HAL
open science

Réactivité et propriétés mécaniques des interfaces entre un alliage Al-Si et un renfort Fe ou Ti

Miao Zhe

To cite this version:

Miao Zhe. Réactivité et propriétés mécaniques des interfaces entre un alliage Al-Si et un renfort Fe ou Ti. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10079 . tel-00648832

HAL Id: tel-00648832

https://theses.hal.science/tel-00648832v1

Submitted on 6 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 79-2011 Année 2011

THESE

DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 17 Mai 2011

par

Mme Miao ZHE

TITRE :

Réactivité et propriétés mécaniques des interfaces entre un alliage Al-Si et un renfort Fe ou Ti

Directeurs de thèse : Jean Claude VIALA / Olivier DEZELLUS / Muriel BRACCINI

Jury :

M. Marc LOMELLO TAFIN	Université de Savoie	rapporteur
M. Patrice PEYRE	Arts et Métiers ParisTech	rapporteur
M. Dominique GREVEY	Université de Bourgogne	président
Mme. Muriel BRACCINI	INP de Grenoble	
M. Olivier DEZELLUS	Université Claude Bernard- Lyon 1	
M. Jean Claude VIALA	Université Claude Bernard- Lyon 1	

Titre :

Réactivité et propriétés mécaniques des interfaces entre un alliage Al-Si et un renfort Fe ou Ti

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'établir des relations entre chimie d'interface et propriétés mécaniques dans les assemblages bimétalliques. Il met en évidence que les mécanismes qui contrôlent le développement d'une interface entre alliage Al-Si et renfort ferreux ou titane ont une influence majeure sur les propriétés mécaniques de cette interface.
La caractérisation mécanique des interfaces est réalisée par un test de flexion 4 points sur des lames bimétallique élaborées par aluminiage au trempé sur lesquelles un raidisseur est rapporté par collage ou surmoulage. L'évolution de la chimie de la zone de réaction interfaciale est provoquée par un traitement thermique à 535°C à différents temps. La caractérisation des zones de réaction ainsi que des chemins de fissuration est réalisée par diffraction des rayons X et microsonde électronique.

Pour les interfaces Fe/A-S7G03 brutes d'élaboration, avant traitement thermique, l'analyse des essais mécaniques conduit à l'obtention d'une valeur du taux de restitution d'énergie de 23 J/m^2 qui correspond à la propagation d'une fissure dans la phase $\eta-Al_5Fe_2(Si)$. En ce qui concerne les interfaces Ti/A-S7G03, leur force n'a pas permis la propagation d'une fissure dans les conditions de l'essai. A la suite d'un traitement thermique à 535°C, les interfaces Fe/A-S7G03 sont fragilisées par le mécanisme de croissance de la couche de réaction interfaciale qui conduit à l'apparition de porosités Kirkendall en son sein. A l'inverse, dans le cas des interfaces Ti/A-S7G03, aucun affaiblissement de l'interface n'est associé au traitement thermique en raison d'un mécanisme de croissance différent.

Mots clés :

Assemblage bimétallique ; Alliage Al-Si; flexion 4 points ; Taux de restitution d'énergie ; Traitement thermique ; Thermodynamique ; Réactivité ; Interface

Title:

Reactivity and mechanical properties of interfaces between Al-Si alloy and Fe or Ti reinforcement

Abstract:

The objective of this work is to establish the relationships between interface chemistry and mechanical properties in bimetallic assemblies. It proves that the mechanisms which control the development of an interface between Al-Si alloy and titanium or ferrous reinforcement have a major influence on the mechanical properties of this interface.

The mechanical characterization of these interfaces is performed by a 4-point bending test on the bimetallic plates elaborated by hot dip aluminizing on which a stiffener is joined by bonding or overmolding. The chemistry evolution of the interfacial reaction zone is induced by a heat treatment at 535 °C at different reaction times. The characterization of reaction zones and the crack paths is performed by X-ray diffraction and electron probe microanalysis.

Before heat treatment, the analysis of mechanical tests performed on Fe/A-S7G03 interfaces leads to a value for the energy release rate of 23 J/m^2 which corresponds to a crack propagation in the η- Al_5Fe_2 (Si) phase. As regards the Ti/A-S7G03 interfaces, their strength did not allow a crack propagation under the test conditions. After a heat treatment at 535°C, the Fe/A-S7G03 interfaces are weakened by the growth mechanism of interfacial reaction layer which leads to the appearance of Kirkendall voids within it. Conversely, in the case of Ti/A-S7G03 interfaces, the heat treatment is not associated with any weakening of the interfacial zone because of a different growth mechanism.

Key words:

Bimetallic assembly; Al- Si alloy; 4-point bending test; Energy release rate; Heat treatment; Thermodynamics; Reactivity; Interface

Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire SIMAP de l'INP Grenoble, dirigé par Monsieur Michel PONS et le Laboratoire Multimatériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard Lyon1, dirigé par Monsieur MIELE. Je tiens en premier lieu à les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée et la qualité de leur accueil.

Je tiens à remercie le cluster MACODEV de la région Rhône-Alpes pour avoir financer ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus sincères reconnaissances à mon directeur de thèse Monsieur Jean- Claude VIALA, mes encadrants Monsieur Olivier DEZELLUS et Madame Muriel BRACCINI, qui ont assuré la direction scientifique de cette étude. Je leur remercie pour m'avoir encadrée au cours de ces trois années, pour m'avoir aidée dans la compréhension du sujet, pour la liberté d'action qu'ils m'ont donnée mais également pour leur disponibilité, leur patience et leur gentillesse.

Je remercie tous les membres de l'équipe et notamment Alice, Bruno, Jérôme, François, pour et leur aide et leur gentillesse.

Je souhaite remercier également tous les gens qui m'ont aidée lors de ma thèse : Françoise, Laurent, Ouardia et le personnel du secrétariat, Nedjima et Nicolas, pour leur sympathie et leur aide au niveau administratif.

Je remercie vivement tous mes amis chinois au labo pour leurs soutiens quotidiens : Junping, Sheng, Zheng, Ling et Wenli.

Je remercie particulièrement Tao, qui a contribué quotidiennement, par son soutien et encouragement.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance, ainsi que pour leur patience et leur amour.

Sommaire

I- Introduction générale……1

II- Contexte général et état de l'art ……4

1. Les alliages de fonderie Al-Si ……..4

2. Insertion à la coulée et aluminiage au trempé ……..6

3. Réactivité chimique d'interface entre substrats ferreux et alliages d'aluminium.....9

3. 1. Thermodynamique des systèmes binaires 9

3. 2. Thermodynamique des systèmes ternaires 13

3. 3. Réactivité chimique entre insert Fe et alliages Al-Si ..... .15

3. 4. Réactivité chimique entre insert Ti et alliages Al-Si 17

4. Caractérisation mécanique des interfaces bimétalliques 18

III- Techniques expérimentales……..……21

1. Elaboration des interfaces pour étude mécanique …….…...21

1. a. Assemblage Fe/A-S7G03 par aluminiage/collage……..…21

1. b. Assemblage XES/A-S7G03 par aluminiage/surmoulage…….….23

2. Elaboration des interfaces pour traitement thermique…….……24

3. Caractérisation mécanique en flexion 4 points modifiée…….25

4. Caractérisations physico-chimiques……28

IV - Résultats……..……..…30

1. Interface avant traitement thermique……..…31

1. a. Chimie d'interface……..……...…31

1. b. Essais mécaniques en flexion 4 points……...……34

2. Influence d'un traitement de mise en solution à 535°C……..…37

2. a. Essais mécaniques en flexion 4 points……..…….37

2. b. Réactivité interfaciale lors du traitement thermique à 535°C……..……..38

V- Conclusion…….……54

Bibliographie……..…….56

Annexe 1

Mechanical testing of titanium/aluminum-silicon interface: effect of T6 heat treatment

Annexe 2

Modified 4-point bending test for adhesion measurement at the interface of Iron coated with Aluminum casting alloy

Annexe 3

Chemical evolution at the interface between low carbon steel and an Al-Si alloy upon solution heat treatment

I- Introduction générale

Les alliages légers de fonderie tels que ceux de la famille Al-Si sont très largement utilisés dans le domaine de l'automobile dans l'objectif d'alléger les véhicules à des fins d'efficacité énergétique et de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, ces alliages ne sont généralement pas en mesure de supporter une sollicitation mécanique importante. Le renforcement local par un insert métallique, principalement ferreux (acier ou fonte), constitue l'une des solutions possibles pour améliorer les caractéristiques mécaniques de ces alliages. Des pièces de fonderie de ce type sont utilisées pour des blocs cylindre [1], des pistons ou encore des vilebrequins [2,3]. Lorsque ces pièces sont élaborées par des techniques de fonderie classiques (coquille gravité ou injection), l'insert est simplement enchâssé dans l'alliage Al-Si par les contraintes de frettage qui se développent lors du refroidissement [4]. Cependant, quand l'interface alliage/renfort doit être étanche, posséder une bonne conductivité thermique et/ou électrique ou encore être en mesure de transférer des contraintes importantes, une véritable liaison métallurgique est nécessaire. Cette liaison peut-être obtenue par différentes techniques comme la fonderie assistée par ultra-sons, ou le procédé « Al-fin » [5] développé dans les années 30 mais toujours utilisé de nos jours, par exemple pour lier des anneaux de fontes austénitique sur des pistons.

Il est à noter que l'une des difficultés associées à l'établissement d'une liaison métallurgique forte à l'interface alliage/renfort est qu'elle implique la formation de composés intermétalliques fragiles dont la croissance peut s'avérer catastrophique pour les propriétés de la pièce renforcée [5-15]. Cependant, dans le cas où cette réactivité est contrôlée et où l'épaisseur totale d'intermétallique ne dépasse pas quelques micromètres, l'interface alliage/renfort reste mécaniquement forte [16-18]. Lorsque des alliages de fonderie de type Al-Si comme AlSi5CuMg (A-S5U3G) ou AlSi7MG0.3 (A-S7G03) sont utilisés pour produire des pièces en fonderie conventionnelle, un traitement thermique après solidification, de désignation T6, leur est généralement appliqué. Ce traitement consiste en une mise en solution de 10 à 20h à 520-540°C, une trempe à l'eau et enfin d'un vieillissement de 5 à 10h à 170-180°C. Ce traitement qui modifie la microstructure de la matrice en globularisant les plaquettes de Si et en favorisant la formation de précipités comme Mg_2Si ou Al_2Cu, a pour effet d'augmenter à la fois la résistance maximale en traction (de près de 50%) et la limite conventionnelle élastique à 0,2% (d'un facteur 2) [19,20]. Il est donc bien entendu intéressant

de pouvoir appliquer ce type de traitement à une pièce localement renforcée par un insert à base fer ou à base titane.

Cependant, dans le cas des interfaces métallurgiquement liées, la couche de réaction interfaciale formée lors de l'élaboration va poursuivre son évolution lors du traitement de mise en solution à 520-540°C ce qui peut affecter les propriétés de l'ensemble alliage/insert pour plusieurs raisons : évolution de la nature des phases en présence, épaississement des couches, formation de porosités Kirkendall en cas de diffusion non compensée. Dans ces conditions, l'étude combinée du mécanisme d'interaction en phase solide et des propriétés mécaniques en fonction du temps de traitement thermique est indispensable dans l'objectif d'optimiser les propriétés des pièces insérées.

Au delà des considérations exposées ci-dessus qui font référence à l'utilisation de pièces de fonderie localement renforcées par insert et à la faisabilité d'un traitement thermique sur ces pièces, le présent travail répond aussi à un besoin de connaissances fondamentales sur les relations entre chimie et mécanique aux interfaces. De ce point de vue, il est en effet primordial de déterminer, à partir de résultats expérimentaux, si la présence d'un composé à une interface est bénéfique ou néfaste en terme de comportement mécanique de l'interface. Si plusieurs composés peuvent se former, il est très important de caractériser le chemin de fissuration préférentiel et de préciser l'influence, sur le comportement mécanique de l'interface, de l'épaisseur et de la microstructure de la zone de réaction interfaciale. Des résultats ont été apportés dans le cas des interfaces métal/céramique pour des applications en brasage qui indiquent par exemple l'existence d'une épaisseur optimale pour la couche de réaction entre alliage Ag-Cu-Ti et Al_2O_3 [21]. Dans le cas des interfaces bimétalliques, des caractérisations mécaniques d'interfaces possédant une couche de réaction ont été réalisées mais leur analyse en terme de relation adhésion/adhérence se heurte à la difficulté d'interprétation de l'essai mécanique [16,18]. En effet, du point de vue de la mécanique des matériaux, les interfaces bimétalliques sont bien souvent des interfaces fortes, et leur sollicitation mécanique s'accompagne donc d'une déformation plastique qui peut soit rester localisée en fond d'entaille soit être généralisée. Pour une mesure d'énergie de rupture telle que la mesure d'énergie d'adhérence l'idéal est de contenir cette déformation plastique au fond d'entaille (plasticité confinée) mais cela n'est pas toujours possible et il faut alors savoir distinguer l'énergie dissipée plastiquement de l'énergie relaxée par la fissure. Ainsi, si dans le

premier cas de plasticité confinée on peut encore supposer être en élasticité et utiliser des approches analytiques simples, dans le cas d'une déformation plastique étendue le recours à des modélisations aux éléments finis est souvent nécessaire.

II- Contexte général et état de l'art

1. Les alliages de fonderie Al-Si

Les alliages d'aluminium de fonderie appartiennent, selon la classification de l'Aluminium Association, à la série 3xx.x pour les alliages Al-Si additionnés de Cu ou de Mg, et à la série 4xx.x pour les alliages Al-Si. La teneur en Si de ces alliages se situe autour de la composition eutectique à 12.6wt.%Si et reste généralement comprise entre 5 et 23wt.%. L'ajout de Si à la matrice Al permet d'augmenter la fluidité du liquide, d'abaisser la température de fusion mais également de réduire la contraction qui intervient lors du changement d'état à la solidification. Toutes ces propriétés concourent à donner aux alliages Al-Si les qualités recherchées pour les procédés de fonderie.

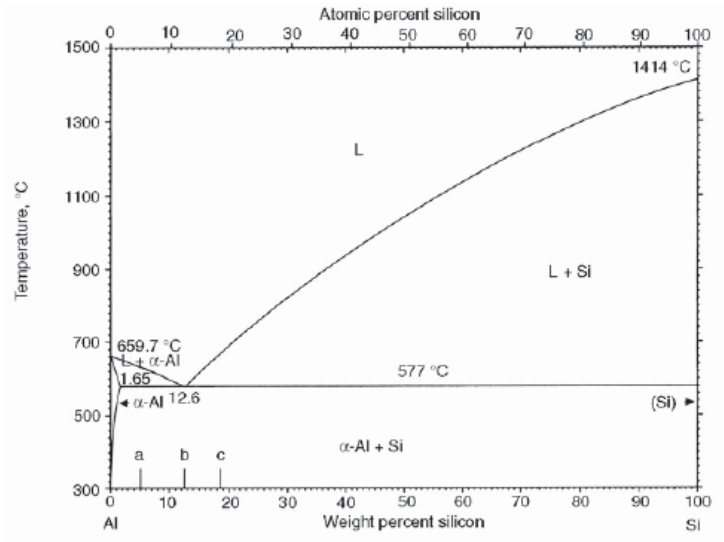


Figure1 : Diagramme de phase du système binaire Al-Si [19]

En terme de propriétés, le silicium apporte bien sûr sa faible densité, mais également sa dureté qui permet d'augmenter la résistance à l'abrasion. En effet, du fait de la très faible solubilité de Si dans la solution solide α-Al, c'est sous forme de précipités de différentes formes et tailles qu'il est présent dans l'alliage solidifié. Par ailleurs, si les alliages Al-Si possèdent d'excellentes propriétés spécifiques en raison de la faible densité des éléments les constituants, ces propriétés sont fortement influencées par la microstructure polyphasée et plus particulièrement par la fraction volumique, la répartition et la morphologie des constituants ; notamment les particules de Si.

Le silicium est un semi-métal covalent avec une structure cristalline diamant ce qui lui confère sa fragilité. Par conséquent, la présence de plaquettes de Si de grandes dimensions est dommageable pour les propriétés mécaniques des alliages Al-Si. Pour limiter la croissance des plaquettes de Si, on procède couramment à l'ajout d'affineur de microstructure comme le sodium ou le strontium qui permettent d'éliminer les impuretés du bain liquide tels que les phosphures, et donc de repousser la solidification à plus basse température, là où la nucléation de Si sera plus importante que la croissance.

Pour modifier la microstructure et les propriétés il est également possible de procéder à des traitements thermiques sur l'alliage solidifié. Ces traitements reposent sur différentes étapes telles que la mise en solution, la trempe, le vieillissement artificiel ou naturel ou encore le sur-vieillissement, qui peuvent se succéder de différentes façons. La nomenclature définie par l'Aluminium Association conduit à ajouter à la désignation normalisée de l'alliage l'un des suffixes suivants :

- F pour brut de coulée,
- O pour recuit,
- T4 pour une mise en solution suivie d'une trempe
- T5 pour une mise en solution, trempe, suivie d'un vieillissement naturel
- T6 pour une mise en solution, trempe, suivie d'un vieillissement artificiel
- T7 pour une mise en solution, trempe, suivie d'un survieillissement

On peut distinguer deux effets du traitement thermique, le premier sur les éléments d'alliages, autres que le silicium, le second sur le silicium. En ce qui concerne les éléments d'alliages les plus classiques comme Mg, Cu ou Zn, étant donné que la solubilité de ces éléments dans α-Al est maximale à l'approche de la température eutectique, les traitements avec mise en solution et trempe, peuvent conduire à la disparition de certaines phases puis à leur précipitation fine lors d'un traitement de type vieillissement. Cette évolution correspond à l'existence d'une forme de durcissement structural pour les alliages contenant Cu ou Mg par la précipitation de Al_2Cu, Al_2CuMg ou Mg_2Si. Le traitement thermique a également un effet sur les particules de Si dont la morphologie change au cours d'un traitement de mise en solution à haute température pendant lequel on constate une globularisation des particules qui perdent leur morphologie typique en plaquette. Cette évolution morphologique limite les concentrations de contraintes au voisinage des particules de Si ce qui permet globalement une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage.

La variété des compositions possibles autour de l'eutectique Al-Si et les possibilités de traitement thermique permettent d'accéder à une large gamme de propriétés pour les alliages. Une illustration en est donnée dans le cas d'un alliage Al-7wt.%Si-0.3wt.%Mg (AlSi-7Mg ou alliage 42000).

Alliage	**Traitement**	**Limite élastique à 0.2%**	**Min. Contrainte maximale – UTS (MPa)**	**Résistance spécifique – UTS/ρ ($m^2.s^{-2}$)**
Pure Al		-	78	0.03
AlSi7-Mg	F	80	150	0.055
	T6	190	240	0.09

Tableau 1 : Influence de la composition et du traitement sur les propriétés mécaniques des alliages Al-Si de fonderie, exemple de l'alliage 42000 (AlSi7-Mg).

L'alliage 42000 dont la désignation chimique est AlSi7Mg0.3 (composition type donnée dans le tableau 1), également désigné comme A356.2 selon la norme ASTM ou encore A-S7G03 en norme AFNOR est un alliage très utilisé pour la production automobile, que ce soit pour des composants moteurs (carter de turbo, suspension moteur ou berceau, raccord d'admission...) ou des pièces de liaison au sol (module de suspension, pivot de roue, porte-fusée, bras de suspension...).

Élément	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti
wt.%	6.7-7.3	0.14	0.04	0.09	0.3-0.4	0.04	0.09	0.1-0.15

Tableau 2 : Composition type d'un alliage 42000 (A356.2 ou A-S7G03)

2. Insertion à la coulée et aluminiage au trempé

L'insertion à la coulée consiste à incorporer à une pièce de fonderie, au moment du moulage un renfort local fait d'un autre métal. Dans le cas où l'alliage de fonderie est un alliage d'aluminium de type A-S7G03, l'insert est souvent un acier ou une fonte. Cette technique est pratiquée depuis longtemps en fonderie et a subi de nombreuses évolutions qui ont permis de

l'adapter à la production de pièces en grande série. La matrice apporte sa faible densité et son excellente conductivité thermique tandis que l'insert apporte localement de bonnes propriétés mécaniques qui permettent d'améliorer la tenue à chaud, la résistance aux contraintes thermomécaniques ou encore la résistance au frottement et à l'usure, dans les zones sollicitées. Au final, l'ensemble présente un rapport propriétés/prix très attractif. Parmi les très nombreuses pièces en alliage d'aluminium localement renforcé élaborées par insertion à la coulée, on peut citer des chapeaux support palier de villebrequin (Porsche, Peugeot), des bras de direction, des pièces de suspension, des piston ou des ponts inter soupapes [22].

L'insert peut être lié au reste de la pièce de trois manières différentes :

- Par simple accrochage mécanique. On travaille alors la forme de l'insert ainsi que son état de surface de même que l'outillage du moule afin de le positionner de manière adéquate lors de la coulée. La présence de l'insert ne doit pas provoquer l'apparition de défauts de solidification tels que crique et retassure, la thermique de l'ensemble insert/moule doit donc être étudiée
- Par frettage mécanique. En jouant sur la forme de l'insert et en contrôlant la solidification de l'alliage dans le moule, il est possible de créer autour de l'insert des contraintes mécaniques de compression qui renforce l'effet d'accrochage mécanique. Ces contraintes peuvent atteindre 100MPa dans les cas les plus favorables. Cependant, tout traitement thermique ultérieur est à proscrire sous peine de relaxer tout ou partie de ces contraintes de frettage.
- Par liaison chimique ou métallurgique. Dans ce cas, une transition ininterrompue par phases métalliques ou intermétalliques existe à l'interface insert/alliage. Ce type de liaison conduit aux meilleures propriétés (transfert thermique, étanchéité, répartition des contraintes, etc.). En revanche, la réalisation de ces pièces est délicate et elles ne seront employées que là où c'est indispensable.

Pratiquement, toutes les pièces de fonderie en alliage d'aluminium avec insert métallurgiquement lié sont élaborées par un procédé communément appelé procédé Alfin. Ce procédé qui comporte une étape d'aluminiage au trempé puis une étape de surmoulage a été breveté en 1947 et son principe est encore antérieur (1941). La bague porte-segment coupe feu des pistons pour moteur diesel est en particulier insérée de cette manière. Cette bague en fonte austénitique apporte sa résistance mécanique à chaud et la liaison métallurgique est

nécessaire pour assurer une bonne étanchéité et une haute résistance en fatigue de l'assemblage.

Le revêtement à chaud par immersion (ou « au trempé ») consiste quant à lui à revêtir une pièce métallique (généralement à base de fer) d'une fine couche d'un alliage autre en la trempant dans un bain de cet alliage à l'état liquide. On parle d'aluminiage dans le cas d'un alliage d'aluminium, de galvanisation pour le zinc et d'étamage pour l'étain. L'industrialisation du zinguage au trempé débute dans les années 1930 avec le procédé Sendzimir avec pour objectif de protéger les tôles d'acier contre l'oxydation. L'aluminiage s'est ensuite développé. Les applications des tôles aluminiées sont nombreuses par exemple pour les pots et collecteurs d'échappement d'automobiles, pour les âmes des câbles à haute tension ou encore pour réaliser des couvertures, des portes coupe-feu dans le bâtiment … Dans tous les cas où les revêtements sont réalisés « au trempé », une liaison métallurgique est établie à l'interface substrat/revêtement, ce qui confère aux tôles ou aux pièces revêtues . une protection maximale contre les agressions du milieu ambiant soit parce que le revêtement est passivable (cas de l'aluminiage) soit parce qu'il joue le rôle d'anode sacrificielle (cas du zinguage et de l'étamage).

Des pièces bimétalliques entre alliage d'aluminium et ferreux sont également obtenues par différents procédés d'assemblage. Le brasage est par exemple utilisé pour des applications telles que l'assemblage de fond diffuseur aluminium sur des faitout en acier inoxydable[1]. Dans le domaine de l'automobile, à des fins d'allègement de structure, on trouve plus couramment l'emploi de techniques de soudage entre tôles aluminium et tôles acier [23,24]. La réalisation de ces jonctions empruntant la voie liquide posent des difficultés, notamment de maîtrise de la réactivité, qui peuvent en partie être limitées par l'emploi de métaux d'apport parmi lesquels l'eutectique Al-12wt.%Si est largement utilisé. Dans le domaine de l'aéronautique, ce sont les jonctions Ti/Al qui sont envisagées, toujours dans l'objectif d'alléger les structures tout en fonctionnalisant chaque pièce au maximum [25]. Toutes ces applications d'assemblage nécessitent obligatoirement l'obtention d'une liaison métallurgique afin d'assurer la cohésion mécanique de l'ensemble.

[1] Voir http://www.bourgeat.fr/produit/batterie_excellen.htm

Si les domaines d'application de l'insertion à la coulée par le procédé Alfin et du revêtement au trempé sont très différents, leurs modes de réalisation présentent beaucoup d'analogies. En effet, dans les deux cas, un métal solide se trouve au contact avec un alliage liquide pendant quelques instants durant lesquels une mise en contact la plus intime possible est recherchée entre les deux métaux, conduisant dans les deux cas au développement d'une réactivité interfaciale qui doit être contrôlée. Pour notre part, nous nous intéresserons au cas des inserts ferreux ou titane et aux alliages d'aluminium et plus particulièrement l'alliage A-S7G03.

3. Réactivité chimique d'interface entre substrats ferreux et alliages d'aluminium

3. 1. Thermodynamique des systèmes binaires

Al-Si

Le système Al-Si est caractérisé par un simple eutectique à 12.1at.% Si à 577°C tandis que la solubilité de Si dans la solution solide d'aluminium est faible (1.64wt.% à 577°C) (cf. Figure 2) [26].

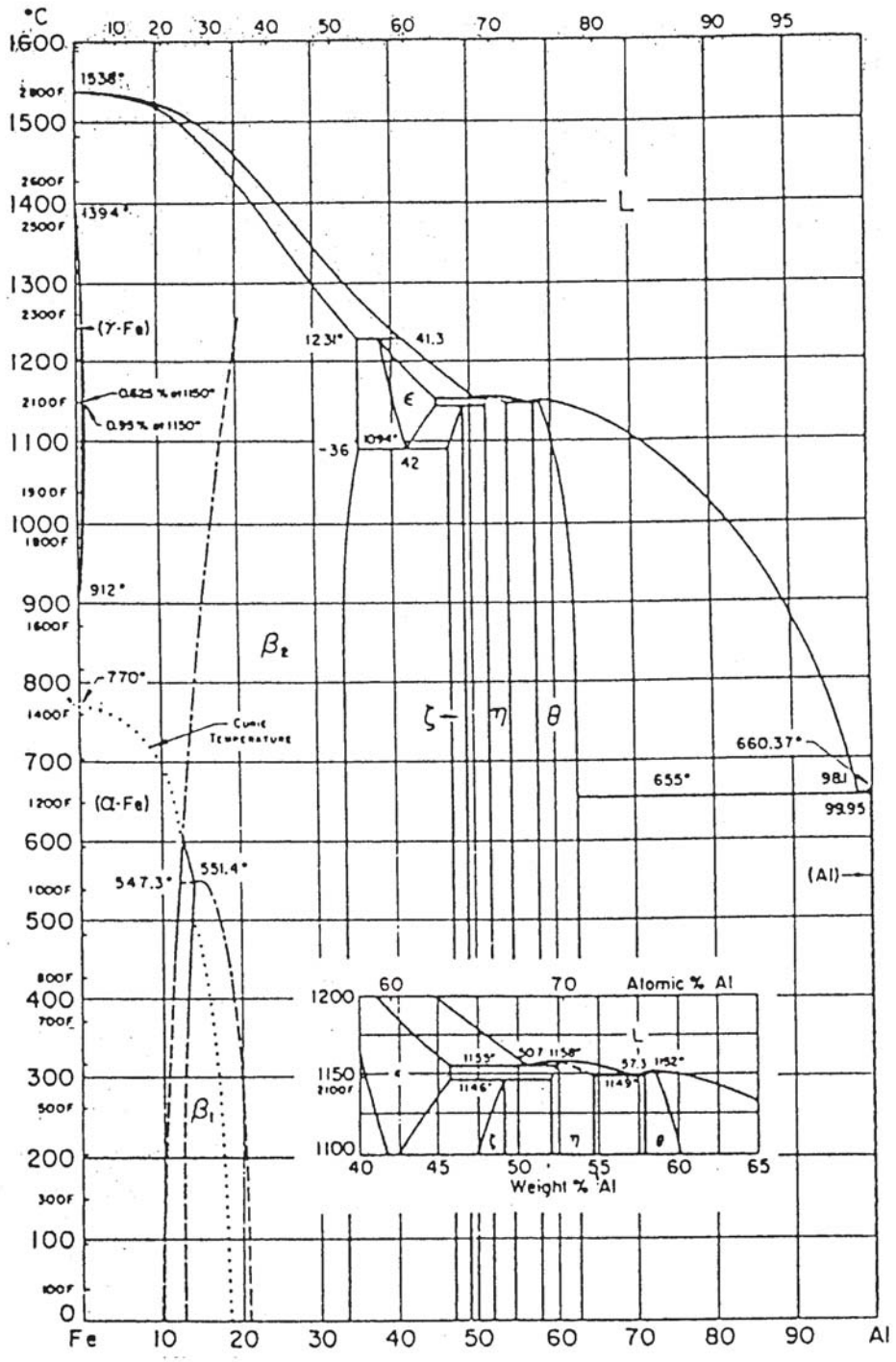


Figure 2 : Diagramme d'équilibre aluminium – fer sous la pression atmosphérique [27]

Al-Fe

En ce qui concerne le binaire Al-Fe, les domaines d'existence en composition et température des différentes phases susceptibles d'apparaître par réaction entre le fer et l'aluminium purs ainsi que les équilibres entre ces phases sont précisés par le diagramme binaire Al-Fe reproduit sur la figure 2. Initialement publié par Hultgren et al. [27], ce diagramme basé sur

les données de Hansen [28], Elliot [29] et Shunk [30] est toujours d'actualité. Les compilations ultérieures, notamment [31,32] n'apportent rien de plus. Le tableau 3 rassemble les principales caractéristiques des phases du système binaire Al-Fe. Dans le sens des concentrations croissantes en aluminium, on trouve un large domaine de solution solide entre 0 et 34% en masse d'aluminium. A l'intérieur de ce large domaine, on peut distinguer trois phases ayant chacune un sous-domaine d'existence: une solution solide désordonnée d'aluminium dans le fer α notée αFe, une phase appelée β_1 ou Fe_3Al de structure DO_3 (stable pour des températures inférieures à 550°C) et une solution solide ordonnée d'aluminium dans le fer α "AlFe" notée β_2 ou α_2 de structure B2. Du côté riche en aluminium, on rencontre les phases ζ-Al_2Fe, η-Al_5Fe_2 et θ-$Al_{13}Fe_4$ que nous noterons θ-Al_3Fe dans la suite. Ces trois phases sont stables dans un grand domaine de température incluant la température ambiante [33]. A 1152°C et 41% en masse de fer, se situe un point eutectique [34-36] correspondant à la transformation:

$$L \rightarrow \eta\text{-}Al_5Fe_2 + \theta\text{-}Al_3Fe \qquad (1)$$

L'existence de cette transformation implique une fusion congruente pour θ, confirmée par [35,36]. Dans le domaine riche en aluminium au-delà de θ, la courbe de liquidus est bien précisée. Le point eutectique est à 0.9% en masse de fer (1.85% en atome) pour une température de 655 ± 1°C [27]. La solubilité du fer dans l'aluminium solide est faible (0,04% en masse de fer à 655°C) [26].

Phase	**Réseau cristallin Structure type**	**Groupe d'espace / de Schœnflies Symbole de Pearson / de structure**	**Température décomposi-tion (°C)**	**Paramètres de maille**	**Motif par maille**	**V. maille densité $-\Delta H^f_{298}$**
α - Fe (Fer pur)	Cc W	Im3m / O^9_h cI2 / A2	911	0,28665nm	2	23,551Å^3 7,86g/cm^3
β1 ou α1 - $AlFe_3$	C BiF_3	Fm3m / O^5_h cF16 / DO_3	551	0,57934nm	4	6,645g/cm^3 25,1kJ/mole
β2 ou α2 - AlFe	Cc CsCl	Pm3m / O^1_h cP2 / B2		0,29080nm	1	23,54Å^3 5,567g/cm^3
ε - Al_3Fe_2	Cfc	cI16			3,2	
ζ - Al_2Fe	Tricl Al_2Fe	P1 aP18	1136	a=0,4878nm, b=0,6461nm, c=0,8800nm, α=91,75° β=73,27°, γ=96,89°	6,1	4,21g/cm^3 26,2kJ/mole
η - Al_5Fe_2	Ortho Al_5Co_2	Cmcm / D^{17}_{2h} oC16	1156	a=0,76573nm, b=0,64087nm, c=0,42265nm	2	206,5Å^3 3,96g/cm^3
θ – $Al_{13}Fe_4$	Monocl	C2/m / C^3_{2h}	1152	a=1,5492(2 nm,	6	1487,9Å^3

(ou Al_3Fe)	$Al_{13}Fe_4$	mC102		b=0,8078(2)nm, c=1,2471(1)nm, β=107,69(1) °		3,812g/cm^3 27,9kJ/mole
Al_6Fe*	Ortho Al_6Mn	Cmcm / D^{17}_{2h} oC28 / D_{2h}	Métastable	a=0,7437nm, b=0,6492nm, c=0,8788nm	4	424,3Å^3 3,41g/cm^3
α - Al (pur)	Cfc Cu	Fm3m / O_{4h} cF4 / A1	660	a=0,40496nm	4	66,38Å^3 2,702g/cm^3

Tableau 3 : Données sur les différentes phases solides du système binaire Al-Fe

Fe-Si

Le système Fe-Si est caractérisé par l'existence de différents siliciures de fer ainsi que par la présence de plusieurs solutions solides [31]. On distingue en effet trois solutions solides différentes : α-Fe, α_2-Fe_3Si et α_1-Fe_3Si. Dans le domaine de température en rapport avec notre étude (inférieur à 800°C), seuls deux siliciures sont stables : ε-FeSi qui possède un petit domaine d'existence entre 50 et 51at.% Si et fond de manière congruente à 1410°C et ξ-FeSi2 dans sa variété cristalline β qui se décompose à 982°C.

Al-Ti

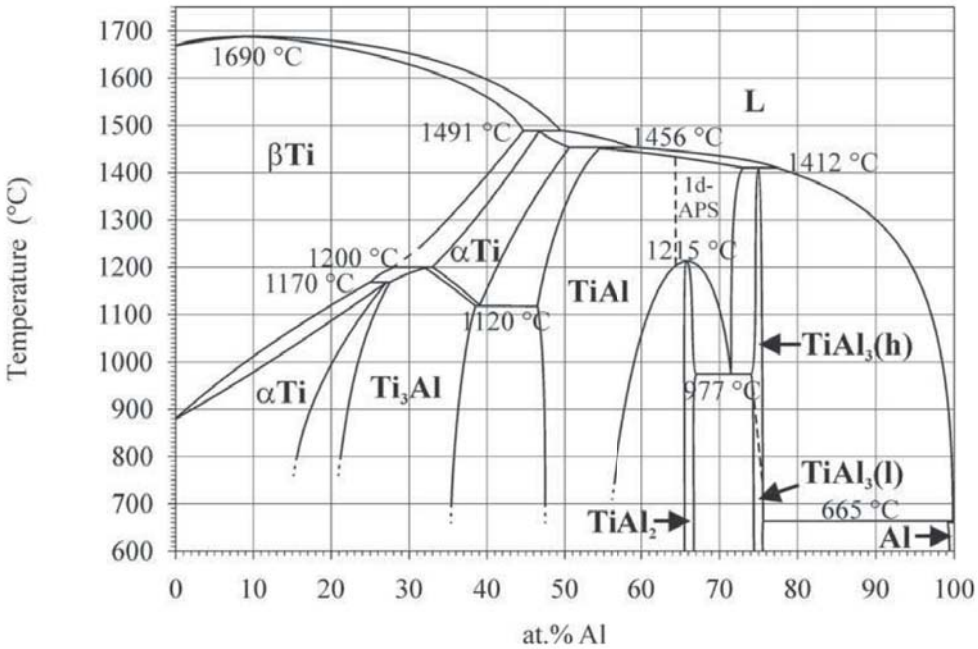


Figure 3 : Diagramme d'équilibre aluminium – titane sous la pression atmosphérique [37]

Une revue exhaustive du système binaire Al-Ti a été réalisée par Murray [38] et récemment amendée par Schuster et Palm conduisant au diagramme de phases binaire Al-Ti reproduit sur la figure 3 [37]. On note la grande solubilité de Al dans les deux formes allotropiques du

titane α-Ti (hexagonale) et β-Ti (cubique) qui peut atteindre près de 45at.% à 1500°C. Dans le sens des concentrations croissantes en aluminium, on trouve ensuite la phase Ti_3Al, également notée α_2, de structure DO_{19} qui présente un large domaine d'existence ; γ-TiAl qui est tétragonale de structure $L1_0$ avec également un large domaine d'existence ; puis $TiAl_2$ avec une structure type $HfGa_2$ qui se décompose en TiAl de manière congruente à 1215°C ; et enfin le composé $TiAl_3$ qui présente deux variétés cristallines, l'une à haute température au-dessus de 950°C, l'autre en dessous. Aucune de ces phases n'a de fusion congruente, ce qui conduit sur le liquidus à une cascade de péritectique, la dernière réaction impliquant la solution solide α-Al à 665°C. Le point péritectique est à 0.08at.% de titane pour une température de 655 ± 1°C [37]. La solubilité du titane dans l'aluminium solide est faible (0.8at.% de Ti à 655°C) [37].

3. 2. Thermodynamique des systèmes ternaires

Al-Fe-Si

Avec plus de 15 composés binaires et ternaires stables répertoriés, le système ternaire Al-Fe-Si est un système complexe. De ce fait, bien qu'il ait fait l'objet de très nombreux travaux, le diagramme d'équilibre entre phases de ce système n'est pas définitivement établi. Des revues bibliographiques bien documentées existent [26,39-41]. Plus récemment des optimisations thermodynamiques ont été tentées par différents groupes avec des approches variées [42-45], nous présentons sur la figure 4 la section isotherme calculée à 727°C à partir de la base de données proposée par. Du et al. [45]. Il existe une très bonne cohérence dans le domaine des hautes températures entre les calculs et les résultats expérimentaux, par exemple en ce qui concerne la nappe liquidus et en particulier avec les études menées au LMI [46,47]. Cette cohérence est en revanche plus difficilement obtenue en dessous de 900°C où la modélisation ne permet pas de lever les imprécisions et contradictions qui existent entre données expérimentales de différentes sources : position et étendue des solutions solides des composés ternaires comme τ_3 et τ_7, domaine de composition de certains intermétalliques tels que τ_7, τ_1 et τ_9, ou encore stabilité relative de certains composés comme τ_3 et τ_{11}. Pour notre part, nous nous appuierons sur la détermination expérimentale faite par Bosselet et al. à 727°C [46] (cf. Figure 5), que nous extrapolerons, pour les équilibres en phase solide, à plus basse température.

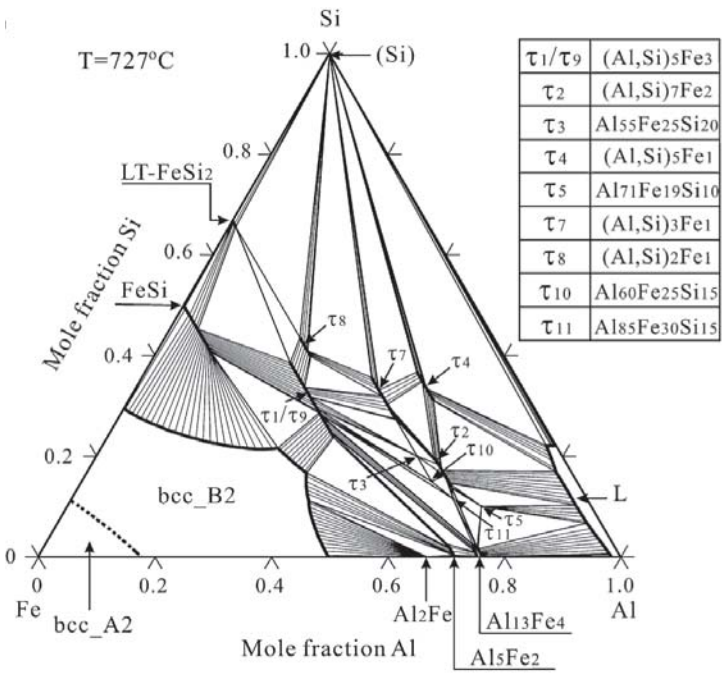


Figure 4 : Section isotherme calculée du système ternaire Al-Fe-Si à 727°C [45]

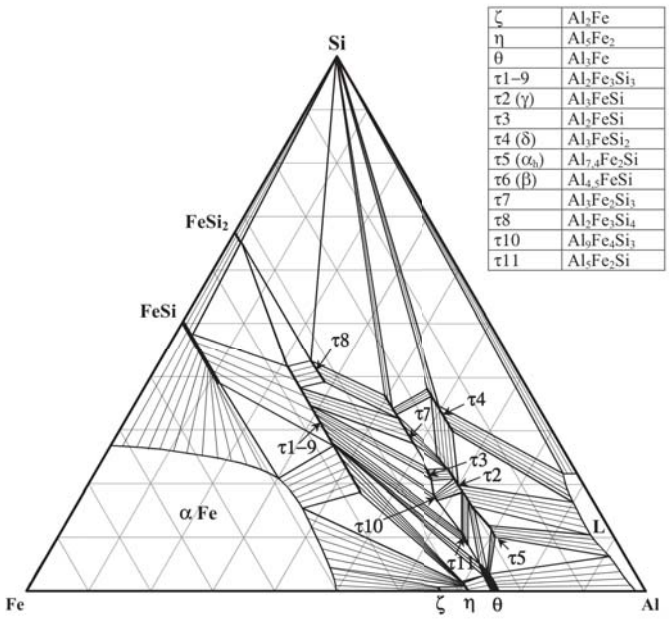


Figure 5 : Section isotherme du système ternaire Al-Fe-Si déterminée expérimentalement à 727°C (axes en at.%) [46]

Al-Si-Ti

Le système Al-Si-Ti a été étudié par plusieurs auteurs [48,49] et une synthèse des travaux sur ce système est présentée par Perrot [50]. Récemment Liu et al. ont proposé un *reaction scheme* ainsi qu'une surface liquidus sur la base de nouveaux résultats expérimentaux obtenus

par l'établissement d'équilibres entre phases et des mesures d'analyse thermique [51] qui corroborent en partie les résultats obtenus précédemment au laboratoire dans le cadre de la thèse de F. Barbeau [52] (cf. Figure 6). Ces différents auteurs rapportent l'existence de deux composés ternaires : τ_1-$Ti_7Al_5Si_{12}$, stable en dessous de 900°C et τ_2-$Ti(Al_xSi_{1-x})_2$, stable au moins jusqu'à 1200°C. Toujours selon ces données, la solubilité de Ti dans l'aluminium liquide à 727°C est très faible (0.16at.%), alors que celle de Si peut atteindre 22at.%. Enfin, la solubilité du silicium dans les différentes phases du système Al-Ti est faible (inférieure à 1at.%), à l'exception du composé $TiAl_3$ qui peut admettre en solution solide 10at.% de Si à 727°C, il peut donc être noté $Ti(Al_xSi_{1-x})_3$.

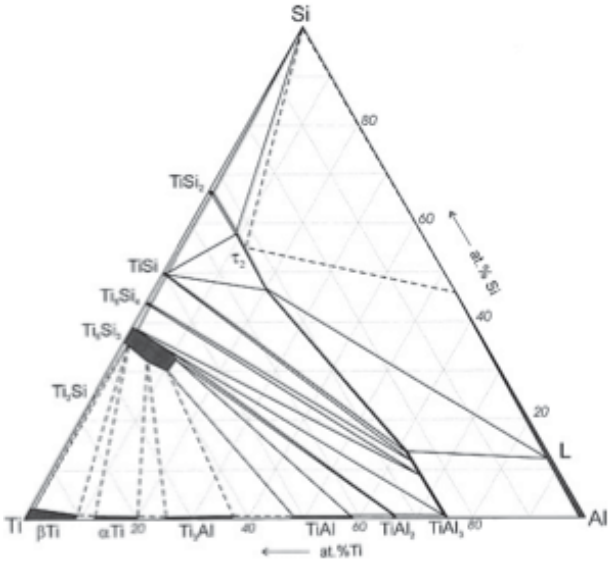


Figure 6: Section isotherme du système ternaire Al-Si-Ti déterminée expérimentalement à 900°C (axes en at.%) [51]

3. 3. Réactivité chimique entre insert Fe et alliages Al-Si

En se basant sur des considérations de chemin de diffusion [53] dans le système binaire Al-Fe (cf. Figure 2), la zone de réaction attendue dans le domaine de température qui nous intéresse (500 à 800°C) devrait être composée de 5 phases selon la séquence réactionnelle suivante :

$$\alpha\text{–Fe} / \alpha_2\text{-Fe} / \xi\text{–}Al_2Fe / \eta\text{–}Al_5Fe_2 / \theta\text{–}Al_3Fe / Al.$$

Cependant, si on se réfère aux nombreux résultats expérimentaux reportés concernant l'interaction chimique entre un substrat de fer pur et de l'aluminium à 700-800 °C [8,54-60], il s'avère que les zones de réaction interfaciales effectivement observées diffèrent notablement

dans leur constitution de celle théoriquement attendue d'après les considérations précédentes. En effet, pour des raisons cinétiques, sur les 5 couches de solutions solides ou phases intermétalliques attendues, seules deux sont généralement observées qui sont les plus riches en aluminium à savoir η-Al_5Fe_2 et θ-Al_3Fe.

A noter que les divergences entre résultats expérimentaux, par exemple entre Eggeler [58] et Heumann [61] peuvent s'expliquer par des natures de substrats différentes et donc par un effet de la pureté du substrat qui influe sur la valeur des constantes de vitesse, sur l'écart entre épaisseur maximale et épaisseur moyenne de zone et sur les énergies d'activation. En général, la présence d'éléments d'alliage dans le substrat ferreux tend à limiter la vitesse de croissance de la zone de réaction interfaciale vers 700 °C. Des effets similaires peuvent être observés lorsque des éléments d'alliages sont ajoutés à la matrice aluminium. Plus particulièrement, seuls trois éléments d'alliage ont un effet très marqué sur la réactivité avec le fer. Ces éléments sont le silicium (au delà de 2%) qui ralentit notablement la vitesse de croissance de η-Al_5Fe_2, le zinc (plus de 1%) qui accélère considérablement la vitesse d'attaque et le magnésium (plus de 10%) qui, à un degré moindre, joue un rôle un peu similaire à celui du zinc [9,62].

En ce qui concerne plus particulièrement les interactions entre fer et alliages Al-Si, les travaux sont beaucoup moins nombreux. Si la nature des phases formées par réaction avec des alliages Al-Si faiblement titrés en silicium (2-3 at.%) paraît bien établie (phases formées identiques à celles obtenues en présence de Al pur) [6-8], il n'en est plus de même dans le cas des alliages Al-Si plus fortement titrés en silicium [8]. Des études antérieures ont été menées au LMI qui ont permis de déterminer non seulement la nature des phases mais aussi leur cinétique de croissance lors d'une interaction entre Fe et des liquides Al-Si [9,47,63]. Ces études indiquent que la phase η-Al_5Fe_2 formée côté Fe est toujours la phase majoritaire dans la zone de réaction et que différentes intermétalliques ternaires se forment entre elles et l'alliage Al-Si.

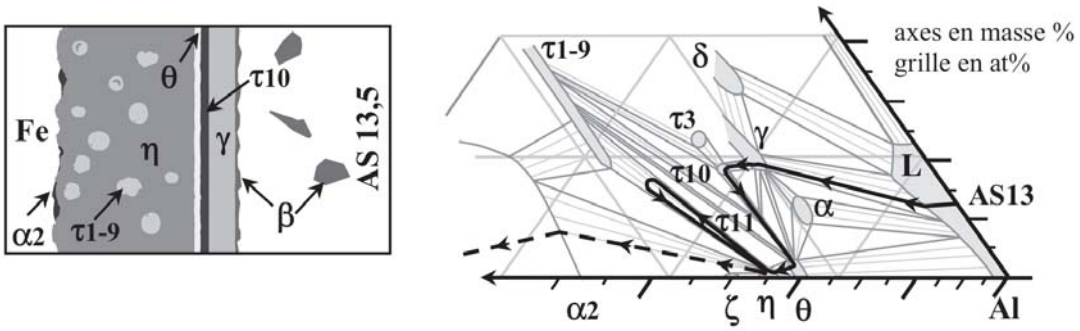


Figure 7 : Zone de réaction la plus complexe formée à 727 °C en régime stationnaire à l'interface Fe/Al- 13,5 % Si et chemin de diffusion correspondant dans l'isotherme Al-Fe-Si [64].

Si des résultats expérimentaux existent dans la littérature et au laboratoire pour des interactions entre Fe solide et un alliage liquide, il n'en va pas de même pour dans le cas des interactions solide-solide. En ce concerne le cas de Al pur, Heumann [61] a reporté des épaisseurs de couches qui s'inscrivent bien dans la tendance obtenue à l'état liquide, tandis que Springer s'en écarte notablement en trouvant des épaisseurs de couches nettement plus faible d'un facteur proche de 20 [65]. A notre connaissance, si Springer reporte des résultats dans des conditions semi-solide, il n'existe en revanche pas de résultats sur la croissance de couches d'interactions dans un couple Fe/Al-Si en phase solide. Par ailleurs, la forte dispersion des résultats obtenue avec Al pur nous alerter sur la difficulté de mise en œuvre de ces couples de diffusion.

3. 4. Réactivité chimique entre insert Ti et alliages Al-Si

Tout comme dans le cas du fer, en se basant sur des considérations de chemin de diffusion [53] dans le système binaire Al-Ti (cf. Figure 3), la zone de réaction attendue dans le domaine de température qui nous intéresse (500 à 800°C) devrait comporté plusieurs phases aluminiures de titane. Cependant, les quelques résultats expérimentaux reportés dans la littérature s'accordent sur le fait que seul le composé $TiAl_3$ est observé [66,67].

En ce qui concerne les couples titane, alliages Al-Si liquides, très peu d'études expérimentales ont été reportées depuis l'article de Gupta en 2003 [68]. On peut citer les travaux de Chen et al. qui, lors d'études de soudo-brasage Ti/Al avec un alliage Al-Si eutectique en métal d'apport ont montré la formation d'une couche de réaction composées de deux phases : $TiAl_3$

et τ_1-$Ti_7Al_5Si_{12}$ [25]. Ces résultats sont en bon accord avec la thermodynamique du système qui prévoit, côté alliage Al-Si, la formation de l'un des trois composés $TiAl_3$, τ_1-$Ti_7Al_5Si_{12}$ ou τ_2-$Ti(Al_xSi_{1-x})_2$ en fonction de la teneur en Si de l'alliage et de la température de traitement. Des études antérieures menées au laboratoire ont montré des indices de la présence de siliciures de titane sur la face interne de la zone de réaction, à l'interface avec Ti, cependant, ils n'ont pas pu être formellement identifiés [52,69].
Comme pour le fer on note l'absence de littérature sur les interactions Ti/Al ou Ti/Al-Si en phase solide.

4. Caractérisation mécanique des interfaces bimétalliques

Enfin de caractériser mécaniquement les interfaces entre deux solides quelque soit le mode d'obtention il existe tout un panel d'essais développés à partir d'essais mécaniques de la rupture des matériaux homogènes (essai Arcan, essai Brésilien, flexion 3 ou 4 points, DCB…) soit en fonction de la géométrie des assemblages et de leur utilisation (scratch test, essai de pelage...) [70]. Dans le cadre d'études précédentes sur la liaison entre des inserts en titane dans une matrice en alliage d'aluminium, un essai de push-out a été mis en œuvre au LMI [80]. Cet essai consiste à expulser (push-out) l'insert de la matrice grâce au dispositif schématisé sur la figure 8. L'interface insert/matrice est alors sollicitée en cisaillement et un suivi de la courbe de charge permet de repérer l'amorçage d'une fissure et de distinguer son mode de propagation en fonction des traitements thermiques subis par l'assemblage [80]. Une analyse post-mortem des faciès de rupture est conduite pour déterminer le chemin de fissuration, afin de savoir si la propagation s'est faite dans la zone d'interface ou dans l'un des deux matériaux constituants l'insert ou la matrice.

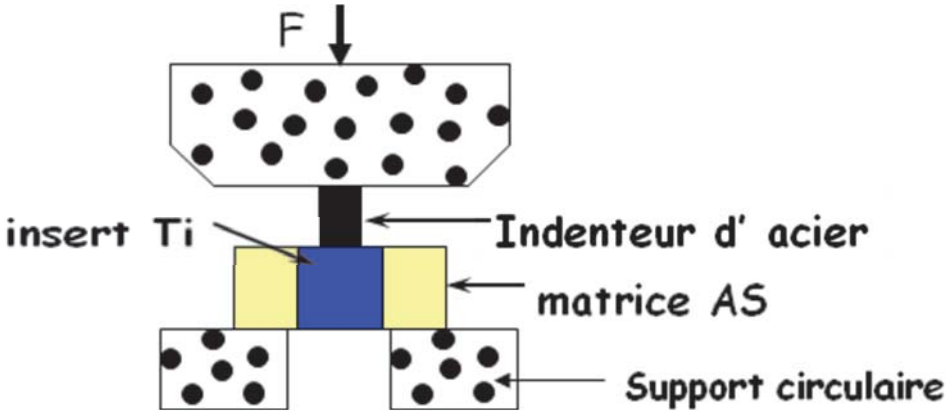
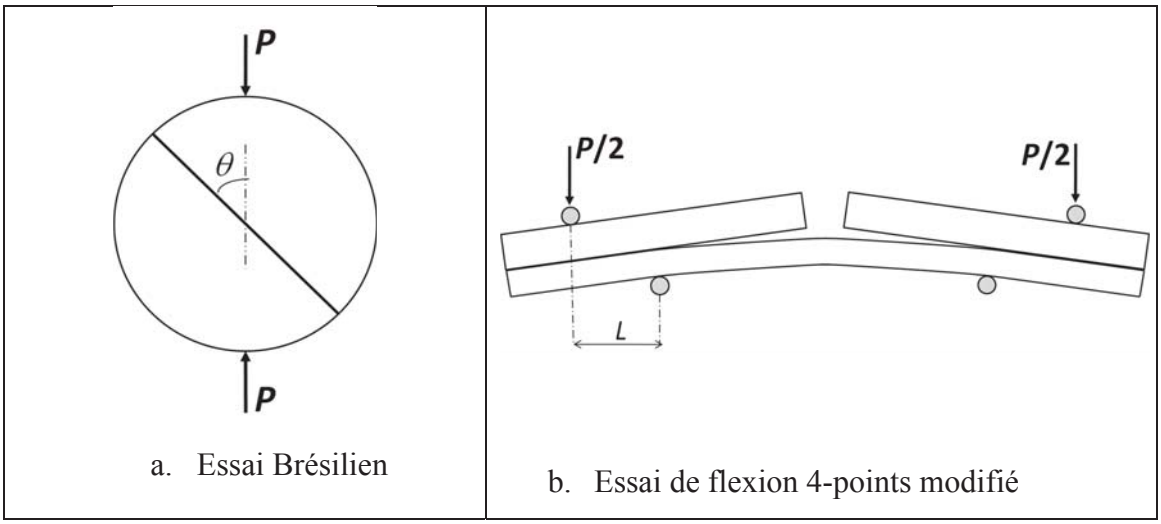


Figure 8 : Principe de l'essai push-out mis en œuvre au LMI

Cet essai est assez simple à réaliser, cependant dans le cas d'interface métal/métal la forte résistance mécanique de l'interface créée conduit à une rupture dans la matrice en aluminium. Ces premiers résultats soulignent la difficulté de tester la résistance à la rupture des interfaces métal/métal [71] :

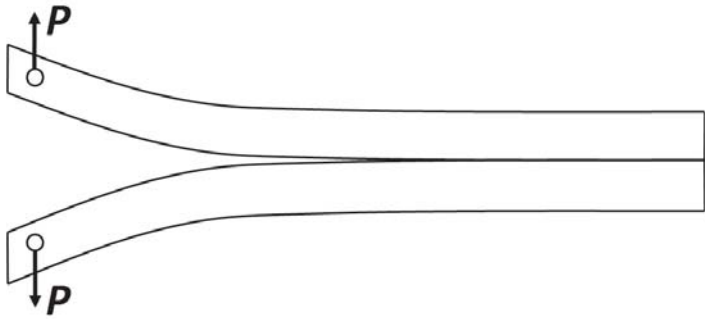
- il s'agit généralement de systèmes fortement adhérents, avec des énergies de rupture allant de quelques centaines à quelques milliers de $J.m^{-2}$;
- les matériaux assemblés présentent une grande ductilité et lors de l'essai de rupture ils peuvent fausser la mesure par une grande dissipation d'énergie sous forme de déformation plastique.

Ainsi, les configurations d'essai qui semblent les mieux adaptées à une mesure d'énergie d'adhérence, ou énergie de rupture de l'interface, pour ce type d'assemblage semblent les tests dits "sandwich" dont les principaux sont schématisés sur la figure 9. Soit il s'agit d'un assemblage entre deux pièces massives et alors chaque matériau constitue une moitié du "sandwich", soit il s'agit d'une pièce revêtue et dans ce cas il faut fixer l'autre moitié du "sandwich" sans modifier les propriétés du revêtement et avec une fixation suffisante. La préparation de tels échantillons, en particulier dans le cas de revêtement, peut s'avérer délicate, mais le bénéfice est un meilleur contrôle de la propagation de la fissure et de sa localisation à l'interface. De plus, le plus souvent ils permettent une mesure directe de l'énergie d'adhérence de l'interface par simple calcul analytique à partir de la courbe de charge [72,73,76]



a. Essai Brésilien

b. Essai de flexion 4-points modifié



c. Essai Double Cantilever Beam (DCB)

Figure 9 : Principaux essais d'adhérence avec une configuration "sandwich"

Cependant, ces approches analytiques ne sont valables que dans l'hypothèse d'une déformation purement élastique ou de plasticité confinée. Or même si la géométrie des éprouvettes et le mode de sollicitation est favorable à limiter les déformations plastiques, celles-ci restent la conséquence d'une compétition entre énergie de rupture de l'interface et limite d'élasticité des matériaux assemblés, et peuvent apparaître. Dans ce cas, il est le plus souvent fait appel à la modélisation par méthode aux éléments finis. Ce type de simulation numérique permet en effet de prendre en compte le détail de la géométrie (partie massive du sandwich mais également couche mince comme le revêtement ou la couche de colle par exemple) ainsi que le comportement plastique des matériaux et décorréler ainsi l'énergie dissipée par déformation plastique de celle dissipée par la propagation de la fissure.

III - Techniques expérimentales

1. Elaboration des interfaces pour étude mécanique

1. a. Assemblage Fe/A-S7G03 par aluminiage/collage

Préparation des lames Fe (60mm x 10mm x 1mm)

Les lames de Fe sont polis sous eau au papier SiC P400 et P800. Ensuite, elles sont dégraissées à l'acétone sous ultrason. Enfin, elles sont plongées dans l'huile de paraffine pour éviter la contamination à l'air avant leur immersion.

Juste avant l'immersion, les lames de Fe sont dégraissées par le dichlorométhane sous ultrason pour éliminer l'huile de paraffine, puis rincer à l'acétone. Ensuite, une couche d'anti-mouillant Stop-Yt® (suspension alcoolique d'oxyde d'yttrium) de 2mm de largeur est réalisée au centre des lames, ce qui permet d'empêcher l'interaction entre Fe et A-S7G03 et de créer une zone sans réaction pendant l'immersion afin de localiser une pré-fissure à l'interface Fe/A-S7G03.

Préparation du bain

1. traitement du creuset

Cette procédure permet de protéger le creuset en isolant le bain du creuset. Une couche de Stop-Yt® est déposée sur la paroi intérieure du creuset.

2. préparation du bain

On pèse quelques morceaux d'alliage A-S7G03 qui sont fondus dans le creuset par le four induction. La peau d'oxyde qui couvre la surface du bain est éliminée avant chaque introduction afin d'éviter la contamination de celui-ci. Des morceaux de Fe (Goodfellow®, pureté 99,5%) sont ensuite ajoutés au bain afin de modifier son niveau de saturation et le porté à 2wt.%.

Aluminiage

La zone interfaciale est réalisée par aluminiage au trempé : une lame de Fe d'épaisseur 1mm est immergée 2min dans un bain A-S7G03 à 800°C. Afin de faciliter l'élimination des couches d'oxydes et une accroche du métal liquide, la surface est grattée à l'aide d'une raclette dés le début de l'immersion. Avant immersion la couche d'oxyde à la surface du bain est éliminée par un écrémage mécanique, de même qu'avant de sortir la lame.

Anodisation

Avant le collage à l'Araldite® de la lame aluminiée avec un raidisseur en Al-2024 (AU4G), une anodisation est faite pour réaliser un traitement de surface sur les lames Fe aluminiées et les raidisseurs en Al-2024 (épaisseur 2mm).

L'anodisation est un procédé électrochimique qui consiste à porter le potentiel de la pièce aluminium dans son domaine de passivation afin d'assurer la croissance d'un film d'oxyde de bonne qualité, passivant et propice pour le collage. Dans notre cas, ce qui nous intéresse est que cette couche chimique puisse réagir avec la colle, et qu'elle soit poreuse, ce qui permet à la colle de bien pénétrer et de consolider les lames entres elles [74][75].

Le traitement se fait en deux étapes :

- Etape 1 : nettoyage acido-basique. La lame est dégraissée avec l'acétone et décaper mécaniquement avec un Scotch-Brite®. Puis les lames sont rincées par l'eau distillée. Ensuite elles sont immergées dans une solution à 5wt.% NaOH pendant 3min pour les lames Al-2024 et 1min pour les lames Fe aluminiées puis rapidement immergées quelques secondes dans une solution à 50vol.% HNO_3 pour neutraliser la soude. Enfin les lames sont rincées par l'eau distillée.
- Etape 2 : une anodisation avec l'acide phosphorique. Cette technique consiste en une électrolyse généralement en milieu acide. Les lames sont anodisées avec une solution à 15wt.% de H_3PO_4 pendent 20min, une tension d'un peu près 40V pour les lames Al-2024 et 4V pour les lames aluminiées et une densité de courant 100amps/m^2.

Après l'anodisation, les lames sont rincées par l'eau distillée en attente de collage.

Collage Araldite®

Les éprouvettes mécaniques sont réalisées par collage Araldite® 2015. Une lame Fe aliminiée et un raidisseur Al-2024 sont encollés après l'anodisation. Ensuite les lames sont disposées dans un moule téflon en exerçant une forte pression pendant 8 heures pour s'assurer que les lames sont bien collées. Cette étape de collage est importante car les interfaces obtenues étant fortes, le collage doit être d'une qualité irréprochable pour éviter la déviation de fissures en direction de l'interface collée ou de la colle.

Pré-entaille

Pour terminer les préparations des éprouvettes mécaniques, une pré-entaille est réalisée au milieu du raidisseur Al-2024, à l'aplomb du dépôt anti-mouillant de Stop-Yt®, à l'aide d'une scie à fil, jusqu'à la surface du Fe.

1. b. Assemblage XES/A-S7G03 par aluminiage/surmoulage

Préparation des lames XES (60mm x 10mm x 0.77mm)

Les lames d'acier XES G10-10 ont une épaisseur de 0.77mm. Il s'agit d'une lame d'acier bas carbone galvanisée sur les deux faces (par immersion en bain de zinc liquide). Le dépôt de zinc a une épaisseur d'environ 10µm.

Fe	C	Mn	P	S	Si	Al	Ti
0.77	0.002	0.105	0.009	0.006	0.006	0.034	0.068

Tableau 4 : Composition chimique de l'acier XES (données fournisseur - Arcelor)

Les lames de XES sont légèrement nettoyées par du papier SiC P800 puis dégraissées à l'acétone sous ultrason. Ensuite, la couche de galvanisation est éliminée sur une largeur de 2mm environ au centre de lame par une attaque HCl, avant le dépôt d'une couche de Stop-Yt®.

Préparation du bain

Les procédures sont identiques avec la série des lames Fe sauf que dans ce cas le bain A-S7G03 n'est pas saturé en Fe.

Aluminiage

La zone interfaciale est réalisée par aluminiage au trempé : une lame XES est immergée 50 seconds dans un bain A-S7G03 à 685°C puis trempée à l'eau. Au cours de l'aluminiage, pour éloigner la couche d'oxyde de zinc et faciliter l'accrochage, la surface de la lame est grattée avec une raclette dés le début de l'immersion.

Surmoulage

Le surmoulage est une méthode d'assemblage métal/métal qui consiste à placer une pièce dans un moule et à injecter un matériau autour de cette pièce. Dans le cas présent, le

surmoulage est fait de manière différente : le liquide A-S7G03 est fondu dans un moule. Les dimensions du moule (60x10x5mm) sont définies en fonction de la géométrie de l'éprouvette finale de flexion 4 points qui se compose d'une de lame XES aluminiée (épaisseur environ 1mm) et de 4mm d'alliage A-S7G03 comme raidisseur. Une fois l'alliage fondu, une lame XES préalablement aluminiée dans un bain A-S7G03 est insérée dans le bain liquide à 685°C. Après un grattage mécanique de la surface afin d'éliminer les couches d'oxydes, l'assemblage est refroidi puis démoulé.

Finitions

Comme pour la série Fe/A-S7G03, une pré-entaille est réalisée au milieu du raidisseur A-S7G03 à l'aide d'une scie à fil, débouchant sur l'interface XES/A-S7G03. Ensuite, afin de garder la même géométrie d'éprouvette mécanique que pour la série Fe/A-S7G03, l'épaisseur du raidisseur A-S7G03 est ajustée par une abrasion mécanique au papier SiC P180.

2. Elaboration des interfaces pour traitement thermique

Le traitement thermique T6 est souvent utilisé pour optimiser les propriétés mécaniques de l'aluminium (compromis entre résistance maximale et ténacité). Il consiste en une mise en solution pendant 10-15h à 520-540°C, suivie d'une trempe à l'eau et d'un revenu typiquement de 8 heures à 170°C. Lors de l'étape de mise en solution à 520-540°C pour les assemblages acier/Al-Si ou Ti/Al-Si, la zone de réaction formée à l'interface lors de l'étape d'aluminiage (et surmoulage) évolue par réaction chimique à l'état solide. L'aluminiage laissant en surface des lames une couche d'alliage d'une épaisseur inférieure à 100µm, il est nécessaire pour réaliser les traitements thermiques dans l'approximation de couples semi infinis, d'augmenter l'épaisseur d'alliage A-S7G03.

Pour cela nous avons essayé différentes géométries : aluminiage de lames d'acier en forme de cuillère, insertion et refroidissement de lames dans des bains A-S7G03 puis découpe en rondelles et enfin surmoulage.

Finalement, la géométrie retenue pour les essais de traitement thermique passe par une procédure de « surmoulage » afin d'augmenter la couche A-S7G03. Des lames de plus petite

dimension ont pu ensuite être prélevées sur les éprouvettes obtenues afin de procéder au traitement thermique.

Traitement thermique

Des traitements thermiques ont été effectués directement sur des éprouvettes mécaniques (dimension 60x10 mm) sous air dans un four horizontal à 535°C.

Par ailleurs, pour l'étude de l'influence du traitement thermique sur la chimie d'interface, des éprouvettes surmoulées ont été redécoupées en plus petite dimension (typiquement 10x10 mm) puis traités dans un four vertical à 535°C sous atmosphère neutre (Ar) et sous une charge de 2 kg (système Ti/A-S7G03) ou 10 kg (système Fe/A-S7G03) pour les temps de traitement les plus longs.

Dans le cas des traitements de courte durée dans le système Fe/A-S7G03, pour lesquels les conditions de couple semi-infini sont maintenues, les éprouvettes utilisées pour l'étude de l'influence du traitement thermique sur la chimie d'interface sont des lames en acier doux XES aluminiées. Les éprouvettes sont enveloppées dans une papillote en papier aluminium afin de minimiser les échanges avec l'atmosphère et les protéger tant que faire se peut de l'oxydation.

La température est contrôlée par un thermocouple K-type (Ni/Cr).

3. Caractérisation mécanique en flexion 4 points modifiée

La géométrie de l'essai de flexion 4 points modifié est présentée sur le schéma de la figure 8. Le principe est relativement simple. Il s'agit de réaliser une éprouvette sandwich contenant l'interface d'intérêt et, dans le cas de couches plus ou moins fines, un élément raidisseur (1 sur la figure 10), puis de réaliser une entaille dans le raidisseur débouchant sur l'interface. Lors de la mise en flexion, une fissure s'amorce au niveau de l'entaille et se propage dans la zone d'interface. L'avantage de cette géométrie d'essai est que le mode de sollicitation est rigoureusement constant entre les appuis intérieurs. Cet essai est un essai de propagation de fissure, dans un champ de contrainte stable et connu, dont l'analyse doit permettre d'accéder à un paramètre énergétique qui est le taux de restitution d'énergie G. Lors de la propagation

stable de la fissure et dans une hypothèse de déformation purement élastique, cette grandeur correspond à l'énergie de rupture G_c caractéristique du milieu dans lequel cette fissure avance.

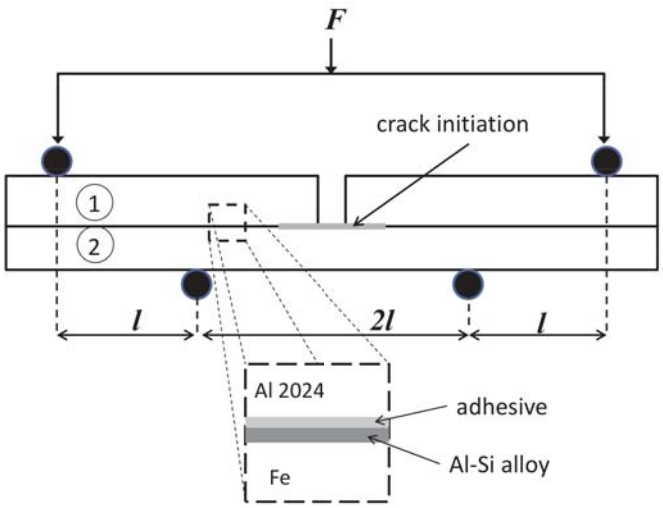


Figure 10 : schéma de principe de l'essai de flexion 4 points modifié avec la zone d'affaiblissement de l'interface et l'entaille.

La courbe force-déplacement d'un essai mécanique type, dans le cas d'un déplacement faible permettant de rester dans le domaine élastique, doit présenter un palier de force interrompant le domaine élastique linéaire qui est associé à la propagation stable de la fissure interfaciale. Un calcul analytique est alors possible afin de déterminer le taux de restitution d'énergie critique G_c [76]

$$G = \frac{3}{2}\frac{F^2 l^2}{b^2 h^3}\frac{\left(1-\nu_2^2\right)}{E_2}\left[\frac{1}{\left(\frac{h_2}{h}\right)^3} - \frac{\lambda}{\left(\frac{h_1}{h}\right)^3 + \lambda\left(\frac{h_2}{h}\right)^3 + 3\lambda\left(\frac{h_1 h_2}{h^2}\right)\left(\frac{h_1}{h} + \lambda\frac{h_2}{h}\right)^{-1}}\right] \qquad \text{(Eq. 1)}$$

où $\lambda = \frac{E_2}{\left(1-\nu_2^2\right)}\frac{\left(1-\nu_1^2\right)}{E_1}$

La valeur de G_c peut être considérée comme une mesure de l'énergie d'adhérence de l'interface.

L'essai peut être décomposé en deux étapes : une initiation de la fissure au droit de l'entaille faite dans le raidisseur, suivi de la propagation entre les appuis intérieurs. Dans le cas où l'amorçage est difficile, une grande énergie élastique peut être stockée puis subitement libérée lors de l'initiation de la fissure, conduisant à une pic de force suivi d'une chute sans aucun plateau. Dans notre cas, les interfaces étant relativement fortes, il a été nécessaire d'assurer la présence d'une pré-fissure, au niveau de l'entaille par un dépôt anti-mouillant de Stop-Yt®, qui empêche l'interaction liquide/solide au cours de l'immersion. La zone non mouillée, et donc non réagie, peut alors servir de pré-fissure. Avant le test de flexion 4 points, un amorçage en pseudo flexion 3 points (en rapprochant les deux appuis intérieurs) est réalisé. Cet amorçage permet d'assurer une initiation de la fissure dans la zone fragilisée par le dépôt anti-mouillant qui pourra ensuite se propager en conditions de flexion 4 points. Enfin, la propagation stable de la fissure est suivie en flexion 4 points par l'enregistrement de la courbe force-déplacement et de l'avancée de la fissure par une méthode optique sur la tranche de l'éprouvette, jusqu'à ce que les appuis intérieurs soient atteints.

Dans notre cas, une seconde difficulté peut apparaître lors de l'essai mécanique qui est la déformation plastique de l'éprouvette. En effet, l'équation analytique (Eq. 1) suppose que l'énergie élastique stockée dans l'éprouvette bimatériau en flexion est entièrement relaxée par la propagation de la fissure. Dans le cas où la déformation plastique d'un des matériaux est possible, elle dissipe également une part importante de l'énergie apportée par flexion, qui n'est plus disponible pour la propagation de fissure. Dans ce cas, il est nécessaire d'aller vers une modélisation de l'essai par une méthode aux éléments finis permettant l'intégration des lois de comportement plastique aux calculs de G_c.

Dans l'objectif d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats d'essais mécanique, un code éléments finis a été développé sur la base d'une méthode de zone cohésive, potentiellement bien adaptée à l'étude de la mécanique des interfaces. Etant donnée la force des interfaces métal/métal obtenues en push-out (cf. annexe 1) nous nous attendons à ce que la caractérisation en flexion 4 points s'accompagne d'une déformation plastique importante en fond d'entaille ou dans la lame Fe. Les modèles de zone cohésive sont en mesure de prendre en compte ce mode de dissipation d'énergie afin de déconvoluer la dissipation d'énergie par plasticité et la propagation de fissure à l'interface. Dans le cas de ruptures interfaciales, le principe des modèles de zone cohésive est de décrire le comportement de l'interface par une loi locale de séparation alors que les matériaux homogènes autour sont décrits par les lois

élasto-plastiques de la mécanique des milieux continus. La loi de séparation utilisée est une loi de traction-séparation en mode I qui est caractérisée par deux paramètres : la contrainte maximale σ_{max} qui caractérise l'amorçage de l'endommagement dans l'élément et l'ouverture maximale δ_{max} à partir de laquelle la rupture de l'élément est considérée comme totale. Dans ce cas, l'aire sous la courbe contrainte-ouverture correspond à une énergie de rupture. Ces deux paramètres peuvent alors être ajustés afin de fixer l'allure de la courbe contrainte-ouverture et de relier ainsi le comportement macroscopique de propagation d'une fissure à des paramètres locaux caractérisant l'interface.

4. Caractérisations physico-chimiques

Diffraction de rayon X (DRX)

Nous avons utilisés un diffractomètre PANalytical X'Pert RRO MPD, équipé d'une anticathode (PW3373/10) en cuivre opéré à 45kv et 30mA, d'un monochromateur arrière (PW3123/10), d'un détecteur linéaire X'Celerator PW3015/20, qui collecte les rayons X sur un plage de 2.122° et sur 255 canaux offrant une résolution maximale de 8, 3.10^{-3} en θ. Pour gagner du temps, nous avons travaillé avec une résolution de $16{,}6.10^{-3}$. Les conditions standards d'enregistrement des spectres ont été les suivantes : radiation CuKα avec filtre Ni (λCu Kα_1 =1.540598 Å), domaine angulaire exploré, $10° < 2\theta < 90°$ ou $10° < 2\theta < 100°$

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser les phases cristallisées :

- après rupture : il y a deux faciès après propagation de la fissure. La diffraction des RX permet de caractériser les phases présentes sur les deux lèvres de la fissure afin de déterminer le chemin de fissuration.
- après aluminiage et surmoulage : dans ce cas-là, la couche d'aluminiage A-S7G03 est d'abord attaquée par NaOH, ensuite les interfaces sont caractérisées par diffraction de rayon X.

Les données sont analysées par le logiciel X'Pert High Score plus. De manière ponctuelle, notamment pour les lames de Ti, nous avons également procédé à une analyse Rietveld du profil et à un affinement des paramètres de maille des phases présentes aux interfaces (logiciels Brass et Celref).

Microscopie optique (MO) et microscopie électroniques à balayage (MEB)

Les échantillons ont été enrobés à froid dans une résine et polis mécaniquement sur papier SiC de taille de grains décroissante 180-400-800-1200. Le polissage est achevé à l'aide d'un liquide diamant 3µm non aqueux sur satin puis d'un liquide diamant 1µm sur feutre. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol et séchés.

Le microscope optique utilisé est un Olympus BX-54M couplé à un analyseur d'images, permettant des grossissements de 50 à 1000 fois.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un Hitachi S800, source à effet de champ. Les images ont été prises sous une tension de 15kV en électrons secondaires pour des grossissements de 500-10000 fois.

Microanalyse à la sonde électronique (MASE)

Les analyses moyennes de cristaux et les profils de concentration à la traversée de zones de réaction ont été réalisés au Centre de Technologies des Microstructures, Université Claude Bernard Lyon 1, à l'aide d'une microsonde électronique CAMEBAX équipée de détecteurs à dispersion d'énergie (EDS). La résolution latérale de la sonde est de ± 0.7µm. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- tension d'accélération des électrons : 10 kV
- courant mesuré à l'aide d'une cage de Faraday : de 7.8 à 12 nA, selon les séances.
- temps de comptage : 20 secondes.

Les intensités mesurées sur les échantillons sont rapportées aux intensités mesurées sur des étalons polis de frais et analysés dans les mêmes conditions. Les abondances atomiques obtenues par ce biais sont ensuite corrigées par la méthode ZAF (correction de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence). Ces analyses ont permis de préciser la concentration des éléments constituant les différents phases présentes dans l'échantillon ainsi que la localisation de ces phases.

IV - Résultats

L'objectif de ce travail était d'établir des relations entre chimie d'interface et propriétés mécaniques. Les premiers résultats ont fait l'objet de plusieurs publications d'ores et déjà acceptées, soumise ou en voie de l'être.

1. La première publication concerne l'influence d'un traitement thermique sur une interface Ti/Al-Si, évaluée notamment à partir des résultats d'un essai mécanique de type push-out (Materials Science and Engineering A - annexe 1)

2. La seconde publication est centrée sur la mise en œuvre d'un essai de flexion 4-points sur nos interfaces. Elle présente la démarche complète utilisée dans ce travail, de l'élaboration d'éprouvettes appropriées à la modélisation éléments finis de l'essai mécanique de flexion 4-points, en passant par la caractérisation fine du chemin de fissuration (Journal of Adhesion and Surface Techonology - annexe 2). Cette publication donne une première valeur du taux de restitution d'énergie pour la propagation d'une fissure dans un intermétallique Fe-Al-Si.

3. La troisième publication, soumise à Acta Materialia, précise comment un traitement thermique de type T6 peut modifier la liaison métallurgique à une interface Fe/Al-Si. La croissance de la zone de réaction interfaciale est discutée en faisant appel au concept de chemin de diffusion et l'identification des mécanismes de croissance permet de comprendre l'influence du traitement thermique sur le comportement mécanique de la liaison.

4. Comme la précédente, la dernière publication, en cours de rédaction, a pour but de décrire la réactivité interfaciale au cours d'un traitement thermique de type T6 mais dans le cas d'une interface Ti/Al-Si.

Nous ne reviendrons pas ici sur le détail des résultats consignés dans ces publications mais nous tenterons plutôt d'en faire une synthèse globale après avoir rappelé dans quelles conditions ces résultats ont été acquis. On se focalisera essentiellement sur l'influence de l'étape de mise en solution du traitement thermique T6 sur les interfaces Fe/Al-Si et Ti/Al-Si et nous discuterons les conséquences de ce traitement sur le comportement mécanique de ces interfaces lorsqu'elles sont sollicitées en flexion 4 points. Nous avons fait le choix de

présenter cette discussion sous la forme d'une lecture comparée entre substrat Fe et substrat Ti.

1. Interface avant traitement thermique

Les géométries d'interfaces testées avant traitement thermique sont de deux natures différentes :
- tout d'abord des essais de push-out ont été réalisés avec insert Ti et comparés à des résultats obtenus auparavant avec insert Fe. Ce sujet fait l'objet de la publication reportée en annexe 1 ;
- la seconde géométrie est celle de flexion 4 points. Ce test en flexion 4 points a été mis en œuvre sur des éprouvettes comportant des interfaces Fe/Al-Si et Ti/Al-Si.

Dans le cas d'éprouvettes comportant une interface Fe/Al-Si, deux types d'essais ont été réalisés :

- (i) à partir d'une lame aluminiée au trempé à 795°C pendant 2 min dans un alliage Al-7wt.%Si-0.3wt.%Mg (noté A-S7G03) puis collée à l'Araldite® 2015 sur un raidisseur en alliage Al-2024 ;
- (ii) à partir d'un aluminiage avec A-S7G03 d'une durée de 40 s à 680°C suivi d'une étape de surmoulage à 680°C pour rapporter un raidisseur A-S7G03 et éviter ainsi le collage à l'araldite. A noter que dans le dernier cas, celui de l'aluminiage à basse température, nous avons travaillé avec un acier XES, acier doux (0.03 wt.% C) galvanisé à chaud (couche de Zn de 10 µm d'épaisseur) afin de faciliter l'étape de mouillage.

Dans le cas des inserts Ti, le mouillage est moins problématique. Nous avons donc directement aluminié au trempé une lame Ti pendant 40 s à 685°C, puis surmoulée à la même température avec une nouvelle couche d'alliage A-S7G03.

1. a. Chimie d'interface

Interface Fe/A-S7G03 après aluminiage à 795°C

Les lames de Fe ont subi un simple aluminiage en bain A-S7G03 à 795±5°C pendant 2 min avant d'être sorties du bain pour un refroidissement à l'air. Cette procédure conduit à la formation au niveau de l'interface d'une zone de réaction constituée de plusieurs composés

intermétalliques agencés en couches successives selon la séquence réactionnelle suivante caractérisée en microsonde électronique:

$$Fe / \eta\ Al_5Fe_2(Si)\ (3\mu m) + \text{inclusions de } \tau_{1\text{-}9}\ Al_3Fe_3Si_2 / \theta\text{-}Al_{13}Fe_4(Si)\ (2\mu m) / \tau_5\ Al_{7.4}Fe_2Si\ (6\mu m) / Al\text{-}Si$$

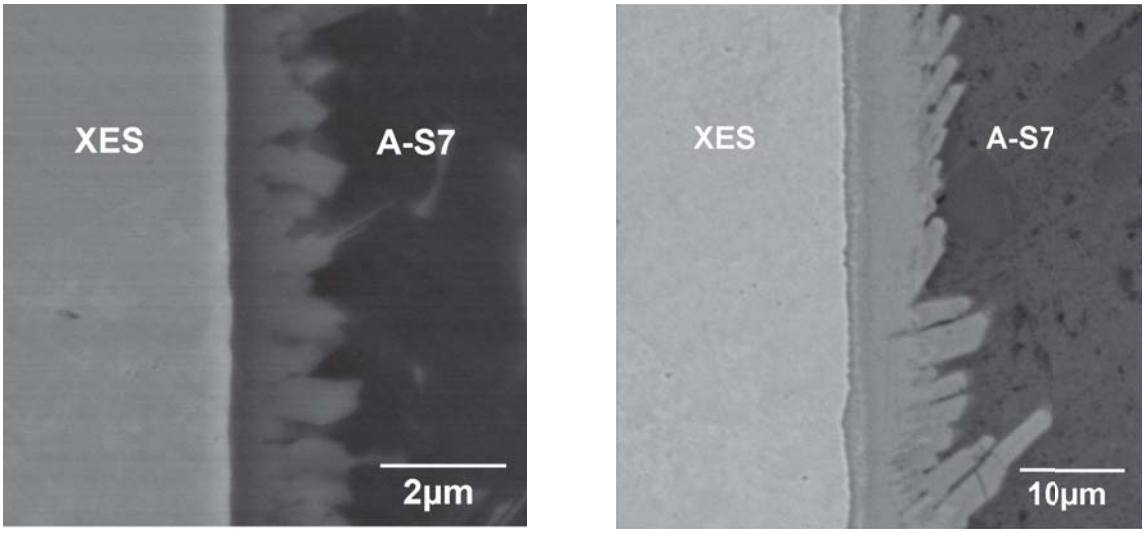
Soit une épaisseur totale de 10 µm environ. Les deux premières couches de la séquence se forment lors du maintien isotherme à 795°C pendant l'étape d'aluminiage tandis que la couche de τ_5 résulte de la désaturation de l'alliage en Fe au cours du refroidissement, avant la solidification [77][78].

Interface XES/A-S7G03 après aluminiage et surmoulage à 680°C

Les lames de XES ont aluminiée à 730°C dans un bain A-S7G03 pendant 1 min puis trempée à l'eau. Cet aluminiage conduit à la formation d'une couche de réaction de 1 à 2µm (cf. Figure 9a). La séquence réactionnelle observée et caractérisée en microsonde électronique est :

$$Fe / \eta{-}Al_5Fe_2(Si)\ (0.5\mu m) / \tau_5\text{-}Al_{7.4}Fe_2Si\ (1.5\mu m)$$

Le surmoulage est réalisé par les lames de XES aluminiée à 685°C en moule graphite. Cette procédure conduit à la formation d'une couche de réaction un peu plus épaisse, d'environ 10µm en total. La phase majoritaire est $\eta{-}Al_5Fe_2(Si)$, qui mesure à peu près 6µm (cf. Figure 11b).



(a) (b)

Figure 11 : (a) Section transverse d'une interface XES/A-S7G03 après aluminiage 1 min à 730°C. (b) Section transverse de la même interface après ajout d'une étape de surmoulage à 685°C. Micrographies obtenues en microscopie électronique.

Interface Ti/Al-Si après aluminiage et surmoulage à 685°C

Dans le cas d'une lame Ti, celle-ci est aluminiée à 685°C, trempée à l'eau puis surmoulée à 685°C en moule graphite avant d'être refroidie avec l'inertie du moule. La zone réactionnelle formée à l'interface de l'éprouvette Ti/Al-Si dans l'état brut de surmoulage est essentiellement constituée d'une couche très fine, de l'ordre de 1.5 µm d'épaisseur, du composé ternaire τ_1-$Ti_7Al_5Si_{12}$ (cf. Figure 12).

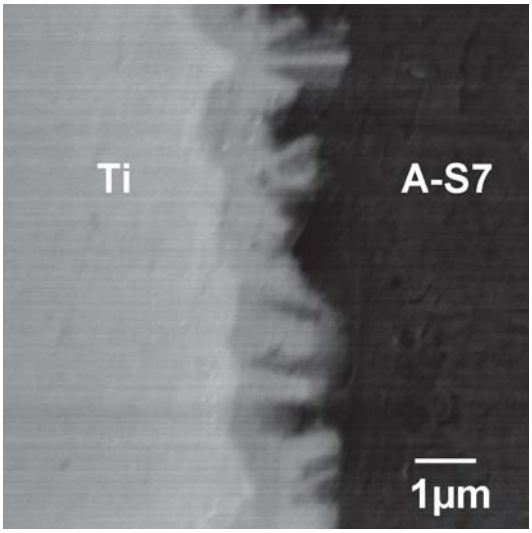


Figure 12 : section transverse d'une interface Ti/A-S7G03 après aluminiage 40 s à 685°C, trempe à l'eau et surmoulage à 685°C. Micrographie obtenue en microscopie électronique.

1. b. Essais mécaniques en flexion 4 points

Interface Fe/A-S7G03 après simple aluminiage à 800°C

La caractérisation mécanique en flexion 4 points des interfaces Fe/A-S7G03, dans le cas d'une lame de 1mm d'épaisseur, a conduit à l'obtention d'une courbe force-déplacement possédant un plateau de force qui vient interrompre le domaine de chargement élastique (cf. Figure 4, annexe 2). L'exploitation analytique des résultats conduit à une valeur de l'énergie d'adhérence de 23 J/m^2.

Dans la perspective de modifier la chimie de l'interface par traitement thermique et d'en évaluer l'impact sur les propriétés mécaniques, il est nécessaire d'associer la valeur de l'énergie d'adhérence à un chemin de fissuration dans la zone interfaciale. Pour cela nous avons caractérisé par diffraction des rayons X les deux faces de la fissure et nous avons également caractérisé par microsonde des sections transverses de la face côté Fe. On rappelle que la zone de réaction a une épaisseur totale de l'ordre de 11µm et qu'elle est constituée de 4 phases agencées selon la séquence réactionnelle Fe/ η (+inclusions $\tau_{1\text{-}9}$) / θ / τ_5 / Al-Si. Les diffractogrammes X comparés (Figure 5, annexe 2) indiquent clairement que la phase $\eta-Al_5Fe_2(Si)$ est la seule présente sur les deux lèvres de la fissure. De plus, l'analyse microsonde (Figure 6, annexe 2) confirme que la fissure est bien passée dans cette couche de phase $\eta-Al_5Fe_2(Si)$ et, plus précisément, au voisinage de l'interface avec la lame de Fe, là où les inclusions de $\tau_{1\text{-}9}$ sont les plus rares ou même inexistantes. Nous pouvons donc associer cette valeur de l'énergie d'adhérence de 23 J/m^2 à une fissuration se propageant dans la phase $\eta-Al_5Fe_2(Si)$ pure.

Interface acier doux/A-S7G03 après aluminiage puis surmoulage à 680°C

Dans le cas des lames d'acier doux (épaisseur 1mm) aluminiées puis surmoulées, les essais de flexion 4 points conduisent à des courbes caractéristiques différentes, sans plateau de force bien net, mais avec des oscillations de force autour d'une valeur moyenne (cf Figure 13). Le suivi des images prises sur le chant de l'éprouvette pendant l'essai mécanique permet d'associer ces oscillations à la propagation brutale de la fissure. La reprise élastique qui leur succède atteste que cette propagation se déroule avant plastification de la lame XES. L'exploitation analytique des valeurs de force aux pics des oscillations conduit à une valeur d'énergie d'adhérence de 14 à 23 J/m^2. On rappelle que dans ce dernier cas, la zone de réaction interfaciale a une épaisseur de l'ordre de 10-12µm et est essentiellement constituée

de 4 phases agencées selon la séquence Fe/ η continu + inclusions de $\tau_{1\text{-}9}$ / τ_5 / τ_6 / Al-Si. L'analyse des diffractogrammes X enregistrés sur les faciès de rupture indique sans ambiguité une propagation dans la phase η−Al_5Fe_2(Si) et préférentiellement au voisinage de la surface du fer. Le chemin de fissuration pour ces éprouvettes aluminiées et surmoulées est donc exactement le même que celui précédemment mis en évidence dans les éprouvettes simplement aluminiée. La valeur de 14-23 J/m^2 enregistrée après surmoulage est de ce fait très cohérente avec celle de 23 J/m^2 précédemment mesurée sur éprouvettes simplement aluminiées à 800°C.

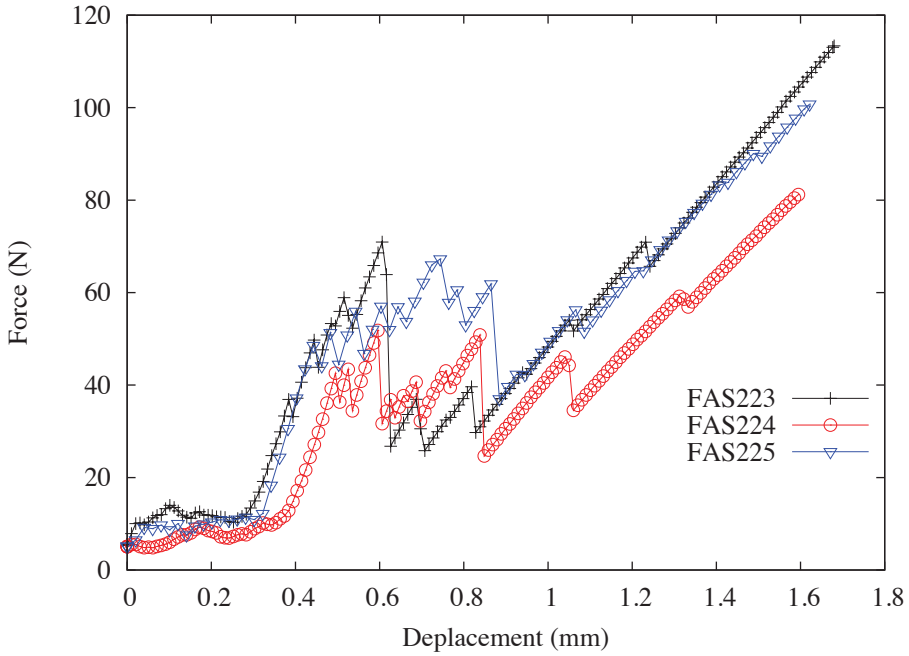


Figure 13 : Courbe force-déplacement caractéristiques d'un essai de flexion 4 points d'une interface acier doux (1mm) / A-S7G03 obtenue par aluminiage pendant 40 s à 680°C puis surmoulage à 680°C par A-S7G03 (épaisseur réduite par abrasion à 2 mm avant l'essai mécanique)

Etant donné que les interfaces bimétalliques de bonne qualité sont des interfaces fortes, il est nécessaire de développer un outil d'analyse des courbes force-déplacement qui soit en mesure de prendre en compte la dissipation d'énergie plastique dans la lame métallique (Fe, XES ou Ti) pendant la flexion 4 points. En présence d'une déformation plastique, l'exploitation analytique n'est en effet plus valide. Afin de tester le modèle numérique développé et présenté en annexe 2, des essais ont été réalisés sur des lames d'acier doux galvanisé (type XES) d'une épaisseur de 0.7 mm. La caractérisation des faciès confirme que la fissuration se

produit toujours dans la phase η−$Al_5Fe_2(Si)$ mais la courbe force-déplacement présentée sur la figure 14 montre que la propagation se déroule dans le stade de déformation plastique de la lame d'acier doux et prend la forme d'oscillations qui correspondent à de soudaines avancées de fissures. En conséquence, le niveau de force est plus élevé car deux phénomènes de dissipation s'additionnent : création de fissure et plasticité dans l'acier doux. L'exploitation des résultats par le code éléments finis développés au SIMaP intégrant la déformation plastique est actuellement en cours.

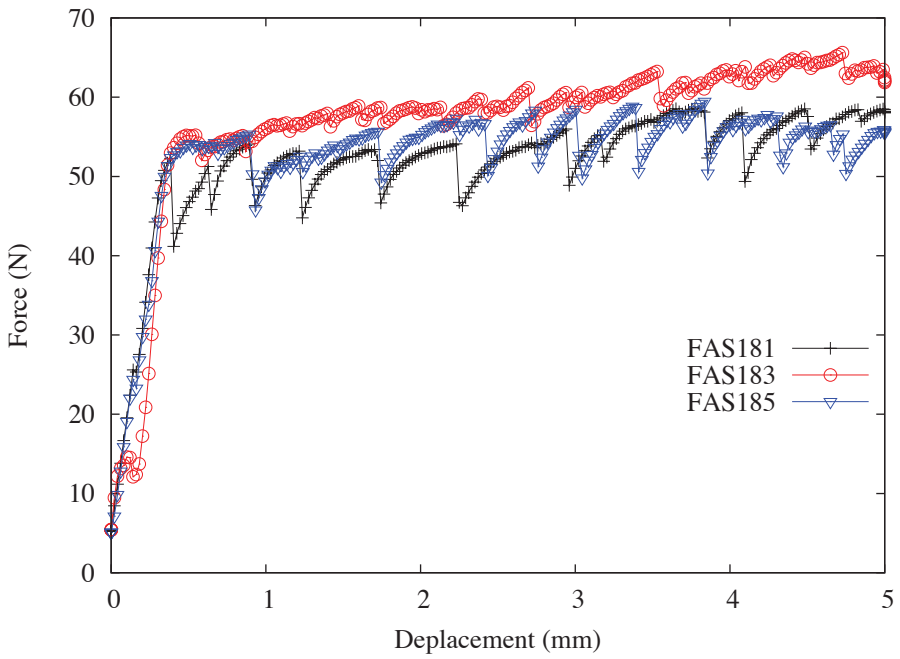


Figure 14 : Courbe force-déplacement caractéristique d'un essai de flexion 4 points d'une interface acier doux galvanisé (0.7mm)/A-S7G03 obtenue par aluminiage pendant 40 s à 680°C puis surmoulage à 680°C par A-S7G03 (épaisseur de 4 mm)

Interface Ti/ A-S7G03

Dans le cas des lames de Ti aluminiées puis surmoulées par 4 mm d'alliage A-S7G03 nous n'avons pas pu obtenir de propagation de la fissure. Lors de l'essai de flexion 4 points, la lame de Ti se déforme plastiquement avant que la fissure ne se propage. Il semble donc que, malgré la présence d'une zone affaiblie par l'absence de liaisons interfaciales (zone avec Stop-Yt® avant l'aluminiage), le champ de contrainte local lors de l'essai de flexion 4 points n'est pas suffisant pour provoquer l'amorçage puis la propagation d'une fissure dans la zone interfaciale. Ce résultat confirme la différence entre les deux types d'assemblages

bimétalliques déjà reportée dans la littérature [79], à savoir que les jonctions Ti/A-S7G03 sont plus résistantes que les jonctions Fe/A-S7G03.

2. Influence d'un traitement de mise en solution à 535°C

Les alliages A-S7G03 de la série 6000 sont classiquement soumis à un traitement thermique de type T6 afin d'optimiser leurs propriétés mécaniques. Ce traitement comporte une première étape de mise en solution qui s'effectue autour de 535°C pendant un temps caractéristique proche de 10h. Nous avons effectué des traitements thermiques d'une durée variant entre 3h et 200h afin d'exacerber les tendances et tendre ainsi vers des comportements caricaturaux nous permettant une mise en évidence plus aisée des phénomènes. Les traitements pour essais mécaniques, au vu des dimensions de l'éprouvette, ont été réalisés sous air tandis que pour l'étude de la chimie d'interface, certains traitements sur des pièces de plus petite dimension ont été réalisés sous atmosphère neutre.
L'influence du traitement thermique sur la chimie d'interface s'est avérée difficile et très sensible aux conditions opératoires. Cela nous a amené à utiliser différentes géométries d'éprouvettes et à retenir finalement celle des éprouvettes de flexion 4 points. Ainsi les éprouvettes destinées à subir un traitement thermique ont toutes été élaborées avec la procédure d'aluminiage suivie d'une étape de surmoulage, qu'elles comportent une lame Fe ou Ti. A noter que dans le cas de Fe, les lames utilisées sont en acier XES bas carbone (0.03 wt.% C) galvanisé au trempé (couche de Zn de 10 µm d'épaisseur). La couche de galvanisation permet de protéger le Fe de l'oxydation jusqu'à son immersion dans le bain ce qui facilite ensuite l'obtention d'une interface de qualité avec le bain A-S7G03.

2. a. Essais mécaniques en flexion 4 points

Eprouvettes XES/A-S7G03

Les éprouvettes XES/A-S7G03 n'ont pas pu subir de test mécanique en flexion 4-points, le traitement thermique à 535°C ayant systématiquement conduit à la rupture de l'éprouvette, celle-ci sortant du four de traitement ouverte en deux. L'analyse du faciès de rupture montre que les lèvres de la fissure sont oxydées et que la fissure s'est propagée à proximité de la surface extérieure de la zone de réaction, proche de l'alliage A-S7G03. Dans le cas des interfaces entre matériaux ferreux et alliage A-S7G03, le traitement thermique conduit donc à

un affaiblissement considérable de la résistance mécanique de l'interface : l'étude de la réactivité chimique nous permettra d'en donner la raison.

Eprouvettes Ti/A-S7G03

Dans le cas des éprouvettes avec lame de Ti, la situation est très différente. Les éprouvettes ont tout d'abord toutes survécu au traitement thermique sous air, y compris pour les temps les plus longs (200h). De plus, malgré le traitement thermique, la plupart des essais mécaniques n'ont pas conduit à une rupture de l'éprouvette, que le temps de traitement ait été de 15h ou de 200h. On peut cependant noter la rupture en flexion 4 points d'une éprouvette ayant subi un traitement thermique pendant 15h à 535°C. Les diffractogrammes X obtenus sur chacune des lèvres de la fissure indique un chemin de fissuration dans la phase τ_1 ($Ti_7Al_5Si_{12}$), cette dernière étant caractérisée des deux côtés de la fissure. On a suspecté que la rupture isolée de cette éprouvette pouvait être due à la présence d'un défaut ayant facilité l'initiation de la fissure. Ce défaut a été recherché mais n'a pu être mis en évidence. Il est donc logique de penser que si le seuil de rupture n'a généralement pas été atteint dans cette série d'essais, on n'en est toutefois pas très éloigné, ce qui peut orienter vers une première estimation. En définitive, les assemblages bimétalliques Ti/A-S7G03, contrairement aux assemblages XES/A-S7G03, s'avèrent être capables de supporter un traitement thermique sans détérioration notable de leurs propriétés mécaniques. Une conclusion similaire a également pu être déduite d'une étude sur le même type d'interface mais sur d'autres éprouvettes testées en push-out [18][80].

2. b. Réactivité interfaciale lors du traitement thermique à 535°C

Les différences de comportement mécanique observées sur les éprouvettes XES/A-S7G03 et Ti/A-S7G03 après traitement thermique peuvent être reliées à l'évolution de la chimie de la zone de réaction pendant le traitement thermique. En effet, durant le maintien à 535°C, les couches de réaction initialement formées lors de l'élaboration en phase liquide évoluent, tant par la nature des phases en présence que par leur épaisseur. En comprenant les mécanismes mis en jeu dans chacun des cas, on peut expliquer que les interfaces XES/A-S7G03 soient affaiblies par un traitement thermique alors que ce n'est pas le cas avec les interfaces Ti/A-S7G03.

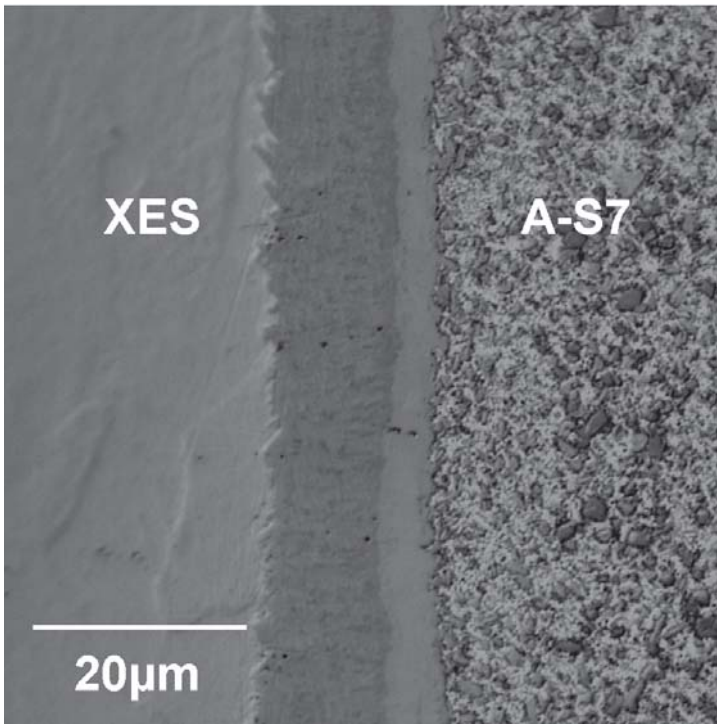
Interfaces XES/A-S7G03

La fragilisation de la zone réactionnelle lors du traitement thermique des interfaces Fe/Al-Si nécessite de prendre des précautions particulières si l'on souhaite étudier la chimie d'interface. Les résultats les plus purs ont été obtenus en traitant thermiquement des éprouvettes XES/A-S7G03 simplement aluminiées à 680°C et trempées à l'eau. Dans ces conditions, la zone de réaction interfaciale avant traitement thermique a pu être réduite à une couche de phase τ_5 de moins de 2µm d'épaisseur. Il a ainsi été possible d'étudier la cinétique d'évolution de la zone réactionnelle au cours du traitement thermique et donc de préciser les mécanismes mis en jeu (annexe 3, publication soumise).
Pour les temps courts (3h ou moins), la zone de réaction est principalement constituée de 2 couches dont l'analyse en microsonde électronique et par diffraction de rayons X révèle qu'elles correspondent à la séquence réactionnelle suivante :

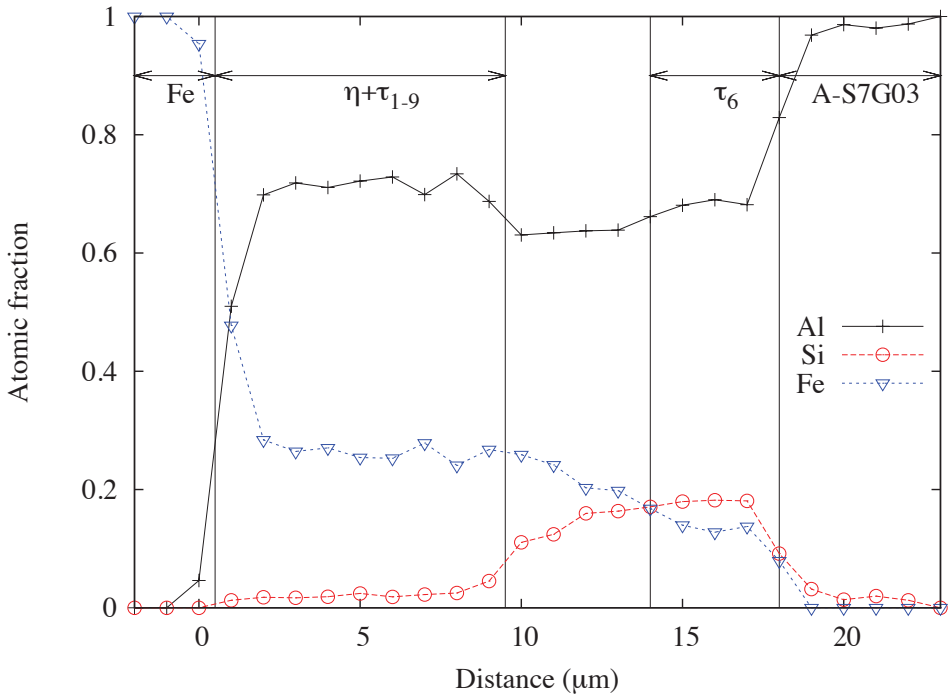
$$\text{Fe} / \ \eta\text{−Al}_5\text{Fe}_2\text{(Si)} + \tau_{1\text{-}9}\text{-Al}_3\text{Fe}_3\text{Si}_2 \ / \ \text{zone de transition} / \ \tau_6\text{-Al}_{4.5}\text{FeSi} \ / \ \text{Al-Si}$$

On observe sur le profil sonde une évolution continue des compositions entre la couche η−$Al_5Fe_2(Si)$ (avec inclusions de $\tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2$) et τ_6-$Al_{4.5}FeSi$ sur une distance de 5 microns environ qui est caractéristique de la traversée d'une zone multiphasée. Cependant, à ce stade, il n'est pas possible d'identifier les phases intermédiaires. On peut noter que la phase τ_5-$Al_{7.4}Fe_2Si$ qui était présente à l'issue de l'étape d'aluminiage n'a pas pu être mise en évidence. Pour les temps de traitement intermédiaires, entre 10 et 20 h, on observe un épaississement de la zone réactionnelle et particulièrement du composé η−$Al_5Fe_2(Si)$ avec une croissance en « doigts » très caractéristique (cf. Figure 16a). La zone de transition entre η−$Al_5Fe_2(Si)$ et τ_6-$Al_{4.5}FeSi$ est maintenant plus épaisse (près de 10 µm à 20h de traitement) ce qui permet de la caractériser par diffraction des rayons X après attaque de l'alliage A-S7G03 en solution alcaline et abrasion mécanique successive. Les phases ainsi mises en évidence sont $\tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2$ et τ_{10}-$Al_9Fe_4Si_3$.

Enfin, pour des traitements thermiques prolongés, d'une durée supérieure à 40h, la zone réactionnelle fait clairement apparaître 4 couches distinctes. Le profil obtenu en microsonde, associé à la caractérisation en diffraction X (cf. Figure 17b), montre que les 2 phases $\tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2$ et τ_{10}-$Al_9Fe_4Si_3$ qui formaient la couche de transition pour les temps intermédiaires se sont maintenant constituées en couche continue entre η−$Al_5Fe_2(Si)$ et τ_6-$Al_{4.5}FeSi$. On peut noter qu'en certains points de la zone de réaction, les compositions déterminées par microsonde indiquent la présence locale du composé τ_2 entre τ_{10} et τ_6.

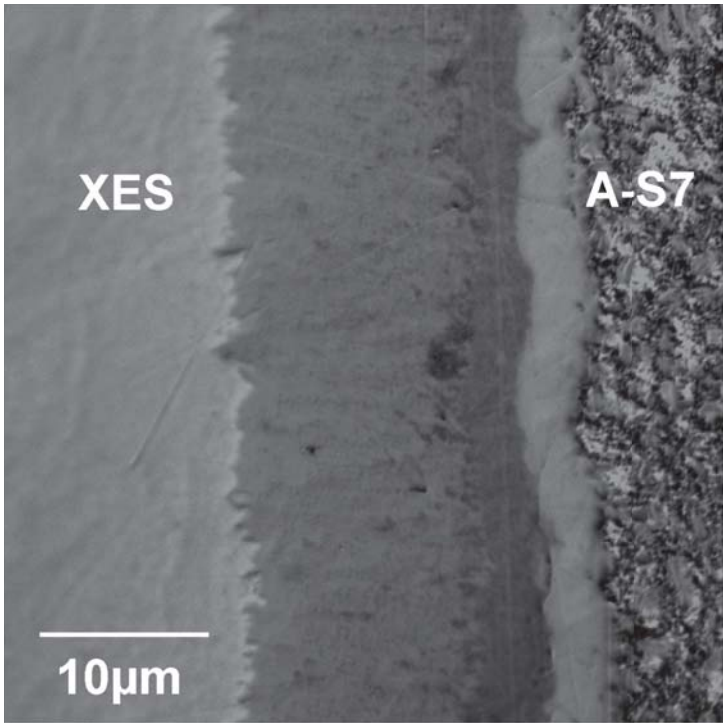


(a)

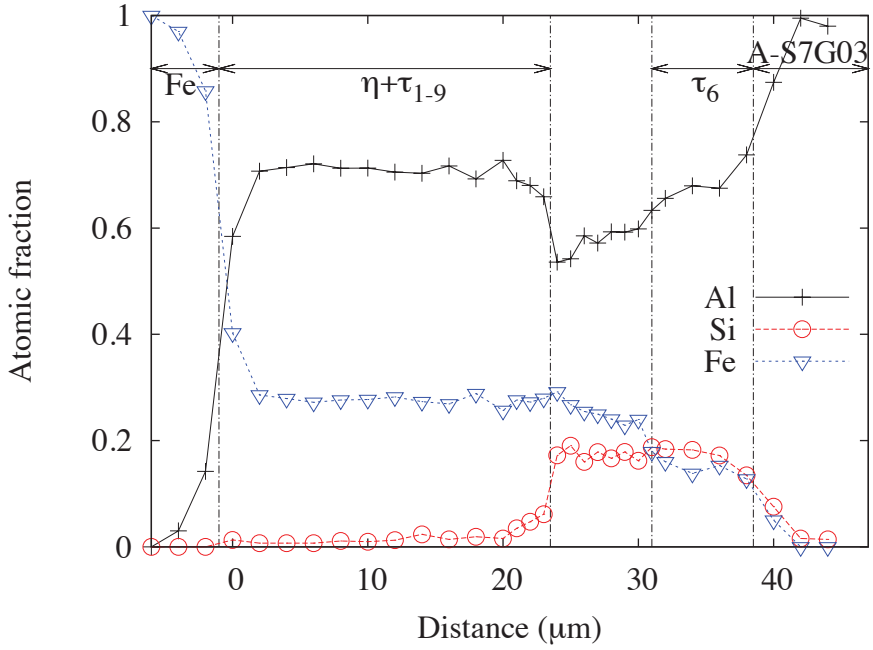


(b)

Figure 15 : Section transverse d'une interface XES/A-S7G03 après aluminiage/surmoulage et traitement thermique de 3h à 535°C. (a) micrographie optique de la zone de réaction interfaciale, (b) profil de concentration obtenue en microsonde électronique à la traversée de la zone de réaction.

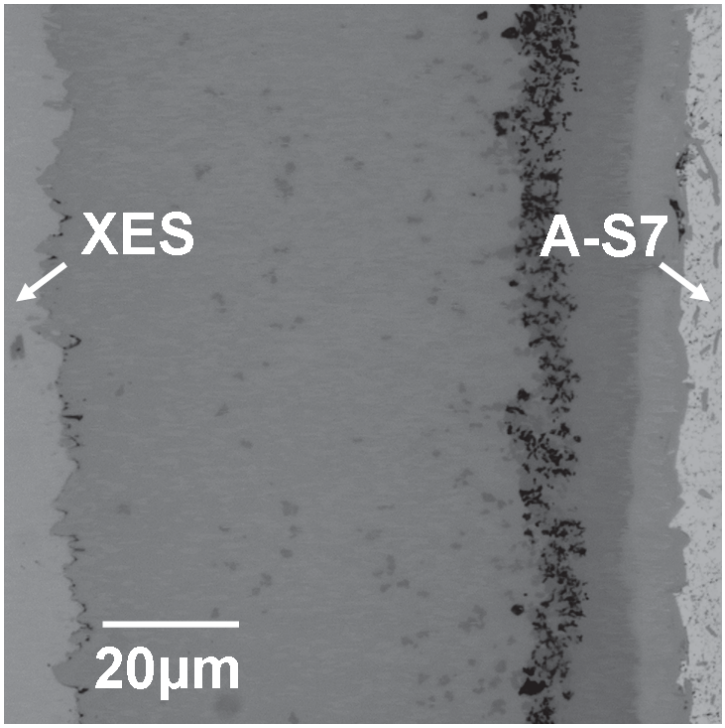


(a)

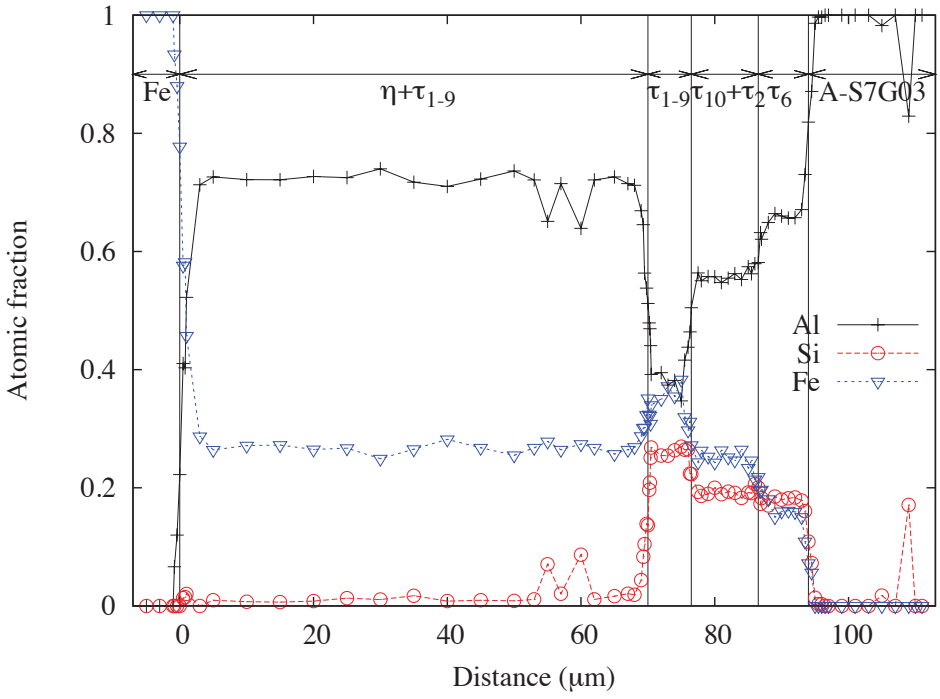


(b)

Figure 16 : Section transverse d'une interface XES/A-S7G03 après aluminiage/surmoulage et traitement thermique de 15h à 535°C. (a) micrographie optique de la zone de réaction interfaciale, (b) profil de concentration obtenue en microsonde électronique à la traversée de la zone de réaction.



(a)



(b)

Figure 17 : Section transverse d'une interface XES/A-S7G03 après aluminiage/surmoulage et traitement thermique de 72h à 535°C. (a) micrographie électronique de la zone de réaction interfaciale, (b) profil de concentration obtenue en microsonde électronique à la traversée de la zone de réaction.

Au niveau de la caractérisation des phases en présence, il convient également de noter qu'au cours du traitement thermique, on observe un appauvrissement significatif de l'alliage A-S7G03 en Si au voisinage de l'interface. Cet appauvrissement se manifeste par la disparition des particules de Si sur une distance allant jusqu'à 15 µm pour un traitement de 72h. A noter également la présence systématique dans tous les échantillons examinés de plaquettes de τ_6 dans l'alliage qui indiquent que celui-ci est toujours saturé en Fe.

L'épaississement de la zone réactionnelle entre acier XES et alliage A-S7G03 suit une loi parabolique en fonction du temps, comme le montrent les résultats reportés sur la figure 15. La dépendance linéaire est clairement vérifiée avec les relations suivantes :

$$X^2_{tot} = K_{tot}*t \qquad \text{avec } K_{tot}=4.045\ 10^{-14}\ m^2.s^{-1} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Le fait que les droites ne passent pas par l'origine peut s'expliquer par le fait que l'on passe par des états transitoires (disparition de τ_5) avant qu'un régime stationnaire de croissance ne s'établisse. Il est par ailleurs à noter que la couche la plus épaisse de la zone réactionnelle à croissance parabolique est la couche continue de phase η avec inclusions de $\tau_{1\text{-}9}$ en contact avec le fer. L'épaisseur de cette sous-couche représente toujours à peu près 75% de l'épaisseur de la zone totale.

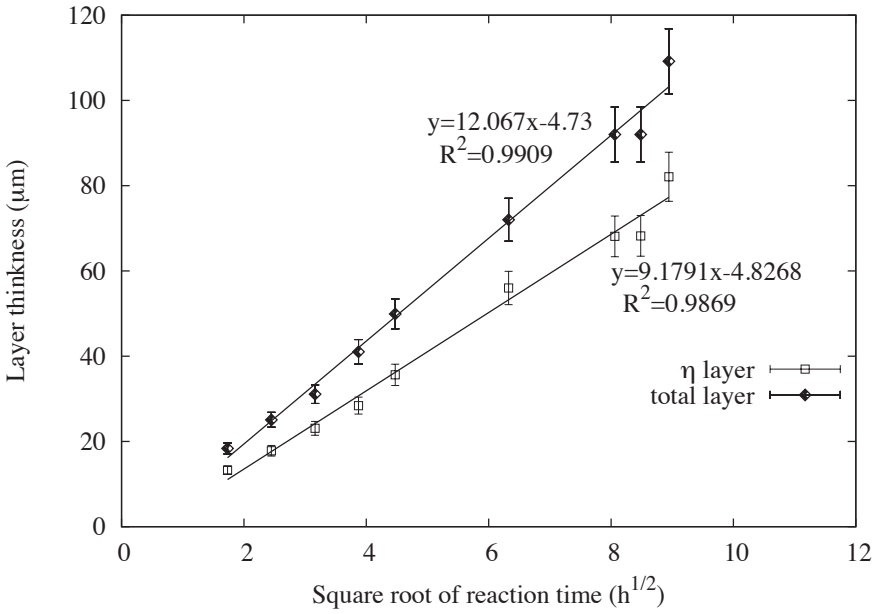


Figure 18: Epaisseur de la couche de réaction totale et de la couche de phase η−Al_5Fe_2(Si) en fonction du temps de traitement à 535°C.

L'influence de la température a été étudiée par des traitements à 470, 500, 518 et 555°C. L'analyse de la zone réactionnelle a montré que seule l'épaisseur était affectée par le changement de température, tandis que la constitution de la zone restait inchangée. Les valeurs des constantes K des lois de croissance de la couche totale, déterminée à chaque température, ont été reportées en coordonnées d'Arrhenius. Il est apparu que cette constante K peut effectivement s'exprimer sous la forme $K=K_0 \exp(-2Q/RT)$ avec une valeur de l'énergie d'activation Q = 82 $KJ.mol^{-1}$. Cette valeur d'énergie d'activation s'applique également à la croissance de la couche de $\eta+\tau_{1-9}$

La croissance parabolique thermiquement activée d'une zone réactionnelle qui se développe en phase solide dans le cas d'un couple semi-infini est généralement associée à un processus de croissance limité par la diffusion en phase solide et nous nous placerons donc dans ce cadre. Par ailleurs, le fait que les phases en présence s'arrangent en couches successives selon une séquence qui semble devenir stationnaire à partir de 40h indique l'établissement d'équilibres locaux aux interfaces internes à la zone de réaction. Ce constat nous incite à discuter la séquence réactionnelle stationnaire obtenue (αFe/ η-Al_5Fe_2 + τ_{1-9}/ τ_1/ τ_{10} / τ_2 / τ_6 / Al(Si)/ Al-Si) dans le cadre du concept de chemin de diffusion. On constate effectivement sur la figure 19 que la séquence réactionnelle correspond bien à succession de phases en équilibre deux à deux dans la section isotherme du ternaire Al-Fe-Si (à noter que les solutions solides de Al et Si dans αFe et la phase ζAl_2Fe ne sont pas vues pour les temps de traitement étudiés, ce qui est conforme à la littérature et peut s'expliquer par la croissance très rapide de la phase voisine η-Al_5Fe_2).

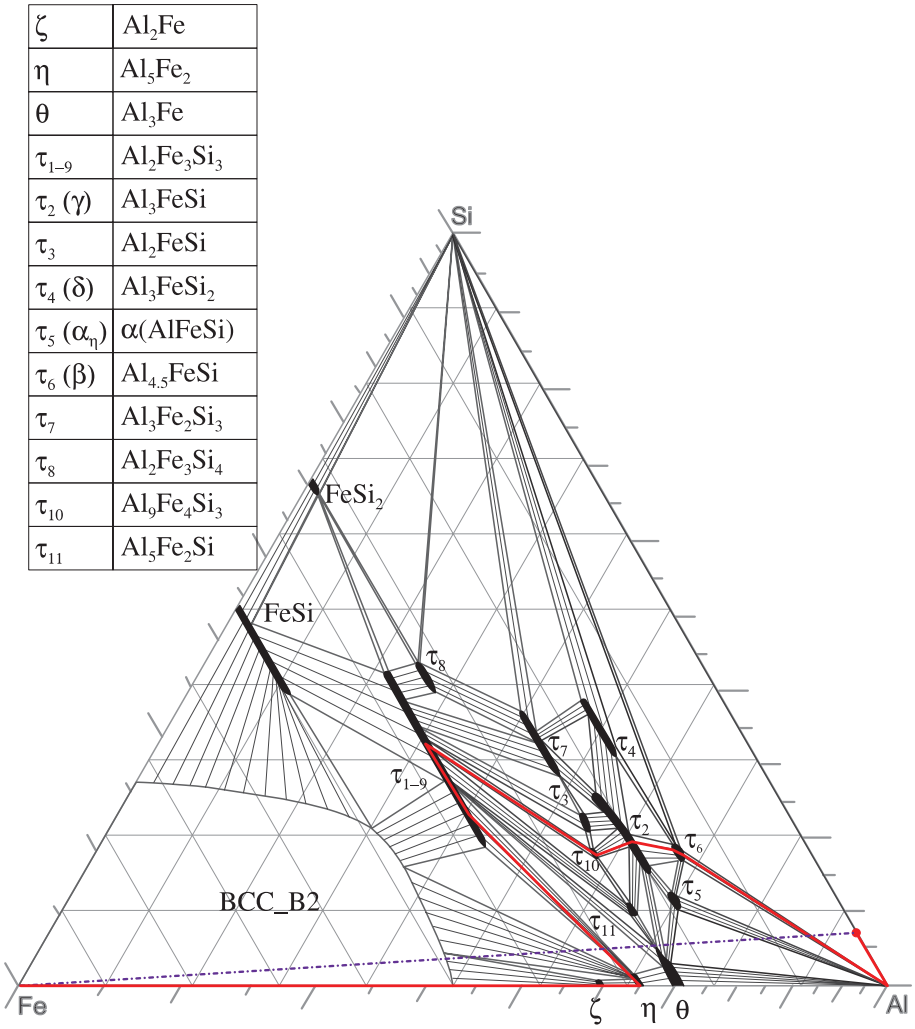


Figure 19 : Représentation schématique de la section isotherme du système ternaire Al-Fe-Si à 535°C

Le second critère qui doit être respecté pour faire de la séquence réactionnelle un chemin de diffusion est la conservation de la matière [81][82]. Or, on constate facilement sur la section isotherme que c'est bien le cas avec la formation d'une zone de matrice appauvrie en Si et de composés intermétalliques riches en Si dans la zone réactionnelle ; le chemin de réaction intersecte donc bien deux fois la ligne joignant les deux compositions extrêmes du couple semi-infini. Les profils de composition obtenus au travers des zones réactionnelles indiquent clairement que la diffusion des éléments s'effectue à un moment ou un autre en remontant le gradient de concentration. Il convient donc de s'assurer, afin d'établir le chemin de diffusion, que chacune des espèces diffuse de manière intrinsèque en descendant de manière monotone son gradient de concentration. Le diagramme en activité de la figure 18, calculé à partir de la base de données fournie par Du et al. [77] permet de vérifier dans le cas de Si que ce dernier diffus bien de manière intrinsèque. Les représentations équivalentes pour les deux autres

éléments conduisent à la même conclusion. La séquence réactionnelle αFe/ η-Al_5Fe_2 + τ_{1-9}/ τ_1/ τ_{10} / τ_2 / τ_6 / Al(Si)/ Al-Si est donc bien un chemin de diffusion dans le ternaire Al-Fe-Si.

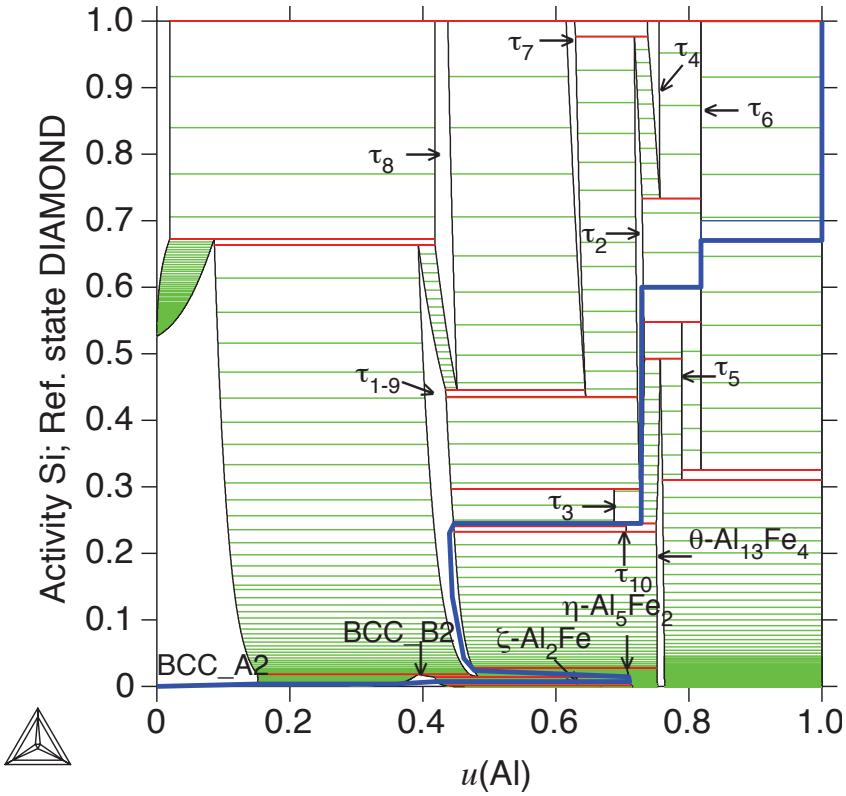


Figure 20 : Activité de Si en fonction de u(Al)=$x_{Al}/(x_{Al}+x_{Fe})$ à 555°C. Le chemin de diffusion correspondant à la séquence réactionnelle observée est figuré en bleu.

Comme le révèle les profils sonde, l'épaississement de la zone réactionnelle s'effectue principalement par la croissance du composé η-Al_5Fe_2 au niveau de l'interface avec le fer sous forme de « doigts » orientés. Cette croissance rapide a été attribuée à un phénomène de diffusion unidirectionnel et anormalement rapide de Al selon la direction 001 du réseau cristallin [9][83]. La différence de vitesse de diffusion entre Al et Si induit un flux de diffusion de Al depuis l'alliage A-S7G03 vers l'interface αFe/η-Al_5Fe_2 qui n'est pas compensé et conduit à l'apparition de porosités Kirkendall dans la zone réactionnelle et principalement dans le composé τ_6 et à l'interface τ_6 / Al(Si) (cf. Figure 21). Ce mécanisme de croissance de la zone réactionnelle est à l'origine de l'extrême fragilisation des interfaces XES/A-S7G03 par le traitement thermique de mise en solution à 535°C et explique la ruine des éprouvettes mécaniques de flexion 4-points avant même leur sollicitation.

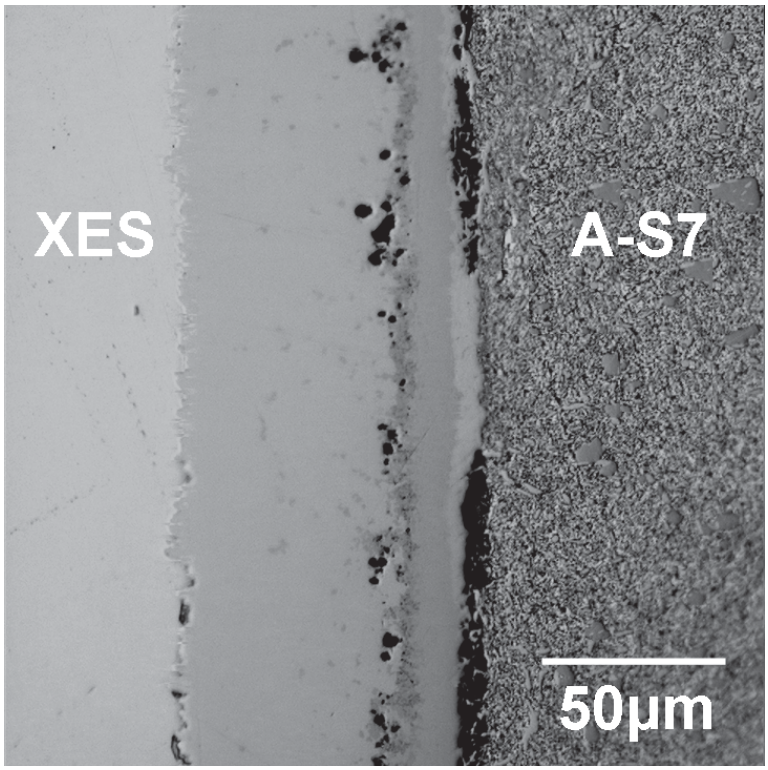


Figure 21: Développement de porosités Kirkendall dans une zone réactionnelle entre acier XES et alliage A-S7G03 après un temps de traitement de 80h à 535°C. Les porosités apparaissent préférentiellement dans la partie externe de la couche, dans le composé τ_6 ainsi que dans la couche interne $\tau_{1\text{-}9}$.

Interfaces Ti/A-S7G03

Après un traitement d'aluminiage d'une durée de 2min à 730°C suivi d'une trempe à l'eau, une couche d'aluminiure $(Al_{(1-x)}Si_x)_3Ti$, composé binaire Al_3Ti avec une substitution de Al par Si et noté par la suite Al_3Ti, d'une épaisseur de 1 à 2 µm se forme à l'interface Ti/A-S7G03. La même phase est obtenue après aluminiage à 685°C et trempe à l'eau. Cette phase est attendue car il s'agit de la phase d'équilibre avec le liquide Al-7wt.%Si à 730°C comme à 680°C. Ensuite, à l'issu de l'étape de surmoulage, effectuée à 680°C et suivie d'un refroidissement inertiel dans le moule graphite, la zone a évolué et le composé Al_3Ti est remplacé partiellement ou complètement par un composé ternaire τ_1 ou τ_2. (cf. Figure 22).

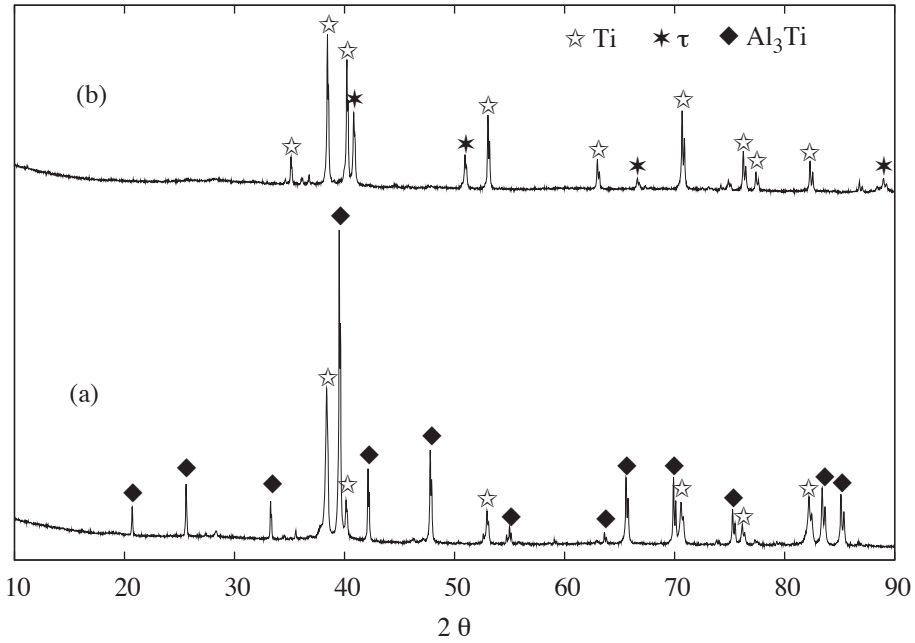


Figure 22 : Diffractogramme X obtenu sur une lame de Ti après dissolution de la couche A-S7G03 en solution NaOH. (a) après aluminiage 2 min à 730°C, (b) après aluminiage et surmoulage à 685°C.

Les composés ternaires τ_1 et τ_2 ont des structures très similaires : τ_1 est isostructural de $Zr_3Al_4Si_5$ avec un groupe d'espace I4/amd tandis que τ_2 est CmCm. Les deux structures peuvent être considérées comme dérivant de $TiSi_2$. De plus en terme de composition, les deux composés peuvent être vus comme des modifications de $TiSi_2$ stabilisées par une substitution de Si par Al [84] et s'avèrent avoir des domaines d'existence contigus. Ces similarités rendent l'identification difficile et ont déjà conduit certains auteurs à des erreurs d'identification [68]. Un agrandissement du coin riche en Al de la section isotherme à 535°C du ternaire Al-Si-Ti (cf. Figure 23) montre que le composé en équilibre avec un alliage Al-Si où l'activité de Si est de 1 (référence Si diamant) est le composé ternaire τ_1 ce qui indique que le composé formé après refroidissement lent en condition de surmoulage doit être τ_1. Pour notre part, nous verrons que le fait que la couche soit constituée τ_1 ou τ_2 n'a finalement que peu d'importance sur le mécanisme de croissance de la zone réactionnelle. Néanmoins, cette identification est cependant nécessaire et nous avons relancé une étude structurale afin de tenter de lever les ambigüités qui subsistent.

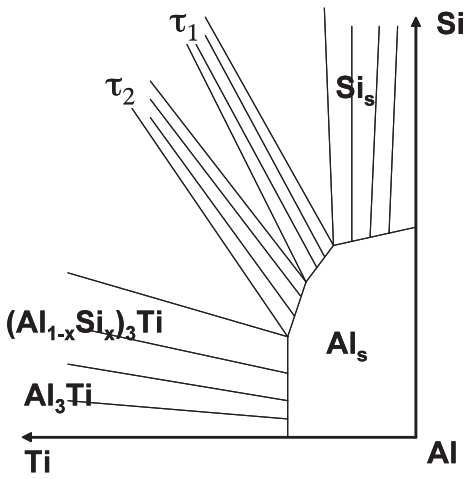


Figure 23 : Schéma possible de la section isotherme Al-Si-Ti dans le coin riche en Al à 535°C

Lors d'un traitement thermique à 535°C le premier phénomène caractéristique observé est une importante consommation des particules de Si présentes dans l'alliage A-S7G03. Ainsi, après 200 h de traitement, la distance entre l'interface et la première particule est de l'ordre de 200 µm tandis qu'avant traitement, on observait encore des particules au niveau de l'interface. Cette consommation de Si est associée à la croissance de la couche de composé ternaire τ à l'interface. Ces composés ayant une teneur en Si de 55 at.% environ, une prise d'épaisseur de 1µm consomme l'intégralité du Si contenu dans une épaisseur d'alliage A-S7G03 de 8µm environ. Il est par conséquent nécessaire de prendre en considération dans la séquence réactionnelle la formation d'une zone de Al appauvrie en Si dans laquelle l'activité de Si n'est plus fixée par la présence des particules mais peut décroître librement. On observe donc de manière temporaire, à moins de 40h de traitement, la zone réactionnelle suivante :

$$\alpha Ti \,/\, \tau_1 \text{ (et/ou } \tau_2) \,/\, Al(Si) \,/\, Al\text{-}Si$$

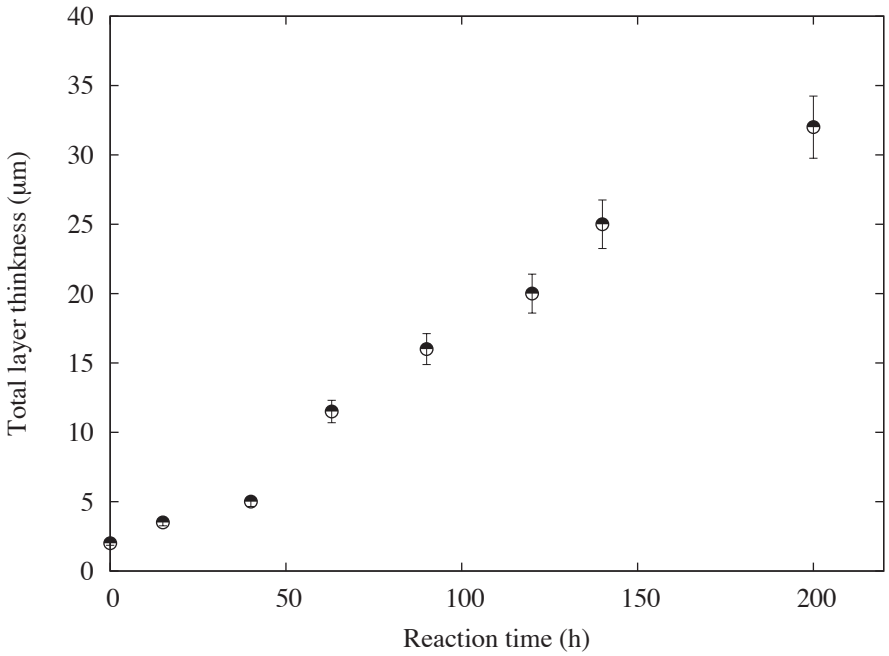
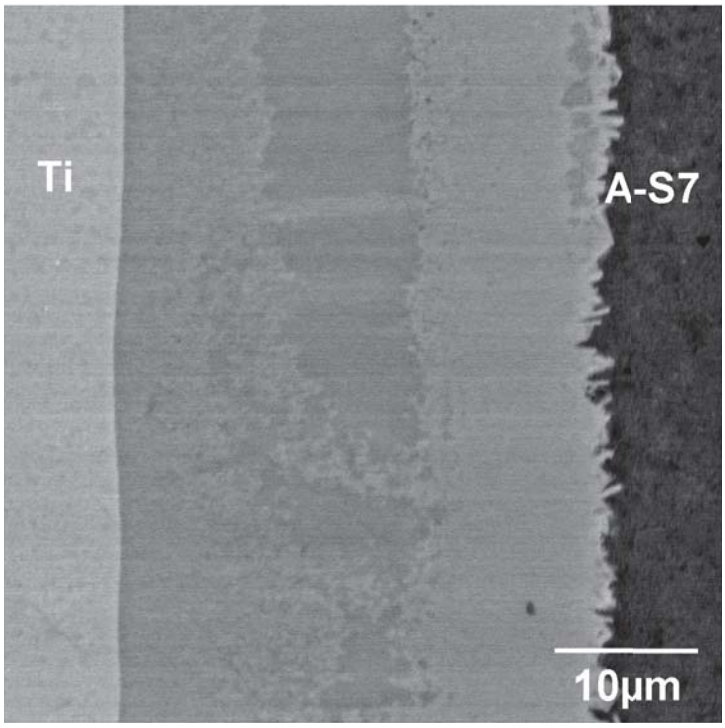
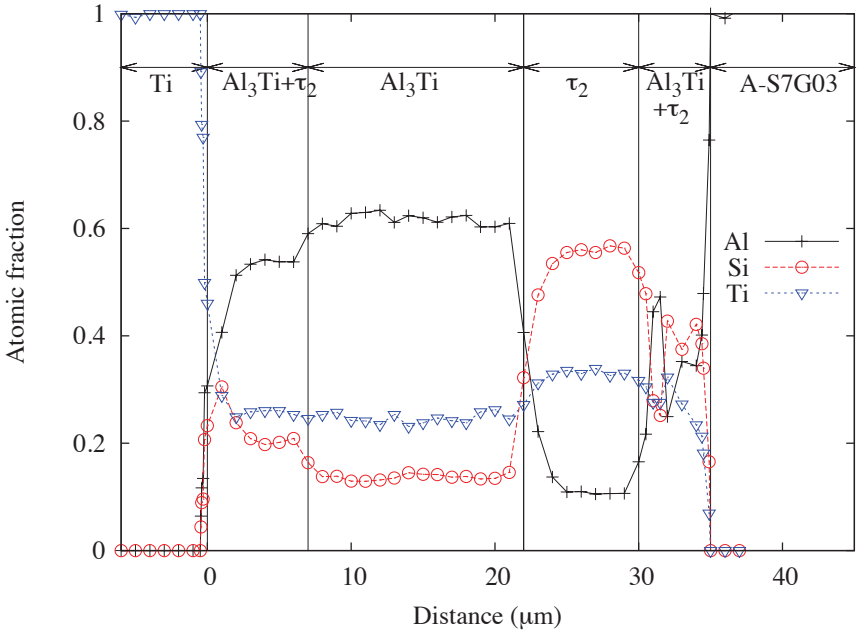


Figure 24 : Epaisseur de la zone réactionnelle Ti/A-S7G03 en fonction du temps de traitement à 535°C



(a)



(b)

Figure 25 : Section transverse d'une interface Ti/A-S7G03 après aluminiage/surmoulage et traitement thermique de 200h à 535°C. (a) micrographie électronique de la zone de réaction interfaciale, (b) profil de concentration obtenue en microsonde électronique à la traversée de la zone de réaction.

Le schéma de la section isotherme à 535°C présenté sur la figure 23 indique que cette décroissance de l'activité de Si conduit à une modification de la nature de la phase en équilibre avec la matrice qui évolue vers l'aluminiure Al_3Ti au niveau de l'interface Ti/A-S7G03. La présence de cette phase est effectivement observée sur les diffractogrammes X pour les temps de traitement isotherme à partir de 63h. On peut noter sur la courbe d'évolution de l'épaisseur de la zone réactionnelle en fonction de temps de traitement (Figure 24) que l'apparition du composé Al_3Ti s'accompagne d'une accélération nette de la cinétique de croissance. Les caractérisations morphologiques de la zone réactionnelle obtenues en microscopie (optique et électronique) ainsi que les profils en microsonde électronique (cf. Figure 25a), montrent qu'une fine couche de Al_3Ti se forme au niveau de la surface extérieure de la zone de réaction tandis qu'une couche épaisse apparaît à l'interface interne, côté Ti. Entre ces deux couches subsiste, y compris pour un temps de traitement de 200h, une couche de composé ternaire τ_1 (et/ou τ_2). A noter que d'après la section isotherme, seul le composé ternaire τ_2 est en équilibre avec l'aluminiure Al_3Ti ce qui impliquerait, dans le cas d'une présence de τ_1 que la séquence réactionnelle ne soit pas encore une séquence stationnaire et que l'évolution de τ_1 vers τ_2 par réaction en phase solide à 535°C soit lente. Il faut par ailleurs noter que d'après la section isotherme à 535°C, le composé Al_3Ti n'est pas en équilibre avec Ti. La résolution latérale de l'analyse par MASE n'est pas suffisante pour mettre en évidence d'autres composés à la face interne de la zone de réaction; la diffraction de rayons X non plus. Des analyses EDS sur des faciès de rupture après sollicitation en push-out sur des interfaces Ti/A-S7G03 traitées thermiquement (15h à 535°C) ont révélé la présence de siliciures de titane sur le titane (cf. annexe 2). Ce résultat demande à être confirmé par une caractérisation en microscopie électronique en transmission mais nous permet tout de même de proposer, pour un temps de recuit de 200h à 535°C, une séquence réactionnelle qui peut s'écrire :

$$\alpha Ti \,/\, Ti_xSi_y \,/\, (Al_{(1-x)}Si_x)_3Ti \,/\, \tau_1 \text{ (et/ou } \tau_2) \,/\, (Al_{(1-x)}Si_x)_3Ti \,/\, Al(Si) \,/\, Al\text{-}Si$$

Dans sa première étape (séquence réactionnelle 1), la croissance du produit de réaction τ, contenant plus de 55 at.% de Si et près de 10 at.% de Al, détitre de manière conséquente la matrice A-S7G03 dont la teneur moyenne en Si loin de l'interface est de 6,67 at.%. Nos résultats ne permettent pas de savoir si le front de croissance de la couche de τ se trouve du côté de l'alliage ou du côté du titane. Dans la seconde étape, lorsque l'aluminiure Al_3Ti se forme, sa croissance de part et d'autre de la couche initiale du composé τ indique qu'elle

résulte d'une diffusion croisée de Al, Ti et Si, aussi bien à travers τ qu'à travers Al_3Ti. Tant que le composé τ subsiste, il peut être considéré comme un marqueur pour la croissance de Al_3Ti. Dans ces conditions, le fait que l'épaisseur de Al_3Ti au niveau de l'interface avec Ti soit bien supérieure à celle qui se forme à l'interface avec A-S7G03 indique que le processus le plus rapide est la diffusion de Al depuis l'alliage vers le titane, ce qui est conforme aux résultats obtenus par Pouliquen [85]: le front de croissance principal de Al_3Ti se situe donc à l'interface avec Ti. Le profil de concentration obtenu en microsonde pour un temps de traitement de 200 h montre, comme dans le cas des interfaces XES/A-S7G03, que Si et Al diffusent contre leur gradient de concentration. Faute d'optimisation thermodynamique du système ternaire il est difficile de dire si cette diffusion est intrinsèque (commandée par le gradient de potentiel chimique) ou subie. Plusieurs éléments tendent cependant à indiquer que cette diffusion serait intrinsèque. De là on peut penser que dans la séquence réactionnelle idéale correspondant à l'état stationnaire d'évolution du couple semi-infini Ti/Al-Si, le composé ternaire intermédiaire τ_1 (et/ou τ_2) pourrait soit être entièrement transformé en Al_3Ti, soit subsister à l'état d'inclusions dans cette phase, comme le suggère le cliché MEB de la Figure 25a.

En résumé, pour les temps longs, la croissance de la zone réactionnelle à une interface Ti/Al-Si est principalement le fait d'un épaississement de la couche Al_3Ti par un mécanisme de diffusion en phase solide. Il a été montré que dans ce composé, les atomes d'Al (et par voie de conséquence de Si) diffusent préférentiellement depuis l'alliage A-S7G03 jusqu'au substrat de titane. Ce processus de diffusion préférentielle implique par un flux de lacunes depuis l'interface interne avec Ti vers l'alliage à l'autre extrémité du couple de diffusion. A la température du traitement thermique de 535°C, soit plus de 80% de la température de fusion de l'aluminium, la relaxation plastique dans ce métal est suffisamment importante pour éviter la coalescence des lacunes sous forme de pores. De ce fait, aucune porosité Kirkendall ne vient en général fragiliser l'assemblage, contrairement au cas du couple Fe/A-S7G03. On peut toutefois noter que dans le cas du traitement de 200h, quelques porosités ont été trouvées dans le liseré eutectique qui borde les dendrites de Al, loin de l'interface, là où se trouvent encore des particules de Si.

V- Conclusion

L'objectif de ce travail sur les relations entre chimie et propriétés mécaniques des interfaces était double : nous souhaitions dans un premier temps obtenir des propriétés mécaniques intrinsèques aux interfaces métal/métal dans des couples Fe/Al-Si ou Ti/Al-Si. Dans un second temps, l'objectif visé était d'évaluer l'influence d'une évolution de la chimie d'interface sur ces propriétés mécaniques.

En ce qui concerne l'objectif de mesure de propriétés intrinsèques, nous avons obtenu une valeur de taux de restitution d'énergie (23 J/m^2) dans le cas des interfaces Fe/A-S7G03 avant traitement thermique, pour la propagation d'une fissure dans la phase $\eta-Al_5Fe_2(Si)$. Cette mesure de taux de restitution d'énergie est à notre connaissance la première pour ce type d'interface. Elle est d'autant plus importante que nos résultats montrent que, en l'absence de défauts tels que les porosités Kirkendall dans la couche de réaction, la fissuration se déroule toujours dans cette phase. De plus, les résultats de la littérature montrent que la phase $\eta-Al_5Fe_2(Si)$ est toujours présente dans la zone de réaction entre alliages ferreux et alliages Al-Si et qu'elle représente souvent près de 75% de son épaisseur. La valeur intrinsèque mesurée a donc une portée générale doit pouvoir être utilisée à des fins de dimensionnement par un bureau d'étude d'interface.

Cette première valeur de taux de restitution d'énergie nous a permis de définir une procédure et de valider un code éléments finis par une comparaison avec un calcul analytique simple. D'autres éprouvettes, avec notamment des épaisseurs de Fe (ou acier XES) différentes nécessitent un traitement numérique plus complexe intégrant la plasticité du Fe, ce qui sera fait ultérieurement sur la base du code éléments finis existant. Pour les éprouvettes traitées thermiquement, elles se sont avérées trop fragilisées par le traitement dans le cas de Fe pour subir un essai mécanique et trop résistantes dans le cas de Ti pour être caractérisable dans la géométrie retenue. Même si tous les essais réalisés en flexion quatre points n'ont pas pu être exploités, ils ont cependant permis de mieux cerner le domaine d'énergie accessible par ce test. De plus, les résultats positifs ou négatifs obtenus devraient servir de base pour concevoir une autre géométrie de test mieux adaptée à la caractérisation mécanique d'interfaces fortes ou très fortes telles que celles que l'on a rencontré dans les assemblages Ti/Al-Si élaborés dans ce travail.

Par ailleurs, ce travail a également permis de mettre en évidence que les mécanismes qui contrôlent le développement d'une interface métal/A-S7G03 ont une influence majeure sur les propriétés mécaniques de cette interface. Ainsi, dans le cas d'un insert ferreux, le traitement thermique à 535°C s'accompagne d'un affaiblissement catastrophique de la résistance de l'interface. Celui-ci s'explique par le mécanisme de croissance de la couche réactionnelle. La croissance de cette couche met en effet en jeu un processus de diffusion anormalement rapide des atomes d'Al à travers le composé $\eta-Al_5Fe_2(Si)$ qui se forme au contact du fer. Cette diffusion non compensée d'atomes d'Al vers la face interne de la zone de réaction entraîne l'apparition de vides de Kirkendall à la partie externe de la zone, plus précisément dans le composé intermétallique τ_6 fragile qui est en contact avec l'alliage A-S7G03, ainsi que dans la couche interne de τ_1. A l'inverse, dans le cas d'une interface Ti/A-S7G03, la croissance de la zone de réaction interfaciale lors du traitement thermique, s'effectue par une diffusion préférentielle d'abord de Si puis de Al depuis l'extrémité A-S7G03 du couple de diffusion vers le substrat Ti. En conséquence, les lacunes qui compensent le phénomène de diffusion ne se concentrent pas dans une phase fragile de la zone de réaction, mais migrent jusqu'à l'aluminium dont la déformation plastique est possible ce qui permet de limiter le développement des porosités en fissure. Ce mécanisme ne s'accompagne donc d'aucune fragilisation mécanique de l'assemblage bimétallique au cours du traitement thermique à 535°C. Ces résultats sont importants car ils démontrent clairement qu'il est vain de réaliser des liaisons métallurgiques Fe/Al-Si avec des alliages devant subir un traitement thermique ultérieur alors que les interfaces Ti/Al-Si se prêtent parfaitement à ces traitements.

Bibliographie

[1] N. Miyamoto, T. Sato, M. Horigome, G. Saito, T. Mihara, N. Yamashita, K. Shibata, T. Takami, M. Hirano, Insert Casting Component, Cylinder Block, Method for Forming Coating on Insert Casting Component and Method for Manufacturing Cylinder Block, U.S. Patent WO2007007826, 2007.

[2] S. Bennett, Modern Diesel Technology: Diesel Engines, 4th ed., Thomson Delmar Learning, Division of Thomson Learning, 2009.

[3] M.J. Nunney, Light and Heavy Vehicle Technology, Fourth Edition, 4th ed., Butterworth-Heinemann, 2006.

[4] K. Zimnik, M. Schöbel, B. Reitinger, H.P. Degischer, U. Noster, in:, Verbundwerkstoffe, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 527–534.

[5] G. Guertler, Aluminium (Isernhagen, Germany) 45 (1969) 368-373.

[6] Y. Uchida, M. Fujita, Y. Hirose, Kinzoku Hyomen Gijutsu 33 (1982) 537-543.

[7] G. Eggeler, W. Auer, H. Kaesche, J Mater Sci 21 (1986) 3348-3350.

[8] P. Vaillant, J.P. Petitet, J Mater Sci 30 (1995) 4659-4668.

[9] D. Pierre, F. Barbeau, M. Peronnet, F. Bosselet, J.-C. Viala, in:, Dimat 2000, Y. Limoge, J.L. Bocquet, Paris, France, 2000, pp. 1593-1598.

[10] S.P. Gupta, Materials Characterization 49 (2002) 269-291.

[11] T. Maitra, S.P. Gupta, Materials Characterization 49 (2002) 293-311.

[12] W. Fragner, B. Zberg, R. Sonnleitner, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, MSF 519-521 (2006) 1157-1162.

[13] T.-S. Shih, S.-H. Tu, Materials Science and Engineering: A 454-455 (2007) 349-356.

[14] K.H. Choe, K.S. Park, B.H. Kang, K.Y. Kim, K.W. Lee, M.H. Kim, Journal of Materials Science & Technology (Shenyang, China) 24 (2008) 60-64.

[15] I.G. Brodova, O.A. Chikova, M.A. Vityunin, I.G. Shirinkina, T.I. Yablonskikh, L.V. Elokhina, Phys. Metals Metallogr. 109 (2010) 626-631.

[16] G. Durrant, M. Gallerneault, B. Cantor, Journal of Materials Science 31 (1996) 589-602.

[17] J.C. Viala, M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet, J. Bouix, Composites Part A - Applied Science and Manufacturing 33 (2002) 1417-1420.

[18] O. Dezellus, B. Digonnet, M. Sacerdote-Peronnet, F. Bosselet, D. Rouby, J.C. Viala, International Journal of Adhesion and Adhesives 27 (2007) 417-421.

[19] J.G. Kaufman, E.L. Rooy, Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes And Applications, illustrated edition, ASM International, 2004.

[20] A. Thirugnanam, K. Sukumaran, U.T.S. Pillai, K. Raghukandan, B.C. Pai, Materials Science and Engineering: A 445-446 (2007) 405–414.

[21] M.G. Nicholas, British Ceramic Transactions and Journal 85 (1986) 144-146.

[22] P. Couderc, Hommes Et Fonderie (1989) 17-21.

[23] A. Mathieu, S. Pontevicci, J.-claude Viala, E. Cicala, S. Matteï, D. Grevey, Materials Science and Engineering: A 435-436 (2006) 19-28.

[24] P. Peyre, G. Sierra, F. Deschaux-Beaume, D. Stuart, G. Fras, Materials Science and Engineering: A 444 (2007) 327-338.

[25] S. Chen, L. Li, Y. Chen, J. Huang, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 891-898.

[26] L.F. (Lucio F.) Mondolfo, Aluminum Alloys : Structure and Properties / L. F. Mondolfo, Butterworths, London ; Boston :, 1976.

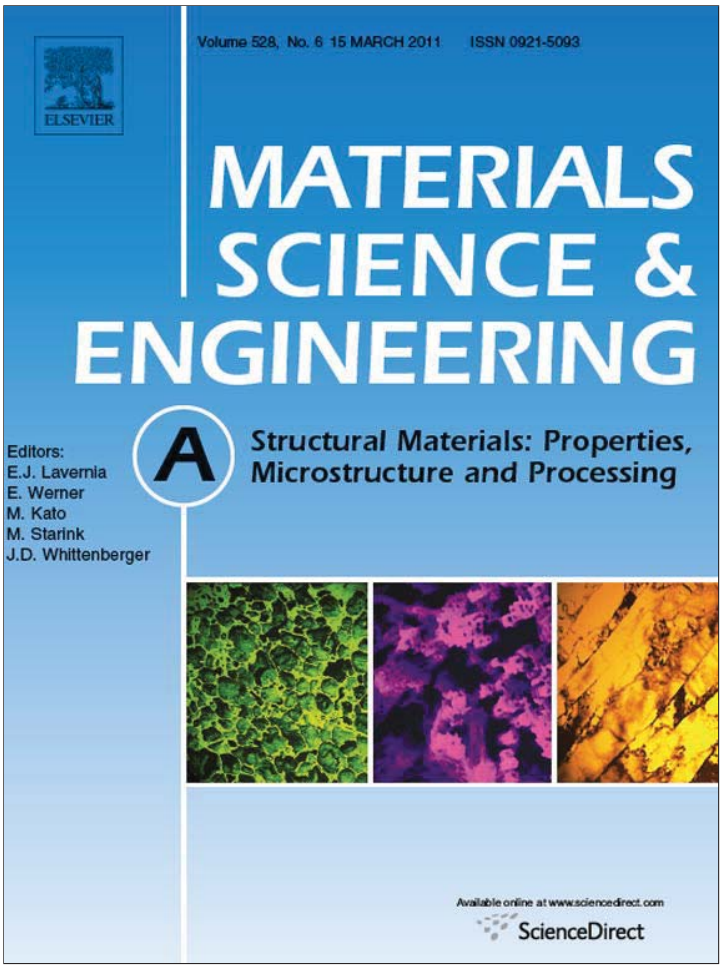
[27] D., Hawkins, Gleiseer, and Kelley Hultgren, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, 1973.

[28] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., Genium Publishing Corporation, 1988.
[29] R.P. Elliott, Constitution of Binary Alloys: First Supplement, Genium Publishing Corporation, 1965.
[30] F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys Second Supplement, Genium Publishing Corporation, 1969.
[31] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd (3 volumes) ed., Asm Intl, 1990.
[32] G.V. Raynor, V.G. Rivlin, Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys: A Critical Assessment of the Experimental Literature, Maney Pub, 1988.
[33] A. Griger, V. Stefaniay, T. Turmezey, Zeitschrift Fur Metallkunde 77 (1986) 30-35.
[34] A. Griger, A. Lendvai, V. Stefániay, T. Turmezey, MSF 13-14 (1987) 331-336.
[35] A. Lendvai, J Mater Sci Lett 5 (1986) 1219-1220.
[36] A. Lendvai, Thermochimica Acta 93 (1985) 681-684.
[37] J.C. Schuster, M. Palm, Jped 27 (2006) 255-277.
[38] J.L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, Asm Intl, 1987.
[39] V.G. Rivlin, G.V. Raynor, International Metals Reviews 26 (n.d.) 133-152.
[40] V. Raghavan, JPE 23 (2002) 362-366.
[41] G. Ghosh, in:, G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.), Light Metal Systems. Part 2, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005.
[42] J.C. Anglezio, C. Servant, I. Ansara, Calphad 18 (juillet) 273-309.
[43] P. Gilgien, Calcul Des Cartes De Microstructures De Solidification Pour Le Système Al-Fe-Si, Thèse de doctorat, EPFL, 1996.
[44] Z.-K. Liu, Y.A. Chang, Metall and Mat Trans A 30 (1999) 1081-1095.
[45] Y. Du, J.C. Schuster, Z.-K. Liu, R. Hu, P. Nash, W. Sun, W. Zhang, J. Wang, L. Zhang, C. Tang, Z. Zhu, S. Liu, Y. Ouyang, W. Zhang, N. Krendelsberger, Intermetallics 16 (2008) 554-570.
[46] F. Bosselet, S. Pontevichi, M. Sacerdote-Peronnet, J.C. Viala, Journal De Physique IV (Proceedings) 122 (2004) 6.
[47] S. Pontevichi, Réactions Chimiques D'interface Entre Fer Solide Et Alliages Al-Si Liquides. Applications À L'insertion À La Coulée Et Au Soudo-brasage Laser., Lyon 1, 2004.
[48] O. Shob, H. Nowotny, F. Benesovsky, Plansee Pulver. 10 (1962) 65-71.
[49] A. Raman, K. Schubert, Zeitschrift Fur Metallkunde 56 (1965) 44-52.
[50] P. Perrot, in:, G. Petzow, G. Effenberg (Eds.), Ternary Alloys, VCH, Weinheim FRG, 1988, p. 557.
[51] S. Liu, F. Weitzer, J.C. Schuster, N. Krendelsberger, Y. Du, Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.) 99 (2008) 705-711.
[52] M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet, J.C. Viala, J. Bouix, Le Journal De Physique IV 09 (1999) 6.
[53] F.J.J. van Loo, Progress in Solid State Chemistry 20 (1990) 47-99.
[54] A. Bahadur, O.N. Mohanty, Materials Transactions, JIM 36 (1995) 1170-1175.
[55] F. Barbier, D. Manuelli, K. Bouché, Scripta Materialia 36 (1997) 425-431.
[56] K. Bouché, Etude Thermodynamique De La Dissolution De Métaux Solides (fer Et Nickel) Dans L'aluminium Liquide, Thèse de doctorat, Aix-Marseil I, 1995.
[57] S.G. Denner, R.D. Jones, Metals Technology 4 (1977) 167-174.
[58] G. Eggeler, W. Auer, H. Kaesche, Zeitschrift Fur Metallkunde 77 (1986) 239-244.
[59] M. Niiomi, Y. Ueda, Transactions of the Japan Institute of Metals 23 (1982) 709-717.
[60] Y. Tanaka, M. Kajihara, J Mater Sci 45 (2010) 5676-5684.
[61] T. Heumann, S. Dittrich, Zeitschrift Fur Metallkunde 50 (1959) 617-625.
[62] T. Takahito, M. Tadashi, K. Hiroshi, Chuzo Kogaku 68 (1996) 975-980.

[63] F. Barbeau, Conception Étude Et Réalisation De Pièces En Alliage Léger, Localement Renforcée Par Insert, Thèse de doctorat, Lyon 1, 1999.
[64] S. Pontevichi, F. Bosselet, O. Dezellus, M. Peronnet, D. Rouby, J.C. Viala, Journal De Physique IV (Proceedings) 122 (2004) 6.
[65] H. Springer, A. Kostka, E.J. Payton, D. Raabe, A. Kaysser-Pyzalla, G. Eggeler, Acta Materialia 59 (2011) 1586-1600.
[66] F.J.J. van Loo, G.D. Rieck, Acta Metallurgica 21 (1973) 61-71.
[67] L. Xu, Y.Y. Cui, Y.L. Hao, R. Yang, Materials Science and Engineering: A 435-436 (2006) 638-647.
[68] S. Gupta, Materials Characterization 49 (2002) 321-330.
[69] O. Dezellus, M. Zhe, F. Bosselet, D. Rouby, J.C. Viala, Materials Science and Engineering: A In Press, Corrected Proof (n.d.).
[70] M. Dupeux, Mécanique et Industries 5 (2004) 441-450
[71] A. Silveri, E. Chassaing, S.B. Goryach, Problèmes de mesure d'adhérence de revêtement métallique sur substrat métallique, J. Phys. IV 106 (2003) 131-140
[72] C. Atkinson, R. E. Smelser and J. Sanchez, Combined mode fracture via the cracked Brazilian disk test, International Journal of Fracture 18 (4) (1982) 279-291
[73] H.C. Cao, A.G. Evans, An experimental study of the fracture reistance of bimaterials interfaces, Mech. Mater. 7 (1989) 295-304
[74] R.F. Wegman, Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding, William Andrew, 1989.
[75] D.R. Lefebvre, B.K. Ahn, D.A. Dillard, J.G. Dillard, International Journal of Fracture 114 (2002) 191-202.
[76] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeeking, J. Appl. Mech. 56 (1989) 77.
[77] Y. Du, J.C. Schuster, Z.-K. Liu, R. Hu, P. Nash, W. Sun, Z. W, J. Wang, L. Zhang, C. Tang, Z. Zhu, S. Liu, Y. Ouyang, Z. W, N. Krendelsberger, Intermetallics 16 (2008) 554-570.
[78] L. Eleno, J. Vezelý, B. Sundman, M. Cieslar, J. Lacaze, MSF 649 (2010) 523-528.
[79] F. Barbeau, M. Peronnet, F. Bosselet, J.C. Viala, F. Paty, J.G. Loussault, Bimetallic Component Made from Aluminium Alloy with a Bulk Insert of Titanium or Titanium Alloy, EP 1 118 457, 2001.
[80] O. Dezellus, M. Zhe, F. Bosselet, D. Rouby, J.C. Viala, Materials Science and Engineering: A 528 (2011) 2795-2803.
[81] F.J.J. van Loo, Progress in Solid State Chemistry 20 (1990) 47-99.
[82] J.B. Clark, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 227 (1963) 1250-1251.
[83] Y. Tanaka, M. Kajihara, J Mater Sci 45 (2010) 5676-5684.
[84] C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovsky, Monatshefte Für Chemie 92 (1961) 781-788.
[85] J. Pouliquen, Contribution À L'étude Expérimentale De La Diffusion Chimique Avec Effet Kirkendall Dans Les Métaux, Université de Nantes, 1972.

ANNEXE 1

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

Author's personal copy

Materials Science and Engineering A 528 (2011) 2795–2803

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science and Engineering A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msea

Mechanical testing of titanium/aluminium–silicon interface: Effect of T6 heat treatment

O. Dezellus[a,*], M. Zhe[a], F. Bosselet[a], D. Rouby[b], J.C. Viala[a]

[a] Université Claude Bernard Lyon 1, LMI–UMR CNRS N° 5615, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France
[b] INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 October 2010
Received in revised form 8 December 2010
Accepted 9 December 2010
Available online 15 December 2010

Keywords:
Casting
Mechanical properties testing
Aluminium alloys
Titanium
Joining

ABSTRACT

A previous paper reported on the mechanical behaviour of insert-moulded Ti/Al–7Si bimetallic test pieces as studied by a classical push-out test as well as a variant: the circular bending test. When a chemical bond was formed at the Ti/Al–7Si interface, promising results were obtained in terms of joint strength and damage mechanism (Dezellus et al., 2008 [1]). As a continuation, the aim of the present work was to examine the influence on this mechanical behaviour of a T6 heat treatment (re-heating for 10 h at 540 °C, quenching in cold water and ageing for 6 h at 170 °C) applied to the as-moulded Ti/Al–7Si test pieces. For that purpose, push-out and circular bending tests were performed on heat-treated samples, and the results were correlated with a characterization of the morphology, the constitution and composition of both transverse sections through the metal/metal reaction zone and fracture surfaces, as revealed after removal of the Ti insert. As expected, applying the T6 heat treatment to chemically bonded Ti/Al–7Si bimetallic assemblies resulted in an improvement of the mechanical properties of the Al–7Si matrix itself. Moreover, a significant increase of the load level for the onset of joint damage in push-out mode was observed. Concerning the damage mechanism, the presence of angular Si particles in the eutectic region of the Al–7Si matrix near the interface had a weakening effect. After T6 solution heat-treatment, the shape of the Si particles changed from angular to globular. Moreover, due to the formation of Si-rich compounds at the Al–7Si/Ti interface, Si diffuses from the alloy towards the Ti rod and the size and number of Si particles became significantly decreased near the insert/alloy interface. These two features explained the favourable influence of the T6 heat-treatment on the mechanical properties of the Ti/Al–7Si assemblies.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In order to improve vehicle performances and energy efficiency, the replacement of cast iron or steel components by light aluminium alloys is of great importance [2,3]. However, due to a low Young's modulus, aluminium alloys alone may be unsuitable for highly loaded applications. Numerous studies have therefore examined means of reinforcing such alloys with stiff alumina [4], silicon carbide [5] or boron carbide fibers and particles [3]. An alternative solution would be to locally reinforce the light alloy with steels, cast iron or titanium to improve the mechanical properties of aluminium-based castings [6–8].

It was recently demonstrated that an insert moulding of a titanium (Ti) rod in an Al–7Si–0.3Mg (in wt%) aluminium alloy can, when processed under appropriate conditions, lead to the formation of a strong metallurgical bond at the insert/alloy interface [1]. More precisely, a chemical reaction proceeds between the liquid aluminium alloy and the solid titanium insert, giving rise to the formation of a thin (less than 10 μm thick) and continuous interface reaction layer. The mechanical properties of the resulting Ti/Al–7Si–0.3Mg joints, as evaluated by tensile testing [9] or push-out testing [1], have been shown to be higher than those of similar joints formed between cast iron inserts and an Al–7Si–0.3Mg alloy [9], or between mild steel inserts and an Al–13Si alloy [7].

Furthermore, it is well known that the mechanical properties of the magnesium-containing aluminium–silicon alloys can be enhanced by a heat treatment, of which the most widely used is the T6 treatment, made up of a solution treatment at 520–550 °C followed by quenching and artificial ageing [10]. More precisely, by properly applying a T6 heat treatment to aluminium–silicon alloys with 2–9 wt.% Si, the ultimate tensile strength – UTS – and the 0.2% proof stress respectively become increased by 40% and a factor higher than 2 [10]. The strain hardening capacity, on the other hand, is decreased from about 12% to 6%.

Application of the T6 heat treatment to insert-moulded assemblies can have a strong influence on the strength of the metal/metal

* Corresponding author. Fax: +33 4 72 44 06 18.
E-mail address: olivier.dezellus@univ-lyon1.fr (O. Dezellus).

0921-5093/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.msea.2010.12.036

Author's personal copy

Table 1
The composition (wt%) of the AlSi7Mg0.3 alloy supplied by ALCAN.

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Pb + Sn	Sb	Ti	Others
Min.	6.7				0.3						
Max.	7.3	0.14	0.02	0.04	0.4	0.02	0.04	0.02	0.16	0.15	0.1
±	0.2	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	

bond due to chemical reactions at the interface likely proceeding further by solid state reaction–diffusion upon re-heating at 500–550 °C. This can for instance result in a thickening of the reaction layer with growth of brittle compounds or the appearance of weakened zones [11]. In this regard, applying the T6 heat treatment to Fe/Al–7Si–0.3Mg insert-moulded castings with a metallurgical bond had a very detrimental effect on the mechanical behaviour of the joint. Indeed, the tensile strength of the joint was observed to decrease by a factor of ten after the heat treatment [9]. Under equivalent conditions, the tensile strength of a chemically bonded Ti/Al–7Si–0.3Mg joint was found to present quite the opposite trend: it demonstrated a slight increase [9].

It was therefore deemed of interest to assess the influence of the T6 heat treatment on the mechanical properties of Ti/Al–7Si–0.3Mg bimetallic test pieces in which a strong metallurgical bond was established at the interface. For this purpose, classical push-out and circular bending tests were carried out on test pieces before and after a T6 heat treatment. Since the first results were encouraging, attempts were made to obtain a deeper insight into the damage mechanism and to point out how the latter was influenced by the heat treatment. This was achieved by systematically correlating mechanical testing with characterization of the morphology, as well as the constitution and composition of both transverse sections through the metal/metal reaction zone and fracture surfaces, revealed after gentle removal of the Ti insert from the aluminium alloy matrix.

2. Experimental

Bimetallic samples were prepared by insert moulding from rods made of pure titanium and from an Al–7wt.%Si–0.3wt.%Mg alloy supplied by ALCAN (A356.2 alloy according to ASTM normalization). The titanium rods (5 mm in diameter) were supplied by Goodfellow (composition in wt-ppm: Al 500, Co 2, Cr 500, Cu 200, Fe 300, Mg 20, Mn 500, Ni 500, Si 200, Sn 200, Ta 10, V 500 and Ti balance). The aluminium alloy, hereafter referred to as AS7G, had the composition given in Table 1. In its principle, each insert moulding experiment was achieved by melting the AS7G alloy in an inert crucible, immersing a solid Ti rod into the liquid alloy and letting the assembly cool down to room temperature.

A more detailed description of the insert moulding procedure and sample design is given in Ref. [7]. It is worth recalling that aluminization was performed at 705–720 °C during approximately 10 min and that special care was taken during cooling in order to achieve a good metallurgical health of the casting. In particular, directional solidification was used to avoid the formation of shrinkage holes in the matrix and at the insert/matrix interface. Another advantage of directional solidification was to insure reproducible fretting of the insert by the light alloy once the insert/alloy assembly was cooled down to room temperature.

For mechanical testing, 5-mm thick specimens were cut by electrical discharge machining of the bimetallic as-cast samples. Half of the amount of these test pieces was kept in the as-moulded reference state, whereas the other half was submitted to a T6-type heat treatment, which comprised three successive steps: applying a solution treatment for 10 h at 540 °C, quenching in cold water and finally ageing for 6 h at 170 °C.

After cooling to room temperature, the heat-treated specimens were mechanically tested to determine whether an enhancement of the AS7G matrix properties was followed by an improvement in the mechanical strength of the insert/alloy joint. The performed mechanical testing was of two types: (i) classical push-out tests and (ii) a variation known as circular bending, characterized by enlarged indenter and support hole (see Fig. 1). Moreover, for certain samples, acoustic emission upon loading was recorded in order to more clearly identify the de-bonding event and the damage mechanism (see [1] for details).

After mechanical loading, the specimens were sawn into two half-cylinders with a diamond wire: (i) the first half was embedded in resin to prepare a polished vertical section, i.e., a section perpendicular to the insert/alloy interface and parallel to the insert axis; (ii) the second part was kept as-sawn and the insert was gently removed from the matrix. Both the polished sections and rough failure surfaces were examined by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS coupled with SEM) or electron probe microanalysis (EPMA), of which the latter was carried out using a Camebax apparatus (Cameca). Concentration profiles were thus established point by point with a 0.5 μm step at the crossing of reaction zones.

3. Results

3.1. Effect of T6 heat treatment on sample microstructure

As expected, the microstructure of the AS7G matrix is influenced by the T6-type heat treatment. In the untreated state, the microstructure is composed of large aluminium dendrites surrounded by a eutectic region containing coarse and angular silicon plates (see Fig. 2a). After the heat treatment, the Al dendrites tend to be more globular and the most important evolution is a spheroidization of Si plates in the eutectic region (see Fig. 2b), in agreement with reported data [10].

Concerning the interface reaction layer in the untreated specimens, it has a thickness of about 3 μm (see Fig. 2a and c) and EPMA analysis reveals that it mainly comprises the binary compound Al_3Ti with some Al/Si substitution [12,13]. After heat treatment during 15 h at 535 °C, the interface reaction layer becomes slightly thicker and its composition changes dramatically (Fig. 2b and d):

(i) the total silicon content and maximum Si:Al ratio in the reaction layer are considerably raised (see Fig. 2c–d). In the central part of the reaction zone, the composition approaches that of the Si-rich ternary compound τ_1–$Al_8Si_{58}Ti_{33}$ [12]; (ii) in a thin cylinder of matrix (about 15 μm thick) surrounding the Ti insert, the silicon particles tend to disappear. This is particularly the case for Si particles that were deposited onto the reaction layer upon solidification in as-cast samples (see Fig. 2b).

3.2. Classical push-out testing

The typical load–displacement response in classical push-out testing for a titanium insert embedded in an AS7G matrix after T6-type heat treatment is reported in Fig. 3a and compared to previous results without heat treatment (Fig. 3b [1]). Failure is characterized by a maximum load value consistently higher than 900 daN and sometimes attaining 1150 daN, as shown in Fig. 3a. These values are significantly higher than the maximum load reached without heat treatment – most often below 900 daN. Furthermore, a sharp load drop, characterizing an abrupt de-bonding event associated with an unstable rather than a stable, propagation [14,15], is present. This load drop, which is not observed for untreated specimens, is effectively correlated with the detection of the first acoustic event (for which the emitted sound was perceptible to the

Author's personal copy

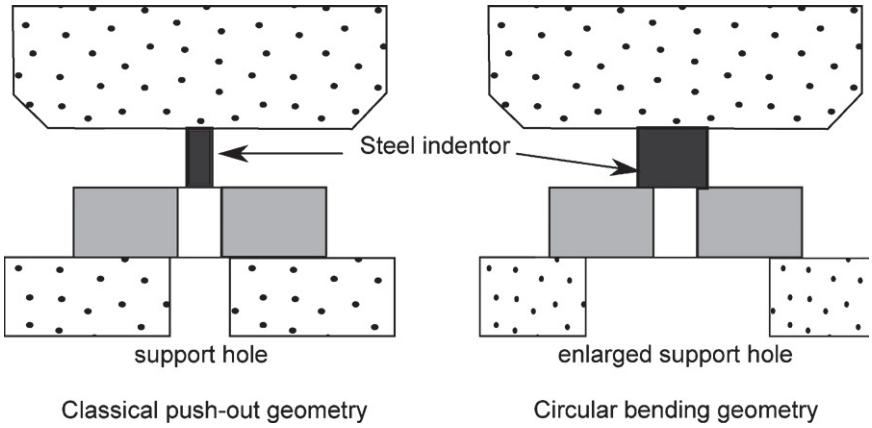


Fig. 1. A scheme of the push-out and circular bending tests.

ear). For untreated test pieces, the first acoustic event generally occurs at about 60% of the maximum load (Fig. 3b). A third feature of the load–displacement response for heat-treated specimens compared to untreated ones is an increase of the load after failure. This increase, which is systematically observed for the T6-treated specimens, reveals an enhanced resistance to insert removal by push-out.

Fig. 4 presents optical micrographs at low magnification of vertical sections through untreated (Fig. 4a) and T6-treated bimetallic samples (Fig. 4b) after push-out testing. In particular, the micrographs show the AS7G matrix surrounding the insert from the bottom to the top of the tested samples. Although the sliding of the Ti insert in the AS7G matrix is approximately the same in both cases, the polished sections reveal a very different behaviour before and after heat treatment. Push-out on the untreated samples lead to a very significant damaging of the AS7G matrix in a cylinder with a width of a few hundred micrometers surrounding the Ti insert. Firstly, opened cracks resulting from matrix tearing are clearly visible near the top and bottom surfaces. Moreover, in the middle part of the sample, sliding of the Ti insert is accompanied by shearing of the matrix which is revealed by the preferential orientation of the Si plates (from top to bottom) up to a distance of at least 100 μm from

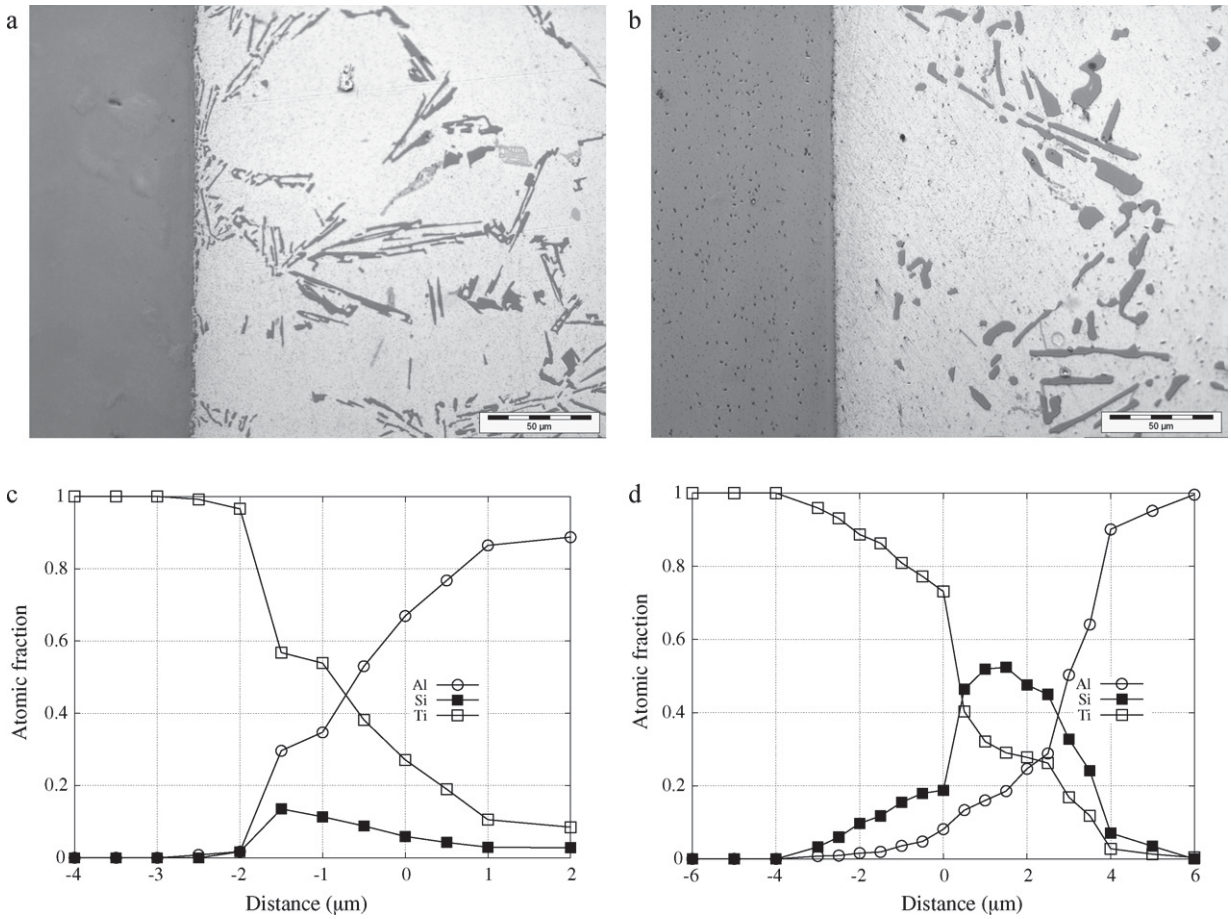


Fig. 2. Interfacial reaction layer obtained (a) before and (b) after heat treatment (15 h at 535 °C). Optical micrograph revealing the 20-μm thick zone depleted in Si. Concentration profile from EPMA analysis across the interfacial reaction layer (c) before and (d) after heat treatment.

Author's personal copy

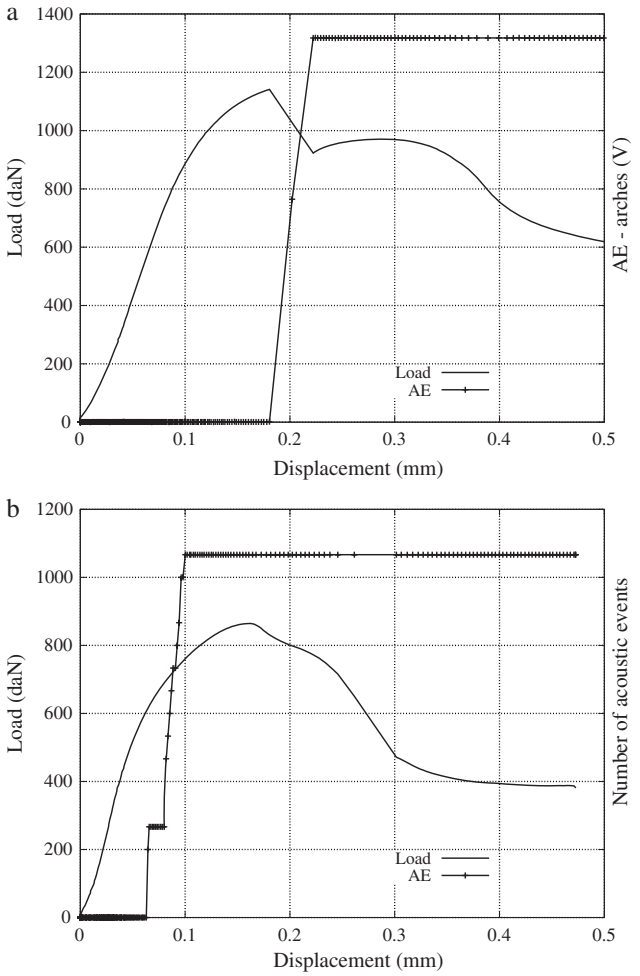


Fig. 3. Typical load–displacement curve obtained by push-out testing of an AS7G matrix reinforced with a titanium insert in the case of a 5-mm thick specimen (a) with and (b) without T6-type heat treatment.

the insert surface. Contrarily, after push-out on the heat-treated specimen, the AS7G matrix keeps its initial appearance up to the immediate vicinity of the insert surface.

At higher magnification, OM reveals that failure of the T6-treated specimens under push-out conditions occurs by ductile tearing in the AS7G matrix as for the untreated sample. The as-cast and heat-treated specimens however differ with regard to two points:

(i) in the treated specimens, the fracture in the matrix (when visible) remains much closer to the surface of the intermetallic reaction layer, typically less than 20 μm instead of at least 50–100 μm for the untreated specimens (Fig. 5a).
(ii) some transverse cracks are observed in the intermetallic reaction layer after T6 heat treatment (Fig. 5b). Such a transverse cracking indicates that when high loading values are attained (>1000 daN, see Fig. 3b), the interfacial reaction layer starts displaying signs of damage all along the insert/alloy interface.

SEM examination and EDS or EPMA analyses of the surfaces of the Ti inserts after extraction from an untreated or treated AS7G matrix confirm the aforementioned observations and also reveal other features. Fig. 6 shows the typical fracture surface along almost the entire length of an insert extracted after push-out from an untreated AS7G matrix. The fracture is characterized by long and

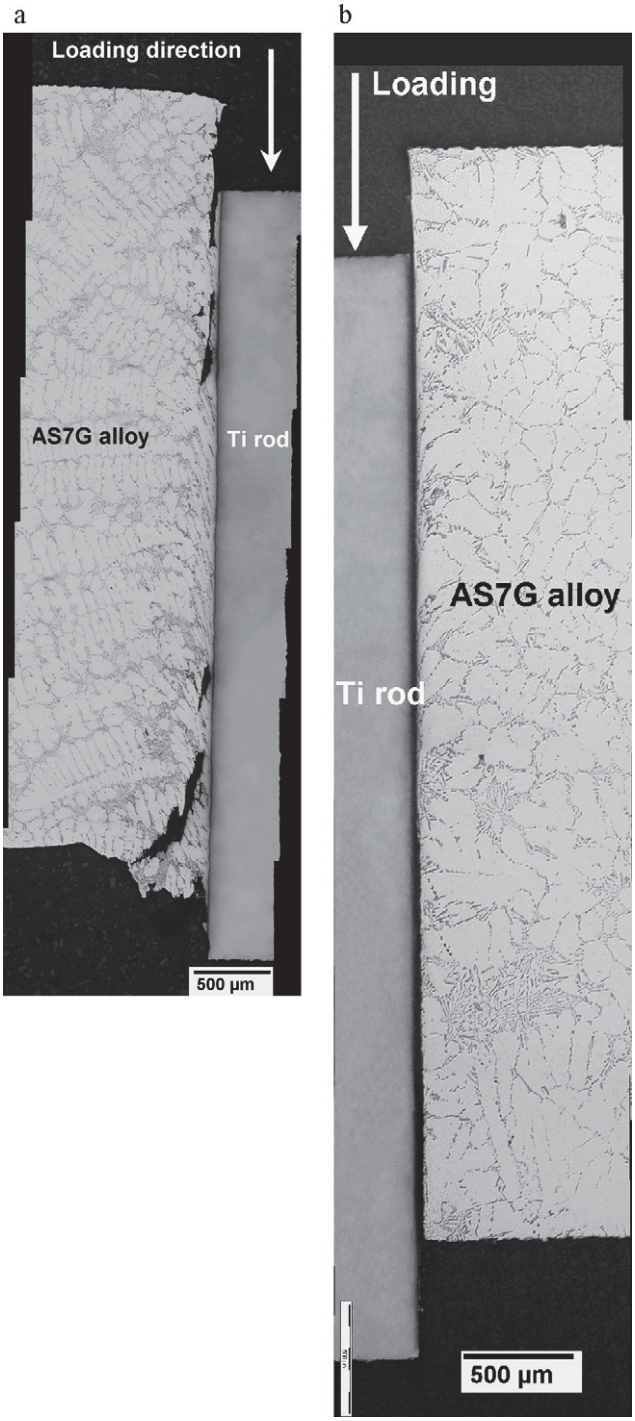


Fig. 4. Damage observed in the AS7G matrix along the whole matrix/Ti insert interface after classical push-out testing for (a) untreated and (b) T6-type heat-treated samples.

deep grooves, all with the same orientation parallel to the push-out direction (Fig. 6a). As shown by EDS spectra recorded at various points (1 μm in diameter) or areas (5 μm × 5 μm) of the surface (Fig. 6b), the extracted Ti insert is almost completely covered with a layer of AS7G matrix in which grooves are formed during the push-out loading.

When approaching the bottom end of the extracted insert, the deep grooves parallel to the push-out direction gradually disappear and become replaced by an equiaxed dimple pattern, characteristic of a ductile fracture (Fig. 7a). The sole elements detectable in the

Author's personal copy

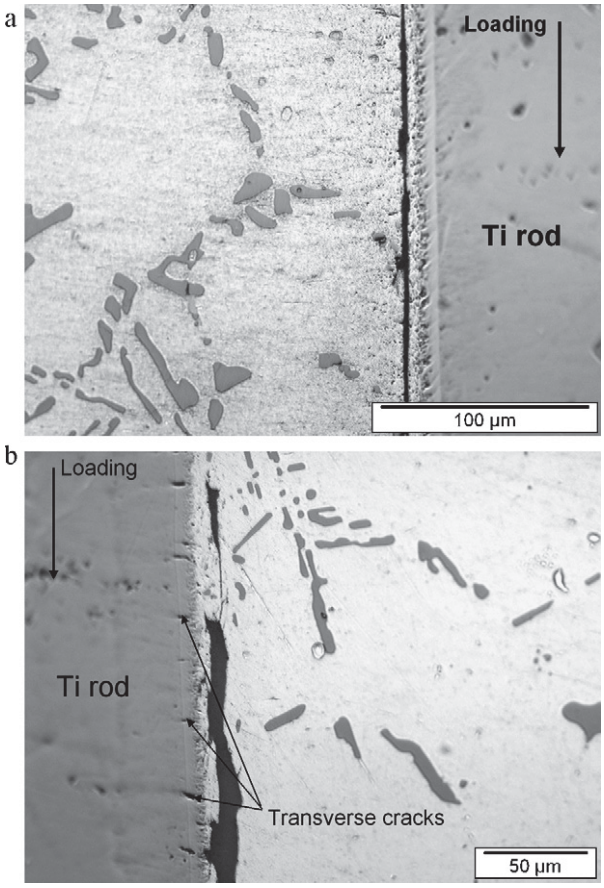


Fig. 5. Optical micrograph of the failure in the intermetallic reaction layer for a T6 heat-treated Ti/AS7G assembly after push-out testing: (a) the crack propagates near the interface, (b) some transverse cracks are observed in the interface reaction layer.

EDS spectra of the surface are still Al and Si (Fig. 7c), but the Si:Al ratio has become gradually increased. For example, in the dimples shown in Fig. 7a, the Si:Al ratio revealed by EDS is close to unity. Moreover, in addition to the dimple pattern, some large areas with a nearly flat failure surface are visible on the surface of the bottom part of the Ti insert (Fig. 7b). EDS characterization of these flat areas indicates an important enrichment not only in Si but also in Ti (see Fig. 7d).

For inserts extracted after push-out from heat-treated specimens, the aspect of the fracture surfaces is not very different from that previously described. A layer of the AS7G matrix presenting grooves parallel to the push-out direction is still present on the insert near its top and along a majority of its length. Nevertheless, the grooves are simply not as long or deep as for the untreated specimens (Fig. 7a). In the bottom part of the insert, dimples with a high Si:Al ratio and flat areas enriched in titanium can also be observed (Fig. 7c). The number and mean extent of the flat areas are significantly greater in the treated specimens than in their untreated counterparts. In these flat areas, titanium silicides without Al and even pure titanium are characterized by EDS (Fig. 7d).

3.3. Circular bending tests

Some of the samples were also tested with a different geometry (i.e., circular bending) characterized by a very limited sliding motion of the insert in the matrix and a nearly pure tensile stress in mode I at the back of the specimen [1]. In fact, for circular bending tests, the stress distribution along the interface is almost purely

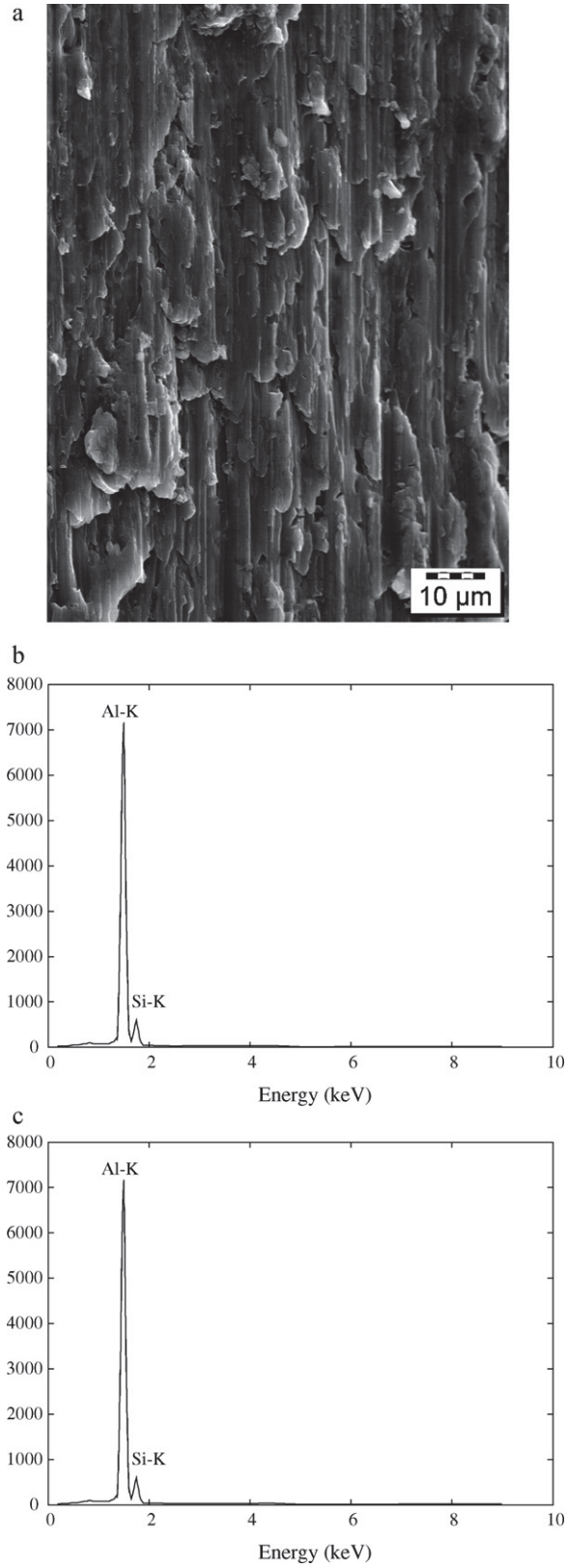


Fig. 6. The surface of a Ti insert after classical push-out testing and gentle removal from the untreated AS7G matrix. (a) A SEM micrograph showing the typical aspect of the major part of the insert (except the bottom part), with deep long grooves in a layer of AS7G matrix around the insert. (b) A typical EDS spectrum at different points of the insert surface. (c) A typical EDX spectrum of the AS7G matrix, presented for the sake of comparison.

Author's personal copy

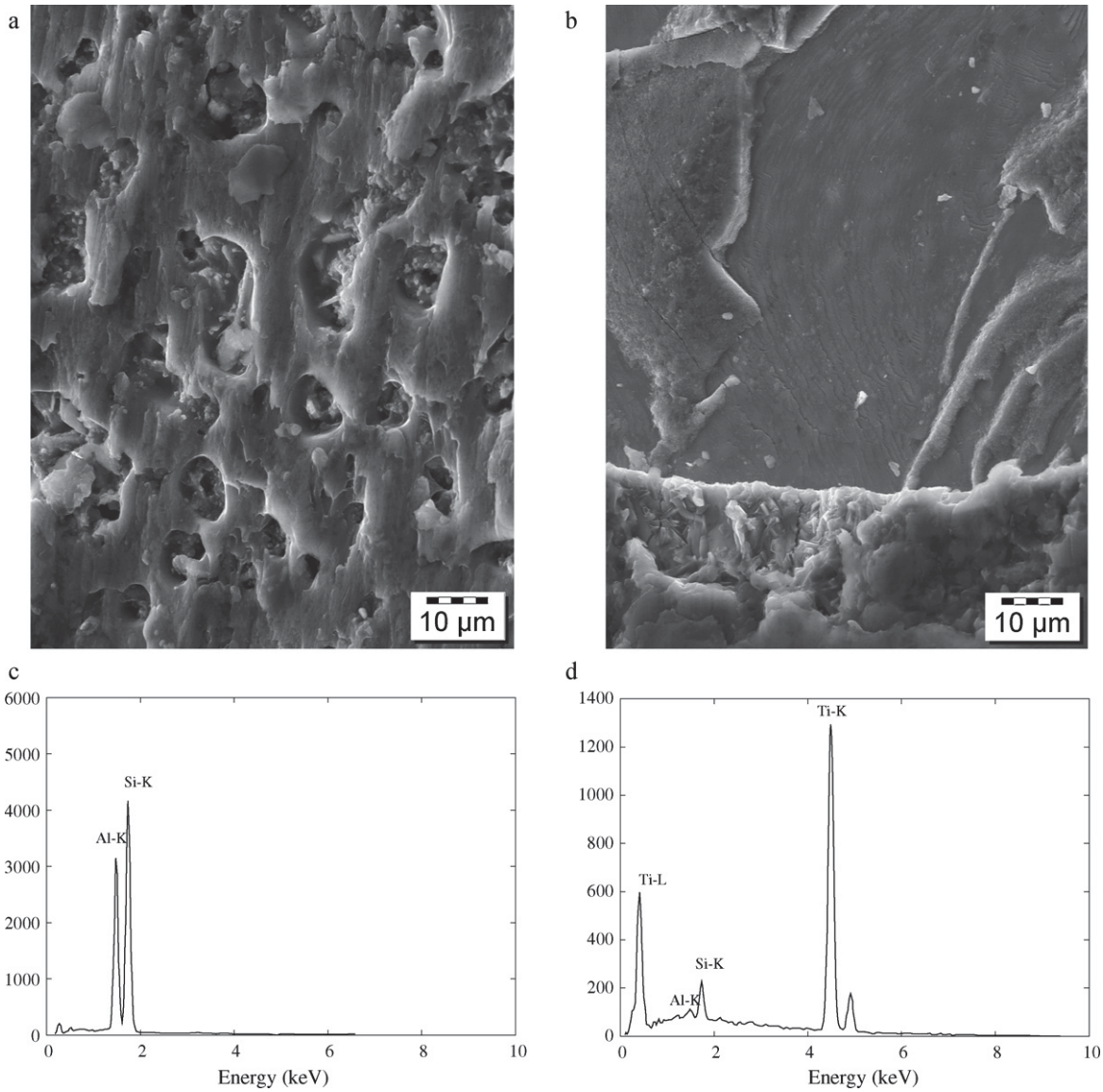


Fig. 7. The surface of the bottom part (opposite the push-out indentor) of a Ti insert after T6 heat-treatment, classical push-out testing and gentle removal from a heat-treated AS7G matrix. (a) A SEM micrograph showing nascent dimples with Si particles at their bottoms. (b) An EDS spectrum typical of the dimples. (c) Even areas characterizing a brittle fracture. (d) An EDS spectrum typical of flat areas.

tensile at the bottom surface and becomes mainly compressive at the top. Results of circular bending tests as well as an examination and characterization of the bottom part of the specimens having been submitted to that testing procedure can thus provide additional information about the effect of the heat treatment on crack initiation and propagation under tensile stress.

Fig. 8 shows the load–displacement response under circular bending for heat-treated samples (Fig. 8b) as compared to that of their untreated counterparts (Fig. 8a). After heat treatment, the stiffness is significantly increased with a load level as high as 1350 daN instead of 710 daN for equivalent punch displacement values of 0.2 mm. Moreover, the first acoustic event is detected at a critical load value of about 660 daN instead of 257 daN for the untreated specimen. As a matter of fact, the first signs of damage occur at a much higher load in the heat-treated specimens. It is also to note that above a 600 daN loading, some load drops occur in the heat-treated specimens. Characteristic of an unstable propagation and associated with an augmentation in stiffness, these load drops reveal an increased brittleness.

Examination by OM of vertical sections of the heat-treated samples after circular bending reveals the same trends as the heat-treated specimens submitted to classical push-out testing, i.e., a marked tendency for cracks to propagate closer to the insert surface and in the intermetallic compounds of the reaction layer rather than in the AS7G matrix.

SEM observations of the bottom part of the Ti inserts extracted from as-cast specimens after circular bending confirm that the cracks propagate mainly in the ductile AS7G matrix surrounding the insert surface (Fig. 9). It should be noted that some flat areas characteristic of a brittle fracture are also revealed. After T6 heat treatment, it remains possible to observe areas with dimples characterizing a ductile fracture in the AS7G matrix. Nevertheless, flat fracture surfaces, sometimes featuring certain waviness with microscopic ridges or occasionally covered with small grains, are predominant (Fig. 10a). EDS analyses of the flat fracture surfaces demonstrate that the cracks propagate close to the Ti surface, in the silicide reaction sublayer or even at the Ti surface, as depicted in Fig. 10b.

Author's personal copy

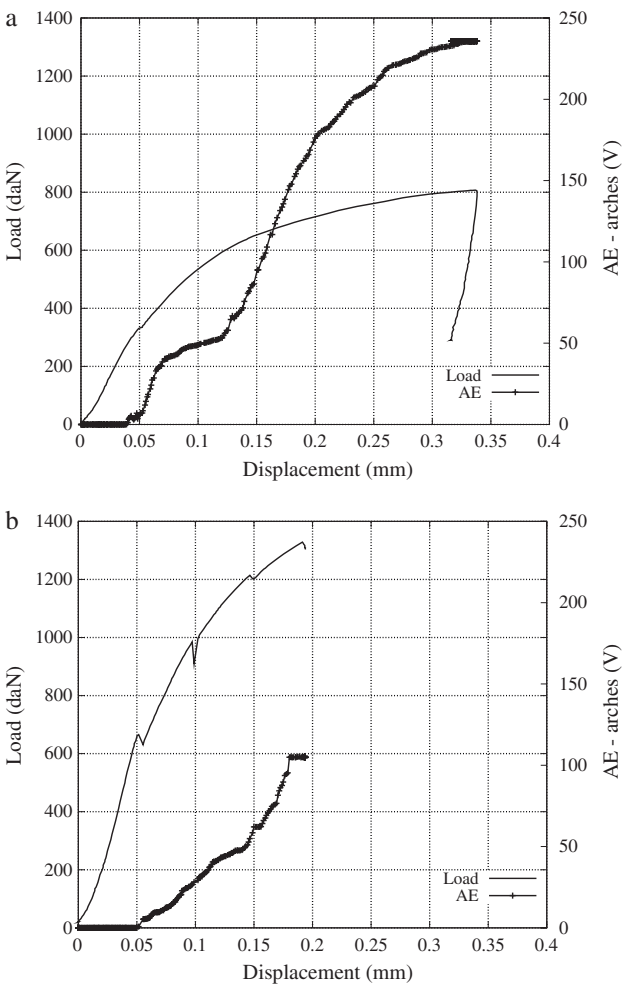


Fig. 8. Typical load–displacement curves obtained by circular bending tests for an AS7G matrix reinforced with a titanium insert in the case of a 5-mm thick sample: (a) without heat treatment, (b) after a T6-type heat treatment.

4. Discussion

In a previous study on chemically bonded Ti/AS7G joints [1], it was established that under classical push-out loading, interfacial failure progresses in three successive steps. Cracks are first initiated at the bottom surface of the specimen under mode I tensile stress, not only in the intermetallic reaction layer but also in the surrounding AS7G matrix along Si crystals very close to this layer. In a second step, cracks begin to propagate from the bottom to the top under increasing mode II shear stress. This is accompanied by a deviation of cracks initiated in the reaction layer towards the AS7G matrix. In a third step, failure continues to propagate under large shear stresses from the bottom to the top of the bimetallic assembly. This last stage is characterized by an important plastic deformation of the matrix within a cylinder with a typical thickness of at least 100 μm surrounding the insert. The metal plastic flow is finally followed by tearing of the matrix with partial sticking of the crack lips.

Observations by OM in a vertical section as well as by SEM and EPMA at the Ti insert surface after failure under push-out loading of the untreated specimens are fully consistent with the proposed sequence of damaging. In fact, the presence of large cracks in the matrix (Fig. 4a) and of deep grooves at the Ti insert surface (Fig. 6a) are in agreement with an important AS7G matrix plastic flow followed by tearing under nearly pure mode II shear stress (step 3 of the damage mechanism). Because of the low yield stress of the

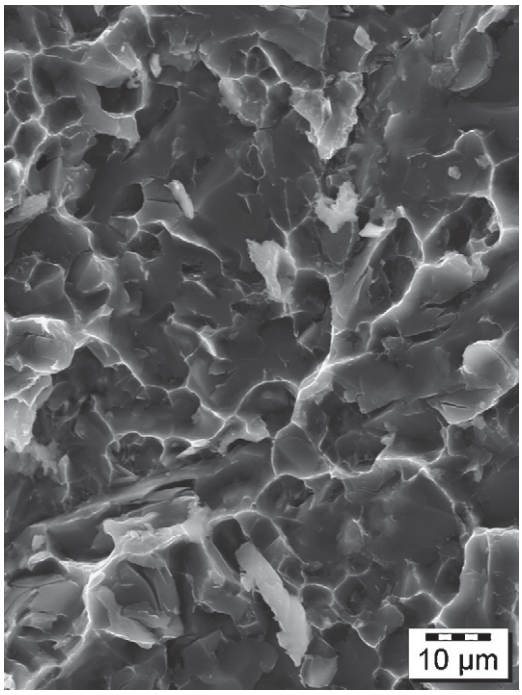


Fig. 9. The surface of the bottom part (opposite to the indentor) of a Ti insert after circular bending tests and gentle removal from an untreated AS7G matrix. The SEM micrograph shows deep dimples.

untreated AS7G alloy, failure propagates only in the matrix at a stress level at which the interface reaction layer remains undamaged. As for the features at the bottom of the test piece, depicted in Fig. 7a, they are typical of cracks formed under tensile stress during the first damaging step: these cracks are initiated both in the ductile AS7G matrix (nascent dimples) and in the brittle interface reaction layer (flat areas).

The anomalously high Si:Al molar ratio determined by EPMA in the nascent dimples accounts for a preferential failure path crossing the Si crystals or passing along the Si/Al interface, as observed in a transverse section at that bottom of the sample (Fig. 9). Such a failure mode is not surprising: indeed, it is well known that when Al–Si cast alloys such as AS7G are loaded under tensile stress, failure generally occurs in the eutectic cells and is strongly influenced by the shape, size and distribution of Si particles [16,10].

The T6 heat treatment modifies the microstructure of the AS7G alloy by spheroidization of the Si plate-like crystals (plates). For this reason, the mechanical properties of the alloy are upgraded [10]. During solution heat treatment, two main processes concerning the Si particles take place:

(i) firstly, the particle shape begins to change from plates towards spheroids at local crystal defects [10] and this influences both the void nucleation by cracking of brittle silicon particles and the local stress concentration in the Al matrix that should be decreased around the Si particles;
(ii) secondly, the Si plates of the eutectic regions near the interface tend to dissolve as a consequence of the migration of Si atoms by solid state diffusion towards the Ti insert to form a Si-rich intermetallic reaction layer [9,17]. Thus, in a thin cylinder of matrix immediately surrounding the insert, the number and size of silicon particles are locally smaller than in the bulk of the matrix, which reduces the probability of damage initiation and crack propagation in this zone. As this silicon-depleted cylinder is the part in which the stress concentration is the highest under push out loading, according to FEM calculations [1,7], a higher

Author's personal copy

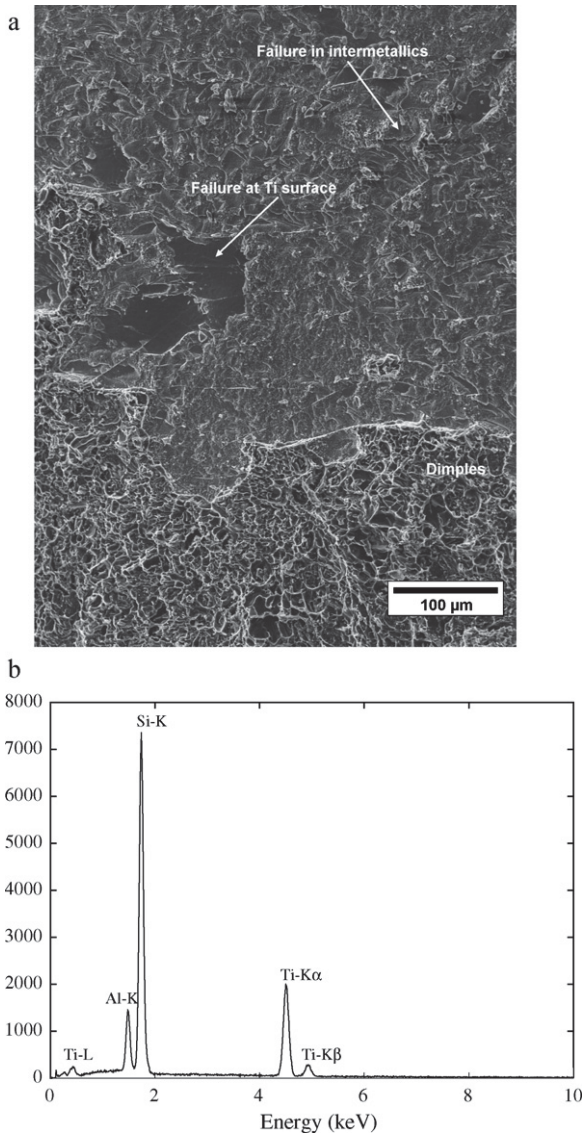


Fig. 10. (a) SEM characterization of the failure surface on a Ti insert after T6 heat treatment and circular bending tests. The representative area of the failure surface with evidence of mixed propagation: ductile tearing in the AS7G matrix (dimples) and brittle failure either in the intermetallic reaction layer or at the Ti surface (the image of a smooth surface at the centre of the picture corresponds to pure Ti by EDS analysis). (b) An EDS spectrum of the small titanium silicide-based grains.

load can be transferred without damage from the insert to the bulk of the matrix. The heat-treated Ti/AS7G assemblies show a higher damage onset and an increased resistance to failure as compared to their untreated counterparts (Figs. 4 and 8).

It is shown that the fracture surfaces after insert removal are not notably different for as-cast (untreated) and heat-treated Ti/AS7G specimens submitted to classical push-out testing. This indicates that, for heat-treated as well as for untreated samples, the same three-step damaging mechanism takes place. After heat treatment, however, the yield strength of the AS7G matrix increases by a factor of 2 [10]. Consequently, the interface reaction layer undergoes more elevated stresses and the probability of damage initiation at certain defects of this layer increases. At the same time, due to local silicon depletion, the matrix surrounding the reaction layer acquires a higher resistance to crack initiation and propagation, thus rendering crack deviation from the reaction layer to the matrix less probable. A combination of these two factors results in a higher resistance to damage initiation (first acoustic event in Fig. 3 delayed). Of course, the failure behaviour of the treated assemblies is more brittle as compared to for untreated samples (drop in load vs. displacement curves, tendency to failure propagation in the brittle reaction layer, etc.).

Results obtained after circular bending tests corroborate the aforementioned tendencies in all points. In fact, this test, which is characterized by a nearly pure opening mode at the bottom of the sample, confirms crack initiation both in the intermetallic reaction layer and along the silicon particles of Al–Si eutectic regions adjacent to the reaction layer for untreated specimens. After T6 heat treatment, as a consequence of a strengthening of the AS7G matrix, the tendency for crack initiation and propagation in the intermetallic reaction zone under opening mode I is exacerbated (see Fig. 10).

When considering crack initiation and propagation in the reaction layer, this is not more frequent in the heat-treated specimens but the crack path also tends to move from the outer layer of the reaction zone towards the inner layer consisting of phases rich in silicon (probably titanium silicides). In some areas, cracks are even observed to propagate at the interface between the inner layer of the reaction zone and the surface of the titanium insert (see Fig. 10).

5. Conclusions

The reinforcement of an AS7G matrix by titanium rods has already been achieved using an insert moulding procedure in which both the thickness of the interface reaction layer and the metallurgical health of the matrix were controlled. As a continuation, the present paper reports on the application of a T6 heat-treatment to the chemically bonded Ti/AS7G bimetallic assemblies. The results obtained after push-out and circular bending tests highlight the potential of this joining process for producing bimetallic castings with high mechanical strengths. As expected, the heat treatment results in an improvement of the mechanical properties of the AS7G matrix itself when applied to Ti/AS7G assemblies. Moreover, a significant increase of the load level characteristic for damage onset is observed. This result is of particular interest, especially when compared to iron-based inserts in equivalent matrixes, for which a dramatic weakening of the interface chemical bond was noticed after T6 heat treatment.

Concerning the damage mechanism, the influence of Si particles in the eutectic region near the interface can be confirmed. These particles act as preferential nucleation sites for void formation and ductile tearing in the matrix. After T6 treatment, the shape of the Si particles changes from angular to round as a result of a partial re-dissolution at 540 °C. Moreover, the size and number of these particles decrease significantly in the vicinity of the insert/alloy interface due to a selective migration of Si towards the Ti insert by solid-state diffusion. These two features can explain the favourable influence of the T6 heat treatment on the mechanical properties of the Ti/AS7G bimetallic assemblies.

Finally, during the course of this study by classical push-out and circular bending tests, it was found that the stress modes are impure and that they vary in nature and intensity during the propagation of the cracks, with the exception of the bottom part of the samples submitted to circular bending. As a result, these tests are not well suited for determining intrinsic mechanical properties of the insert/alloy interface, such as energy release rate or interfacial toughness. Consequently, further work involving new mechanical tests and novel specimen geometries [18] is in progress and should lead to a more thorough exploration of the relationships between chemistry and mechanical properties at bimetallic interfaces.

Author's personal copy

References

[1] O. Dezellus, L. Milani, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, D. Rouby, J.C. Viala, Journal of Materials Science 43 (2008) 1749–1756.
[2] G.S. Cole, A.M. Sherman, Materials Characterization 35 (1995) 3–9.
[3] T.W. Clyne, P.J. Withers, An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
[4] T. Donomoto, K. Funatani, N. Miura, Miyake, SAE Transactions 92 (1983) 927–937.
[5] W. Hoover, dans:, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1991, pp. 387–392.
[6] M. Stucky, Fonderie–Fondeur d'Aujourd'hui, 168 (1997) 80–89.
[7] O. Dezellus, B. Digonnet, M. Sacerdote-Peronnet, F. Bosselet, D. Rouby, J.C. Viala, International Journal of Adhesion and Adhesives 27 (2007) 417–421.
[8] G. Durrant, B. Gallernault, B. Cantor, Journal of Materials Science 31 (1996) 589–602.
[9] F. Barbeau, M. Peronnet, F. Bosselet, J.C. Viala, F. Paty, J.G. Loussault, Bimetallic component made from aluminium alloy with a bulk insert of titanium or titanium alloy, EP 1 118 457 (2001).
[10] A. Thirugnanam, K. Sukumaran, U. Pillai, K. Raghukandan, B. Pai, Materials Science and Engineering A 445–446 (2007) 405–414.
[11] J.C. Viala, M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet, J. Bouix, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 33 (2002) 1417–1420.
[12] S. Liu, F. Weitzer, J.C. Schuster, N. Krendelsberger, Y. Du, International Journal of Material Research (formerly Z. Metallkd.) 99 (2008) 705–711.
[13] S. Gupta, Materials Characterization 49 (2003) 321–330.
[14] B.S. Majumdar, D.B. Miracle, Key Engineering Materials 116–117 (1996) 153–171.
[15] D.A. Koss, J.R. Hellmann, M.N. Kallas, Journal of Metals 46 (1993) 34–37.
[16] E. Ogris, H. Luchinger, P.J. Uggowitzer, Materials Science Forum 396–402 (2002) 149–154.
[17] M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet, J.C. Viala, J. Bouix, Journal de Physique IV: Proceedings 9 (1999) Pr4/223–Pr4/228.
[18] P. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini, Surface and Coatings Technology 202 (2007) 648–652.

ANNEXE 2

///VSP///
Journal of Adhesion Science and Technology 0 (2011) 1–17
Journal of ADHESION SCIENCE and TECHNOLOGY
brill.nl/jast

Modified 4-Point Bending Test for Adhesion Measurement at the Interface of Iron Coated with Aluminum Casting Alloy

M. Zhe [a], O. Dezellus [a], G. Parry [b], M. Braccini [b,*] and J. C. Viala [a]

[a] Université Claude Bernard Lyon 1, LMI — UMR CNRS No 5615, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

[b] Grenoble Université, SIMAP — UMR CNRS No 5266, BP 75, 38422 St Martin d'Hères Cedex, France

Received in final form 20 September 2010; revised 26 December 2010; accepted 27 December 2010

Abstract

In order to reduce the weight in automotive or aeronautic components, aluminum and its alloys are being used more and more. However, their mechanical properties are not as good as those of steel and can sometimes be below the necessary requirement. To overcome this issue, reinforcement of some parts is required. In this case, the mechanical reliability of the interface between the aluminum alloy matrix and its reinforcement has to be insured. This can be done by controlling the process parameters involved in developing a strong metallurgical bond between the two metals.

In this work an Fe/Al–7 wt% Si alloy interface was investigated, aimed at linking the chemistry of the reaction layers with the toughness of the bond. First, the chemistry of the interface was characterized after immersion of Fe plates in an aluminum alloy melt. Then, the fracture energy of these assemblies was measured using a modified 4-point bending test for the adhesion measurement. In the case of pure elastic deformation during the loading, an analytical approach based on beam bending theory can be used to quantify the fracture energy. Nevertheless, in bonding between metallic partners, plastic dissipation can be expected. This is why a numerical calculation, based on a cohesive zone mode was proposed. The use of cohesive elements to describe the interface behavior allows for modeling both the threshold of de-cohesion and the progression of damage at each point of the interface.

© Koninklijke Brill NV, Leiden, 2011

Keywords

Casting, fracture energy, aluminum alloys, steel, interface

1. Introduction

The development of multi-material systems enhances the research and understanding of the physics, chemistry and mechanics of interfaces. In particular, it is often

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: +33 4 76 82 66 88; Fax: +33 4 76 82 67 45; e-mail: muriel.braccini@simap.grenoble-inp.fr

© Koninklijke Brill NV, Leiden, 2011 DOI:10.1163/016942411X559049

UNCORRECTED PROOF

necessary to evaluate the practical adhesion at the interfaces. Indeed, a good adhesion is a necessary condition for the interface to fulfill its function, even if it is a physical one (electrical conductivity, thermal conductivity, etc.). Various methods have been developed to mechanically characterize an interface: they either measure the strength of the interface which is the maximum load (or stress) that causes a fracture; or the interface toughness, which is the mechanical energy per unit area at which the interface separation occurs. The interface strength, measured by a tensile pull test [1], for example, is strongly dependant on crack initiation conditions. The interface toughness is measured by a steady state propagation of a crack in a fracture mechanics specimen [2–4] and provides a direct measurement of the interface adhesion energy. These kinds of methods are less sensitive to the specimen details and leads to fewer discrepancies.

The 4-point bending test is increasingly used for quantitative characterization of interface toughness [5–8] because it can be applied either to the interface between bulk materials (thick coating for example) or to thin films using a modified test where a counter-part is fixed onto the film to increase its stiffness [7]. Moreover, in the case of pure elastic deformations, the analysis is quite simple: during the crack propagation, the load is constant and depends directly on the interface adhesion energy [4]. Nevertheless, the sample preparation can sometimes be difficult, particularly when a counter-part has to be fixed because the film/counter-part interface must be stronger than the interface of interest. Moreover, pure elastic deformation hypothesis is not always fulfilled. Particularly in studies on interface between metals there is always some plastic deformation, and depending on the level of the adhesion energy and on the ductility of the metals, the plasticity will be limited to the crack tip process zone or will extend into the material. When the plastic deformation is limited to the crack tip area, the Griffith approach to brittle fracture can still be applied and the analytical relation between the toughness and the constant load is valid. In the case of an extended plasticity, the energy dissipated in the plastic deformation cannot be neglected [9]. At this point numerical methods are often used: they are based on a finite elements method in which the plastic behavior of the metals can be introduced.

One way to study interface crack propagation in finite elements methods is to introduce cohesive elements at the place of the interface. The cohesive elements are used to model cracks in homogeneous or heterogeneous materials. In the case of interface separation, this kind of approach is easier because the crack path is known and is located at the interface. As a result cohesive elements have been used in adhesive joints [10], brazing joints [11] or thin film delaminations [12]. Modeling the 4-point bending test, the cohesive elements parameters can be evaluated using an inverse method: results from the modeling are compared to experimental data. In this work this method, combining 4-point bending with cohesive zone modeling, is applied to measure the interface adhesion of a Fe/Al–Si interface. This system is of practical interest because Al–Si cast alloys are intensively used for automotive applications and their local reinforcement by ferrous inserts is a clas-

UNCORRECTED PROOF

sical method to enhance their ability to sustain high load levels [13, 14]. In this case, a mechanically strong interface, ensured by a true metallurgical bond, is a key point for load transfer. Such interfaces can be obtained by means of the well-known Al-fin process which consists in two steps: aluminizing of the ferrous insert immediately followed by its insertion in a casting mould [15, 16]. This process leads to the formation of a complex interfacial reaction zone with different intermetallic phases of the ternary Al–Fe–Si system. The advanced knowledge already acquired by some of the present authors on the thermodynamic and kinetic aspects of interfacial reactivity in this ternary system [17–19] not only allows us to produce 4-point bending specimens with a rigorously controlled interfacial chemistry but also to further understand the relationship between the interfacial chemistry and mechanical properties of bimetallic systems.

2. Experimental

2.1. Materials and Procedure

Bimetallic samples were processed from an Al–7 wt% Si–0.3 wt% Mg casting alloy supplied by Alcan® and referred to as A356.2 according to ASTM standards. The composition of this alloy which will be referred to as Al–Si alloy in the present paper is given in Table 1.

Iron of commercial purity (99.5%) was provided by Goodfellow® as 1 mm thick sheets (typical composition in wt ppm: Mn 3000, Si 1000, C < 800, P < 400, S < 500, Fe balance). These sheets were cut by Electrical Discharge Machining (EDM) into plates of the desired dimension for 4-point bending test specimens: 10 mm × 60 mm. All the plates received the same surface preparation of mechanical abrasion using SiC paper under water to a mean surface roughness of about 3 μm, followed by rinsing and drying. The plates were kept in dichloromethane to prevent air contamination. A key feature to measure the toughness of an interface by 4-point bending test is to ensure that the crack propagates at the interface. In order to facilitate this interfacial propagation, some special treatment must be applied to produce a weak zone, without any metallurgical bond, at the center of the specimens. In this work this was done by depositing, just before immersion in the Al–Si alloy-melt, a thin 2 mm wide layer of Stopyt® 62A™ from Wesgo® Metals

Table 1.
Composition (wt%) of the AlSi7Mg0.3 alloy provided by Alcan®

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Pb + Sn	Sb	Ti	Others
Min.	6.7				0.3						
Max.	7.3	0.14	0.02	0.04	0.4	0.02	0.04	0.02	0.16	0.15	0.1
±	0.2	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	

UNCORRECTED PROOF

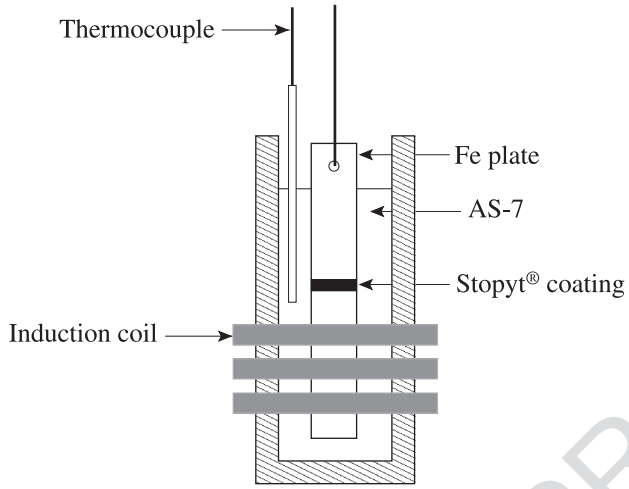


Figure 1. Manufacturing process of bimetallic sample by immersion of a Fe plate in a molten bath of AL–SI ALLOY alloy.

(Yttrium oxide suspension in an organic liquid — a procedure often used in brazing applications to hinder the spreading of liquid metals).

The Al–Si alloy was cut into small pieces that were degreased in an ultrasonic bath of dichloromethane, placed in a ceramic oxide crucible and heated above their melting temperature by direct radio-frequency coupling as shown in Fig. 1. The establishment of a strong metallurgical bond across the liquid solid interface can be obtained only after the removal of the native oxide film layer on the Fe [20]. The removal was promoted by the dissolution of Fe in the liquid alloy and is therefore favored in the case of melts with a low Fe content [18]. However, in this case, the growth of reaction layers was limited by their dissolution in the bath until the solubility limit of Fe was reached (6–8 wt% according to [18, 21]). In the present study we have chosen to add 2 wt% Fe to the melt in order to obtain a reasonable compromise between the dissolution of Fe and the growth of the reaction layers.

Before immersion of the Fe plates the bath was regularly stirred and the surface oxide skin removed. The bath temperature was measured with a precision of better than ±0.2°C by plunging in the melt a K-type (Ni/Cr) thermocouple. Note, that with a bath heated at 805°C, immersion of a Fe plate led to a temperature decrease of about 10°C. Therefore, interface reactions were considered to develop at a temperature of 795 ± 5°C. After a 2 min of immersion, the Fe plates were gently removed from the bath and solidification of the aluminizing layer occurred in air in a few seconds.

2.2. Mechanical Testing

The adhesion energy of the bimetallic Al–Si alloy/Fe specimens, G_c, was measured using a 4-point bending test [4]. The test was adapted to the system of interest, which consists of a thin and brittle intermetallic layer that was enclosed between a

UNCORRECTED PROOF

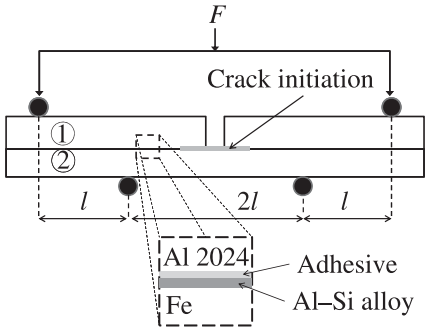


Figure 2. Schematic of 4-point bending test specimen with pre-notch and crack initiation.

thin aluminizing layer and the Fe sheet [7]. A metallic stiffener (Al 2024–T3) was then bonded with Araldite® 2015 on the top of the aluminized Fe plate.

During the 4-point bending test, a symmetric crack propagates along the weakest interface of the multilayer specimen. To ensure the localization of the crack at the Al–Si alloy/Fe interface, optimization of the strength of other interfaces, Al–Si alloy/Araldite® 2015 and Araldite® 2015/Al 2024, was necessary. This was done by applying a surface treatment prior to joining with the adhesive: this treatment consists of different steps including an anodization treatment step [22, 23]. Next, the aluminized Fe plate was glued to the stiffener at room temperature for 12 h in a Teflon mould in order to ensure the alignment and constant thickness of the Araldite® layer along the 4-point bending specimen. Finally, a pre-notch was made on the stiffener surface to the Fe plate using a diamond wire saw. As shown in Fig. 2, this pre-notch was located in the middle of the specimen, where a Stopyt® 62A™ layer had been deposited to facilitate crack initiation in the Fe/Al–Si alloy interfacial zone.

Mechanical testing was performed in two steps: (i) initiation of a crack by 3-point bending test at a speed of 1.2 mm/min up to 1 mm displacement, (ii) followed by crack propagation by means of 4-point bending test geometry at a typical speed of 1.2 mm/min. During mechanical testing two sets of data were recorded: the classical evolution of load *vs.* displacement but also side view pictures of the sample were taken in order to follow the crack propagation (periodicity of 6 s).

2.3. Characterization

After solidification, some bimetallic specimens were cut with a diamond wire saw and diamond polished to a finish better than 1 μm for examination by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). After failure in the 4-point bending test, the fracture surfaces were characterized to determine the precise path of the crack. Both sides of the fracture surface (Fe side and Al 2024 side) were observed by OM, SEM and analyzed by X-ray diffraction and EPMA. Observations were also made after failure on sections of the Fe part cut perpendicular to the fracture surface. In that case, before

UNCORRECTED PROOF

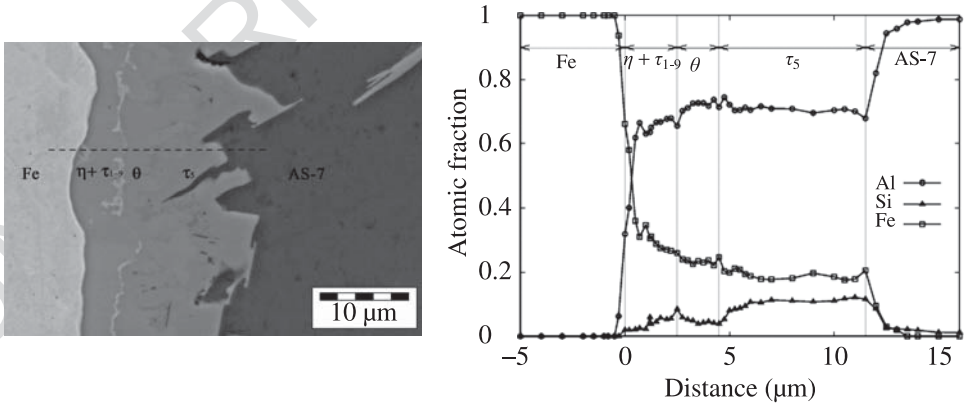
mounting the sample in resin, an electroless hard Ni coating (Nicklad™ ELV 804 from MacDermid) was applied on the fracture surface in order to protect it from detrimental polishing effects such as brittle matter loss or edge rounding off.

The XRD spectra were recorded using standard diffraction equipment (Panalytical MPD-Pro diffractometer equipped with a back monochromator and a X'celerator detector, Cu K_α radiation). The OM and SEM observations were made on diamond polished sections. The SEM observations and EPMA analyses were carried out using a Camebax apparatus (Cameca) equipped with an energy dispersive analyzer. The accelerating voltage was 10 kV and the beam current was 7.8 nA. After background subtraction, the counting rates obtained for Al, Fe and Si in at least eight different points were averaged and referred to the counting rates recorded under the same conditions on pure and freshly polished element standards. After corrections for atomic number, absorption and fluorescence, the atomic contents of Al, Fe and Si in the different phases deriving from the Al–Fe–Si ternary system were obtained with accuracy of better than ±0.5 at%.

3. Results and Discussion

3.1. Interface Chemistry

Examination by SEM of the bimetallic sample end sections indicates that the reaction zone formed at the Fe/Al–Si alloy interface, during the immersion process, consists of different intermetallic phases (see Fig. 3). More especially, the following interface reaction layer sequence was found by EPMA from Fe to Al–Si alloy: (1) a 3 μm thick $\tilde{\eta}Al_5Fe_2(Si)$ layer containing some inclusions of $\tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2$, (2) a 2 μm thick θ-$Al_{13}Fe_4(Si)$ layer (3) and a 6 μm thick τ_5-$Al_{7.4}Fe_2Si$ layer. According to experimental results and recent optimization of the Al–Fe–Si ternary system, the solid phase expected in equilibrium with an Al–Si alloy liquid at 795°C



(a) (b)

Figure 3. (a) Typical morphology of the interface between Fe and AL–SI ALLOY alloy after 2 min of contact at 800°C. (b) EPMA concentration profiles of the Fe/Al–Si transition zone shown in (a).

UNCORRECTED PROOF

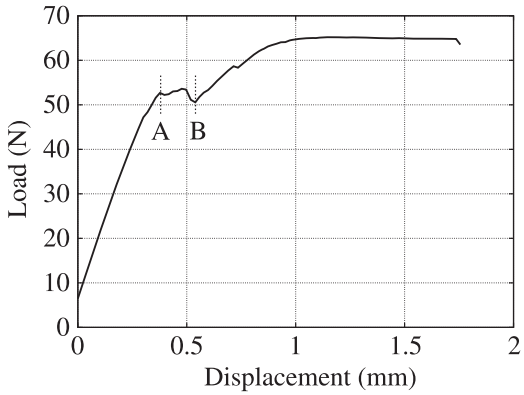


Figure 4. Typical load–displacement curve obtained during 4-point bending test of AL–SI ALLOY/Fe bimetallic specimen. Crack propagation starts at point A and ends in point B when it reaches the inner loading points (see Fig. 2).

is θ-$Al_{13}Fe_4(Si)$ [17, 21]. Therefore, one can conclude that the first two layers of the interfacial sequence ($\tilde{\eta}Al_5Fe_2(Si) + \tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2/\theta$-$Al_{13}Fe_4(Si)$) formed during immersion at $795 \pm 5°C$ and that this sequence corresponds to a diffusion path in the isothermal section of the ternary system at 800°C [18, 19]. As to the outer layer of τ_5-$Al_{7.4}Fe_2Si$, it appears to have formed upon cooling as a result of Fe saturation of the liquid alloy film covering the Fe plate just removed from the bath.

3.2. 4-Point Bending Test

Figure 4 reports a typical load-displacement curve obtained by 4-point bending testing. Note that reproducibility has been checked by testing 7 different specimens.

Initially the load increases linearly as the sample deformed elastically. Next, a plateau was observed at a constant load level. By combining a load–displacement curve and images recording during the test, it can be concluded that during this plateau the crack propagates along the interface until it reaches the inner loading points. Finally, plasticity of the free Fe plate intervenes leading to a slow increase of the load and an important bending.

Because crack propagation occurs during elastic loading, the fracture energy of the interface G_c is equal to the strain energy release rate G, which has been established by [4] :

$$G = \frac{3}{2}\frac{F^2 l^2}{b^2 h^3}\frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \times \left[\frac{1}{(h_2/h)^3} - \frac{\lambda}{(h_1/h)^3 + \lambda(h_2/h)^3 + 3\lambda((h_1 h_2)/h^2)(h_1/h + \lambda(h_2/h))^{-1}}\right], \quad (1)$$

UNCORRECTED PROOF

where $\lambda = \frac{E_2}{(1-\nu_2^2)} \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1}$.

Subscript 1 denotes the aluminum stiffener and 2 the iron plate. Geometric parameters of these equations are the width of the specimen b, the heights of each material composing the beam h_1 and h_2 and the total height of the specimen $h = h_1 + h_2$; l is the spacing between inner and outer load lines: $l = 12$ mm in this study. Mechanical parameters are the elastic properties of the materials, the Young's modulus E and the Poisson's ratio ν, and the total load F. Numerical values of those parameters are given in Table 2.

Since cracks propagate for loads between 47 N and 53 N, equation (1) gives an adhesion energy of 23 ± 3 J/m^2.

3.3. Crack Path

Results in terms of phase composition on both sides of the fracture path are illustrated by the XRD patterns presented in Fig. 5. On the Al side the diffraction lines of η-Al_5Fe_2, θ-$Al_{13}Fe_4$ and Al are present. Note that other phases (τ_5-$Al_{7.4}Fe_2Si$ and $\tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2$) cannot be clearly identified on this diffraction pattern because of the low intensity of the residual peaks.

On the Fe side only η-Al_5Fe_2 and Fe are characterized: η-Al_5Fe_2 is thus the only phase present on both sides of the crack path.

Observations on a polished section perpendicular to the Fe side complete those analyses (Fig. 6). It clearly appears in Fig. 6 that the crack has propagated in the interface reaction zone, at a distance from the η-Al_5Fe_2/Fe interface that is typically lower than 1 μm. EPMA analyses performed at several points of the intermetallic layer remaining on Fe substrate also confirm the presence of η-Al_5Fe_2 as the major phase with some Si in excess attributable to $\tau_{1\text{-}9}$-$Al_3Fe_3Si_2$ inclusions.

Combining XRD results with metallographic examination and EPMA characterization leads to the conclusion that the crack propagates in the η-Al_5Fe_2 intermetallic reaction layer, most often at a distance less than 1 μm from the Fe underlying substrate.

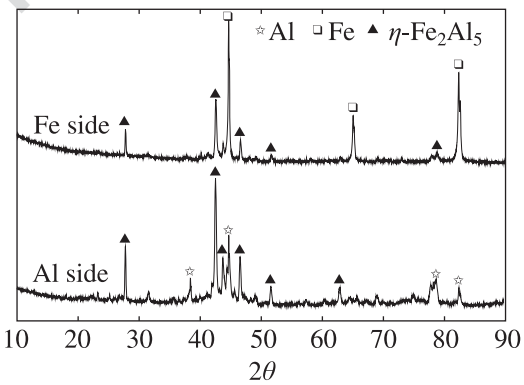


Figure 5. XRD pattern recorded of the fracture surfaces on both sides after 4-point bending test.

UNCORRECTED PROOF

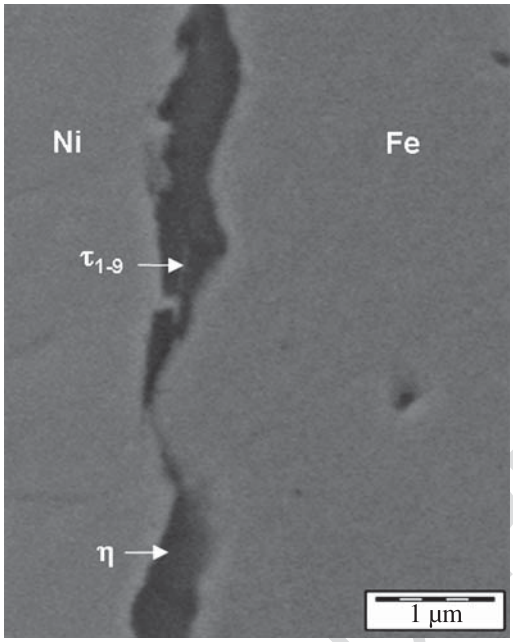


Figure 6. Transverse section of the fracture surface at Fe side after 4-point bending test and coating by Ni electroless plating (SEM). Phase identification has been performed by EPMA.

4. Description of the Inverse Method. Application to the 4-Points Bending Test

This section describes the numerical method that has been used in order to obtain a precise value for the toughness of the Fe/Al–Si alloy intermetallic interface, prepared as described above. Indeed the analytical approach leading to equation (1) is a simple energy balance based on elasticity calculations on the overall system. Moreover this approach omits the presence of various thin films between the two plates: reaction layers and adhesive bonds that are difficult to account for in the analytical calculation, but are readily included in the numerical calculation. Hence it is only valid for a stationary state propagation of the crack, no crack initiation or transitory crack growth can be described in this approach.

The numerical method developed here is based on cohesive zone modeling. The basic idea was to carry out a numerical simulation of the 4-point bending test, using the finite elements method involving cohesive zone elements. In these simulations, the adhesion energy is described as a local property of the interface even if it is in practice — the work of adhesion. It is possible to fit this parameter, as well as the value of the critical stress leading to the failure of the interface, by using the data from the 4-point bending experiment. If the response of the system can be numerically reproduced with enough precision on a point by point basis, then a good estimate of the interface properties can be expected.

UNCORRECTED PROOF

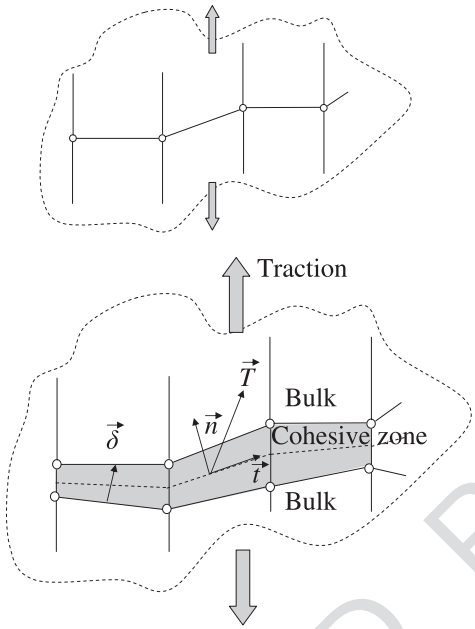


Figure 7. Example of a structure made of a bimaterial submitted to a remote traction. The nominal traction stress vector $\vec{T}$, representing the interface loading. The corresponding separation is denoted $\vec{\delta}$.

4.1. Choice of the Cohesive Zone Model

The numerical calculations have been carried out using the finite element software ABAQUS©, in which the cohesive zone model is implemented through the use of specific elements called cohesive elements.

Cohesive zone models regard a fracture as a gradual phenomenon in which separation takes place across an extended zone in the neighborhood of the crack tip, or 'cohesive zone', with cohesive tractions resisting the separation. The concept of the cohesive zone used in modeling fractures, was introduced by Barenblatt [24]. Cohesive zone models became popular in the field of material sciences after the introduction of the Xu and Needleman model [25] based on an exponential cohesive law that could be conveniently introduced in finite element codes.

Cohesive zone elements implemented in finite element codes do not represent any physical material, but describe the cohesive forces which occur when material elements (such as grains) are being pulled apart: they are placed between continuum (bulk) elements, as shown in Fig. 7. The traction $\vec{T} = T_t\vec{t} + T_n\vec{n}$ is the interface force per unit area of the interface, while the separation $\vec{\delta} = \vec{u}_+ - \vec{u}_- = \delta_t\vec{t} + \delta_n\vec{n}$ is defined as the difference between the displacements $\vec{u}_+$ and $\vec{u}_-$, respectively on the upper and the lower faces. As the calculations were carried out in the framework of plane strain, only tractions in the normal and the shear direction were considered.

When damage growth occurs these cohesive zone elements open in order to simulate crack initiation or crack growth. The description of the failure behavior is

UNCORRECTED PROOF

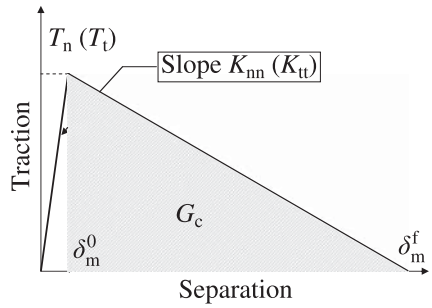


Figure 8. Constitutive traction separation law for the cohesive zone. The damage initiation is occurring for a given value δ_m^f of the equivalent separation. δ_m^f is the value of the final separation. G_c as defined in the code is the energy dissipated between δ_m^0 and δ_m^f.

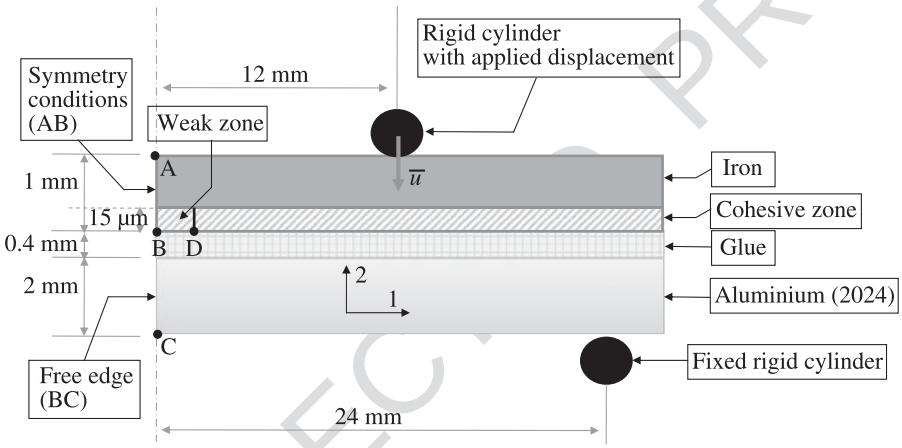


Figure 9. Mechanical model for the 4-point bending test of the Fe/Al 2024 specimen. Half of the model is depicted, due to symmetry. Materials and dimensions are described as well as boundary conditions.

defined by traction–separation laws. There is a great variety in traction–separation laws [26] which exhibit the same global behavior; we chose a simple bilinear law as depicted in Fig. 8 and detailed in the Appendix. As the cohesive surfaces separate, the traction first increases until a maximum is reached, and subsequently decreases to zero. The energy dissipated at failure at a material point of the interface, G_c, is given as a parameter.

4.2. Application to the 4-Point Bending Test

The mechanical model used to simulate the 4-point bending test is depicted in Fig. 9. A state of plane strain is assumed (i.e., the geometry is supposed to be invariant in direction 3). The different materials composing this specimen are supposed to have an elastic behavior, except for the lower part of Fe where the damaging process is taking place: the intermetallic layers were modeled with cohesive zone

UNCORRECTED PROOF

Table 2.
Numerical values of geometric and mechanical parameters for the 4-point bending tests

Layers	Thickness h (mm)	Young's modulus E (GPa)	Poisson's ratio ν
Iron (subscript 2)	1	200	0.29
Al 2024 (subscript 1)	2	73	0.33
Glue	0.4	2	0.4

elements. The Young's modulus, the Poisson's ratio and the thickness of the different materials are denoted by E, ν and h, respectively, with an appropriate subscript.

The different layers that were taken into account are, from the top to the bottom of the multilayer: the elastic Fe layer, the cohesive zone at the bottom of Fe layer, the glue and the Al 2024 stiffener. The summary of the various layers properties can be found in Table 2. The properties chosen for the cohesive zone are discussed in the Appendix.

The aim of the numerical calculation was:

(a) to check consistency with the simple analytical approach and determine the maximal traction parameters T_n^0 and T_t^0 by an inverse method for a given value of G_c.

(b) To compute precisely the stresses components in the iron plate during loading in order to check the validity of the linear elasticity assumption.

The set of data generated by the numerical calculation was fitted to the corresponding set of data from the experiment in order to identify some of the parameters of the cohesive zone. The set of data was the reaction force as a function of the applied displacement of the upper loading point ($F(\bar{u})$). The experimental data show that the curve $F(\bar{u})$ was at first linear up to a given value of the applied displacement $\bar{u}_c$, for which the crack was beginning to propagate. Then the curve reached a short plateau $F = F_p$. It is worth noting that in the present case $F_p > F(\bar{u}_c)$, which means that the force transmitted by the loading point has to increase in order to propagate the crack. The experimental value of the plateau force F_p provides a criterion for fitting the cohesive zone parameters using the numerical results.

In order to simplify the approach, the same value was assumed for the maximal normal and shear traction components: $T_n^0 = T_t^0 = T^0$. The value G_c was set to 23 J/m^2, resulting from the analytical calculation carried out in Section 3. Numerical calculations have been systematically carried out with increasing values of T^0, and the results have been compared to the experimental data. The results for $T^0 = \{30, 40, 50, 60\}$ MPa are reported in Fig. 10, together with the experimental data. The load F is plotted *versus* the applied displacement $\bar{u}$. Figure 10(a) shows a global view of the loading curve, whereas Fig. 10(b) focuses on the plateau. The numerical calculations produce a loading curve which is in good agreement with the experimental curve from the initial elastic regime up to the plateau. The critical displacement value $\bar{u}_c$, for which the response of the multilayer system becomes

UNCORRECTED PROOF

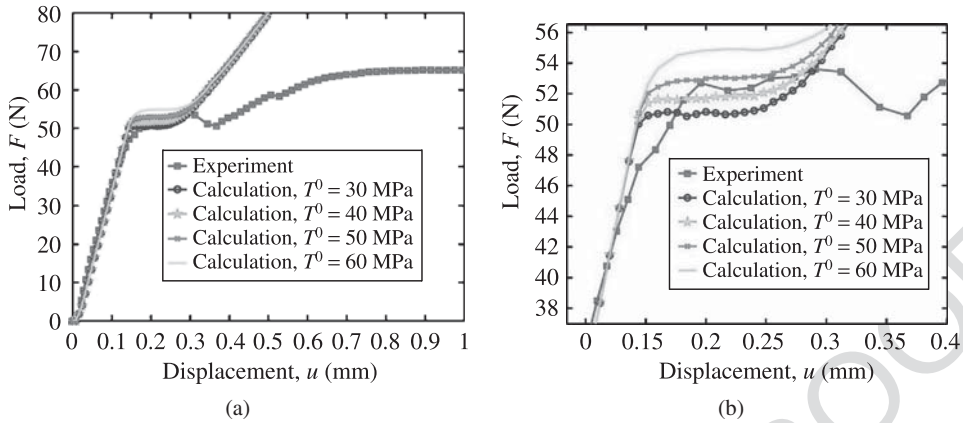


Figure 10. Reaction force *versus* displacement of the upper indenter, for $G_c = 23$ J/m^2 and various values of T^0. The evolution of the loading obtained experimentally is reported as well.

nonlinear, does not seem to be affected by the value of T^0. The best agreement is found for a maximal traction T^0 between 40 and 50 MPa. It is worth noting that this value for the maximal stress T^0 is quite close to some estimated in previous experimental studies on similar systems but with different testing geometries [20, 27]. However, this experimental value was indeed a value for the normal traction T_n^0. An experimental value for the shear traction would also be necessary in order to check the validity of our assumption $T_n^0 = T_t^0 = T^0$.

It can be concluded that the results from the finite element calculations using a cohesive zone model are quite consistent with the analytical results. The inverse method based on the comparison of the numerical and experimental output allows for the determination of a value for the maximal traction T^0.

The shapes of the numerical curve and the experimental curve are quite similar, up to the end of the plateau. However, after the plateau the two evolutions are different. This discrepancy originates in large plastic deformations occurring in the real sample in the final stage of the testing, which are not taken into account in the numerical model as it is discussed in next section.

4.3. Discussion

One central assumption of both the analytical and the numerical model is that the deformations occurring in the structure are essentially elastic. It is possible to check the validity of these assumptions by analyzing the values of the stress tensor components that have been computed numerically during the loading. The evolution of the Mises stress invariant during loading has been reported in Fig. 11 for two points of the iron plate: one near the top surface and one near the bottom surface (above the cohesive zone). The experimental value of the yield stress obtained by a tensile test is also reported. These results suggest that there is no plastic deformation in the iron during the plateau, which justifies *a posteriori* the hypothesis of elastic deformations.

UNCORRECTED PROOF

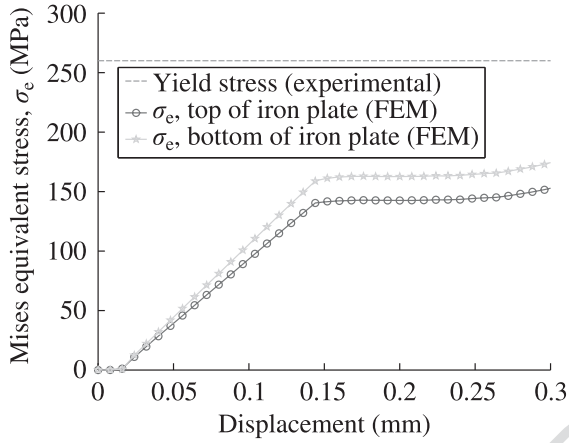


Figure 11. Mises equivalent stress for two points of the iron plate (one near the upper surface and one near the bottom surface) and yield stress experimentally determined by tensile test, evidencing that the deformations remain elastic up to the plateau.

The calculations also indicates that the yield stress is reached in iron for applied displacements above $\bar{u} = 0.45$, starting at the lower and upper surfaces of the iron layer and progressively extending to the center of the layer. This results explains why the behavior of the numerical model is so different from the one observed experimentally for larger applied displacements.

Finally, it is worth noting that in the configurations where some plasticity appears for the lower loading, no plateau was found during the experiment and the numerical approach. This was the only one to retrieve the value of G_c from experimental data. Accounting for plastic deformations in the calculation is not difficult if the plastic behavior of the material is determined by a tensile test for example (yield stress, hardening curve).

5. Conclusion

A modified 4-point bending test has been used to measure the fracture resistance of an Fe/Al–Si alloy interface. This interface was obtained by the immersion of Fe plates in an Al–7 wt% Si melt leading to the formation of mainly three phases in the interfacial reaction zone: a 3 μm thick η-Al_5Fe_2(Si) layer in contact with Fe; a 2 μm thick θ-$Al_{13}Fe_4$(Si) layer and a 6 μm thick τ_5-$Al_{7.4}Fe_2Si$ layer in contact with the Al–Si alloy film. Accurate characterization of the crack path by different techniques has clearly shown that crack propagates only in the η- Al_5Fe_2(Si) layer. Analytical calculation based on beam bending theory leads to a value for the fracture energy, associated with this crack growth, equal to 23 J/m^2. Thus, it appears that the η-phase is the weak layer in the interface reaction zone and should be maintained as thin as possible by controlling the solidification rate as well as during post thermal treatment.

UNCORRECTED PROOF

To complete the analytical approach for 4-point bending data analysis a FEM numerical method was developed using cohesive zone modeling. An inverse method based on the comparison of numerical results to the experimental load–displacement curves allows one to calculate the interfacial properties. The cohesive zone model presented in this paper could be used for the evaluation of the interface energy in the case where the interface does not show a perfectly brittle behavior, as it is assumed in the analytical approach. One perspective would be to extend it to samples with an extended plastic deformation, i.e., when the metal surrounding the interface undergoes large plastic deformations.

Acknowledgements

The authors like to thanks the 'cluster MACODEV de la région Rhône-Alpes' for funding part of this work.

References

1. A. Kishi, S. Kurado, T. Inoue, T. Fukushima and H. Yumoto, *J. Therm. Spray Technol.* **17**, 228 (2008).
2. J. G. Williams, *Int. J. Fract.* **87**, 265 (1997).
3. J. Cognard, *J. Adhes.* **20**, 1 (1986).
4. P. G. Charalambides, J. Lund, A. G. Evans and R. M. McMeeking, *J. Appl. Mech.* **56**, 77 (1989).
5. P. Y. Thery, M. Poulain, M. Dupeux and M. Braccini, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 648 (2007).
6. H. Li, K. A. Khor and P. Cheang, *Eng. Fract. Mech.* **74**, 1894 (2007).
7. I. Hofinger, M. Oechsner, H. A. Bahr and M. V. Swain, *Int. J. Fract.* **92**, 213 (1998).
8. R. H. Dauskart, M. Lane, Q. Ma and N. Krishna, *Eng. Fract. Mech.* **61**, 141 (1998).
9. E. Breslauer and T. Troczynski, *Mater. Sci. Eng.* **A302**, 168 (2001).
10. N. Valoroso and L. Champaney, *Eng. Fract. Mech.* **73**, 2774 (2006).
11. M. Braccini, O. Kozlova, N. Eustathopoulos, G. Parry and M.-F. Devismes, in: *Proceedings of the International Conference on Fracture XII*, Ottawa, ON, T46-001 (2009).
12. A. Shirani and K. M. Liechti, *Int. J. Fract.* **93**, 281 (1998).
13. T. W. Clyne and P. J. Withers, *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press, Cambridge (1993).
14. G. Durrant, B. Gallernault and B. Cantor, *J. Mat. Sci.* **31**, 589 (1996).
15. P. Vaillant and J. P. Petitet, *J. Phys. IV* **3**, 1853 (1993).
16. G. Gürtler, *Aluminium* **45**, 368 (1969).
17. S. Pontevichi, F. Bosselet, F. Barbeau, M. Peronnet and J. C. Viala, *J. Phase Equilib. and Diffus.* **25**, 528 (2004).
18. J. C. Viala, M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet and J. Bouix, *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.* **33**, 1417 (2002).
19. D. Pierre, F. Barbeau, M. Peronnet, F. Bosselet and J. C. Viala, *Diffusion in Materials: DIMAT 2000*, Pts 1 & 2, **194-1**, 1593 (2001).
20. O. Dezellus, B. Digonnet, M. Sacerdote-Peronnet, F. Bosselet, D. Rouby and J. C. Viala, *Int. J. Adhes. Adhes.* **27**, 417 (2007).
21. Y. Du, J. C. Schuster, Z.-K. Liu, R. Hu, P. Nash, W. Sun, W. Zhang, J. Wang, L. Zhang, C. Tang, Z. Zhu, S. Liu, Y. Ouyang, W. Zhang and N. Krendelsberger, *Intermetallics* **16**, 554 (2008).

UNCORRECTED PROOF

22. D. R. Lefebvre, B. K. Ahn, D. A. Dillard and J. G. Dillard, *Int. J. Fract.* **114**, 191 (2002).
23. R. F. Wegmen, *Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding*. Noyes Publ., New Jersey (1990).
24. G. I. Barenblatt, *J. Appl. Math. Mech. (PMM)* **23**, 622 (1959).
25. X. P. Xu and A. Needleman, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 111 (1993).
26. N. Chandra, H. Li, C. Shet and H. Ghonem, *Int. J. Solids and Struct.* **39**, 2827 (2002).
27. O. Dezellus, L. Milani, F. Bosselet, M. Sacerdote-Peronnet, D. Rouby and J. C. Viala, *J. Mater. Sci.* **43**, 1749 (2008).

Appendix: Boundaries Conditions and Some Details of the Numerical Model

- In the numerical approach, only half of the system was modeled, for symmetry reasons. The symmetry plane cuts the picture along the AC direction (Fig. 9). The portion BC must be set free of motion in the two directions, since a cut was made along this segment in the experimental conditions. Symmetry conditions were prescribed along AB ($u_1 = 0$ and $\theta_3 = 0$, where u_1 is the displacement in direction 1 and θ_3 is the rotation around direction 3). A cohesive zone thickness of 15 μm was chosen in accordance with experimental observations.
- The two alumina rods where loading was applied were modeled as rigid cylinders. Contact conditions without friction were set up between the alumina rods and the upper and lower face of the multilayer. The lower loading point was fixed, whereas the upper one could move vertically. Hence, the experimental loading conditions were accurately reproduced. The vertical displacement of the alumina rod was prescribed during loading, and the reaction force on it could be evaluated at each step.
- Large deformations were taken into account in the simulation. The elements chosen for the glue and the Al 2024 layers were standard four nodes plane strain elements. For the Fe layer, four nodes incompatible modes plane strain elements were chosen in order to give a good representation of bending. The analysis was quasi static.
- The traction–separation law describing the behavior of the cohesive elements at the interface between Fe and Al 2024 is depicted in Fig. 8 where δ_m is an effective displacement define in ABAQUS© as $\delta_m = \sqrt{\delta_n^2 + \delta_t^2}$. It is a bilinear law. In this kind of model, the cohesive zone has a stiffness described by a stiffness matrix K, corresponding to the slope of the first linear (increasing) part of the traction/separation law before the onset of damage:

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} T_n \\ T_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{nn} & K_{nt} \\ K_{nt} & K_{tt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_n \\ \delta_t \end{pmatrix}.$$

This stiffness is more to be seen as a numerical artifice than a real property of the interface. A quasi-rigid representation has been chosen here. The total separation work is $\frac{\delta_m^f T^0}{2}$, δ_m^f being the final separation when failure of the element is completed. The stiffness components K_{nn} and K_{tt} are chosen such that the

UNCORRECTED PROOF

pseudo elastic energy (area $\frac{\delta_m^0 T^0}{2}$ under the increasing part of the curve, where δ_m^0 is the separation corresponding to the maximum traction T^0) is limited to 1% of the total separation work. In this condition, the total separation work can be assimilated into G_c without ambiguity.

This leads to the following values of the stiffness components:

$$K_{nn} = 100\frac{(T_n^0)^2}{2G_c}, \qquad K_{tt} = 100\frac{(T_t^0)^2}{2G_c}, \qquad K_{nt} = 0,$$

where T_n^0 and T_t^0 are the maximum normal (respectively shear) traction that the interface can transmit without being damaged.

The onset of damage for the interface is assumed to happen when the following equality is fulfilled:

$$\left(\frac{T_n}{T_n^0}\right)^2 + \left(\frac{T_t}{T_t^0}\right)^2 = 1.$$

From this point, damage growth in the element leads to a decrease of the stress components T_n and T_t. We chose a linear decrease according to an effective displacement define in ABAQUS© as $\delta_m = \sqrt{\delta_n^2 + \delta_t^2}$.

- During the specimen preparation, a weak zone was realized by the deposition of a Stopyt® 62A™ layer at the center of the specimen (segment BD in Fig. 9) that opened during the preliminary 3-point bending test. The resulting crack was estimated to be 4 mm on each side. This has been taken into account in the simulations, by changing the material characteristics of the cohesive zone elements lying along this preliminary crack region of 4 mm. Very low T_n^0, T_t^0 and G_c values have been chosen for this portion of the interface. The elements along this weak line were completely damaged in the very first steps of the loading, thus initiating a 4 mm crack at the beginning of the four points bending test.
- In order to give numerical stability to the calculations, a very small viscosity coefficient has been added to the cohesive zone elements. This is a classical method that is readily implemented in ABAQUS©. Caution was taken to check that the influence of this parameter on the results was very small.

UNCORRECTED PROOF

ANNEXE 3

Chemical evolution at the interface between low carbon steel and an Al-Si alloy upon solution heat treatment

Miao ZHE, Olivier DEZELLUS, Bruno GARDIOLA, Muriel BRACCINI, Jean Claude VIALA

Keywords: Aluminium alloys; Steel; Joining; Casting; Chemical diffusion

Abstract

The aim of this work was to characterize the chemical evolution upon solid state solution heat treatment of a metallurgically bonded steel/Al-Si interface. For that purpose, low carbon steel plates covered with the A-S7G03 aluminium alloy (7wt%Si, 0.3wt%Mg analogous to A356) were prepared by dip coating, water-quenching to room temperature and re-heating in the solid state at 480-560°C for 3 to 160 hours. Upon re-heating at 535 °C, a reaction layer was observed to grow at the interface between steel and the iron-saturated Al-Si alloy. As long as an intimate contact could be maintained, the total thickness, *x*, of the reaction layer increased with time, *t*, according to a nearly parabolic growth law $x^2 = K.t$-b. At 535°C, the value of the growth constant was $K = 4.045\ 10^{-14}\ m^2s^{-1}$. This constant was found to be thermally activated [$K = K_0 \exp(-Q/RT)$] with $K_0 = 4.37\ 10^{-4} m^2s^{-1}$ and $Q = 153 kJ.mole^{-1}$.
The whole chemical interaction process was controlled by solid state volume diffusion and the reaction layer sequence corresponded to a diffusion path in Al-Fe-Si phase diagram. A striking feature of the reaction process is the unbalanced diffusion of aluminium atoms through the reaction zone which rapidly results in the formation of Kirkendall voids. As these voids coalesce, solid state diffusion becomes more and more difficult and the steel/alloy bond gets weakened. If possible, oxidation appears as an aggravating factor.

1. Introduction

One of the solutions to reduce the weight and improve the mechanical performances of aluminium-silicon alloy castings consists in reinforcing them locally with steel or cast iron inserts. Such locally reinforced castings are for example produced for use in automotive vehicles as engine cylinder blocks [1], crankcases or pistons [2,3]. When these parts are made by conventional die casting or injection moulding techniques, inserts are simply embedded in the light alloy after complete solidification. The fretting stress field thus created may be sufficient for certain applications [4]. However, for a perfect tightness and an optimum load transfer with good thermal and electrical conductivities, a sound metallurgical bond of the same type as that which can be found in assemblies produced by laser or arc welding [5] has to be formed at the insert/alloy interface. This is achieved by using specific insert moulding techniques such as ultrasonic vibration assisted casting [6], expendable pattern casting [7] or the "Al-fin" process [8] even today employed to bond nickel austenitic cast iron ring carriers to pistons.

A first difficulty that arises when the latter technique is used is the growth by chemical reaction of brittle intermetallic compounds at the insert/alloy interface. This chemical reactivity of ferrous substrates with aluminium-silicon alloys in the liquid state has already been the subject of a lot of investigations [4,7-19]. By a careful control of the casting procedure and of the cooling rate, growth of these compounds between an iron base insert and Al-Si alloys can be limited such that the total thickness of the reaction zone does not exceed a few micrometers. Under these conditions, a mechanically strong and tough bond can be established at the insert/alloy interface [20-22].

When aluminium-silicon alloys such as AlSi5Cu3Mg (A-S5U3G) or AlSi7Mg0.3 (A-S7G03) are used to produce moulded parts by conventional casting, a thermal treatment designated as T6 is generally applied, consisting in the following steps: heating at 520-540°C (793-813K) for 20-10h, quenching in cold water and finally ageing for 5-10h at 170-180°C (443-453K). This treatment which combines solution heat treatment with spheroidization of silicon second phase and age hardening has the beneficial effects of increasing both the ultimate tensile strength (by about50%) and the 0,2% proof stress (by a factor of 2) [23,24]. It should therefore be very interesting to apply the T6 heat treatment to bimetallic castings produced by insertion moulding.

This however poses the question of further evolution by chemical reaction of the interface transition zone when re-heated at 520-540°C (793-813K), evolution which may affect the mechanical behaviour of the insert/alloy joint. Data concerning Fe/Al-Si chemical interaction in the solid state being very scarce, an experimental study has been undertaken to investigate this issue. The present paper more especially deals with the solid state chemical reactions likely to develop during solution treatment at the interface between low carbon steel and the A-S7G03 aluminium foundry alloy. For that purpose, heat treatments were first carried out on steel plates covered with a thin Al-Si alloy layer by dip-coating. To simulate more accurately an insertion moulded part, A-S7G03 conical cylinders with a steel plate inserted in them were also prepared and heat-treated. The results will be discussed in terms of solid-state reaction-diffusion in the Al-Fe-Si ternary system. For the sake of clarity, a section of the Al-Fe-Si ternary phase diagram featuring all the binary and ternary compounds stable at 555°C (828K) and below is presented in Fig. 1. Based on literature data [25-27] and experimental results [28,29], the compound compositions and phase equilibria reported in this section were used for the latest updates and assessments of the Al-Fe-Si system [30-32].

ζ	Al_2Fe
η	Al_5Fe_2
θ	Al_3Fe
τ1–9	$Al_2Fe_3Si_3$
τ2 (γ)	Al_3FeSi
τ3	Al_2FeSi
τ4 (δ)	Al_3FeSi_2
τ5 (α_h)	α(AlFeSi)
τ6 (β)	$Al_{4.5}FeSi$
τ7	$Al_3Fe_2Si_3$
τ8	$Al_2Fe_3Si_4$
τ10	$Al_9Fe_4Si_3$
τ11	Al_5Fe_2Si

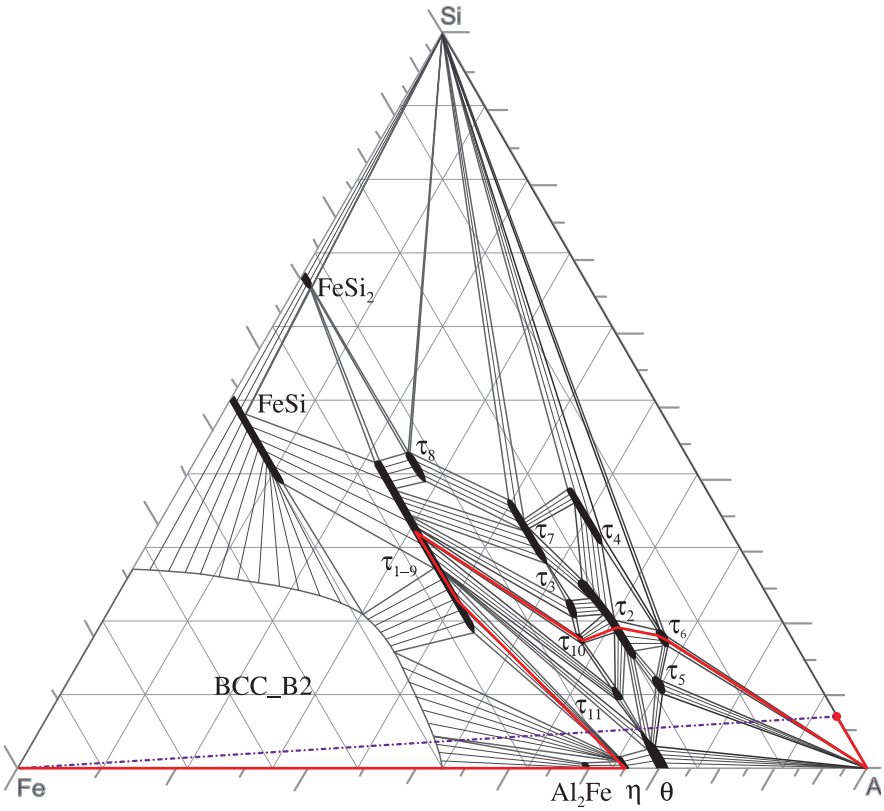


Fig. 1. Experimental Al-Fe-Si isothermal section at 555°C (828K) and below, after refs [25-29]. Grid in atomic fraction, axes in wt%. The continuous bold line going from A-S7 to Fe represents the stationary diffusion path details of which will be given in Section 3.2.4.

2. Experimental section

2. 1. Starting materials

The aluminium base casting alloy used in the present study contained ~7wt% of silicon and ~0.3wt% of Mg with Sb as refining agent: its precise composition is given in Table 1. In the following, this alloy of the 4000 series analogous to A356 will be designated as A-S7G03.

Element	Content (wt%)
Si	6.7-7.3
Mg	0.3-0.4
Sb	0.12-0.16
Fe	0.14
Ti	0.1-0.15
Cu	0.02
Mn	0.04
Ni	0.02
Zn	0.04
Al	balance

Table 1. Chemical composition (in wt%) of the A-S7G03 alloy as reported in the supplier specification sheet under the commercial designation Calypso 67R

Hot-dip galvanized sheets of low carbon steel were also used. With a mean thickness of 0.77 mm (including a 10µm zinc coating at each side), these steel sheets had the composition reported in Table 2. For most experiments, they were cut by spark machining into small plates 0.77 mm x 10 mm x 60 mm. In the following, these plates will be designated as XES.

Element	Content (wt%) (a)	Content (wt%) (b)
C	0.002	0.03
Mn	0.105	0.2
P	0.009	
S	0.006	
Si	0.006	0.017
Al	0.034	
Ti	0.068	
Zn	2.8 (2x10µm of pure Zn)	2.72
Fe	balance	96.46

Table 2. Chemical composition (in wt%) of the hot-dip galvanized XES low carbon steel sheets: (a) supplier specifications, (b) re-determination by SCA CNRS (F 69360 Solaize)

2. 2. Sample preparation and heat treatment

To coat XES steel plates with a thin A-S7G03 alloy layer, the plates were vertically immersed in 100g of liquid alloy held at a temperature of 680 ±3°C (953 K). Melting was achieved by direct Radio-Frequency (RF) coupling of the alloy contained in a conical alumina crucible (20-40mm in diameter). The temperature was controlled with a K thermocouple probe plunging into the melt. Dissolution of the 10µm thick zinc coating in the liquid bath upon immersion greatly facilitated good wetting of steel by the alloy, as already reported [7]. For

even better results, mechanical scrapping of each face of the plate was additionally performed during the time for which the melt was held at 680°C (953K). After 40s at that temperature, each plate was very rapidly poured out of the melt and water-quenched (cooling rate of the order of $500K.s^{-1}$).

A-S7G03 blocks with a XES plate inserted in them were also prepared. In that case, the same procedure as previously was used but after 40s immersion at 680°C (953K), the RF power was turned off such that the melt with the steel plate immersed in it was allowed to cool in the crucible. Complete solidification of the melt took about 120s (average cooling rate of $1K.s^{-1}$). After cooling to room temperature, the conical alloy block with the steel plate inserted in it was cut perpendicular to its axis in several 5mm thick slices.

The thin aluminized plates or the thick slices were then solution heat-treated in ambient air to simulate conditions commonly used in foundries. Most of the samples were heat-treated at 535±3°C (808K) for durations varying from 3 to 160 hours. In order to avoid too hard damaging of the reaction zones grown upon solution treatment, the samples were not water-quenched at the end of the solution treatment but air-cooled down to room temperature. Some additional heat-treatments were also performed to investigate the effects of varying the temperature and changing the silicon content.

2. 3. Sample characterization

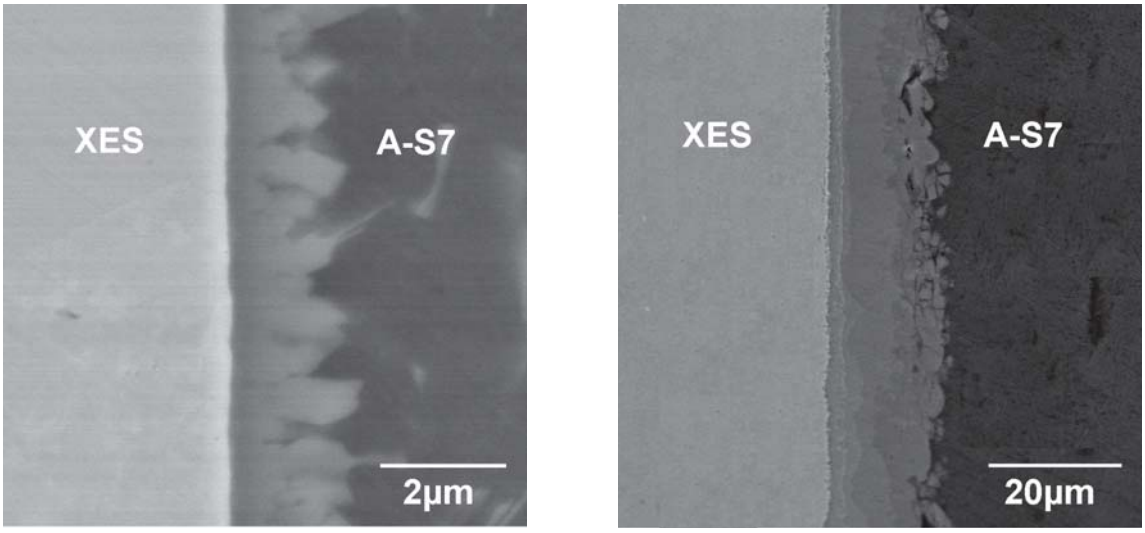
For both types of samples, cross sections perpendicular to the insert/alloy interface were diamond sawn and diamond polished to a finish better than 1µm for systematic examination by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The as-prepared sections were also characterized by electron probe microanalysis (EPMA) using a CAMECA CAMEBAX apparatus operated under 10kV with a beam current of 11nA. The counting rates measured for the Kα radiation of Al, Si and Fe by energy dispersive spectrometry in each point were referred to pure standards of the elements and corrected for atomic number, absorption and fluorescence. Several concentration profiles for Al, Fe and Si at the crossing of the reaction zones were established point by point with a lateral resolution of ±0.7µm. The crystal nature of the phases present in the reaction zones was characterized by X-ray diffraction (XRD, Kα Cu radiation) using a X'Pert Pro MPD diffractometer equipped with a back monochromator and a X'Celerator detector (Panalytical). To this end, some aluminized and heat-treated plates were submitted to a chemical attack at room temperature in an alkaline aqueous solution (NaOH 1M) so that all the Al-Si alloy coating was eliminated, revealing the external part of the reaction zone. Thin reaction zones (less than 10µm) were directly characterized whereas for thicker ones, several XRD spectra were recorded after layer-by-layer mechanical abrasion parallel to the steel substrate surface.

3. Results and discussion

3.1 Constitution of the steel/alloy transition zones before heat treatment

3. 1. 1. XES plates aluminized by dip-coating.

When observed by OM in transverse section, the XES steel plates simply dip-coated at 680°C (953K) in the A-S7G03 alloy and water-quenched were covered with a continuous and strongly adherent A-S7G03 alloy film with a very fine-grained microstructure. The thickness of this film generally varied from 50 to 150µm but could occasionally attain 400µm in some places. A metallurgical bond was established at the XES/A-S7G03 interface in the form of a continuous reaction layer with a thickness not exceeding 2µm (Fig. 2a). EPMA and XRD showed that this layer mainly consisted of the τ_5 ternary compound with hexagonal symmetry (a = 1.2404nm; c = 2.6234nm), also designated as α-AlFeSi or $Al_{7.4}Fe_2Si$. According to the latest assessments of the Al-Fe-Si phase diagram [31,32], the ternary compound τ_5 is in equilibrium with an Al-Si liquid phase containing from 6 to 11wt% Si at 680°C (953K). It is thus logical to find this compound as the major reaction product at the surface of steel plates dip-coated at that temperature in an aluminium alloy containing 7wt%Si.



(a) (b)

Fig. 2. The XES/A-S7G03 interface transition zone morphology, as revealed by SEM: (a) in XES plates simply aluminized by dip-coating; (b) in moulded blocks with a XES insert

3. 1. 2. Moulded XES/A-S7G03 blocks.

For as cast XES/A-S7G03 blocks, the steel insert was also metallurgically bonded to the light alloy but the latter had a coarse-grained microstructure and the intermediate layer formed by chemical reaction at the interface was much thicker: 14-17µm instead of 1-2µm. The only difference between the two kinds of sample lay in the cooling rate which was very fast for dip-coated specimens (~500K.s^{-1}) and much slower for blocks (~1K.s^{-1}). The thick interface transition zone present in the blocks was then formed upon slow cooling. According to XRD, SEM and EDS results, it consisted of three sub-layers: a thin inner layer of η Al_5Fe_2 in contact with steel, a ~6μm thick intermediate layer of τ_5 ($Al_{7.4}Fe_2Si$) and a ~6μm thick outer layer of τ_6 ($Al_{4.5}FeSi$) in contact with the alloy. Theses observations are in good agreement with previous results obtained under similar conditions [21]. Referring to experimental data

[13,33] and to thermodynamic evaluations [27,31,32], it can be specified that the two outer layers of τ_5 and τ_6 were successively formed by crystallization from the Al-Si liquid alloy saturated in iron whereas η Al_5Fe_2 began to grow by solid state diffusion.

3. 2. The reaction zone in aluminized steel plates after heat treatment

3. 2. 1. Constitution of the reaction zones grown at 535°C

The effect of the solution heat treatment was first investigated on XES plates aluminized by dip-coating in the A-S7G03 alloy. When these plates were re-heated at 535°C (808K) for increasing periods of time, a multi phase reaction zone was observed to grow at the steel/alloy interface.

For short duration heat treatments, 3 hours or less, this reaction zone mainly consisted of two different sub-layers as shown in Fig. 3: a thick medium grey inner layer at the steel side and a thin and bright outer layer with crystal outgrowths at the alloy side. The inner layer exhibited a complex microstructure with second-phase precipitates whereas the outer layer had a single-phased appearance. Typical concentration profiles established by EPMA for Al, Fe and Si at the crossing of the XES/A-S7G03 interface after 3h heating at 535°C (808K) are reported in Fig. 4. It can be seen that at the both ends of the reaction zone (from 4 to 10µm and from 17 to 19µm in Fig. 4, respectively), the contents of the three elements remain nearly constant. These contents are characteristic for the pure ternary compound τ_6 in the outer part in contact with the A-S7G03 alloy and for the binary compound η Al_5Fe_2 in the inner part in contact with steel. Identification of these two compounds was confirmed by the observation of their characteristic X-ray diffraction lines after alkaline attack and mechanical abrasion. The 1.5at%Si found in η Al_5Fe_2 by EPMA can be explained, in part, by the replacement of some aluminium atoms by silicon atoms. The other part is brought by the small dark grey inclusions distributed throughout the phase. Indeed these inclusions, that are always present in η Al_5Fe_2 layers grown from Al-Si alloys [13], consist of a silicon-rich phase, namely the triclinic $\tau_{1\text{-}9}$ ternary compound with the approached chemical formula $Al_2Fe_3Si_3$. Between the two sub-layers of η Al_5Fe_2+ $\tau_{1\text{-}9}$ and τ_6, lies a transition zone in which the Si content regularly increases while the Al and Fe contents decrease (from 11 to 16µm in Fig. 4). Such an evolution over a distance longer than 1.4µm, the lateral resolution of EPMA, is characteristic for the crossing of a multiphase transition zone but at this stage, further phase identification was difficult. Special attention was paid to the compound τ_5 since it was the major constituent of the 1-2µm thick reaction layer initially present before heat treatment. Therefore, this compound was searched for but neither EPMA nor XRD provided any indication for its persistence in the reaction zone after 3h growing at 535°C (808K).

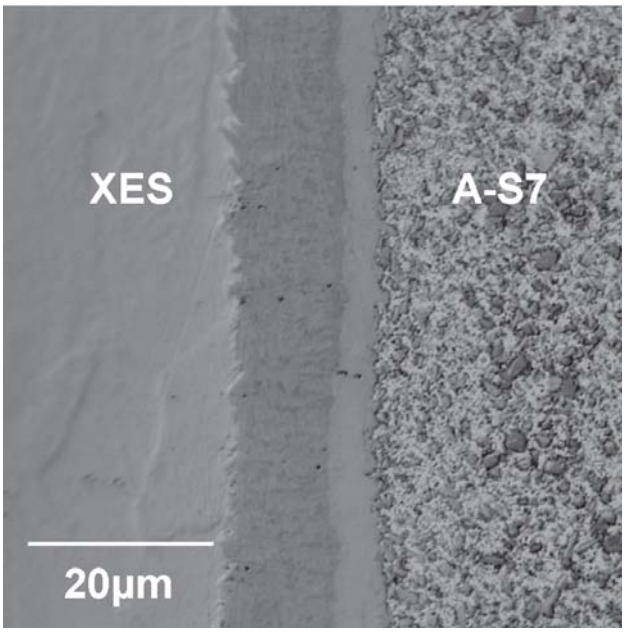


Fig. 3. Optical micrograph of the XES/A-S7G03 reaction zone after 3 hours heating at 535°C (808K).

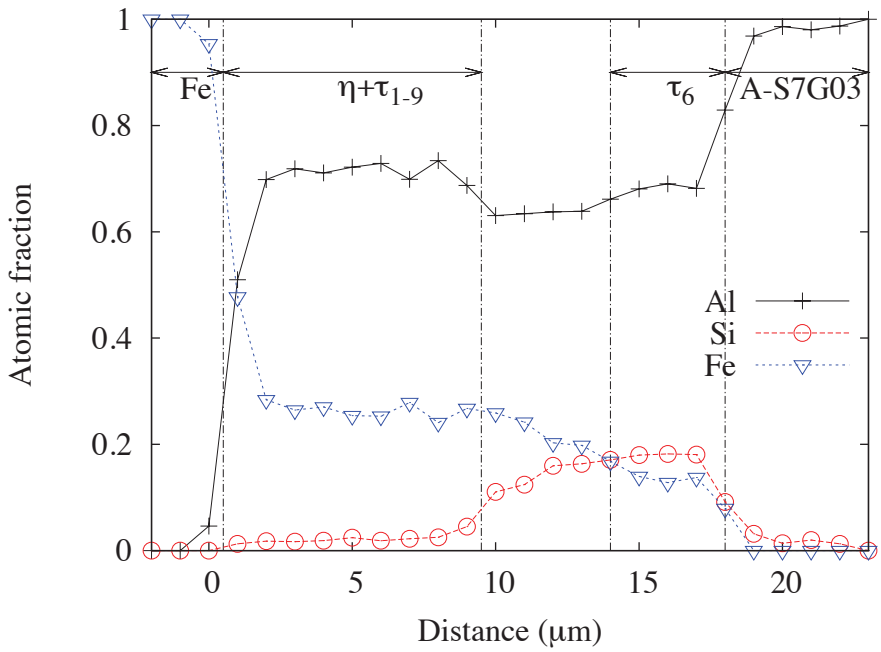


Fig. 4. EPMA concentration profiles for Al, Fe and Si at the crossing of the XES/ A-S7G03 reaction zone shown in Fig. 3, i.e. after 3h heating at 535°C (808K)

For medium duration heat treatments ($10 < t < 20$ hours), interface reaction zones thicker than previously were obtained. As shown in Figs. 5-6, the bright single-phased τ_6 sub-layer was still present at the outer part in contact with the aluminium alloy. The inner $\eta + \tau_{1\text{-}9}$ sub-layer with its typical tongue-like morphology was also present at the steel side. Moreover, a third dark-grey sub-layer became clearly visible between the $\eta + \tau_{1\text{-}9}$ and τ_6 sub-layers (Fig. 5). In fact, this third sub-layer grown between 3 and 15h heating corresponded to an enlarged multiphase transition zone having the same nature as that already revealed by EPMA in Fig. 4. The thickness of this transition zone approaching 10µm after 20h heating, attempts were

made to characterize the phases constituting it. After chemical attack of the Al-Si alloy and mechanical abrasion over increasing depths, XRD clearly confirmed the presence of τ_6 and η at the outer and inner sides of this transition zone, respectively. In the transition zone itself, two ternary compounds could be unambiguously characterized by XRD: $\tau_{1\text{-}9}$ which gave weak but numerous and characteristic diffraction lines and τ_{10} $Al_9Fe_4Si_3$ for which many strong diffraction lines very well fitted the angular positions and intensities reported by Krendelsberger et al. in ref [29] (hexagonal symmetry with a = 1.5518nm and c = 0.7297nm).

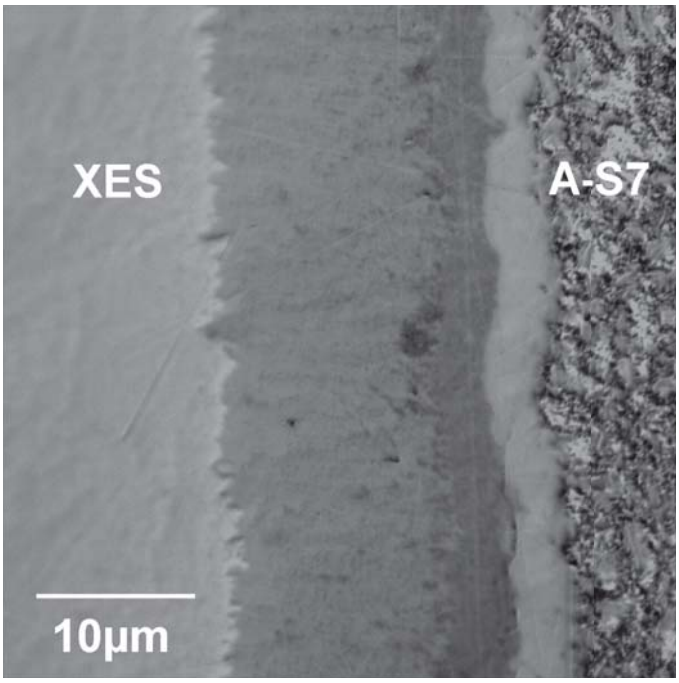


Fig. 5. The XES/A-S7G03 transition zone after 15 hours heating at 535°C (808K). Note the increase in thickness and the appearance of a third sub-layer by comparison with Fig. 3.

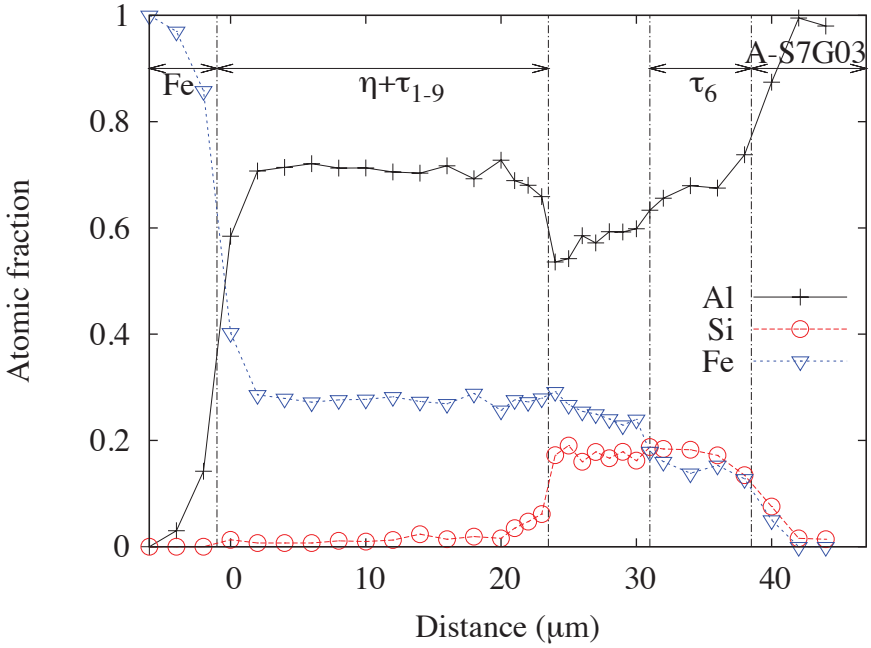


Fig. 6. Al, Fe and Si concentration profiles across the XES/ A-S7G03 reaction zone shown in Fig. 5, i.e. after 15h heating at 535°C (808K)

For long heat treatment times at 535°C (808K), t > 40 hours, not three but four sub-layers were distinguishable in the interface reaction zone that continued to grow between the low carbon steel plate and the A-S7G03 alloy film surrounding it, as shown in Fig. 7. It can be seen from the EPMA results reported in Fig. 8 that the Al, Fe and Si contents tended to remain constant in each of the four sub-layers. This means that the layers tended to become homogeneous or single-phased, except for the first thick inner sub-layer which invariably consisted of the η Al_5Fe_2 phase with dark-grey inclusions of the compound $\tau_{1\text{-}9}$ dispersed in it (d ≈ 1μm, Fig. 7). Although present throughout the whole η Al_5Fe_2 sub-layer, the dark-grey $\tau_{1\text{-}9}$ inclusions were also observed to gather together at its outer part where they formed a second and new sub-layer with a silicon content of 25-27at% (Fig. 7). The third sub-layer was previously a multi-phased transition zone in which the Al, Fe and Si contents varied continuously. This third sub-layer has now acquired a constant composition over a depth of nearly 10μm. More precisely, its averaged composition which is Al:Fe:Si = 56:25:19 in at% matches that of the ternary compound τ_{10} $Al_9Fe_4Si_3$ already identified by XRD after 20h heating. Finally, the outer sub-layer in contact with the aluminium alloy film has the same composition as previously, namely Al:Fe:Si = 66:16:18 in at%, which is the composition of the ternary compound τ_6. It is to note that between τ_{10} and τ_6, three points in the profile between 91.5 and 92μm match the composition of τ_2 (Al:Fe:Si = 62:18:20 in at%). The same observation was made in other places. Although not readily characterized by XRD, according to the isothermal section at 555°C (see Fig. 1), the presence of the compound τ_2 between τ_{10} and τ_6 is very likely.

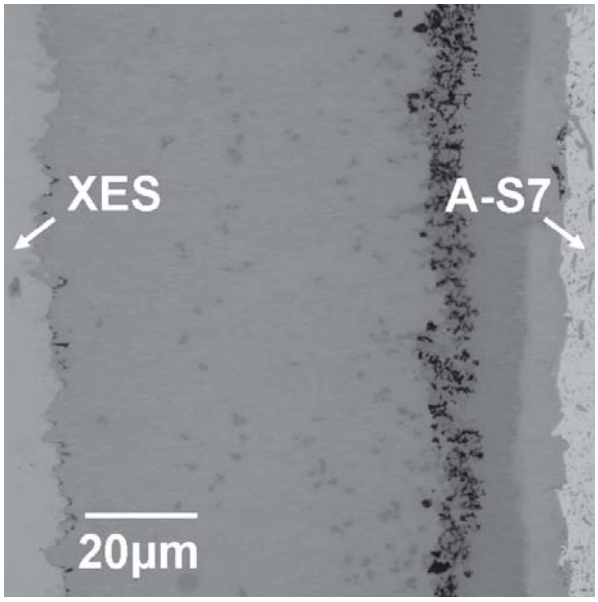


Fig. 7. The XES/ A-S7G03 reaction zone after 72h heating at 535°C (808K). Four different sub-layers are clearly distinguishable onto the XES substrate. Black points in the second sub-layer are pores.

It is to note that for all diffusion couples prepared, a single-phase transition zone depleted in silicon was observed in the Al-Si alloy adjoining the reaction zone. The thickness of this zone free of silicon crystals which will be designated as Al remained however limited: it did not exceed 15µm after 72h heating (Fig. 8). As to the A-S7G03 alloy located farther away, it always contained in addition to silicon crystals small platelets with a bright contrast in SEM which analysed for τ_6 by EPMA. The fact that these τ_6 platelets were present in all samples studied clearly indicates that in the solid state, the A-S7G03 alloy was saturated in iron even for the shortest heat-treatment durations.

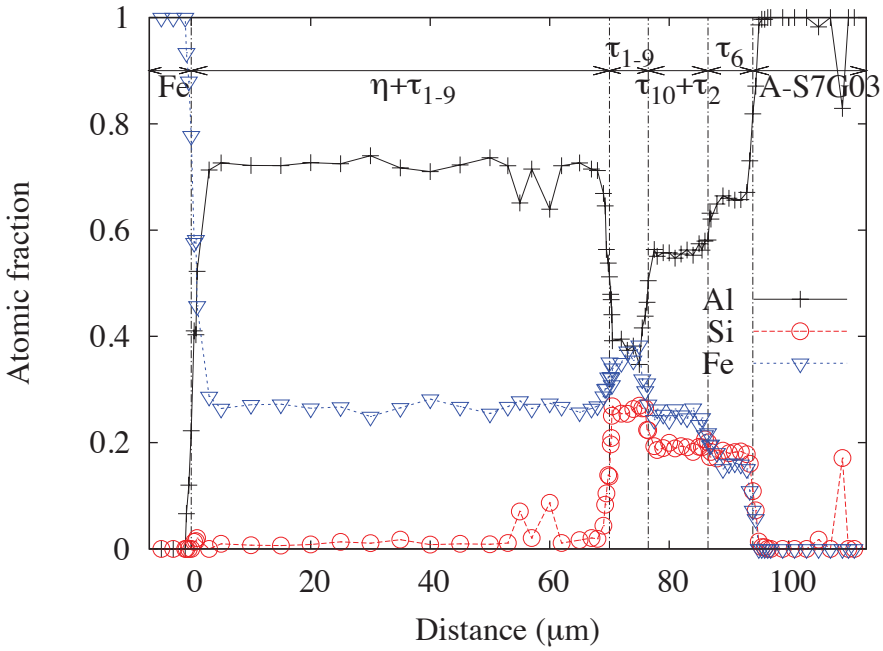


Fig. 8. Al, Fe and Si concentration profiles across the XES/ A-S7G03 reaction zone shown in Fig. 7, i.e. after 72h heating at 535°C (808K)

Another point which is worthy of note is that when the heat treatment duration increased, reaction zones representative of the chemical interaction process under study were more and more difficult to observe for two main reasons: first, observations after long time treatment were limited to places where the thickness of the alloy film was sufficient to properly feed in aluminium and silicon the growing reaction layer, namely more than 100µm for a reaction zone with a total thickness of 50µm; secondly, more and more holes appeared at the interface between the aluminium alloy and the τ_6 outer layer and the quality of the contact between the constituents was degraded.

3. 2. 2. Evolution of the layer thickness with the reaction time

Fig. 9 summarizes the averaged thicknesses measured for the different reaction sub-layers in XES/A-S7G03 samples heat-treated at 535°C (808K) for increasing durations. The general trend for each sub-layer as well as for the whole reaction layer is a decrease of the growth rate, dx/dt, as the thickness, x, increases, suggesting a parabolic growth law. The total thickness of the reaction layer and that of the $\eta+\tau_{1\text{-}9}$ sub-layer were then re-plotted as a function of the square root of the reaction time, t, in Fig. 10. Within the error bar on the experimental measurements, a linear dependence is obvious for both series. In particular, the experimental points representing the thickness of the whole reaction layer are well fitted by the following parabolic growth law:

$$x^2 = \mathrm{K}.t - \mathrm{b} \qquad (1)$$

With x and t expressed in meters and seconds, respectively, the value of the rate constant, K, is K = 4.045 10^{-14} $m^2.s^{-1}$. An analogous parabolic equation is valid for the $\eta+\tau_{1\text{-}9}$ sub-layer with K = 2.34 10^{-14} $m^2.s^{-1}$. It has been noticed that τ_5, the major reaction product in the simply aluminized samples, is rapidly converted upon solid state solution treatment into other compounds. Such a conversion should, however, need a certain time and this can justify why the parabolic growth of the reaction layer is a little delayed. Other examples of delayed parabolic growth are given in ref [34].

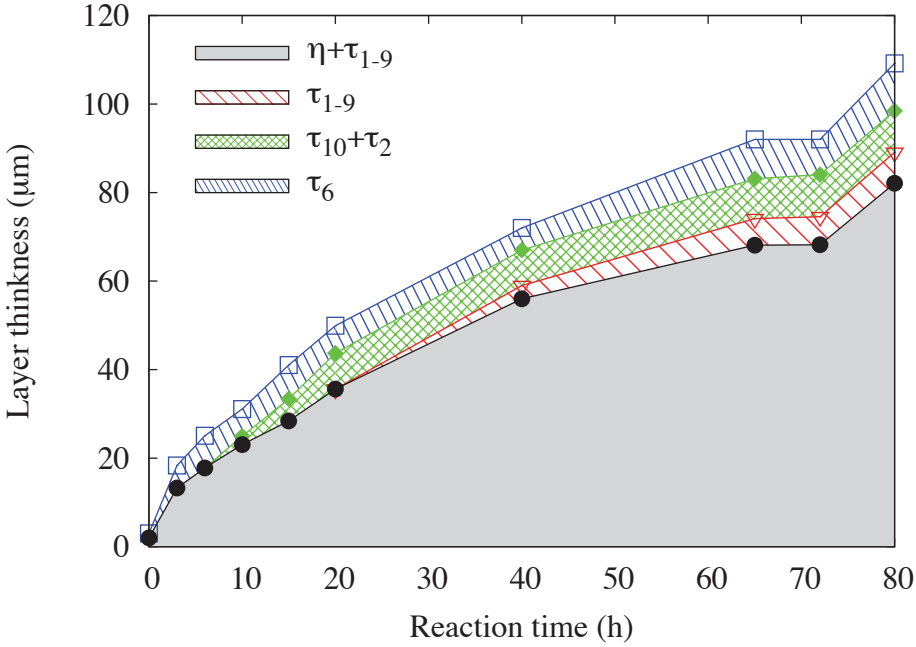


Fig. 9. Evolution with the reaction time of the thickness of the whole reaction zone and of its constituting sub-layers $\eta+\tau_{1\text{-}9}$, τ_1, $\tau_{10}+\tau_2$ and τ_6 in aluminized XES steel plates heat-treated at 535°C (808K) for different times

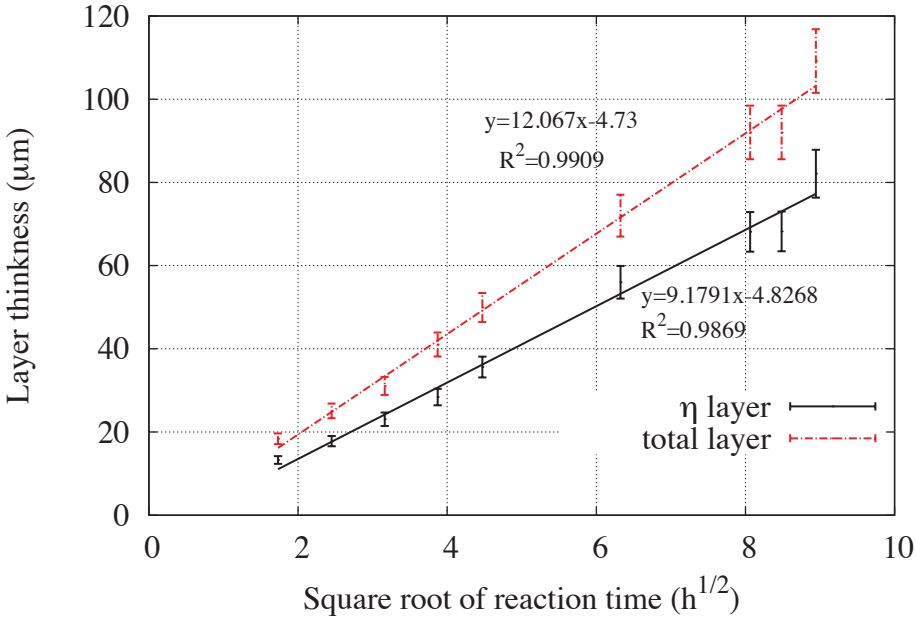


Fig 10. Nearly parabolic growth of the whole reaction layer (a) and of the $\eta+\tau_{1\text{-}9}$ sub-layer (b) for aluminized XES steel plates heat-treated at 535°C (808K) for increasing times

3. 2. 3. Effect of the temperature

Additional experiments were carried out by heat-treating XES/A-S7G03 samples at different temperatures ranging from 470 to 555°C (743-828K). Only the thickness of the reaction zone was observed to increase with the treatment temperature; neither the morphology in two, three or four sub-layers nor the composition of the sub-layers were notably affected. The values of the parabolic growth constant, K, determined at each temperature for the total reaction layer have been plotted in Arrhenius coordinates in Fig. 11. To the error bar on each determination, the temperature dependence of the growth constant, K in $m^2.s^{-1}$, can be expressed by the equation:

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \qquad (2)$$

where R is the gas constant ($R = 8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$), Q the activation energy in $J.mol^{-1}$ and T the temperature in Kelvin. The least squares method yields after conversion $K_0 = 4.37\ 10^{-4} m^2.s^{-1}$ and $Q = 153 kJ.mol^{-1}$. These values correspond to the solid straight line drawn in Fig. 11. Of course, equation (2) is also applicable to the $\eta + \tau_{1-9}$ inner sub-layer: Q keeps the same value whereas K_0 is slightly smaller ($2.46\ 10^{-4} m^2 s^{-1}$).

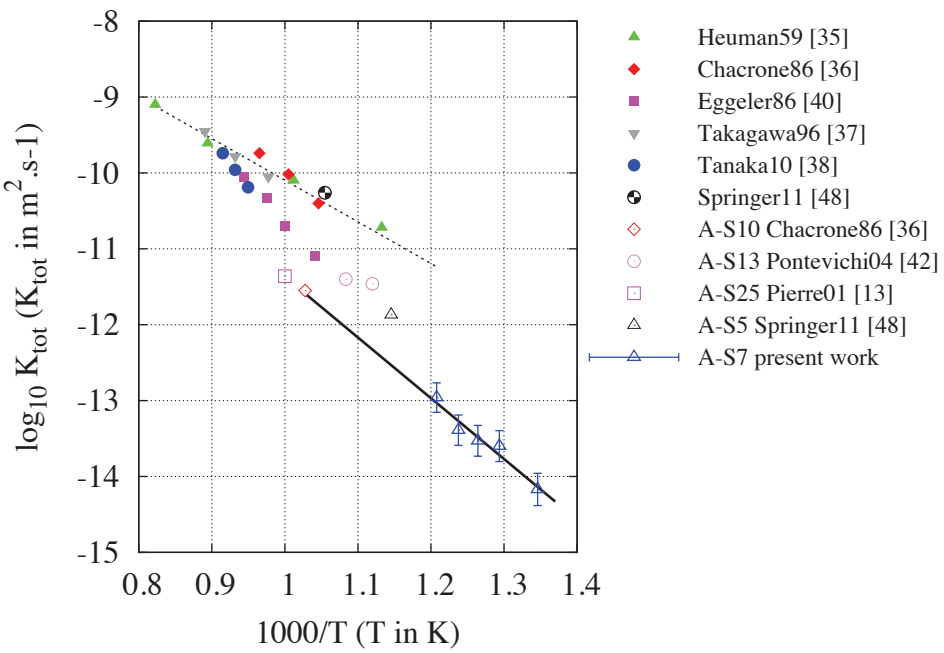


Fig. 11. Arrhenius plot of the growth constant, K, for the total reaction layer. Empty triangles with error bar: present work. Empty symbols: previous results obtained in iron saturated Al-Si liquid or semi-liquid alloys. Other plain symbols: results reported for iron or steel reacting with pure aluminium saturated in iron

For pure iron immersed in a bath of molten aluminium *saturated in iron*, parabolic growth proceeds with an activation energy Q in the range 90-120 $kJ.mol^{-1}$ [35-38]: the dotted straight line drawn in Fig. 11 corresponds to a Q value of 105 $kJ.mol^{-1}$. If a barrier layer is present at the interface, if aluminium is not saturated in iron or if iron contains alloying elements, much higher values of the activation energy Q can be found (up to 300 $kJ.mol^{-1}$) [39-41]. Addition of silicon to aluminium is known to decrease the value of the growth constant K (see empty

symbols in Fig. 11) and to raise the activation energy Q [9-11,13,36,42-44]. Results obtained in the present work after solid state interaction with an iron-saturated Al-Si alloy (empty triangles with error bar) are in line with this general trend.

3. 2. 4. Diffusion path and reaction mechanism

As a general rule for chemical interactions proceeding in semi-infinite diffusion couples, the thermally activated parabolic growth of an interface reaction layer characterizes a mechanism of growth kinetically controlled by the solid state volume diffusion of atoms through this layer. In view of Figs 10-11, it is logical to consider that the solid state chemical interaction at the steel/ A-S7G03 interface proceeds by such a mechanism. The fact that the reaction products tend to arrange themselves into distinct sub-layers according to a unique reaction layer sequence moreover suggests that steady state growth conditions tend to be established. In such steady state conditions, local phase equilibria exist at the different boundaries of the reaction zone and the reaction layer sequence corresponds to a diffusion path in the phase diagram of the relevant system at the temperature of the experiment [45]. For the steel/ A-S7G03 semi-infinite couple under study, the reaction layer sequence observed after long time solution treatment at 535-555°C (808-828K) is:

$$\alpha Fe/\ \eta\ Al_5Fe_2 + \tau_{1\text{-}9}/\ \tau_1/\ \tau_{10}/\ \tau_2/\ \tau_6/\ Al/\ Al\text{-}Si \qquad (3)$$

It can be seen in Fig. 1 that this sequence effectively corresponds to a diffusion path in the Al-Fe-Si ternary phase diagram (alloying elements other than Si can be neglected since none of them is present in detectable amount in the reaction products). To coincide perfectly with the continuous diffusion path drawn in Fig. 1, however, a solid solution of Al (and Si) in αFe and the ζAl_2Fe phase should be featuring in the experimental layer sequence. In fact, these phases may be present but under the form of extremely thin sub-layers. The reason should be the very large difference in the coefficients of interdiffusion of Al and Fe on the one hand in αFe and ζAl_2Fe ($D \sim 10^{-19} m^2.s^{-1}$ at 535°C (808K) [46,47]) and, on the other hand, in the compound η Al_5Fe_2 ($10^{-15} < D < 10^{-13}$ m^2s^{-1} at the same temperature [38]). To support this explanation, it will be mentioned that αFe and ζAl_2Fe were effectively characterized between iron and η Al_5Fe_2 at a steel/Al interface but transmission electron diffraction after focussed ion beam machining was needed [48].

In addition to the existence of local equilibria at the different interfaces, growth of a reaction zone by solid state volume diffusion must obey two other requirements: the mass balance must be preserved and intrinsic diffusion of species can only proceed down their activity gradient [45]. Concerning the mass balance, it can be seen in Fig. 1 that it is preserved since the diffusion path crosses the Fe/A-S7 line joining the end members of the couple. As to the activity gradient, it is worth remarking that for each of the three elements, the variation of its content at the crossing of the reaction zone is not monotonous (Fig. 8). To cross the entire reaction zone, each element has thus to diffuse up its concentration gradient. By constructing activity diagrams for Al, Fe and Si similar to the one presented in Fig. 12, we have verified that this was not incompatible with intrinsic diffusion down the activity gradient. One more time it is illustrated that in a ternary system, the activity and the concentration of the constituting elements may vary in opposite senses.

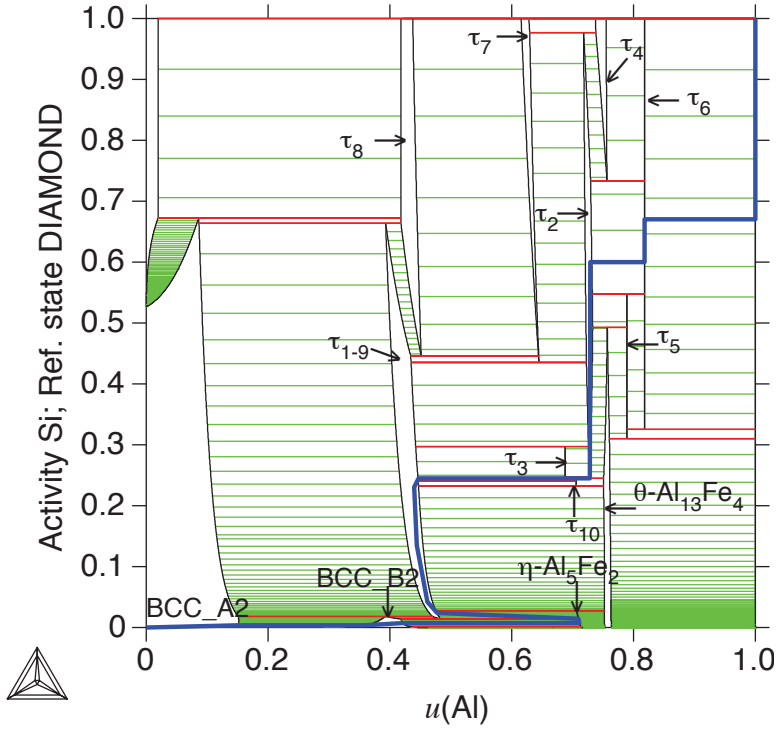


Fig. 12. Diffusion path in the Al-Fe-Si equilibrium phase diagram at 555°C represented in silicon activity (the THERMOCALC software and the database from ref [31] were used to draw the activity phase diagrams).

In all the reaction zones characterized after heat treatment, the η Al_5Fe_2+τ_{1-9} sub-layer was by far the thickest (it represented from two-third to four-fifths of the total reaction zone). This means that its rate of growth by solid state volume diffusion is the fastest compared to the other compounds. Anomalous fast rate interdiffusion in η Al_5Fe_2 during its formation at a Fe/Al interface has been recognized for a long time [35,38]. Considering the crystal structure of the phase (orthorhombic, Cmcm, a = 0.76559nm, b = 0.64154nm, c = 0.42184nm) with Al sites not fully occupied along directions parallel to the [001] row [49], Heumann and Dittrich proposed that growth preferentially proceeds in that direction by fast rate diffusion of Al atoms only [35]. According to Eggeler et al [10], silicon would slow down the Al diffusion process by occupying the Al vacancies. In experiments with and without graphite markers in which a η Al_5Fe_2 + τ_{1-9} sub-layer was formed [13], fast rate growth of η Al_5Fe_2 in the [001] direction and by unidirectional diffusion of Al atoms were confirmed.

This anomalous fast rate growth of η Al_5Fe_2 by unidirectional diffusion of Al atoms is of great importance since it is at the origin of an irreversible damaging of the metallurgical bond. Indeed the unbalanced diffusion of Al atoms to the Fe/ η Al_5Fe_2 reaction front where η Al_5Fe_2 is growing results in the formation of voids in the reaction zone and, more especially, at its outer part nearby the τ_6/ Al interface (Fig. 13). Development of such a porosity has been frequently observed in multiphase solid state diffusion couples [50,51] and in most cases attributed to the Kirkendall effect [52,53]. As a result of the development of Kirkendall voids, both the contact surface area and the bond strength decrease [54].

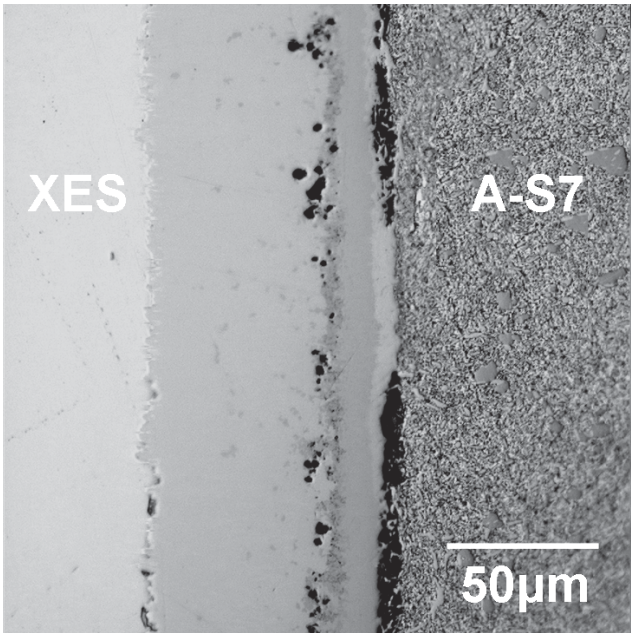


Fig. 13. Kirkendall voids in the XES/A-S7G03 reaction layer after long time heat treatment at 535°C (808K). Voids have preferentially developed at the outer part of the τ_6 sub-layer (near the τ_6/alloy interface) but some have also coalesced in the $\tau_{1\text{-}9}$ sub-layer

3. 2. 5. Effect of the silicon content in the alloy

To examine the influence of the silicon content in the Al-Si alloy, XES plates were aluminized by dip-coating as previously but instead of an A-S7G03 alloy, synthetic A-S3 (3wt%Si) and A-S17 (17wt%Si) alloys were used. After solution treatment for 20h at 535°C (808K), the morphology and constitution of the interface transition zones in XES/A-S3 and XES/A-S17 samples were quite the same as previously. Like for the XES/A-S7G03 couple after 20h heating, they consisted of an inner sub-layer of $\eta+\tau_{1\text{-}9}$ and of an outer sub-layer of τ_6 separated by a multi-phased brown-grey transition zone. Silicon crystals and τ_6 platelets were also present in the surrounding Al-Si alloy. The only difference lay in the total thickness of the reaction zone which was slightly smaller for the A-S17 alloy, 25-35µm, than for the A-S3 and A-S7G03 alloys, about 50µm. This change was mainly due to a variation in thickness of the $\eta+\tau_{1\text{-}9}$ inner sub-layer. As already mentioned in *Section 3.2.3*, silicon strongly influences the rate of growth of the η Al_5Fe_2 compound: the higher the silicon activity in it, the slower the rate of growth. Although the three Al-Si alloys are two-phased in the solid state which implies chemical activities for Al and Si constant and close to the unity, the flux of silicon atoms and the local activity of this element in the inner $\eta+\tau_{1\text{-}9}$ sub-layer may be slightly higher, as growth is proceeding, for an A-S17 alloy coating than for an A-S7 or an A-S3. This would explain the variation in thickness.

It is interesting to note that the reaction zone in four sub-layers shown in Fig. 7 is almost the same as that observed by Springer et al. for a steel/A-S5 couple reacted for 16h at 600°C (873K) in the semi-solid state [48]. This reaction zone is also very similar to that previously characterized at the surface of an iron plate after 16h heating at 727°C in a liquid Al-Si alloy saturated in iron and silicon (Fe/A-S25 couple) [13]. In the latter case, the only difference lay in the constitution of the outer layer made of τ_6 at 535°C and of τ_4 at 727°C, but this difference is not so important if one takes into account that τ_6 is not stable above 667°C (940K) [33]. The fact that the K value determined at 727°C for the Fe/A-S25 couple with a

liquid saturated in Si, and thus with a Si activity close to 1, is located on the linear fit of the present results (see the straight line drawn in Fig. 11) suggests both that the same growth mechanism would be operating whatever the state of the alloy (liquid or solid) and that the growth rate is correlated with the Si activity. The other K values reported in Fig. 11 for other Fe/Al-Si couples (empty symbols) more or less deviate from the straight line. For a part, the deviations are due to different silicon activities in the Al-Si alloy: indeed, activities vary from 0.8 for A-S13 at 620°C to 0.59 for A-S5 at 600°C (semi-solid state). For another part, other parameters such as the presence of alloying elements in steel or the fact that the alloy is not fully saturated in iron have to be taken into account, as already evoked in *Section 3.2.3*.

3. 3. Moulded blocks versus aluminized plates

In Fig. 14 are compared the total reaction layer thicknesses measured after heat treatment at 535°C (808K) with, on the one hand, XES/A-S7G03 aluminized steel plates and, on the other hand, 5mm thick slices cut in moulded blocks with a steel insert. It can be seen that, although initially larger, the mean thickness of the interface reaction zone increases at a slower rate for slices than for aluminized plates. For slices, moreover, a negative deviation to the parabolic growth law is obvious. After 15-20h heat treatment, a porous zone analogous to that shown in Fig. 13 was systematically observed at the τ_6/Al interface of slices whereas such a zone was not yet detectable in plates heat-treated under identical conditions. For longer heating times, connected holes resulting from the Kirkendall effect previously evoked were systematically observed in the slices and it became difficult to appreciate a mean thickness: in some rare places, growth had continued and four sub-layers were still observable whereas in other places, growth had stopped. This is traduced in Fig. 14 by considerable error bar widthening.

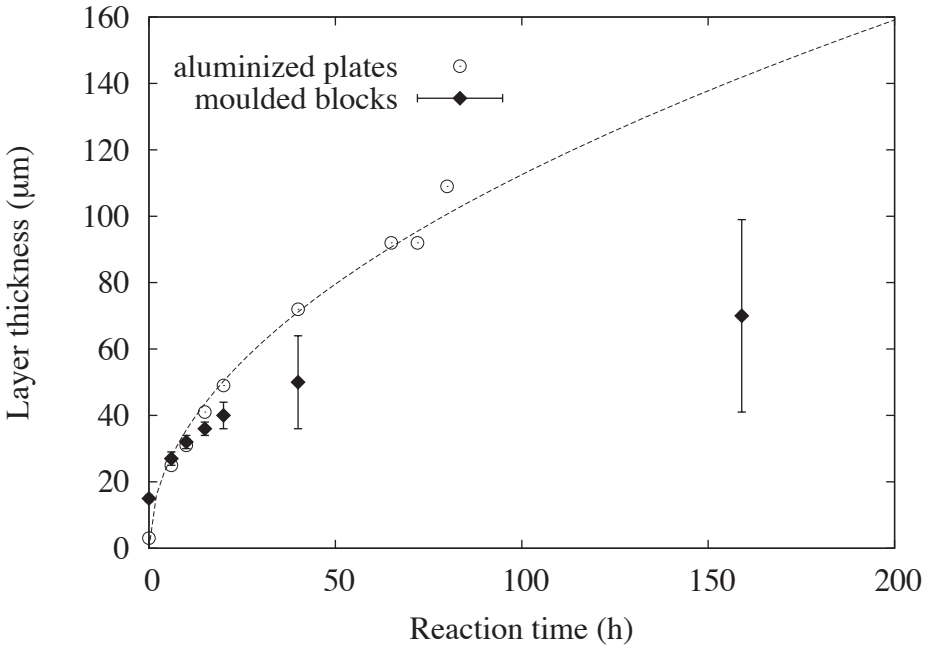


Fig. 14. Variation with the heat treatment time of the total reaction layer thickness at the XES/A-S7G03 interface in aluminized plates (empty circles) and slices cut in moulded blocks. The dotted line represents the ideal parabolic growth law

To obey the parabolic growth law, the contact surface area at the τ_6/alloy interface where Kirkendall voids develop must remain as large as possible. If no external pressure is applied, meeting this requirement implies a plastic deformation of the alloy. In this regard, the geometry of the aluminized steel plates which are covered with a thin and easily deformable alloy film is much more favourable than that of slices in which the steel plate is surrounded by a massive alloy disk difficult to deform. Moreover, the thin alloy layer covering the aluminized plates is continuous and can protect the underlying reaction zone from oxidation whereas for slices cut in blocks, paths for oxygen penetration into the reaction zone exist at both faces. In short, the Kirkendall effect is more pronounced and the penetration of oxygen in the reaction layer easier for slices than for aluminized plates. The latter effect of oxygen penetration was evidenced by an experiment in which the entire block was heat-treated at 535°C (808K) for 160h; slices were cut only thereafter. In comparison with a slice cut before heat-treatment, the reaction zone was effectively less irregular and significantly thicker: 80-100µm instead of 40-100µm.

Finally, it will be recalled that experiments on slices were carried out to simulate better a T6 solution treatment applied to a steel/Al-Si insert moulded casting. It thus clearly appears that if a metallurgical bond initially exists at the insert/ alloy interface, the combined effects of Kikendall voids formation and oxidation upon solution treatment will result in severe damage to the joint. Effectively, when such joints were characterized by 4-point bending, mechanical characteristics were obtained before heat treatment [55] whereas a solution treatment of only 2h at 535°C led to the systematic failure of the steel/A-S7G03 joint before testing.

4. Conclusion

The aim of the present work was to get a better insight into the solid state interface reaction processes that may develop between an iron base insert and a classical Al-Si foundry alloy (A-S7G03 or A356) in bimetallic parts made of these constituents and submitted to a solution heat treatment at 520-540 °C (793-813K).

It has been shown that heating at 535°C (808K) a low carbon steel plate in an iron-saturated A-S7G03 alloy results in the growth by solid state chemical interaction of a multi-phased interface reaction layer. As long as an intimate contact is insured at the steel/alloy interface, the reaction layer develops according to a nearly parabolic growth law $x^2 = K.t\text{-b}$, where x is the total layer thickness (in meters), t the reaction time (in seconds) and K the parabolic growth constant (in $m^2.s^{-1}$). In the temperature range 470-560°C (743-833K), the growth constant, K, is thermally activated. T being the temperature in Kelvin and R the gas constant ($R = 8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$), the growth constant K expresses as $K = K_0 \exp(-Q/RT)$ with $K_0 = 4.37\ 10^{-4} m^2 s^{-1}$ and $Q = 153\ kJ.mole^{-1}$.

Five binary and ternary compounds of the Al-Fe-Si system have been characterized in the growing reaction zone: $\eta\ Al_5Fe_2$, $\tau_{1\text{-}9}$, τ_2, τ_6 and τ_{10}. As the heat treatment time increased, these compounds tended to gather into different sub-layers. For long heat treatment times, more than 40h heating, they arranged themselves into the reaction layer sequence: αFe/ $\eta\ Al_5Fe_2 + \tau_{1\text{-}9}$/ τ_1/ τ_{10}/ τ_2/ τ_6/ Al/ Al-Si. That sequence corresponds to a diffusion path in the Al-Fe-Si phase diagram. All these features are consistent with a chemical reaction process controlled by solid state volume diffusion of the elements Al, Si and Fe through the entire reaction layer down their activity gradient.

Under conventional T6 solution treatment conditions, i.e. when massive bimetallic parts are heated at 520-540°C under air without external applied pressure, a negative deviation to the parabolic growth law is however very likely. The main reason for that deviation is the growth of Kirkendall voids at the alloy/reaction layer interface as a consequence of the unbalanced diffusion of aluminium atoms through the reaction zone to feed the growth of the aluminium-rich phase $\eta\ Al_5Fe_2$. As these voids coalesce at the τ_6/ Al interface and within the non-ductile outer τ_6 sub-layer, the contact surface area between the end members of the diffusion couple is gradually reduced. This not only slows down the solid state diffusion process but also weakens the metallurgical bond. If at the same time, oxygen can penetrate in the bond through some pre-existing cracks, the wedge effect of the aluminium oxide growing in the crack and in the voids will accentuate damaging of the interface bond.

Acknowledgements
SEM and EPMA characterizations were performed at the « Centre Technologique des Microstructures, CTμ, Université Lyon 1. Many thanks for assistance to the members of this service. Assistance of D. Grevey and A. Matthieu Univ Bourgogne Le Creusot is also acknowledge.

References

[1] Miyamoto N, Sato T, Horigome M, Saito G, Mihara T, Yamashita N, Shibata K, Takami T, Hirano M. Insert Casting Component, Cylinder Block, Method for Forming Coating on Insert Casting Component and Method for Manufacturing Cylinder Block. U.S. Patent WO2007007826; 2007.
[2] Nunney MJ. Light and Heavy Vehicle Technology, Fourth Edition. Butterworth-Heinemann; 2006.
[3] Bennett S. Modern Diesel Technology: Diesel Engines. Thomson Delmar Learning, Division of Thomson Learning; 2009.
[4] Zimnik K, Schöbel M, Reitinger B, Degischer HP, Noster U. Interface of steel inserts in Al-Si alloy castings. In: Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009:527.
[5] Sierra G, Peyre P, Deschaux Beaume F, Stuart D, Fras G. Mater Charact 2008;59:1705.
[6] Pan J, Yoshida M, Sasaki G, Fukunaga H, Fujimura H, Matsuura M. Scr Mat 2000;43:155-159.
[7] Choe KH, Park K, Kang B, Kim K, Lee K, Kim M. J Mat Sci Technol 2008;24:60.
[8] Guertler G. Aluminium 1969;45:368.
[9] Uchida Y, Fujita M, Hirose Y. Kinzoku Hyomen Gijutsu 1982;33:537.
[10] Eggeler G, Auer W, Kaesche H. J Mater Sci 1986;21:3348.
[11] Vaillant P, Petitet JP. J Mater Sci 1995;30:4659.
[12] Dillmann P, Regad B, Moulin G. J Mat Sci Lett 2000;19:907.
[13] Pierre D, Barbeau F, Peronnet M, Bosselet F, Viala J. Reaction layer sequences at the interface between iron and al-si alloys, in: Dimat 2000. Paris, France: Y. Limoge, J.L. Bocquet; 2000:1593.
[14] Gupta SP. Mater Charact 2002;49:269.
[15] Maitra T, Gupta SP. Mater Charact 2002;49:293.
[16] Fragner W, Zberg B, Sonnleitner R, Uggowitzer PJ, Löffler JF. Mater Sci Forum 2006;519-521:1157.
[17] Shih T, Tu S. Mater Sci Eng, A 2007;454-455:349.
[18] Brodova IG, Chikova OA, Vityunin MA, Shirinkina IG, Yablonskikh TI, Elokhina LV. Phys Metals Metallogr 2010;109:626.
[19] Bouayad A, Gerometta C, Radouani M, Saka A. J Adv Res Mech Eng 2010;1:226.
[20] Durrant G, Gallerneault M, Cantor B. J Mat Sci 1996;31:589.
[21] Viala JC, Peronnet M, Barbeau F, Bosselet F, Bouix J. Compos Part A 2002;33:1417.
[22] Dezellus O, Digonnet B, Sacerdote-Peronnet M, Bosselet F, Rouby D, Viala JC. Int J Adhes Adhes 2007;27:417.
[23] Kaufman JG, Rooy EL. Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes And Applications. ASM International; 2004.
[24] Thirugnanam A, Sukumaran K, Pillai U, Raghukandan K, Pai B. Mater Sci Eng, A 2007;445-446:405.
[25] Ghosh G. Aluminium–iron–silicon. In: Petzow G, Effenberg G, editors. Ternary Alloys, vol. 5. Weinheim: 1992. pp. 394-438.
[26] Ghosh G. Al-fe-si (aluminium - iron - silicon). In: Effenberg G, Ilyenko S, editors. Light Metal Systems. Part 2, vol. 11A2. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2005.
[27] Liu Z, Chang YA. Metall Mat Trans A 1999;30:1081.
[28] Bosselet F, Pontevichi S, Sacerdote-Peronnet M, Viala J. J Phys IV 2004;122:6.
[29] Krendelsberger N, Weitzer F, Schuster JC. Metall Mat Trans A 2007;38:1681.
[30] Raghavan V. J Phase Equilib Diffus 2009;30:184.

[31] Du Y, Schuster JC, Liu Z, Hu R, Nash P, Sun W, Zhang W, Wang J, Zhang L, Tang C, Zhu Z, Liu S, Ouyang Y, Zhang W, Krendelsberger N. Intermetallics 2008;16:554.
[32] Eleno L, Vezelý J, Sundman B, Cieslar M, Lacaze J. Mater Sci Forum 2010;649:523.
[33] Pontevichi S, Bosselet F, Peronnet M, Viala J. J Phys IV 2004;113:4.
[34] Dybkov VI. Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics, 2nd ed. Zurich, Switzeland: Trans Tech Pub Ltd; 2010.
[35] Heumann T, Dittrich S. Z Metall 1959;50:617.
[36] Chacrone A. Ph.D. Thesis, University of Metz, 1986 (available at ftp://ftp.scd.univ-metz.fr/pub/Theses).
[37] Takagawa T, Momono T, Katayama H. Chuzo Kogaku 1996;68:975.
[38] Tanaka Y, Kajihara M. J Mater Sci 2010;45:5676.
[39] Denner S, Jones R. Metals Technol 1977;4:167.
[40] Eggeler G, Auer W, Kaesche H. Z Metall 1986;77:239.
[41] Naoi D, Kajihara M. Mater Sci Eng, A 2007;459:375.
[42] Pontevichi S. Ph.D. Thesis, University Lyon 1, 2004.
[43] Gebhardt E, Obrowski W. Z Metall 1953;44:154.
[44] Calvillo PR, Suarez L, Houbaert Y. Defect Diffus Forum 2010;297-301:1042.
[45] van Loo F. Prog Solid State Chem 1990;20:47.
[46] Mehrer H. Diffusion in Solids, vol. 155. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007.
[47] Cui Y, Kato R, Omori T, Ohnuma I, Oikawa K, Kainuma R, Ishida K. Scr Mater 2010;62:171.
[48] Springer H, Kostka A, Payton E, Raabe D, Kaysser-Pyzalla A, Eggeler G. Acta Mater 2011;59:1586.
[49] Burkhardt U, Grin Y, Ellner M, Peters K. Acta Crystallogr B 1994;50:313.
[50] Borgenstam A, Hillert M. Acta Mater 2000;48:2765.
[51] Tomus D, Tsuchiya K, Inuzuka M, Sasaki M, Imai D, Ohmori T, Umemoto M. Scr Mater 2003;48:489.
[52] Smigelskas A, Kirkendall E. Trans AIME 1947;171:130.
[53] Paul A, van Dal MJH, Kodentsov AA, van Loo FJJ. Acta Mater 2004;52:623.
[54] Feinstein L, Bindell J. Thin Solid Films 1979;62:37.
[55] Zhe M, Dezellus O, Parry G, Braccini M, Viala JC. J Adhes Sci Technol 2011;in press.