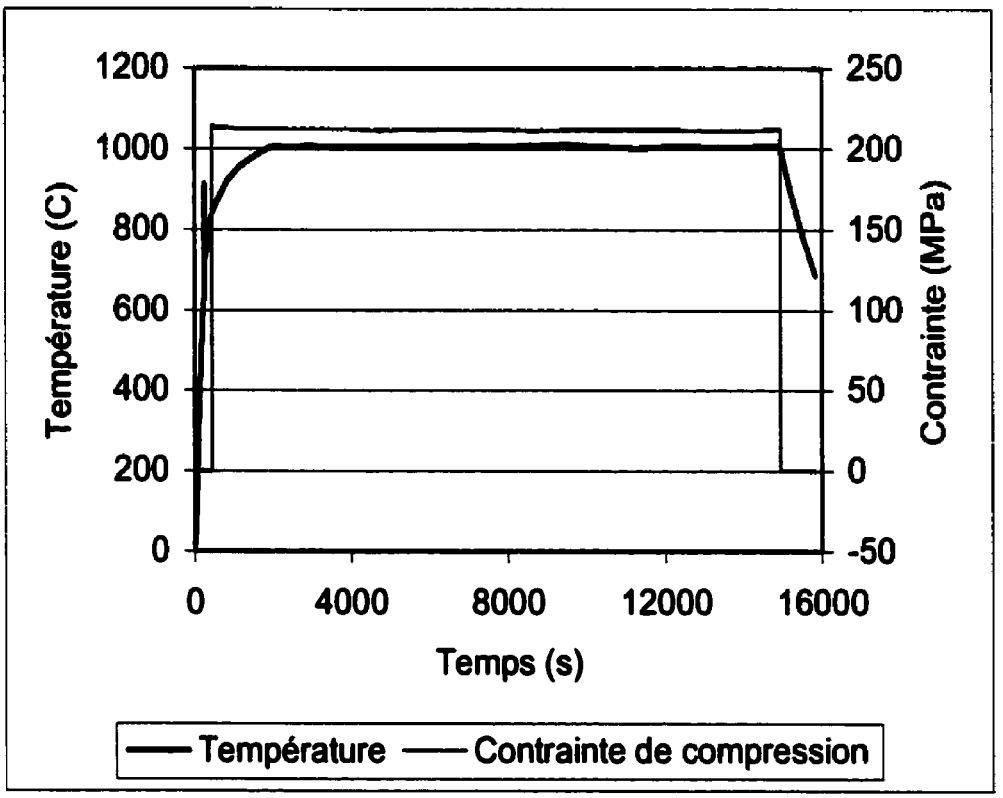


Figure 2.22 : Température et contrainte appliquée telles que mesurées lors de la synthèse/densification du comprimé #21

La présence de micropores n'a toutefois pu être complètement inhibibée. Cependant, la taille et la concentration de ces micropores paraissaient similaires a priori pour les échantillons 17 à 21. La figure 2.23 en est un exemple représentatif.

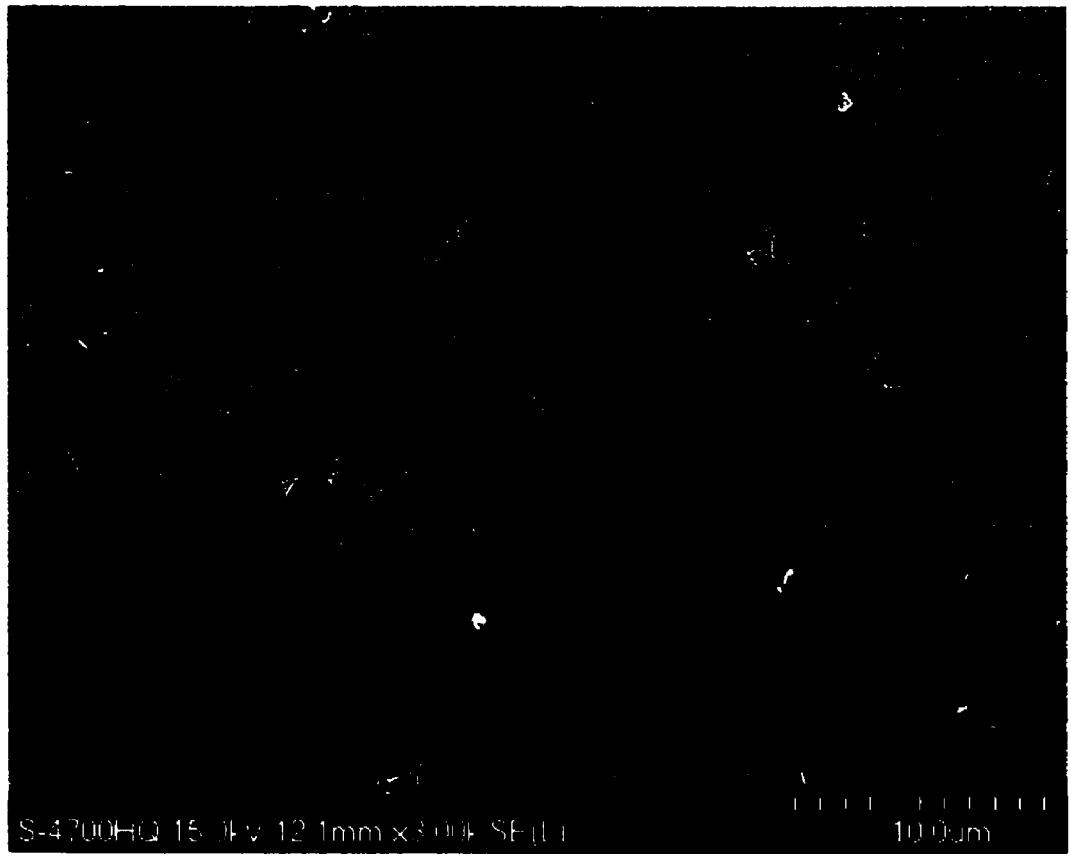
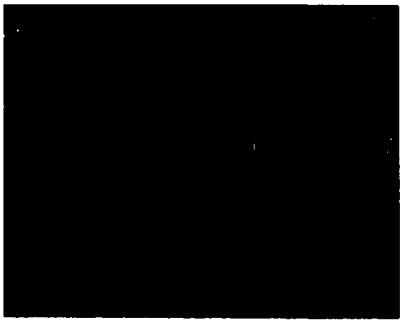


Figure 2.23 : Micropores typiques observés dans l'échantillon # 21A (micrographie MEB, électrons secondaires, 3000 x)

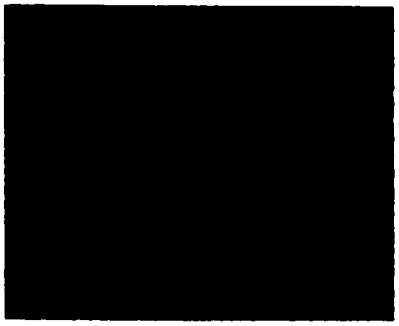
Les figures 2.24 et 2.25 présentent respectivement une zone de l'échantillon #21A (MEB) et les cartes rayons x de cette même région. Ces micrographies permettent de confirmer la très grande homogénéité de l'échantillon (où 1 pixel = 1 μm). La composition de l'échantillon a été mesurée par EDS quantitatif et les résultats de ces mesures sont donnés à la figure 2.26 et au tableau 2.7. On constate que la composition obtenue pour cet échantillon est encore meilleure que celle de l'échantillon #13 (sans pression), qui était elle-même des plus satisfaisantes.



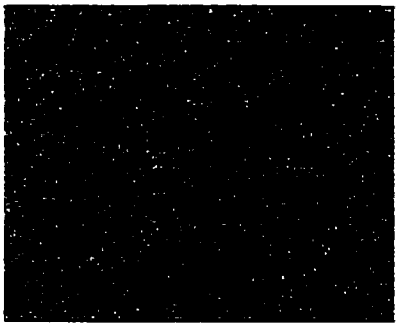
Figure 2.24 : Micrographie (MEB) d'une zone typique de l'échantillon #21A



a)



b)



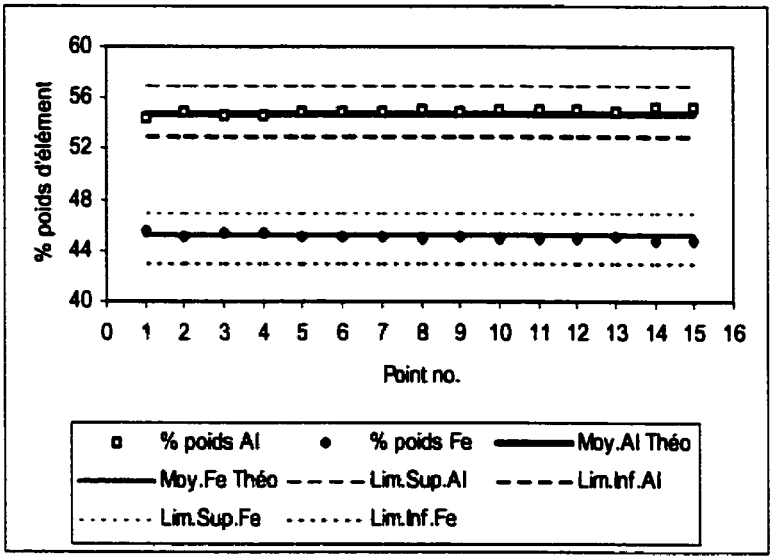
c)

Figure 2.25 : Cartographie rayons x de l'échantillon #21 (15kV, 650 x):

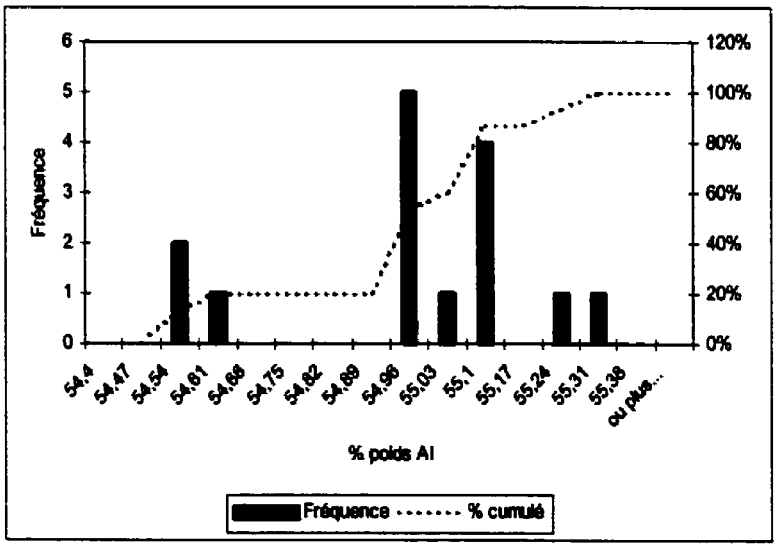
a) image électrons secondaires;

b) carte Fe;

c) carte Al.



a)



b)

Figure 2.26 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour l'échantillon #21 (15 kV, correction ZAF, standards Fe et Al purs) :

a) % poids Fe et Al;

b) distribution des % poids Al.

Tableau 2.8 : Statistiques descriptives pertinentes, analyses EDS quantitatives, échantillon #21A

	Fe (% poids)	Al (% poids)	Fe/Al
Moyenne :	45,07	54,93	0,820
Erreur-type :	0,06	0,06	0,002
Médiane :	45,06	54,94	0,820
Écart-type :	0,240	0,240	0,008
Variance :	0,058	0,058	$6{,}37\times10^{-5}$
Plage :	0,83	0,83	0,028
Minimum :	44,69	54,48	0,808
Maximum :	45,52	55,31	0,836
Niveau de confiance (95%) :	0,133	0,133	0,0044

2.3) Synthèse et caractérisation de δ

Le composé intermétallique δ ($FeZn_{10}$) a déjà été synthétisé par diverses techniques, soit par la méthode du « liquidus - pressage à chaud » (Besseyrias et al., 1997; Gellings et al., 1979; Gu et al., 1990), par homogénéisation de comprimés de poudres métalliques sous une pression positive d'argon (Ghafari et al., 1991), par fonte sous vide suivie d'un recuit d'homogénéisation (Hong et Saka, 1997), par mécanosynthèse suivi d'un recuit d'homogénéisation (Liu et al., 1996) ainsi que par homogénéisation sous vide de comprimés de poudres métalliques (Grant et al., 1995). De plus, le composé δ + 5 % poids Al a été synthétisé par alliage mécanique/recuit d'homogénéisation (Uwakweh et Liu, 1997) et des composés biphasés « Γ_1-δ + 0,5 ou 1 % poids Al » et « δ-ζ + 0,5 ou 1 % poids Al » ont été produits par homogénéisation sous vide de comprimés de poudres métalliques (Coddington et Cook, 1995).

Dans le cadre de ce projet de doctorat, la composition exacte de δ choisie sera de 9,25% poids Fe et 90,75 % poids Zn (10,66 % at. Fe et 89,34% at. Zn), ce qui correspond à la composition moyenne de la zone de stœchiométrie de δ (de 7 à 11,5 % poids Fe). La formule exacte du composé sera alors $FeZn_{8,38}$, avec un rapport Fe/Zn (poids sur poids) de 0,10193. Cette composition sera la même pour toutes les expériences.

La technique de synthèse utilisée fera appel à une combinaison des méthodes employées par Grant *et al* (1995) et Gellings *et al* (1979). En effet, des comprimés de mélanges de poudres Fe-Zn seront préparés de la même façon que les comprimés de Fe_2Al_5, soit :

i) Pesée d'environ 10 g (au 0,0001 g près) de poudres dans une bouteille de verre;
ii) Mélange manuel des poudres à l'aide d'une spatule en acier afin de délicatement briser tout agglomérat de poudre visible à l'œil nu;
iii) Mélange des poudres dans cette bouteille par rotation horizontale à 60 tours par minute et pendant 2 heures;
iv) Transfert du mélange dans une matrice de pressage à froid en acier inoxydable de 12,5 mm (½") de diamètre interne. La matrice et le piston utilisés ont été préalablement nettoyés au méthanol, puis lubrifiés par pressage d'un comprimé de poudre d'acide stéarique;
v) Pressage à froid (grâce à une presse manuelle) sous une pression de 10 tonnes métriques (≈ 774 MPa) pendant 2 minutes.

Une coupe d'un comprimé initial Fe-Zn est présentée aux figures 2.27 a) et b). On constate que le zinc s'est déformé et que le taux de porosité est très faible. De plus, les particules de fer sont réparties de façon uniforme dans le volume du comprimé.

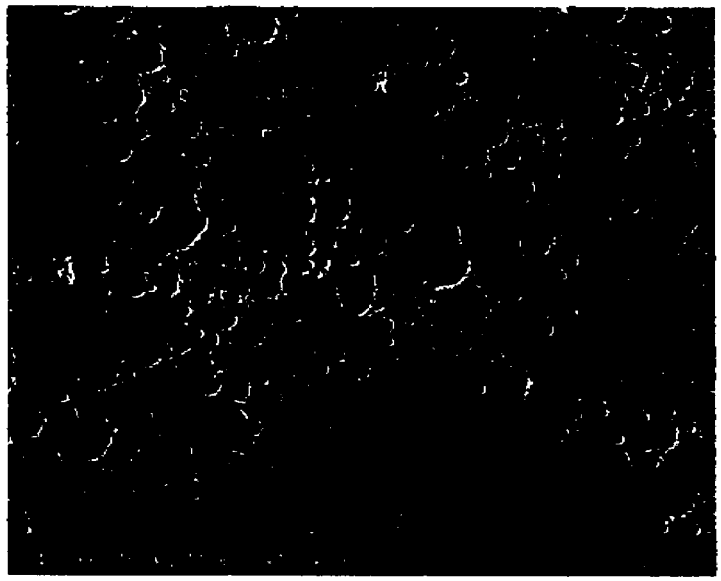
Chaque comprimé sera ensuite encapsulé sous vide et inséré dans un four tubulaire horizontal à trois zones de contrôle afin de maintenir une température uniforme sur toute la longueur des ampoules de quartz (~10 cm). Une montée en température lente de 1°C par minute sera imposée afin de limiter l'évaporation de zinc jusqu'à la température de recuit, qui sera de 580°C (durée de la rampe = 9h40). Cette température d'homogénéisation sera maintenue pendant 20 jours. Une fois l'homogénéisation terminée, les ampoules subiront une trempe à l'eau et les échantillons d'intermétallique recueillis seront analysés afin de déterminer leur nature et leur composition.

Il avait été prévu que les échantillons destinés à la production de disques denses de δ seraient ensuite soumis à un pressage à chaud sous argon à 380°C et 50 MPa pendant 24 heures. Toutefois, cette étape a été éliminée à cause de la trop grande possibilité d'une évaporation significative de Zn lors du traitement de densification.

Le choix de la température d'homogénéisation (580°C) peut être justifié grâce au diagramme binaire Fe-Zn présenté à la figure 2.28. En effet, cette température est suffisamment élevée pour permettre l'interdiffusion des composantes dans une période de temps raisonnable, tout en étant assez basse pour limiter l'évaporation du zinc lors du traitement thermique. De plus, une homogénéisation du comprimé en maintenant celui-ci dans la zone de stabilité de δ, soit environ 30°C sous le solidus (voir figure 2.28 b)), permet d'éviter la formation d'une phase liquide qui pourrait nuire à l'uniformisation de la composition de l'intermétallique.



a)

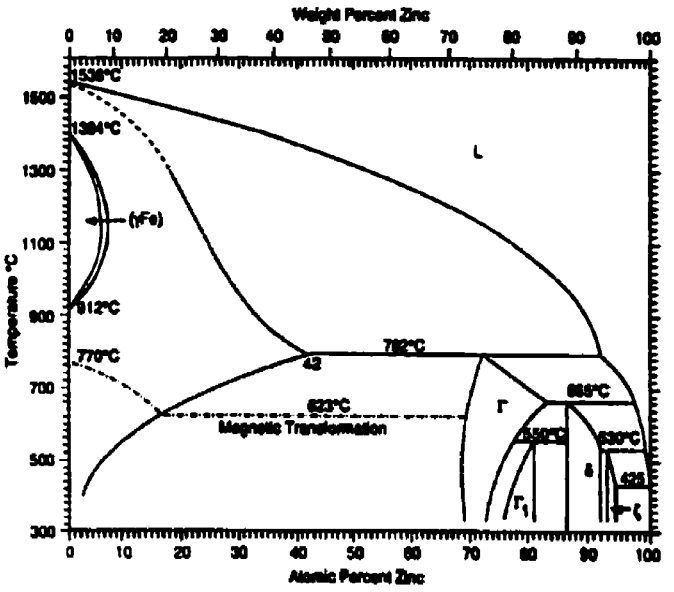


b)

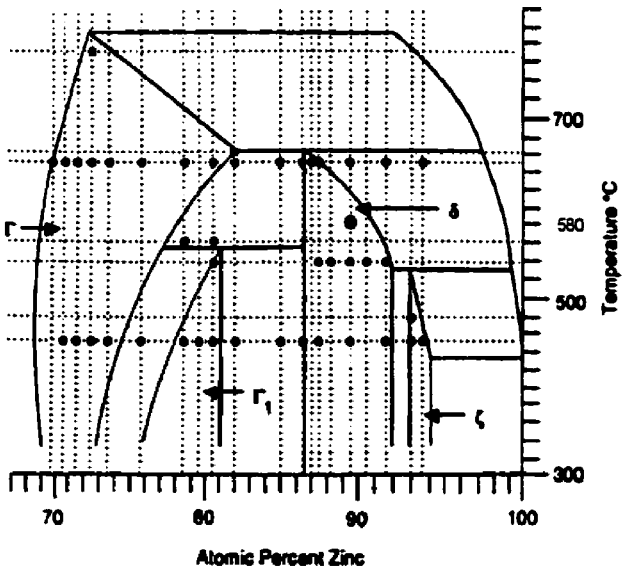
Figure 2.27 : Micrographies (MEB) d'un comprimé de poudres Fe-Zn (#17) montrant la répartition des particules de fer (gris foncé) et de zinc (gris pâle) :

a) 250 x ;

b) 1000 x



a)



b)

Figure 2.28 : Diagramme binaire Fe-Zn :

a) Complet (Kubaschewski, 1982);

b) Coin riche en zinc (Grant et al., 1995); le point indique la combinaison « composition – température » cible pour la synthèse de δ

Quant aux techniques de caractérisation qui seront employées, celles-ci seront les mêmes que dans le cas de Fe_2Al_5, soit la diffraction des rayons x et la microscopie électronique à balayage (EDS quantitatif et cartes EDS qualitatives) (voir *2.2) Synthèse et caractérisation de Fe_2Al_5*).

2.3.1) Résultats expérimentaux

La synthèse du composé $FeZn_{10}$ s'est révélée être beaucoup plus difficile à réaliser que celle de Fe_2Al_5; elle aurait pu, en soit, être le sujet d'un projet de maîtrise ou de doctorat. Le principal obstacle à surmonter est la très grande tendance à l'évaporation du zinc. Ce phénomène nécessite un contrôle très serré du profil de température auquel le comprimé Fe-Zn est exposé durant les expériences de diffusion de longue durée. Évidemment, la réussite n'a pas été instantanée (voir annexe A), mais l'objectif a été atteint.

L'expérience « réussie » de synthèse de δ à partir des comprimés #D12 à D14 a été lancée pour une durée de 20 jours; le tableau 2.9 présente les données pertinentes concernant les comprimés fer-zinc utilisés lors de cette expérience. Les températures mesurées par les cinq thermocouples calibrés (voir annexe B) situées dans la zone centrale du four ont été enregistrées par ordinateur au rythme d'une acquisition à toutes les trois minutes et sont reproduites de façon graphique à la figure 2.29. La figure 2.30 présente, pour sa part, la moyenne et l'écart-type des températures pour chaque thermocouple en fonction de la position dans le four, ce qui donne un aperçu du profil de température moyen obtenu expérimentalement.

Tableau 2.9 : Données concernant les comprimés fer-zinc initiaux

	Comprimé #D12	Comprimé #D13	Comprimé #D14
Durée d'homogénéisation (jours)	20	20	20
Période d'homogénéisation	21 décembre 99 au 10 janvier 2000		
Masse de poudre de fer (g)	0,9251	0,9251	0,9254
Masse de poudre de zinc (g)	9,0760	9,0760	9,0792
Masse initiale du comprimé (g)	9,9172	9,9474	9,9748
Diamètre du comprimé (mm)	12,71	12,71	12,71
Longueur du comprimé (mm)	11,04	11,08	11,11
Volume du comprimé (cm^3)	1,401	1,406	1,410
Densité initiale du comprimé (g/cm^3)	7,080	7,076	7,068
Densité relative initiale du comprimé (%)*	97,98	97,92	97,81

*Pour une densité théorique de 7,226 g/cm^3 calculée à partir des données de Cook et Grant (1995)

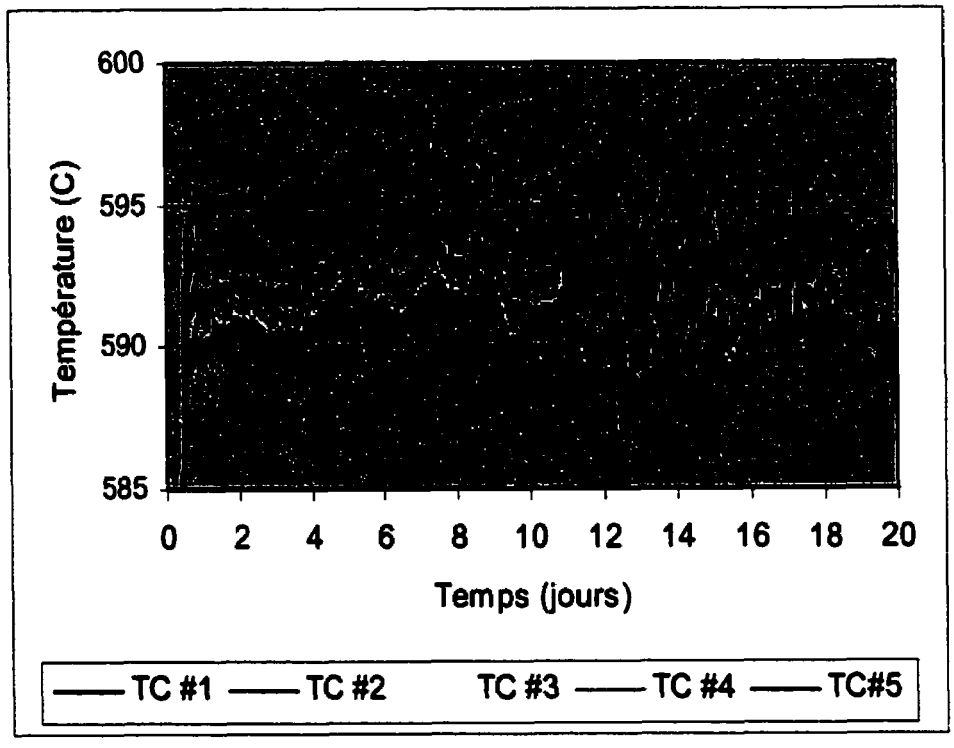


Figure 2.29 : Températures mesurées dans la zone centrale lors de la synthèse de δ à partir des comprimés D12, D13 et D14 (le thermocouple #3 est situé au centre, soit juste au-dessus des comprimés)

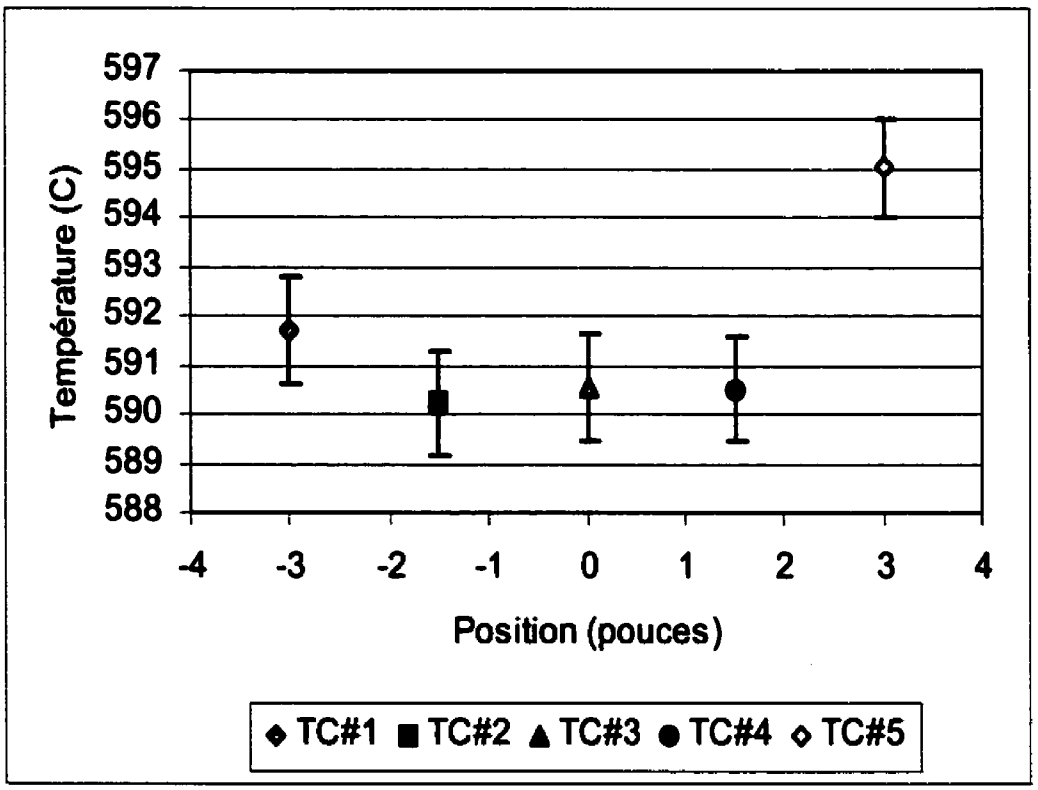


Figure 2.30 : Températures moyennes (et écart-types) mesurées par les thermocouples en fonction de leur position dans la zone centrale (expérience de synthèse de δ à partir des comprimés D12, D13 et D14)

Les ampoules sous vide ont une longueur variant entre 7,5 et 10 cm (3 à 4 pouces) et le comprimé de poudres Fe-Zn est situé en plein centre des ampoules (chaque comprimé mesurant environ 1 cm de long). Ceci signifie que le thermocouple #3 donne la température au niveau du comprimé et que les thermocouples #2 et #4 mesurent les températures aux bouts des ampoules (les trois ampoules sont insérées parallèlement dans le tube, si bien que les échantillons sont soumis aux mêmes conditions de température).

La figure 2.29 montre clairement que les variations de température entre les thermocouples se produisent de façon synchrone, tandis que la figure 2.30 indique que les ampoules sont situées dans une zone où le profil de température moyen est essentiellement plat. Étant donné qu'aucune trace de condensation de zinc n'a été décelée à l'intérieur des ampoules renfermant les comprimés #D12, D13 et D14, il semble que les conditions thermiques à l'intérieur du four soient suffisamment bien contrôlées pour permettre la synthèse de $FeZn_{10}$.

La caractérisation complète du comprimé #D12 est présentée en *2.3.1.1) Caractérisation des composés Fe-Zn obtenus.*

2.3.1.1) Caractérisation des composés Fe-Zn obtenus

Les résultats de la caractérisation de l'échantillon #D12 (traitement thermique de 20 jours) seront maintenant présentés afin de confirmer la nature et la composition du composé obtenu par homogénéisation sous vide.

2.3.1.1.1) Diffraction des rayons x

La figure 2.31 montre le cliché de diffraction de l'échantillon #D12A (qui est en fait une tranche de l'échantillon D12; les tranches D12B et D12C ont été employées lors des expériences de disque tournant). On peut voir qu'il n'y a aucun pic de Fe, de Zn ou de ZnO et que seuls les pics qui correspondent à « δ - 8,78% poids Fe » sont identifiables. Quelques pics mineurs situés aux alentours de 2θ = 70° restent à identifier, mais une vérification exhaustive des données contenues dans les fiches JCPDS indiquent que ces pics ne coïncident ni avec un composé Fe-Zn ni avec un oxyde de fer ou de zinc; ces pics sont peut-être des pics de δ qui n'avaient pas, à ce jour, été identifiés. Cette figure semble alors indiquer que le composé en présence est bien δ.

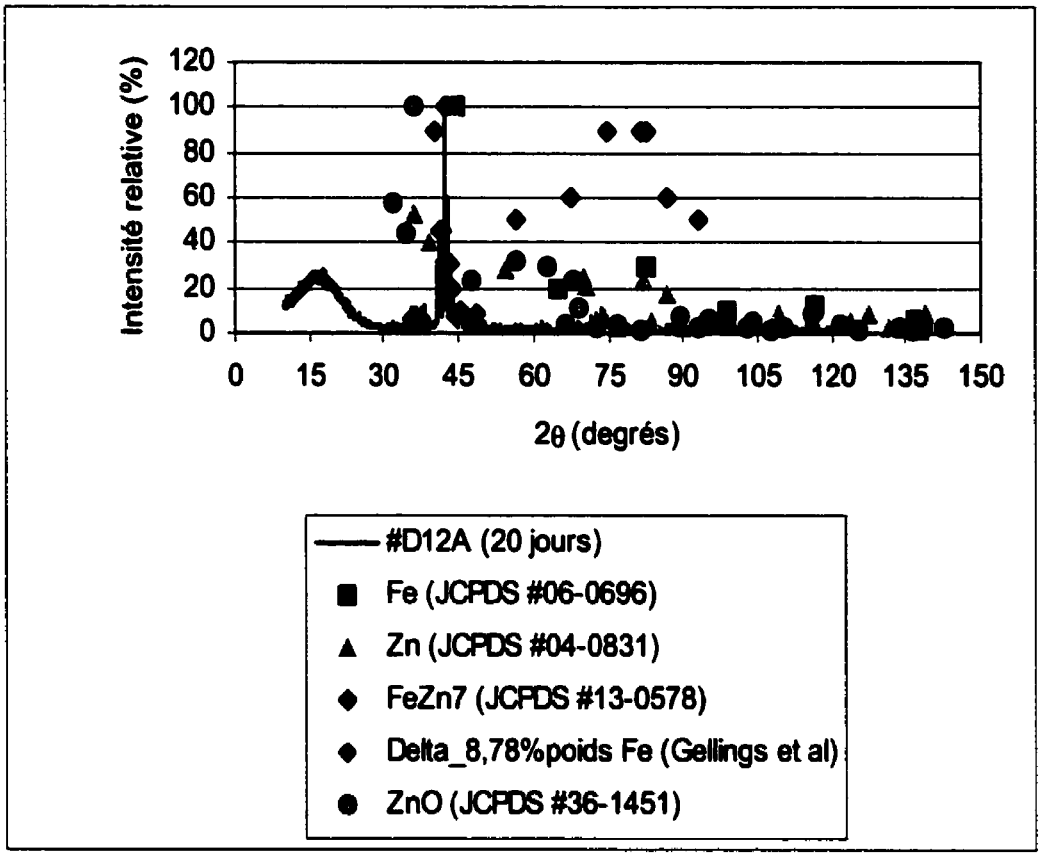


Figure 2.31 : Comparaison entre le cliché de DRX de l'échantillon #D12A et les données provenant de la littérature

2.3.1.1.2) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de vérifier l'homogénéité et la composition de l'échantillon #D12A et ce, de la même façon que pour le Fe_2Al_5 (*voir 2.2.2.2.2*).

La figure 2.32 montre une coupe de l'échantillon D12A après polissage. On constate que le taux de porosité de cet échantillon est très élevé. Une vue agrandie de la zone centrale de cette micrographie est présentée aux figures 2.33 a) (électrons secondaires) et b) (électrons rétrodiffusés); il ne semble y avoir qu'une seule phase en présence.

Des cartes rayons x pour le fer et le zinc ont été obtenues pour cette zone (figure 2.34). sur ces images, le grossissement a été calculé afin que chaque pixel corresponde au diamètre de la goutte d'émission des rayons x dans $FeZn_{10}$ (pour 15 kV), soit ~0,36 µm, tel que calculé par une simulation Monte-Carlo. On peut alors constater que l'intermétallique semble presque complètement homogène (quelques petites traces de Fe plus intenses). Ces résultats sont très satisfaisants et indiquent qu'une durée d'homogénéisation de 20 jours est suffisante pour les besoins de ce projet.

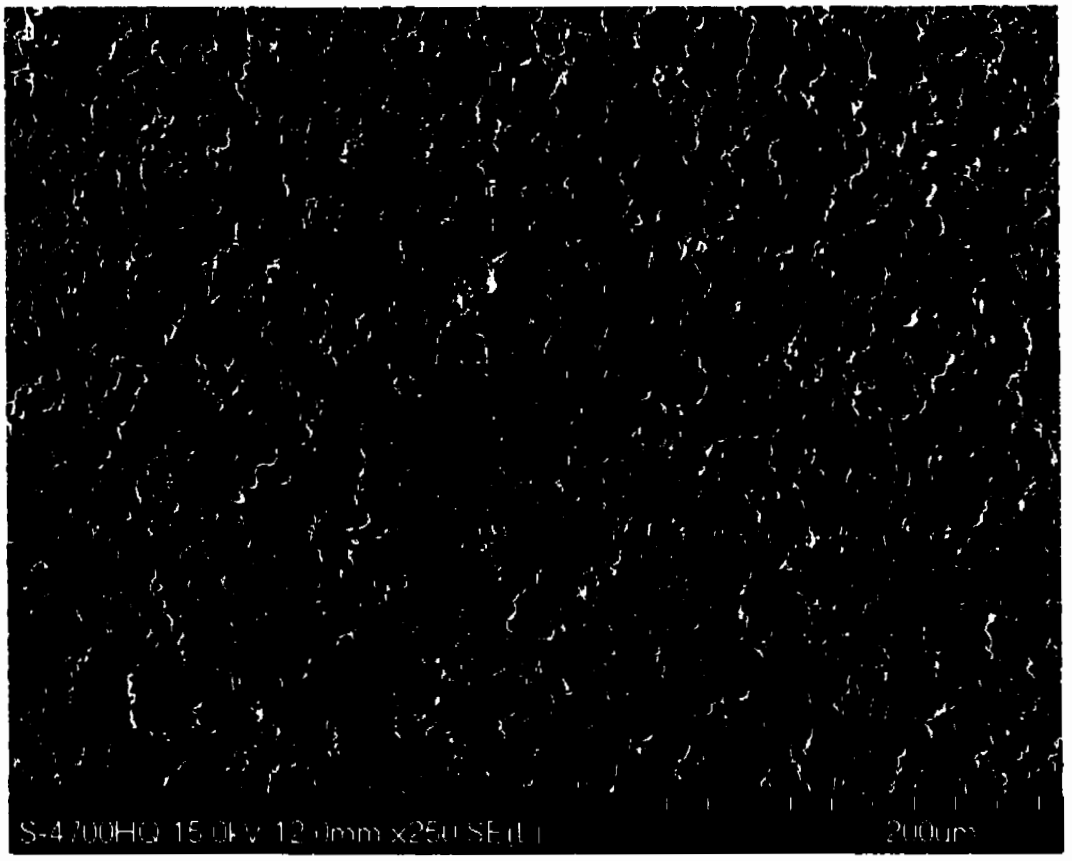
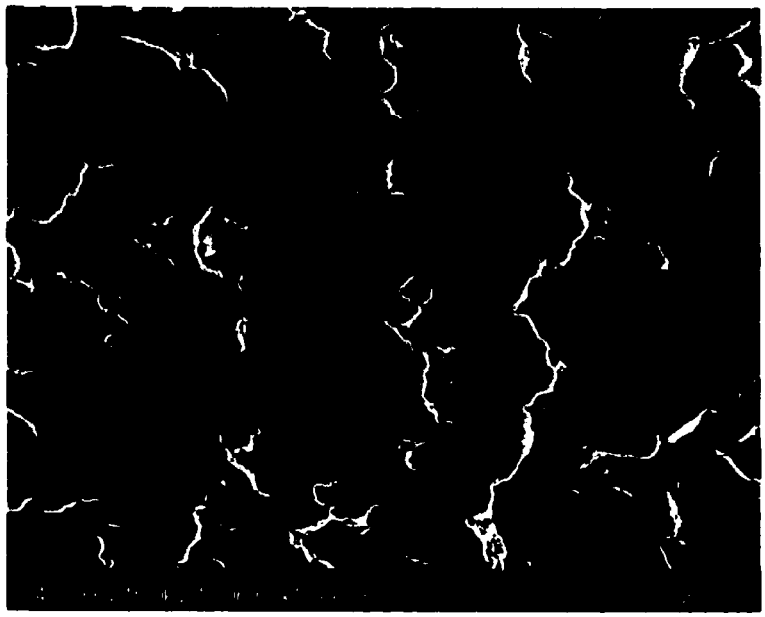
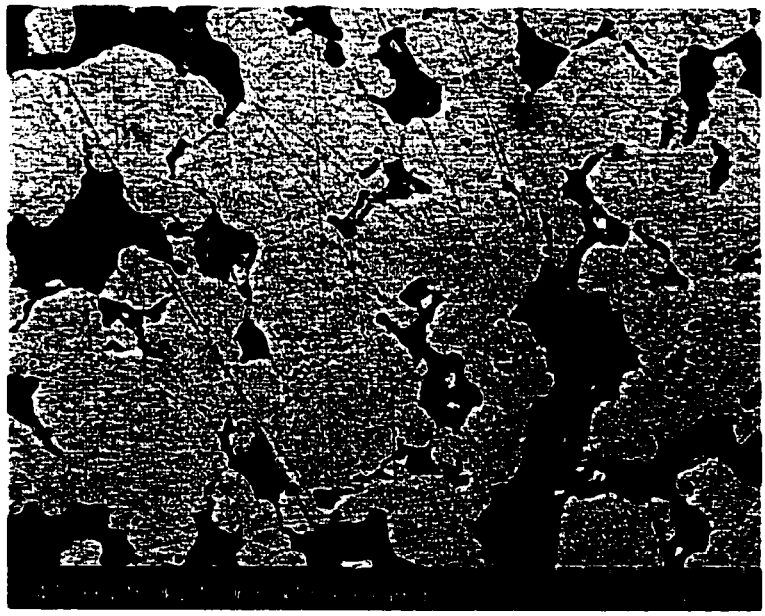


Figure 2.32 : **Micrographie à faible grossissement d'une coupe polie de l'échantillon #D12**



a)

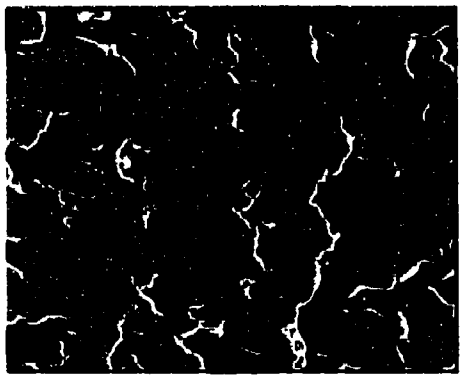


b)

Figure 2.33 : Agrandissement du centre de la figure 2.32 :

a) électrons secondaires;

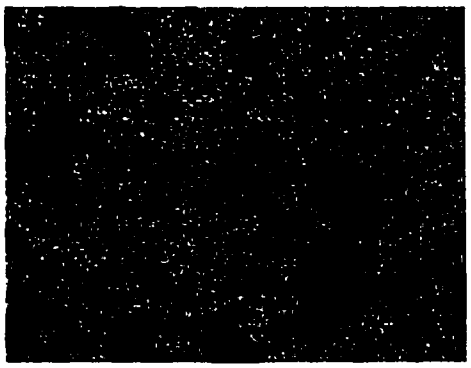
b) électrons rétrodiffusés



a)



b)



c)

Figure 2.34 : Cartographie rayons x de l'échantillon # D12A (15 kV, 1500 x) :

a) image électrons secondaires;

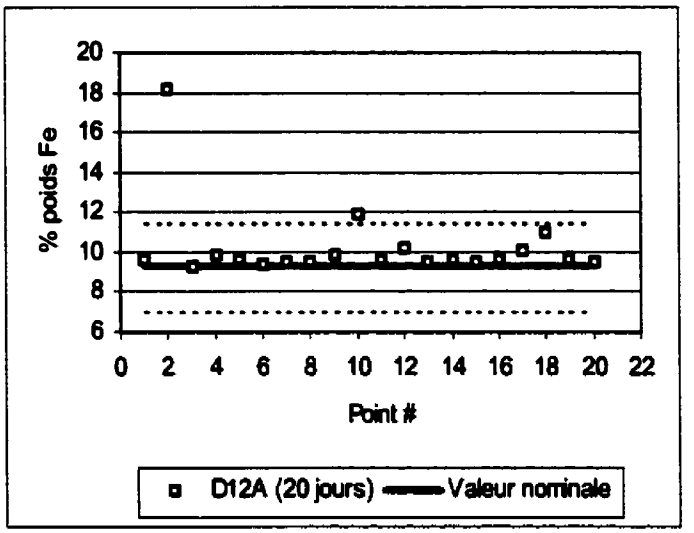
b) carte Fe;

c) carte Zn.

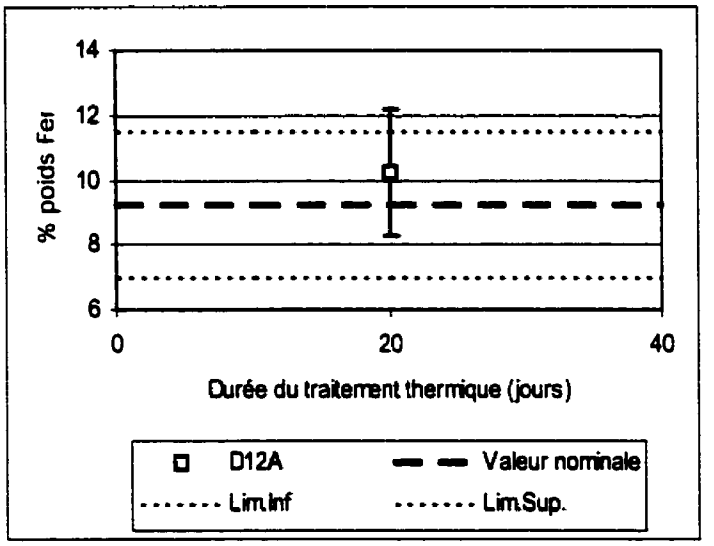
La composition de l'échantillon # D12A a été mesurée par une série d'analyses EDS quantitatives (standards de Fe et de Zn purs, correction phi-rho-z). Les mesures (au nombre de 20) ont été effectuées au hasard sur une surface polie d'environ 1 cm^2 de diamètre. Les résultats sont illustrés à la figure 2.35 a) où l'on donne la concentration en fer mesurée pour chacun des points, la valeur nominale visée (9,25% poids Fe) ainsi que la gamme de stœchiométrie de δ, soit de 7 à 11,5 % poids Fe (pointillés fins).

Cette figure permet de constater que les valeurs obtenues pour D12A sont généralement très près de la valeur nominale, quoique légèrement au-dessus de celle-ci (ce qui pourrait signifier qu'une faible évaporation de Zn s'est produite durant le traitement thermique). Seulement deux valeurs sur vingt dépassent la limite de solubilité du fer dans δ, mais l'une d'entre elle est très élevée (~18% poids Fe)

La figure 2.35 b) présente de façon graphique la moyenne et l'écart-type de ces mesures.



a)



b)

Figure 2.35 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour l'échantillon #D12A (15kV) :

a) % poids Fe pour chaque mesure;

b) moyenne et écart-type.

2.4) Chambre d'expérimentation

Le montage expérimental où les différentes expériences de transformation des intermétalliques seront effectuées est schématisé à la figure 2.36. La conception de ce montage a été basée sur les montages d'étude de transfert de matière par disques tournants de certains auteurs (Eremenko et Natanzon, 1966; Tunca et al., 1990).

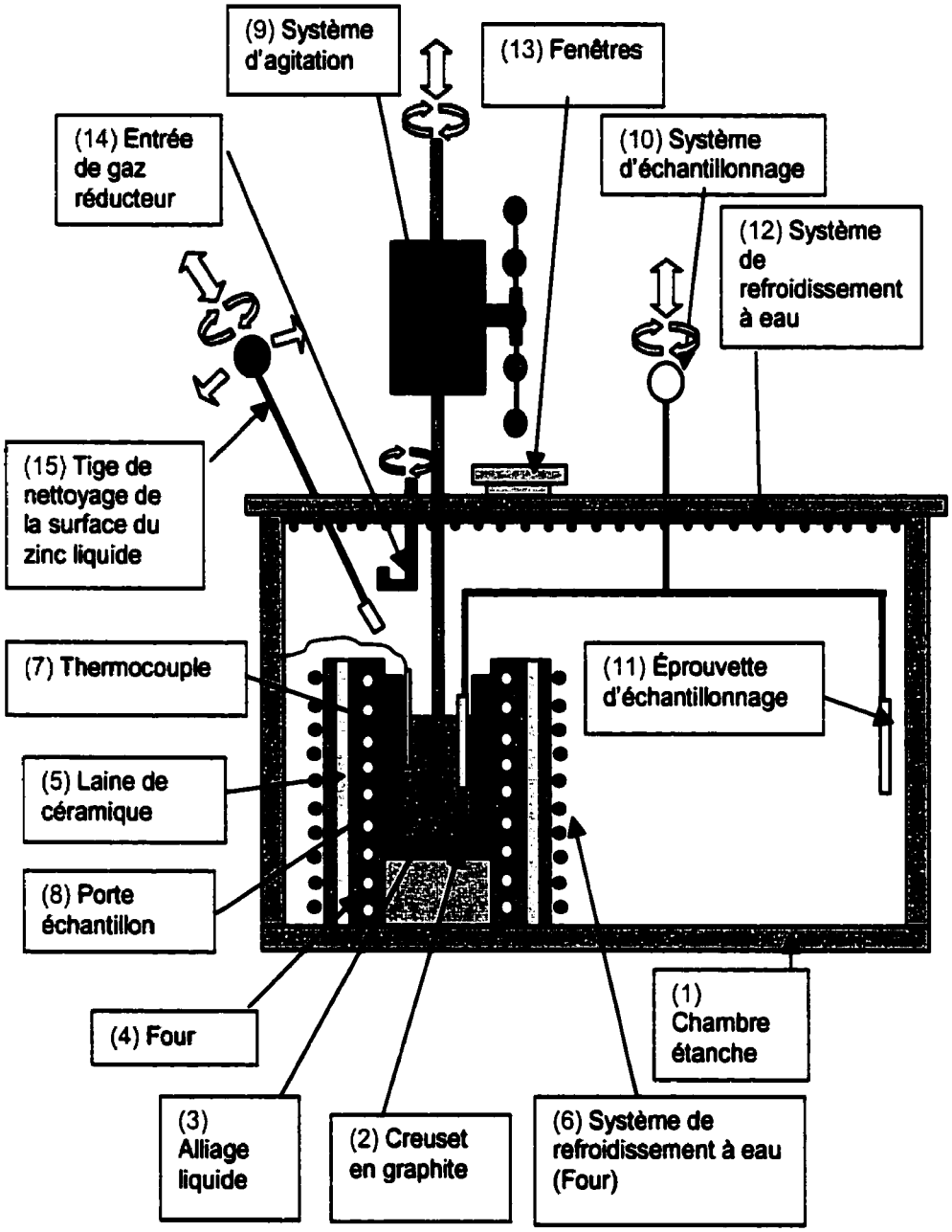


Figure 2.36 : Schéma de la chambre d'expérimentation

Ce montage est constitué d'une chambre étanche en acier inoxydable (1) à l'intérieur de laquelle est installé le creuset de graphite (2) contenant l'alliage Zn(Al,Fe) liquide (3) au centre d'un four à résistances (4), lui-même entouré d'une mince couche de laine de céramique (5), puis d'un système de refroidissement à eau (6). Ce dernier rend possible la réduction de l'épaisseur de réfractaire autour du four, ce qui permet d'optimiser l'occupation de l'espace dans la chambre étanche.

Un thermocouple (7) est immergé sous la surface de l'alliage liquide, de même que le porte échantillon (8). Ce dernier est fixé au bout d'une tige en acier inoxydable mise en rotation par un système d'agitation (9) pouvant imposer des vitesses de rotation comprises entre 60 et 2300 tours par minute (6,28 à 240,86 radians par seconde). Les configurations du creuset et des composantes immergées sont décrites en détail en *2.4.1) Expériences avec disques tournants*

Un système d'échantillonnage (10) muni d'éprouvettes spéciales en pyrex (11) permet de recueillir une petite quantité (~ 2 à 4 g) de métal liquide à chaque prise d'échantillon. Étant donné que ce système d'échantillonnage est composé de huit branches à chacune desquelles est fixée une éprouvette, un total de huit échantillons d'alliage liquide peut être récolté durant une expérience donnée. Les éprouvettes d'échantillonnage sont décrites en *2.4.1) Expériences avec disques tournants*.

La surface inférieure du couvercle en aluminium de la chambre d'expérimentation est refroidie à l'eau (12). Le couvercle est muni de deux fenêtres (13) permettant l'observation des manipulations à l'intérieur de la chambre, d'une entrée de gaz (14), et d'un système rendant possible le balayage de la surface du bain d'alliage (15).

2.4.1) Expériences avec disques tournants

Les configurations géométrique du creuset et des pièces immergées lors des expériences avec disques tournants sont schématisées à la figure 2.37.

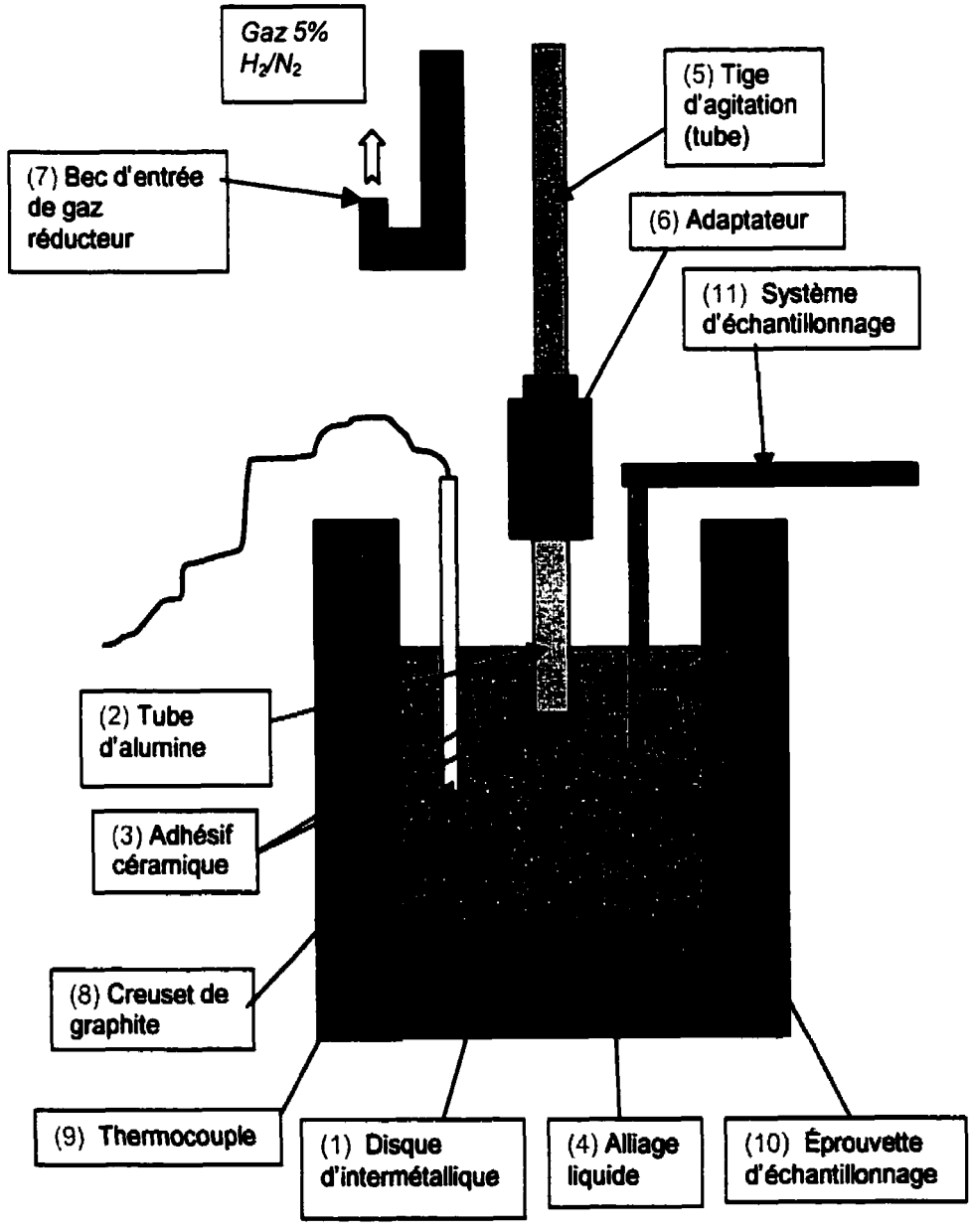


Figure 2.37 : Schéma du creuset et de l'ensemble des composantes immergées lors des expériences avec disques tournants

Avant le début d'une expérience de transformation avec disque rotatif, un thermoucouple de type « K » très fin est collé (avec un adhésif céramique) à la surface non-polie d'un disque d'intermétallique Fe-Al ou Fe-Zn (12.7 mm de diamètre) préalablement poli (1). Ce dernier est collé (face polie vers le bas) à l'extrémité d'un tube d'alumine (2) grâce à un adhésif céramique (3) dont une couche est aussi appliquée sur le tranchant du disque afin de n'exposer à l'alliage liquide (4) que la surface inférieure du disque. Les fils du thermocouple sont ensuite passés à l'intérieur du tube d'alumine et du tube d'agitation pour être branchés à un joint rotatif (au mercure) permettant de relier un thermocouple en rotation à l'interface d'un ordinateur.

L'alumine a été choisie comme matériau pour le tube de fixation du disque afin de réduire les pertes thermiques par conduction le long de cette tige et ainsi éviter une chute de température du bain de zinc liquide lorsque le disque y est immergé. De la même façon, l'adhésif céramique (*Ceramabond 571* de Aremco Products Inc.) a été choisi car son coefficient de dilatation thermique α (12,6 µm/m °C à 20°C) est près de celui de l'alumine (7,9 µm/m °C à 20°C) et est semblable à celui de Fe_2Al_5 (12,1 µm/m °C 20°C (Ryabov, 1973)), ce qui réduit les risques de décohésion due à la différence de dilatation thermique de ces matériaux. De plus, l'utilisation de cet adhésif (à base de magnésie) comme revêtement protecteur pour la surface latérale du disque permet de réduire les pertes thermiques au niveau du bain comparativement à celles pouvant survenir si une gaine en graphite était utilisée.

Le tube d'alumine est ensuite fixée à la tige d'agitation creuse (5) à l'aide d'un adaptateur en bronze (6) et le couvercle de la chambre d'expérimentation est refermé. Le disque d'intermétallique est alors maintenu à une hauteur suffisamment élevée au-dessus de la surface du zinc liquide pour que le bec d'entrée de gaz réducteur (7) puisse être tourné afin d'injecter le gaz (5% H_2/N_2

à 20°C) directement sur le disque durant le chauffage et la fusion de l'alliage dans le creuset de graphite (8). Ceci contribue à éviter une surchauffe de l'intermétallique causée par le rayonnement et la convection provenant du four et de l'alliage Zn(Al,Fe).

Lorsque l'alliage liquide a atteint une température constante de 460°C, tel que mesuré par le thermocouple immergé (9), le système d'agitation est actionné afin de faire tourner le disque d'intermétallique à la vitesse désirée. Puis, le bec de gaz est tourné dans sa position initiale (tel qu'illustré) et le disque est descendu, sans préchauffage, jusqu'à environ 25 mm sous la surface de l'alliage liquide. Au même moment, un chronomètre est mis en fonction et des échantillons de métal liquide sont alors prélevés à intervalles réguliers après l'immersion du disque et ce, grâce aux éprouvettes (10) fixées au système d'échantillonnage (11).

Immédiatement après la dernière prise d'échantillon, le disque est rapidement sorti du bain, le bec de gaz réducteur est repositionné sous le disque et le débit de gaz est augmenté afin de solidifier l'échantillon le plus vite possible et de préserver l'état microstructural de l'interface pour observations et analyses ultérieures (MEB, EDS, etc.).

Un schéma des éprouvettes de pyrex utilisées pour le prélèvement des échantillons est présenté à la figure 2.38.

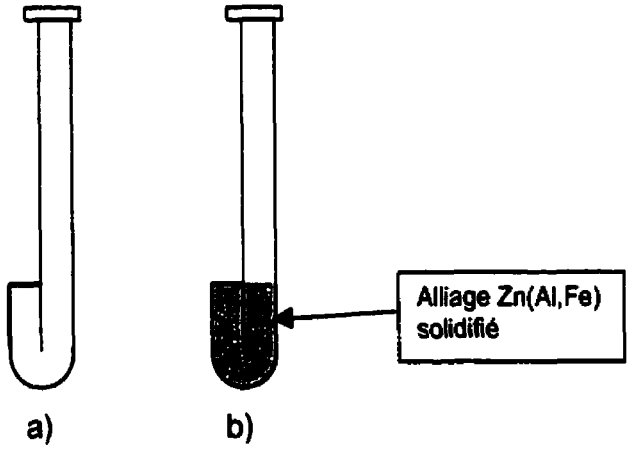


Figure 2.38 : Éprouvettes d'échantillonnage en pyrex utilisées lors des expériences de transformation avec disques rotatifs :
a) avant l'échantillonnage;
b) après l'échantillonnage.

Le principe de prélèvement d'échantillons à partir de ces éprouvettes est très simple. En fait, chaque éprouvette n'est qu'un tube de pyrex plié (figure 2.38 a)) afin de permettre de recueillir une certaine quantité d'alliage liquide dans le coude ainsi formé (figure 2.38 b)). Chaque échantillon obtenu est ensuite dissous dans une solution de HCl et analysé par spectrométrie d'absorption atomique afin d'en déterminer la concentration en fer et en aluminium.

Une fois les résultats « bruts » obtenus, il faudra en faire l'analyse. Le chapitre 1.2) décrit de manière exhaustive les équations et la méthode qui seront

employées afin d'obtenir les résultats expérimentaux souhaités, soit les coefficients de transfert de matière du fer et de l'aluminium en fonction des conditions hydrodynamiques à l'interface. Voici quelques précision quant à certaines valeurs qui seront employées dans les équations pertinentes.

La viscosité cinématique de l'alliage liquide sera calculée à partir des données présentées aux figures 2.39 et 2.40, qui donnent respectivement les valeurs de la viscosité et de la densité des alliages Zn-Al liquides en fonction de la température et de la teneur en aluminium (Laviosa et Milani, 1996). La viscosité et la densité des différents alliages à 460°C seront considérées constantes et toutes égales à celles d'un alliage liquide Zn + 0,15% poids Al. On obtient alors $\mu = 3{,}41\times10^{-3}$ kg/ms, $\rho_L = 6513$ kg/m^3 et pour la viscosité cinématique $\nu = \mu/\rho_L = 5{,}24\times10^{-7}$ m^2/s.

Le coefficient de diffusion du fer dans les alliages liquides sera supposé égal à la valeur du coefficient de diffusion du fer dans le zinc liquide pur, tel que fourni par l'équation suivante (Kato et Minowa, 1966) :

$$D^{Fe}_{Zn(Liq.)} = 2{,}7\times10^{-2}\exp\left(\frac{-8700}{RT}\right) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \qquad \{17\}$$

Par contre, les coefficients de diffusion de l'aluminium dans le zinc liquide pur et dans les alliages Zn(Al,Fe) ne sont pas disponibles dans la littérature.

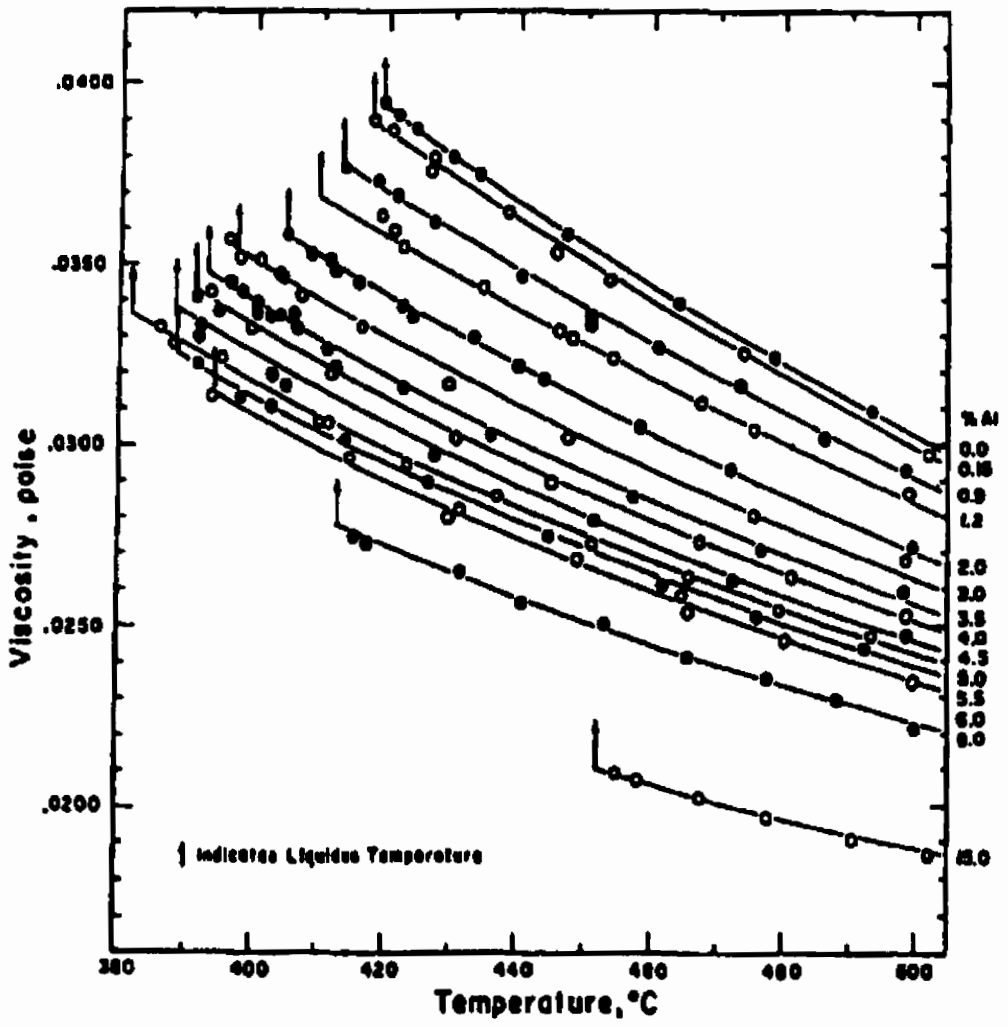


Figure 2.39 : Viscosité des alliages Zn-Al liquides en fonction de la température (Laviosa et Milani, 1996)

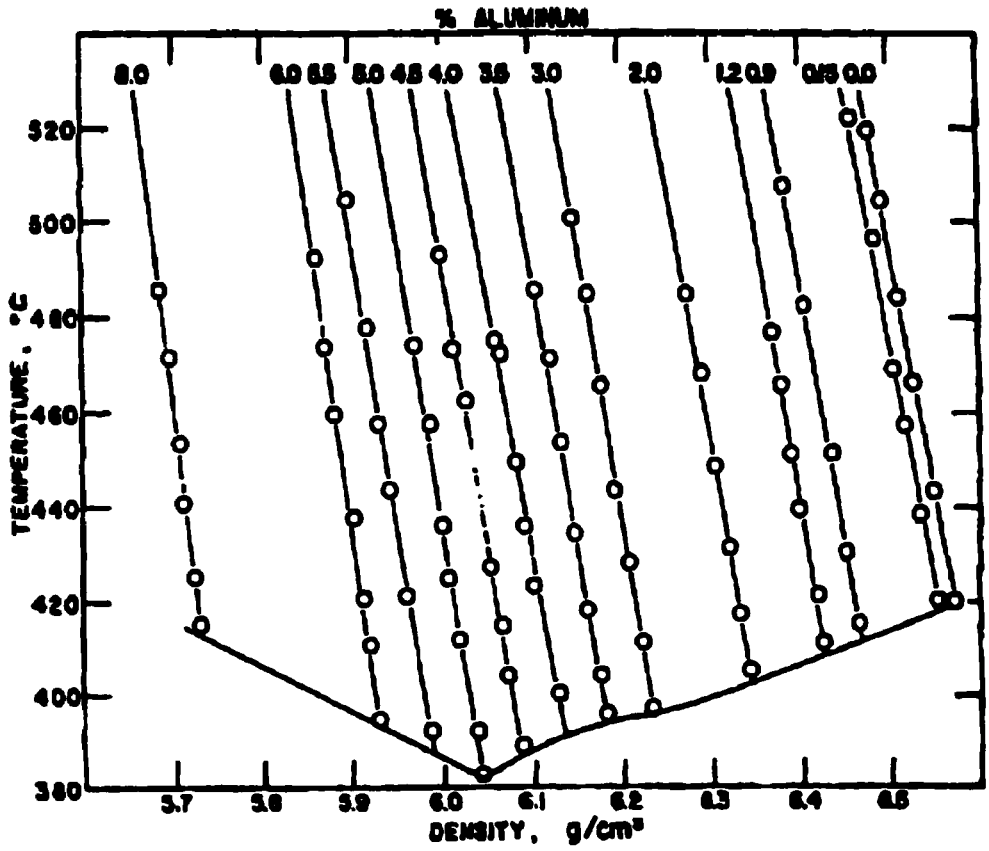


Figure 2.40: Densité des alliages Zn-Al liquides en fonction de la température (Laviosa et Milani, 1996)

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1) Expériences de transformation par disques tournants

3.1.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »

3.1.1.1) Prétraitements

Afin de permettre la réaction entre un disque de Fe_2Al_5 et l'alliage liquide Zn (Al,Fe) à 460°C, il est nécessaire de s'assurer que le liquide mouille bien la surface du solide. Chaque disque d'intermétallique, déjà fixé à son tube d'alumine « porte-échantillon » par de l'adhésif Ceramabond 571, a alors été soumis à des prétraitements d'attaque chimique et de fluxage et ce, avant l'expérience de transformation proprement dite.

Ces traitements sont basés sur les travaux de Dionne et al (1997a; 1997b). Voici les prétraitements qui ont été utilisés lors des expériences de transformation, dont la liste est donnée au tableau 3.1, qui fournit aussi les informations pertinentes concernant chacune de ces expériences :

Prétraitement A modifié (attaque chimique):

i) Application d'une couche d'adhésif à base de graphite « Graphibond 669 » par dessus l'adhésif Ceramabond 571 et d'une mince couche de laque rouge *Miccrostop* sur l'adhésif de graphite afin de préserver l'intégrité de l'ensemble « disque-porte échantillon » lors des traitements subséquents;
ii) Dégraissage à l'éthanol et séchage à l'air;

iii) Immersion pendant 60 s dans une solution composée de 10g de NaOH dans 100 ml d'eau déionisée à 75°C (avec agitation continue de la solution);

iv) Rinçage à l'eau déionisée;

v) Immersion pendant 20 s dans une solution 50% HNO_3 à 25°C;

vi) Rinçage à l'éthanol;

vii) Nettoyage aux ultrasons dans l'acétone afin de bien enlever toute trace de laque rouge;

viii) Rinçage à l'acétone, puis à l'éthanol;

ix) Séchage au jet d'air.

Prétraitement C (fluxage à chaud) :

i) Fonte d'un alliage Zn + 0,11%poids Al + 0,0283% poids Fe (préparé à l'avance) dans un creuset de graphite et maintien de la température du métal liquide à environ 475°C;

ii) Préparation d'un flux ayant pour composition 88% poids $ZnCl_2$, 10% poids NH_4Cl et 2% poids NaF;

iii) Application d'une couche de flux (50g) sur la surface du métal liquide;

iv) Immersion du disque dans la couche de flux flottant pendant environ 1 minute;

v) Immersion du disque dans le métal liquide à environ 470°C (sous le flux) pendant 30 secondes;

vi) Répétition si nécessaire des étapes iv) et v) jusqu'à l'obtention d'une goutte d'alliage liquide à la surface du disque.

Tableau 3.1: Liste des expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » réalisées et informations générales pertinentes

# d'expérience	# d'échantillon	Date	Masse d'alliage liquide (g)	ω (tours/ min)	Durée (h)	Pré-Traite-ments*	Mouil-lage?	Thermo -couple calibré?
DT1	21A	19/6/99	1312,1747	60	1	A + B	Non	Non
DT2	20A	8/7/99	1300,098	60	1	A modifié + B	Partiel	Non
DT3	21B	13/7/99	1333,1437	60	1	A modifié + C	Oui	Non
DT4	22A	28/7/99	1271,1780	1030	1	A modifié + C	Oui	Non
DT5	22C	9/9/99	1298,3456	2000	1	A modifié + C	Oui	Non
DT6	23B	22/10/99	1216,7297	60	6	A modifié + C	Oui	Non
DT7	24A	25/1/00	399,3263	60	14	A modifié + C	Oui	Oui
DT8	24B	10/2/00	386,9964	1030	14	A modifié + C	Oui	Oui
DT9	26A	10/3/00	364,4497	540	14	A modifié + C	Oui	Oui

* voir l'annexe C pour une description des prétraitements non-efficaces

La « combinaison gagnante » pour obtenir un mouillage parfait de la surface de chaque disque est l'application des prétraitements « A modifié » et C. En effet, un prétraitement de fluxage à chaud s'est révélé être essentiel au bon mouillage des disques et a été utilisé lors de toutes les expériences subséquentes (DT3 à DT9). Un tel prétraitement a aussi l'avantage de recouvrir l'échantillon d'une mince couche d'alliage Zn(Al, Fe) solidifié, de sorte que l'on est certain que la réaction entre l'intermétallique et l'alliage liquide débutera rapidement, soit lorsque cette « goutte » sera fondue.

3.1.1.2) Déroulement des expériences et histoire thermique des échantillons

Après avoir réussi à mouiller la surface d'un disque de Fe_2Al_5, l'alliage liquide Zn(Al, Fe) où ce disque sera immergé lors de l'expérience proprement dite, est préparé comme suit :

i) Pesée (au 0,0001 g près) des quantités de zinc, d'aluminium et de fer nécessaires afin d'obtenir un alliage Zn + 0,11% poids Al + 0,0283% poids Fe (blocs de zinc (99,99%) polis sur toutes leurs faces afin de réduire la quantité d'oxyde; fil d'aluminium (Ø = 1,4 mm; pureté = 99,9%), fil de fer (Ø = 0,5 mm; pureté = 99,9%);

ii) Insertion de ces métaux de base dans un creuset de graphite, lui-même introduit dans le four situé à l'intérieur de la chambre d'expérimentation;

iii) Mise en fonction des deux circuits de refroidissement à l'eau de la chambre d'expérimentation;

iv) Purge de la chambre d'expérimentation avec un fort débit de gaz réducteur (5% H_2/N_2) pendant 30 minutes;

v) Réduction du débit de gaz;

vi) Fusion du zinc et homogénéisation de l'alliage;

vii) Réduction de la température du métal liquide jusqu'à 460°C;

viii) Balayage de la mince couche d'oxyde à la surface du bain d'alliage liquide grâce à une tige d'alumine fixée au bras manipulateur de la chambre d'expérimentation;

ix) Préchauffage d'une éprouvette d'échantillonnage (descendue à environ 5 mm de la surface du métal liquide pendant 5-10 min);

x) Prise d'un échantillon de métal liquide devant fournir la composition initiale de ce dernier (l'échantillon « #0 »);

xi) Refroidissement lent de l'alliage liquide jusqu'à solidification complète et ce, toujours sous atmosphère réductrice;

xii) Arrêt complet du débit de gaz.

Lorsque l'alliage contenu dans le creuset de graphite est complètement refroidi (c'est-à-dire le lendemain), il est possible de préparer la chambre pour l'expérience de transformation. Voici les différentes étapes de cette préparation:

i) Ouverture du hublot latéral de la chambre d'expérimentation (par où doivent maintenant être faites toutes les manipulations à l'intérieur de la chambre d'expérimentation);

ii) Remplacement de l'éprouvette ayant servi à prendre l'échantillon # 0 par une éprouvette neuve;

iii) Insertion du fil du thermocouple fixé au disque d'intermétallique par le bout inférieur de la tige d'agitation afin de pouvoir brancher ce fil au connecteur rotatif devant être installé à l'extrémité supérieure de la tige d'agitation;

iv) Fixation du porte-échantillon (auquel est collé le disque de Fe_2Al_5 pré-mouillé) à la tige de l'agitateur par le biais de l'adaptateur en bronze;

v) Brasage de mini-connecteurs mâles en cuivre aux deux bouts du thermocouple (fixé au disque d'intermétallique) situés hors de la chambre d'expérimentation;

vi) Isolation électrique de ces joints grâce à des bouts de tube de plastique thermorétractable;

vii) Branchement de ces connecteurs mâles à des connecteurs femelles similaires reliés au joint rotatif pour thermocouple;

viii) Fixation (étanche) de ce joint rotatif à la tige d'agitation par le biais d'un adaptateur de type « Cajon »;

ix) Branchement du joint rotatif pour thermocouple à l'interface reliée au système d'acquisition de données par ordinateur;

x) Fermeture du hublot latéral de la chambre d'expérimentation.

Lorsque tout est prêt, l'expérience de transformation par disque tournant peut débuter. Elle se déroule ainsi :

i) Positionnement du bec d'entrée de gaz afin de projeter le gaz directement sur la surface du disque (pré-mouillé) de Fe_2Al_5 (orifice du bec situé de 3 à 5 mm sous la surface du disque);

ii) Mise en fonction des deux circuits de refroidissement à l'eau de la chambre d'expérimentation;

iii) Purge de la chambre d'expérimentation avec un fort débit de gaz réducteur (5% H_2/N_2) pendant 30 minutes;

iv) Réduction du débit de gaz;

v) Fusion de l'alliage et homogénéisation à haute température;

vi) Réduction de la température de l'alliage liquide jusqu'à 460°C;

vii) Balayage de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage liquide;

viii) Sauf pour DT3 (aucun préchauffage), disque préchauffé en le descendant jusqu'à environ 1 cm au dessus de la surface du métal liquide (maintien de 1 à 15 minutes);

ix) Début de l'enregistrement des températures du disque et du métal liquide en fonction du temps et ce, 30 ou 60 s avant l'immersion du disque;

x) Mise en rotation du disque;

xi) Immersion du disque jusqu'à environ 15mm sous la surface de l'alliage liquide;

xii) Prise d'échantillons à intervalles réguliers : préchauffage de l'éprouvette 5-15 minutes avant la prise d'échantillon (descendue jusqu'à 5 mm de la surface du métal liquide), *coupure de l'entrée de gaz de 3 à 15 minutes

avant l'échantillonnage, balayage de la couche d'oxyde, prise d'échantillon, *rétablissement du débit de gaz.

xiii) Après la dernière prise d'échantillon, sortie rapide de l'échantillon;

xiv) Augmentation du débit de gaz et positionnement du bec de gaz sous le disque afin de le refroidir et de solidifier la goutte d'alliage le plus vite possible (afin de stopper la réaction);

xv) Arrêt de l'enregistrement des températures;

xvi) Arrêt du four;

xvii) Retrait du thermocouple immergé dans le métal liquide afin d'éviter qu'il ne reste figé dans l'alliage une fois qu'il y a eu solidification;

xviii) Réduction du débit de gaz et arrêt de la rotation du disque lorsque la température de l'échantillon est descendue sous les 300°C;

xix) Arrêt du débit de gaz lorsque l'alliage Zn(Al, Fe) est solidifié.

* il a été remarqué que certaines éprouvettes ne se remplissaient pas de métal liquide si le gaz n'était pas coupé avant la prise d'échantillon.

Le jour suivant l'expérience (lorsque tout est refroidi), il est possible de récupérer le disque de Fe_2Al_5 recouvert d'une goutte d'alliage solidifié. Le disque est alors détaché du porte-échantillon et débarrassé des traces restantes d'adhésif céramique par grattage, puis par un nettoyage de 5 minutes aux ultrasons dans l'éthanol. Ensuite le disque est monté dans de la résine époxy afin de permettre sa coupe à l'aide d'une scie à diamant (lubrifiée à l'éthanol). Une moitiée du disque est alors polie à l'aide d'une polisseuse automatique (suspensions à base d'éthanol) et démoulée du bloc d'époxy afin de permettre l'observation de l'interface Fe_2Al_5/Zn(Al, Fe) au microscope électronique à balayage (MEB). L'autre moitiée du disque est conservée afin de pouvoir observer au MEB l'interface par le dessus et ce, après dissolution de la couche d'alliage Zn (Al, Fe).

Quant aux échantillons d'alliage Zn(Al, Fe) recueillis lors de l'expérience, ceux-ci sont débarrassés de leur enveloppe de pyrex à coup de marteau, puis sont soigneusement nettoyés par grattage avec une lame d'acier, suivi d'un nettoyage aux ultrasons durant 5 à 15 minutes dans l'éthanol. Les échantillons sont ensuite pesés (au 0,00001 g près) et envoyés au Centre de Technologie Noranda où ils seront dissous et analysés par spectrométrie d'absorption atomique afin de déterminer leur concentration en fer et en aluminium.

L'histoire thermique des échantillons, telle que recueillie par le système d'acquisition de données lors des expériences, fournit de précieuses données permettant de vérifier si une expérience s'est déroulée dans les conditions recherchées. Un exemple de courbes température-temps obtenues lors d'une expérience (DT7) est montré aux figures 3.1 à 3.4, tandis que les données thermiques pertinentes concernant les expériences DT3 à DT9 sont présentées au tableau 3.2.

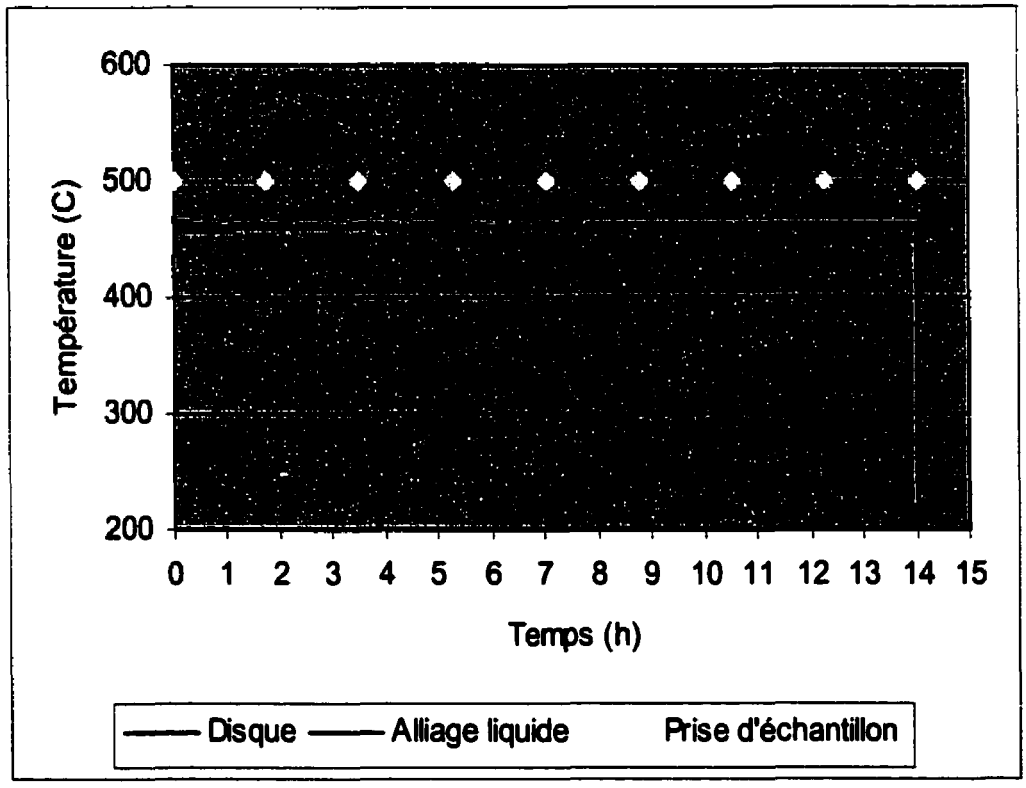


Figure 3.1: Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (vue globale)

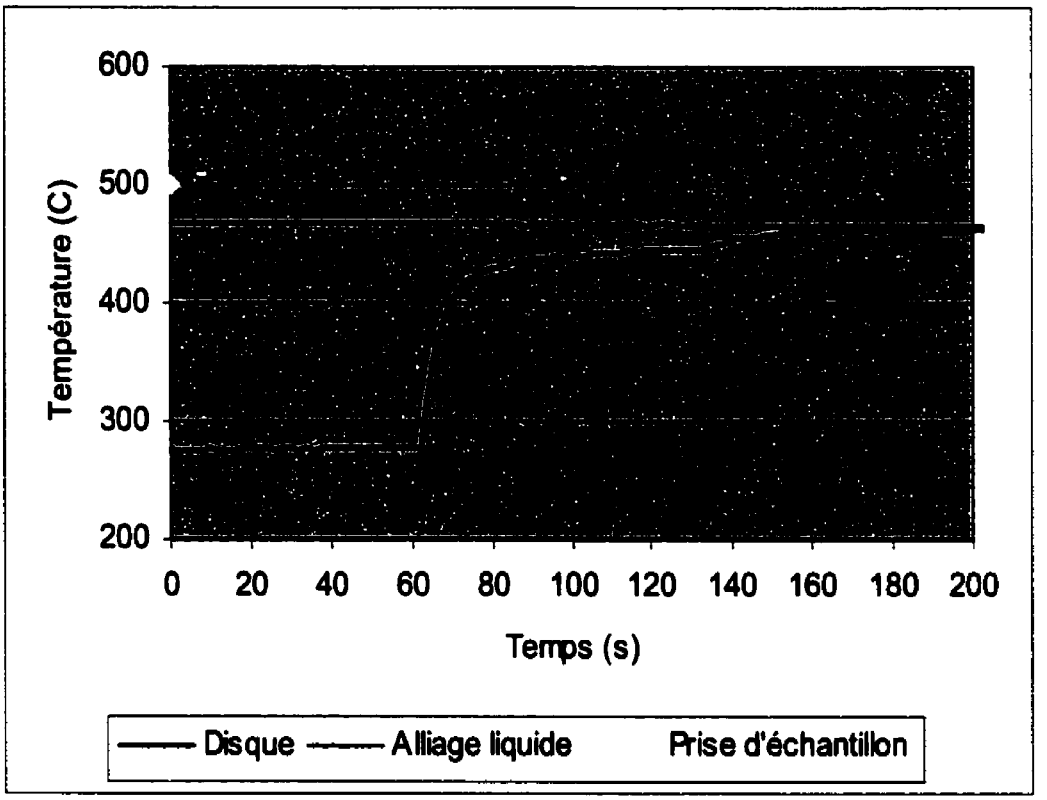


Figure 3.2 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (début de l'expérience)

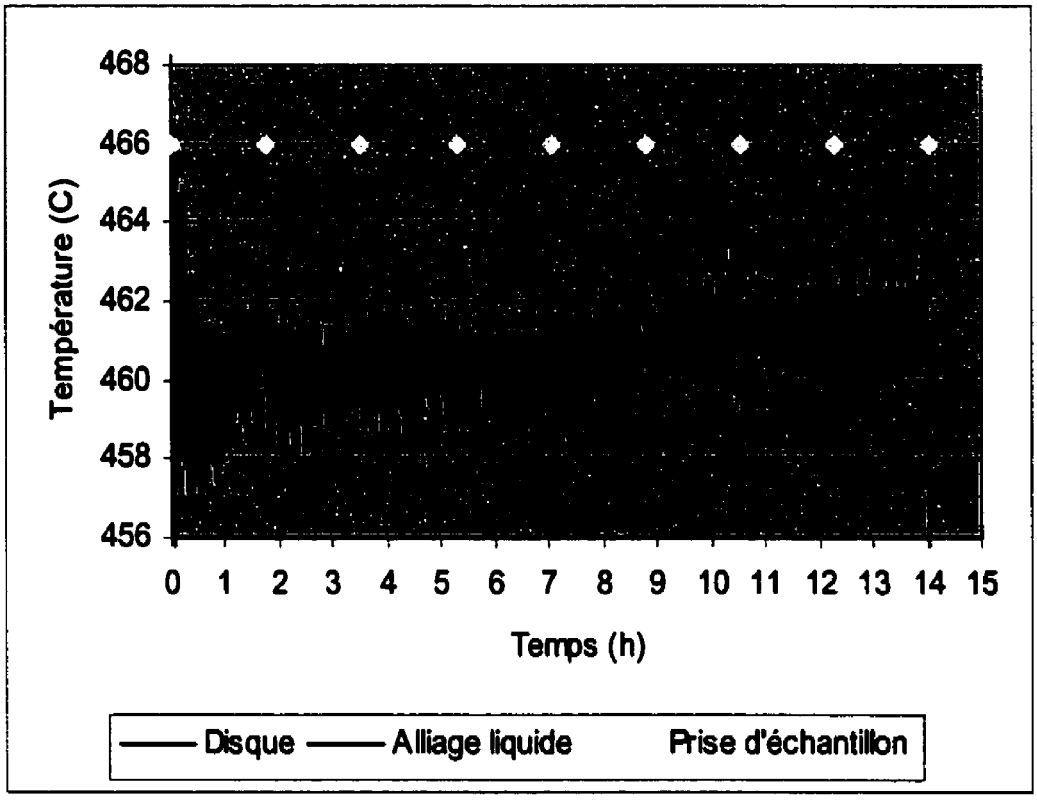


Figure 3.3 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (vue détaillée entre 456 et 468°C)

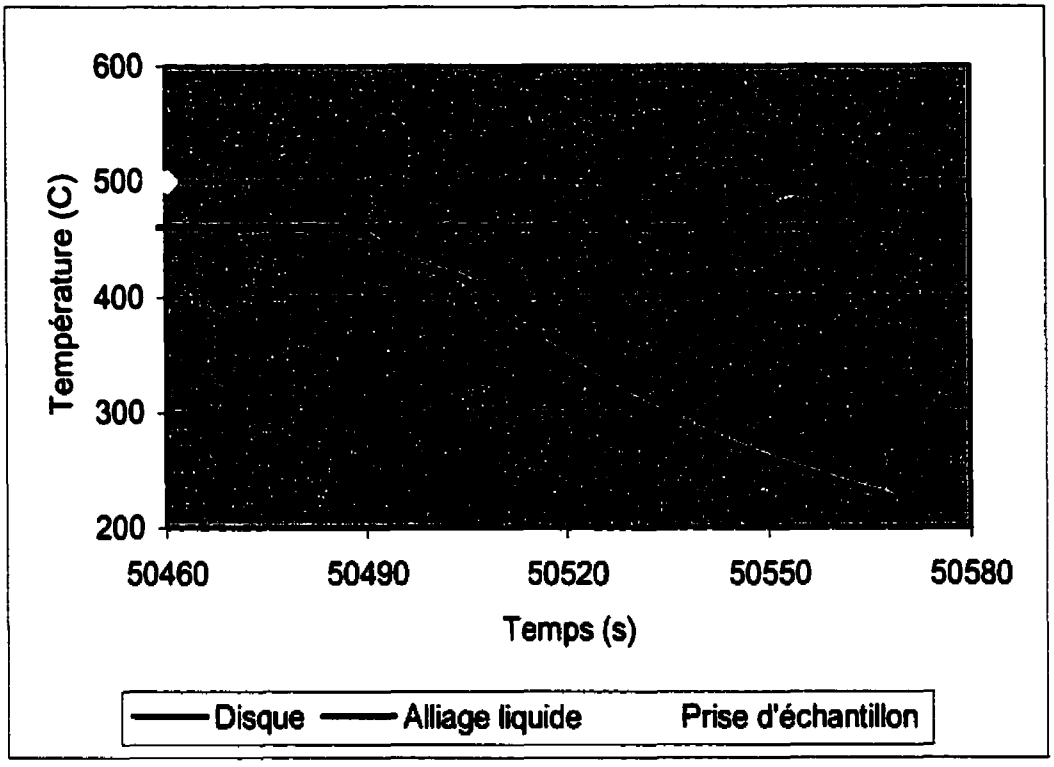


Figure 3.4 : Température du bain d'alliage liquide et du disque tournant lors de l'expérience DT7 (fin de l'expérience)

Tableau 3.2 : Données thermiques pertinentes, expériences de transformation par disque tournant DT3 à DT9

	DT3	DT4	DT5	DT6	DT7	DT8	DT9
Homogénéisation lors de la préparation de l'alliage liquide	30 min. à 530°C	30 min. à 525°C	90 min. à 530°C	90 min. à 530°C	*120 min. à 542°C*	*120 min. à 550°C*	*120 min. à 550°C*
Homogénéisation de l'alliage liquide avant l'expérience	10 min. à 520°C	10 min. à 520°C	10 min. à 533°C	10 min. à 532°C	*10 min. à 535°C*	*10 min. à 543°C*	*10 min. à 550°C*
Alliage liquide : (°C)							
Température moyenne (écart-type)	460,22 (1,17)	460,21 (0,766)	460,85 (0,661)	460,39 (0,798)	*460,87 (0,659)*	*461,12 (0,612)*	*461,04 (0,552)*
Température maximale	463,6	463,5	463,2	463,1	*468,6*	*464*	*463,9*
Température minimale	455,9	457,7	457,8	457,5	*459*	*457,9*	*456,7*
Disque tournant : (°C)							
Température avant l'expérience	85,4	227,4	216	247,4	277	276,4	293,7
Taux de chauffage (°C/min)	102,64	306,47	102,52	147,67	98,82	129,32	76,86
Température moyenne (écart-type)	456,45 (1,66)	446,84 (4,341)	442,44 (3,626)	462,62 (1,983)	460,64 (0,959)	456,56 (3,366)	450,95 (3,854)
Température maximale	460,1	457,7	452,7	468,2	464,9	467,7	463,2
Température minimale	448,4	432	420,70	457,2	457,1	444,4	441
Taux de refroidissement de la sortie du disque jusqu'à 300°C (°C/min)	-159,6	-134,53	-157,21	-172,6	-209,71	-176,79	-182,07

⇒ *Italique* : températures obtenues à l'aide d'un thermocouple calibré

3.1.1.3) Résultats des analyses par absorption atomique des échantillons de métal liquide (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)

Les résultats des analyses des échantillons de métal liquide prélevés au cours des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») sont présentés aux figures 3.5 à 3.10. Ces graphiques montrent l'évolution de la composition de l'alliage liquide (aluminium *total* et fer *total*) en fonction du temps et de la vitesse de rotation du disque.

Afin de bien comprendre les résultats qui suivent, il est essentiel d'avoir une vue d'ensemble des paramètres fixés pour chacune des expériences. Le tableau 3.3 identifie chaque expérience en fonction de sa durée ainsi que de la vitesse de rotation du disque tournant.

Tableau 3.3 : Expériences de transformation par disque tournant en fonction de la durée d'immersion et de la vitesse de rotation du disque (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)

	Vitesse de rotation			
Durée d'immersion ⇓	60 tours/min (6,28 rad/s)	540 tours/min (56,55 rad/s)	1030 tours/min (107,86 rad/s)	2000 tours/min (209,44 rad/s)
1 h	DT3	-	DT4	DT5
6 h	DT6	-	-	-
14 h	DT7	DT9	DT8	-

Les graphiques qui suivent présentent les résultats par groupes d'expériences de même durée. Les vitesses de rotation de 60, 1030 et 2000 tours/min avaient initialement été choisies pour les expériences, mais la production de poudre d'oxyde de zinc flottante (« zinc ash ») à la surface du bain pour les vitesses de rotation élevées a imposé le remplacement de 2000 tours/min par 540 tours/min pour les longues durées d'immersion. On retrouve aussi, sur chacun des graphiques, la *concentration initiale visée* pour l'alliage liquide ainsi que les intervalles d'erreurs des analyses AAS pour chacun des points, qui sont de ± 5%.

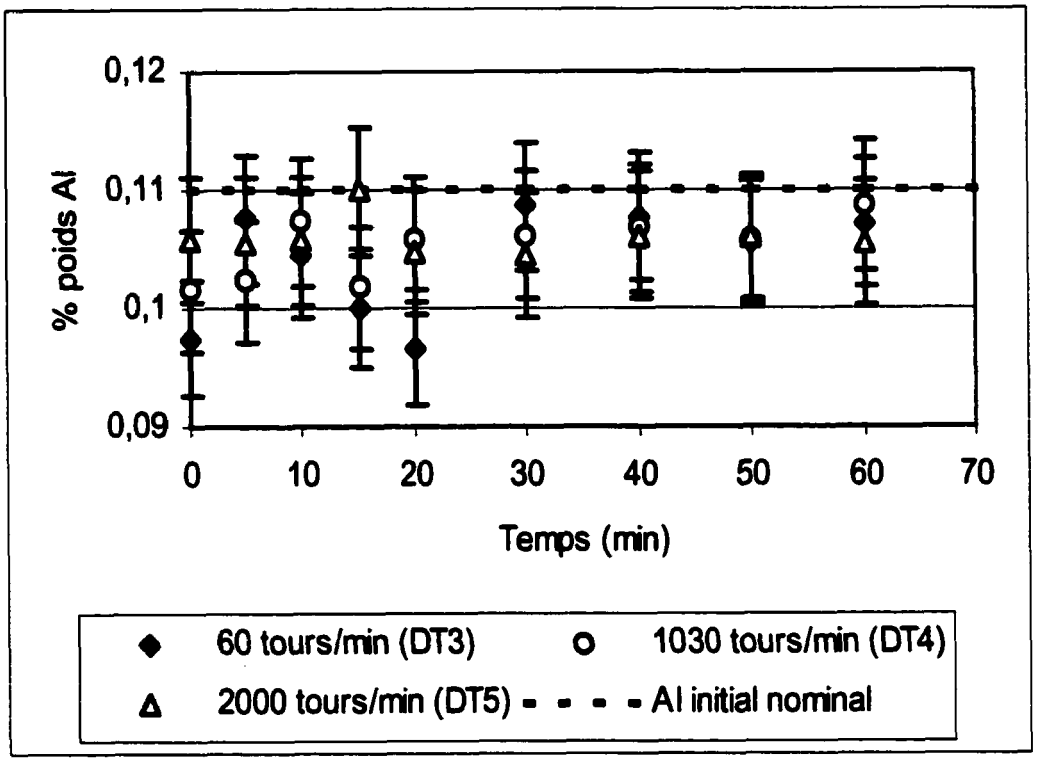


Figure 3.5 : Concentration en « **aluminium total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de **1 heure**

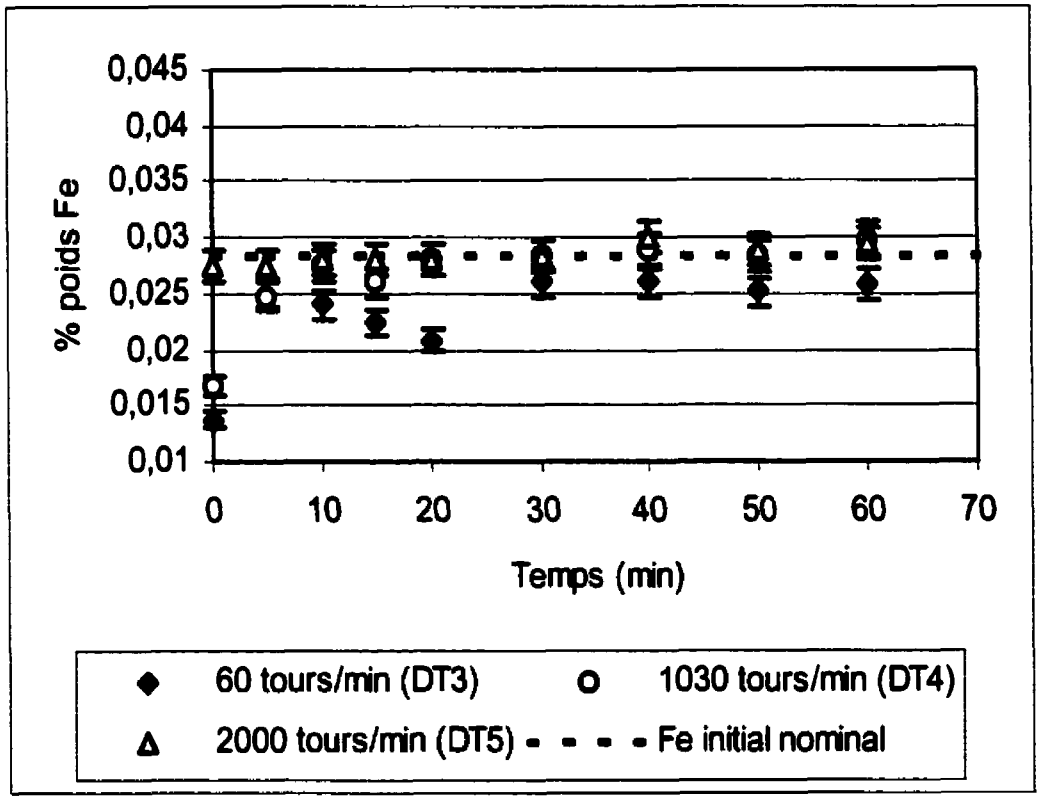


Figure 3.6 : Concentration en « **fer total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de **1 heure**

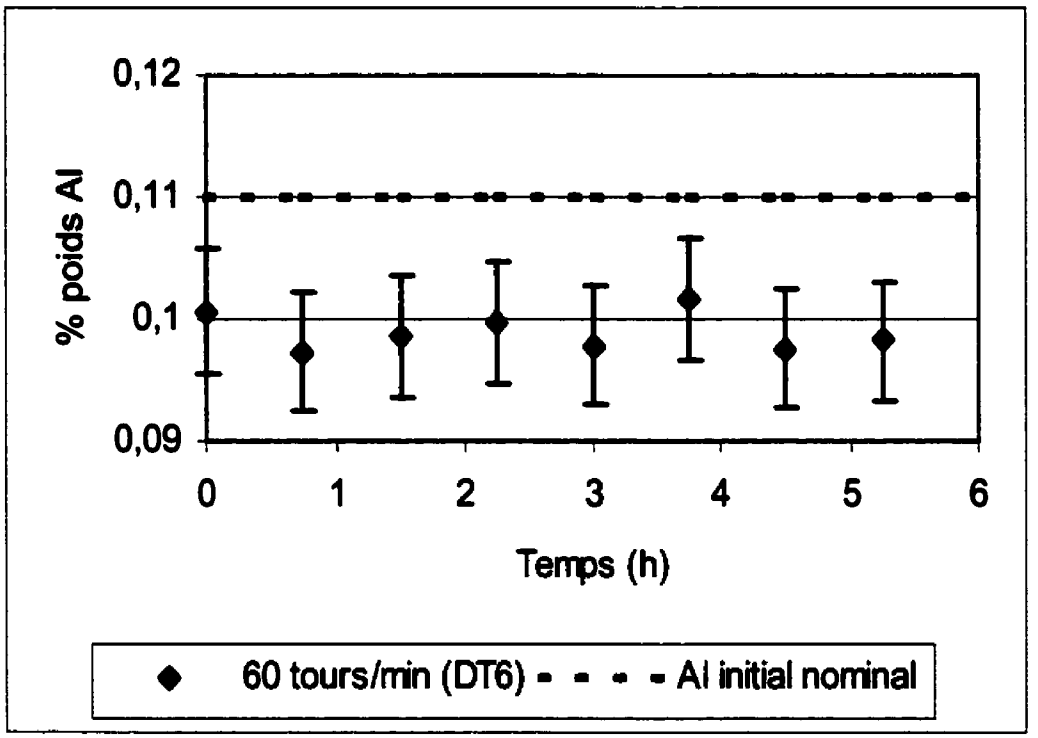


Figure 3.7 : Concentration en « **aluminium total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de **6 heures**

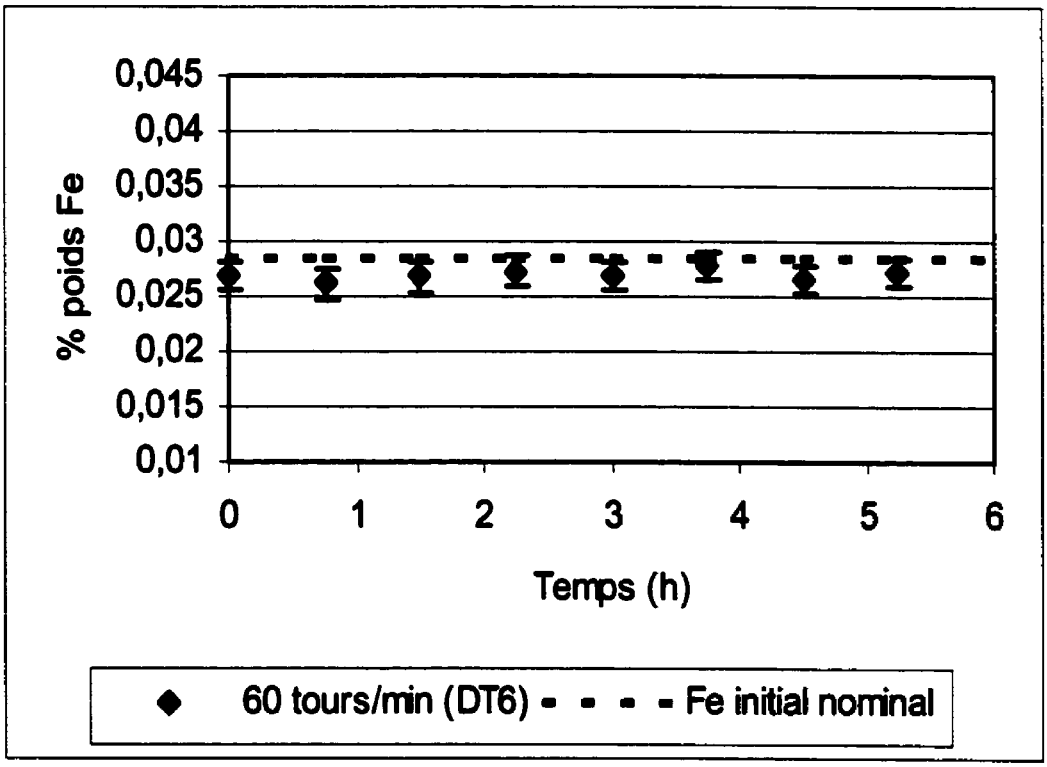


Figure 3.8 : Concentration en « **fer total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de **6 heures**

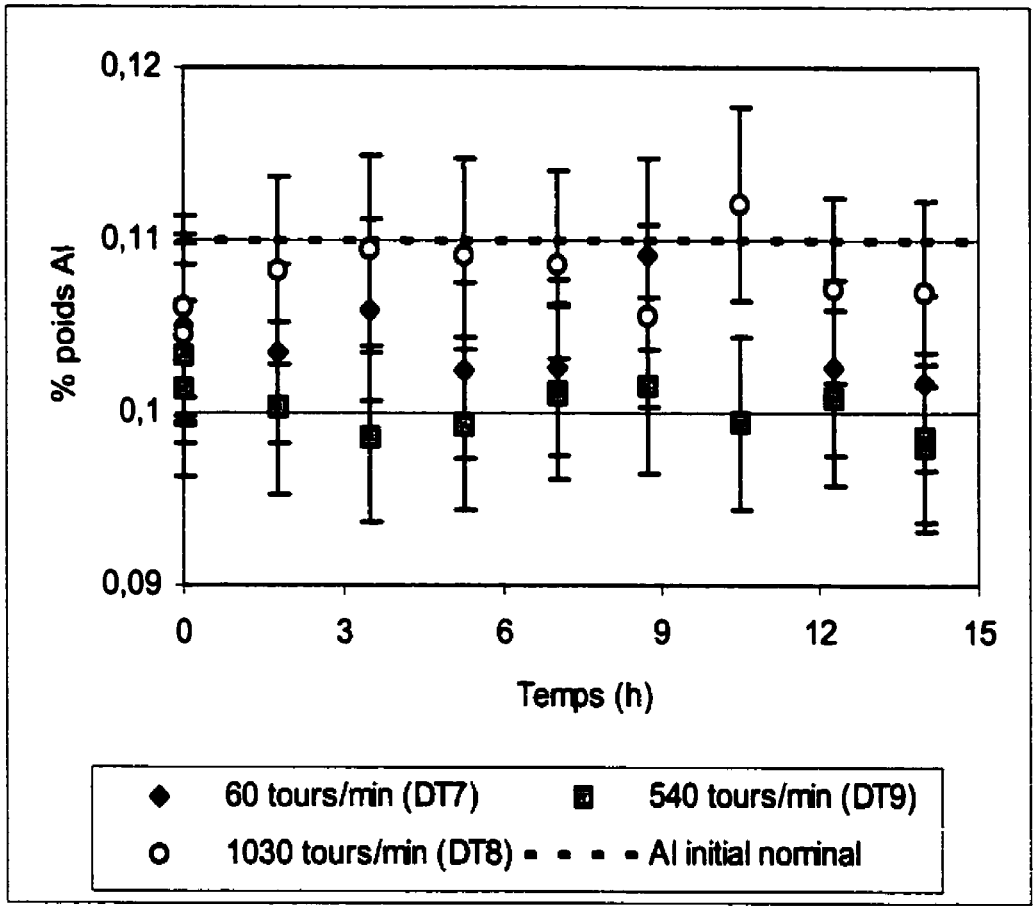


Figure 3.9 : Concentration en « **aluminium total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de **14 heures**

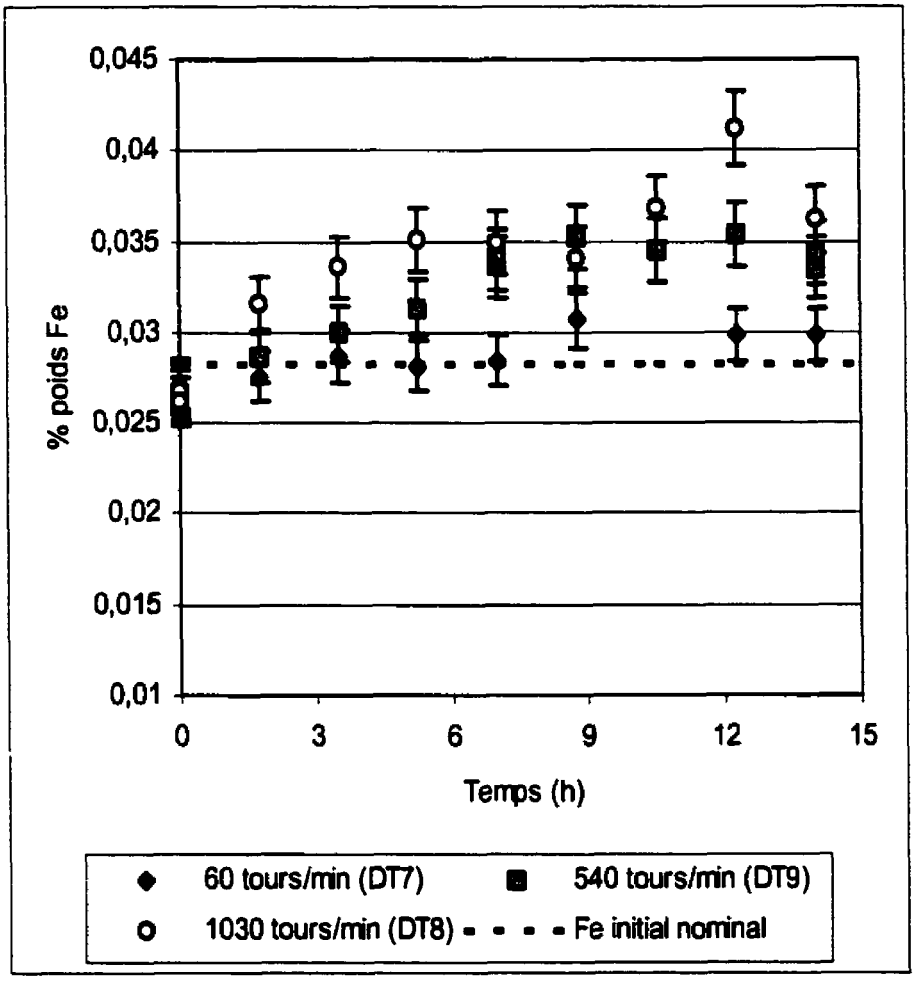


Figure 3.10 : Concentration en « **fer total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») pour une durée de **14 heures**

Avant de débuter l'analyse de ces résultats, il est important de fournir quelques renseignements supplémentaires qui rendront cette tâche plus aisée. Tout d'abord, les échantillons seront numérotés tels que lors des expériences, soit de 0 (échantillon initial) à 8 (dernier échantillon). De plus, des échantillons ont été prélevés en double (en attachant une seconde éprouvette à l'éprouvette d'échantillonnage) lors de certaines expériences et ce, afin de vérifier la variabilité des résultats obtenus pour un même temps de réaction. Le tableau 3.4 indique le nombre d'échantillons prélevés en fonction du numéro d'échantillon.

Tableau 3.4 : Nombre d'échantillons d'alliage liquide recueillis en fonction du numéro d'échantillon (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)

	Numéro d'échantillon								
	0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
DT3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DT4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DT5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DT6	1	1	1	1	1	1	1	1	0*
DT7	2	1	1	1	1	1	0**	1	1
DT8	2	1	1	1	1	1	1	1	1
DT9	2	1	1	1	2	1	1	1	2

* éprouvette tombée dans le bain de métal liquide après échantillonnage

** échantillon éliminé car sous-évalué à l'analyse (C.T.N.)

De façon générale, si l'on observe les graphiques des figures 3.5 à 3.10, on constate que les valeurs initiales expérimentales pour l'aluminium et le fer (échantillon #0) sont systématiquement inférieures à la valeur initiale visée lors de la préparation de l'alliage liquide et ce, pour toutes les expériences. Il semble

que ceci soit en partie dû à une dissolution incomplète des fils d'aluminium et de fer lors de l'étape d'homogénéisation durant la préparation de l'alliage (voir première ligne du tableau 3.2). En effet, une augmentation de la durée d'homogénéisation diminue l'écart entre les valeurs nominales et mesurées, cet effet étant plus marqué pour le fer que pour l'aluminium (il est important de rappeler que les échantillons initiaux sont recueillis *24 heures avant l'expérience*, et que l'alliage Zn(Al, Fe) est refondu et ré-homogénéisé le jour de l'expérience (voir seconde ligne du tableau 3.2)). La différence restante pourrait provenir de la présence d'une couche d'oxyde à la surface des fils d'aluminium et de fer utilisés pour la production de l'alliage Zn(Al, Fe) initial.

Pour les expériences d'une durée d'une heure, il semble que la concentration en aluminium soit constante en fonction du temps et ce, quelle que soit la vitesse de rotation du disque (figure 3.5). Évidemment, les très larges intervalles d'erreur au niveau des valeurs obtenues pour l'aluminium imposent des limites certaines à l'analyse de ces résultats. Pour ce qui est du fer, une très légère tendance à l'augmentation en fonction du temps peut être observée, mais elle semble indépendante de la vitesse de rotation (figure 3.6).

Après avoir pris compte de ces résultats, il a été décidé d'effectuer une expérience d'une durée de 6 heures (DT6). En effet, l'absence de variation significative de la composition des bains lors des expériences précédentes avait peut-être pour origine un trop faible temps de réaction entre l'intermétallique Fe_2Al_5 et l'alliage liquide. Les figures 3.7 et 3.8 montrent cependant que les teneurs en aluminium et en fer dissous dans l'alliage liquide sont demeurées constantes lors de cette expérience (effectuée à 60 tours/min).

Les observations au MEB des interfaces des échantillons DT3 à DT6 ayant révélé qu'il y avait bel et bien réaction entre le Fe_2Al_5 et le métal liquide lors de

ces expériences (voir *3.1.1.4) Caractérisation des interfaces*), la masse d'alliage liquide lors des expériences subséquentes a été diminuée d'environ 70%, tandis que la durée des expériences a été augmentée de 6 à 14 heures (voir tableau 3.1). De plus, un thermocouple calibré dans notre laboratoire (voir appendice 1) a été utilisé afin de mesurer la température du bain lors de cette série d'expériences (DT7 à DT9) et des échantillons doubles ont été prélevés pour certains temps de réaction. Toutes ces mesures avaient pour but de favoriser au maximum les variations de concentration lors des expériences (augmentation de la durée), d'augmenter leur détectabilité (diminution du volume de métal liquide) et aussi d'améliorer la fiabilité des valeurs obtenues (thermocouple calibré et échantillons doubles).

La figure 3.9 montre que la teneur en aluminium reste constante, quelle que soit la vitesse de rotation, pour des expériences de transformation d'une durée de 14 heures. Cependant, les larges intervalles d'erreur interdisent toute conclusion trop hâtive.

Par contre, la concentration en fer augmente en fonction du temps de réaction. De plus, on peut aussi constater que plus la vitesse de rotation est élevée, plus l'augmentation de la teneur en fer est importante, ce qui semble indiquer une influence des conditions hydrodynamiques sur le transfert de matière solide-liquide lors de la transformation de Fe_2Al_5 à δ. La figure 3.11 présente les données de la figure 3.10 auxquelles ont été superposées des droites de régression linéaire. Les renseignements pertinents concernant ces régressions sont compilés au tableau 3.5.

Tableau 3.5: Équations et coefficients de corrélation linéaire concernant les données de la figure 3.10

Vitesse de rotation (tours/min)	Équation de corrélation linéaire (C_{Fe_total} en % poids et t en heures)	Coefficient de corrélation R^2
60	$C_{Fe\_total} = 0,0002\ t + 0,0273$	0,7599
540	$C_{Fe\_total} = 0,0006\ t + 0,0279$	0,784
1030	$C_{Fe\_total} = 0,0008\ t + 0,0287$	0,7598

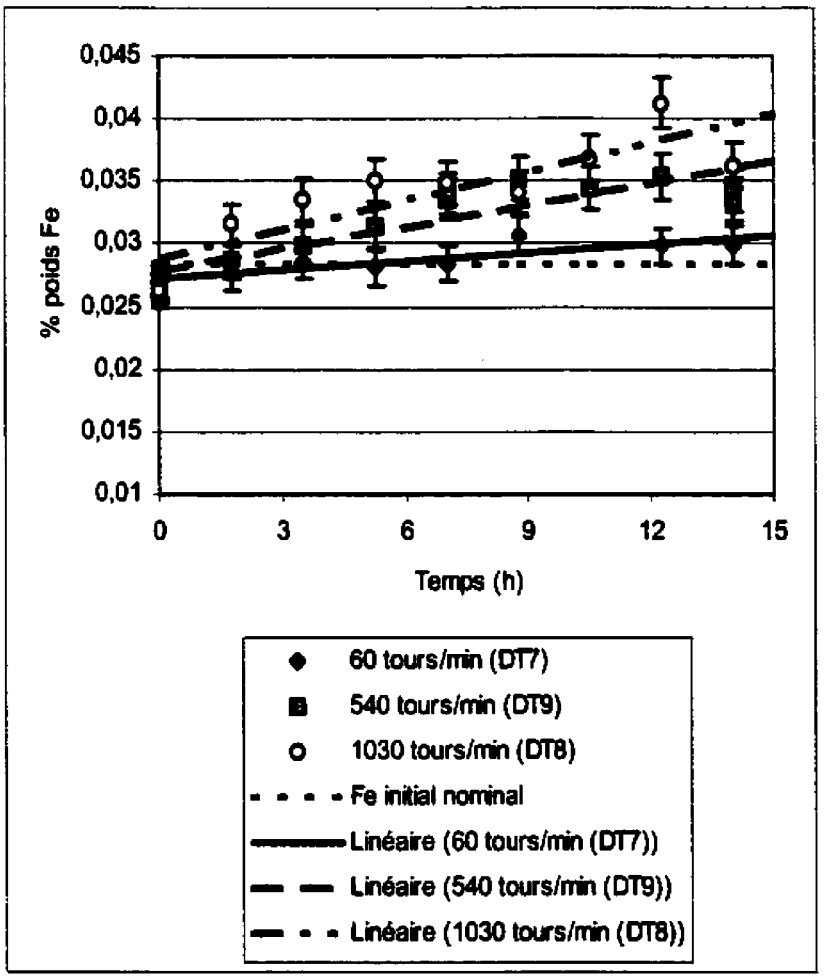


Figure 3.11 : Régressions linéaires appliquées aux données de la figure 3.10

L'analyse approfondie de ces résultats est présentée en *4) Analyse globale des résultats.*

3.1.1.4) Caractérisation des interfaces (« $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)

La caractérisation des interfaces des disques d'intermétallique utilisés lors des expériences a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (muni d'un canon à effet de champs) Hitachi S-4700. Les résultats seront maintenant présentés dans l'ordre suivant : DT3, DT4, DT5 (1 heure à 60, 1030 et 2000 tours/min), DT6 (6 heures à 60 tours/min) et DT7, DT9, DT8 (14 heures à 60, 540 et 1030 tours/min). Le disque de Fe_2Al_5 est toujours situé à gauche sur les micrographies, tandis que la couche d'alliage de zinc solidifié occupe la partie droite de l'image.

Il est important de souligner que les zones interfaciales sont parfois difficiles à discerner. En effet, des analyses EDS quantitatives ont été effectuées et ont permis de confirmer la présence d'une couche à l'interface de chaque échantillon. Cependant, la différence de composition entre le zinc solidifié et la couche observée à l'interface était souvent trop faible pour permettre de bien distinguer cette couche en imagerie aux électrons rétrodiffusés ou par cartographie rayons x. Des attaques chimiques subséquentes par immersion dans la solution de Kilpatrick, généralement utilisée pour mettre en évidence les intermétalliques Fe-Zn dans les revêtements galvanisés (Baril, 1999), ont été tentées, mais ont donné de très mauvais résultats. L'épaisseur de la couche n'a alors pas pu être mesurée de façon systématique par analyse d'image, mais a été évaluée de façon approximative à partir des observations au MEB.

Par ailleurs, il est *extrêmement* important de préciser que, même si les analyses EDS quantitatives ont été effectuées « en respectant les règles de l'art », <u>les</u>

pourcentages obtenus pour le zinc dans le substrat de Fe_2Al_5, pour Fe, Al et Zn dans la couche interfaciale, ainsi que pour Fe et Al dans le zinc solidifié, *ne peuvent en aucun cas être considérés somme étant exacts*. En effet, la présence de grosses masses de fer et d'aluminium (Fe_2Al_5) et de zinc (alliage Zn(Al, Fe) solidifié) influencent les valeurs obtenues par EDS et ce, malgré toutes les précautions prises pour obtenir les valeurs les plus justes possibles (position judicieuse du détecteur par rapport à l'interface, prise en compte de la taille de la goutte d'émission des rayons x, etc). Ceci augmenterait la concentration apparente d'un élément au fur et à mesure que l'on se rapproche d'une interface avec une masse importante renfermant une grande proportion de l'élément en question.

Cet effet, probablement dû à une mauvaise colimation du faisceau d'électrons, a été détecté dans les revêtements galvanisés par Éric Baril, scientifique de recherche au Centre de Technologie Noranda, lors de ses études doctorales (Baril, 1999). Une procédure de correction est présentement en élaboration (Hovington et al.) et devrait permettre de corriger les valeurs obtenues au cours de la présente étude. D'ici là, l'interprétation des mesures quantitatives par EDS devra toujours se faire en tenant compte de ce problème encore non résolu.

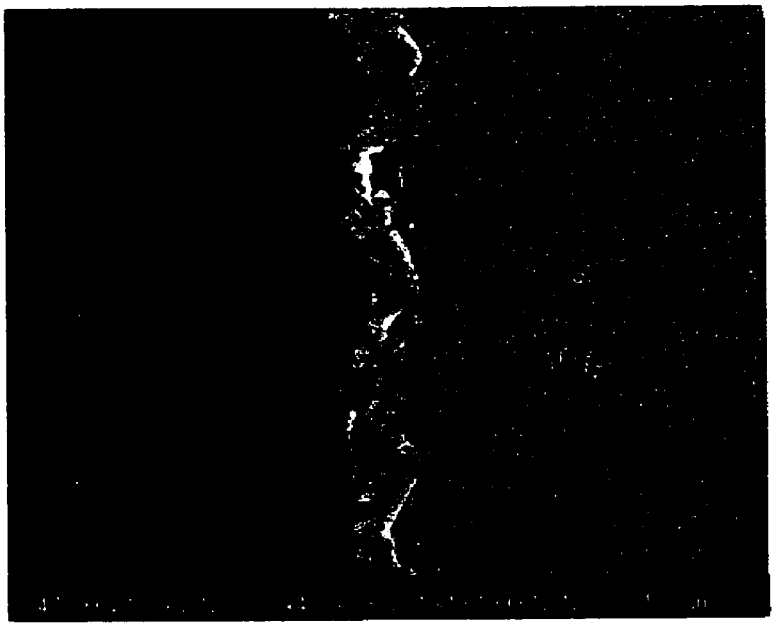
Les figures 3.12 a) et b) montrent la région interfaciale observée dans le cas du disque de l'expérience DT3. Ces micrographies (en électrons secondaires) indiquent qu'un composé (épaisseur ≈ 1 à 3 µm) s'est formé à l'interface entre le Fe_2Al_5 et le zinc solidifié. Des analyses EDS quantitatives ont été effectuées aux endroits indiqués à la figure 3.13 et les résultats sont compilés au tableau 3.6. Ces résultats semblent indiquer que le composé formé à l'interface est bien δ (avec de l'aluminium en solution solide). On remarque que la composition du δ interfacial semble constante sauf pour le point 6, où les teneurs en Al et en Fe

sont respectivement légèrement plus élevées et plus faibles qu'aux points 4 et 5. La concentration en zinc paraît constante pour les trois points analysés.

Les points 1 à 3 semblent montrer que le zinc a diffusé à l'intérieur du Fe_2Al_5. Il est intéressant de souligner que la composition au point 3 est similaire à celle du « Fe_2Al_5-Zn_x métastable », telle que déterminée par certains chercheurs (Perrot et al., 1992), et est présentée au tableau 2. Les analyses aux points 7 et 8 ont été effectuées dans le revêtement de zinc et les concentrations en fer et en aluminium obtenues ne sont pas fiables, leurs teneurs étant trop faibles pour être évaluées avec précision par EDS quantitatif.

La région interfaciale du disque DT4 est présentée aux figures 3.14 a) et b) ainsi qu'à la figure 3.15. L'interface de cet échantillon est particulièrement difficile à distinguer, c'est pourquoi la figure 3.15 montre une vue « horizontale » de l'interface afin de diminuer les effets de topographie, le détecteur d'électrons secondaires étant situé à droite des micrographies. Cependant, on peut voir une mince bande interfaciale (épaisseur ≈ 0,5 µm) qui a aussi été soumise à des analyses EDS quantitatives (figure 3.16).

Les résultats de ces analyses (tableau 3.7) montrent qu'il y a peut-être eu diffusion du zinc dans le Fe_2Al_5 (points 1, 2 et 6). Cependant, il est difficile d'identifier la phase interfaciale.



a)



b)

Figure 3.12 : Région interfaciale, expérience de disque tournant DT3 (1h ; 60 tours/min) :

a) 4000 x ;

b) 10000 x

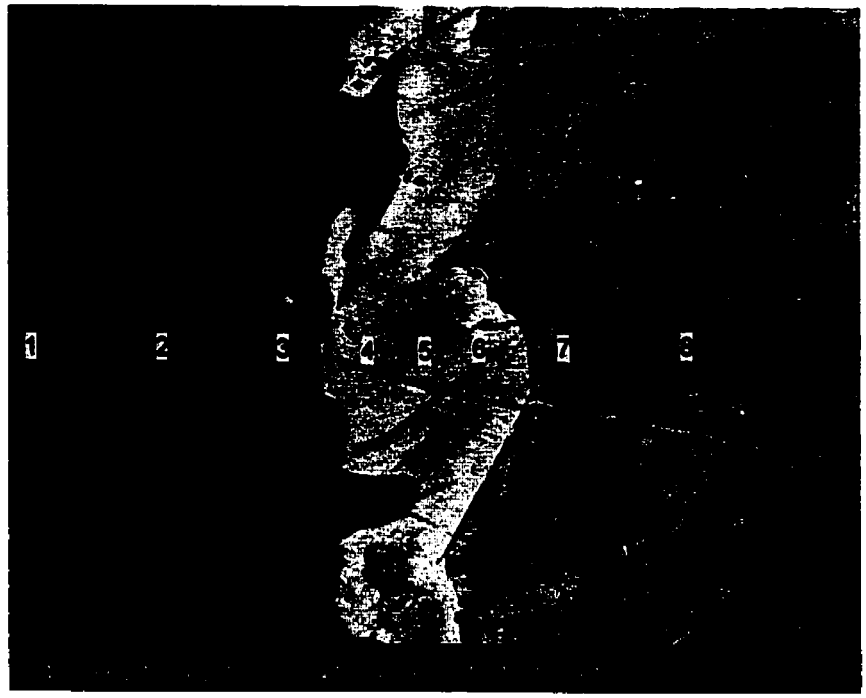


Figure 3.13 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.12 a) (DT3 ; 1h ; 60 tours/min)

Tableau 3.6 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.13 (DT3 ; 1h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Al	54,92	52,73	43,33	1,47	1,51	1,96	*0,77*	*0,88*
Fe	43,74	43,95	32,28	8,00	8,05	7,45	*1,60*	*1,25*
Zn	1,34	3,32	24,39	90,53	90,44	90,59	*97,63*	*97,88*
Identification de la phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	δ	δ	Zn(Al,Fe)	Zn(Al,Fe)



a)



b)

Figure 3.14 : Région interfaciale, expérience de disque tournant DT4 (1h ; 1030 tours/min) :
a) 4000 x ;
b) 10000 x

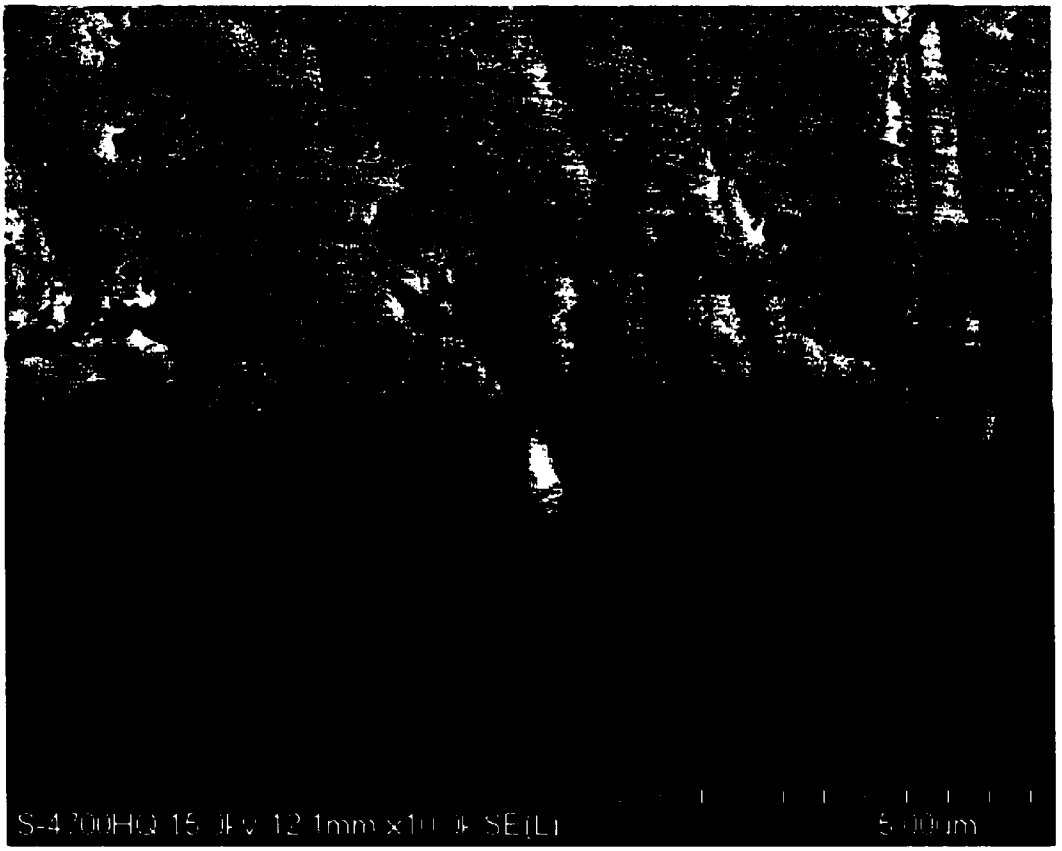


Figure 3.15 : Vue « horizontale » de l'interface présentée à la figure 3.14 b) (DT4 ;1h ; 1030 tours/min)



Figure 3.16 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.14 b) (DT4 ;1h ; 1030 tours/min)

Tableau 3.7 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.16 (DT4 ;1h ; 1030 tours/min)

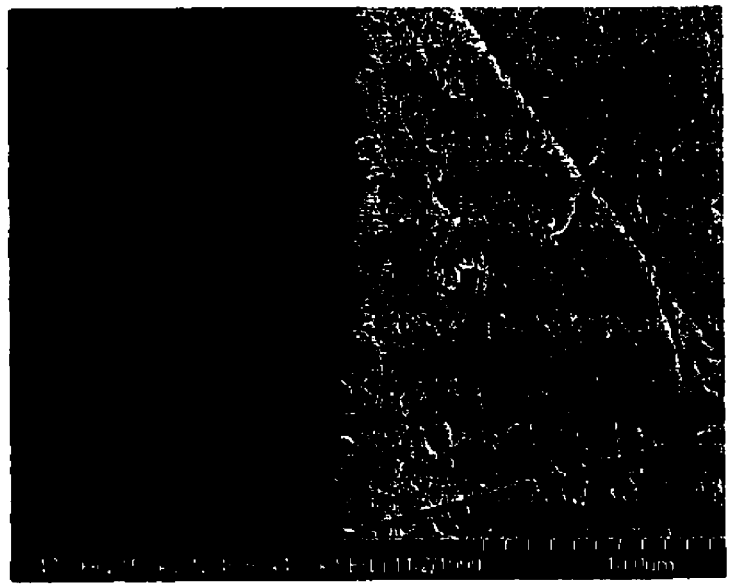
Point # ⇒	1	2	3	3 « horizontal »	4	5	6	7	8
Al	52,74	52,82	23,97	27,13	5,53	4,26	48,15	5,95	9,85
Fe	45,79	45,47	15,09	16,95	8,08	7,05	42,54	7,30	8,85
Zn	1,47	1,71	60,95	55,92	86,39	88,69	9,30	86,75	81,30
Identification de la phase	Fe_2Al_5 -Zn_x	Fe_2Al_5 -Zn_x	??	??	δ?	δ?	Fe_2Al_5 -Zn_x	δ?	δ?

Le point 3 a été analysé alors que l'interface était verticale (figure 3.14 b)), tandis que le point 3 « horizontal » a été analysé après une rotation de 90° de l'interface (figure 3.15). Le détecteur de rayons x étant situé vers le haut pour toutes les micrographies, il est ainsi possible de vérifier si sa position a une influence sur les résultats obtenus pour cette zone « encavée » dans le Fe_2Al_5. Les valeurs obtenues portent à croire que la goutte d'émission des rayons x comprend, dans les deux cas, un certain de volume de l'intermétallique Fe-Al ou que le substrat de Fe_2Al_5 influence les résultats. Il est alors impossible de déterminer la nature de la phase à cet endroit.

Quant aux points 4, 5, 7 et 8, ceux-ci indiquent que nous sommes peut-être en présence de δ sursaturé en aluminium, mais ceci ne peut être affirmé avec certitude.

L'interface du disque de l'expérience DT5 est présentée aux figures 3.17 a) et b). Une mince couche interfaciale (épaissseur ≈ 0,5 à 2 µm) y est observée, apparaissant comme une bande moins poreuse que le zinc situé à sa droite. Les analyses EDS quantitatives effectuées (figure 3.18 et tableau 3.8) semblent encore montrer une diffusion du zinc dans Fe_2Al_5 (points 1, 2 et 5). En ce qui concerne la couche interfaciale, les compositions aux points 4, 7 et 8 correspondent à δ (avec Al en solution solide), tandis que celle au point 6 pourrait indiquer la présence de δ sursaturé en aluminium. Quant à la composition au point 3, cette dernière ne correspond à aucun composé Fe-Zn-Al connu; ceci laisse supposer qu'une partie du volume d'intéraction croise le substrat de Fe_2Al_5, que ce dernier influence les résultats, ou alors que nous sommes en présence d'une phase métastable transitoire.

L'interface du disque utilisé lors de l'expérience DT6 (6 heures à 60 tours/min) est présentée, à grossissement moyen et en électrons rétrodiffusés, à la figure



a)



b)

Figure 3.17 : Région interfaciale, expérience de disque tournant DT5 (1h ; 2000 tours/min) :

a) 4000 x ;

b) 10000 x

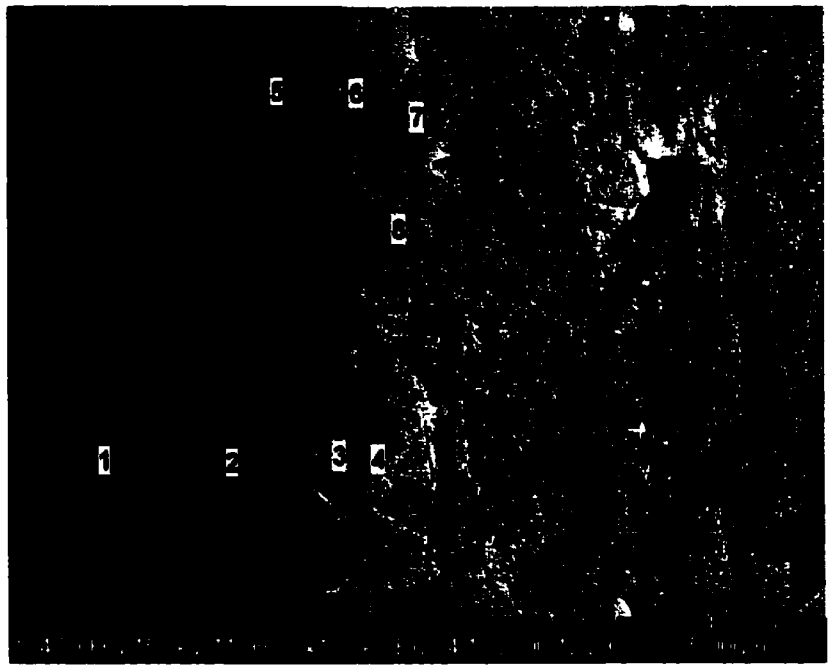


Figure 3.18 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.17 b) (DT5 ;1h ; 2000 tours/min)

Tableau 3.8 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives (figure 3.18) (DT5 ;1h ; 2000 tours/min)

Point # ⇒	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Al	54,37	54,15	15,29	3,50	53,41	5,67	2,72	2,99
Fe	44,38	44,33	11,03	6,63	44,57	8,67	7,06	6,86
Zn	1,25	1,52	73,68	89,88	2,02	85,66	90,21	90,15
Identification de la phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	???	δ	Fe_2Al_5-Zn_x	δ?	δ	δ

3.19. Sur cette micrographie, les zones grises plus pâles à l'interface montrent la pénétration du zinc dans l'intermétallique Fe_2Al_5, tandis qu'une couche d'environ 5 µm peut faiblement être distinguée du côté du zinc. On peut constater que le zinc n'a pas pénétré la même profondeur partout le long de l'interface.

Les figures 3.20 a) et b) présentent un agrandissement de la zone centrale de la figure 3.19. La couche interfaciale est très difficile à distinguer dans les deux cas, mais on peut par contre voir plus en détail les zones de diffusion de Zn dans le substrat d'intermétallique Fe-Al. On constate que le zinc semble avoir diffusé de manière plutôt uniforme sur une certaine distance dans le Fe_2Al_5, mais qu'il a aussi pénétré plus profondément sous forme de « pointes », ce qui suggère une diffusion du zinc aux joints de grains du substrat.

Des analyses EDS quantitatives ont été efffectuées aux endroits indiqués à la figure 3.21. Les résultats (tableau 3.9) montrent que le zinc a diffusé dans le Fe_2Al_5 (points 1, 2, 4 et 5) et qu'une couche de δ contenant du Al en solution solide s'est formé à l'interface (points 3, 6, 7 et 8).

La micrographie en électrons rétrodiffusés de la figure 3.22 présente la zone interfaciale de l'échantillon DT7. On peut y observer une couche à l'interface (gris pâle, épaisseur ≈ 5 à 8 µm), dont des « blocs » semblent s'être détachés pour flotter dans le zinc. On y voit aussi (mais difficilement) la pénétration du zinc dans le substrat Fe-Al. La figure 3.23 montre un agrandissement du centre de cette zone, mais cette fois en électrons secondaires. Les résultats des analyses effectuées aux endroits indiqués sont compilés au tableau 3.10. Ces derniers indiquent que le zinc a diffusé dans le Fe_2Al_5 et que la phase formée à l'interface est δ (contenant du Al en concentration paraissant constante). On constate aussi la présence de faibles gradients de Fe et de Zn.

L'interface du disque utilisé lors de l'expérience DT9 est présentée, en électrons rétrodiffusés, aux figures 3.24 a) et b). Ces micrographies montrent clairement l'épaisse couche formée à l'interface, dont les cristaux ont une longueur allant d'environ 30 à 65 µm (figure. 3.24 a)). On remarque aussi la pénétration inégale du Zn dans le Fe_2Al_5 (figure 3.24 b)). La figure 3.25 est une micrographie (en électrons secondaires) d'un agrandissement de l'interface dans la région où une particule Fe-Al est emprisonnée dans la couche interfaciale. Les analyses EDS quantitatives (tableau 3.11) montrent que la particule fer-aluminium détachée du disque contient un peu plus de zinc (point 5) que la zone très près de l'interface (point 2). De plus, la couche est identifiée, encore une fois, comme étant δ contenant de l'aluminium en solution solide dont la composition en Al semble constante. On constate de plus que la teneur en fer diminue en s'éloignant de l'interface Fe_2Al_5 / δ vers le zinc, et que la concentration en zinc semble diminuer, mais très faiblement, de l'interface δ /Zn vers le substrat de Fe_2Al_5.

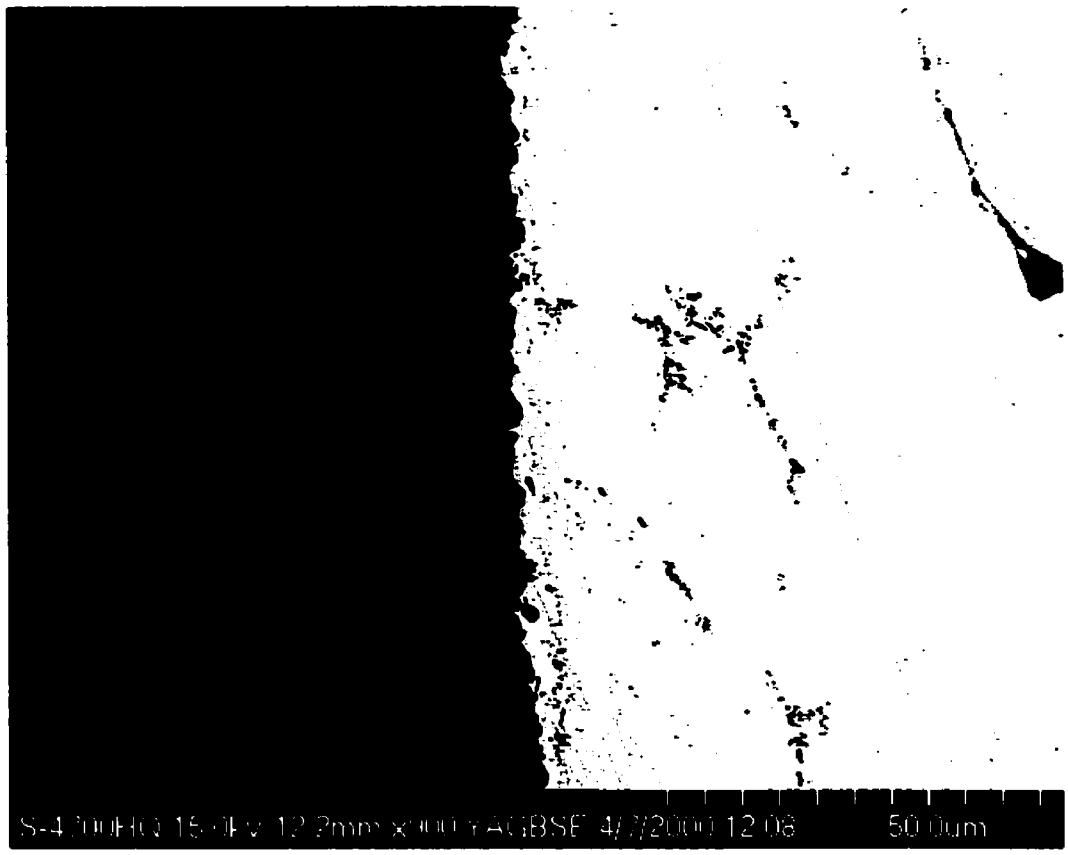
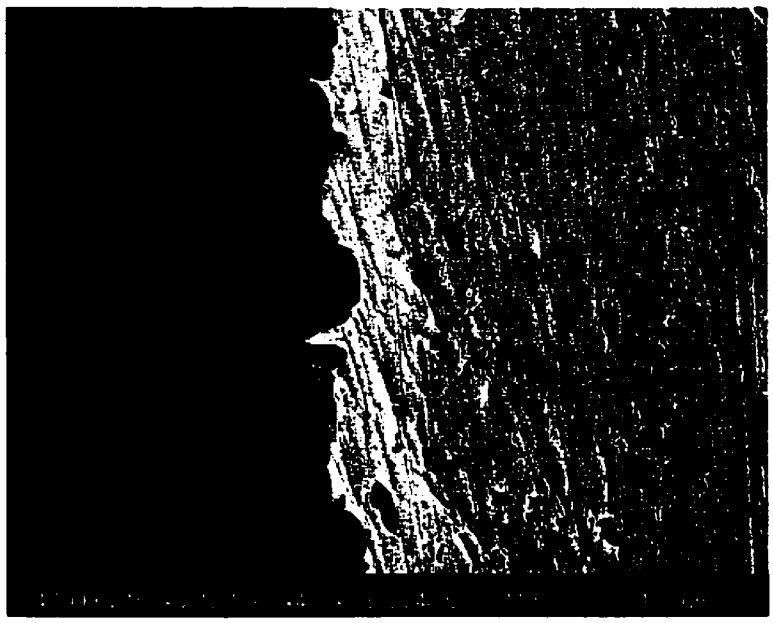


Figure 3.19 : **Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT6 (électrons rétrodiffusés) (6h ; 60 tours/min)**



a)



b)

Figure 3.20 : Zone centrale de la figure 3.19 (DT6 ; 6h ; 60 tours/min):

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés

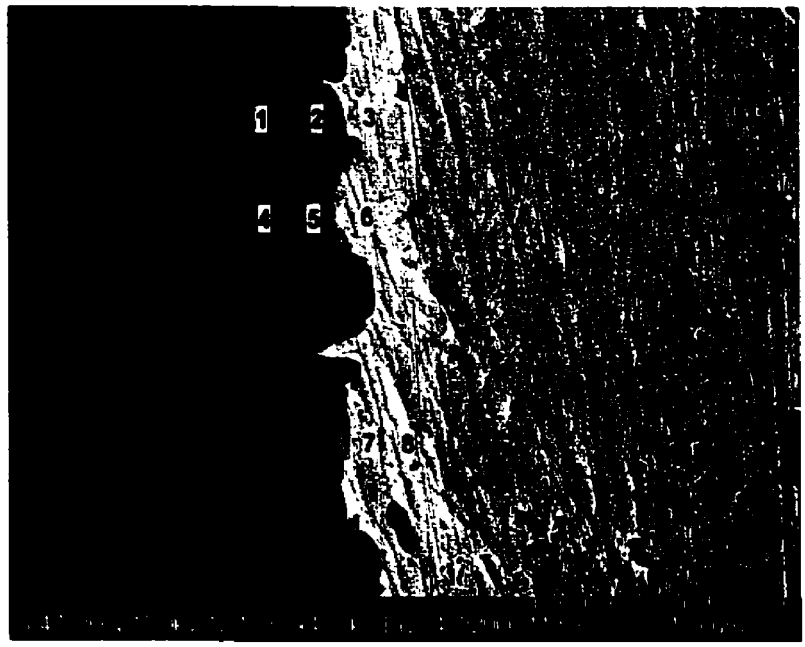


Figure 3.21 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.20 a) (DT6 ;6h ; 60 tours/min)

Tableau 3.9 :: Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives, zone de la figure 3.21 (DT6 ; 6h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4	5	6	7	8
Al	55,19	47,33	2,74	53,15	48,19	3,36	2,94	3,18
Fe	43,36	38,98	7,81	42,86	41,41	7,68	7,60	6,57
Zn	1,46	13,69	89,45	3,99	10,40	88,96	89,46	90,24
Identification de la phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	δ	δ



Figure 3.22 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT7 (électrons rétrodiffusés) (14h ; 60 tours/min)

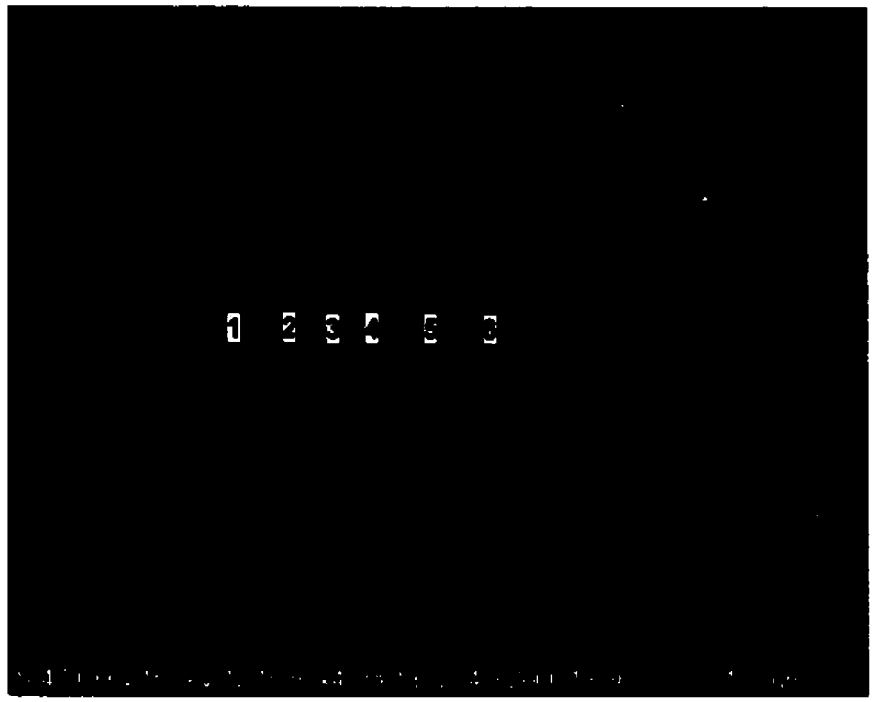
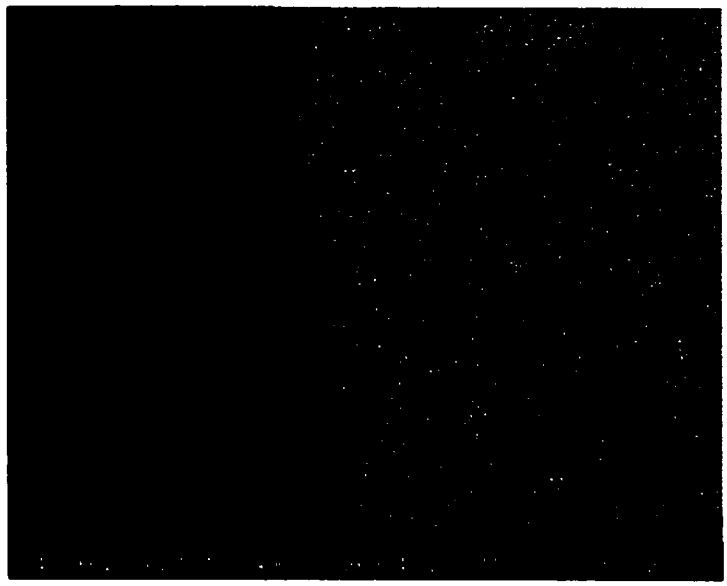


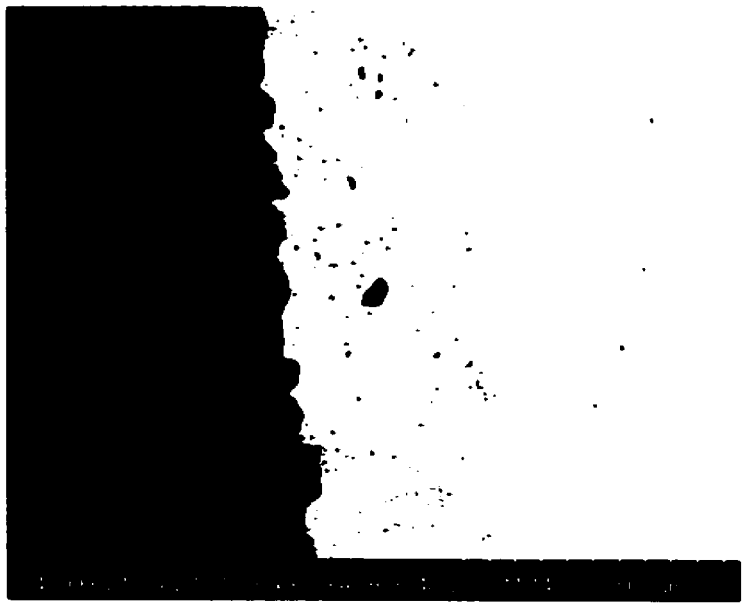
Figure 3.23 : Zone interfaciale, gros plan du centre de la figure 3.22 (électrons secondaires) et localisation des points analysés par EDS quantitatif (DT7 ; 14h ; 60 tours/min)

Tableau 3.10 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.23 (DT7 ; 14h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Al	53,76	53,38	47,09	3,87	4,01	3,75
Fe	44,88	44,96	42,32	8,06	7,36	7,10
Zn	1,36	1,66	10,59	88,07	88,63	89,15
Identification de la phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	δ	δ



a)



b)

Figure 3.24 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT9 (électrons rétrodiffusés) (14h ; 540 tours/min):

a) contraste mettant en évidence la couche interfaciale;

b) contraste mettant en évidence la modification de la chimie du substrat près de l'interface

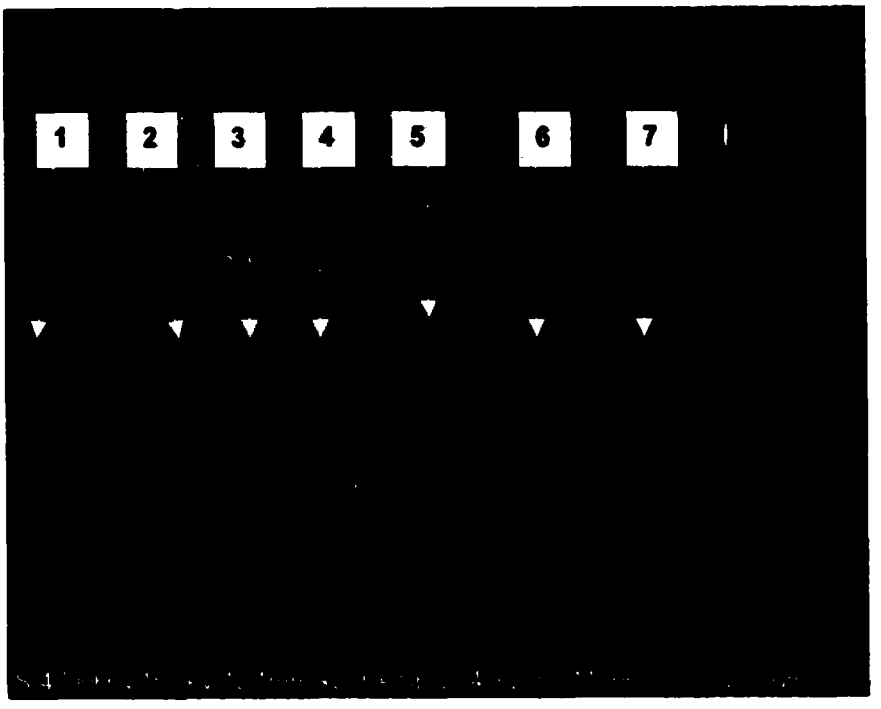


Figure 3.25 : Agrandissement de la zone interfaciale (électrons secondaires) et localisation des points analysés par EDS quantitatif (DT9 ; 14h ; 540 tours/min)

Tableau 3.11 : Résultat (en % poids) des analyses quantitatives de la figure 3.25 (DT9 ; 14h ; 540 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4	5	6	7
Al	54,27	42,68	4,22	4,16	41,68	4,14	4,21
Fe	44,94	37,87	7,50	6,82	36,61	6,40	6,34
Zn	0,79	19,46	88,28	89,02	21,72	89,46	89,45
Identification de la phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	δ	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	δ

Voici maintenant l'interface du dernier échantillon, soit celui de l'expérience DT8 (figure 3.26). Cette micrographie en électrons rétrodiffusé permet de voir la couche interfaciale, d'une épaisseur d'environ 10 à 15 µm, et les zones où le Zn a diffusé dans le Fe_2Al_5. Le centre de cette région est montré à plus fort grossissement (en électrons secondaires) à la figure 3.27. Les analyses quantitatives, compilées au tableau 3.12, permettent de confirmer la diffusion du zinc dans le substrat et d'identifier la couche interfaciale, qui est faite de δ contenant du Al en solution. Encore une fois, on observe de faibles gradients de Fe et de Zn, tandis que la teneur en aluminium semble plutôt constante.

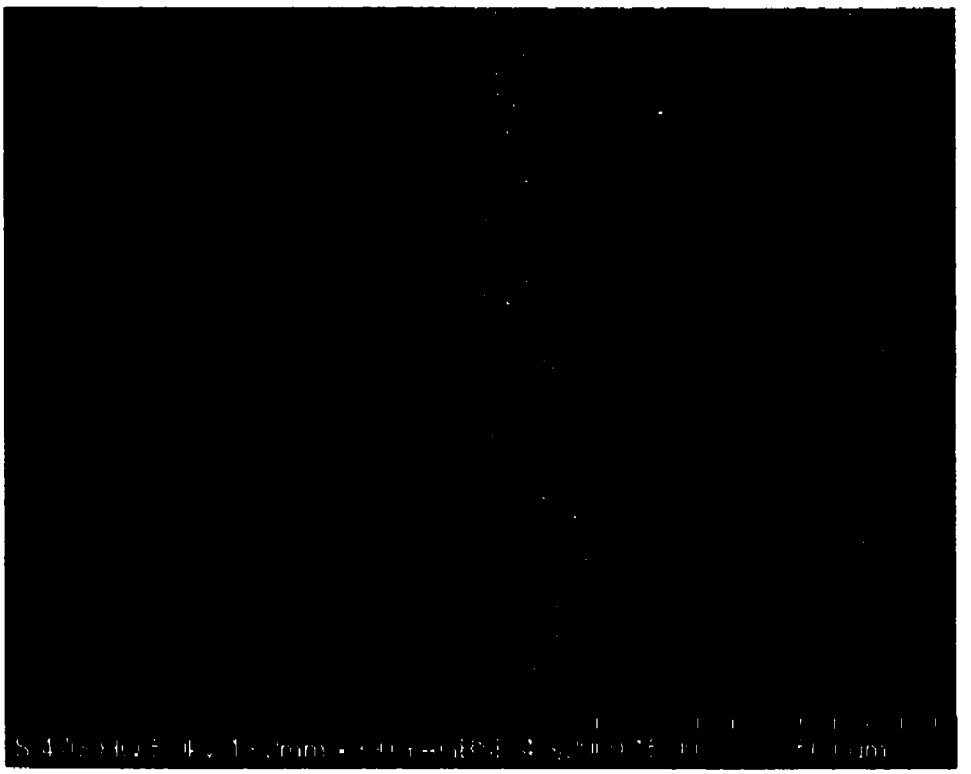


Figure 3.26 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant DT8 (électrons rétrodiffusés) (14h ; 1030 tours/min)



Figure 3.27 : Gros plan du centre de la figure 3.26 et localisation des points analysés par EDS quantitatif (DT8 ; 14h ; 1030 tours/min)

Tableau 3.12 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.27 (DT8 ; 14h ; 1030 tours/min)

Point # ⇒	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Al	54,72	43,39	42,73	4,35	4,38	4,12
Fe	43,76	37,82	37,83	7,33	6,96	6,65
Zn	1,52	18,79	19,44	88,32	88,66	89,23
Identification de la phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	δ	δ	δ

3.1.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

3.1.2.1) Prétraitements

Les expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant nécessitent un bon mouillage entre le solide et le métal liquide, tout comme lors de la transformation inverse. Étant donné qu'aucun exemple de tentative de mouillage de $FeZn_{10}$ par des alliage liquides Zn(Al,Fe) n'a été recensé dans la littérature, les prétraitements utilisés lors du mouillage de Fe_2Al_5 ont été adaptés afin d'atteindre cet objectif. Voici les prétraitements utilisés :

Prétraitement D (attaque chimique) :

i) Application d'une couche d'adhésif graphitique « Graphibond 669 », suivie d'une mince couche de laque rouge *Miccrostop*;
ii) Dégraissage à l'éthanol et séchage à l'air;
iii) Immersion pendant 40 secondes dans une solution 15% volumique de HCl dans de l'eau déionisée;
iv) Rinçage à l'eau déionisée
v) Nettoyage aux ultrasons dans l'acétone afin d'enlever la laque rouge;
vi) Rinçage à l'acétone, puis à l'éthanol;
vii) Séchage au jet d'air.

Prétraitement E (fluxage à chaud) :

i) Fonte d'un alliage Zn + 0,20% poids Al + 0,0103% poids Fe (préparé à l'avance) dans un creuset de graphite et maintien de la température du métal liquide à environ 475°C;

ii) Préparation d'un flux ayant pour composition 88% poids $ZnCl_2$, 10% poids NH_4Cl et 2% poids NaF;

iii) Application d'une couche de flux (50g) sur la surface du métal liquide;

iv) Immersion du disque dans la couche de flux pendant 60 secondes;

v) Immersion du disque dans le métal liquide à environ 470°C pendant 60 secondes;

vi) Répétition si nécessaire des étapes iv) et v) jusqu'à l'obtention d'une goutte d'alliage liquide à la surface du disque.

Le mouillage des échantillons a été un succès dans tous les cas, mais il est important de préciser qu'étant donné la nature poreuse des disques de $FeZn_{10}$, la surface des disques a été attaquée plus fortement par le flux chaud que celle des disques denses de Fe_2Al_5. En effet, leur surface avait maintenant un aspect vallonné. Cependant, les disques ont tout de même été utilisés lors d'expériences de transformation par disque tournant.

Le tableau 3.13 fournit la liste des expériences réalisées ainsi que les informations pertinentes les concernant :

Tableau 3.13 : Liste des expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » réalisées et informations générales pertinentes

Expérience	Échantillon	Date	Masse d'alliage liquide (g)	ω (tours/ min)	Durée (h)	Pré-traitements	Mouil-lage?	Thermo-couple calibré?
RD1	D12C	24/2/00	392,0299	60	14	D + E	Oui	Oui
RD2	D13B	6/3/00	409,0805	540	14	D + E	Oui	Oui
RD3	D13C	14/3/00	386,1297	60	1	D + E	Oui	Oui
RD4	D12B	22/3/00	388,4655	1030	14	D + E	Oui	Oui

3.1.2.2) Déroulement des expériences et histoire thermique des échantillons

La procédure expérimentale pour les expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » est la même que pour les expériences de transformation inverses (voir *3.1.1.2)*), sauf pour ce qui est de la composition de l'alliage liquide utilisé, qui est de 0,20% poids Al + 0,0103% poids Fe (balance Zn).

L'histoire thermique des échantillons a aussi été enregistrée lors des expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ». Les principales informations pertinentes recueillies sont compilées au tableau 3.14.

Tableau 3.14 : Données thermiques pertinentes, expériences de transformation par disque tournant RD1 à RD4

	RD1	RD2	RD3	RD4
Homogénéisation lors de la préparation de l'alliage liquide	*120 min. à 545°C*	*120 min. à 550°C*	*120 min. à 550°C*	*120 min. à 560°C*
Homogénéisation de l'alliage liquide avant l'expérience	*10 min. à 550°C*	*10 min. à 550°C*	*10 min. à 550°C*	*10 min. à 550°C*
Alliage liquide : (°C)				
Température moyenne (écart-type)	*460,99 (0,511)*	*461,03 (0,486)*	*461,69 (0,718)*	*460,98 (0,668)*
Température maximale	*466,1*	*463,8*	*463,5*	*464,1*
Température minimale	*458,9*	*458,8*	*456,4*	*456*
Disque tournant : (°C)				
Température avant l'expérience	280,4	251,7	297,4	285,5
Taux de chauffage (°C/min)	143,46	116,67	71,97	98,88
Température moyenne (écart-type)	460,31 (2,486)	455,68 (2,203)	448,13 (3,867)	454,54 (3,127)
Température maximale	467	463,1	456,1	465,2
Température minimale	453,7	445,5	434,9	440,7
Taux de refroidissement de la sortie du disque jusqu'à 300°C (°C/min)	-140,03	-191,64	-122,95	-146,76

⇒ *Italique :* Températures obtenues à l'aide d'un thermocouple calibré

3.1.2.3) Résultats des analyses par absorption atomique des échantillons de métal liquide (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)

Les résultats de analyses des échantillons d'alliage liquide Zn(Al, Fe) recueillis lors des expériences RD1 à RD4 sont présentés sous forme graphique aux figures 3.28 à 3.31. Encore une fois il est plus simple de comparer ces résultats en se basant sur les renseignements compilés au tableau 3.15, qui associent chaque expérience à ses paramètres de « durée » et de « vitesse de rotation ».

Tableau 3.15 : Expériences de transformation par disque tournant en fonction de la durée d'immersion et de la vitesse de rotation du disque (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)

	Vitesse de rotation			
Durée d'immersion ⇓	60 tours/min (6,28 rad/s)	540 tours/min (56,55 rad/s)	1030 tours/min (107,86 rad/s)	2000 tours/min (209,44 rad/s)
1 h	RD3	-	-	-
6 h	-	-	-	-
14 h	RD1	RD2	RD4	-

La figure 3.28 montre que pour une durée d'immersion d'une heure, la teneur en « aluminium total » de l'alliage liquide semble constante pour toute la durée de l'expérience, mais les larges barres d'erreur rendent incertaine toute évaluation de la tendance réelle de la concentration en aluminium. Par contre (figure 3.29), la concentration en « fer total » augmente graduellement en fonction du temps de réaction.

Pour ce qui est des périodes d'immersion plus longues, soit 14 heures, la figure 3.30 montre que la teneur en « aluminium total » semble diminuer avec le temps, et que cette diminution paraît plus importante pour les faibles vitesses de rotation (60 tours/min) que pour les vitesses de rotation plus élevées (540 et 1030 tours/min). Cependant, il est encore une fois difficile de confirmer ces tendances avec certitude (larges intervalles d'erreur).

Les résultats des analyses pour le « fer total » sont plus intéressants (figure 3.31). En effet, la teneur en fer du bain d'alliage liquide augmente en fonction du temps de réaction et *semble aussi augmenter en fonction de la vitesse de rotation du disque*. Ceci semble indiquer que la cinétique de transformation est influencée par les conditions hydrodynamiques lors des expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant.

On peut de plus constater que, de façon générale, la variation des concentrations en « aluminium total » et en « fer total » suivent les tendances prédites avant les expériences (diminution pour Al, augmentation pour Fe), contrairement aux résultats obtenus lors des expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ».

L'analyse approfondie de ces résultats sera présentée en *4) Analyse globale des résultats*.

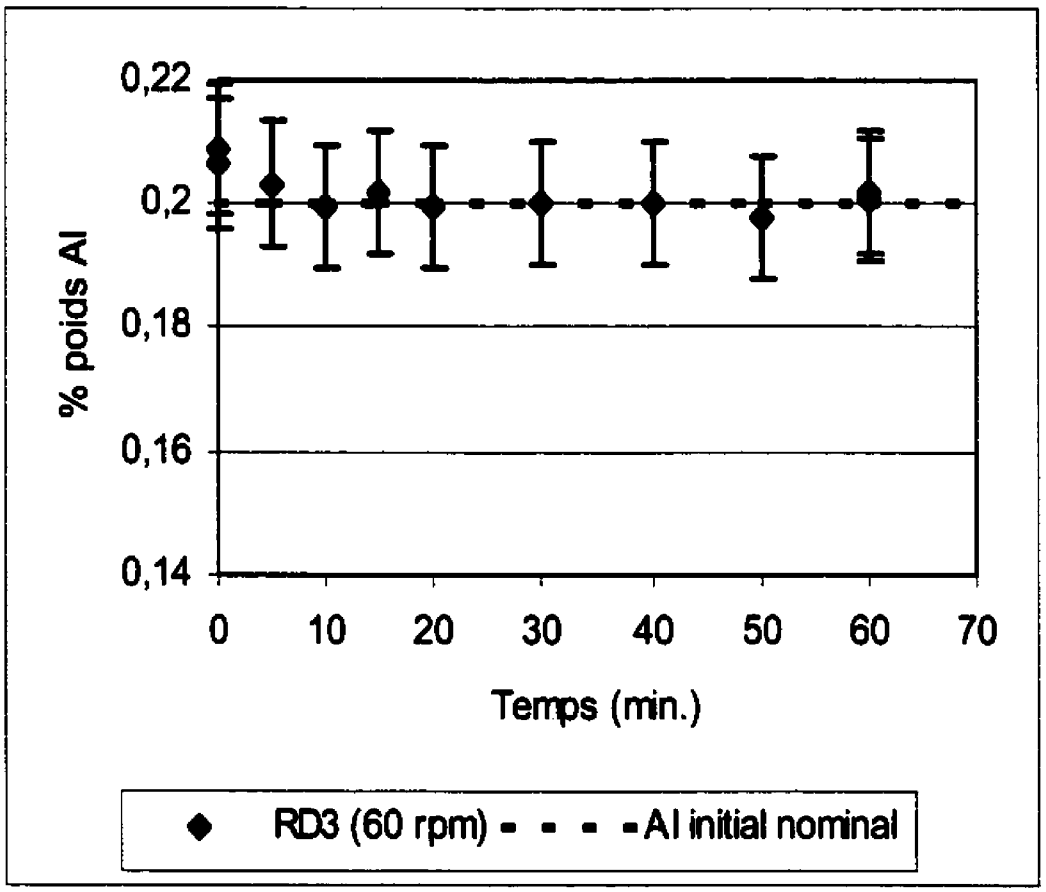


Figure 3.28 : Concentration en « **aluminium total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de **1 heure**

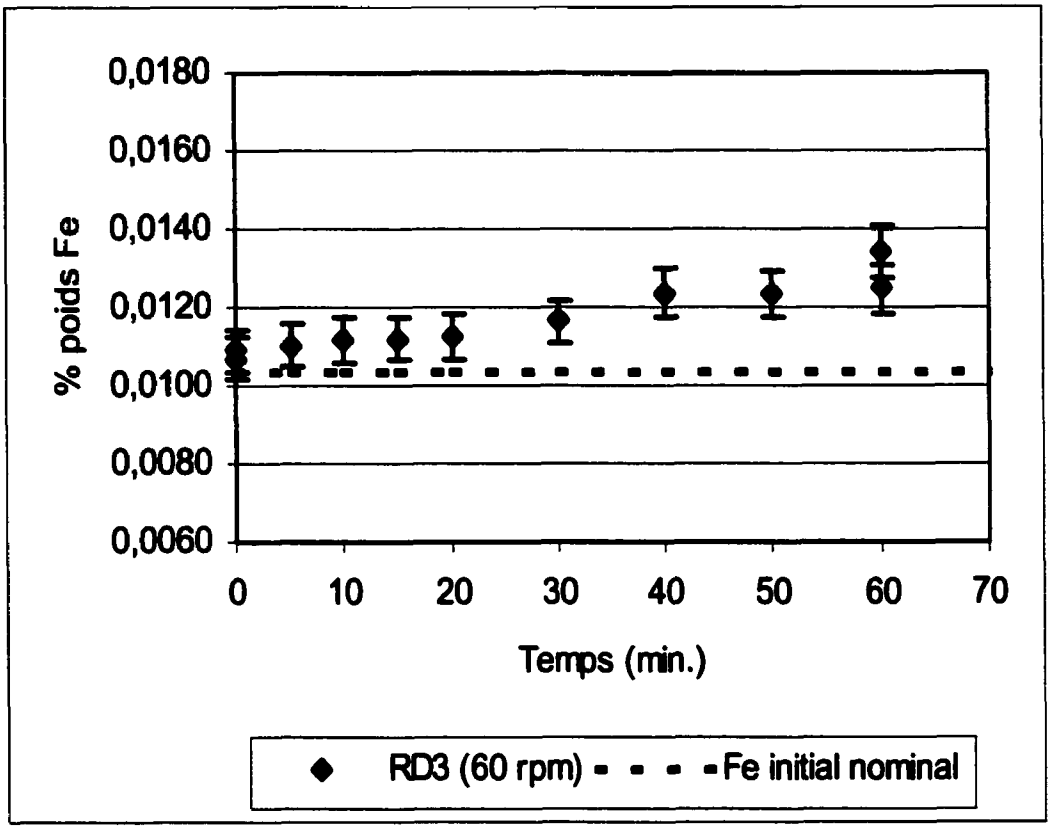


Figure 3.29 : Concentration en « **fer total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de **1 heure**

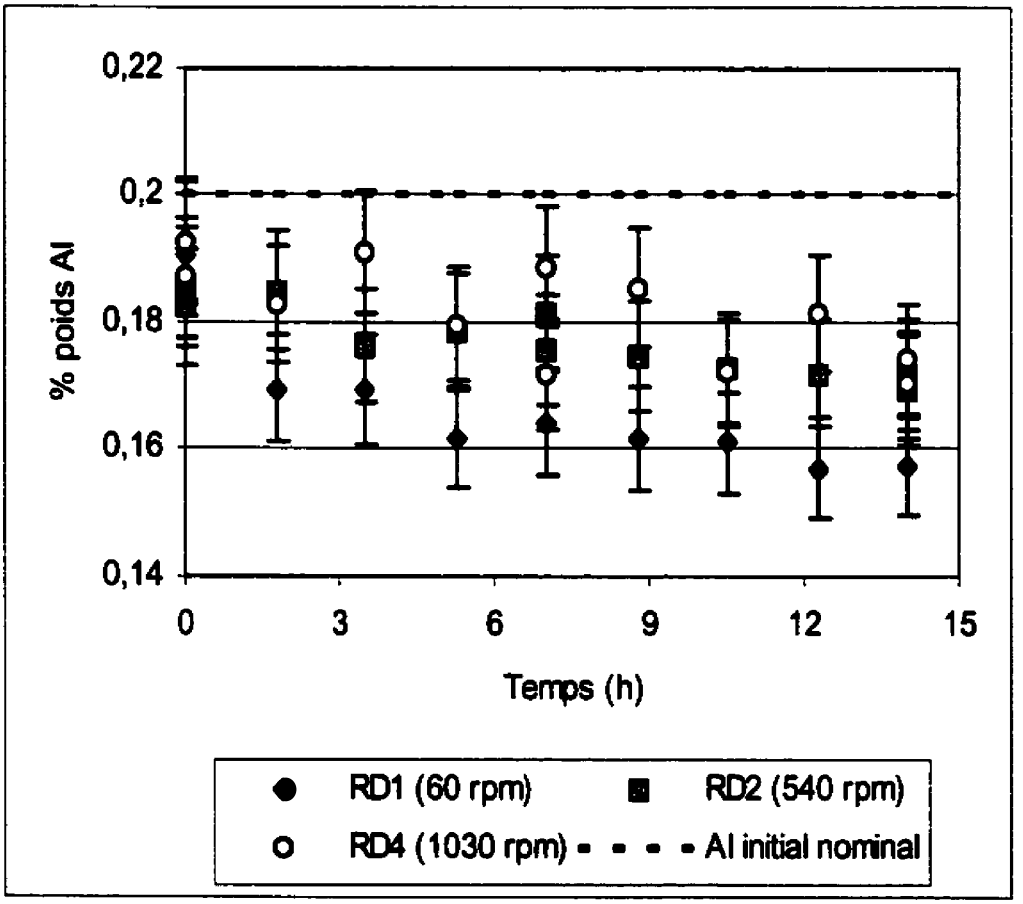


Figure 3.30 : Concentration en « **aluminium total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de **14 heures**

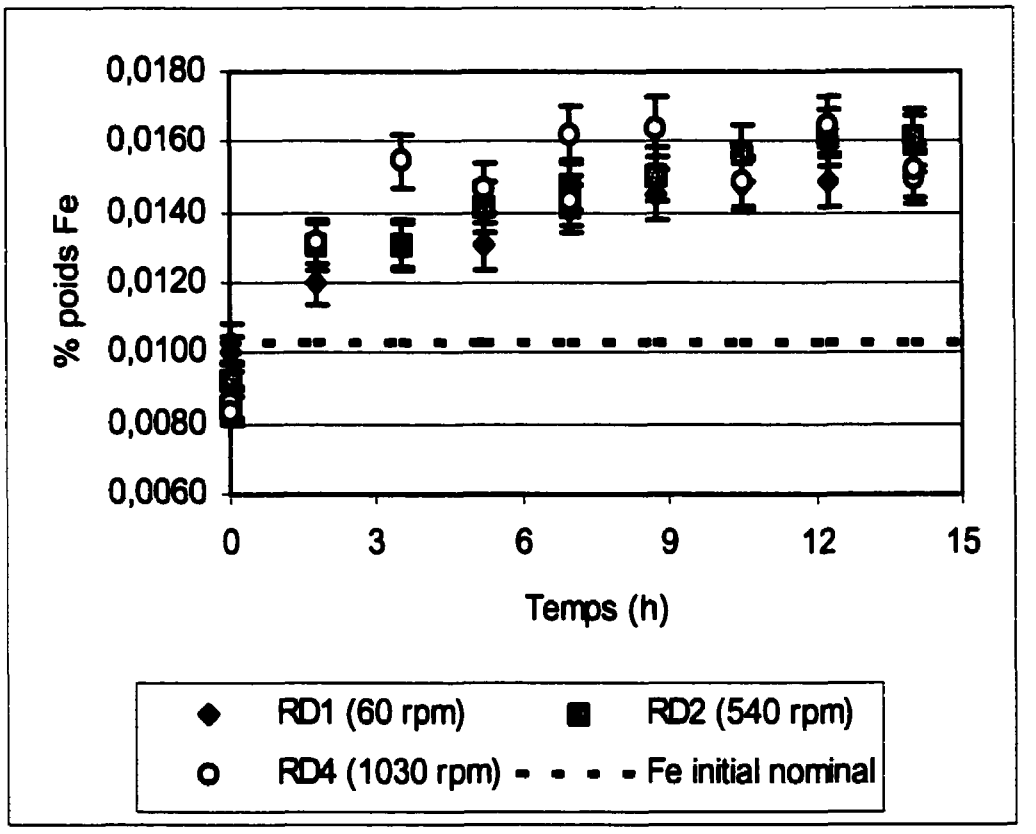


Figure 3.31 : Concentration en « **fer total** » de l'alliage liquide en fonction du temps lors des expériences de transformation par disque tournant (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ») pour une durée de **14 heures**

3.1.2.4) Caractérisation des interfaces (« δ →Fe_2Al_5 »)

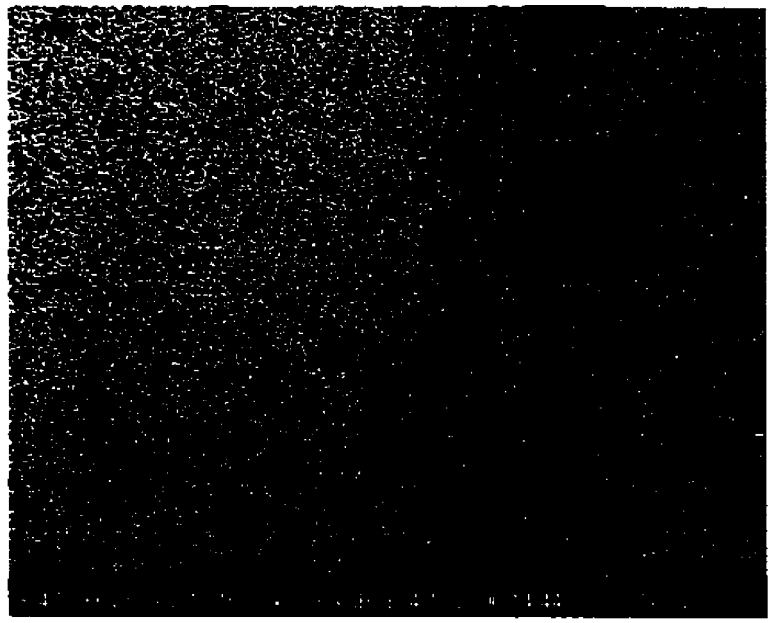
Les résultats de la caractérisation des interfaces pour les expériences de transformation « δ →Fe_2Al_5 » seront maintenant présentés dans l'ordre suivant : RD3 (1 h à 60 tours/min), RD1 (14 h à 60 tours/min), RD2 (14 h à 540 tours/min) et RD4 (14 h à 1030 tours/min).

Les figures 3.32 a) et b) montrent une vue à faible grossissement de la région interfaciale entre le disque de $FeZn_{10}$ poreux (à gauche) et l'alliage Zn(Al, Fe) solidifié (à droite) tel qu'obtenu lors de l'expérience RD3 (60 tours/min, 1h). L'interface ne peut être clairement identifiée et ce, même sur la micrographie en électrons rétrodiffusés (3.32 b)). Ces micrographies permettent cependant de voir une zone, parallèle à l'interface et large d'environ 300 microns, où sont concentrées un grand nombre de particules (gris foncé sur 3.32a) et gris pâle sur 3.32 b)).

Un agrandissement de « l'interface » entre le disque de δ et cette zone de particules est montré en 3.33 a) et b). Cette fois, la morphologie des particules peut être observée, mais la position de l'interface n'est visible que sur une carte rayons x (de cette même région) pour le fer, le zinc et l'aluminium (figure 3.34). Une telle carte permet de constater que les particules observées sont constituées majoritairement de fer et d'aluminium, tandis qu'une comparaison entre les cartes de Fe et de Zn dévoile l'emplacement précis de l'interface (il est à noter que la présence des faibles traces de Al à gauche de



a)



b)

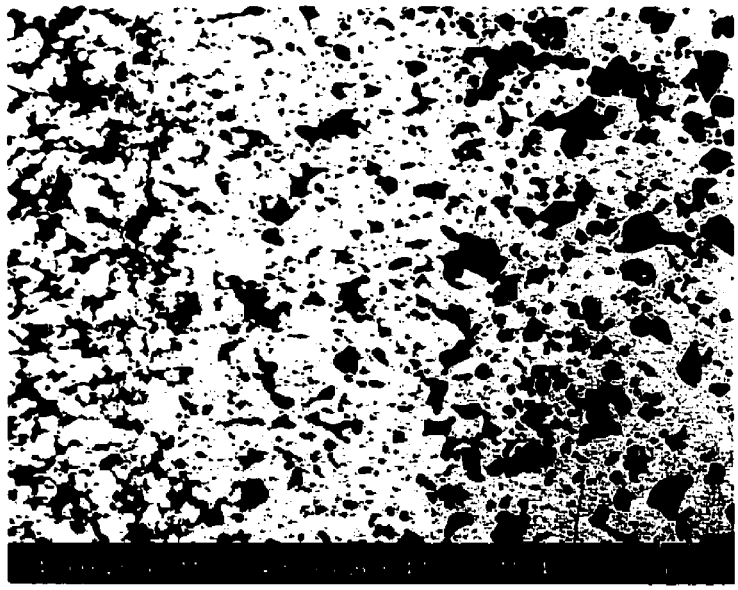
Figure 3.32 : Région interfaciale « $FeZn_{10}$ / Zn(Al, Fe) », expérience de disque tournant RD3 (1h ; 60 tours/min):

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés



a)



b)

Figure 3.33 : Agrandissement de 3.32: Interface entre δ et la zone de particules (expérience de disque tournant RD3) (1h ; 60 tours/min) :

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés

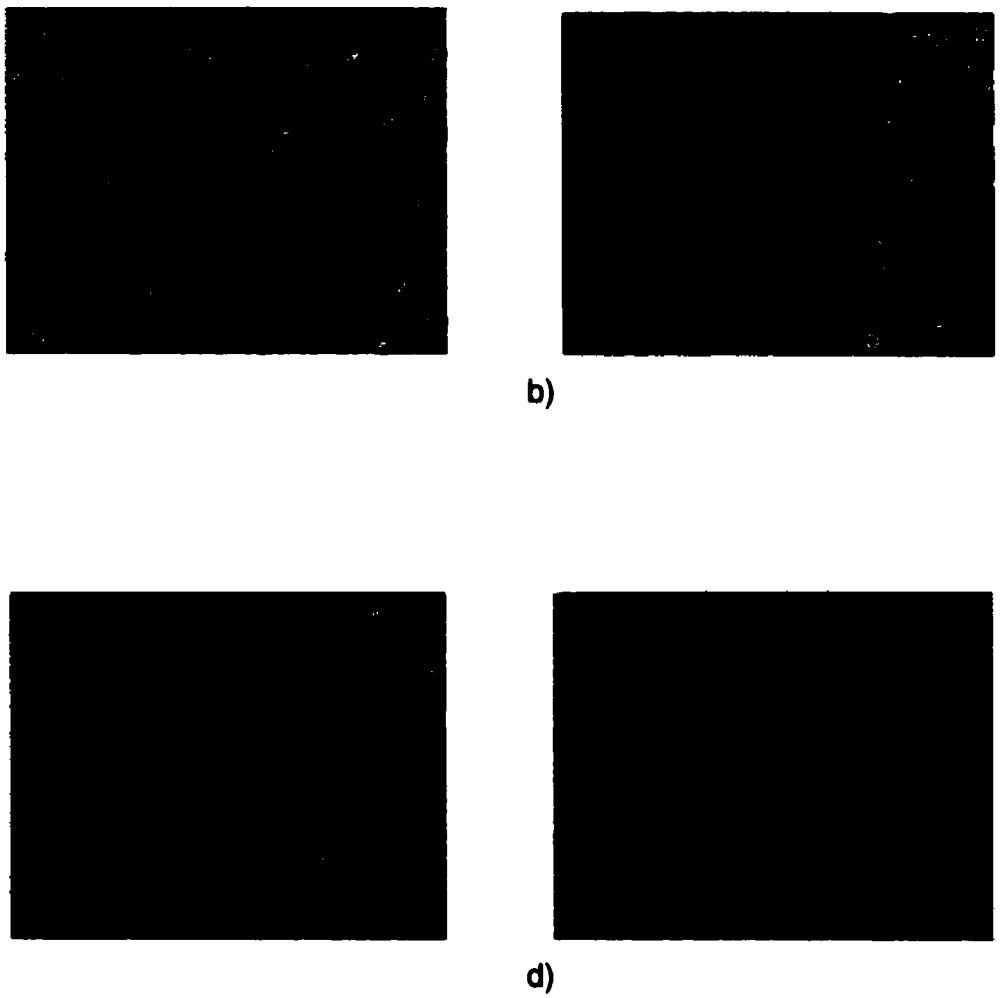


Figure 3.34 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.33 (RD3 ; 1h ; 60 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.

l'interface est due à la présence de fines particules de Al_2O_3 (résidus de polissage) dans les pores de δ). On peut alors voir que les particules Fe-Al sont situées *dans la couche de zinc*, près de l'interface, et qu'elles sont accompagnées de pores, qui proviennent certainement de la formation, dans l'alliage liquide, de bulles d'air provenant des pores originellement situés dans le disque de δ.

Une vue encore plus détaillée de l'interface est montrée à la figure 3.35, les cartes rayons x correspondantes étant présentées à la figure 3.36. L'observation attentive de ces deux figures permet de constater que les deux particules Fe-Al localisées un peu à gauche du centre de la région, soit à l'intérieur du disque de δ, sont emprisonnées dans une bulle d'alliage Zn(Al, Fe) et qu'il ne semble pas y avoir de contact direct entre le $FeZn_{10}$ et les particules Fe-Al (*aucun* contact de la sorte n'a été observé sur cet échantillon).

Des analyses EDS quantitatives ont été effectuées dans cette zone aux endroits numérotés à la figure 3.37. Sur cette figure, les points 1 à 4 sont situés dans des endroits identifiés comme étant du δ grâce aux cartes rayons x de la figure 3.36, et les points 6 à 10 sont tous localisés dans des particules Fe-Al.

Les résultats de ces analyses, compilés au tableau 3.16, indiquent que l'aluminium a diffusé profondément dans le δ, le point 1 étant situé à environ 75 µm de l'interface. De plus, la concentration en Al semble constante sur cette distance, ce qui veut dire que l'aluminium a probablement pénétré encore plus profondément.

En ce qui a trait aux mesures effectuées dans les particules Fe-Al, celles-ci permettent d'identifier les particules comme étant du Fe_2Al_5 saturé en zinc, ou

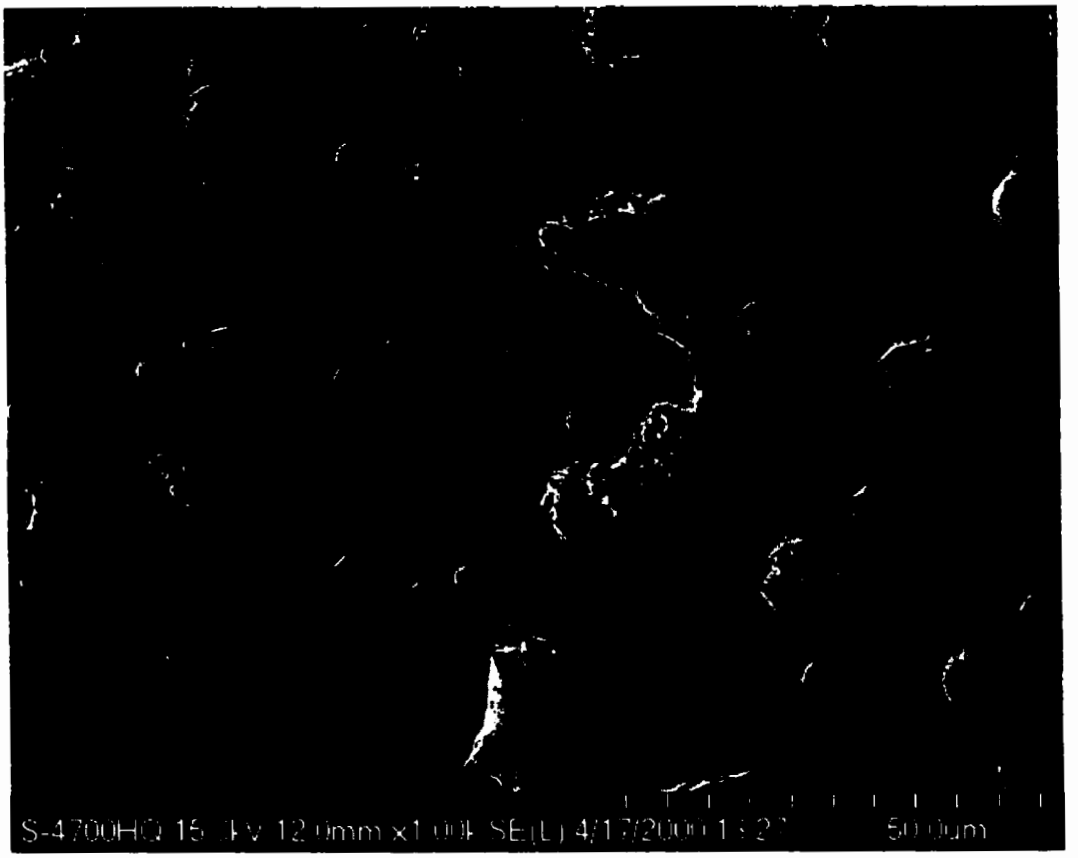


Figure 3.35 : Vue détaillée de la zone interfaciale, expérience de disque tournant RD3 (1h ; 60 tours/min)



a)



b)



c)



d)

Figure 3.36 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.35 (RD3 ; 1h ; 60 tours/min)

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.



Figure 3.37 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif, zone de la figure 3.35 (RD3 ; 1h ; 60 tours/min)

Tableau 3.16 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.37 (expérience de disque tournant RD3) (1h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al	2,21	2,24	2,19	2,21	2,33	41,49	42,24	42,15	42,22	42,90
Fe	5,98	6,09	6,24	6,14	6,11	36,31	36,45	37,27	37,58	37,35
Zn	91,81	91,67	91,57	91,65	91,57	22,20	21,31	20,58	20,20	19,75
Identification de la phase	δ	δ	δ	δ	δ	Fe_2Al_5 -Zn_x	Fe_2Al_5 -Zn_x	Fe_2Al_5 -Zn_x	Fe_2Al_5 -Zn_x	Fe_2Al_5 -Zn_x

Fe_2Al_5-Zn_x. Les points 8 et 9 montrent aussi que la composition au sein d'une même particule semble uniforme.

On peut alors affirmer que la transformation de phase obtenue lors de cette expérience est bien celle prévue, soit $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$.

La figure 3.38 montre maintenant l'interface entre le disque de δ utilisé lors de l'expérience RD1 (60 tours/min; 14h) et sa couche d'alliage de zinc solidifié (l'interface (verticale) est située approximativement au centre de cette micrographie). Les trois zones identifiées sur cette photo (zones 1, 2 et 3) seront analysées séparément.

Une vue de la zone 1, présentant la région interfaciale, est donnée aux figures 3.39 a) et b). La position de l'interface ne peut, encore une fois, être discernée, mais des particules angulaires sont observées dans la partie droite de cette zone. La cartographie rayons x de la figure 3.40 identifie ces particules comme étant des intermétalliques Fe-Al et permet de situer l'interface δ / Zn(Al, Fe). La taille moyenne des particules Fe-Al semble plus importante pour cet échantillon que pour le précédent, ce qui pourrait indiquer une croissance de ces particules en fonction du temps. On peut aussi observer, grâce aux cartes de fer et de zinc, que des « îlots » d'intermétallique Fe-Zn semblent s'être détachés du disque de δ.

Les deux particules Fe-Al situées en bas à droite de la figure 3.39 ont été analysées par EDS quantitatif (voir figure 3.41 et tableau 3.17). Ces analyses indiquent que ce sont des particules de Fe_2Al_5-Zn_x et que leur composition est similaire à celles des particules Fe-Al observées pour RD3.

La figure 3.42 présente un agrandissement d'une région près de l'interface. Les cartes rayons x de la figure 3.43 permettent de bien situer cette dernière et d'effectuer des analyses EDS quantitatives aux points identifiés à la figure 3.44., soit dans le $FeZn_{10}$ (points 1 à 4) et dans un îlot Fe-Zn (points 5 à 7). Les résultats sont compilés dans le tableau 3.18.

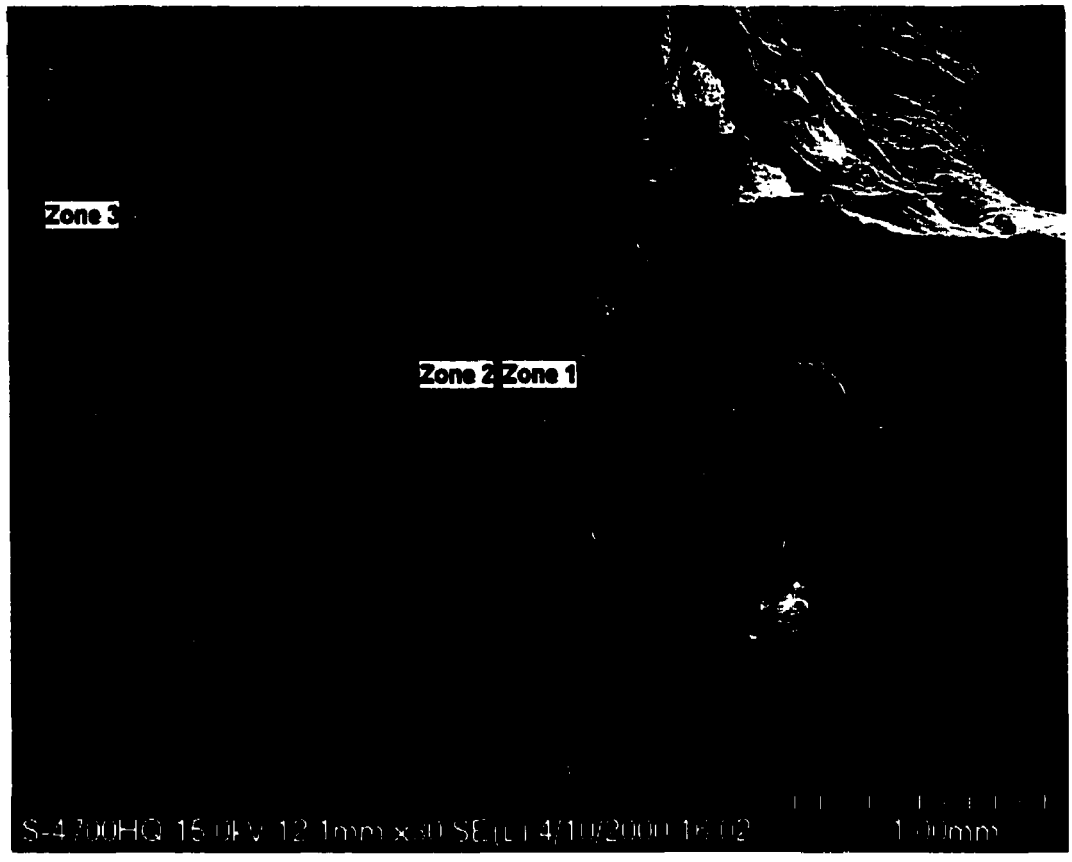
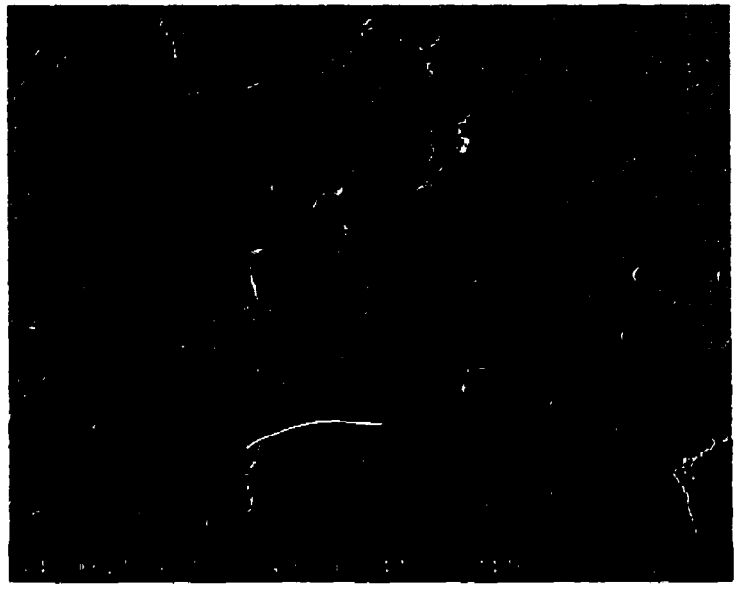
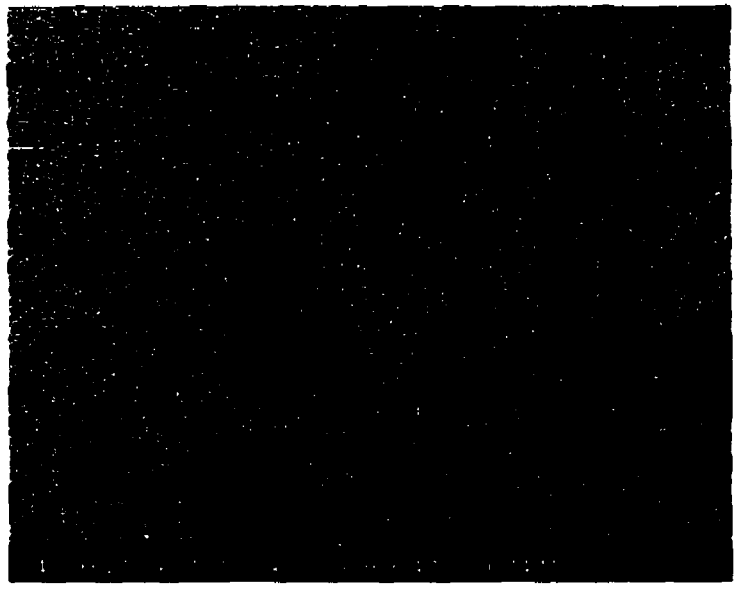


Figure 3.38 : Vue d'ensemble de l'interface δ / Zn(Al, Fe) et identification des zones analysées, expérience de disque tournant RD1 (14h ; 60 tours/min)



a)

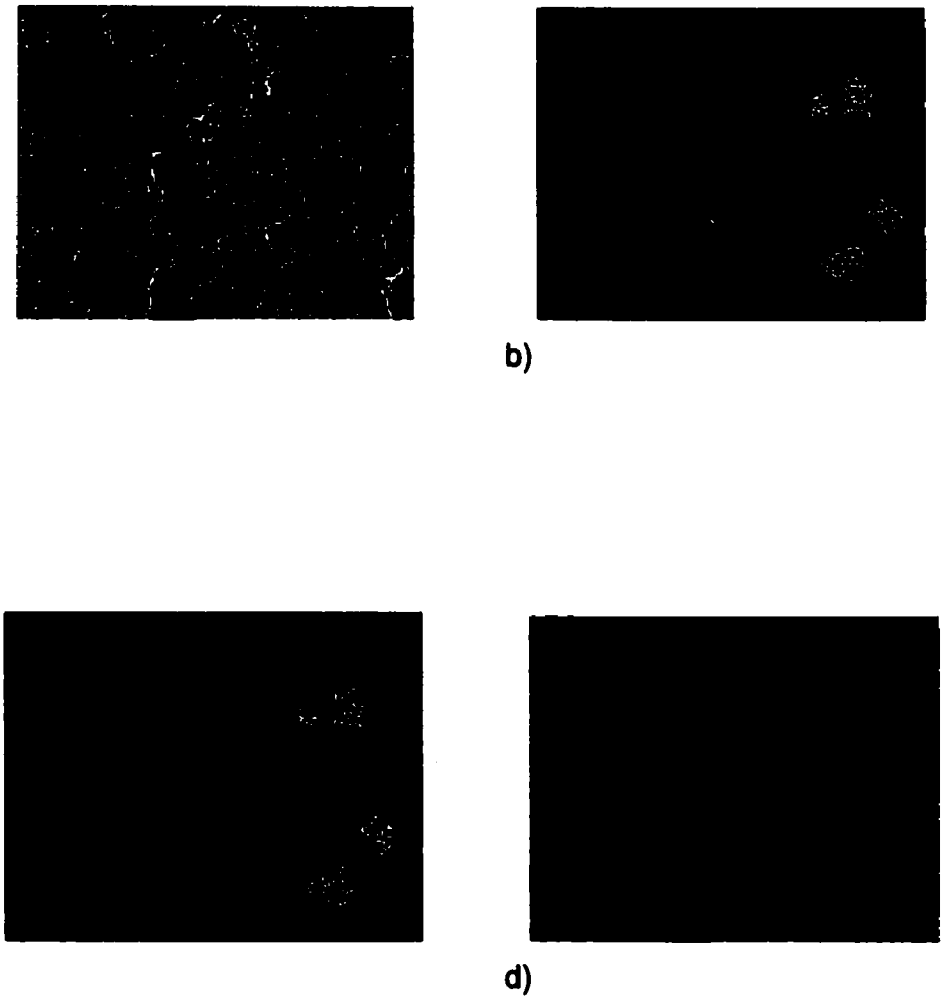


b)

Figure 3.39 : Zone 1 (région interfaciale), expérience de disque tournant RD1 (14h ; 60 tours/min) :

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés



a) b)

c) d)

Figure 3.40 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.39 (RD1 ; 14h ; 60 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.

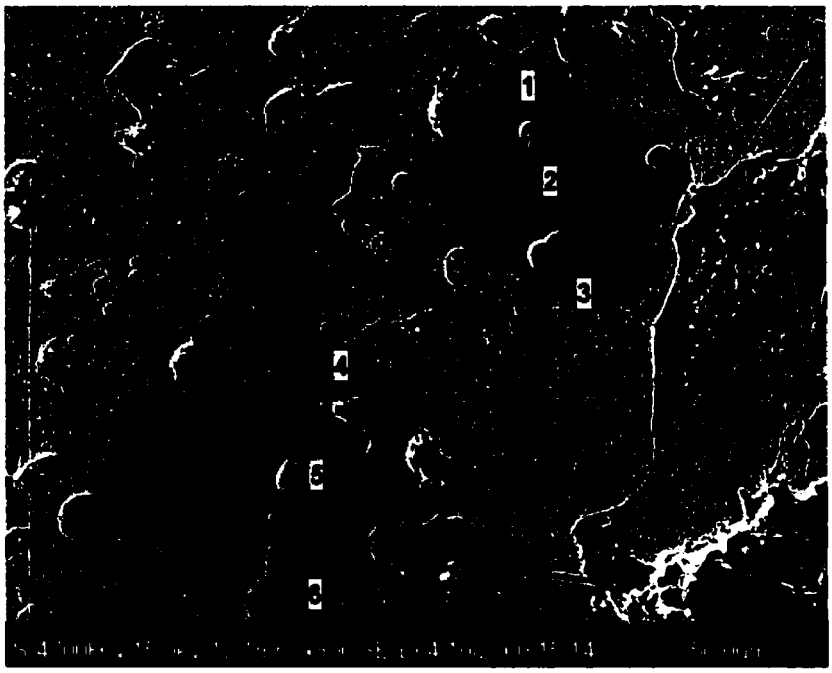


Figure 3.41 : Gros plan de deux particules Fe-Al (figure 3.39) et localisation des points analysés par EDS quantitatif (RD1 ; 14h ; 60 tours/min)

Tableau 3.17 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.41 (RD1 ; 14h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Al	43,84	43,16	42,04	43,58	42,66	42,08
Fe	36,60	38,21	38,06	37,04	38,65	38,42
Zn	19,57	18,63	19,89	19,38	18,69	19,50
Identification de phase	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x

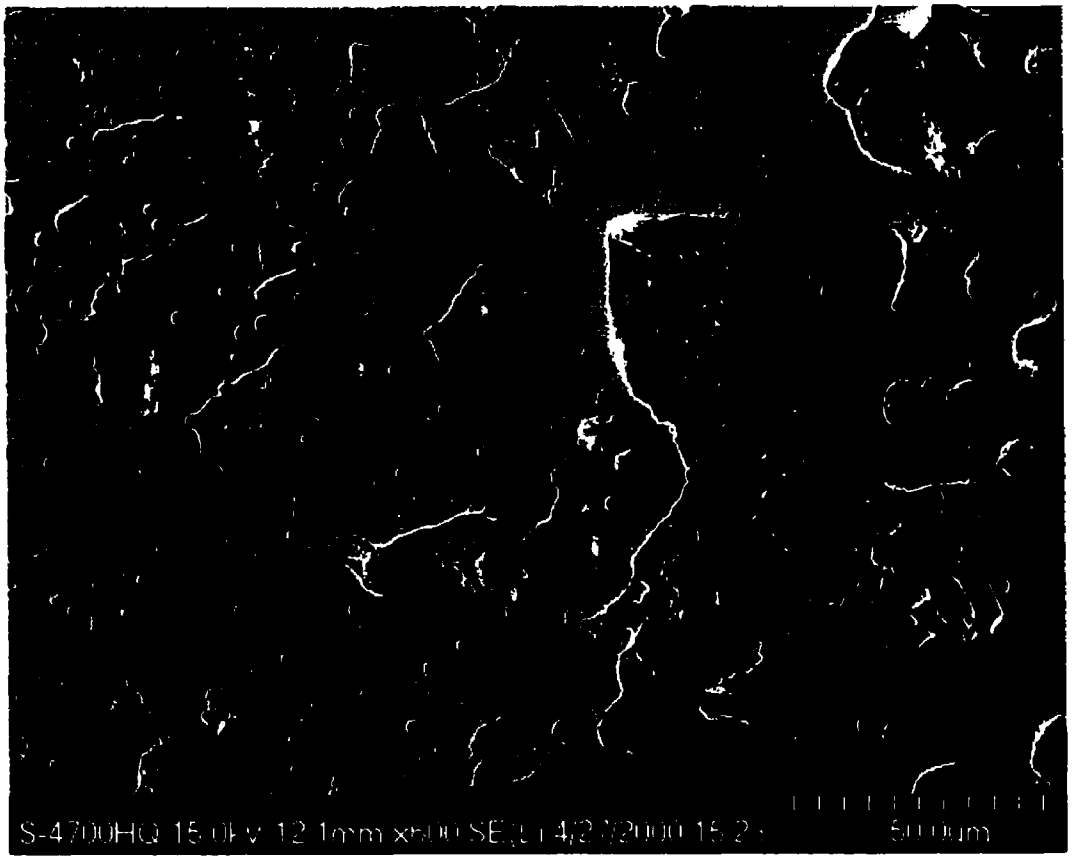
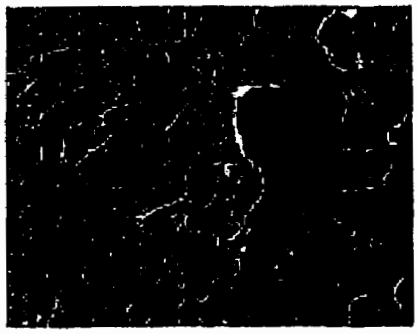


Figure 3.42 : Région près de l'interface (zone 1), expérience de disque tournant RD1 (14h ; 60 tours/min)



a)



b)



c)



d)

Figure 3.43 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.42 (RD1 ; 14h ; 60 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.



Figure 3.44 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (figure 3.42) (RD1 ; 14h ; 60 tours/min)

Tableau 3.18 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.44 (RD1 ; 14h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4	5	6	7
Al	2,32	2,26	2,25	2,25	4,00	4,41	4,00
Fe	6,25	6,19	6,22	6,19	6,82	6,88	6,91
Zn	91,43	91,55	91,53	91,56	89,18	88,71	89,09
Identification de la phase	δ	δ	δ	δ	δ??	δ??	δ??

Ces analyses quantitatives démontrent que le $FeZn_{10}$ contient une quantité d'aluminium en solution solide similaire, au niveau de l'interface (points 1 à 4), à celle mesurée à l'interface pour l'expérience RD3 (tableau 3.16). Par contre l'îlot Fe-Zn semble en contenir presque le double (points 5 à 7); il semble que cette particule soit composée de δ saturé (ou sursaturé) en aluminium.

Les zones 2 et 3 ont été analysées afin d'évaluer la composition de δ pour des régions plus éloignées de l'interface. La zone 2 (figure 3.45) est située à gauche de la zone 1, à environ 260 µm de l'interface. Trois points ont été analysés dans cette zone (voir figure 3.46 et tableau 3.19). Les résultats obtenus montrent que la teneur en aluminium de δ n'est que légèrement inférieure à celle rencontrée près de l'interface (tableau 3.18).

La zone 3 est très éloignée de l'interface, soit à environ 1900 µm ou 1,9mm (voir figure 3.38). Cependant, les analyses EDS effectuées dans cette zone (figure 3.47 et tableau 3.20) indiquent que δ contient encore entre 1,4 et 1,5 %poids Al. De plus, les teneurs en fer sont faibles (~6% poids) comparativement aux 9,25% poids initiaux.

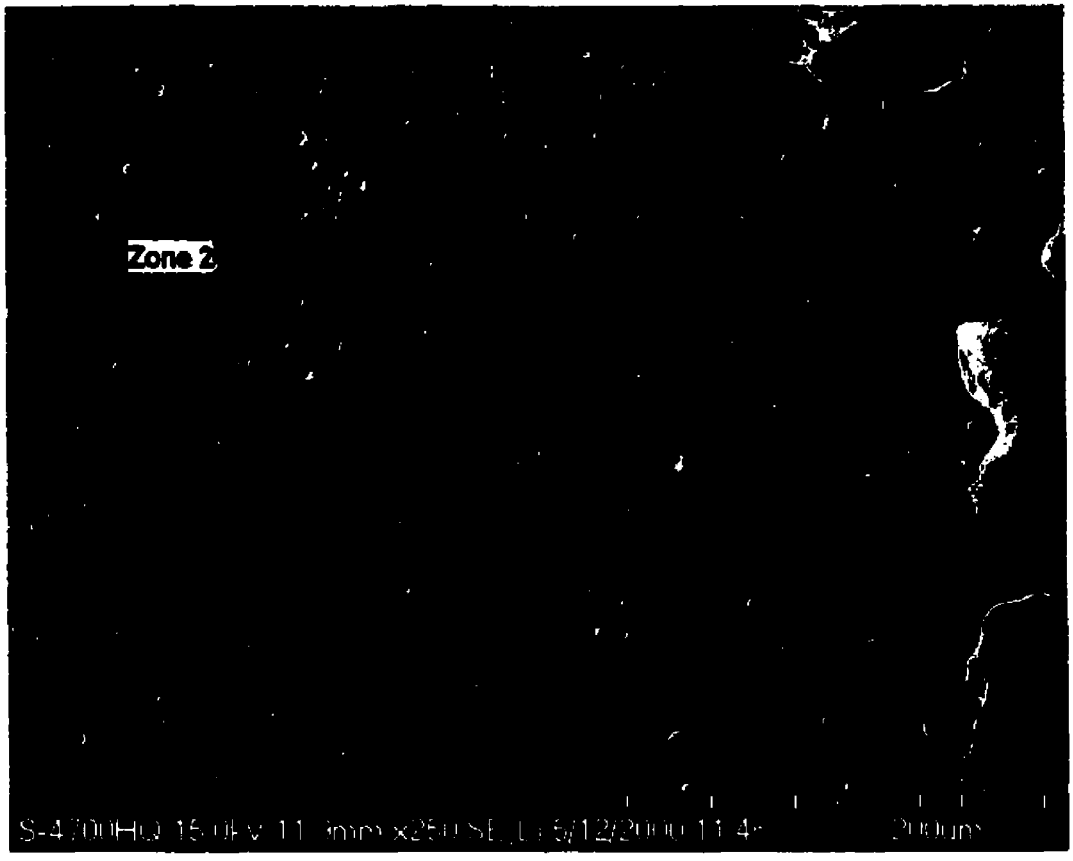


Figure 3.45 : Emplacement de la zone 2, expérience de disque tournant RD1 (14h ; 60 tours/min)

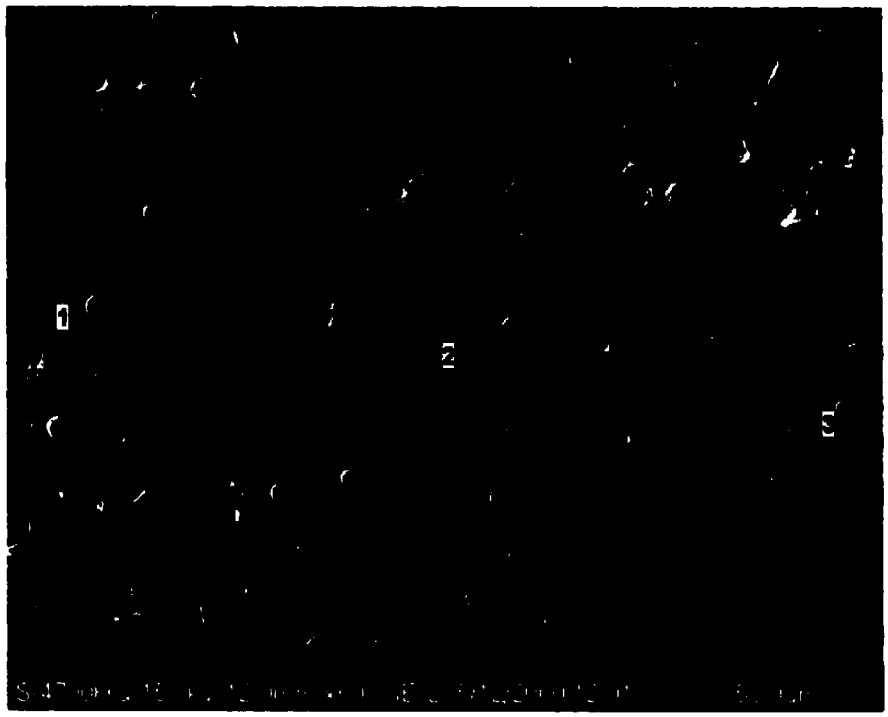


Figure 3.46 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (zone 2) (RD1 ; 14h ; 60 tours/min)

Tableau 3.19 : Résultats (en % poids) des analyses quantitatives de la zone 2 (figure 3.46) (RD1 ; 14h ; 60 tours/min)

Point # ⇒	**1**	**2**	**3**
Al	1,96	2,05	2,16
Fe	6,29	6,16	6,26
Zn	91,76	91,79	91,58
Identification de la phase	δ	δ	δ

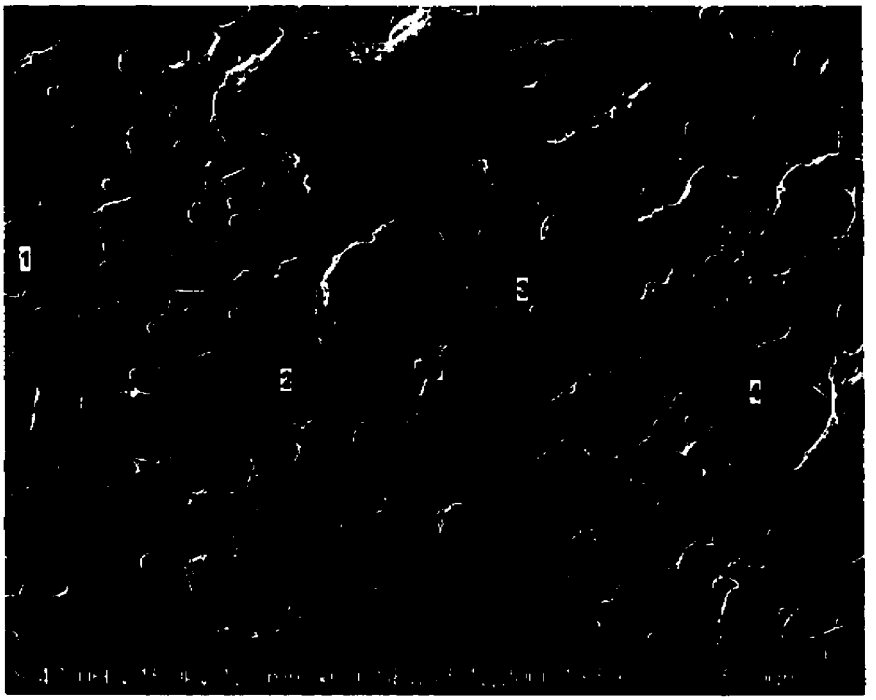


Figure 3.47 : Localisation des points analysées par EDS quantitatif (zone 3, expérience de disque tournant RD1) (14h ; 60 tours/min)

Tableau 3.20 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la zone 3 (figure 3.47) (14h ; 60 tours/min)

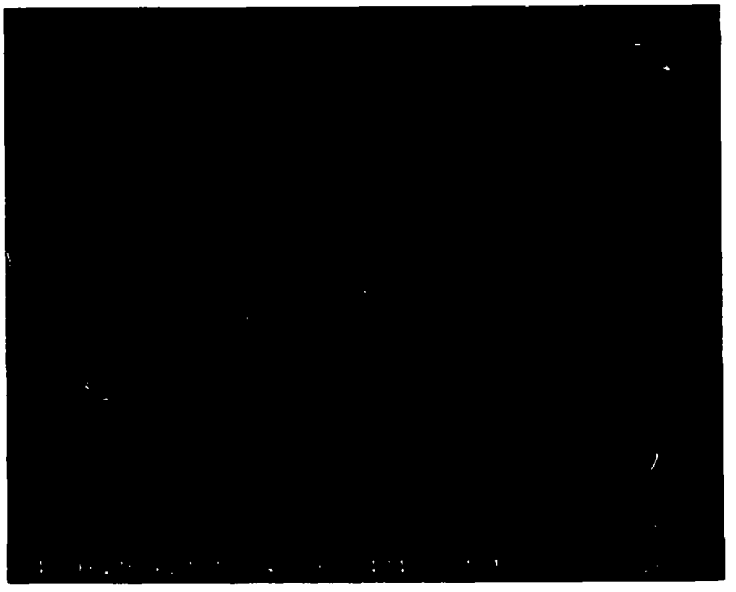
Point # ⇒	**1**	**2**	**3**	**4**
Al	1,49	1,43	1,41	1,43
Fe	5,76	6,25	6,17	6,32
Zn	92,75	92,32	92,42	92,25
Identification de la phase	δ	δ	δ	δ

Des micrographies MEB (électrons secondaires et rétrodiffusés) à faible grossissement de la région interfaciale du disque utilisé lors de l'expérience RD2 (540 tours/min; 14h) sont présentées aux figures 3.48 a) et b). Encore une fois, on peut observer une large bande de particules entre le disque de $FeZn_{10}$ (à gauche) et l'alliage Zn(Al, Fe) solidifié (à droite).

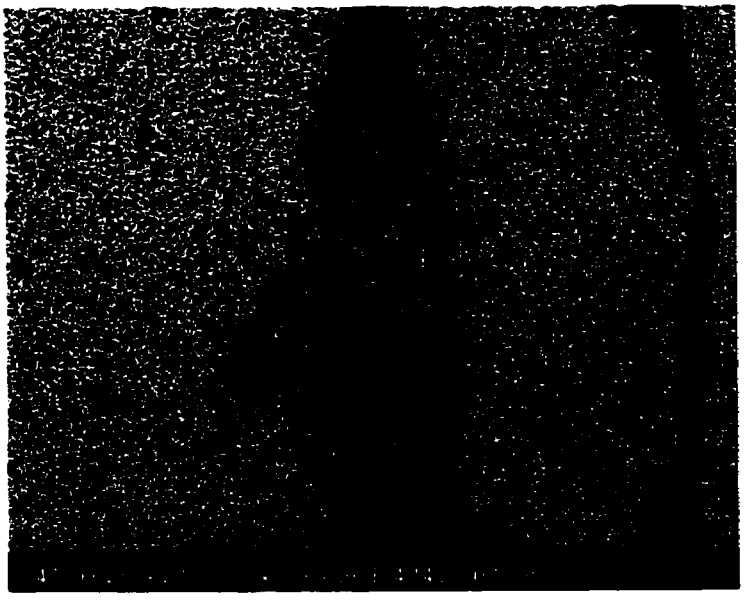
La nature très poreuse de la bande de particules près de l'interface est mise en évidence grâce à l'agrandissement présenté à la figure 3.49. Cette zone de particules semble beaucoup plus poreuse que celles rencontrées aux interfaces des disques lors des expériences RD3 et RD1 (voir figures 3.33 et 3.39). La zone centrale de cette micrographie est agrandie et présentée à la figure 3.50. Encore une fois, une cartographie rayons x est nécessaire afin de faire la différence entre les zones de zinc et de δ, et ainsi déterminer la position de l'interface. Ces cartes (figure 3.51) indiquent que les zone Fe-Zn et les particules Fe-Al ne sont jamais en contact direct (attention aux artefacts d'aluminium (résidus de polissage) dans les pores). Ainsi, les particules Fe-Al sont entourées soit de pores, soit de zones d'alliage de zinc.

Des analyses quantitatives de zones Fe-Zn et Fe-Al ont été effectuées aux endroits indiqués à la figure 3.52. Les résultats, présentés au tableau 3.21, identifient les particules Fe-Al comme étant du Fe_2Al_5-Zn_x, tandis que les zones Fe-Zn sont du δ contenant de l'aluminium en solution solide. Dans les deux cas, les compositions des phases sont comparables à celles rencontrées lors des expériences RD3 et RD1.

Les cartes de Fe et de Zn de la figure 3.51 montrent aussi des zones Fe-Zn entourées de zinc. En effet, la grosse particule pâle dans le coin supérieur gauche de la figure 3.50 en est un exemple. Un grossissement de cette région (figure 3.53) et les cartes rayons x correspondantes (figure 3.54) montrent ce



a)



b)

Figure 3.48 : Région interfaciale, expérience de disque tournant RD2 (14h ; 540 tours/min):

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés

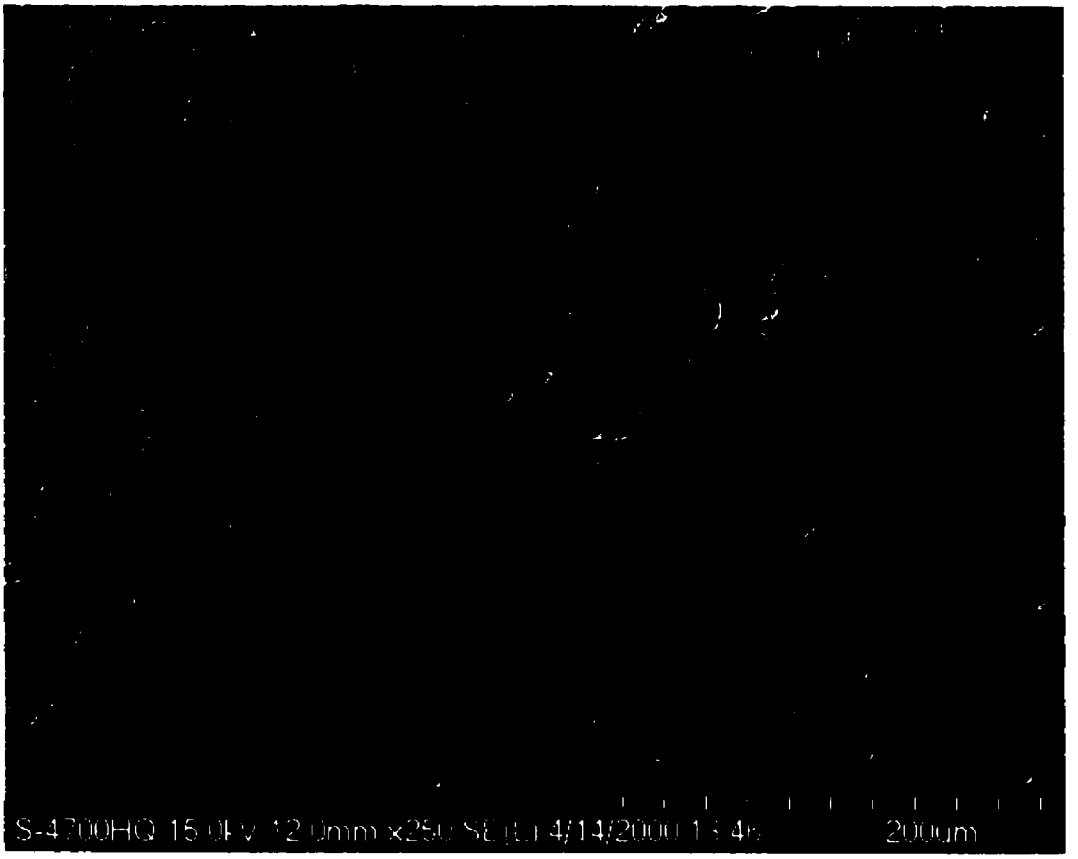


Figure 3.49 : Agrandissement de la zone interfaciale montrée à la figure 3.48 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)

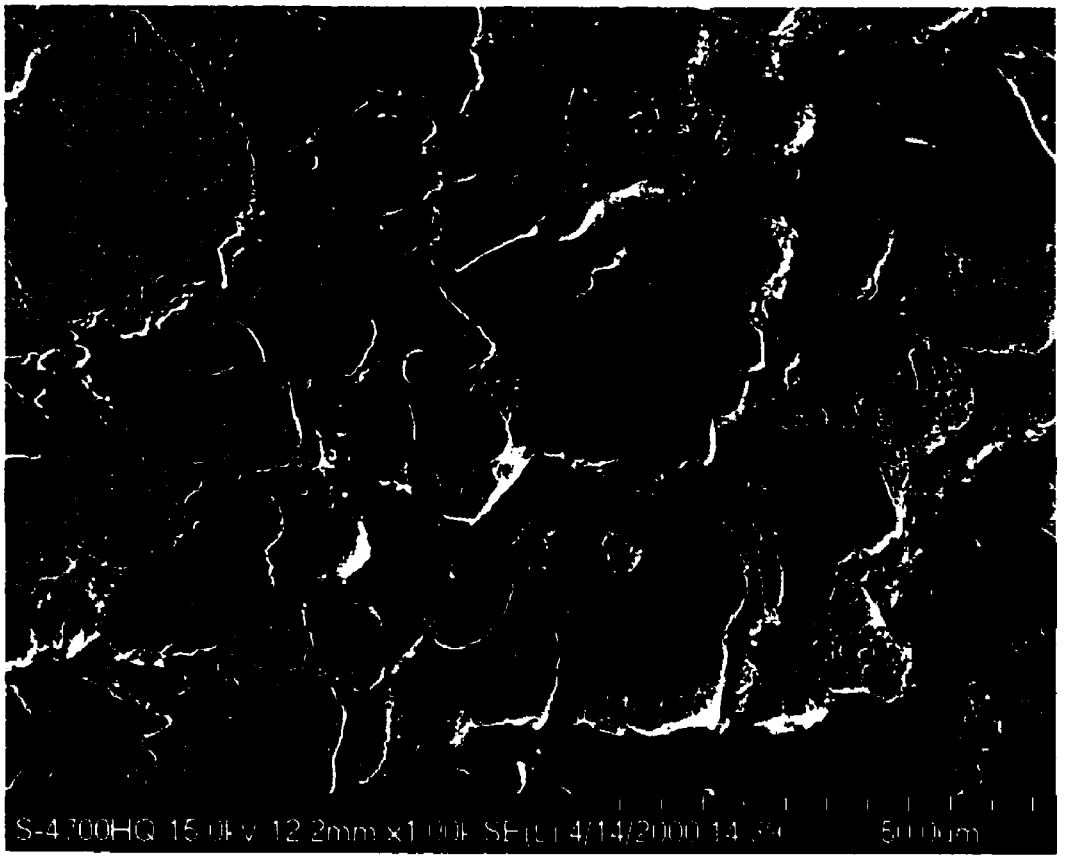


Figure 3.50 : Gros plan de la zone interfaciale montrée à la figure 3.49 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)

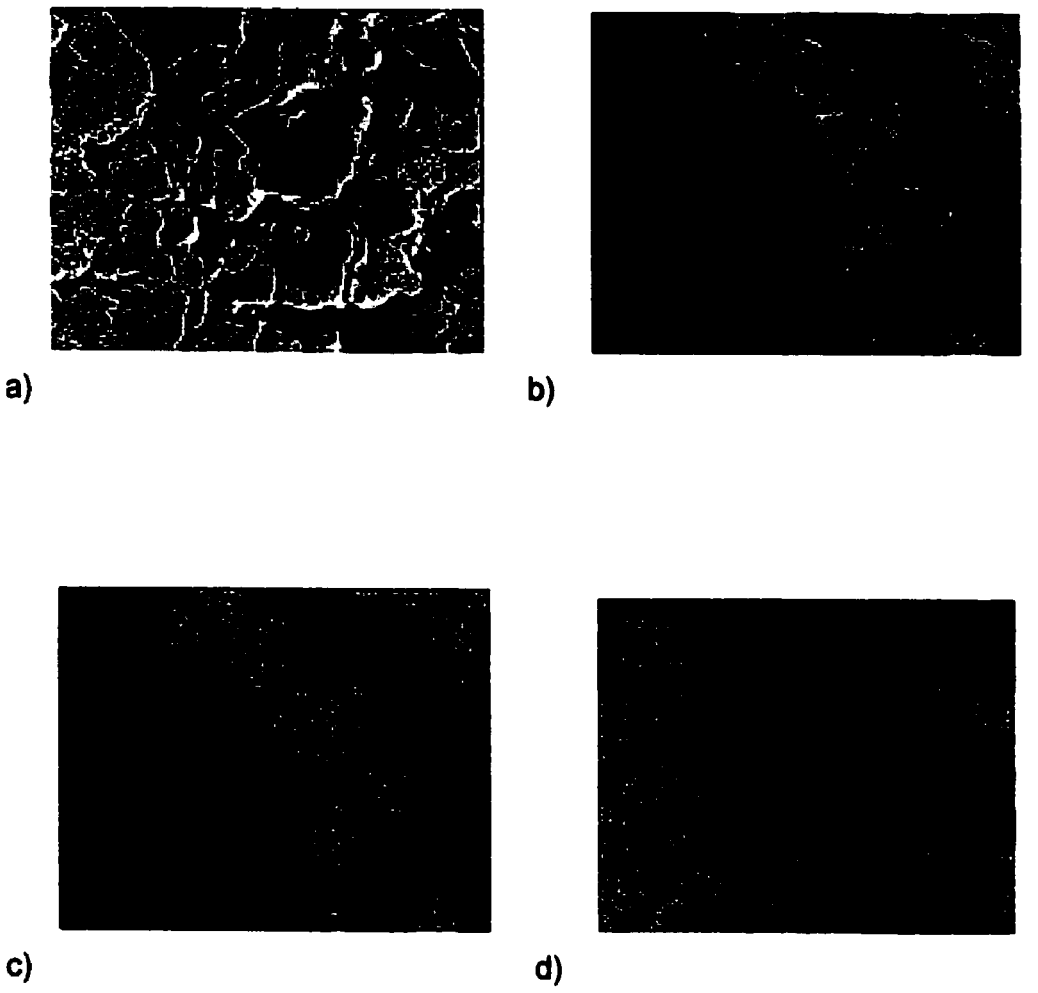


Figure 3.51 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.50 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.

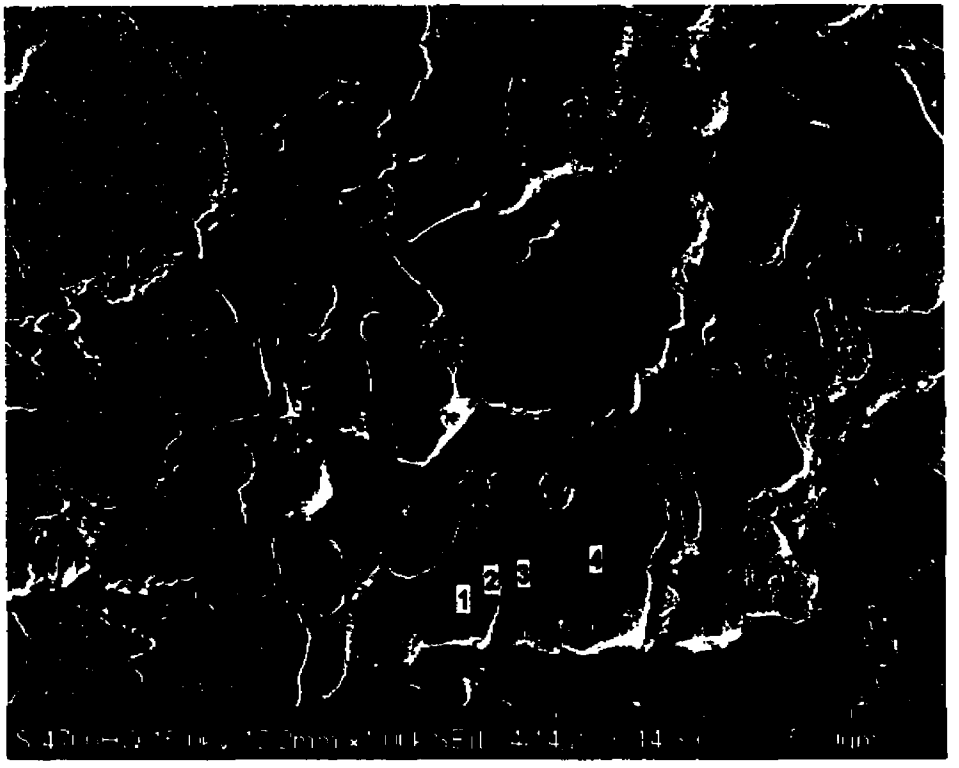


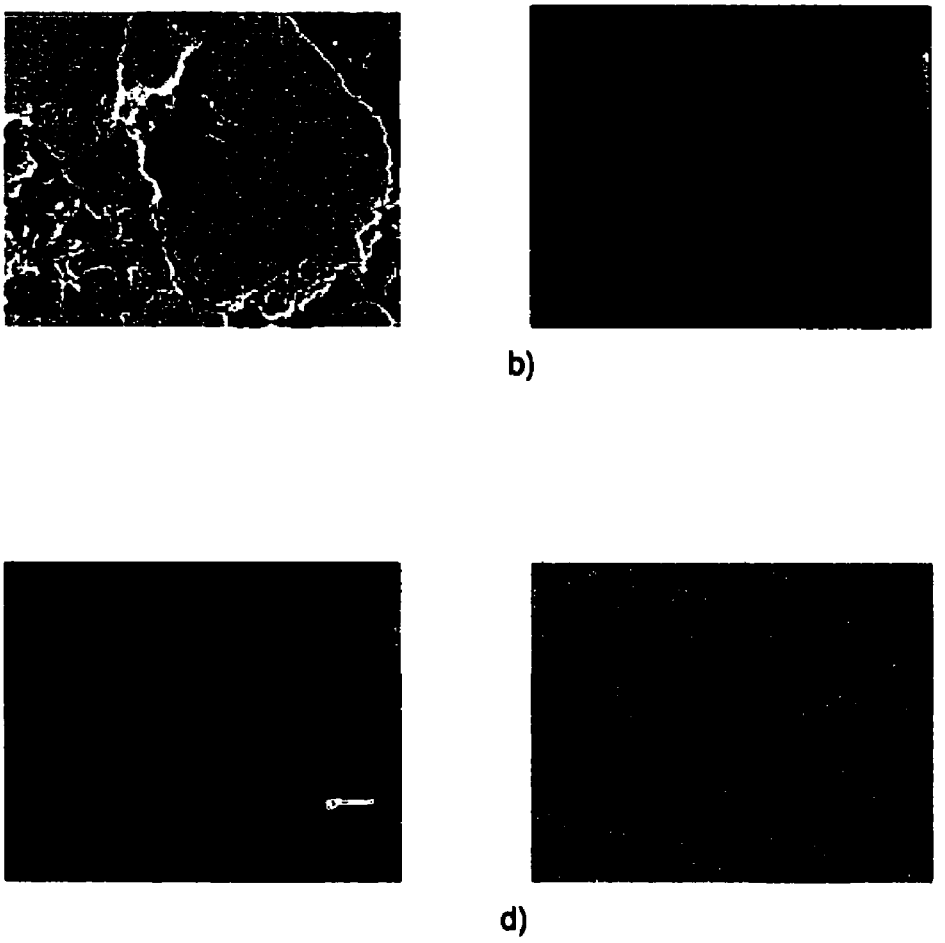
Figure 3.52 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (figure 3.50) (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)

Tableau 3.21 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.52 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4
Al	2,10	2,11	42,47	42,75
Fe	6,48	6,58	38,31	38,07
Zn	91,42	91,32	19,22	19,18
Identification de la phase	δ	δ	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x



Figure 3.53 : Gros plan du coin supérieur gauche de la figure 3.50 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)



a) b)

b) d)

Figure 3.54 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.53 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.



Figure 3.55 : Localisation des points analysés par EDS quantitatif (figure 3.53) (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)

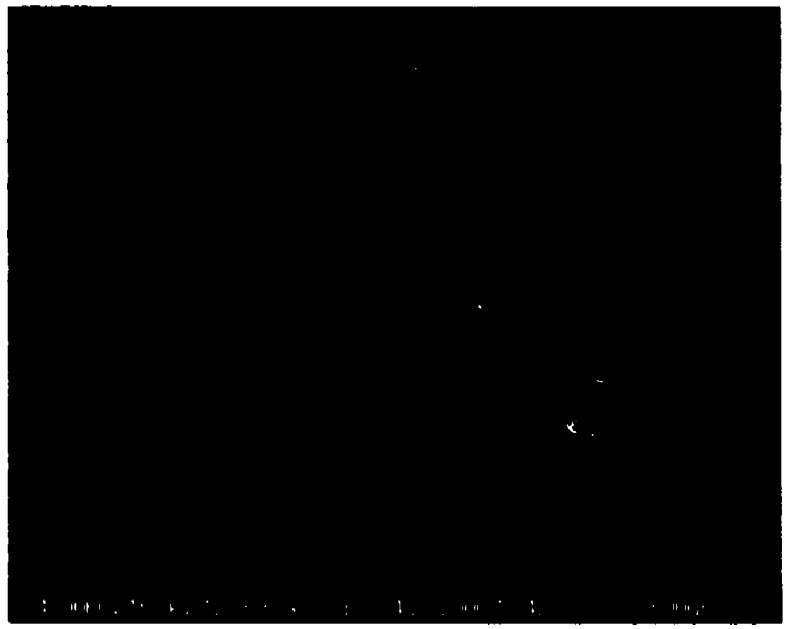
Tableau 3.22 : Résultats (en % poids) des analyses EDS quantitives de la figure 3.55 (RD2 ; 14h ; 540 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4
Al	2,20	2,29	2,14	4,66
Fe	6,38	6,39	6,50	4,23
Zn	91,42	91,32	91,36	91,10
Identification de la phase	δ	δ	δ	δ???

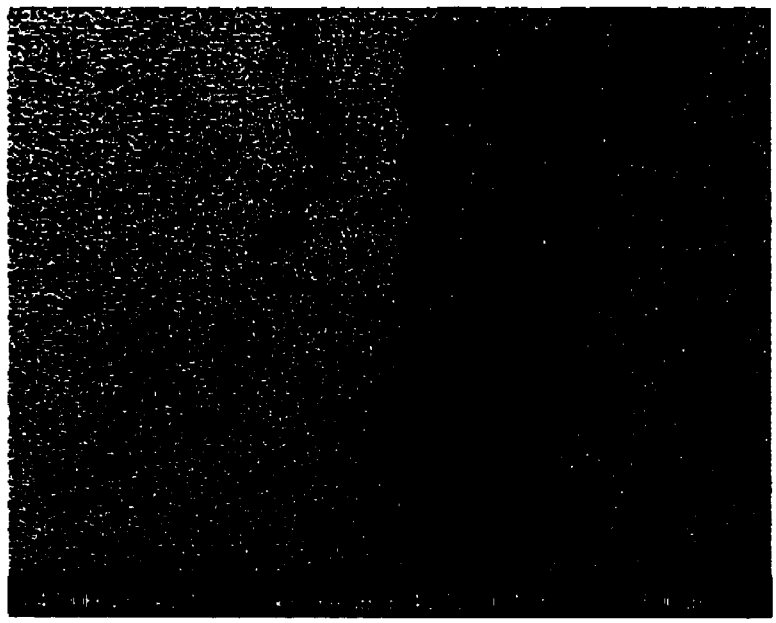
phénomène de façon plus claire. Des analyses EDS quantitatives sur cette particule (figure 3.55 et tableau 3.22) indiquent que cette particule est faite de l'intermétallique δ contenant de l'aluminium en solution (points 1 à 3). Cependant, le point 4 révèle une zone de plus forte concentration en Al, mais où la teneur en Fe est plus faible que celle que l'on retrouve généralement dans δ. La nature de la phase à ce point reste indéterminée.

Les figures 3.56 et 3.57 présentent l'interface entre le disque de δ (à gauche) et le zinc solidifié (à droite) obtenu lors de l'expérience RD4 (1030 tours/min; 14h) et ce, pour deux grossissement différents. Ces figures, combinées à la cartographie rayons x de la figure 3.58, permettent de constater que, pour cet échantillon, la bande de particules paraît presque complètement séparée du disque de δ par une longue « fissure », probablement formée de pores coalescés.

La région, sur la micrographie de la figure 3.57, où cette bande poreuse est la plus mince est présentée à plus fort grossissement à la figure 3.59. À partir des cartes rayons x de cette zone (figure 3.60), des points d'analyse ont été choisis et sont identifiés à la figure 3.61. Les analyses EDS quantitatives (tableau 3.23) révèlent que les phases δ (points 1 à 3) et Fe_2Al_5-Zn_x (points 6 à 9) sont de composition simililaire aux mêmes phases rencontrées dans les trois cas précédents (RD3, RD1 et RD2). Deux analyses (points 4 et 5) ont été délibérément effectuées dans des zones de « zinc » (carte Zn de la figure 3.60). La précision des compositions obtenues est douteuse et nous sommes probablement en présence de Zn(Al,Fe) dont les teneurs en fer et en aluminium sont trop faibles pour être quantifiées par EDS.



a)

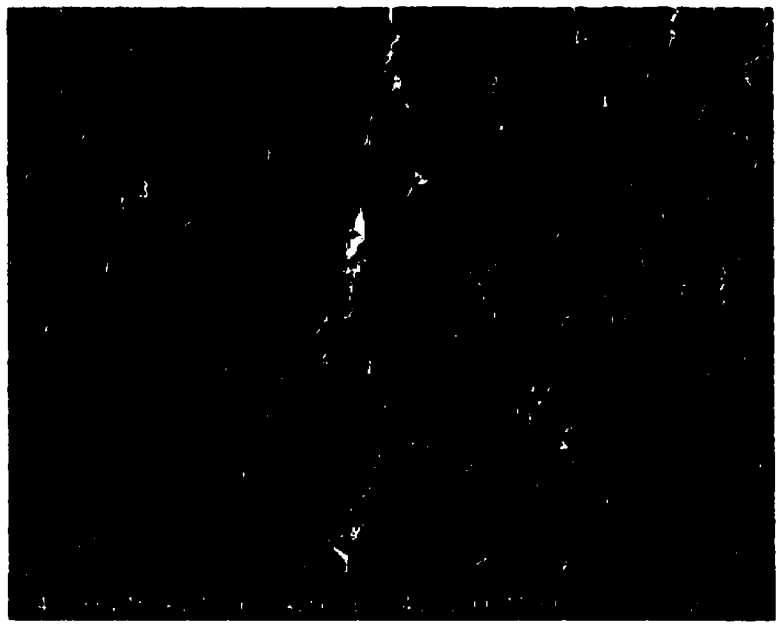


b)

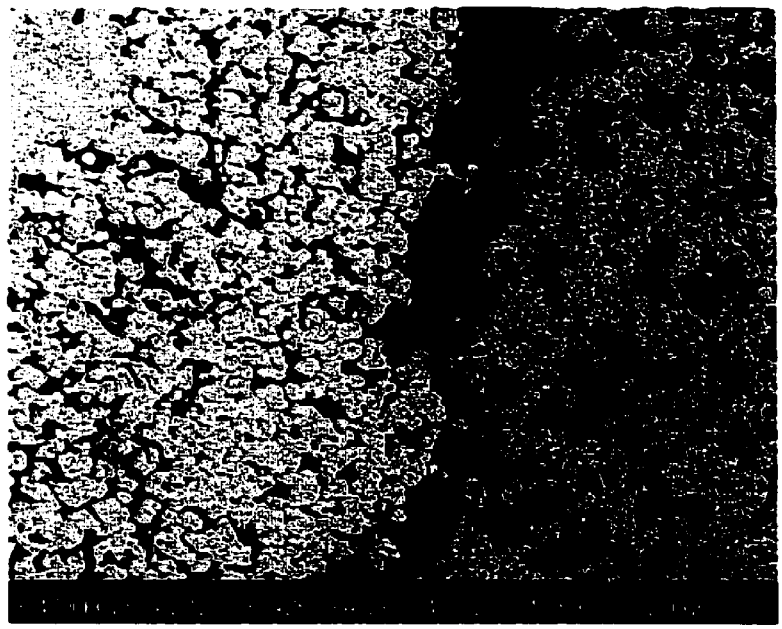
Figure 3.56 : Micrographie à faible grossissement de la zone interfaciale, expérience de disque tournant RD4 (14h ; 1030 tours/min):

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés



a)

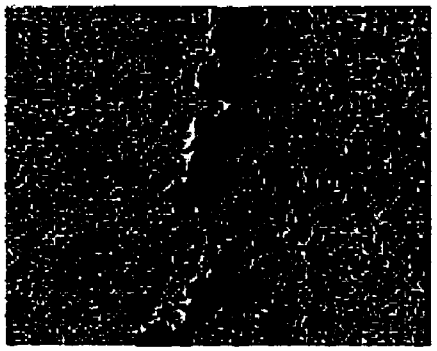


b)

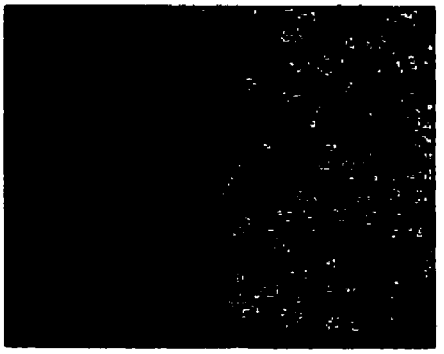
Figure 3.57 : Zone interfaciale, expérience de disque tournant RD4 (14h ; 1030 tours/min):

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés



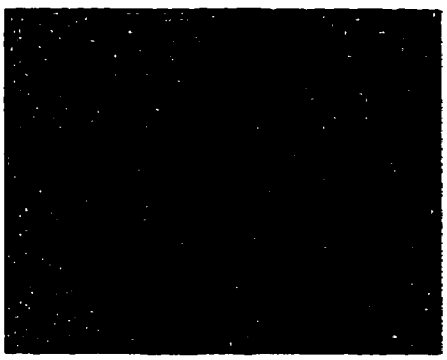
a)



b)



c)



d)

Figure 3.58 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la région montrée à la figure 3.57 (RD4 ; 14h ; 1030 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.

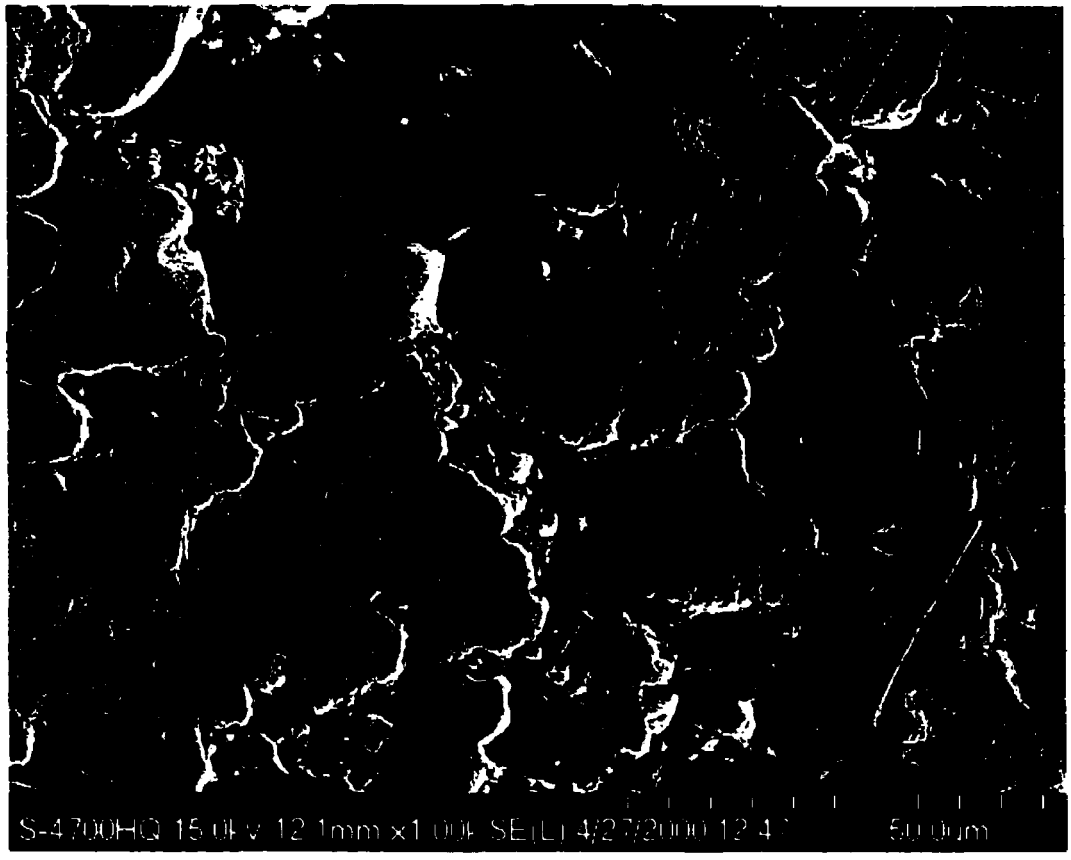
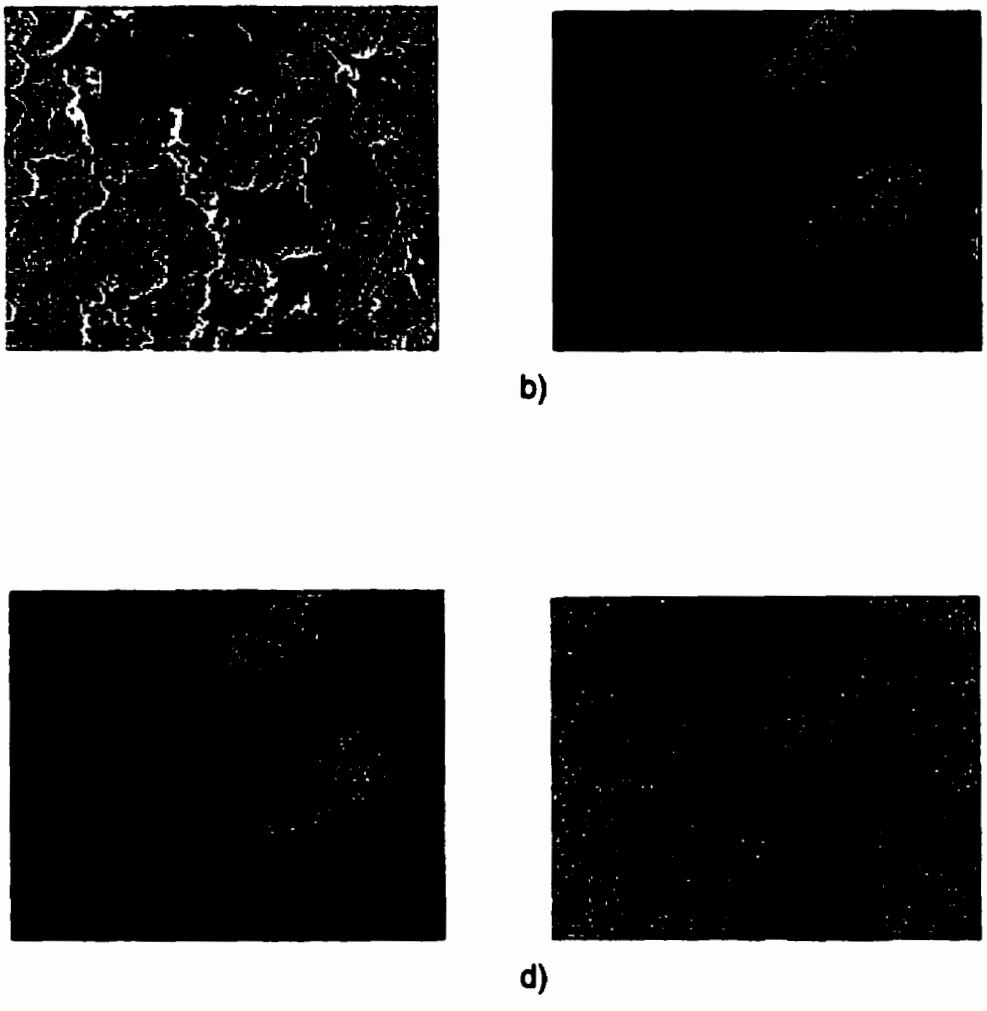


Figure 3.59 : Gros plan d'une zone où la barrière poreuse est mince, région interfaciale de la figure 3.57 (RD4 ; 14h ; 1030 tours/min)



a) b)

c) d)

Figure 3.60 : Cartographie rayons x (Al, Fe et Zn) de la zone montrée à la figure 3.59 (RD4 ; 14h ; 1030 tours/min):

a) image électrons secondaires;

b) Carte Al;

c) Carte Fe;

d) Carte Zn.



Figure 3.61 : Localisation des points analysés par EDS quantitatf, zone de la figure 3.59 (RD4 ; 14h ; 1030 tours/min)

Tableau 3.23 : Résultat (en % poids) des analyses EDS quantitatives de la figure 3.61 (RD4 ; 14h ; 1030 tours/min)

Point # ⇒	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	2,44	2,41	2,39	2,06	2,27	42,54	43,50	43,07	43,46
Fe	6,33	6,42	6,48	0,41	0,28	37,86	37,81	37,55	37,86
Zn	91,23	91,17	91,13	97,53	97,45	19,60	18,69	19,38	18,69
Identification de la phase	δ	δ	δ	Zn??	Zn??	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x	Fe_2Al_5-Zn_x

CHAPITRE 4 : ANALYSE GLOBALE DES RÉSULTATS

4.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »

Les expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$» par disque tournant semblent avoir été un succès du point de vu phénoménologique. En effet, une couche de ce qui semble être δ à été observée à l'interface disque/Zn(Al,Fe), tel qu'observé lors d'expériences de transformation effectuées à partir de particules formées *in situ* (Gauthier et Ajersch, 1996).

Toutefois, l'interprétation des résultats est difficile. Premièrement, comme il a été mentionné au début du chapitre 3.1.1.4), les valeurs des concentrations en Fe, Al et Zn dans la couche interfaciale ne sont pas « fiables à 100% ». Il est alors risqué de se fier à ces pourcentages afin de déduire le mécanisme de transformation. Par exemple, les gradients apparents de Fe et de Zn pourraient être invoqués afin de prouver que ces éléments diffusent dans le δ lors de la transformation (ce qui, d'ailleurs, est fort possible), mais ces gradients ne sont peut-être pas précis. Cette incertitude quant aux valeurs obtenues par EDS quantitatif représente un obstacle de taille pour toute interprétation des résultats.

Deuxièmement, on peut voir à la figure 4.1 que l'épaisseur approximative de la couche de δ à l'interface semble augmenter avec le temps d'immersion, mais qu'aucune corrélation n'est évidente entre l'épaisseur et la vitesse de rotation des disques de Fe_2Al_5. Il est alors difficile de trouver un lien, grâce à ces renseignements, entre l'épaisseur de la couche et les conditions hydrodynamiques dans le métal liquide.

Troisièmement, les résultats des analyses des échantillons de métal liquide prélevés durant les expériences ne permettent aucune conclusion hâtive quant

au mécanisme de transfert de matière entre l'interface et le liquide. En effet, comme on peut le constater aux figures 4.2 et 4.3, la teneur en « fer total » augmente avec le temps tandis que la concentration en « Al total » semble demeurer constante (dans les limites de détection de l'aluminium, bien entendu). Les concentrations en aluminium effectif et en fer dissous calculées à partir des valeurs « totales » expérimentales (grâce au logiciel NEAC) indiquent que l'augmentation de la concentration en fer proviendrait de la précipitation du fer, manifestement sous forme de δ (voir diagramme Zn-Al-Fe à 460°C, figure 1.1).

Évidemment, la validité des calculs de l'aluminium effectif et du fer dissous, ainsi que celle des interprétations qui pourraient en découler, dépendent de la précision des valeurs expérimentales d'aluminium « total » et de fer « total ». *Il est clair que*, en ce qui a trait aux résultats des figures 4.2 et 4.3, *le manque de précision des concentrations (surtout pour Al) laisse peu de place à l'interprétation.* Néanmoins, si l'on suppose que les valeurs expérimentales sont exactes, il est possible d'effectuer un bilan de masse afin de vérifier si les tendances observées, soit une augmentation du fer total et une très faible variation de l'aluminium total, sont possibles dans le cas de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ».

Émettons l'hypothèse suivante : *l'augmentation du fer total dans le bain est causée par le détachement, à partir de l'interface, de particules de δ contenant une certaine quantité d'aluminium en solution solide.* Il est alors possible de calculer la quantité totale de fer précipité, qui est la différence entre le fer total et le fer dissous.

Maintenant, en supposant que ces particules de δ(Al) sont composées de 6% poids Fe et 2,5 % poids Al (balance Zn), qui sont des valeurs typiques

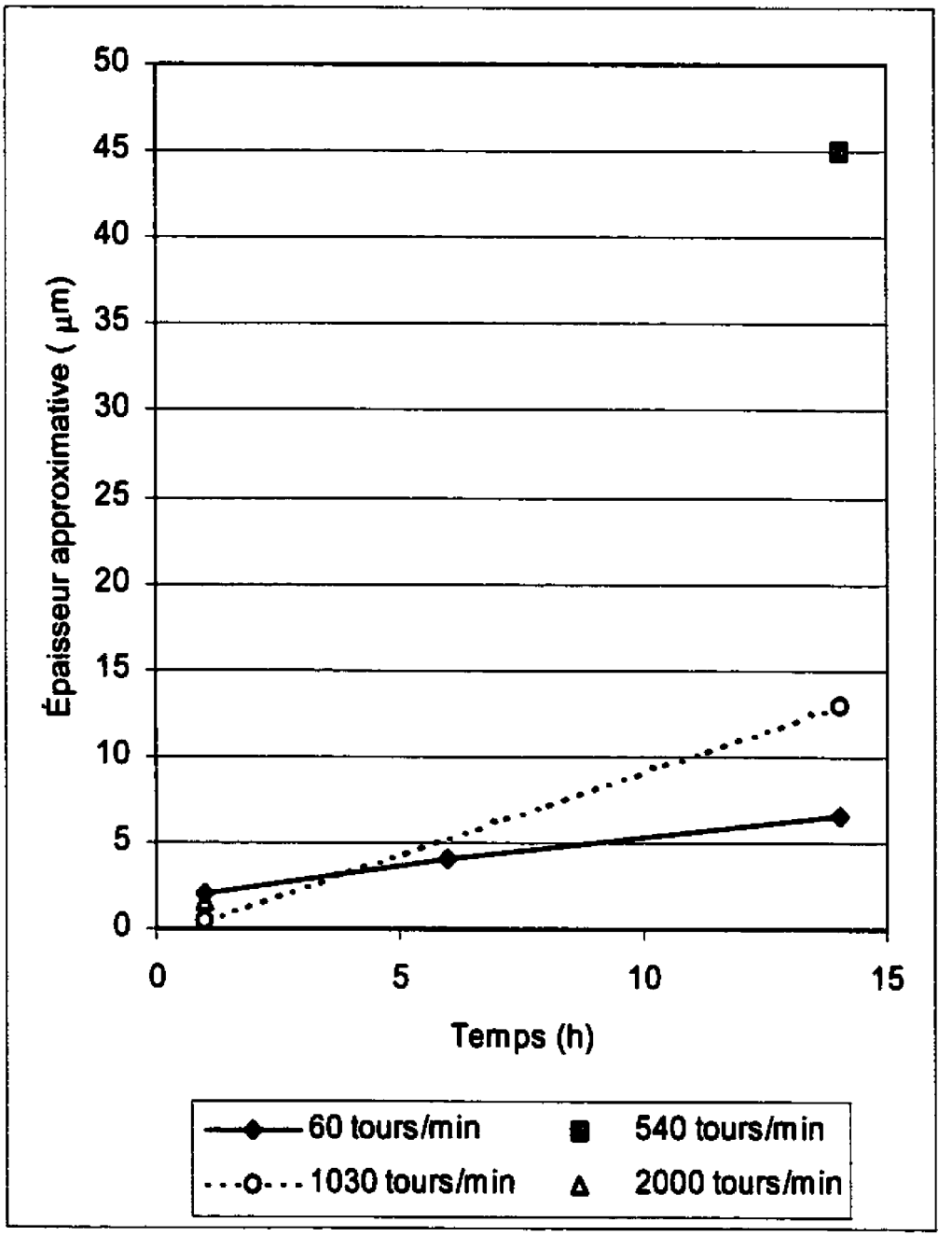


Figure 4.1 : Épaisseur approximative de la couche de δ à la surface de Fe_2Al_5, expériences DT3 à DT9

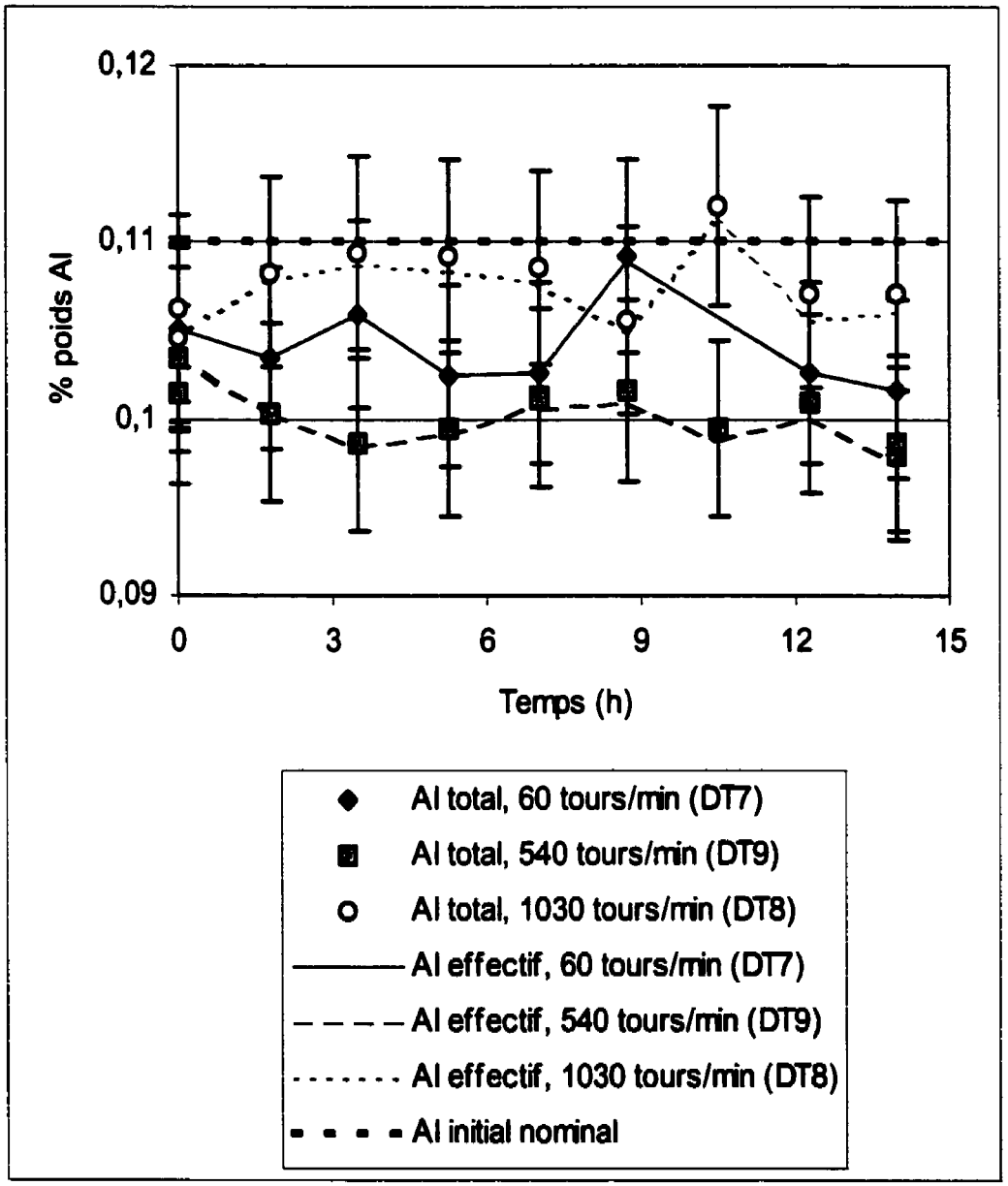


Figure 4.2 : Variation de la teneur en Al total et en Al effectif (NEAC) pour les expériences DT7, DT9 et DT8

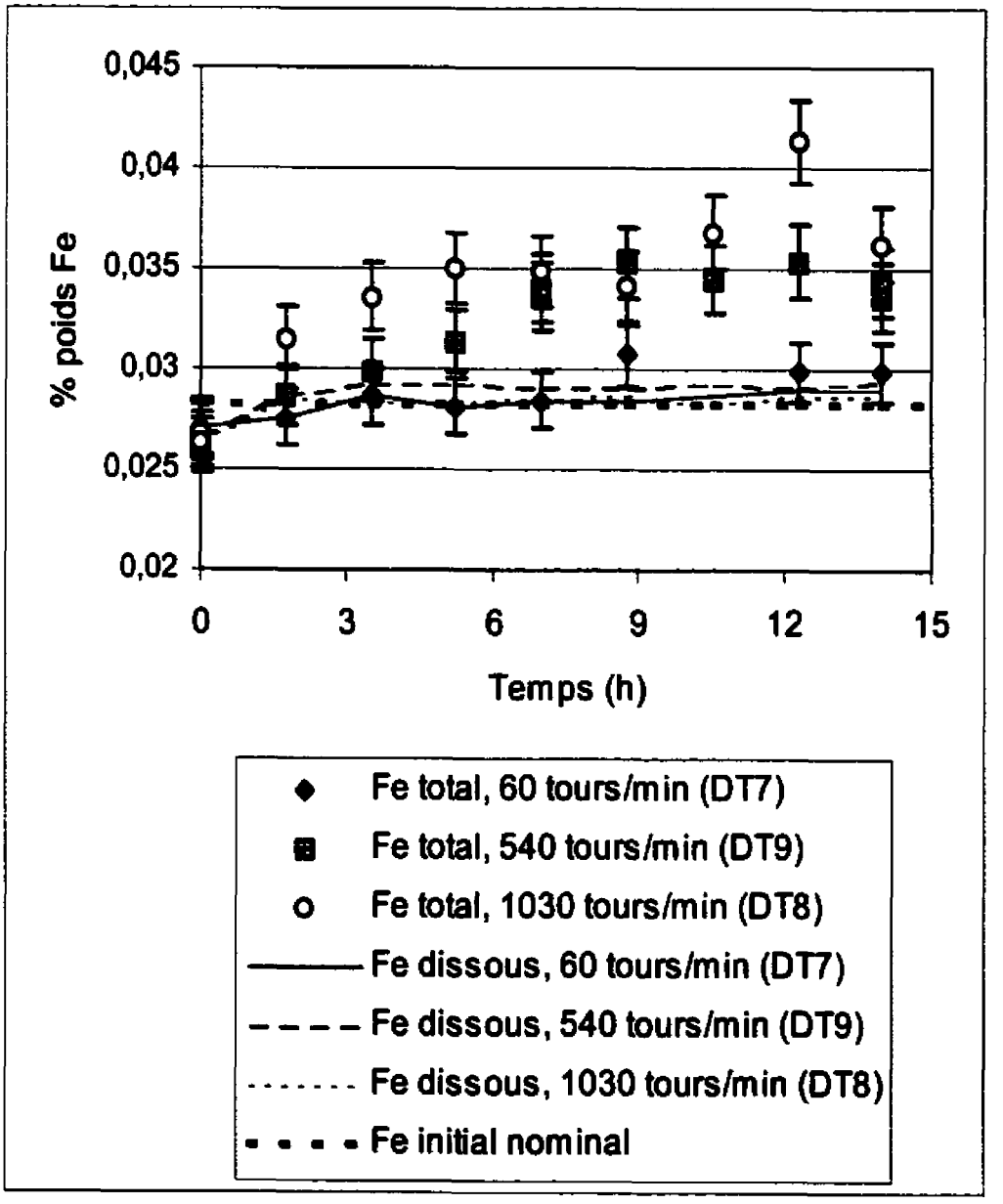


Figure 4.3 : Variation de la teneur en Fe total et en Fe dissous (NEAC) pour les expériences DT7, DT9 et DT8

rencontrées dans les bains de galvanisation (voir tableau 1), il est possible de vérifier si la quantité d'« Al précipité nécessaire » pour obtenir une telle concentration d'aluminium dans δ est comparable à la quantité d' « Al précipité disponible » (Al total – Al effectif). La figure 4.4 présente les résultats d'un tel bilan de masse. Cette figure permet de constater que la quantité d'aluminium précipité nécessaire pour produire du δ contenant 2,5% poids Al est plus élevée que la quantité d'aluminium disponible, mais que la différence est tout de même faible. En effet, si l'on soustrait cette différence (Al précipité nécessaire – Al précipité disponible) des valeurs expérimentales d'Al « total », on obtient des valeurs d'Al « total nécessaire » (pour précipiter des particules de δ contenant 2,5% poids Al et 6% poids Fe) qui sont situées à l'intérieur des barres d'erreur des valeurs expérimentales (voir figure 4.5).

Assurément, de tels calculs ne sont qu'hypothétiques et ne permettent en aucun cas de confirmer la véracité de la supposition voulant que le transfert de matière dans le liquide se produit par détachement, à partir de l'interface, de particules de δ renfermant un certain pourcentage d'aluminium en solution solide (δ(Al)). Cependant, ces calculs indiquent qu'une telle hypothèse est raisonnable.

Les données des figures 4.2 et 4.3 pourraient aussi être expliquées par une diffusion du fer et de l'aluminium au travers de la couche de δ, leur passage dans le métal liquide, et la précipitation subséquente de particules de δ(Al) à même le liquide. Il est toutefois impossible d'affirmer avec certitude quel est le vrai mécanisme de transfert de matière pour l'ensemble Fe_2Al_5 / δ / $Zn(Al,Fe)_{Liq.}$.

En ce qui a trait au mécanisme *global* de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », compte tenu de la croissance de la couche et du transfert de matière dans l'alliage liquide, on ne peut, encore une fois, en dresser un portrait complet.

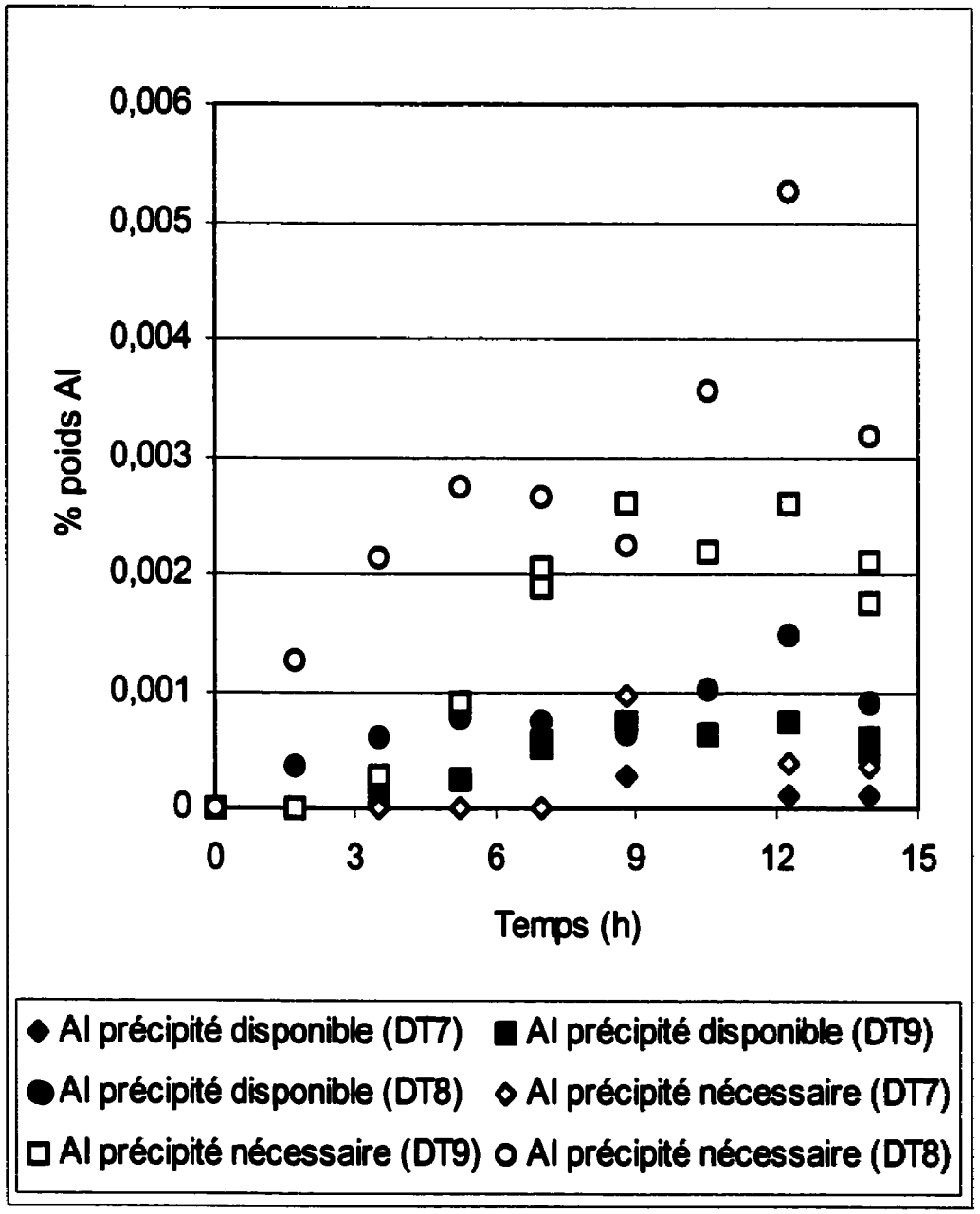


Figure 4.4 : Comparaison entre les quantités d' « Al précipité disponible » et d'aluminium précipité nécessaire pour former δ contenant 2,5 % poids Al et 6% poids Fe

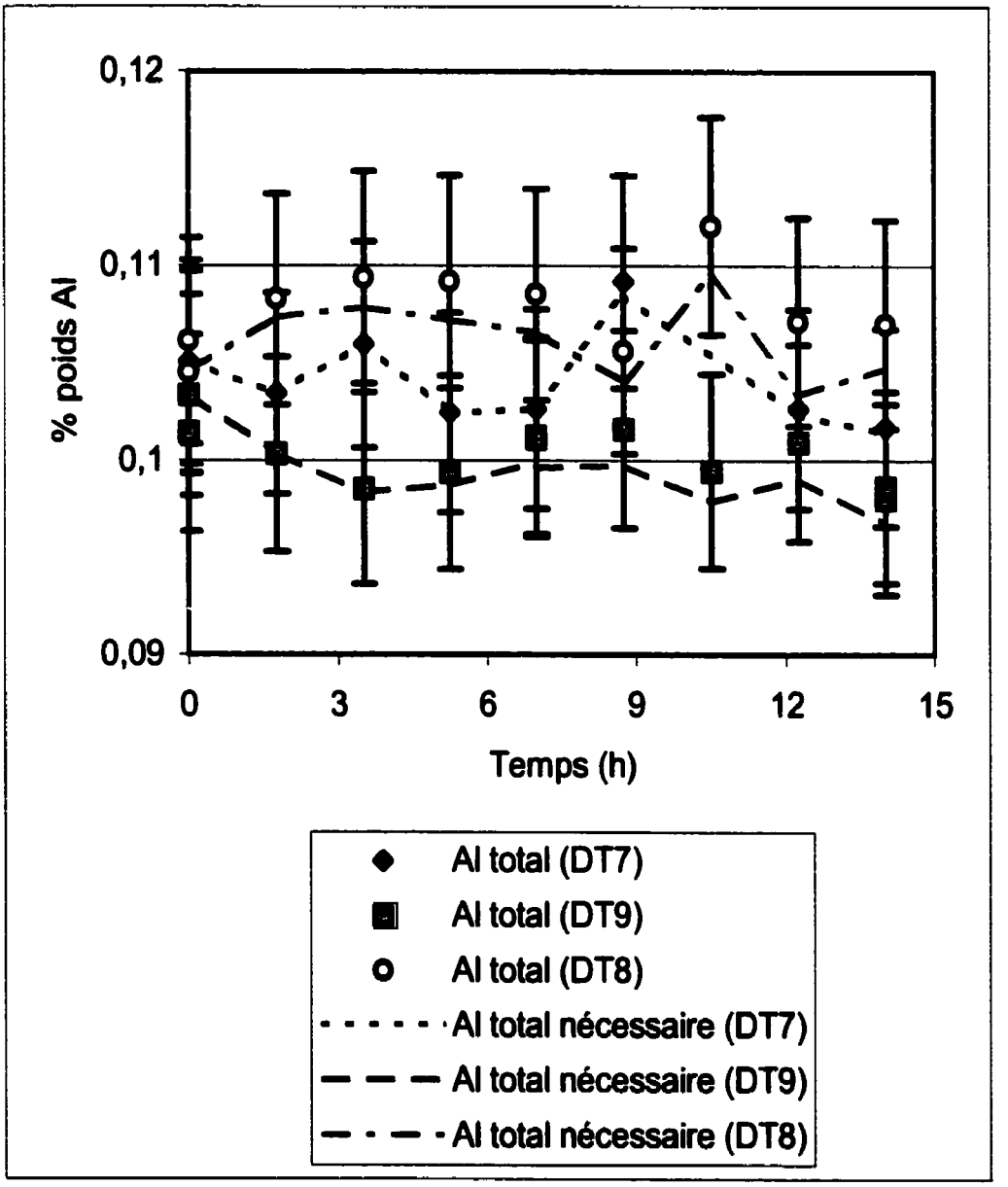


Figure 4.5 : Comparaison entre l'Al « total » et l'Al total nécessaire pour former δ contenant 2,5 % poids Al et 6% poids Fe

Néanmoins, certains indices provenant d'une autre étude peuvent aider à mieux comprendre le processus de transformation.

En effet, l'analyse des résultats des expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » à partir de particules de Fe_2Al_5 formées *in situ* dans un alliage Zn (Al,Fe) (Gauthier et Ajersch, 1996) semble indiquer que δ croît aux dépens de Fe_2Al_5, c'est-à-dire que l'interface se déplace vers l'intérieur des particules, la croissance ne se produisant pas (ou très peu) du côté « liquide » de l'interface. On peut supposer (mais pas affirmer) que le même phénomène se produit dans le cas de la transformation d'un disque dense de Fe_2Al_5 en δ. Le mécanisme de transformation global pourrait alors comporter les étapes suivantes :

i) Germination d'une mince couche de δ à l'interface ;
ii) Diffusion du zinc dans δ jusqu'à l'interface Fe_2Al_5 / δ ;
iii) Diffusion du zinc dans le substrat de Fe_2Al_5 ;
iv) Formation de δ à l'interface Fe_2Al_5 / δ ;
v) Diffusion du fer et de l'aluminium de l'interface Fe_2Al_5 / δ jusqu'à l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$;
vi) Formation de grains de δ(Al) à l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$ et détachement de ces derniers ***ou*** diffusion de Fe et Al de l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$ et précipitation de δ(Al) à partir de l'alliage liquide.

Évidemment, cette description se veut une *tentative* d'explication de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » à partir des maigres renseignements obtenus au cours de cette étude et des travaux précédents du présent auteur (Gauthier et Ajersch, 1996). D'autres expériences et analyses seraient nécessaires afin de définir un mécanisme de transformation avec davantage de certitude.

4.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

Les expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant ont permis de constater que, tout comme lors de l'étude précédente du présent auteur (Gauthier et Ajersch, 1996), cette transformation se déroule selon un mécanisme ne faisant pas intervenir de couche intermétallique à l'interface δ / Zn (Al, Fe). En effet, le $FeZn_{10}$ se dissout dans le métal liquide et Fe_2Al_5 précipite à partir de ce même liquide. La caractérisation des interfaces le démontre clairement.

La variation des concentrations en aluminium et en fer dans le liquide montre qu'il y a un transfert de matière entre le disque solide et le métal liquide et que cet échange survient de la façon prédite par le coin riche en zinc du diagramme d'équilibre Zn-Al-Fe (voir figure 1.1). Ainsi, lorsqu'un disque de δ en rotation est immergé dans un alliage liquide Zn + 0,20 % poids Al + 0,0103% poids Fe, la teneur en Al du métal liquide diminue et celle en Fe augmente. Les figures 4.6 et 4.7 illustrent très bien ce phénomène. Ainsi, on constate que les teneur en Al (total et effectif) et en Fe (total et dissous) suivent la tendance prévue (mais encore une fois, les larges barres d'erreur limitent la précision de l'évaluation de ces tendances).

Étant donné que les concentrations en Al obtenues comportent de très larges intervalles d'erreurs, l'analyse quantitative des résultats portera alors sur la variation de la teneur en fer dans l'alliage liquide et ce, pour une durée d'immersion de 14 heures (RD1, RD2 et RD4).

Ces données ont été insérées dans l'équation {12} afin d'obtenir le coefficient de transfert de matière en phase liquide pour chacune des trois expériences (voir 1.2.1 pour plus de détails). Les valeurs *expérimentales* de C_0 ont été utilisées et

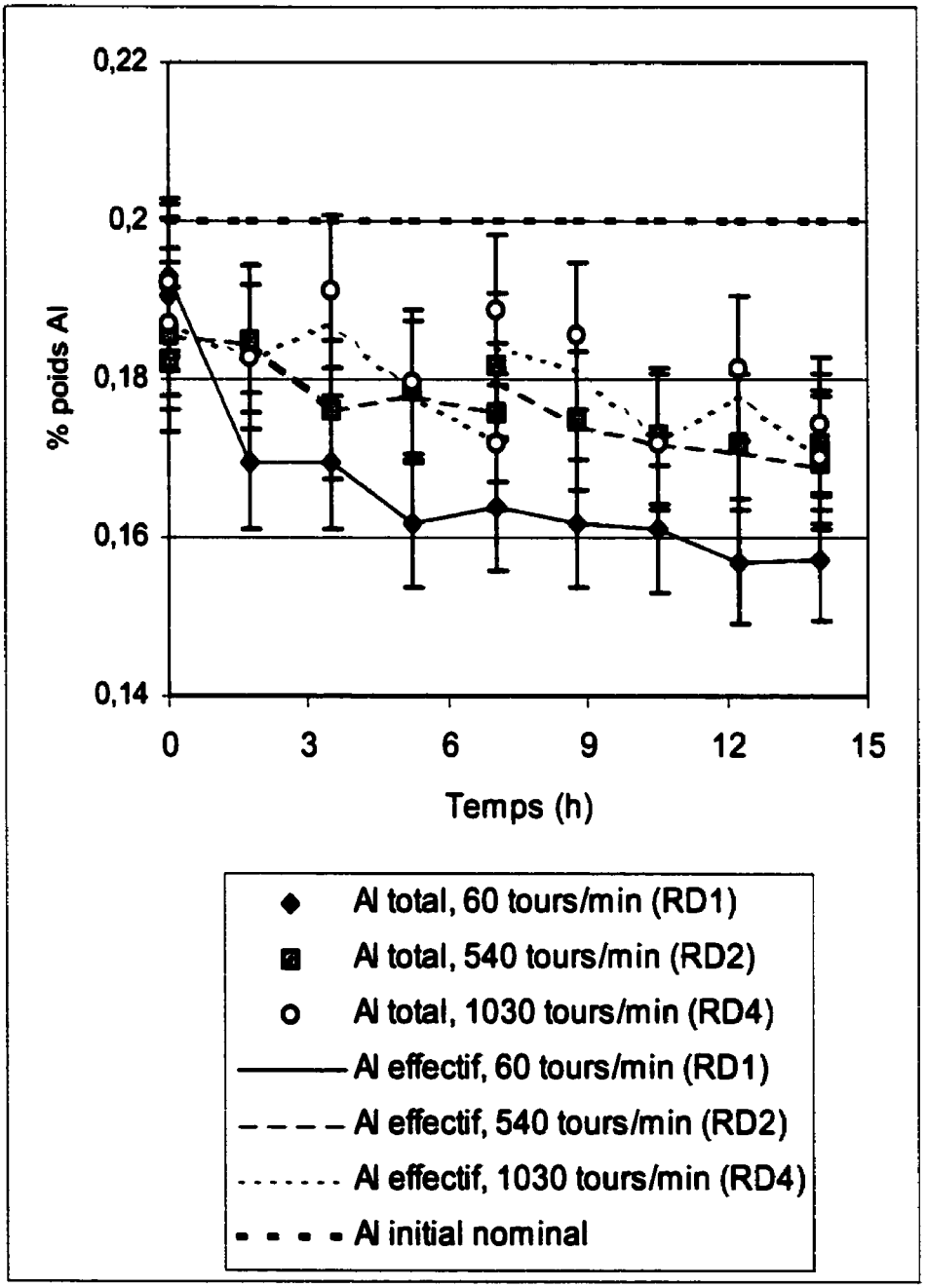


Figure 4.6 : Variation de la teneur en Al total et en Al effectif (NEAC) pour les expériences RD1, RD2 et RD4

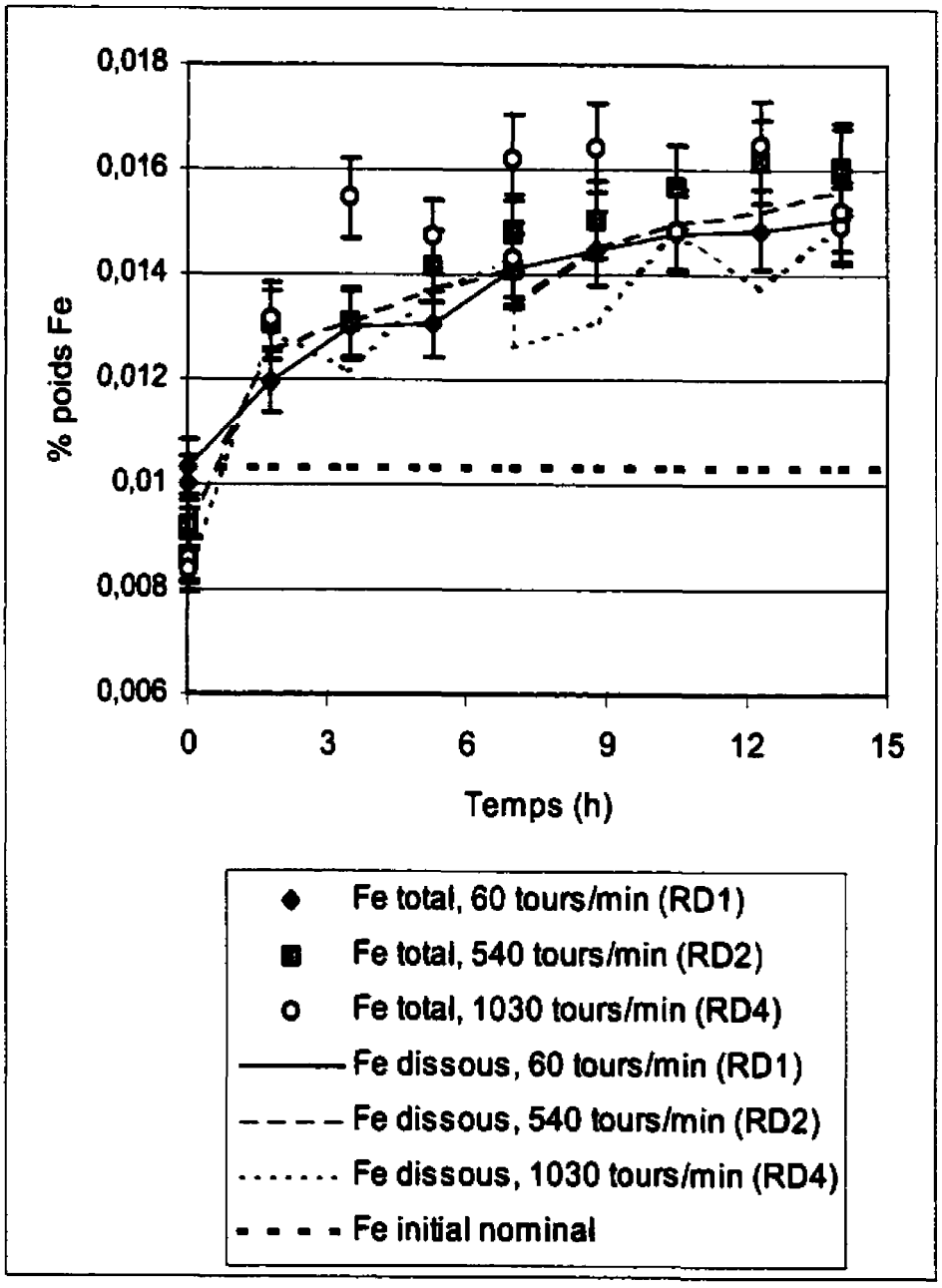


Figure 4.7 : Variation de la teneur en Fe total et en Fe dissous (NEAC) pour les expériences RD1, RD2 et RD4

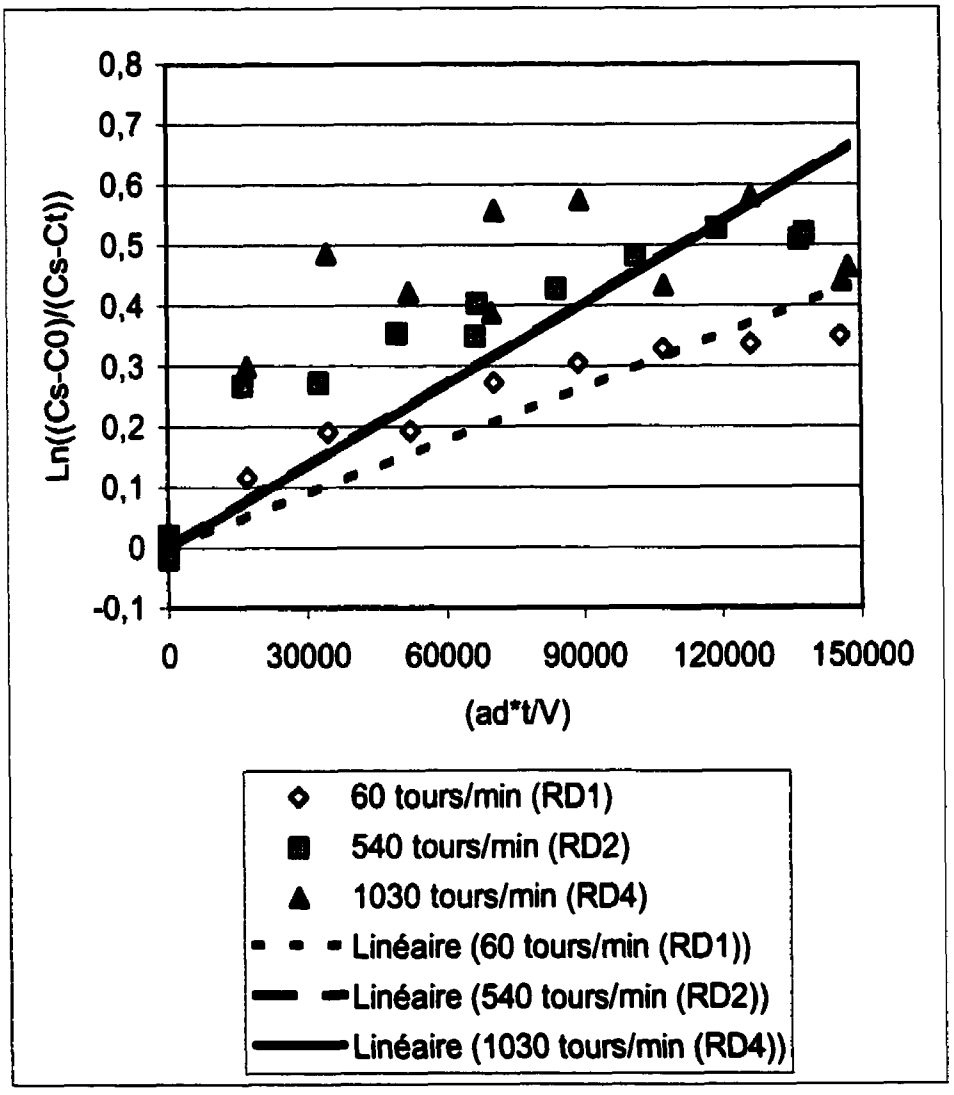


Figure 4.8 : Application de l'équation {12} aux résultats obtenus (fer total) lors des expériences RD1, RD2 et RD4

le volume de métal liquide (V) a été ajusté afin de tenir compte des échantillons prélevés. La figure 4.8 présente les résultats obtenus, alors que le tableau 4.1 fournit les coefficients de transfert de matière calculés par régression linéaire.

Tableau 4.1 : Coefficients de transfert de matière obtenus pour les expériences RD1, RD2 et RD4 et informations concernant les régressions linéaires (figure 4.5)

ω (tours/min)	Équation de régression linéaire*	Coefficient de corrélation R^2	Coefficient de transfert de matière (m/s)
60	$y = 2{,}95\times10^{-6}\,x$	0,8287	$2{,}95\times10^{-6}$
540	$y = 4{,}52\times10^{-6}\,x$	0,7047	$4{,}52\times10^{-6}$
1030	$y = 4{,}48\times10^{-6}\,x$	-0,4331	$4{,}48\times10^{-6}$

* $y = \ln((C_s-C_0)/(C_s-C_t))$; $x = (ad^*t/V)$

On constate tout de suite, en observant la figure 4.8, que les points provenant de l'expérience de disque tournant à 1030 tours/min (RD4) sont très dispersés, alors que ce n'est pas le cas pour les deux autres séries de données (voir les coefficients de corrélation (R^2), tableau 4.1).

Les coefficients de transfert de matière calculés sont tracés en fonction de $\omega^{1/2}$ à la figure 4.9. Cette figure montre que la relation entre k et $\omega^{1/2}$ ne semble pas linéaire, *bien que l'intervalle d'erreur sur « k » ne soit pas connu.* Il est alors impossible de conclure quoi que ce soit quant au mécanisme contrôlant la réaction.

Étant donné que l'on ne peut affirmer que la cinétique est complètement contrôlée par la diffusion dans le liquide, les équations {3} et {5} ne sont pas applicables. Il est alors impossible de calculer le coefficient de diffusion du fer dans l'alliage liquide à partir des résultats des expériences RD1, RD2 et RD4.

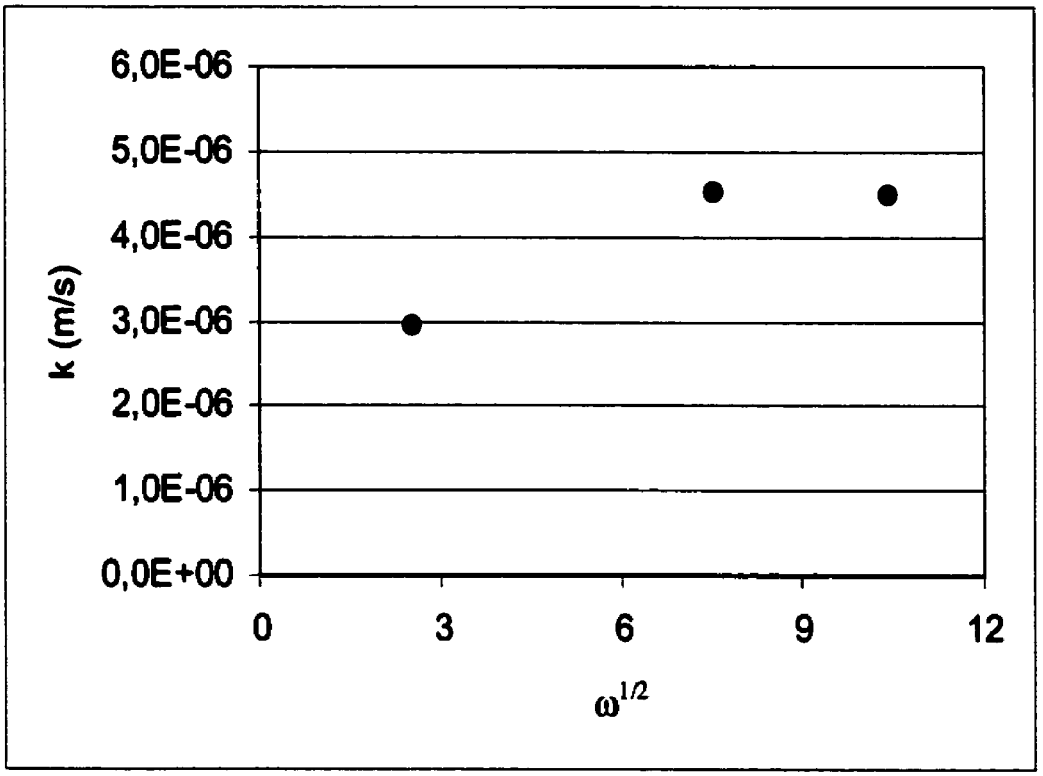


Figure 4.9 : Graphe de k en fonction de $\omega^{1/2}$ (expériences de disque tournant RD1, RD2 et RD4)

CHAPITRE 5 : MODÉLISATION ANALYTIQUE DE LA TRANSFORMATION DES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES EN SUSPENSION DANS LES BAINS DE GALVANISATION

Ce chapitre a pour but de modéliser de façon analytique les transformations des intermétalliques présents sous forme de particules dans les bains de galvanisation industriels. Les modèles proposés, tirés de la littérature et appliqués aux transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », n'ont pas la prétention d'être parfaitement adaptés aux phénomènes complexes se produisant lors de ces changements de phases. Ils peuvent cependant être utilisés afin de prédire, de manière approximative, la cinétique de disparition d'un intermétallique aux dépens de l'autre.

5.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »

Les équations utilisées pour modéliser cette transformation sont tirées de Doraishwamy et Sharma (1984). Elles sont en fait l'application du modèle topochimique de transformation d'une particule, mais qui tient compte de la variation du diamètre total de l'ensemble « particule - couche interfaciale » en fonction des densités du composé initial et de la couche qui croît à sa surface.

Les équations sont basées sur le schéma suivant :

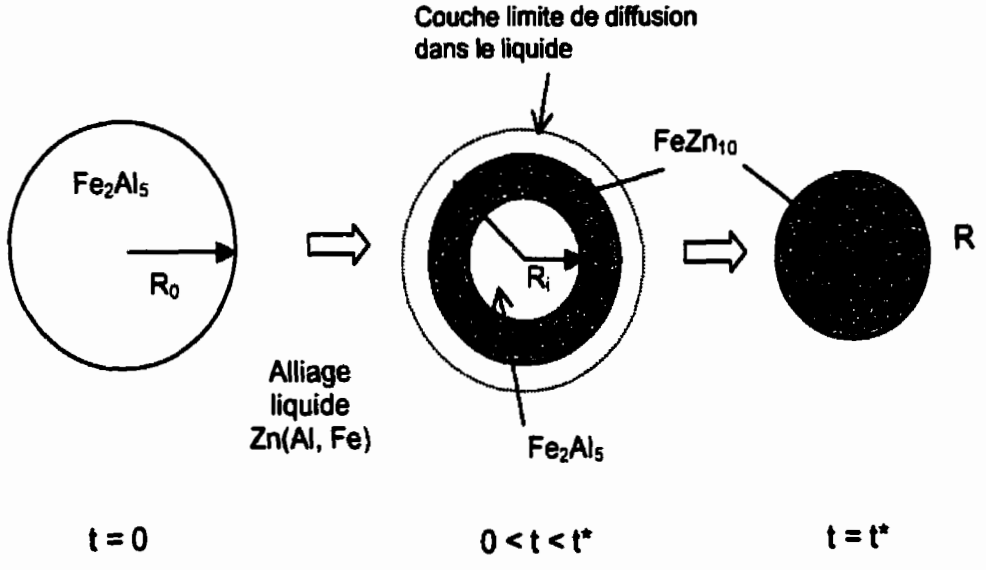


Figure 5.1 : Schéma du modèle de transformation d'une particule de Fe_2Al_5 en $FeZn_{10}$

La réaction se produisant lors de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » est :

$$20\ Zn_{(liq)} + Fe_2Al_{5\,(s)} \rightarrow 5\ \underline{Al}_{(Zn)} + 2\ FeZn_{10\,(s)} \qquad \{18\}$$

avec les hypothèses simplificatrices suivantes :

i) Conditions isothermes;

ii) Régime quasi-permanent (diffusion rapide par rapport à la vitesse de déplacement de l'interface);

iii) Réaction irréversible du premier ordre;

iv) Contre-diffusion équimolale des réactifs et des produits.

L'équation utilisée dépend alors de l'étape contrôlante de la cinétique de réaction.

i) *Cinétique contrôlée par la réaction interfaciale* :

$$t = \left(\frac{\xi_{Zn}\ \rho_{Fe\,2\,Al\,5}}{\xi_{Fe\,2\,Al\,5}\ C^{Zn}_{Bulk}\ M_{Fe\,2\,Al\,5}} \right) \left\{ \frac{R}{k_s} \left(1 - \left[1 - X_\eta \right]^{1/3} \right) \right\} \quad \{19\}$$

où :

$$X_\eta = 1 - \left(\frac{R_i}{R} \right)^3 \quad \{20\}$$

ii) *Cinétique contrôlée par le transfert de matière dans le liquide* :

$$t = \left(\frac{\xi_{Zn}\ \rho_{Fe2Al5}}{\xi_{Fe2Al5}\ C^{Zn}_{Bulk}\ M_{Fe2Al5}} \right) \cdot \left\{ \left(\frac{(Z_v)^{1/3}}{3(Z_v - 1) k_0\ R} \right) \left(\frac{2}{3}(Z_v)^{2/3} - \left[R^3 + (Z_v + 1) R_i^3 \right]^{2/3} \right) \right\} \quad \{21\}$$

où :

$$Z_v = \left(\frac{\xi_{Fe2Al5}}{\xi_\delta} \frac{M_\delta}{\rho_\delta} \frac{\rho_{Fe2Al5}}{M_{Fe2Al5}} \right) \quad \{22\}$$

iii) *Cinétique contrôlée par la diffusion dans la couche de δ* :

$$t = \left(\frac{\xi_{Zn}\ \rho_{Fe2Al5}}{\xi_{Fe2Al5}\ C_{Bulk}^{Zn}\ M_{Fe2Al5}} \right) * \left\{ \left(\frac{R^2}{2D_\delta^{Zn}} \right) \left[\left(\frac{Z_v - (Z_v + (1 - Z_v)(1 - X_\eta))^{2/3}}{(Z_v - 1)} \right) - (1 - X_\eta)^{2/3} \right] \right\} \quad \{23\}$$

Dans ces équations, « t » représente le temps de transformation pour obtenir un taux de conversion « X_η » de Fe_2Al_5. Le rayon « R » de la particule (cœur + couche) est donné par l'équation suivante :

$$R = \left[\frac{R_0^3 + (Z_v - 1)R_i^3}{Z_v} \right]^{1/3} \quad \{24\}$$

Si les trois étapes sont contrôlantes, on peut écrire, grâce à la loi d'addition des temps de réaction (Sohn, 1978):

$$t = t_{RI} + t_{DL} + t_{DC} \quad \{25\}$$

Étant donné que, d'après le schéma de la figure 5.1 et l'équation {18}, le réactif « fluide » est le Zn, il est évident que la cinétique ne pourra être contrôlée par la diffusion dans le liquide, le zinc étant toujours disponible en quantité suffisante à l'interface pour alimenter la réaction. L'équation {21} peut alors être éliminée.

De plus, vu que k_s ne peut être obtenue de façon théorique et que sa détermination expérimentale est très difficile (sinon impossible) (Garside, 1971), on supposera que la cinétique de transformation n'est contrôlée que par la diffusion du zinc dans la couche de $FeZn_{10}$.

La seule constante inconnue dans l'équation {23} est le coefficient de diffusion du zinc dans δ à la température de transformation, soit 460°C. Étant donné que δ est très riche en zinc (88,5 à 93 % poids) et possède une structure hexagonale (Cook et Grant, 1995), il a été décidé d'octroyer à D^{Zn}_{δ} la valeur du coefficient d'autodiffusion du zinc *extrapolé* à 460°C, soit $2{,}52 \times 10^{-12}$ m^2/s (Porter et Easterling, 1989). Vu que la température de transformation est de 460°C et que le point de fusion moyen de δ est d'environ 615°C, on n'a que $T/T_f \approx 0{,}825$. Ceci implique que la diffusion aux joints de grains de δ peut jouer un rôle non-négligeable dans la croissance cet intermétallique (Porter et Easterling, 1989) et donner un coefficient de diffusion effectif plus grand que le coefficient de diffusion en volume du Zn dans δ (cinétique de diffusion de type « A » (Mishin et al., 1997)).

Un calcul approximatif du coefficient de diffusion de Zn aux joints de grains de δ à 460°C (D_{jg}), grâce à deux corrélations empiriques pour les métaux à structure hexagonale compacte, donne des valeurs de $1{,}14 \times 10^{-10}$ m^2/s (Brown et Ashby, 1980) et $1{,}18 \times 10^{-10}$ m^2/s (Gust et al., 1985) (largeur de joints de grain ≈ 0,5 nanomètre). Vu que le coefficient de diffusion aux joints de grains est

typiquement environ 10^4 fois plus élevé que le coefficient de diffusion en volume (Mishin et al., 1997), un $D^{Zn}_{\delta} = 2{,}52 \times 10^{-12}$ m^2/s représente une *valeur effective* acceptable pour les calculs de modélisation de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ».

Cette supposition est manifestement grossière, mais elle permettra tout de même de démontrer l'applicabilité du modèle et pourrait être utilisée jusqu'à ce qu'une vraie valeur de D^{Zn}_{δ} soit disponible.

Le tableau 5.1 présente les valeurs des constantes de l'équation {23} qui seront utilisées lors des calculs de modélisation.

Tableau 5.1 : Constantes utilisées dans l'équation {23} pour la modélisation de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »

Constante	Valeur numérique	Unités S.I.
ξ_{Zn}	20	-
ξ_{Fe2Al5}	1	-
ξ_{δ}	2	-
D^{Zn}_{δ}	$2{,}52 \times 10^{-12}$	m^2/s
C^{Zn}_{Bulk}	9163,81826	$moles/m^3$
ρ_{Fe2Al5}	4210	kg/m^3
M_{Fe2Al5}	0,2466017	kg/mole
ρ_{δ}	7226	kg/m^3
M_{δ}	0,709747	kg/mole
Z_v	3,3536801	m^3 de δ / m^3 de Fe_2Al_5

Les calculs de modélisation seront effectués afin de déterminer la relation « conversion – temps » pour une particule sphérique de Fe_2Al_5 exposée instantanément à un alliage Zn + 0,11 % poids Al + 0,0283 % poids Fe et ce, en fonction du diamètre initial de cette particule.

La figure 5.2 présente la courbe de conversion en fonction du temps adimensionnel « t / t* », où t* représente le temps nécessaire pour la conversion complète de la particule. On l'obtient en fixant $X_\eta = 1$ dans l'équation {23}, ce qui donne :

$$t^* = \left(\frac{\xi_{Zn}\, \rho_{Fe2Al5}}{\xi_{Fe2Al5}\, C_{Bulk}^{Zn}\, M_{Fe2Al5}} \right) \left\{ \left(\frac{R^2}{2 D_\delta^{Zn}} \right) \left[\left(\frac{Z_v - Z_v^{2/3}}{(Z_v - 1)} \right) \right] \right\} \quad \{25\}$$

Cette figure (5.2) permet de prédire la conversion en fonction du temps et ce, quel que soit le diamètre initial de la particule de Fe_2Al_5 (grâce à l'adimensionnalisation). Par exemple, on peut voir qu'après 10% du temps de transformation, la particule est convertie à 30%, tandis qu'une conversion de 90% est atteinte après environ 67% du temps total de transformation.

De la même façon, on peut tracer (figure 5.3) le rapport du rayon du « cœur » de Fe_2Al_5 non-converti sur le rayon total de la particule (R_i / R), le rapport du rayon total sur le rayon initial de la particule fer-aluminium (R / R_0) ainsi que le rapport du cœur non-converti sur le rayon initial de Fe_2Al_5 (R_i / R_0) en fonction de t / t*. On peut ainsi obtenir des renseignements sur la taille du cœur de Fe_2Al_5 et de l'ensemble « Fe_2Al_5 + couche de δ » en fonction du temps de transformation. Par exemple, lorsque 50% du temps de transformation est écoulé, on constate que le rayon du cœur non-converti représente 60% du

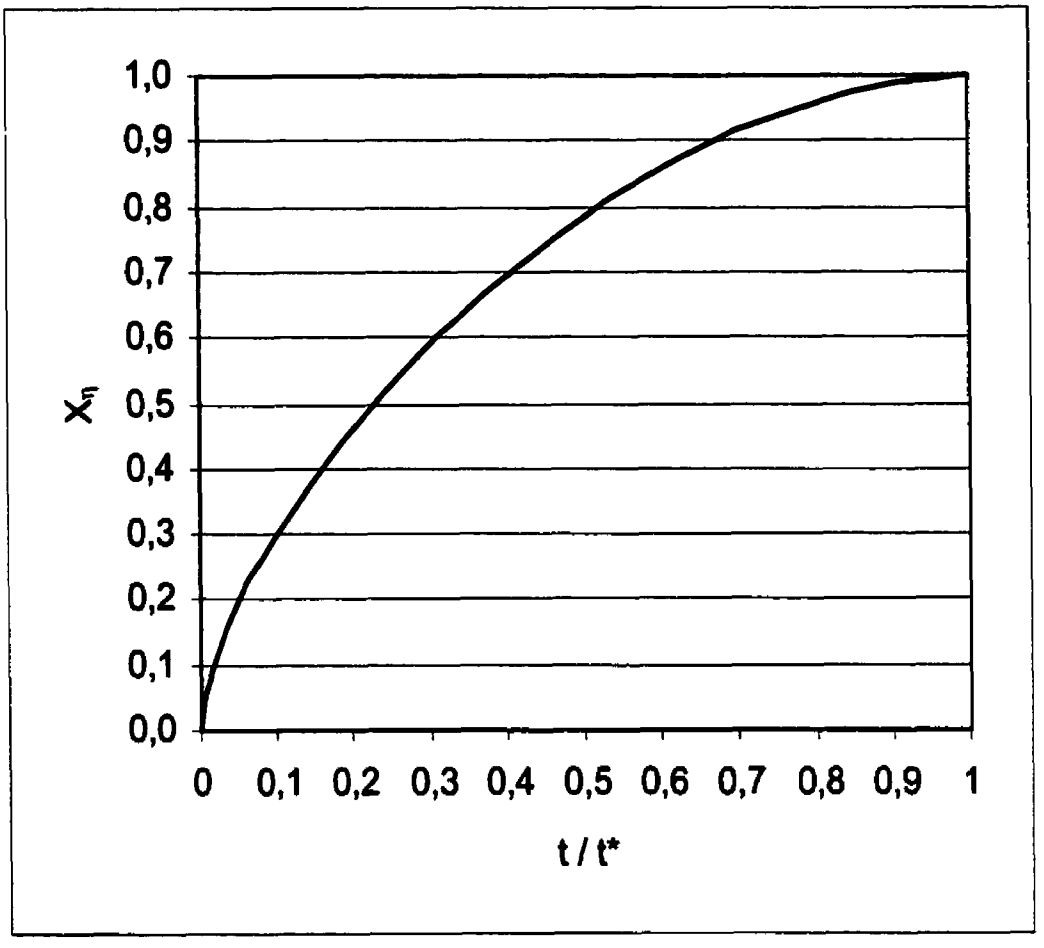


Figure 5.2 : Conversion en fonction du temps adimensionnel (transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », contrôle par diffusion dans la couche de δ)

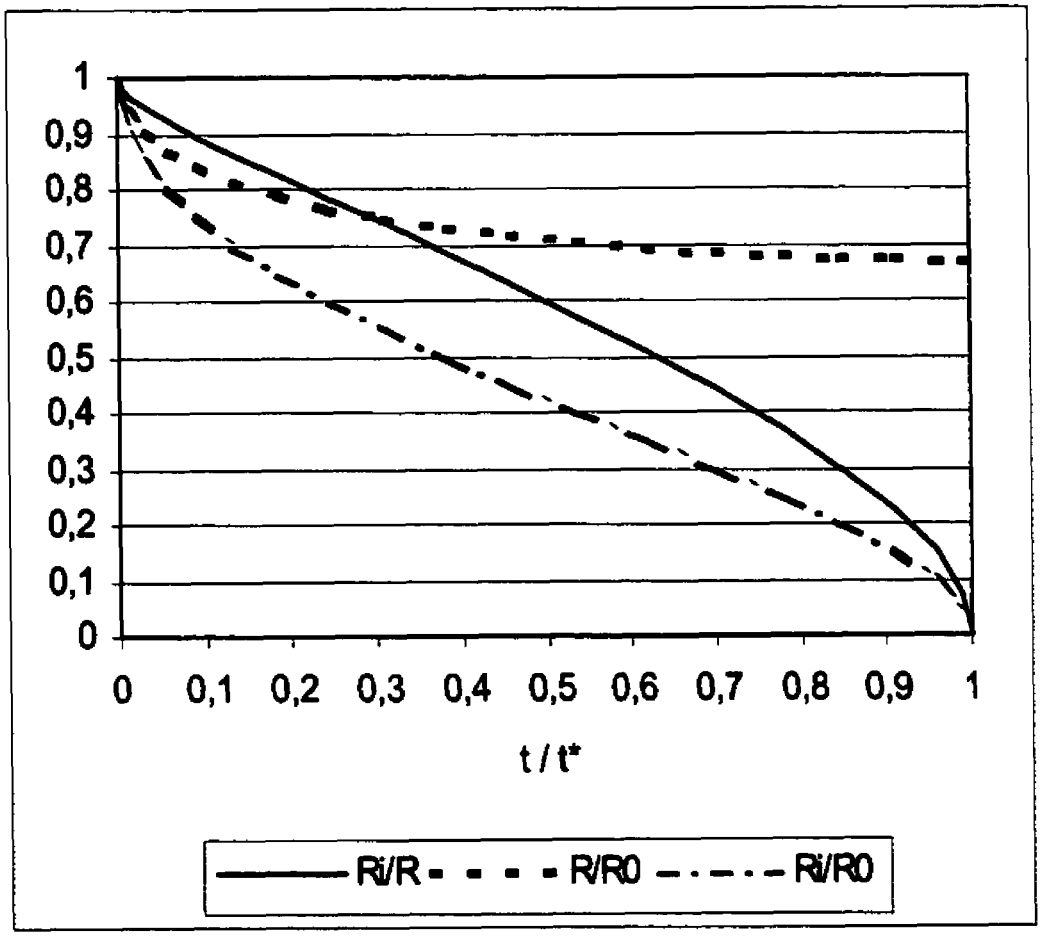


Figure 5.3 : Rapports des rayons R_i / R, R / R_0 et R_i / R_0 en fonction du temps adimensionnel (transformation « Fe_2Al_5 → δ », contrôle par diffusion dans la couche de δ)

rayon total de la particule, qui est d'environ 71% du rayon de la particule de Fe_2Al_5 initiale. De plus, lorsque la conversion est complète (t / t* = 1), on remarque que le rayon de la particule de δ résultante est d'approximativement 67% du rayon initial de la particule de Fe_2Al_5 initiale.

La figure 5.4 donne un exemple concret de courbes de conversion en fonction du temps (non-adimensionnalisé) pour une particule de Fe_2Al_5 dont le diamètre inital est de 1, 10, 50, 100 et 500 microns. L'abscisse a une échelle logarithmique afin de mieux visualiser la conversion en fonction du temps pour les petites particules. Le temps pour la conversion complète de chaque particule est inscrit au tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Temps pour la conversion complète (t*) d'une particule de Fe_2Al_5, pour un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm

d_0 (µm)	t*
1	0,39 s
10	39 s
50	16 min 15 s
100	1h 05 min
500	27 h 05 min

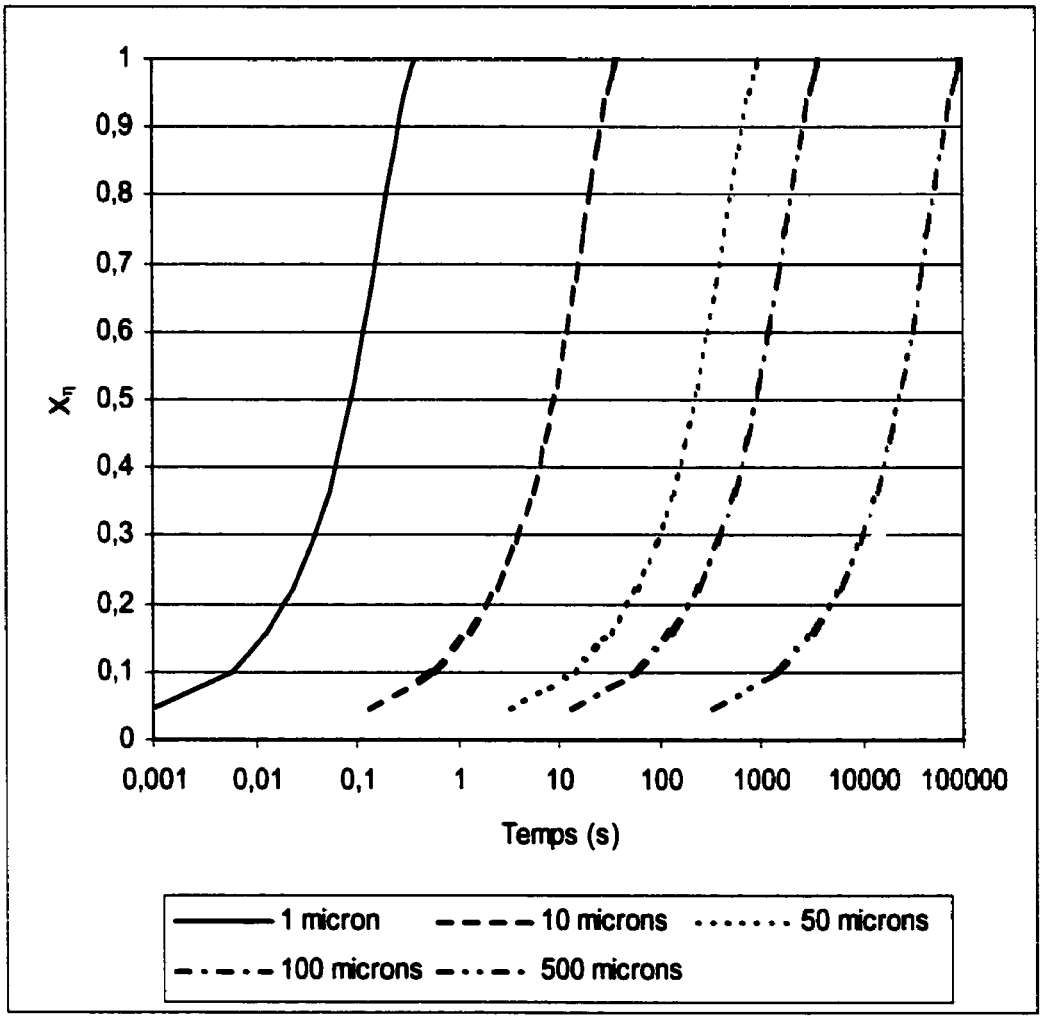


Figure 5.4 : Conversion en fonction du temps pour une particule de Fe_2Al_5 ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm (échelle de temps logarithmique)

5.1.1) Comparaison du modèle de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » avec les résultats des expériences effectuées à partir de particules formées *in situ*

Les figures 5.5 et 5.6 présentent respectivement le nombre de particules de Fe_2Al_5 et leur diamètre équivalent (cœur non-converti) en fonction du temps lors de transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » (réalisées à partir de particules formées *in situ* (Gauthier et Ajersch, 1996)). On remarque que le nombre de particules diminue en fonction du temps, mais que leur diamètre équivalent moyen reste plutôt constant (~ 50 µm). De grosses particules (~ 100 à 300 µm de diamètre) sont aussi observées pour des temps de transformation allant de 0 à 40 minutes.

Ces résultats, obtenus à partir de la compilation de deux expériences distinctes, sont très approximatifs et ne peuvent être directement comparés avec toutes les courbes des figures 5.2 à 5.4. On peut toutefois comparer le diamètre du cœur non-converti de Fe_2Al_5 (figure 5.6) avec les résultats du modèle pour le rapport R_i / R_0 (converti en diamètre). On peut alors tracer des courbes du diamètre du cœur non-converti (calculé) en fonction du temps et ce, pour des diamètres initiaux de particules de Fe_2Al_5 préalablement fixés à 50, 100 et 150 µm (voir figure 5.7).

Les données des figures 5.5 et 5.6 montrent que le nombre de particules de Fe_2Al_5, d'un diamètre équivalent initial moyen d'environ 44 µm, chute très rapidement entre les dix et vingt premières minutes de transformation. De plus, quelques particules d'environ 30 à 50 µm de diamètre sont encore détectées après 60 minutes de transformation.

La courbe calculée (figure 5.7) pour une particule ayant un diamètre initial de 50 µm (avec un t* d'environ 16 minutes (tableau 5.2)) est en parfait accord avec la chute rapide du nombre de particules (de taille initiale similaire) observée expérimentalement. De plus, pour des diamètres initiaux de 100 et 150 µm, on remarque que la gamme de diamètres de cœur non-converti calculés après 60 minutes de transformation est comprise entre environ 10 et 75 µm (figure 5.7), ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux. On peut aussi constater que les courbes tracées « enveloppent » très bien les données expérimentales. Il semble alors que le modèle analytique pour la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » permet de reproduire de façon adéquate la cinétique de transformation observée lors des expériences effectuées à partir de particules formées *in situ*.

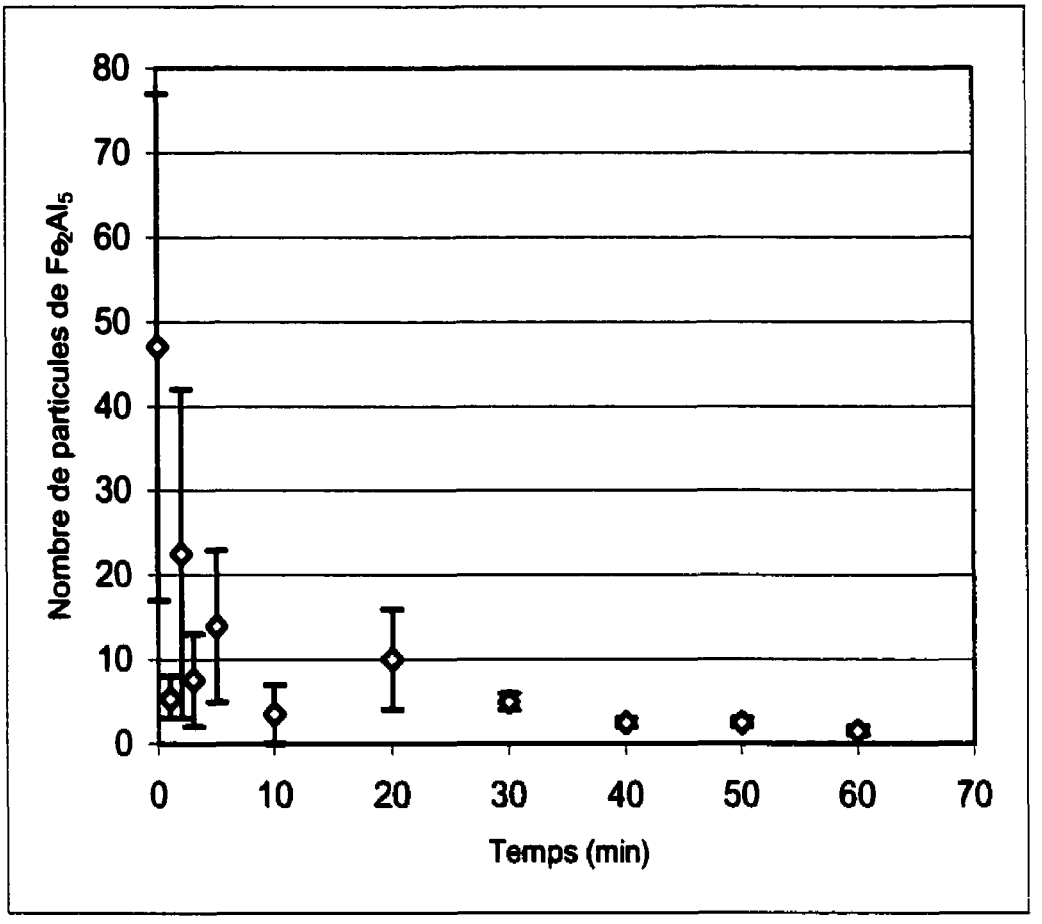


Figure 5.5 : Nombre de particules de Fe_2Al_5 en fonction du temps, transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » (Gauthier et Ajersch, 1996)

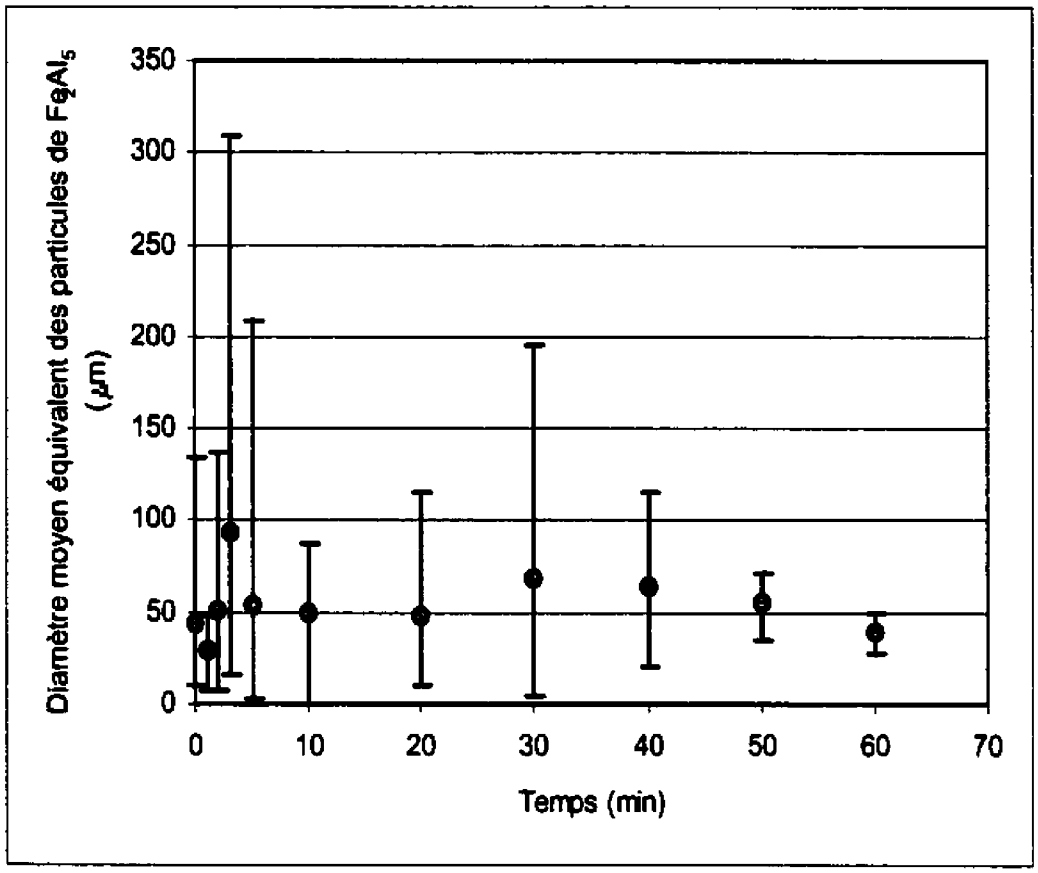


Figure 5.6 : Diamètre équivalent des particules de Fe_2Al_5 en fonction du temps, transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » (Gauthier et Ajersch, 1996)

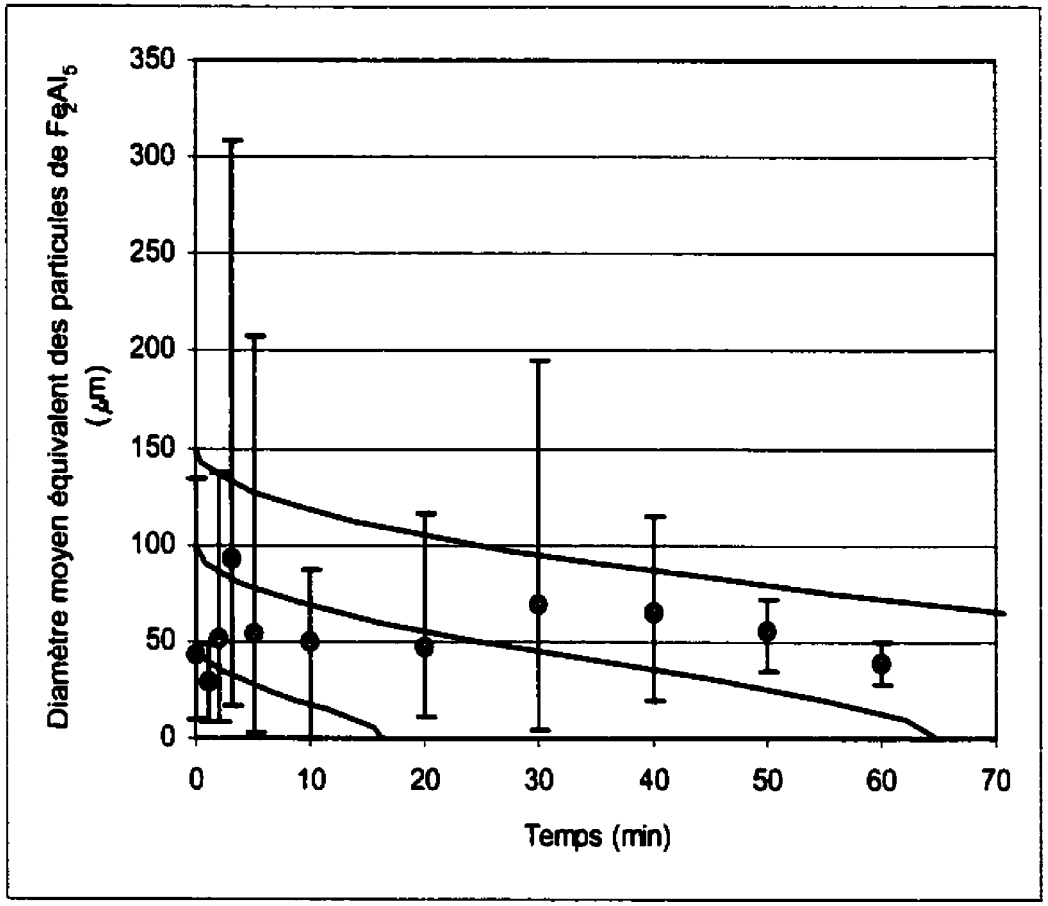


Figure 5.7 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux de la figure 5.6 (transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »)

5.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

La modélisation de la *disparition de* δ lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » peut être effectuée à l'aide des équations présentée par (Trambouze et al., 1984) pour la transformation d'une particule initialement non-poreuse produisant des « cendres » non-adhérentes. Voici le schéma de transformation (figure 5.8):

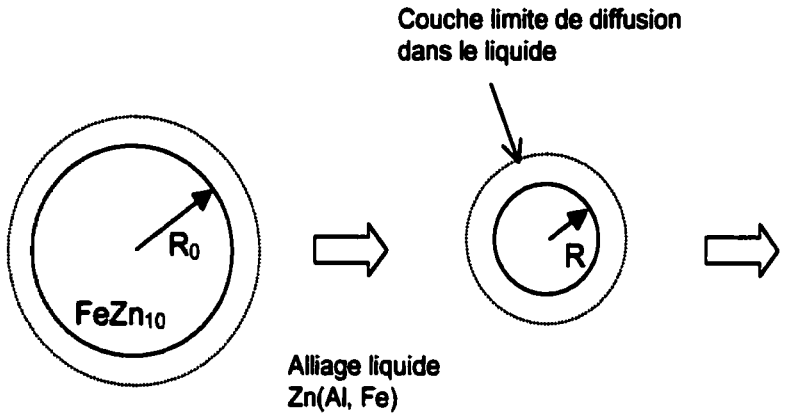


Figure 5.8 : Schéma du modèle de disparition d'une particule de $FeZn_{10}$ lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

La réaction se produisant lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » est: :

$$5\ \underline{Al}_{(Zn)} + 2\ FeZn_{10\,(s)} \rightarrow 20\ Zn_{(liq)} + Fe_2Al_{5\,(s)} \qquad \{26\}$$

avec les hypothèses simplificatrices suivantes :

i) Conditions isothermes;
ii) Réaction irréversible du premier ordre.

L'équation utilisée dépend évidemment de l'étape contrôlante de la réaction :

i) *Cinétique contrôlée par la réaction interfaciale :*

$$t = \frac{\xi_{Al}\,\rho_{\delta}}{\xi_{\delta}\,M_{\delta}\,C_{Bulk}^{Al}\,k_{s}}(R_0 - R) \qquad \{27\}$$

Temps pour la conversion complète (R = 0):

$$t^* = \frac{\xi_{Al}\,\rho_{\delta}\,R_0}{\xi_{\delta}\,M_{\delta}\,C_{Bulk}^{Al}\,k_{s}} \qquad \{28\}$$

En fonction du temps adimensionnel (t / t*), on obtient pour la conversion « X_δ » :

$$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_{\delta})^{1/3} \qquad \{29\}$$

ou alors,

$$X_\delta = 1 - \left[1 - \left(\frac{t}{t^*}\right)\right]^3 \qquad \{30\}$$

où la conversion est définie comme étant :

$$X_\delta = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \qquad \{31\}$$

ii) *Cinétique contrôlée par le transfert de matière dans le liquide :*

$$t = \frac{R_0}{\Phi}\left[1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^{3/2}\right] \qquad \{32\}$$

où,

$$\Phi = \frac{3\xi_\delta M_\delta \left(C_{Bulk}^{Al} - C_s^{Al}\right) k_0}{2\xi_{Al}\rho_\delta} \qquad \{33\}$$

On obtient le temps pour la conversion complète de δ lorsque R = 0 dans l'équation {32}, ce qui donne :

$$t^* = \frac{R_0}{\Phi} \qquad \{34\}$$

La conversion « X_δ » et le temps adimensionnel « t / t* » sont liés par l'équation suivante :

$$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_\delta)^{1/2} \qquad \{35\}$$

ou encore,

$$X_\delta = 1 - \left[1 - \left(\frac{t}{t^*}\right)\right]^2 \qquad \{36\}$$

Tel que mentionné en 5.1), la valeur de la constante de réaction interfaciale k_s n'est pas disponible et ne peut être déterminée de façon théorique. Ceci implique que la modélisation ne pourra être effectuée *que si l'on suppose que la cinétique de transformation est contrôlée par la diffusion dans le liquide*. Les calculs de modélisation seront alors effectués afin de déterminer la relation « conversion – temps » pour une particule sphérique de $FeZn_{10}$ exposée instantanément à un alliage Zn + 0,20 % poids Al + 0,0103 % poids Fe et ce, en fonction du diamètre initial de cette particule.

Le tableau 5.3 présente une compilation des valeurs des constantes de l'équation {33} qui seront utilisées lors des calculs.

Tableau 5.3 : Constantes utilisées dans l'équation {33} pour la modélisation de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

Constante	Valeur numérique	Unités S.I.
ξ_δ	2	-
ξ_{Al}	5	-
ρ_δ	7226	kg/m^3
M_δ	0,709747	kg/mole
C^{Al}_{Bulk}	482,774519	$moles/m^3$
C^{Al}_{s}	329,734997	$moles/m^3$

Le coefficient de transfert de matière pour une particule de taille initiale (k_0) sera évalué à l'aide de l'équation de Frössling modifiée (Frössling, 1938; Rowe et al., 1965), soit :

$$Sh = 2 + 0{,}72 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \qquad \{37\}$$

Pour le cas où Sh = 2 (c'est-à-dire lorsque $u_r = 0$), la particule est mise en présence d'un fluide stagnant infini et seule la diffusion moléculaire dans ce fluide contrôle le transfert de matière. Le terme « $0{,}72Re_p^{1/2}Sc^{1/3}$ » représente, pour sa part, la contribution de l'hydrodynamique du système au transfert de matière solide-liquide (lorsque $u_r > 0$).

La principale difficulté rencontrée lorsqu'une équation similaire à l'équation {37} est utilisée pour la prédiction de k pour une particule en suspension dans un liquide agité est l'évaluation de la *vitesse relative entre la particule et le fluide*

(u_r), aussi appelée *vitesse de glissement*, qui entre dans le calcul du nombre de Reynolds de la particule (Re_p).

Afin de remédier au problème de la détermination de u_r pour une particule de δ en suspension dans un alliage Zn(Al, Fe), l'approche basée sur la théorie de la *« vitesse terminale – vitesse relative »*, initialement développée pour les réacteurs solide-liquide agités mécaniquement (ou RSLAM), sera employée. Cette théorie suppose que *la vitesse terminale de chute d'une particule dans un fluide stagnant* (u_t) est la vitesse effective *minimale* du liquide par rapport à la particule dans un RSLAM. Il est alors possible de calculer le taux de transfert minimal dans un système solide-liquide agité à partir de corrélations telles que l'équation {37}.

Nienow (1969) a déterminé que k_{js}, le coefficient de transfert de matière à N_{js} (qui est la vitesse de rotation minimale pour la suspension « complète » des particules dans un RSLAM), est constant *à cette vitesse de rotation* pour une même paire solide-liquide *quelle que soit la géométrie du système étudié* (la théorie du transfert de matière dans les RSLAM a été revue de fond en comble au début du doctorat). Une méthode a alors été élaborée afin de calculer le taux de transfert en se basant sur cette observation, ainsi que sur la théorie de la « vitesse terminale – vitesse relative ». Les données pertinentes concernant les systèmes utilisés lors de cette étude sont présentées au tableau 5.4.

Cet auteur postule que la vitesse relative entre une particule et le fluide dans lequel cette dernière est suspendue est de l'ordre de la vitesse terminale de cette particule (u_t) lorsque $N = N_{js}$. Les équations suivantes doivent être utilisées afin de calculer u_t :

Pour $d_p < 500$ µm,

$$u_t = 0{,}153 \times \left(\frac{g^{0,71} d_p^{1,14} \Delta\rho^{0,71}}{\rho_L^{0,29} \mu^{0,43}} \right) \quad \{38\}$$

Pour $d_p > 1500$ µm,

$$u_t = \left(\frac{4 g d_p \Delta\rho}{3 \rho_L} \right)^{1/2} \quad \{39\}$$

L'équation {39} représente la vitesse terminale dans l'intervalle de la loi de Newton (Perry et Green, 1997) mais avec $C_D = 1$ afin de tenir compte de l'effet de la turbulence sur le coefficient de traînée dans les RSLAM (Levins et Glastonbury, 1972; Schwartzburg et Treybal, 1968a; Schwartzburg et Treybal, 1968b). Pour des particules de taille intermédiaire, une moyenne des valeurs obtenues grâce aux équations {38} et {39} peut être utilisée. Il est alors possible de calculer k_t en insérant u_t dans l'équation {37}. Si le postulat s'avère correct, une valeur de k_{js} déterminée expérimentalement devrait être constante et de l'ordre de k_t.

En réalité, la valeur du rapport $E = (k_{js} / k_t)$ n'est pas égale à l'unité, mais dépend de la taille des particules et est comprise entre 1 et 2 (voir figure 5.9). « E » peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$E = \frac{k_{js}}{k_T} = \left(\frac{d_p}{d_p'} \right)^{0,08} \quad \{40\}$$

où $d_p' = 40$ µm.

Ce rapport, appelé *facteur d'augmentation*, représente l'influence croissante de la turbulence sur le transfert de matière avec l'augmentation de la taille (et de la surface) des particules. En effet, lorsque d_p est plus petit ou égal à environ 40 µm, l'influence du groupe « Reynolds – Schmidt » dans l'équation {37} est généralement négligeable par rapport à 2, le terme représentant la diffusion moléculaire et ce, pour un système solide-liquide typique (Nienow, 1992).

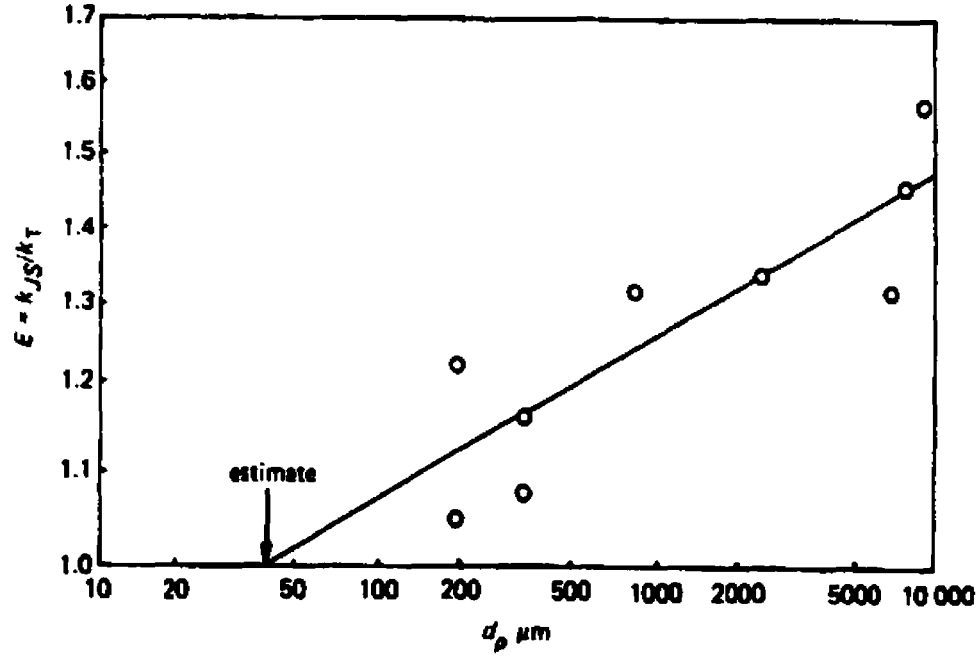


Figure 5.9 : Facteur d'augmentation « E » en fonction du diamètre des particules (Nienow, 1992)

Ce facteur d'augmentation peut ensuite être utilisé afin d'obtenir une équation pour la vitesse relative entre les particules et le liquide dans un système agité (Nienow, 1992) :

$$u_r = E^2 \left(\frac{N}{N_{js}} \right)^{2b} u_t \qquad \{41\}$$

cette équation étant valable pour $N_{js} \leq N \leq N_{sa}$. La validité de cette équation en ce qui a trait à la prédiction de k dans les RSLAM a été vérifiée par Nienow, Bujac et Mullin (1972) ainsi que par Rosen (1974). Il est cependant impossible de mesurer directement les vitesses relatives réelles de façon expérimentale et de les comparer aux valeurs fournies par l'équation {41} (Levins et Glastonbury, 1972; Nienow et Bartlett, 1974).

Tableau 5.4 : Données concernant l'étude de Nienow basée sur la théorie de la « vitesse terminale - vitesse relative »

Réf.	ρ_s (Kg/m^3)	$\Delta\rho$ (Kg/m^3)	d_p (μm)	μ (Kg/ms)	D_L ($\times 10^9$ m^2/s)	Sc
(Nienow, 1969)	1530 à 2660	530 à 1660	195 à 2230	0,00091 à 0,00136	0,56 à 2,17	405 à 1790

Les calculs de modélisation pour la disparition de δ seront alors effectués pour trois valeurs caractéristiques de u_r, soit $u_r = 0$ (diffusion moléculaire), $u_r = u_t$ (vitesse minimale pour une particule suspendue) et $u_r = u_r^+$ (valeur calculée avec l'équation {41} pour $N/N_{js} = 2$ (valeur supérieure à N_{js} choisie arbitrairement) et $b = 0,5$ (valeur typique pour les configurations géométriques de réacteur efficaces)).

La seule constante manquante est (encore une fois) un coefficient de diffusion, soit celui de l'aluminium dans l'alliage liquide Zn (Al, Fe), qui est nécessaire pour le calcul de Sc et de Sh (et donc de k_0). Étant donné que D^{Al}_{Zn} n'est pas disponible dans la littérature, la valeur utilisée sera supposée égale à celle du coefficient de diffusion du fer dans le zinc liquide pur extrapolée à 460°C, soit $6{,}88 \times 10^{-9}$ m^2/s, d'après les travaux expérimentaux de (Kato et Minowa, 1966). Une seconde valeur du coefficient de diffusion, $D^{Al}_{Zn} = 1 \times 10^{-9}$ m^2/s, sera aussi insérée dans le modèle afin de vérifier l'influence de D^{Al}_{Zn} sur les calculs. Cette valeur, un peu plus faible que la précédente, est néanmoins comprise dans l'intervalle de 10^{-9} à 10^{-8} m^2/s normalement rencontré pour la diffusivité des métaux dans les métaux liquides (Edwards et al., 1968; Iida et Guthrie, 1988).

La figure 5.10 présente la courbe de conversion en fonction du temps adimensionnel « t / t* » pour la disparition de δ calculée à partir de l'équation {36}. Si l'on compare cette courbe à celle de la figure 5.2 (pour « X_η vs t / t* »), on constate que la conversion de δ est initialement plus lente (à 10% du temps de transformation, seulement 19% de la particule est convertie) et que les deux courbes deviennent comparables lorsque la conversion est plus avancée (90% de conversion à ~ 69% du temps total de conversion).

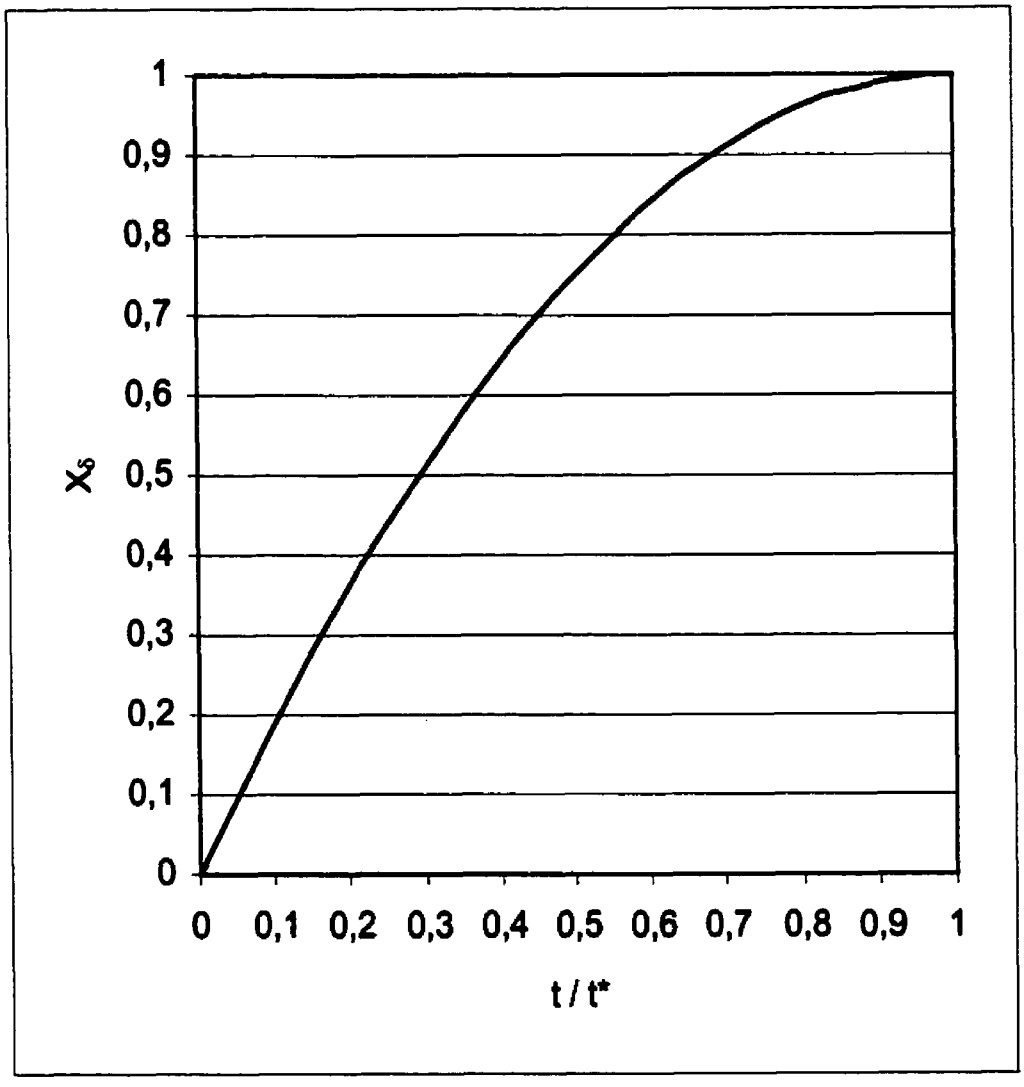


Figure 5.10 : Conversion en fonction du temps adimensionnel (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », contrôle par diffusion dans l'alliage liquide)

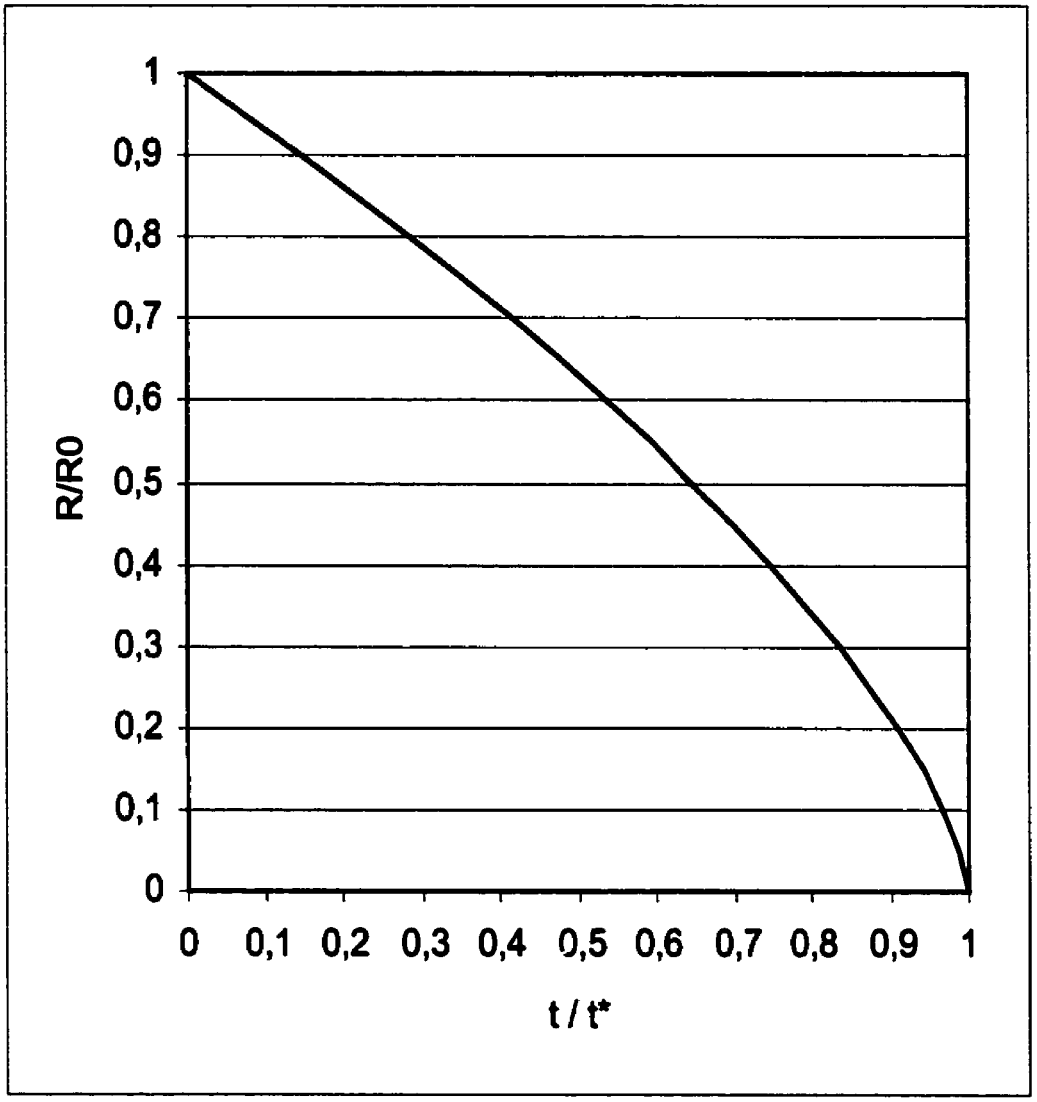


Figure 5.11 : Rapport du rayon de la particule au temps « t » sur le rayon initial (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », contrôle par transfert de matière dans l'alliage liquide)

La figure 5.11 présente, pour sa part, le rapport R/R_0 en fonction du temps adimensionnel. Cette courbe ne peut pas être directement comparée avec celles de la figure 5.3, mais on constate évidemment que les tendances observées pour la conversion se reflètent dans la variation des rapports des rayons en fonction de t / t^* (plus lente initialement pour « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », puis comparable pour $t / t^* \rightarrow 1$).

Le tableau 5.5 présente maintenant les valeurs des vitesses relatives calculées pour des particules de δ en fonction de leur diamètre initial :

Tableau 5.5 : Vitesse relative « particule – métal liquide » (u_r) en fonction du diamètre initial de chaque particule de δ

d_0 (µm)	$u_r = 0$ (m/s)	$u_r = u_t$ (m/s)	$u_r = u_r^+$ (m/s)
1	0	$1,07 \times 10^{-5}$	$*1,07 \times 10^{-5}$
10	0	$1,48 \times 10^{-4}$	$*1,48 \times 10^{-4}$
50	0	$9,25 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-3}$
100	0	$2,04 \times 10^{-3}$	$4,72 \times 10^{-3}$
500	0	$1,98 \times 10^{-2}$	$5,92 \times 10^{-2}$

* aucune augmentation de u_r par la turbulence ($u_r^+ = u_t$)

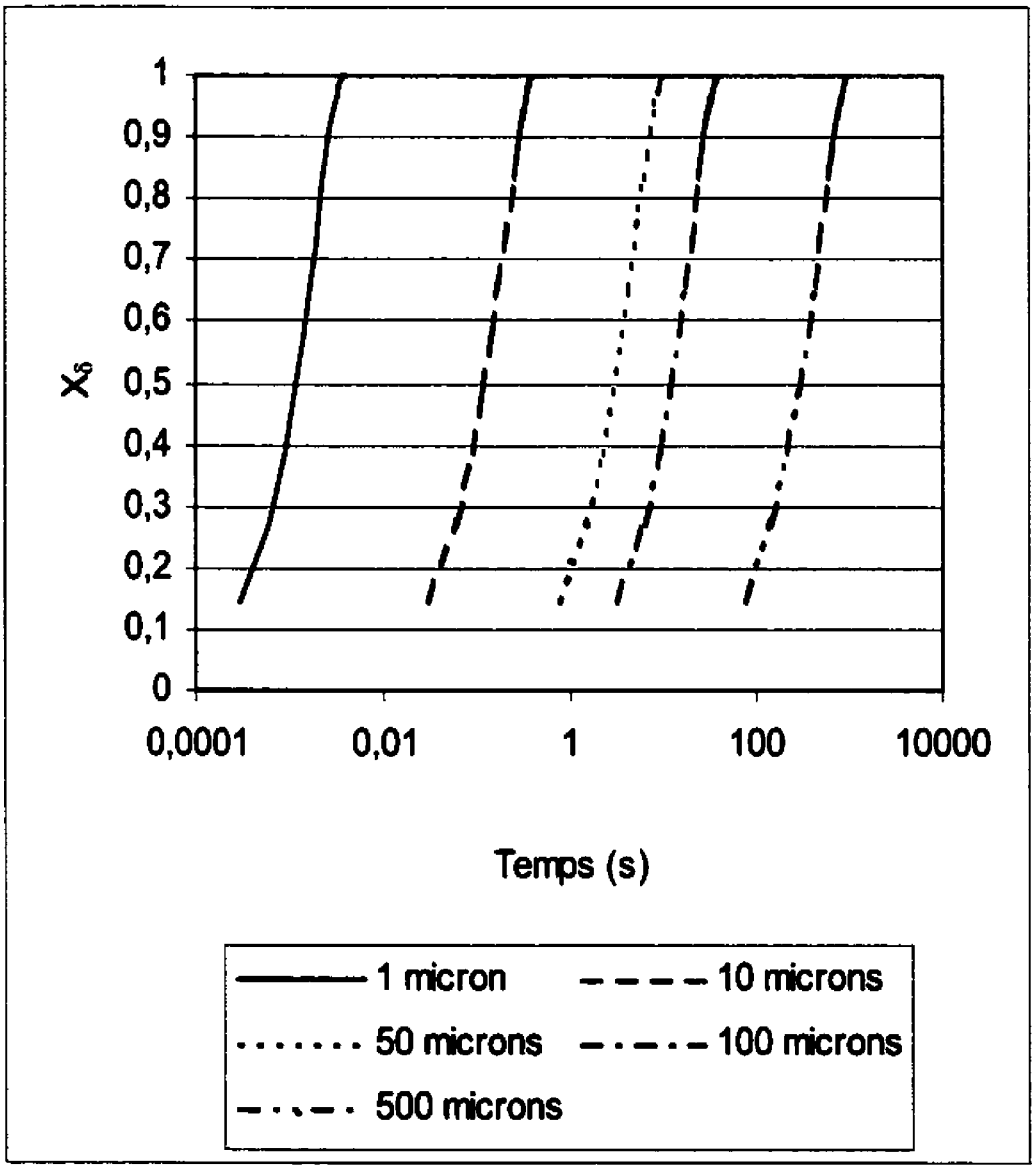


Figure 5.12 : Conversion en fonction du temps pour une particule de $FeZn_{10}$ ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, pour $u_r = 0$ (échelle de temps logarithmique)

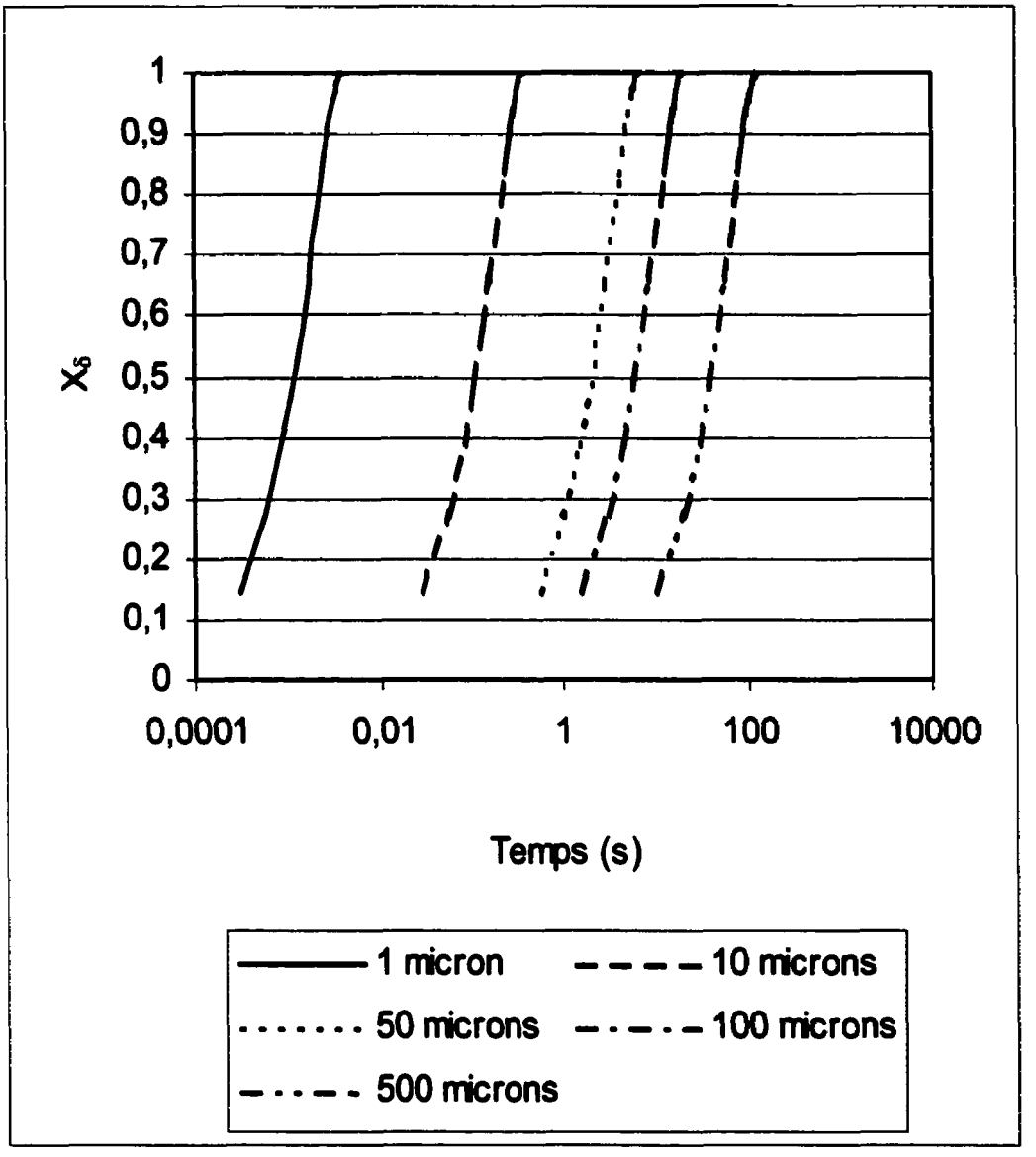


Figure 5.13 : Conversion en fonction du temps pour une particule de $FeZn_{10}$ ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, pour $u_r = u_t$ (échelle de temps logarithmique)

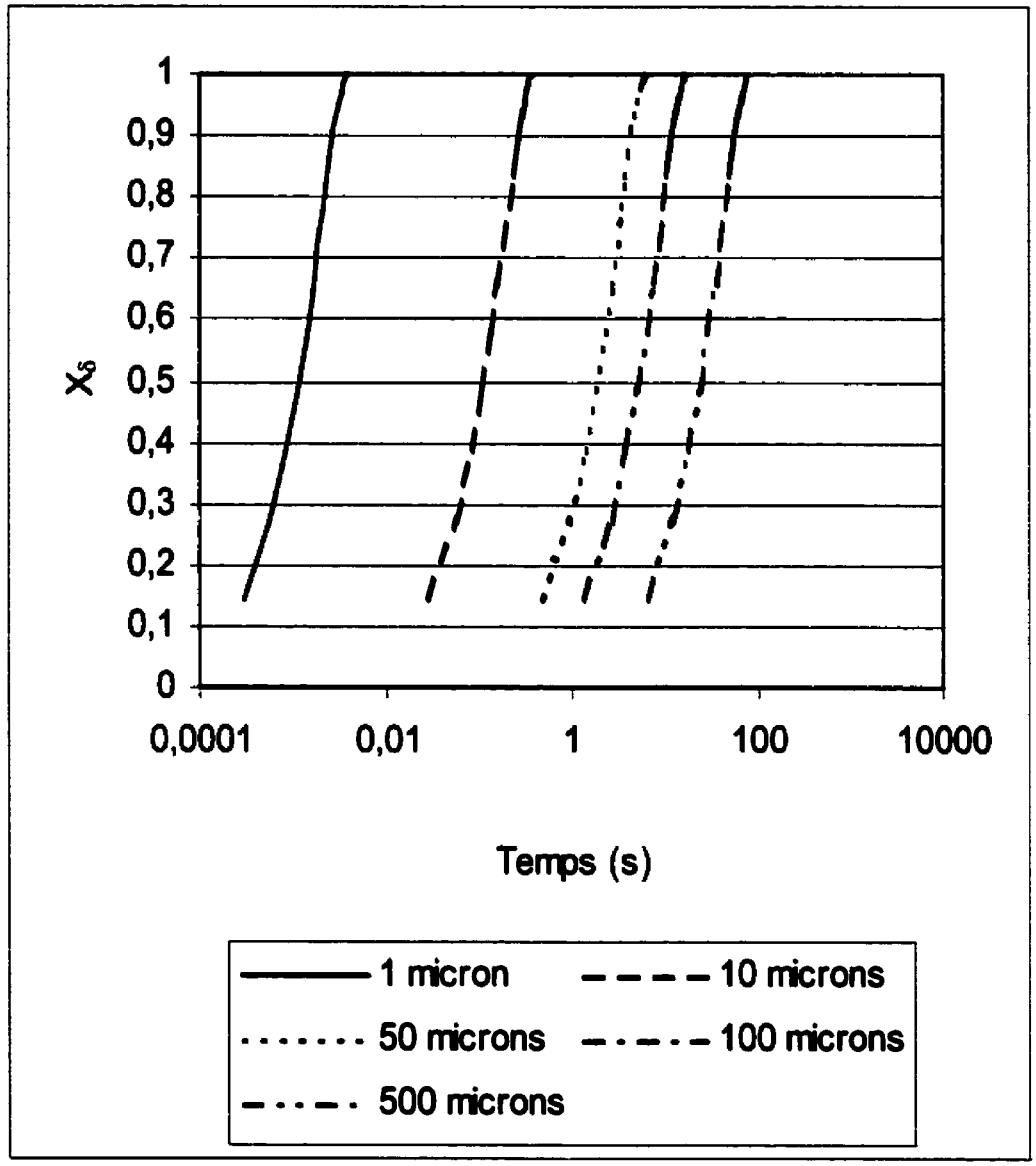


Figure 5.14 : Conversion en fonction du temps pour une particule de $FeZn_{10}$ ayant un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, pour $u_r = u_r^*$ (échelle de temps logarithmique)

Les résultats des calculs de modélisation sont présentés, avec une échelle de temps logarithmique, aux figures 5.11, 5.12 et 5.13, tandis que le temps requis pour la conversion complète est compilé, en fonction des paramètres de modélisation, au tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Temps pour la conversion complète (t*) d'une particule de $FeZn_{10}$, pour un diamètre initial de 1, 10, 50, 100 et 500 µm, en fonction de u_r ($u_r = 0$, $u_r = u_t$ et $u_r = u_r^+$) ainsi qu'en fonction de D^{Al}_{Zn} ($D^{Al}_{Zn} = 1 \times 10^{-9}$ et $6{,}88 \times 10^{-9}$ m^2/s)

	t* (s)					
	$u_r = 0$		$u_r = u_t$		$u_r = u_r^+$	
D^{Al}_{Zn} (m^2/s) ⇒ / d_0 (µm) ⇓	1×10^{-9}	6.88×10^{-9}	1×10^{-9}	6.88×10^{-9}	1×10^{-9}	6.88×10^{-9}
1	$2{,}77 \times 10^{-2}$	$4{,}03 \times 10^{-3}$	$2{,}74 \times 10^{-2}$	$4{,}0 \times 10^{-3}$	*$2{,}74 \times 10^{-2}$	*$4{,}0 \times 10^{-3}$
10	2,77	0,403	2,4	0,373	*2,4	*0,373
50	69,3	10,07	37,21	6,93	30,91	6,09
100	277,19 (4 min 37 s)	40,27	98,61 (1 min 39 s)	20,63	73,83 (1 min 14 s)	16,94
500	6929,78 (115 min 30 s)	1006,9 (16 min 47 s)	508,97 (8 min 29 s)	132,03 (2 min 12 s)	303,76 (5 min 4 s)	80,75 (1 min 21 s)

*aucune augmentation de u_r par la turbulence ($u_r^+ = u_t$)

5.2.1) Comparaison du modèle de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » avec les résultats des expériences effectuées à partir de particules formées *in situ*

Les figures 5.15 à 5.18 exposent les résultats de deux expériences, effectuées au Centre de Technologie Noranda par le présent auteur (Gauthier et Ajersch, 1996), portant sur la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » de particules produites *in situ*. On y observe une diminution importante du nombre de particules de δ durant les cinq premières minutes de transformation, puis un applanissement du taux de disparition entre cinq et quarante minutes. Aucune particule de δ n'a été détectée pour des temps de transformation excédant quarante minutes. En ce qui concerne les diamètres équivalents moyens des particules, ceux-ci sont plutôt constants pour toute la durée de la transformation, avec une valeur comprise entre 100 et 200 µm. On remarque aussi que les particules peuvent atteindre des diamètre de plus de 600 µm.

La vérification du modèle à partir des données expérimentales disponibles est possible si l'on trace des courbes du diamètre d'une particule de δ (calculé) en fonction du temps de transformation, que l'on compare ensuite avec les résultats présentés aux figures 5.17 et 5.18. Le tableau 5.7 sert de légende aux figures 5.19 et 5.20, où l'on peut comparer les courbes du modèle aux données expérimentales. Dans ce tableau, seulement deux valeurs de u_r (0 et u_t) sont utilisées car la différence entre les résultats du modèle pour $u_r = u_t$ et $u_r = u_r^+$ est faible, comme en fait foi le tableau 5.6. L'ajout des courbes pour $u_r = u_r^+$ ne ferait alors que compliquer inutilement l'interprétation des graphiques.

La figure 5.19 présente les courbes calculées pour des diamètres initiaux de δ de 100 et de 500 µm et ce, pour des temps de transformation allant de 0 à 60

minutes. On peut tout d'abord constater que pour un diamètre initial donné, le choix des paramètres de calculs (u_r et D^{Al}_{Zn}) influence considérablement les courbes obtenues. En effet, on observe une différence significative entre les courbes calculées pour $u_r = 0$ (lignes rouges) et $u_r = u_t$ (lignes bleues), ces dernières prédisant une conversion plus rapide des particules par rapport aux courbes précédentes. De la même façon, on remarque que plus D^{Al}_{Zn} est grand, plus la conversion est rapide (lignes pointillées comparées aux lignes pleines). On peut tout de même constater, pour une diamètre initial de 500 µm, que les courbes calculées « englobent » les données expérimentales et que les calculs avec $u_r = 0$ (lignes rouges) semblent reproduire plus fidèlement la cinétique de disparition de δ aux temps de transformation de 30 et 40 minutes, où quelques grosses particules (~90 à 360 µm) sont encore observées. Il semble alors qu'une valeur intermédiaire de D^{Al}_{Zn} conviendrait mieux à la modélisation pour les particules de grand diamètre initial.

Des tendances similaires sont observées à la figure 5.20, où l'on présente une vue détaillée des cinq premières minutes de transformation. Cependant, dans le cas des particules ayant une diamètre initial de 100 µm, la différence entre les courbes pour $u_r = 0$ (lignes rouges) et $u_r = u_t$ (lignes bleues) est moins prononcée et ce, à cause de l'effet moins prononcé de la turbulence sur le transfert de matière pour les diamètres plus faibles. On remarque toutefois que la courbe pour $u_r = 0$ et $D^{Al}_{Zn} = 1 \times 10^{-9}$ m^2/s (ligne pleine rouge) et un diamètre initial de 100 µm donne un temps de conversion d'environ 4 minutes et demi, ce qui se compare très bien à la chute très importante du nombre de particules de diamètre moyen similaire observée expérimentalement (figures 5.15 et 5.16).

Cette comparaison montre clairement que les résultats de la modélisation de la disparition de $FeZn_{10}$ lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » dépendent du choix des paramètres de calculs (u_r et D^{Al}_{Zn}). Néanmoins, le modèle analytique

permet d'obtenir des résultats plutôt satisfaisants et pourrait être validé lorsqu'une valeur précise de D^{Al}_{Zn} et des données de cinétique de transformation fiables seront disponibles.

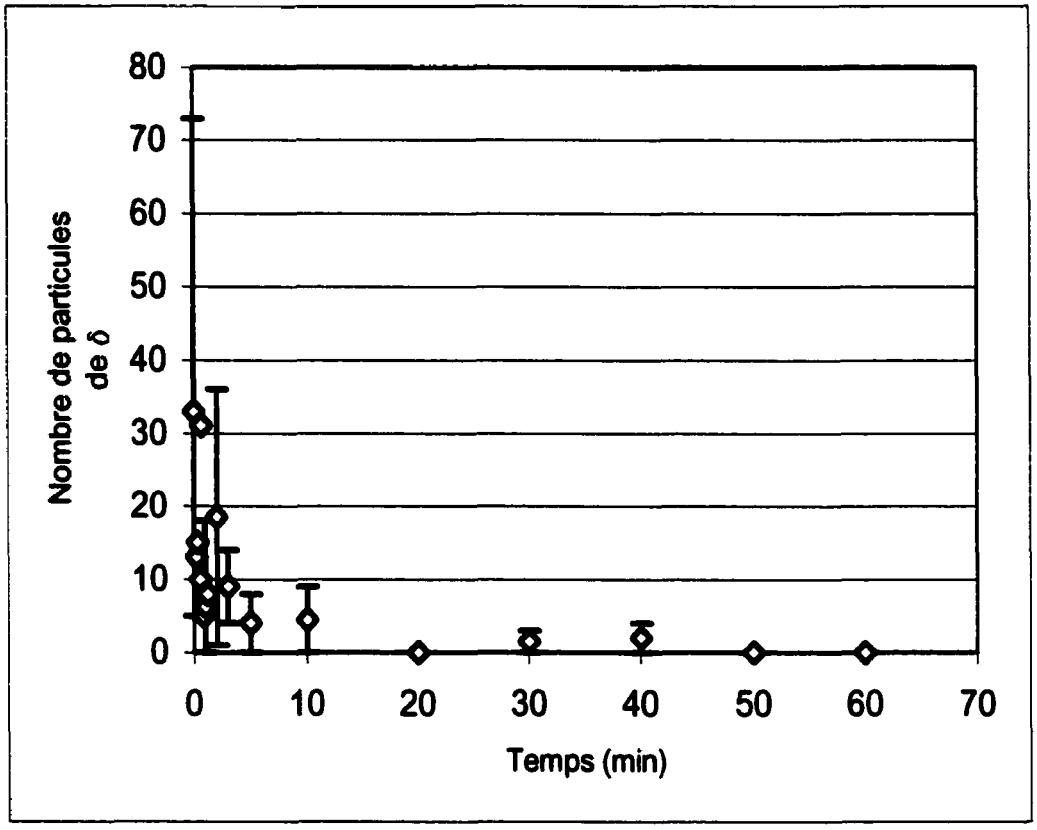


Figure 5.15 : Nombre de particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » (Gauthier et Ajersch, 1996)

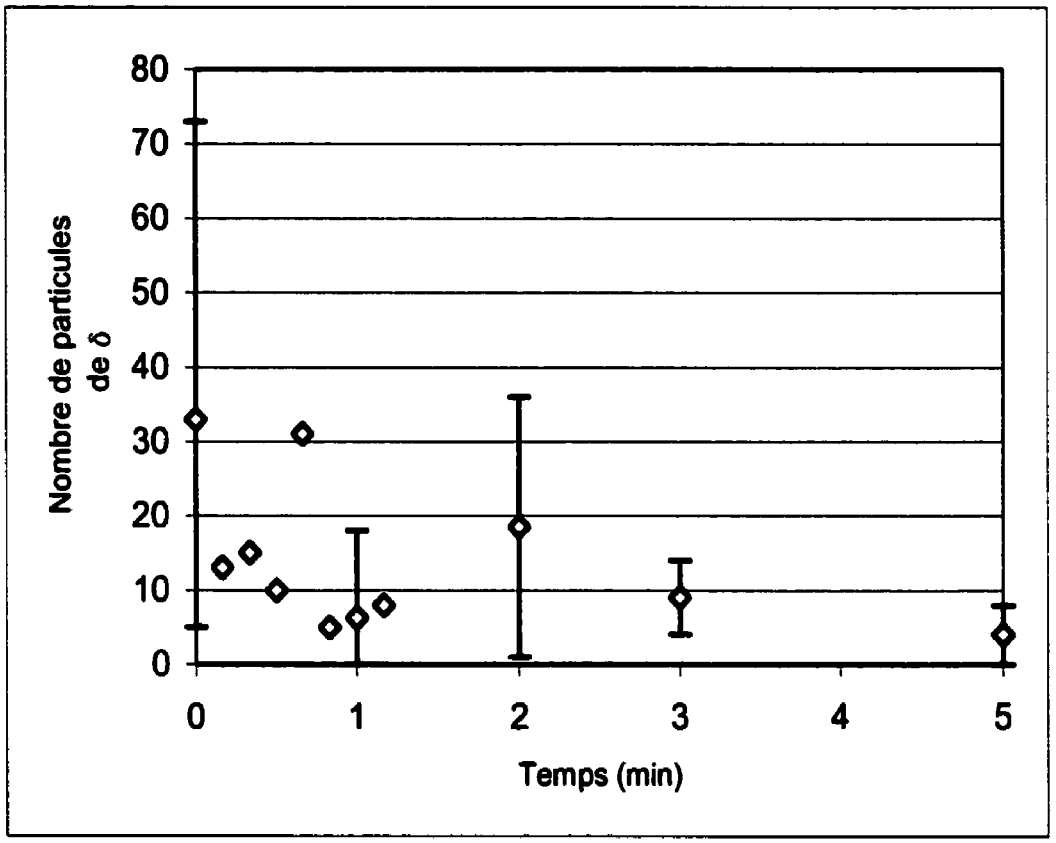


Figure 5.16 : Nombre de particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » (*vue détaillée des 5 premières minutes*)(Gauthier et Ajersch, 1996)

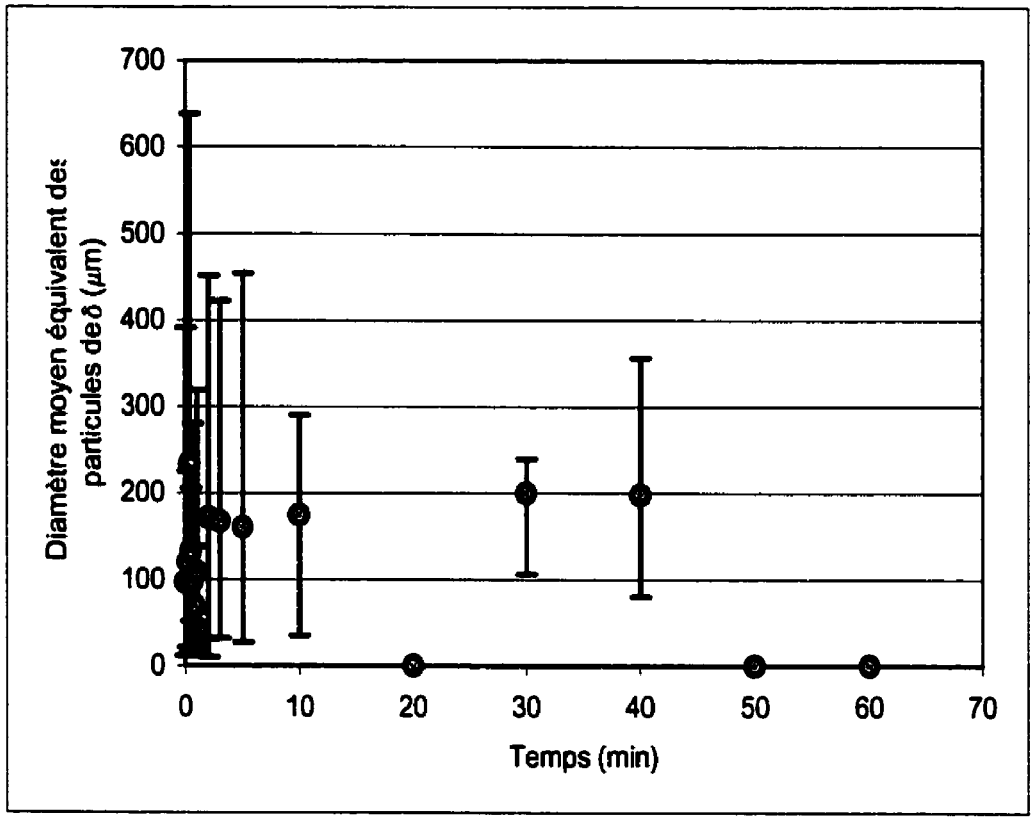


Figure 5.17 : Diamètre équivalent des particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »(Gauthier et Ajersch, 1996)

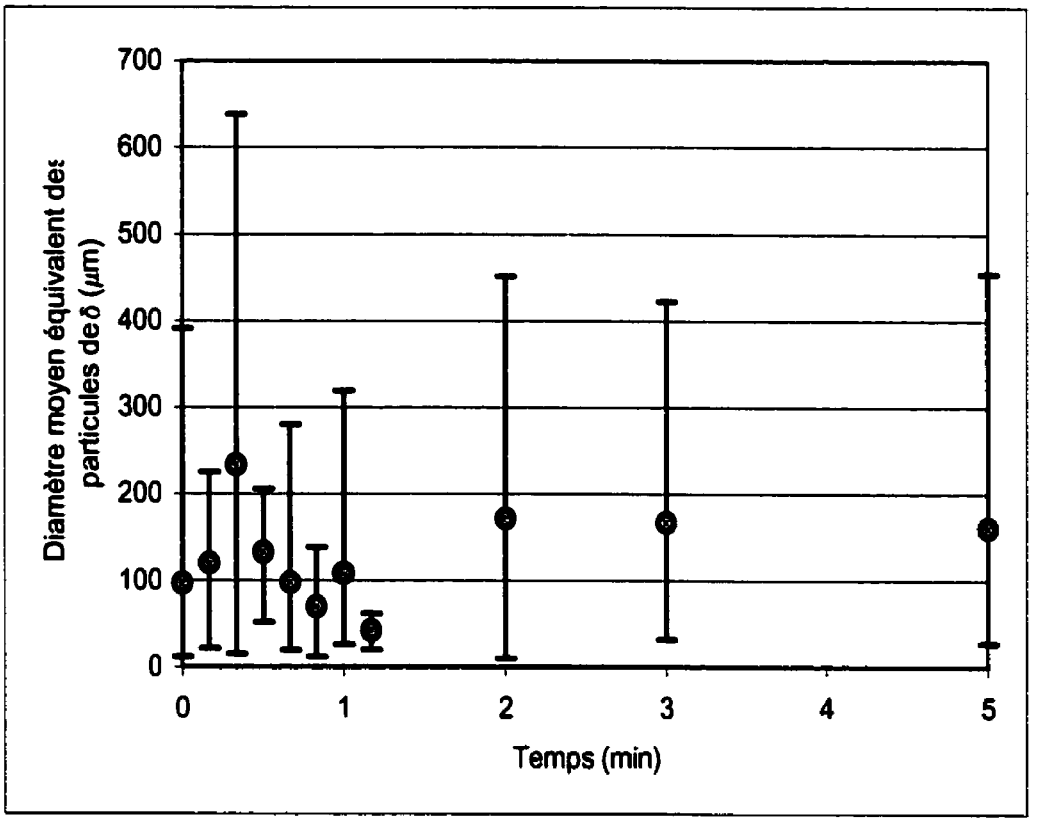


Figure 5.18 : Diamètre équivalent des particules de $FeZn_{10}$ en fonction du temps, transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » (*vue détaillée des 5 premières minutes*) (Gauthier et Ajersch, 1996)

Tableau 5.7 : Légende des figures 5.19 et 5.20 : comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)

D^{Al}_{Zn} (m^2/s)	$u_r = 0$	$u_r = u_t$
1×10^{-9}	Ligne pleine rouge	Ligne pleine bleue
$6{,}88 \times 10^{-9}$	Ligne pointilée rouge	Ligne pointilée bleue

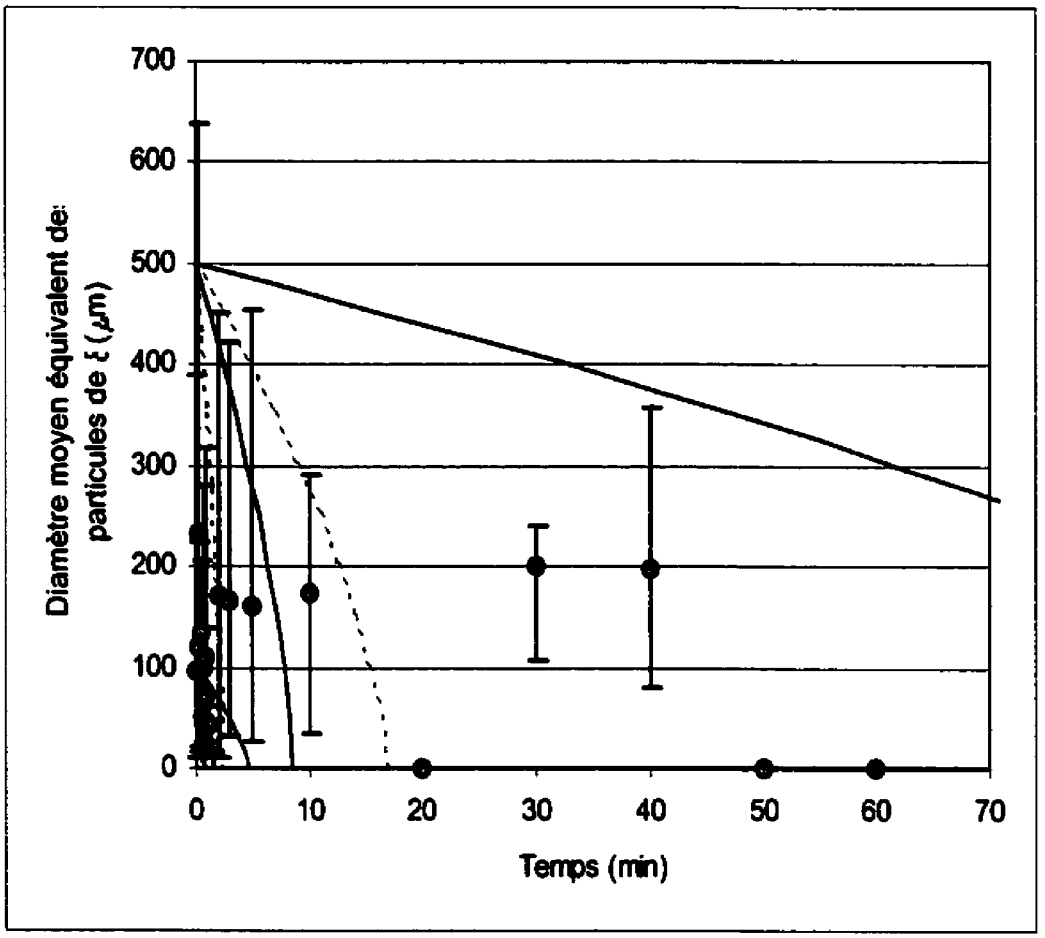


Figure 5.19 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux de la figure 5.17 (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)

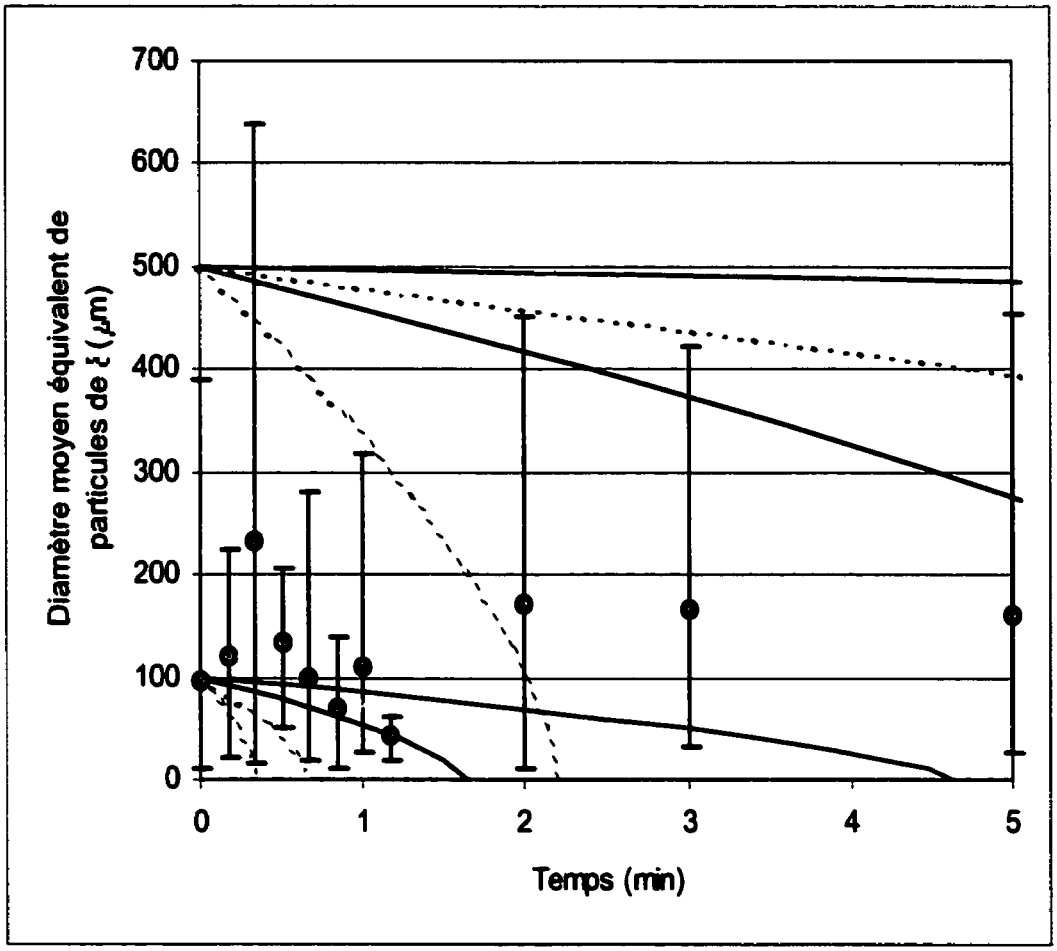


Figure 5.20 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux de la figure 5.18 (transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »)

CHAPITRE 6 : DISCUSSION

Cette thèse de doctorat présente les résultats d'une étude portant sur les transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », qui sont provoquées par une modification de la teneur en aluminium dans les alliages Zn(Al, Fe) liquides utilisés lors de la production de tôles galvanisées ou galvanisées alliées.

Plusieurs étapes ont dues être franchies afin d'atteindre les objectifs visés. La première, et non la moindre, fut la conception, la fabrication et la mise au point de la presse à chaud et du four à trois zones de contrôle, nécessaires à la synthèse des intermétalliques Fe_2Al_5 et $FeZn_{10}$. Évidemment, un tel travail ne se fait pas sans heurts. Toutefois, ces appareils, une fois rodés, ont permis de produire des matériaux intermétalliques de qualité constante d'une synthèse à l'autre.

La seconde étape, la conception et la préparation de la chambre d'expérimentation, a présenté sa part d'obstacles et de retards mais ce montage s'est révélé être tout à fait à la hauteur des aspirations de son modeste concepteur...

Enfin, la dernière étape, soit la réalisation des expériences de disque tournant, la caractérisation des interfaces et l'analyse des résultats obtenus, a dû être effectuée « à vitesse grand V ». On peut néanmoins affirmer que les objectifs minimaux du projet ont été atteints.

6.1) Synthèse de Fe_2Al_5

Les expériences de synthèse par combustion simultanée qui ont permis de produire le composé Fe_2Al_5 ont aussi permis d'obtenir les valeurs de certains

paramètres pertinents de cette réaction, notamment les températures d'allumage (T_{ig}) et de combustion (T_c) (voir tableaux 2.4 et 2.7). Les températures d'allumage mesurées pour les synthèse sans densification (682, 711 et 735°C) sont plus élevées que les 655 à 660°C prévus par le diagramme de phases Fe-Al, mais ceci pourrait être dû aux taux de chauffage élevés des comprimés avant le début de la réaction. En effet, certains auteurs (Philpot et al., 1987) ont observé que la température d'allumage de comprimés Ni-Al (allant de 5 à 30% at. Al) augmentait avec le taux de chauffage. Il est possible que le même phénomène se produise pour le système étudié au cours de la présente étude.

Les températures de combustion obtenues pour les synthèses sans densification sont très similaires entre elles (voir tableau 2.4). Cependant, la température adiabatique n'ayant pas été calculée, il n'est conséquemment pas possible de déterminer si une température de combustion plus élevée pourrait être atteinte avec les conditions expérimentales actuelles ou par le biais d'une procédure modifiée. Cependant, il est certain que les conditions expérimentales se rapprochaient davantage de conditions adiabatiques pour les synthèses en four tubulaire que pour celles en presse à chaud.

Pour ce qui est des températures mesurées dans le cas des synthèses avec densification, T_{ig} était compris entre 642 et 651°C, tandis que T_c variait de 872 à 923°C. Les températures d'allumage correspondent mieux à la température de l'eutectique riche en Al (~655°C), tandis que les température de combustion sont plus faibles que lors des expériences en four tubulaire et ce, à cause du contact de l'échantillon avec une matrice de pressage moins chaude que le four et que l'échantillon lui-même lors de la combustion.

Les résultats des analyses DRX montrent que le produit de réaction des expériences de synthèse par combustion est bien Fe_2Al_5 et que les poudres initiales de fer et d'aluminium semblent réagir complètement lors de la réaction. Les données de DRX de la littérature (fiche JCPDS, (Chen et al., 1990b; Ellner et Mayer, 1992)) concernant Fe_2Al_5 correspondent bien aux spectres obtenus lors de la présente étude, avec toutefois certaines différences au niveau des intensités et de l'angle (2θ) de certains pics. Il semble cependant que les données de Chen et al (1990b) soient celles qui correspondent le mieux aux spectres expérimentaux. Les données de DRX recueillies lors de la présente étude pourront éventuellement être proposées comme une alternative aux données plus anciennes énumérées ci-dessus.

La microscopie électronique à balayage a permis de démontrer que le produit de réaction des comprimés #13 (sans densification) et 21 (avec densification) semblait homogène autant du point de vue qualitatif (cartes rayons x) que quantitatif (mesures quantitatives EDS) et ce, pour des zones de diamètre supérieur à 1 µm. De plus, les analyses EDS quantitatives ont confirmé l'excellent contrôle de la composition des intermétalliques Fe-Al lors de la synthèse par combustion et ce, avec ou sans compression pendant l'expérience de synthèse.

Les expériences de synthèse/densification ont permis d'optimiser la technique afin de produire des disques denses de Fe_2Al_5. La présence de macropores est inhibée, mais il arrive qu'un disque contiennent un ou deux macropores de très petite taille (0,5 à 1 mm). Étant donné que le pourcentage maximal de la surface du disque occupée par ces pores est d'environ 2,5% (2 pores de 1 mm de diamètre sur un disque de 12,71 mm de diamètre), leur présence peut être considérée comme étant négligeable. De toute façon, la limite sécuritaire de pressage ayant été atteinte pour la presse à chaud (~ 220 MPa), il est

présentement impossible d'éliminer complètement ces pores par pressage à partir de l'équipement disponible.

6.2) Synthèse de δ

La synthèse de δ par homogénéisation sous vide de comprimés Fe-Zn s'est révélée être une tâche extrêmement difficile à réaliser. Néanmoins, cet objectif a été atteint dans le cadre de ce projet et les expériences de disque tournant ont pu être effectuées.

Toutefois, une homogénéisation plus courte (~10 jours au lieu de 20) aurait peut-être pu permettre de produire un échantillon de δ homogène. En effet, l'homogénéité de l'échantillon D4 (10 jours), telle que révélée par les résultats des mesures de composition par EDS quantitatif et les cartes rayons x qualitatives (pour le fer), peut avoir été influencée par la présence d'oxyde de zinc, clairement identifié par DRX et par cartographie rayons x (voir annexe A). Il serait important de vérifier ce point car, si un échantillon pouvait être produit en 10 jours, la production de disques de δ pourrait en être grandement accélérée.

La densification de δ, qui n'a pas été tentée avec la presse à chaud étant donné la trop grande volatilité du zinc, pourrait possiblement être obtenue en effectuant la synthèse dans une presse isostatique à chaud. Cette dernière devrait cependant permettre un recuit de longue durée à température *extrêmement* bien contrôlée, tout en soumettant l'échantillon à une pression suffisante pour obtenir un échantillon de δ dont la densité serait proche de sa densité théorique.

6.3) Expériences de transformation par disques tournants

Les expériences de transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant ont révélé que les transformations se produisent de façon similaire que l'on utilise un intermétallique synthétique *binaire* (présent travail) ou des particules *ternaires* formées *in situ* dans une bain d'alliage Zn(Al, Fe) liquide (Gauthier et Ajersch, 1996). Cette observation est importante car elle valide l'approche employée au cours du présent projet de doctorat.

Étant donné que l'on a observé une diffusion de Zn dans le Fe_2Al_5 (lors de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ») et une diffusion de Al dans δ (lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »), il est possible que le fait que les disques initiaux étaient constitués d'intermétalliques *binaires* ait influencé la séquence et la cinétique des réactions. Par contre, cet inconvénient n'a pu être évité au cours du présent projet et ce, même si plusieurs méthodes alternatives avaient été étudiées (utilisations d'intermétalliques ternaires, saturation des interfaces avant les expériences, etc).

L'approche expérimentale (disques tournants) a l'avantage de permettre de contrôler les conditions hydrodynamiques à la surface du solide en rotation et d'obtenir de l'information sur l'étape (ou les étapes) qui contrôle(nt) la cinétique de changement de phase pour chaque transformation. Si la cinétique est contrôlée par la diffusion dans le métal liquide, il est même possible d'obtenir des données quantitatives sur ces transformations, en l'occurrence, le coefficient de transfert de matière en phase liquide (k) et le coeficient de diffusion (dans l'alliage liquide) de l'espèce transférée. Ces résultats, combinés à une étude des interfaces en fonction du temps de réaction et de la vitesse de rotation, devraient fournir tous les outils nécessaires afin de dresser un portrait

complet et réaliste du (ou des) mécanisme(s) de transformation pour les réactions « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ».

Certes, pour ce faire, il est crucial d'obtenir des résultats expérimentaux *fiables*, *précis* et *reproductibles*. Malheureusement, ces conditions n'ont pas été complètement réunies au cours de ce travail doctoral et ce, malgré tous les efforts fournis afin de réduire les incertitudes expérimentales.

Il aurait fallu, tout d'abord, que chaque essai soit reproduit *au moins* trois fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats et d'augmenter la certitude quant aux valeurs quantitatives obtenues en fonction des paramètres expérimentaux (concentrations dans le métal liquide, compositions aux interfaces, épaisseurs des couches interfaciales, valeurs calculées de k et de D_L, etc). Par contre, la procédure de correction des valeurs obtenues par EDS quantitatif, présentement en développement (Hovington et al.), devrait permettre de corriger les valeurs mesurées et d'améliorer ainsi l'interprétation des mécanismes de transformation.

En ce qui a trait aux valeurs obtenues pour la concentration du métal liquide en fonction du temps de transformation (%poids Al et Fe), on constate que, pour certaines expériences, ces valeurs restent sous la teneur initiale visée pour toute la durée de transformation (ex. % Fe pour DT3, % Al pour DT6, % Al pour RD2). Ceci indique alors que pour ces expériences, la force motrice pour la transformation est différente de celle visée, ce qui peut influencer la cinétique de transformation. En effet, si par exemple la teneur en fer est significativement inférieure à sa limite de solubilité lors d'une expérience, il est possible qu'un transfert de matière survienne entre le solide et le liquide non seulement à cause de la concentration initiale en Al, qui force la transformation d'un intermétallique à l'autre, mais aussi afin de saturer le liquide en Fe. On ne peut

toutefois pas quantifier l'effet de ces différences de concentration sur les résultats obtenus au cours de la présente étude.

6.3.1) Transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »

Pour ce qui est de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », l'analyse quantitative du transfert de matière dans l'alliage liquide par les équations {3}, {5} et {12} est limitée par le fait que la tendance observée ne *semble* pas suivre celle dictée par le coin riche en zinc du diagramme d'équilibre Zn-Al-Fe à 460°C (figure 1.1). En effet, l'immersion d'un disque de Fe_2Al_5 en rotation dans un alliage Zn + 0,11 % poids Al + 0,0283 % Fe devrait provoquer une *augmentation de la concentration en aluminium effectif et* une *diminution du fer dissous* et ce, jusqu'à ce que le liquide atteigne une composition finale de 0,1366 % Al (effectif) et 0,0266 % poids Fe (dissous). À cette composition, le liquide est en équilibre à la fois avec δ et Fe_2Al_5, ce qui devrait, de tout évidence, arrêter la réaction.

Malheureusement, cette tendance n'a pas été observée au cours de la présente étude; les teneurs en fer « total » et dissous augmentaient et l'aluminium « total » et effectif demeuraient constants avec le temps d'immersion. On ne peut alors utiliser les équations relatives au transfert de matière par disque tournant car il n'y a plus de concentration de saturation (C_s) valide pour effectuer les calculs. Par contre, ceci ne veut pas dire que les résultats obtenus ne sont pas représentatifs de ce qui se passe réellement au cours de la transformation. Ainsi, la variation de la concentration en fer total, plus précise que la teneur en Al « total », augmente de façon indéniable durant les expériences. Il est alors possible, mais non certain, que la présence de la couche interfaciale Fe-Zn « influence » de façon assez significative le transfert de matière en phase liquide pour que le traitement des données par les équations relatives aux

disques tournants ne soit pas possible. Par exemple, le transfert de matière par l'arrachement de morceaux de δ(Al) ne peut être quantifié par ces équations.

D'un autre côté, l'imprécision des concentrations en Al « total » est telle qu'il se pourrait que le transfert de matière *réel* suive la tendance prévue, mais qu'il soit impossible de le « voir » à partir des résultats des analyses de métal liquide par absorption atomique. Ce problème pourrait possiblement être résolu par une amélioration de la procédure expérimentale.

En ce qui a trait à la couche interfaciale, outre la correction des mesures EDS quantitatives, il serait utile d'effectuer de nouvelles attaques chimiques sur les coupes des interfaces avec un réactif efficace (possiblement le Nital 1,5% pendant moins de 30 secondes (É. Baril)). Des évaluations de l'épaisseur de la couche par analyse d'image sur plusieurs champs (au moins 5 ou 6) seraient alors possibles et pourraient fournir des renseignements plus précis quant à la croissance de la couche en fonction du temps et des conditions hydrodynamiques. De même, une dissolution de la « goutte » de zinc et l'observation de la morphologie de la couche *par le dessus*, complémentée par des analyses en diffraction des rayons x sur la couche (en angle rasant, si nécessaire), permettraient de tirer le maximum d'information de chaque échantillon et pourraient aider à la compréhension des mécanismes de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ ».

Enfin, il pourrait être intéressant de mesurer les teneurs en impuretés du Fe_2Al_5 produit par synthèse par combustion, notamment l'oxygène et le carbone, et de les comparer avec les concentrations obtenues pour du Fe_2Al_5 produit par coulée (Dionne et al., 1997a; Dionne et al., 1997b). Les résultats de cette comparaison pourraient peut-être permettre d'expliquer la plus grande difficulté de mouillage rencontrée pour le Fe_2Al_5 produit par synthèse par combustion

(quantité d'oxydes plus importante?). De plus, ces résultats pourraient indiquer la nécessité d'une reprise des expériences de transformation par disque tournant, mais cette fois à partir de Fe_2Al_5 produit par coulée, afin de vérifier si la teneur en impuretés influence le mécanisme et/ou la cinétique de changement de phase.

6.3.2) Transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

Les expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » par disque tournant ont été, en quelque sorte, mieux « réussies » que les expériences portant sur la réaction inverse. En effet, les concentrations en fer (« total » et dissous) et en aluminium (« total » et effectif) suivent la tendance prévue par le diagramme de phase (figure 1.1) et ont permis d'effectuer des calculs de coefficient de transfert de matière pour le fer dans la phase liquide. Les valeurs de ces coefficients (de 2,95 à 4,54 $\times$ 10^{-6} m/s) sont de l'ordre de grandeur des « k » normalement obtenus pour la dissolution des métaux dans les métaux liquides (10^{-4}-10^{-6} m/s (Eremenko et Natanzon, 1970)). Toutefois, étant donné qu'il est difficile de conclure quant à la linéarité de la relation « k vs $\omega^{1/2}$ », le contrôle de la cinétique de transformation ne peut présentement être attribué à la diffusion du fer dans l'alliage liquide.

Cependant, il est possible que ces résultats, que l'on ne peut qualifier que de préliminaire (à cause de l'absence de répliques au niveau des expériences), soient influencés par le fait que les disques de δ étaient poreux. En effet, la présence de pores dans l'alliage Zn(Al, Fe) près de l'interface a été observée pour tous les échantillons des expériences de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ». Dans le cas des expériences d'une durée de 14 heures (RD1, RD2 et RD4), la taille et le nombre de pores augmentait avec la vitesse de rotation jusqu'à former une couche presque uniforme à l'interface pour ω = 1030 tours/min

(figure 3.56). Les résultats des calculs pour l'évaluation de « k » ont montré que les points du graphique de la figure 4.8 étaient très dispersés pour cet échantillon et que le coefficient de transfert de matière résultant (tableau 4.1) ne suivait pas la tendance suivie pour les deux autres vitesses de rotation (où k augmente avec ω).

Ceci met en lumière le fait que l'obtention de *données quantitatives fiables* sur la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » à partir de disques poreux de δ peut être difficile, voire carrément impossible. La présence de bulles d'air dans l'alliage liquide près de l'interface pourrait nuire au transfert de matière. De plus, la porosité des disques de δ influence sûrement la diffusion des espèces dans cet intermétallique (infiltration de métal liquide), en plus de perturber les mesures EDS quantitatives (milieux poreux, résidus de polissage (Al_2O_3) dans les pores), ce qui nuit à l'interprétation du mécanisme de transformation. Il serait alors impératif de produire des disques denses de δ et de reprendre les expériences afin d'éliminer « les inconnues » que représentent les pores dans δ et la présence de bulles d'air dans le métal liquide à l'interface.

En ce qui a trait au mécanisme lui-même, il est évident que l'on assiste à une dissolution du disque de δ suivie d'une précipitation de Fe_2Al_5 dans le liquide près de l'interface. Cependant, les étapes précises de ce mécanisme (diffusion des espèces dans δ et dans le métal liquide, germination et croissance de Fe_2Al_5, etc) restent obscurs. La procédure de correction des valeurs EDS pour des milieux non-homogènes devrait toutefois aider à l'interprétation des étapes de transformation se déroulant dans le $FeZn_{10}$. Dans le cas du transfert de matière dans le liquide, une amélioration de la précision des valeurs de concentration de l'aluminium dans le métal liquide serait souhaitable, mais n'est pas possible à l'heure actuelle.

Il est important de souligner que lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ », la saturation de δ en aluminium semble se produire en grande partie *par substitution entre le fer et l'aluminium.* Ce phénomène n'avait jamais été observé auparavant, ce qui constitue en soit un résultat très intéressant en ce qui a trait à l'intéraction des phases Fe-Zn et les alliages d'intérêt pour la galvanisation. Toutefois, cette observation n'amène aucun indice supplémentaire quant à la dissolution subséquente de « δ(Al) » dans l'alliage liquide, ni sur la précipitation homogène de Fe_2Al_5.

La présence d'une zone de composition 4,66% poids Al + 4,23% poids Fe (balance Zn) lors de la dissolution de δ(Al) durant l'expérience RD2 (voir figure 3.55 et tableau 3.22) pourrait par contre aider à mieux comprendre le mécanisme de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ ». En effet, si la composition à ce point n'est pas due à une anomalie lors de la caractérisation et qu'on la positionne (après conversion : 10,52% *atomique* Al + 4,61% *atomique* Fe (balance Zn)) sur le diagramme de phases « métastables » à 450°C (et non 460°C) de Perrot, Tissier et Dauphin (1992), on constate que ce point tombe presque sur la frontière entre les zones d'équilibre métastable « liquide + δ(Al) » et « liquide + δ(Al) + $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ ». Ceci veut dire que ce point représente peut-être une étape intermédiaire de la composition du liquide lors de la dissolution de $\delta(Al)_{solide}$ vers la composition d'équilibre stable du liquide, qui est située dans la zone biphasée « liquide + $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ ». Évidemment, une telle hypothèse mériterait d'être vérifiée tout d'abord par une analyse plus systématique de régions similaires à celle analysée à la figure 3.55, mais aussi par la confirmation de la position des compositions obtenues sur le diagramme de phases (stables ou métastables) Zn-Al-Fe *à 460°C.*

Enfin, une méthode d'attaque chimique des interfaces δ / Zn(Al,Fe) devrait être développée afin de faciliter et d'accélérer l'analyse de ces interfaces au MEB, qui ne sont discernables que par cartographie rayons x.

6.4) Modélisation analytique de la transformation des particules intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation

6.4.1) Modélisation de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ »

Les résultats de la modélisation analytique de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » au niveau des particules en suspension dans les bains de galvanisation montrent que le modèle est plutôt en accord avec les quelques données disponibles (Gauthier et Ajersch, 1996). En effet, malgré l'éternelle limitation que représente le manque de données sur la diffusion dans les phases d'intérêt pour la galvanisation, le temps pour la conversion complète d'une particule de Fe_2Al_5, calculé à partir d'un D^{Zn}_{δ} hypothétique, est comparable aux données (approximatives) de transformation de Gauthier et Ajersch (1996).

Toutefois, certaines des hypothèses simplificatrices du modèle en limitent la précision. Tout d'abord, l'hypothèse de la contre-diffusion équimolale des espèces dans δ n'est pas vraiment respectée car pour 4 moles de Zn qui diffusent vers l'interface Fe_2Al_5 / δ, 1 mole de Al diffuse de cet endroit jusqu'à l'interface δ / $Zn(Al, Fe)_{Liq.}$. Cette hypothèse est nécessaire pour simplifier les calculs et obtenir une solution analytique au problème, mais peut augmenter l'erreur au niveau des calculs (qui est difficilement quantifiable) (Doraishwamy et Sharma, 1984).

Puis, l'hypothèse du régime quasi-permanent n'est pas vraiment respectée dans le cadre de la modélisation de la transformation telle qu'effectuée dans ce travail

doctoral. En effet, cette supposition est valide si la concentration de l'espèce réactive est beaucoup plus faible que la densité molaire du solide, c'est-à-dire si $((C^{Zn}_{Bulk} * M_\delta) / \rho_\delta) < 10^{-3}$ (Doraishwamy et Sharma, 1984). Pour la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » avec Zn comme espèce réactive, ce rapport vaut 5,826 (!). L'hypothèse de la quasi-permanence n'est donc pas respectée.

Cet obstacle pourrait être contourné si l'on développait un modèle similaire, mais basé sur la *sortie de l'aluminium* de l'interface Fe_2Al_5 / δ jusque dans l'alliage liquide, plutôt que sur la *pénétration du zinc* jusqu'à l'interface Fe_2Al_5 / δ. Une tentative de dérivation des équations pour un tel modèle a été effectuée au cours de ce projet de doctorat, mais n'a pas fourni d'équations analytiques satisfaisantes (solution indéfinie aux conditions limites). Cependant, très peu de temps a pu être consacré à cette tentative et il n'est pas impossible qu'une solution analytique satisfaisante puisse être obtenue.

Un tel modèle aurait aussi l'avantage de rendre envisageable l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion de l'aluminium dans le métal liquide. Ceci élargirait la capacité « d'exploration » des différentes hypothèses de contrôle de la cinétique de la transformation. De plus, étant donné que l'équilibre des phases (dans le coin riche en zinc du diagramme Zn-Al-Fe) est dicté par la concentration en *aluminium* dans le bain d'alliage liquide, et non par sa concentration en *zinc*, ce modèle pourrait peut-être servir de base à une modélisation numérique permettant de tenir compte de la variation de la composition du métal liquide lors de la transformation de plus d'une particule (contrairement au présent modèle). Ce modèle de transformation, intégré à une simulation par éléments finis de l'écoulement dans un bain de galvanisation (Binet, 1996; Gagné et Gaug, 1998; Paré et al., 1995), constituerait un outil puissant permettant de simuler la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et de suivre l'évolution de la chimie du bain et de la taille des particules lors d'une baisse de la concentration

d'aluminium dans l'alliage liquide (par exemple, lors du changement de production de tôles galvanisées à galvanisées alliées).

6.4.2) Modélisation de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »

La modélisation analytique de la disparition d'une particule de δ lors de la transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » a pu être effectuée avec un certain succès. En effet, le temps calculé de conversion complète (t*) d'une particule de $FeZn_{10}$ en fonction de d_0, u_r et D^{Al}_{Zn} est plutôt similaire au temps de disparition de particules de δ lors d'expériences réalisées à partir de particules formées *in situ* (Gauthier et Ajersch, 1996). Cependant, il faut tenir compte du fait que les données de cette dernière étude ne sont qu'approximatives et ne permettent pas une comparaison « à toute épreuve » des résultats des calculs avec la cinétique de disparition *réelle* des particules.

Encore une fois, l'absence complète de données sur la diffusion des espèces pertinentes dans les alliages Zn(Al, Fe) liquides limite la précision des calculs, qui doivent alors être présentés pour une « gamme » de valeurs hypothétiques de D^{Al}_{Zn}. Dans une telle situation, il devient difficile de déterminer, lorsque les calculs d'une modélisation produisent des valeurs qui ne concordent pas avec des résultats expérimentaux « ultra fiables », si le problème provient des « constantes approximées » ou plutôt des *mécanismes fondamentaux* sur lesquels le modèle est basé.

Néanmoins, le modèle présente un avantage certain : il est basé sur la diffusion de l'aluminium dans l'alliage liquide. Une modification du modèle afin de tenir compte de la variation de la chimie du métal liquide provoquée par la transformation d'un grand nombre de particules pourrait être effectuée, et ce

modèle pourrait alors être intégré à une simulation par éléments finis de l'écoulement dans un bain de galvanisation industrielle.

Si un tel modèle pouvait être développé, trois principaux obstacles devraient être surmontés, outre l'obtention de coefficients de diffusion précis et fiables. Le premier est l'intégration de la germination homogène et de la croissance de particules de Fe_2Al_5 qui survient parallèlement à la dissolution de δ. Ce phénomène, dont la modélisation semble difficile mais pas impossible (Füredi-Milhofer et Walton, 1981; Garside, 1985; Mullin, 1972a; Mullin, 1972b), influence assurément l'évolution de la composition de l'alliage liquide en consommant du fer et de l'aluminium.

Le deuxième obstacle à surmonter est la détermination de la relation entre k et u_r pour la dissolution des particules de δ dont le diamètre excède environ 40 µm. Cet objectif pourrait être atteint en réalisant des expériences de transformation à partir de particules formées *in situ* et ce, dans un réacteur solide-liquide agité mécaniquement (RSLAM). Ce type d'expérience faisait partie des objectifs initiaux du présent projet de doctorat, mais des considérations temporelles ont forcé la mise à l'écart de cette partie du projet. La très faible fraction volumique de particules dans les alliages Zn(Al, Fe) liquide aux compositions d'intérêt pour la galvanisation rendrait toutefois ces expériences ardues car le bilan de masse nécessaire à la détermination de k est basé sur des analyses d'image de sections polies d'échantillons prélevés à différents moments de la réaction. L'utilisation de sondes à aluminium durant ces expériences pourrait améliorer la précision des résultats mais ne pourrait se substituer à l'analyse de la variation de la taille des particules en fonction du temps de réaction.

Le troisième obstacle, et non le moindre, serait d'évaluer, une fois obtenue la relation « k vs u_r », la valeur de u_r en fonction de l'écoulement et de la taille des

particules *dans un bain de galvanisation*. Précisons tout de suite que cette tâche serait sûrement impossible vu l'état actuel des connaissances scientifiques. Cependant, voici une étape où le fameux « jugement d'ingénieur » pourrait intervenir et où de nécessaires approximations permettraient probablement d'obtenir des résultats satisfaisants.

Évidemment, si l'on suppose que les particules intermétalliques sont *toutes* de diamètre inférieur à 40 µm, les deux derniers obstacles n'ont plus à être surmontés...

Et maintenant, si l'on désire établir un lien entre les cinétiques de transformation obtenues lors des expériences de disque tournant et de transformation de particules *in situ* (Gauthier et Ajersch, 1996), on peut constater (outre les mécanismes similaires) que la cinétique de transformation « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » est plus rapide que celle de la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et ce, pour les deux approches expérimentales avec un même temps de réaction de 60 minutes (voir figures 3.6 et 3.29, et figures 5.5 et 5.14). Ceci est en accord avec les observations qui veulent que les cristaux se dissolvent généralement plus vite qu'il ne croissent et ce, pour une même force motrice (différence de concentration) (Mullin, 1972a). De plus, les modèles analytiques de transformation prédisent aussi une cinétique plus rapide pour la disparition de δ (figure 5.12) que pour la transformation de « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » (figure 5.4).

CHAPITRE 7 : CONCLUSION

Les transformations de phase survenant au sein des alliages Zn(Al, Fe) liquides lors de la production de tôles galvanisées ou galvanisées alliées ont été étudiées en laboratoire grâce à la méthode du disque tournant. Les intermétalliques Fe_2Al_5 et $FeZn_{10}$ (aussi appelé δ) ont été synthétisés à partir de poudres métalliques et des disques de ces composés ont été immergés et mis en rotation (en régime laminaire) dans des alliages liquides à 460°C. Les disques de Fe_2Al_5 ont été plongés dans une alliage liquide où δ est en équilibre (Zn + 0,11% poids Al + 0,0283% poids Fe), tandis que les disques de δ ont été mis en contact avec un alliage liquide où Fe_2Al_5 est stable (Zn + 0,20% poids Al + 0,0103% Fe) et ce, afin de simuler les transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » causées par une variation de la teneur en aluminium dans les bains de galvanisation industriels.

La transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » survient par la formation d'une couche de δ à l'interface Fe_2Al_5 / $Zn(Al, Fe)_{Liq.}$. Cette couche interfaciale est plus épaisse pour les périodes d'immersion plus longues, mais aucune corrélation n'a pu être établie entre l'épaisseur de la couche et la vitesse de rotation du disque de Fe_2Al_5. Des mesures par EDS quantitatif ont été effectuées au niveau de la couche et du substrat Fe-Al, et il semble que le zinc diffuse dans le Fe_2Al_5 lors de la transformation. Toutefois, les valeurs quantitatives obtenues dans δ et dans le Fe_2Al_5 doivent être corrigées afin de tenir compte de l'hétérogénéité de l'ensemble Fe_2Al_5 / δ / Zn(Al, Fe); une telle correction devrait être possible sous peu. D'ici là, il est impossible de préciser si une (ou des) espèce(s) diffuse(nt) à travers de la couche de δ lors de la transformation.

Du côté de l'alliage liquide, on note une augmentation de la teneur en fer « total » du bain avec le temps ainsi qu'avec la vitesse de rotation; ceci sugère

que les conditions hydrodynamiques dans le métal liquide influencent la cinétique de réaction. Cependant, la concentration en aluminium « total » semble rester constante dans les limites de détection de cet élément (où les barres d'erreur sont relativement grandes).

À partir de ces quelques résultats, le mécanisme de transformation suivant est proposé :

i) Germination d'une mince couche de δ à l'interface ;
ii) Diffusion du zinc dans δ jusqu'à l'interface Fe_2Al_5 / δ ;
iii) Diffusion du zn dans le substrat de Fe_2Al_5 ;
iv) Formation de δ à l'interface Fe_2Al_5 / δ ;
v) Diffusion du fer et de l'aluminium de l'interface Fe_2Al_5 / δ jusqu'à l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$;
vi) Formation de grains de δ(Al) à l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$ et détachement de ces derniers ***ou*** diffusion de Fe et Al de l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$ et précipitation de δ(Al) à partir de l'alliage liquide.

La transformation « δ → Fe_2Al_5 » se produit par la dissolution du $FeZn_{10}$ et la précipitation, dans le métal liquide, de particules de Fe_2Al_5 et ce, près de l'interface δ / Zn $(Al,Fe)_{Liq.}$. Les teneurs en fer « total » et en aluminium « total » de l'alliage liquide augmentaient et diminuaient, respectivement, avec le temps d'immersion lors de cette transformation. Le coefficient de transfert de matière pour le fer dans la phase liquide (en fonction de la vitesse de rotation) a été évalué à partir de ces résultats. L'intervalle d'erreur sur les valeurs de « k » n'étant pas connu, le contrôle de la cinétique de transformation n'a pu être attribué à un mécanisme précis (diffusion du fer dans le métal liquide, réaction interfaciale ou les deux). Cependant, le caractère poreux des disques de δ

pourrait influencer la cinétique de transfert de matière, des bulles d'air ayant été détectées, près de l'interface, dans l'alliage Zn (Al,Fe) solidifié à la surface de δ. Il est toutefois important de souligner le caractère préliminaire des résultats *quantitatifs* de cette étude ainsi que des conclusions qui sont tirées à partir des dits résultats. En effet, aucune réplique des essais expérimentaux n'a pu être effectuée dans le cadre de ce projet de doctorat. De telles répliques sont nécessaires afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus lors des expériences de transformation par disque tournant. On peut toutefois affirmer que les mécanismes de transformation observés pour « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » en employant des disques tournants sont essentiellement les mêmes que lors d'expériences réalisées à partir de particules formées *in situ*. Ceci semble valider l'approche expérimentale suivie au cours du présent projet.

Deux modèles analytiques simples ont été utilisés afin de modéliser les transformations « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » et « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » pour une particule intermétallique en suspension dans un alliage liquide Zn (Al,Fe) à 460°C. Pour la transformation « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ », où le contrôle de la cinétique est attribué à la diffusion de Zn dans la couche de δ se formant sur la particule Fe-Al initiale, les résultats des calculs se comparent favorablement aux données expérimentales disponibles. Dans le cas de la transformation inverse (« $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ »), la modélisation de la disparition de δ en fonction du temps, pour une cinétique contrôlée par la diffusion de l'aluminium dans le métal liquide, résulte en des temps de conversion généralement plus faibles que ceux tirés de la littérature. Cependant, le choix des paramètres de calcul, en l'occurrence « u_r » et « D^{Al}_{Zn} », influence considérablement les calculs. Le modèle peut tout de même être considéré comme étant satisfaisant.

Les résultats obtenus lors de cette thèse de doctorat permettent de prendre conscience de la complexité des phénomènes étudiés, mais aussi des difficultés

expérimentales qui ont dû être surmontées afin d'atteindre de façon partielle les objectifs visés. Afin d'en tirer un maximum d'informations, un projet de cette envergure aurait nécessité un support technique et financier beaucoup plus important.

Quelques modifications pourraient éventuellement être apportées à la méthodologie actuelle (utilisation de disques denses de δ, répliques des essais, correction des valeurs EDS, obtention des épaisseurs des couches interfaciales par analyse d'image systématique, etc) afin d'obtenir des résultats reproductibles et d'une plus grande précision. Ceci nécessiterait manifestement un certain investissement en « temps-argent-personnel ». Toutefois, l'obtention de données quantitatives permettant la prédiction de la cinétique des transformations « $\delta \rightarrow Fe_2Al_5$ » et « $Fe_2Al_5 \rightarrow \delta$ » serait d'une grande utilité à quiconque désire modéliser les phénomènes se déroulant dans les bains de galvanisation industriels. Ceci représenterait une contribution importante à l'optimisation de la gestion des bains d'alliages Zn(Al,Fe) liquides faisant partie des lignes de galvanisation en continu.

RÉFÉRENCES

Baril, É. (1999). "Étude de la cinétique de formation et du bris de l'inhibition des réactions Fe/Zn lors de la production de revêtements galvanisés et galvanisés-alliés," Thèse de doctorat (Ph.D.), École Polytechnique de Montréal, Montréal.

Bélisle, S., Lezon, V., and Gagné, M. "The Solubility of Iron in Continuous Galvanizing Baths." *21th Meeting of the Galvanizers Association*, Monterrey, Mexico, 1-23.

Besseyrias, A., Dalard, F., Rameau, J. J., and Baudin, H. (1997). "Electrochemical Behavior of Zinc-Iron Intermetallic Compounds in an Aqueous Solution Containing NaCl and $ZnSO_4$." *Corrosion Science*, 39(10-11), 1883-1896.

Binet, C. (1996). "Modélisation de l'écoulement du zinc liquide dans une cuve de galvanisation d'acier," Mémoire de maîtrise (M.Sc.A.), École Polytechnique, Montréal.

Borzillo, A. R., and Hahn, W. C. (1969). "Growth of the Inhibiting Aluminium-Rich Alloy Layer on Mild Steel During Galvanizing in Zinc that Contains Aluminium." *Transactions of the ASM*, 62, 729-739.

Brown, A. M., and Ashby, M. F. (1980). *Acta Metallurgica*, 28, 1085-1101.

Chen, Z. W., Sharp, R. M., and Gregory, J. T. (1990a). "Fe-Al-Zn Ternary Phase Diagram at 450°C." *Materials Science and Technology*, 6(12), 1173-1176.

Chen, Z. W., Sharp, R. M., and Gregory, J. T. (1990b). "Lattice Parameters and Interplanar Spacings of Fe_2Al_5 and Fe_2Al_5-Zn_x." *Materials Forum*, 14, 130-136.

Cochran, W. G. (1934). "The Flow due to a Rotating Disc." *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 30, 365-375.

Coddington, T. Q., and Cook, D. C. "Study of the Microstructure of Fe-Zn-Al Ternary Alloys." *Galvatech'95*, Chicago, Illinois, USA, 515-517.

Constantineau, P. (1996). "Cinétique de dissolution du Fe_2Al_5 dans le zinc liquide." *Rapport de projet de fin d'études II*, École Polytechnique, Montréal.

Cook, D. C., and Grant, R. G. "Identification of Multiple Iron Sites in Fe-Zn Binary Alloys." *Galvatech'95*, Chicago, illinois, USA, 497-508.

Dionne, S., Martin, P., Brown, J. R., Carpenter, G., Elboujdaini, M., McMahon, G., Packwood, R., and Wronski, Z. (1997a). "Experimentally Modeling Breakdown of the Inhibition Layer - Final Report." *ILZRO Project ZCO-12-1*, Materials Technology Laboratory - CANMET.

Dionne, S., Martin, P., Brown, J. R., Carpenter, G., Elboujdaini, M., McMahon, G., Packwood, R., and Wronski, Z. (1997b). "Experimentally Modeling Breakdown of the Inhibition Layer - Mid-Year Report." *ILZRO Project ZCO-12-1*, Materials Technology Laboratory - CANMET.

Doraishwamy, L. K., and Sharma, M. M. (1984). *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York.

Dybkov, V. I. (1990). "Interaction of 18Cr-10Ni Stainless Steel With Liquid Aluminium." *Journal of Materials Science*, 25, 3615-3633.

Dybkov, V. I. (1993). "Interaction of Iron-Nickel Alloys With Liquid Aluminum. Part 1: Dissolution Kinetics." *Journal of Materials Science*, 28, 6371-6380.

Edwards, J. B., Hucke, E. E., and Martin, J. J. (1968). "Diffusion in Binary Liquid-Metal Systems." *Metallurgical Reviews*, 13(120 (Part I)), 1-12.

Ellner, M., and Mayer, J. (1992). "X-Ray and Electron Diffraction Investigations on the Liquid Quenched Fe_2Al_5." *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 501-504.

Eremenko, V. N., and Natanzon, Y. V. (1966). "Determination of the Kinetics of Dissolution of Materials in Liquid Metals." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 2(5), 574-577.

Eremenko, V. N., and Natanzon, Y. V. (1969). "An Investigation of the Kinetics of Dissolution of Metals in Liquid Metals by a Rotating-Disc Method (Coefficient of Diffusion of Iron in Liquid Aluminum)." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 5(4), 459-462.

Eremenko, V. N., and Natanzon, Y. V. (1970). "Kinetics of External Dissolution of Metals in Metallic Melts (Review)." *Poroshkovaya Metallurgiya*, 92(8), 39-54.

Eremenko, V. N., Natanzon, Y. V., and Galadzhii, O. F. (1967). "A Study of the Kinetics of Dissolution of Metals in Metallic Melts by a Rotating Disk Method. The System Copper-Lead." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 3(2), 134-141.

Eremenko, V. N., Natanzon, Y. V., and Ryabov, V. R. (1968a). "Investigation of the Kinetics of Dissolution of Metals in Metallic Melts by the Rotating Disk Method (Mechanism of Dissolution of Iron in Aluminum)." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 4(6), 665-670.

Eremenko, V. N., Natanzon, Y. V., and Ryabov, V. R. (1968b). "Investigation of the Kinetics of Dissolution of Solid Metals in Metal Melts by the Rotating Disk Method. Iron-Aluminum System." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 4(3), 286-290.

Eremenko, V. N., Natanzon, Y. V., and Titov, V. P. (1978). "Dissolution Kinetics and Diffusion Coefficients of Iron, Cobalt and Nickel in Molten Aluminum." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 14(6), 3-10.

Frössling, N. (1938). "Über die Verdunstung fallender Tropfen." *Beitraege Zur Geophysik*, 52, 170-216.

Füredi-Milhofer, H., and Walton, A. G. (1981). "Principles of Precipitation of Fine Particles." Dispersion of Powders in Liquids, G. D. Parfitt, ed., Applied Science, 203-272.

Gagné, M. (1992). "Intermetallic Formation in Continuous Galvanizing Baths." *ILZRO Project ZM-385, Progress Report No 2*, Centre de Technologie Noranda, Pointe-Claire, Québec, Canada.

Gagné, M., and Gaug, M. "Numerical Modeling of Fluid Flow Patterns in a Continuous Galvanizing Bath." *Galvatech'98*, Chiba, Japan, 90-95.

Garside, J. (1971). "The Concept of Effectiveness Factors in Crystal Growth." *Chemical Engineering Science*, 26, 1425-1431.

Garside, J. (1985). "Review Article Number 15. Industrial Crystallization from Solution." *Chemical Engineering Science*, 40(1), 3-26.

Gast-Bray, A., Dauphin, J. Y., and Bretez, M. "Aluminium and Dross Repartition in Continuous Hot-Dip Galvanizing Baths." *Proceedings , 85th Galvanizers Association Meeting*, Baltimore, Maryland, 1-25.

Gauthier, M. (1996). "Croissance de la couche inhibitrice FeAlZn lors de la galvanisation en continu," Mémoire de maîtrise (M.Sc.A.), École Polytechnique, Montréal.

Gauthier, M., and Ajersch, F. (1996). "Mechanism of Formation and Characterization of Dross Particles in Zinc Galvanizing Bath." *Project C.D.T. P2026*, École Polytechnique de Montréal-Centre de Technologie Noranda.

Geiger, G. H., and Poirier, D. R. (1973). *Transport Phenomena in Metallurgy*, .

Gellings, P. J., de Bree, E. W., and Gierman, G. (1979). "Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds. Part I: The δ_1 Phase." *Zeitschrift fur Metallkunde*, 70(5), 312-314.

German, R. M. (1994). *Powder Metallurgy Science*, , Princeton, NJ.

German, R. M. (1996). *Sintering Theory and Practice*, , New York.

Ghafari, M., Saito, M., Hirose, Y., and Nakamura, Y. (1991). "Characterization of Zn-Fe Intermetallic Compounds." *Hyperfine Interactions*, 69, 447-450.

Grant, R. G., Cook, P. S., and Cook, D. C. (1995). "Preparation and Chemical Analysis of High Purity Iron-Zinc Alloys." *Journal of Materials Research*, 10(10), 2454-2462.

Gu, M., Simmons, G. W., and Marder, A. R. (1990). "A Mössbauer Study of Zinc-Iron Intermediate Phases and Electrodeposited Coatings." *Meatllurgical Transactions A*, 21A, 273-277.

Gust, W., Mayer, S., Bögel, A., and Predel, B. (1985). *Journal of Physics*, 46(C4), 537-544.

Hong, M. H., and Saka, H. (1997). "Transmission Electron Microscopy of the Iron-Zinc δ_1 Intermetallic Phase." *Scripta Materialia*, 36(12), 1423-1429.

Hovington, P., Baril, É., and Gauthier, M. "À paraitre." .

Iida, T., and Guthrie, R. I. L. (1988). "Diffusion." The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 199-265.

Inagaki, J.-I. (1996). "Behavior of Dross Particles in Zinc Bath of CGL." *Current Advances in Materials Processing (CAMP-ISIJ)*, 9, 1068-1071.

Joslin, D. L., Easton, D. S., Liu, C. T., and David, S. A. (1995). "Reaction Synthesis of Fe-Al Alloys." *Materials Science and Engineering*, A192/193, 544-548.

Kassner, T. F. (1967). "Rate of Solution of Rotating Tantalum Disks in Liquid Tin." *Journal of the Electrochemical Society*, 114(7), 689-694.

Kato, C., Koumura, H., Mochizuki, K., and Morito, N. "Dross Formation and Flow Phenomena in Molten Zinc Bath." *Galvatech'95*, Chicago, Il, USA, 801-806.

Kato, M., and Minowa, S. (1966). "Diffusion of Iron in Some Molten Non-Ferrous Metals." *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 52(1), 32-41.

Kubaschewski, O. (1982). *Iron Binary Phase Diagrams*, Verlag Stahleisen m.b.H. , Düsseldorf, Berlin, Heidelberg, New York.

Kubicek, P., and Peprica, T. (1983). "Diffusion in Molten Metals and Melts: Application to Diffusion in Molten Iron." *International Metals Reviews*, 28(3), 131-157.

Larvenchuk, G. V., Naiborodenko, Y. S., Safronov, A. B., Lepakova, O. K., and Serebrennikov, V. V. (1986). "Synthesis and Physicochemical Properties of Aluminides of the Iron Subgroup." *Inorganic Materials*, 21, 1475-1480.

Laviosa, V., and Milani, A. (1996). "Improving coating Weight Consistency." *ILZRO Projetc ZCO-2-3, Progress Report 1.*

Lee, D. J., and German, R. M. (1985). "Sintering Behavior on Iron-Aluminium Powder Mixes." *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, 21(1), 9-21.

Levich, V. G. (1962). *Physicochemical Hydrodynamics*, , Englewood Cliffs, N.J.

Levins, D. M., and Glastonbury, J. R. (1972). "Particle-Liquid Hydrodynamics and Mass Transfer in a Stirred Vessel, Part I - Particle-Liquid Motion." *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 50, 32-41.

Linarès, I., Guillot, J. B., Rist, A., Dobelle, O., Picard, P., Moreau, T., Abed, P., Cucheval, D., and Nicolle, R. "The Operating Conditions of the Zinc Bath of a Galvanizing Line." *Galvatech'95*, Chicago, Il, USA, 657-661.

Liu, Z. T., Boisson, M., and Uwakweh, O. N. C. (1996). "Kinetics of Phase Evolution of Zn-Fe Intermetallics." *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27A, 2904-2910.

Massalski, T. B. (1986). "Binary Alloy Phase Diagrams." , ASM, ed., Metals Park, OH, USA.

Mishin, Y., Herzig, C., Bernardini, J., and Gust, W. (1997). "Grain Boundary Diffusion: Fundamentals to Recent Developments." *International Materials Reviews*, 42(4), 155-178.

Mishra, P., and Singh, P. C. (1978). "Mass Transfer From Spinning Disks." *Chemical Engineering Science*, 33, 1449-1461.

Moore, J. J., and Feng, H. j. (1995). "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part 1. Reaction Parameters." *Progress in Materials Science*, 39, 243-273.

Moore, J. J., Ready, D. W., Feng, H. J., Monroe, K., and Mishra, B. (1994). "The Combustion Synthesis of Advanced Materials." *Journal of Metals*, 46(11), 72-78.

Mullin, J. W. (1972a). "Crystallisation Kinetics." Crystallisation, Butterworths, 174-232.

Mullin, J. W. (1972b). "Mechanism of Crystallisation." Crystallisation, Butterworths, 136-232.

Munir, Z. A. (1988). "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods." *Ceramic Bulletin*, 67(2), 342-349.

Munir, Z. A. (1993a). "Analysis of the Origin of Porosity in Combustion-Synthesized Materials." *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1(6), 387-394.

Munir, Z. A. (1993b). "The Synthesis and Consolidation of Powders by Self-Propagating Combustion Methods." *Reviews in Particulate Materials*, 1, 41-74.

Nakamura, T. (1996). "Dross Control in Zinc Bath for Producing Exposed GA with High Surface Quality." *Current Advances in Materials Processing (CAMP-ISIJ)*, 9, 1076-1079.

Nienow, A. W. (1969). "Dissolution Mass Transfer in a Turbine Agitated Baffled Vessel." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 47, 248-258.

Nienow, A. W. (1992). "The Mixer as a Reactor: Liquid/Solid Systems." Mixing in the Process Industries, B.-H. Ltd., ed., N. Harnby, M.F. Edwards & A.W. Nienow, editors, 394-411.

Nienow, A. W., and Bartlett, R. "The Measurement and Prediction of Particle-Fluid Slip Velocities in Agitated Vessels." *1st European Conference on*

Mixing and Centrifugal Separation, Cambridge, England, Paper B1, B1-1 - B1-9.

Nienow, A. W., Bujac, P. D. B., and Mullin, J. W. (1972). "Slip Velocities in Agitated Vessel Crystallisers." *Journal of Crystal Growth*, 13/14, 488-492.

Paré, A., Binet, C., and Ajersch, F. "Numerical Simulation of 3-Dimensional Flow in a Continuous Strip Galvanizing Bath." *Galvatech'95*, Chicago, Illinois, USA, 695-706.

Perrot, P., Reumont, G., Tissier, J. C., and Foct, J. "Dross Formation by Reaction Between the Tank Surface and the Zn-Al Bath." *Galvatech'95*, Chicago, Illinois, USA, 763-767.

Perrot, P., Tissier, J.-C., and Dauphin, J.-Y. (1992). "Stable and Metastable Equilibria in the Fe-Zn-Al System at 450°C." *Zeitschrift für Metallkunde*, 83(11), 786-790.

Perry, R. H., and Green, D. W. (1997). "Perry's Chemical Engineers' Handbook."

Philpot, K. A., Munir, Z. A., and Holt, J. B. (1987). "An Investigation of the Synthesis of Nickel Aluminides Through Gasless Combustion." *Journal of Materials Science*, 22, 159-169.

Porter, D. A., and Easterling, K. E. (1989). *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold (International), London.

Rabin, B. H., and Wright, R. N. (1991). "Synthesis of Iron Aluminides from Elemental Powders: Reaction Mechanisms and Densification Behavior." *Metallurgical Transactions A*, 22A, 277-286.

Rabin, B. H., and Wright, R. N. (1992). "Microstructure and Tensile Properties of Fe_3Al Produced by Combustion Synthesis / Hot Isostatic Pressing." *Metallurgical Transactions A*, 23A, 35-40.

Rabin, B. H., Wright, R. N., Knibloe, J. R., Raman, R. V., and Sale, S. V. (1992). "Reaction Processing of Iron Aluminides." *Materials Science and Engineering*, A153, 706-711.

Rosen, H. N. (1974). "Importance of Slip Velocity in Determining Growth and Nucleation Kinetics in Continuous Crystallization." *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 20(2), 388-390.

Rowe, P. N., Claxton, K. T., and Lewis, J. B. (1965). "Heat and Mass Transfer From a Single Sphere in an Extensive Flowing Fluid." *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 43, T14-T31.

Ryabov, V. R. (1973). "Formation of Intermetallic Phases During Aluminizing." Aluminizing of Steel, Metallurgiya Publishers, Moscow, 17-59.

Schwartzburg, H. G., and Treybal, R. E. (1968a). "Fluid and Particle Motion in Turbulent Stirred Tanks : Fluid Motion." *Fluid and Particle Motion in Turbulent Stirred Tanks : Fluid Motion*, 7(1), 1-6.

Schwartzburg, H. G., and Treybal, R. E. (1968b). "Fluid and Particle Motion in Turbulent Stirred Tanks : Particle Motion." *Fluid and Particle Motion in Turbulent Stirred Tanks : Fluid Motion*, 7(1), 6-12.

Sheasby, J. S. (1979). "Powder Metallurgy of Iron-Aluminium." *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, 15(4), 301-305.

Shibanova, L. N., Vostryakov, A. A., and Lepinskikh, B. M. (1990). "Dissolution of Iron and Titanium in Metal Melts." *Protection of Metals (English Translation of Zashchita Metallov)*, 25(4), 519-521.

Simard, A. (1990). "Étude des composés intermétalliques dans les bains de galvanisation." *Rapport de projet de fin d'études II*, École Polytechnique, Montréal.

Sohn, H. Y. (1978). "The Law of Additive Reaction Times in Fluid-Solid Reactions." *Metallurgical Transactions B*, 9B(3), 89-96.

Sohn, H. Y., and Wadsworth, M. E. (1979). *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, .

Stoloff, N. S., and Alman, D. E. (1991). "Powder Processing of Intermetallic Alloys and Intermetallic Matrix Composites." *Materials Science and Engineering*, A144, 51-62.

Subrahmanyam, J., and Vijayakumar, M. (1992). "Review. Self-propagating High-temperature Synthesis." *Journal of Materials Science*, 27, 6249-6273.

Tang, N.-Y., and Adams, G. R. (1996). "Analysis of Steady-State Galvanizing Bath Sampling Results." *ILZRO Project ZCO-2-3, Referee Laboratory, Progress Report No. 2*, Cominco Ltd., Mississauga, Ontario, Canada.

Tang, N.-Y., Adams, G. R., and Kolisnyk, P. S. "On Determining Effective Aluminum in Continuous Galvanizing Baths." *Galvatech'95*, Chicago, Illinois, USA, 777-782.

Toussaint, P., Segers, L., Winand, R., and Dubois, M. (1995). "Intermetallic Particles in Continuous Hot Dip Galvanising Baths at Aluminium Concentrations Between 0.1 and 4.5 wt-%." *Ironmaking and Steelmaking*, 22(6), 498-501.

Trambouze, P., Van Landeghem, H., and Wauquier, J.-P. (1984). "Les réacteurs mettant en jeu un réactif solide." Les réacteurs chimiques - conception / calcul / mise en oeuvre, Technip, ed., 513-546.

Tunca, N., Delamore, G. W., and Smith, R. W. (1990). "Corrosion of Mo, Nb, Cr, and Y in Molten Aluminum." *Metallurgical Transactions A*, 21A, 2919-2928.

Tunca, N., and Smith, R. W. (1989). "Intermetallic Compound Layer Growth at the Interface of Solid Refractory Metals Molybdenum and Niobium with Molten Aluminum." *Metallurgical Transactions A*, 20A, 825-836.

Urednicek, M. (1972). "The Growth of Intermetallic Phases on Iron Galvanized in an Aluminum-Bearing Zinc Bath at 450°C," Master of Engineering Thesis, McMaster University.

Urednicek, M., and Kirkaldy, J. S. (1973). "An Investigation of the Phase Constitution of Iron-Zinc-Aluminum at 450°C." *Zeitschrift für Metallkunde*, 64(6), 419-427.

Uwakweh, O. N. C., and Liu, Z. (1997). "Kinetics and Phase Transformation Evaluation of Fe-Zn-Al Mechanically Alloyed Phases." *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A, 517-525.

Wright, J. K., Wright, R. N., and Moore, G. A. (1993). "Combustion Synthesized Iron Aluminide Coatings and Joints." *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28, 501-506.

Wright, R. N., and Rabin, B. H. "Elemental Powder Processing of Iron Aluminides." *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials: Proceedings of the 1992 Powder Metallurgy World Congress*, San Francisco, CA, USA, 283-294.

Yamaguchi, S. "Thermochemical Stability and Precipitation Behavior of Dross Phases in CGL Bath." *4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98)*, Chiba, Japan, 84-89.

Yeremenko, V. N., Natanzon, Y. V., and Dybkov, V. I. (1976). "Interaction of the Refractory Metals with Liquid Aluminium." *Journal of Less-Common Metals*, 50, 29-48.

Yeremenko, V. N., Natanzon, Y. V., and Dybkov, V. I. (1981). "The Effect of Dissolution on the Growth of the Fe_2Al_5 Interlayer in the Solid Iron-Liquid Aluminium System." *Journal of Materials Science*, 16, 1748-1756.

Yi, H. C., and Moore, J. J. (1990). "Review. Self-propagating High temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Powder-compacted Materials." *Journal of Materials Science*, 25, 1159-1168.

ANNEXE A :

ÉTAPES DE SYNTHÈSE DE $FeZn_{10}$

A1) Synthèse de $FeZn_{10}$ avec homogénéisation de 10 jours

Le premier essai de synthèse de δ a malheureusement avorté à cause d'une panne de courant survenue deux jours après le début de l'expérience. De nouveaux échantillons ont alors été préparés et une autre expérience a été lancée. Le tableau A1 présente les données pertinentes concernant les comprimés fer-zinc #D4, D5 et D6, utilisés lors de cette expérience.

Tableau A1 : Données concernant les comprimés fer-zinc initiaux

	Comprimé #D4	Comprimé #D5	Comprimé #D6
Durée d'homogénéisation (jours)	10	10	10
Période d'homogénéisation	29 janvier 99 au 8 février 99		
Masse de poudre de fer (g)	0,9261	0,9271	0,9265
Masse de poudre de zinc (g)	9,0865	9,0959	9,0909
Masse initiale du comprimé (g)	9,9125	9,9837	9,9863
Diamètre du comprimé (mm)	12,71	12,71	12,71
Longueur du comprimé (mm)	11,05	11,14	11,14
Volume du comprimé (cm^3)	1,402	1,413	1,413
Densité initiale du comprimé (g/cm^3)	7,070	7,064	7,065
Densité relative initiale du comprimé (%)*	97,84	97,76	97,77

*Pour une densité théorique de 7,226 g/cm^3 calculée à partir des données de Cook et Grant (1995)

Trois ampoules sous vide contenant respectivement les comprimées D4 à D6 ont été utilisées lors de la seconde expérience et aucune trace de condensation de zinc sur la paroi des ampoules n'a été observée.

A2) Caractérisation du composé Fe-Zn obtenu

Le cliché de diffraction obtenu pour l'échantillon #D4 est présenté à la figure A1. Les positions des pics provenant des fiches JCPDS du fer, du zinc, du δ ($FeZn_7$) et du ZnO, de même que celles de δ contenant 8,78% poids Fe (d'après (Gellings et al., 1979)) sont superposées au cliché afin de permettre l'identification des phases en présence.

On constate d'abord que le composé ne semble pas contenir de zinc ou de fer résiduels à des teneurs détectables par la DRX. On peut cependant clairement observer que les pics majeurs correspondent soit à « δ - 8,78% poids Fe », soit à l'oxyde de zinc (ZnO). Il semble alors que l'on ait bien obtenu le composé δ, mais que de l'oxyde de zinc se soit formé durant le traitement thermique; ceci pourrait être dû à un vide de piètre qualité au niveau de l'ampoule de quartz contenant le comprimé.

Quant aux pics tirés de la fiche JCPDS de δ ($FeZn_7$), qui date de 1928, ceux-ci ne coïncident ni avec les pics du cliché #D4, ni même avec ceux fournis par (Gellings et al., 1979). Il semble alors que ces données ne soient pas fiables.

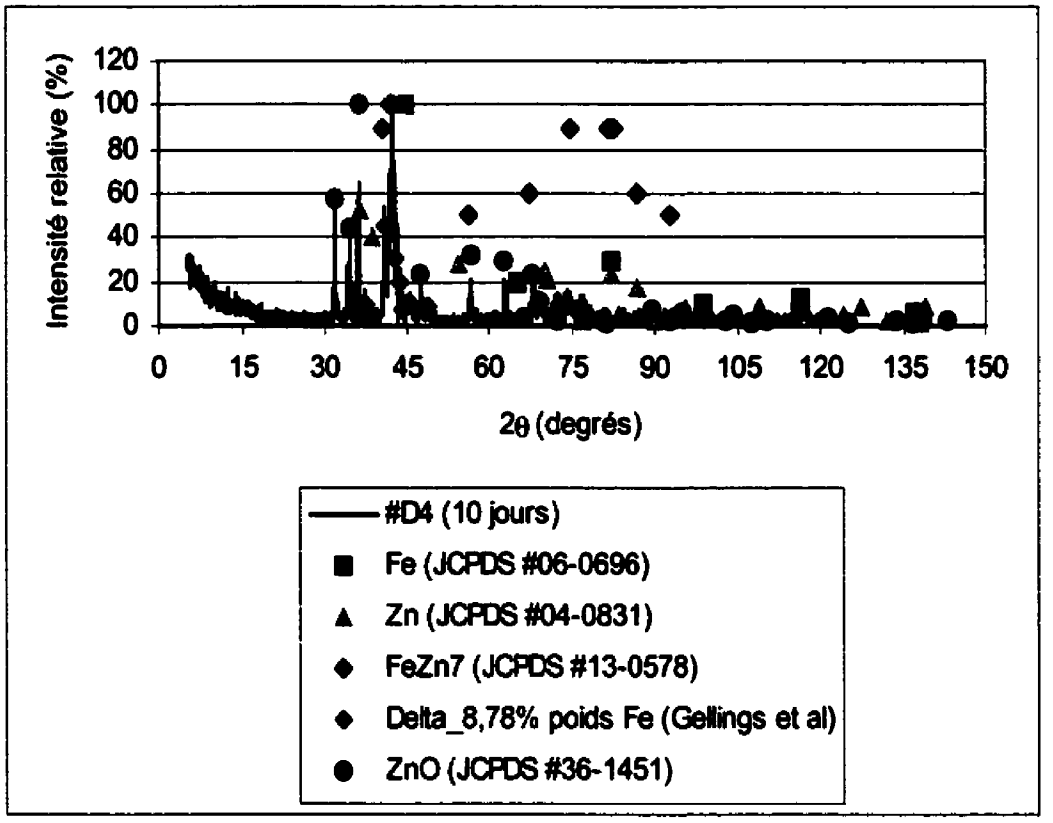
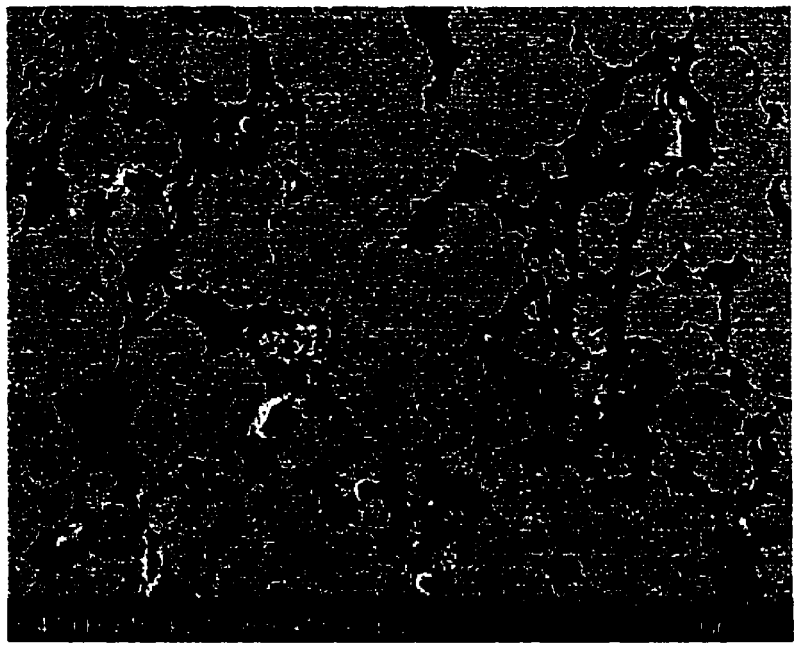
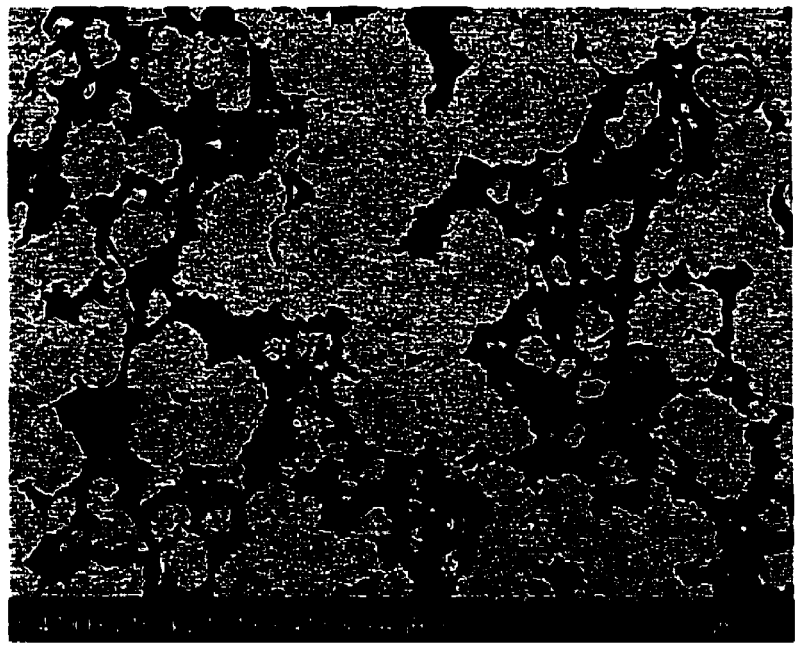


Figure A1 : Comparaison entre le cliché de DRX de l'échantillon #D4 et les données provenant de la littérature

Des micrographies en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli de D4 sont montrées aux figures A2 a) et b). Ces photos permettent de voir au moins deux phases en présence dans l'échantillon. Une cartographie rayons x (Fe, Zn et O) de cette région est présentée à la figure A3, où le grossissement a été calculé afin que chaque pixel corresponde au diamètre de la goutte d'émission des rayons x dans $FeZn_{10}$ (pour 15 kV), soit ~0,36 µm, tel que calculé par une simulation Monte-Carlo. Cette figure indique clairement que le fer n'est pas réparti de façon homogène dans l'intermétallique; l'interdiffusion des composants ne semble pas complète. De plus, on constate clairement la présence d'une grande quantité d'oxyde de zinc, tel que détecté par DRX.



a)

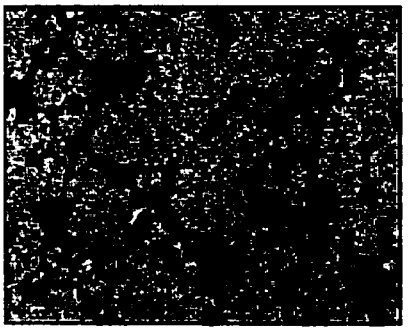


b)

Figure A2 : Micrographies (MEB) d'une coupe polie de l'échantillon D4 :

a) électrons secondaires;

b) électrons rétrodiffusés



a)



b)



c)



d)

Figure A3 : Cartographie rayons x de l'échantillon # D4 (15 kV, 1500 x) :

a) image électrons secondaires;

b) carte Fe;

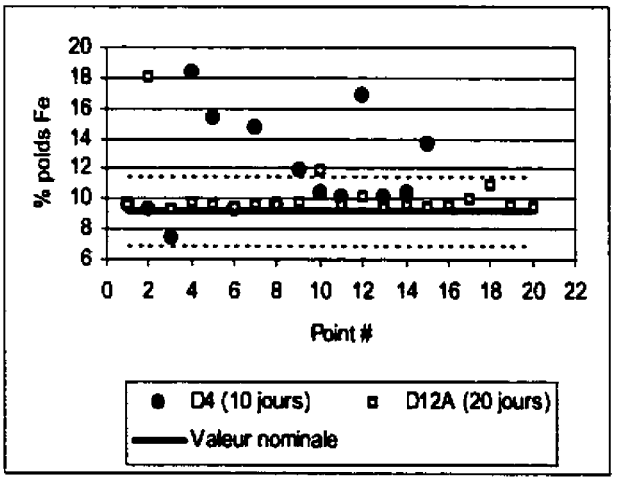
c) carte Zn;

d) carte O

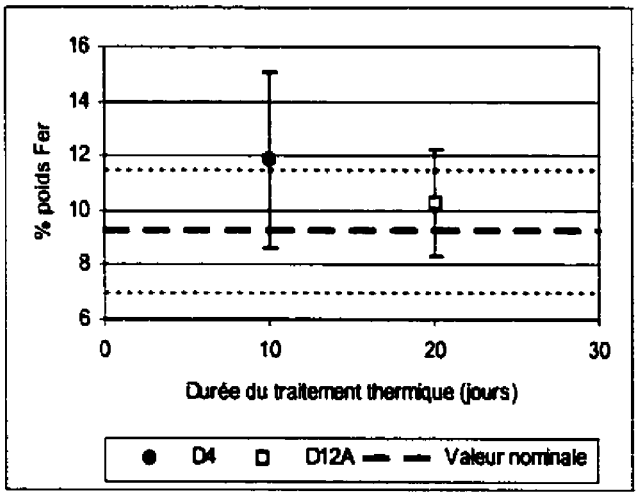
Les compositions des échantillons # D4 et D12A (un comprimé homogénéisé pendant 20 jours) ont été mesurées par une série d'analyses EDS quantitatives (standards de Fe et de Zn purs, corrections XPP (D4) et phi-rho-z (D12A)). Les mesures (au nombre de 15 pour D4 et 20 pour D12A) ont été effectuées au hasard sur une surface polie d'environ 1 cm^2 de diamètre. Les résultats sont illustrés à la figure A4 a) où l'on donne la concentration en fer mesurée pour chacun des points, la valeur nominale visée (9,25% poids Fe) ainsi que la gamme de stœchiométrie de δ, soit de 7 à 11,5 % poids Fe (pointillés fins).

Cette figure permet de constater que les teneurs en Fe mesurées pour D4 sont très dispersées et que six d'entre elles dépassent la limite supérieure de stœchiométrie de $FeZn_{10}$. Par contre, les valeurs obtenues pour D12A sont généralement très près de la valeur nominale (voir *2.3.1.1.2) Microscopie électronique à balayage*)

La figure A4 b) présente les moyennes et les écart-types de ces mesures en fonction de la durée du traitement thermique.



a)



b)

Figure A4 : Résultats des analyses quantitatives EDS pour les échantillons D4 et D12A (15kV) :

a) % poids Fe pour chaque mesure;

b) moyenne et écart-type.

La caractérisation de l'échantillon D4 ayant révélé que l'échantillon de δ obtenu n'était pas homogène, il a été décidé de procéder à une homogénéisation plus longue.

Une troisième expérience, d'une durée de 20 jours, a alors été lancée, mais les cinq ampoules (contenant chacune un comprimé Fe-Zn) soumises à ce traitement thermique ont toutes présenté des traces de condensation de zinc.

Peu après cette expérience, des problèmes techniques sont survenus et les éléments du four à trois zones de contrôle ont dû être remplacés, ce qui a occasionné un très long délai avant la prochaine tentative de synthèse de $FeZn_{10}$. Cette période de temps a été mise à profit afin de tenter de trouver une solution qui permettrait d'assurer le succès de la synthèse de δ. Deux stratégies ont été employées :

1) Tentative de fabrication de δ par mécanosynthèse (« mechanical alloying »);
2) Mesure et enregistrement du profil de température dans le four à trois zones de contrôle (pour toute la durée de l'expérience) grâce à cinq thermocouples *calibrés*. Ceci a pour but de contrôler de façon très précise la température dans la zone centrale du four (où sont placés les ampoules sous vide) et ce, sur une longueur de 15,24 cm (6 pouces).

La mécanosynthèse est une technique permettant de produire, à la température de la pièce, différents composés, dont les intermétalliques. Elle permet alors d'éviter l'évaporation du zinc. Cette technique de fabrication nécessite toutefois de l'équipement dispendieux, qui a gracieusement été mis à notre disposition par les chercheurs de la compagnie *Matériaux de Haute Technologie Noranda* (NORAM), travaillant dans les laboratoire du professeur Sylvain Turenne, du Département de Génie Physique et de Génie des Matériaux.

Une tentative de mécanosynthèse de $FeZn_{10}$ a bien été effectuée, mais des problèmes de soudage à froid (« cold welding ») des poudres de zinc avec les parois de la cuve de l'attriteur ont provoqué l'interruption de l'expérience. Puis, une réévaluation du temps nécessaire à la mise au point de cette technique, jumelée aux trop courtes périodes nous étant allouées pour le broyage en attriteur (~48 heures consécutives), nous a forcé à abandonner cette méthode de synthèse.

Par contre, la seconde stratégie (mesure du profil de température lors des expériences de 20 jours) a été rendue possible par la calibration des thermocouples (voir annexe B) et leur positionnement dans la zone centrale du four à trois zones de contrôle. Une fois les nouveaux éléments du four installés, trois ampoules sous vide (renfermant des échantillons Fe-Zn « manqués ») ont été placées côte à côte au centre du four tubulaire et ce, afin de recréer le plus exactement possible les conditions thermiques rencontrées lors d'une expérience de synthèse. Les consignes des contrôleurs de température pour l'obtention d'un profil « parabolique » (plus chaud aux extrémités de la zone centrale et plus froid en son centre (endroit où sont situés les échantillons)) ont alors été déterminées. Un tel profil a été choisi car i) il était très difficile d'obtenir un profil de température réellement « plat » (température constante sur 15,24 cm) et ii) ce type de profil minimise les risques de condensation de zinc à partir de la phase vapeur, la source de zinc étant située dans la zone la plus froide de l'ampoule.

ANNEXE B :

CALIBRATION DES THERMOCOUPLES

B1) Calibration des thermocouples

Afin d'améliorer la précision des mesures de température effectuées durant les tentatives de synthèse de δ ainsi que lors des expériences de disque tournant, quelques thermocouples ont été calibrés au point de fusion de quatre métaux purs, soit l'indium, l'étain, le zinc et l'aluminium. Ces métaux ont été choisis afin de calibrer les thermocouples sur un intervalle de température assez large (-156 à 660°C) comprenant, bien sûr, les températures expérimentales utilisées lors de ce projet, soit 460 et 580°C. Le tableau B1 présente les données pertinentes concernant les métaux de calibration utilisés.

Tableau B1 : Informations relatives aux métaux de calibration utilisés

Élément	Symbole chimique	Pureté (%)	Fournisseur	Point de fusion (°C)	Densité au point de fusion (g/cm^3)	Masse pesée (g)	Volume de métal au point de fusion (cm^3)
Indium	In	99,999	Cominco	156,634	7,03	703	100,02
Étain	Sn	99,999	Cominco American	231,9681	6,98	698	100,001
Zinc	Zn	99,99	Noranda	419,58	6,58	658	99,82
Aluminium	Al	99,999	Alfa Aezar /Johnson Matthey	660,452	2,38	238	99,78

Sept thermocouples de type « K » munis d'une gaine rigide en inconel de 1,59 mm (1/16") de diamètre et de 45,72 ou 60,96 cm (18 ou 24") de long ont été calibrés dans un montage spécialement conçu à cet effet.

Chaque thermocouple est inséré dans une gaine en alumine d'environ 7 mm de diamètre externe et les extrémités des gaines sont immergées dans un volume précis de métal liquide, le tout sous une atmosphère d'argon. Le creuset renfermant le métal de calibration est situé à l'intérieur d'une chambre en inconel (épaisseur ≈2 cm), elle-même introduite dans un four à résistances vertical. Le gaz inerte est injecté dans la chambre en inconel par un orifice percé dans sa base (c'est-à-dire sous le creuset qui est posé sur un support) et est évacué par un trou dans le couvercle de la chambre.

La température du métal liquide est montée bien au-dessus du point de fusion. Puis, la consigne du four est descendue à environ 5 degrés sous le point de fusion du métal en question. Les parois épaisses de la chambre en inconel permettent alors de réduire le taux de transfert de chaleur entre le creuset et l'air ambiant. Il en résulte une diminution très lente de la température jusqu'au point de fusion du métal, où un plateau persiste jusqu'à ce que tout le métal liquide se soit solidifié. Les températures mesurées par les thermocouples sont enregistrées avant, pendant et après le plateau; on peut ensuite traiter les données recueillies et obtenir la valeur moyenne (et l'écart type) du plateau, c'est-à-dire du point de fusion « mesuré » par chacun des thermocouples.

Les figures B1 à B4 présentent les températures mesurées par chaque thermocouple lors des expériences de calibration, tandis que le tableau B2 fournit les températures moyennes de plateau calculées pour ces expériences. Il est important de souligner que les calibrations des thermocouples pour l'indium, l'étain et le zinc ont été effectuées en deux expériences différentes, soit pour les

thermocouples 1 à 5 , puis pour les thermocouples 6 et 7. Ceci explique le fait que les thermocouples 6 et 7 ne « décrochent » pas du plateau en même temps que les autres. On peut toutefois constater que les pentes des courbes avant et après le plateau sont semblables, ce qui signifie que les conditions thermiques sont similaires.

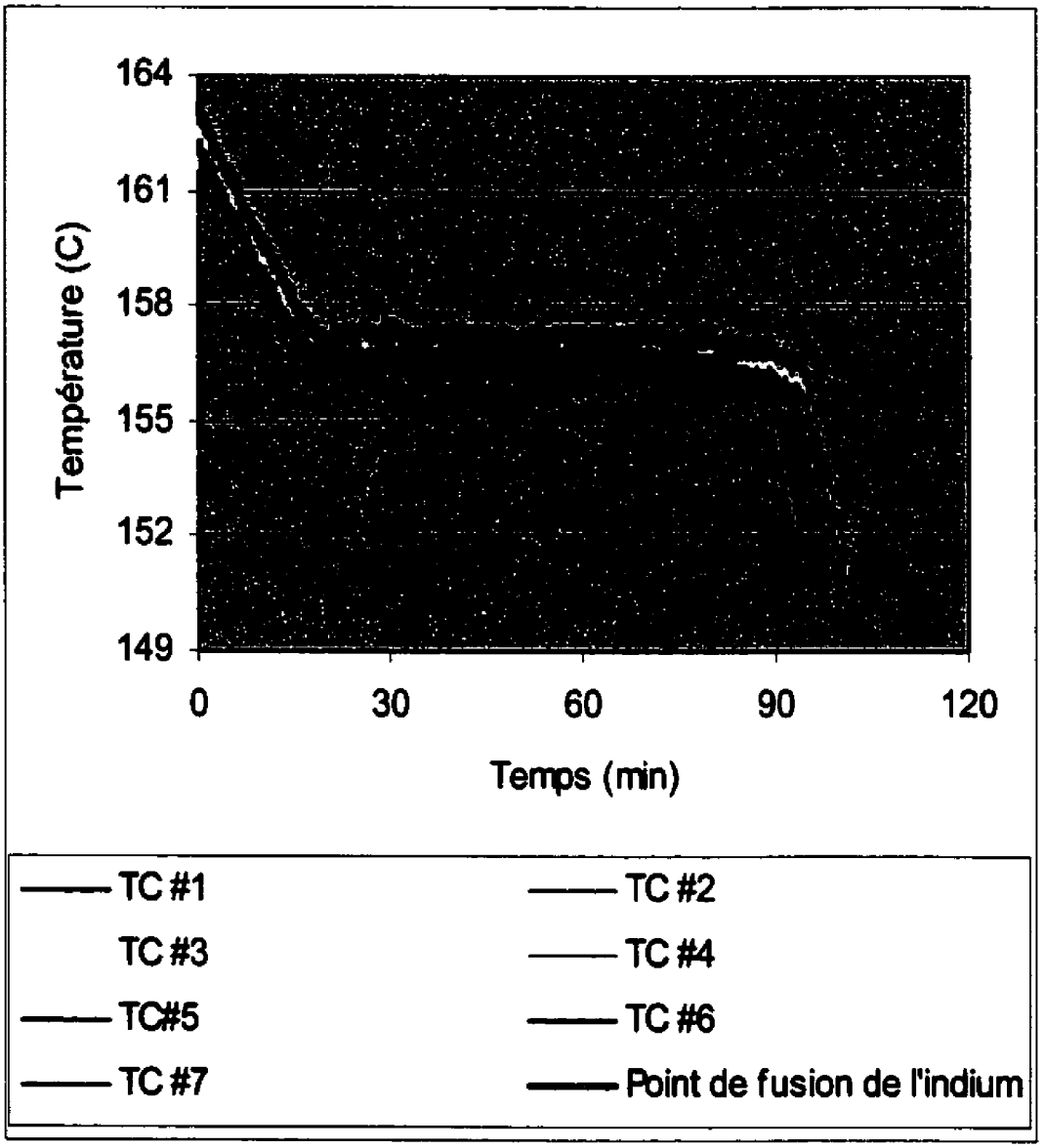


Figure B1 : Courbes « température – temps » obtenues lors de la calibration des thermocouples # 1 à 7 au point de fusion de l'indium

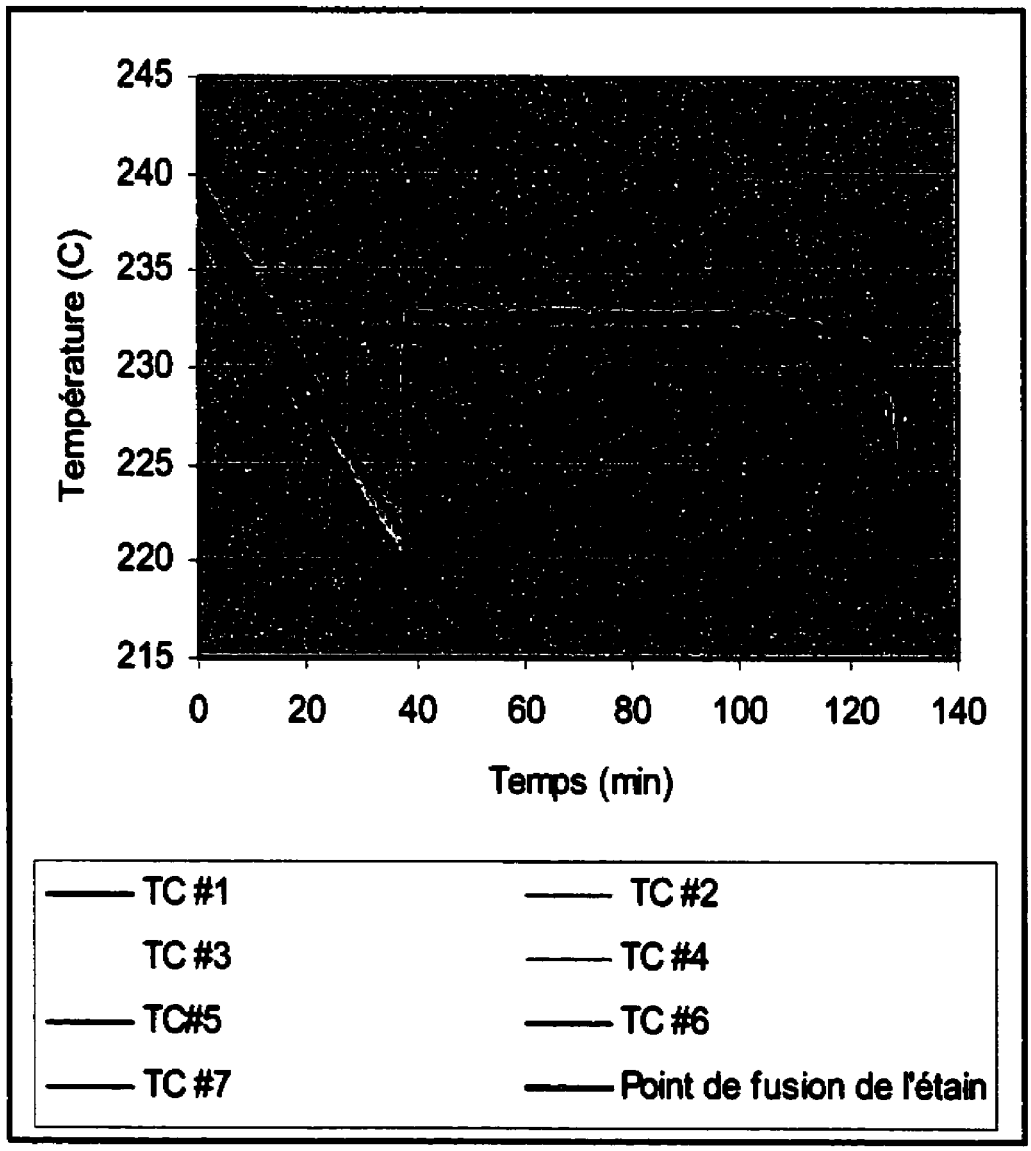


Figure B2 : Courbes « température – temps » obtenues lors de la calibration des thermocouples # 1 à 7 au point de fusion de l'étain

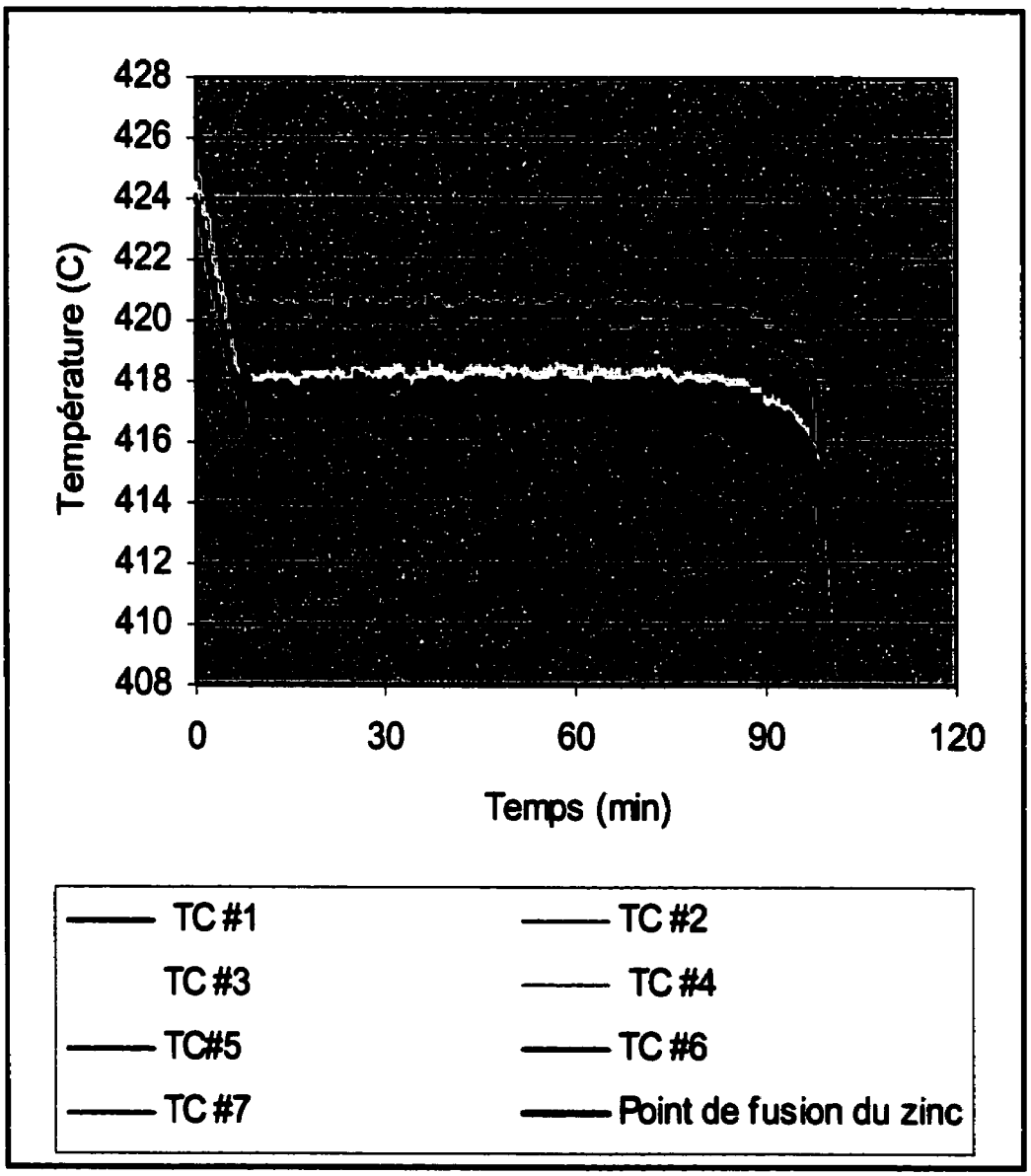


Figure B3 : Courbes « température – temps » obtenues lors de la calibration des thermocouples # 1 à 7 au point de fusion du zinc

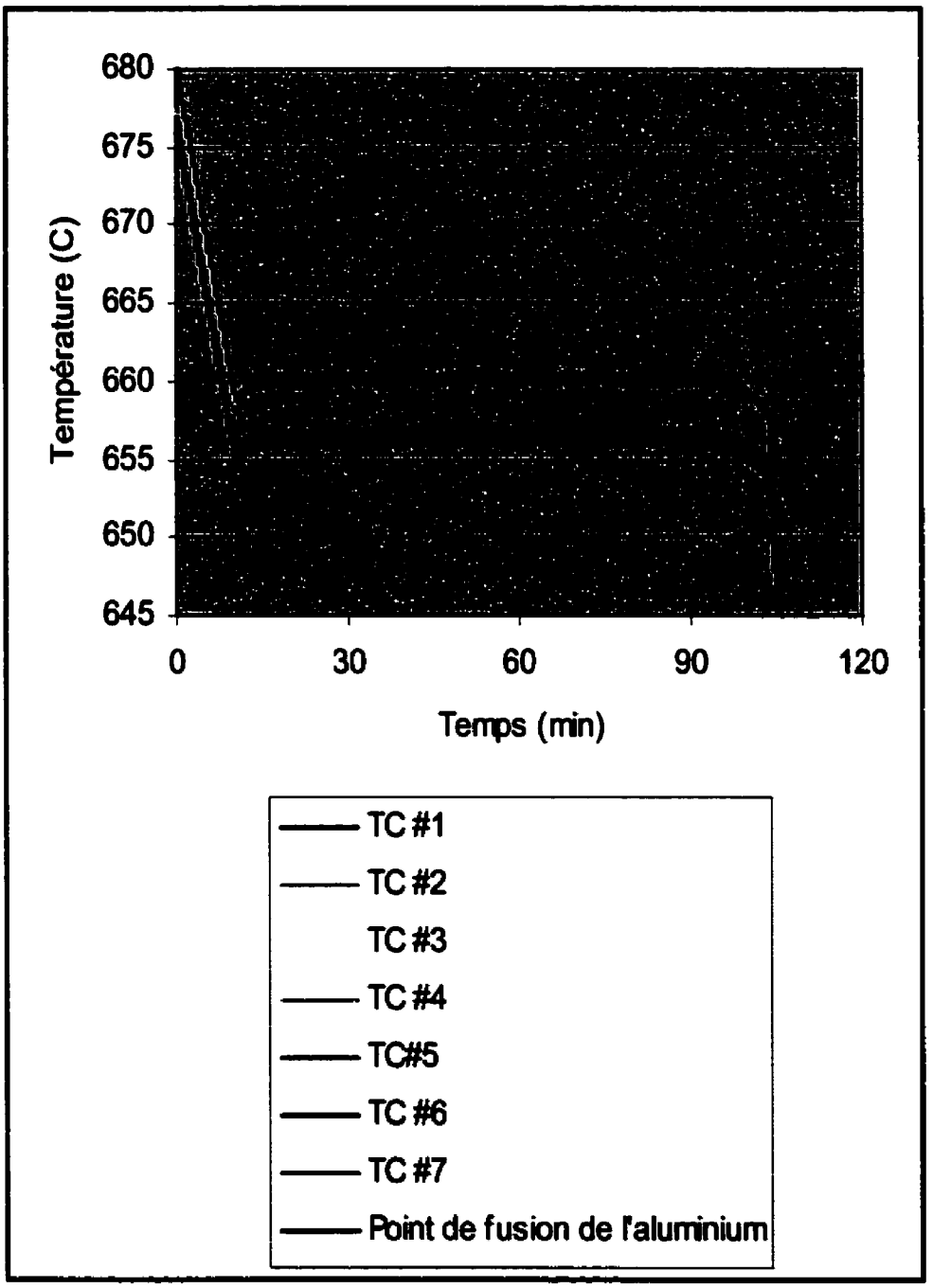


Figure B4 : Courbes « température – temps » obtenues lors de la calibration des thermocouples # 1 à 7 au point de fusion de l'aluminium

Tableau B2 : Températures moyennes de plateau (et écart type) mesurées (en °C) lors des expériences de calibration (thermocouples # 1 à 7)

Élément	Taux de refroidissement approximatif (°C/min)	TC # 1	TC # 2	TC # 3	TC # 4	TC # 5	TC # 6	TC # 7
In	- 0,3	157,238 (0,153)	155,925 (0,117)	156,622 (0,177)	156,060 (0,175)	156,418 (0,106)	156,767 (0,136)	156,609 (0,200)
Sn	- 0,5	232,6453 (0,1323)	230,6345 (0,1070)	231,6915 (0,1141)	230,7304 (0,1095)	231,4407 (0,1032)	231,7961 (0,1344)	231,6684 (0,1967)
Zn	- 1	420,32 (0,136)	417,97 (0,133)	418,26 (0,125)	417,72 (0,127)	417,87 (0,115)	417,34 (0,125)	417,18 (0,191)
Al	- 2	660,070 (0,174)	656,872 (0,180)	656,622 (0,174)	656,885 (0,178)	656,106 (0,152)	656,632 (0,176)	656,703 (0,188)

La figure B5 présente maintenant un graphe de la température de fusion moyenne mesurée par les thermocouples en fonction de la température de fusion « réelle » des métaux en question. Évidemment, un tel graphique ne permet pas de bien visualiser la différence entre les valeurs mesurées et réelles de ces points de fusion. Cependant, si l'on effectue une régression linéaire pour chaque série de point (c'est-à-dire pour chacun des thermocouples) et que l'on renverse les équations, on obtient des équations de la température réelle que nous appellerons température « corrigée », en fonction de la valeur mesurée (« brute ») et ce, pour chaque thermocouple. La température « corrigée » ainsi

obtenue ne correspond pas exactement à la température réelle, mais l'écart est moindre que pour les valeurs brutes, comme en font foi les figures B6 à B9.

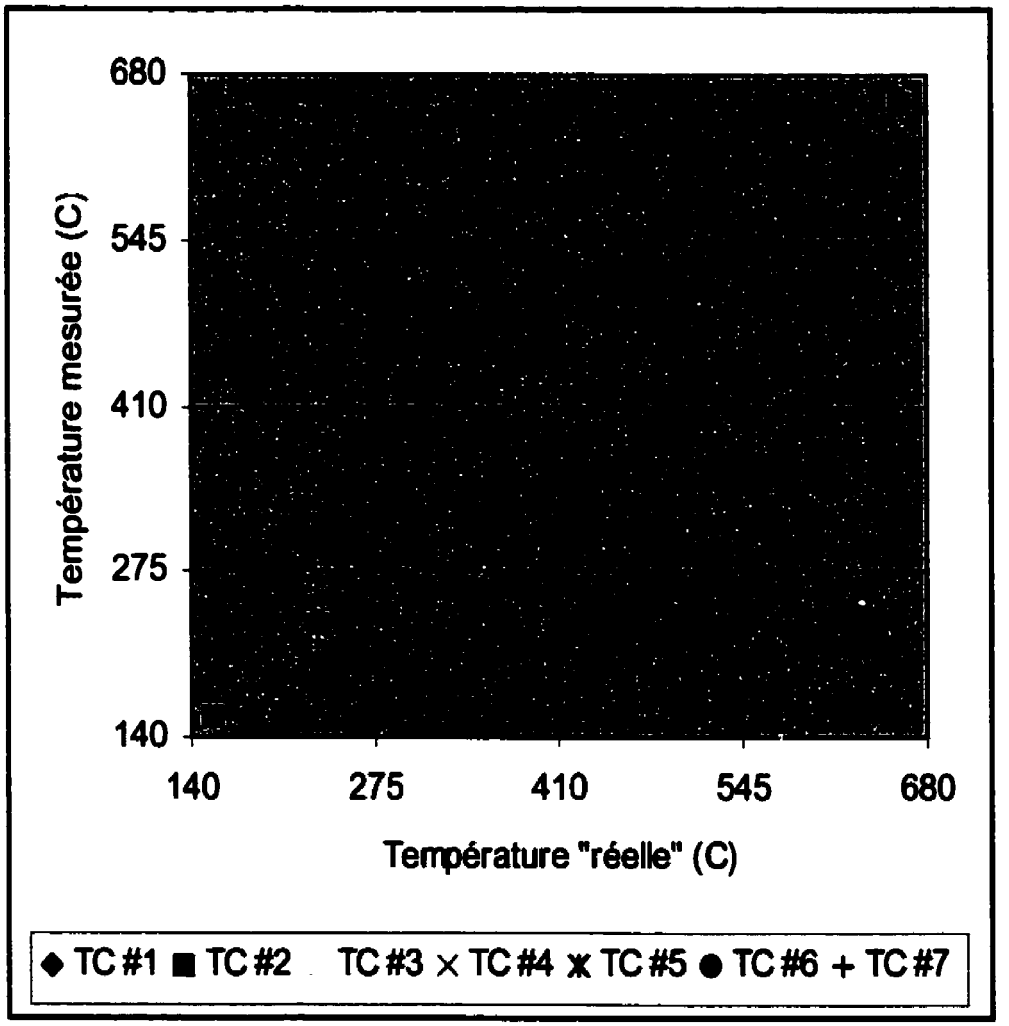


Figure B5 : Température de fusion mesurée *vs* température de fusion réelle (In, Sn, Zn et Al), calibration des thermocouples 1 à 7

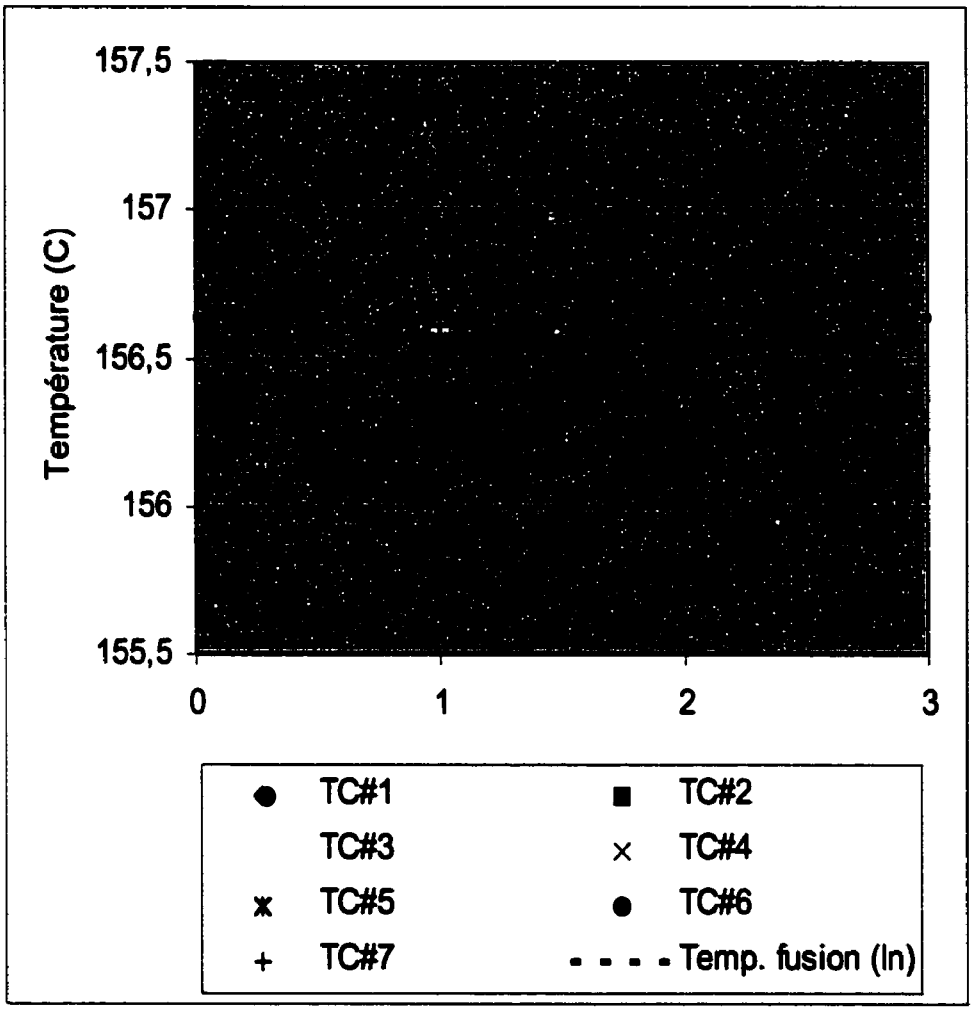


Figure B6 : Comparaison entre les températures brutes (1) et les températures corrigées (2) pour le point de fusion de l'indium

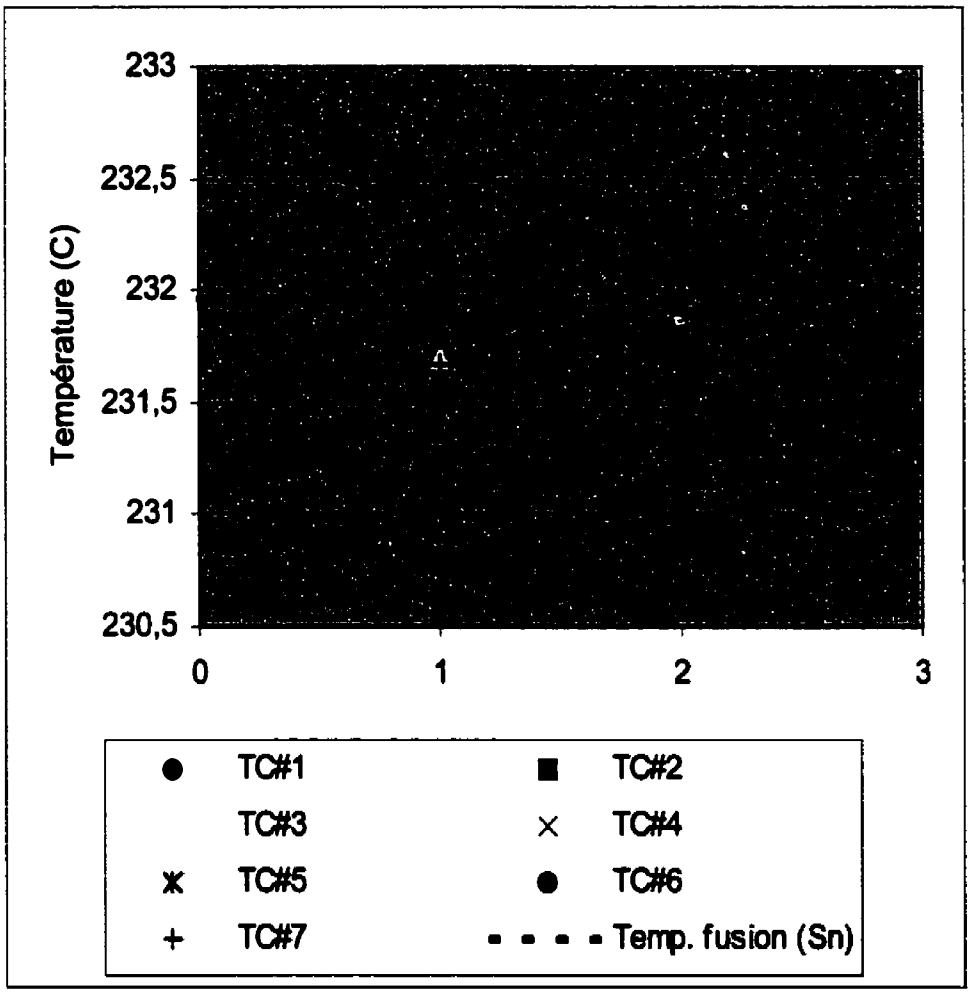


Figure B7 : Comparaison entre les températures brutes (1) et les températures corrigées (2) pour le point de fusion de l'étain

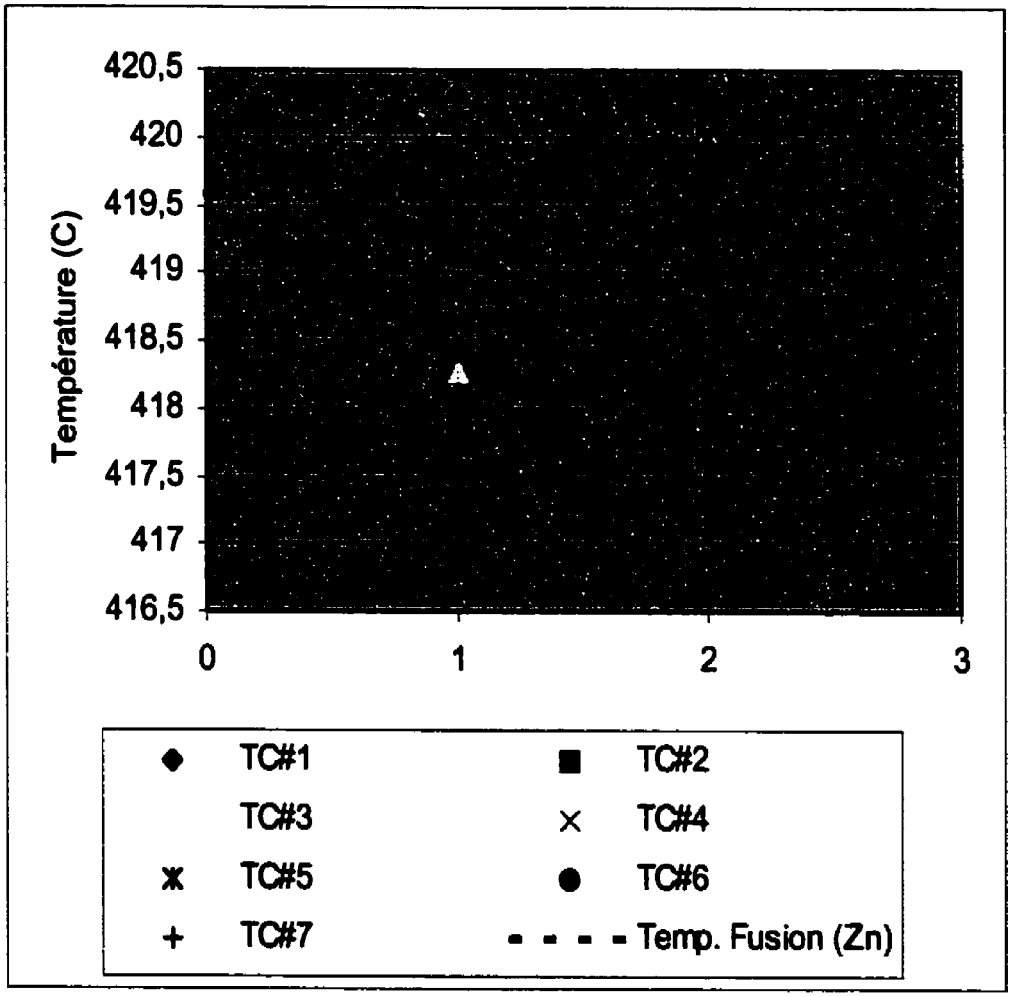


Figure B8 : Comparaison entre les températures brutes (1) et les températures corrigées (2) pour le point de fusion du zinc

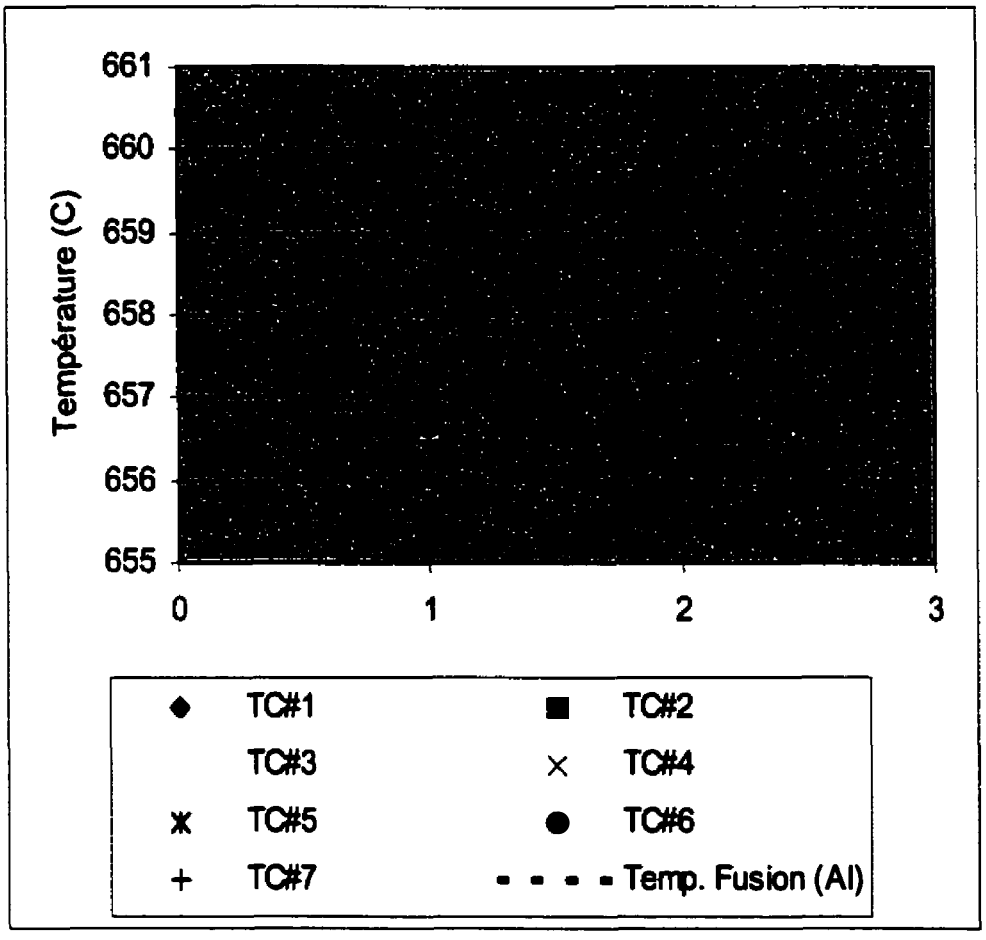


Figure B9 : Comparaison entre les températures brutes (1) et les températures corrigées (2) pour le point de fusion de l'aluminium

On remarque que certaines valeurs ne sont pas améliorées, en l'occurrence celles des thermocouples # 3 et 5 pour l'indium (figure B6) ainsi que celle du thermocouple # 6 (figure B7) dans le cas de l'étain. Cependant, étant donné que les expériences effectuées lors de ce projet de doctorat ont lieu à des températures plus élevées, où la correction est très bonne, ces légers écarts ne sont pas importants.

Voici maintenant les équations de correction de température qui peuvent être intégrées à un logiciel d'acquisition de données (ex : Workbench PC) afin de corriger, en temps réel, la température brute mesurée par les thermocouples correspondants (les valeurs des constantes « a » et « b » sont compilées au tableau B3).

Forme des équations : $$T_{Corrigée} = \frac{T_{Brute} - a}{b} \qquad \{B1\}$$

Tableau B3 : Valeur des constantes « a » et « b » de l'équation B1 en fonction du thermocouple utilisé

	TC # 1	TC # 2	TC # 3	TC # 4	TC # 5	TC # 6	TC # 7
a	1,118	0,1441	1,4361	0,2655	1,3262	1,4892	1,2428
b	0,9981	0,9947	0,9924	0,9943	0,9918	0,9918	0,9922

ANNEXE C :

ÉLABORATION DE LA TECHNIQUE DE MOUILLAGE

C1) Prétraitements initiaux

Voici les prétraitements essayés à partir des informations tirées de la littérature :

Prétraitement A (attaque chimique):

i) Dégraissage à l'éthanol et séchage à l'air;
ii) Immersion pendant 60 s dans une solution composée de 5 g de NaOH dans 100 ml d'eau déionisée à 75°C (avec agitation continue de la solution);
iii) Rinçage à l'eau déionisée;
iv) Immersion pendant 20 s dans une solution 50% HNO_3 à 25°C;
v) Rinçage à l'éthanol;
vi) Séchage dans une étuve à 120°C.

Prétraitement B (fluxage) :

i) Préparation d'un flux ayant pour composition 88% poids $ZnCl_2$, 10% poids NH_4Cl et 2% poids NaF;
ii) Préparation d'une suspension de 20 g de ce flux ajouté à 100 ml d'éthanol à 25°C (suspension agitée continuellement);
iii) Immersion d'un disque de Fe_2Al_5 (préchauffé à 120°C à l'étuve) dans cette suspension;
iv) Séchage à l'étuve à 120°C.

Lors du premier essai de préparation de surface d'un disque d'intermétallique, il a été constaté que la solution de NaOH attaquait l'adhésif Ceramabond 571; l'échantillon a alors été refixé au tube d'alumine avec une nouvelle couche du même adhésif céramique.

Au cours de la première expérience de transformation par disque tournant (DT1), l'échantillon de Fe_2Al_5, recouvert d'une mince couche de flux (ressemblant à de la paraffine), a été immergé pendant une heure dans l'alliage Zn(Al,Fe) et ce, tout en étant en rotation à 60 tours/minute. Après l'expérience (qui s'était par ailleurs très bien déroulée), il a été observé que la surface du disque n'avait pas été mouillée par l'alliage liquide.

L'expérience suivante (DT2) a été effectuée de la même manière, sauf pour ce qui est du prétraitement d'attaque chimique, où le prétraitement A « modifié » a été appliqué au disque d'intermétallique. Cette fois-ci, un mouillage partiel de la surface de l'échantillon a été obtenu, ce qui n'était toutefois pas encore entièrement satisfaisant pour de telles expériences de transformation. Cependant, ce mouillage partiel indiquait qu'une attaque chimique plus agressive aidait au mouillage de l'intermétallique

Le prétraitement C a alors été développé et appliqué à L'échantillon DT3 (voir *3.1.1.1) Prétraitements*)