



HAL
open science

Mouillabilité de surfaces hétérogènes (fer/oxyde) par un alliage de zinc liquide

Jules Diawara

► **To cite this version:**

Jules Diawara. Mouillabilité de surfaces hétérogènes (fer/oxyde) par un alliage de zinc liquide. Matériaux. Ecole Centrale Paris, 2011. Français. NNT : 2011ECAP0042 . tel-00658768

HAL Id: tel-00658768

<https://theses.hal.science/tel-00658768>

Submitted on 11 Jan 2012

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.

Mouillabilité de surfaces hétérogènes (fer/oxyde) par un alliage de zinc liquide.

Thèse
présentée par

Jules Diawara

Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'École Centrale des Arts et Manufactures

Spécialité : Science des Matériaux

Soutenue le ... Octobre 2011 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

M. Yves BIENVENU
M. Fiqiri HODAJ

Mines Paris, Paristech – CNRS
Grenoble INP

Industriels :

M. Alexey KOLTSO
M. Jean Michel MATAIGNE
M. Nikos EUSTATHOPOULOS

ArcelorMittal R&D, Maizières-Lès-Metz
ArcelorMittal, Montataire
SIMaP-LTPCM, ENSEEG

Direction de thèse :

Mme. Marie laurence GIORGI

LGPM – École Centrale Paris

Invités :

M. Nikos EUSTATHOPOULOS
M. Jean-Bernard GUILLOT

SIMaP-LTPCM, ENSEEG
LGPM – École Centrale Paris

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction..... | 6 |
| 1. Chapitre I : Étude bibliographique sur le mouillage | 9 |
| 1.1. Notions de capillarité..... | 9 |
| 1.1.1. La tension superficielle..... | 9 |
| 1.1.2. Loi de Laplace | 10 |
| 1.2. Notions de mouillage..... | 11 |
| 1.3. Notions de mouillage pour un système non idéal..... | 13 |
| 1.3.1. Hystérésis de l'angle de contact | 13 |
| 1.3.2. Influence de la rugosité de surface | 15 |
| 1.3.3. Influence de l'hétérogénéité chimique..... | 18 |
| 1.4. Mouillage réactif..... | 21 |
| 1.4.1. Description des différents cas de mouillage réactif..... | 22 |
| 1.4.1.1. Mouillage réactif avec dissolution..... | 22 |
| 1.4.1.2. Mouillage avec formation d'un composé | 24 |
| 1.4.2. Expériences de mouillage sur des surfaces hétérogènes..... | 26 |
| 1.5. Mouillage dynamique | 27 |
| 1.5.1. Cinétique de l'étalement | 27 |
| 1.5.2. Le mouillage forcé..... | 28 |
| 1.5.3. Modèle pour prédire le diamètre d'étalement maximal..... | 29 |
| 1.5.3.1. Modèle basé sur la conservation de l'énergie | 29 |
| 1.5.3.2. Effet de l'accélération de la goutte en régime capillaire..... | 32 |
| 1.6. Conclusions..... | 35 |
| 2. Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales | 37 |
| 2.1. Matériaux étudiés | 37 |
| 2.1.1. Métal liquide..... | 37 |
| 2.1.2. Substrats solides..... | 38 |
| 2.2. Mouillage par le métal liquide..... | 45 |
| 2.2.1. Dispositif de mouillage associé à un recuit long | 45 |
| 2.2.2. Paramètres mesurés lors des essais de mouillage | 48 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.3. | Oxydation sélective | 52 |
| 2.4. | Techniques de caractérisation des matériaux | 56 |
| 2.4.1. | Caractérisation géométrique des particules | 56 |
| 2.4.1.1. | Dimensions latérales des particules | 56 |
| 2.4.1.2. | Rugosité moyenne des substrats après recuit..... | 58 |
| 2.4.2. | Caractérisation élémentaire et chimique des particules..... | 59 |
| 2.4.3. | Caractérisation de l'oxydation interne..... | 62 |
| 2.5. | Présentation des essais de la thèse..... | 63 |
| 3. | Chapitre III : Élaboration de surfaces modèles..... | 67 |
| 3.1. | Description générale des surfaces après le recuit | 67 |
| 3.2. | Composition chimique des oxydes..... | 77 |
| 3.3. | Description géométrique des surfaces..... | 78 |
| 3.4. | Conclusions..... | 78 |
| 4. | Chapitre IV : Mouillage des surfaces hétérogènes fer/silice..... | 81 |
| 4.1. | Description générale de l'étalement des gouttes d'alliages Zn-Al..... | 81 |
| 4.2. | Paramètres dynamiques..... | 81 |
| 4.3. | Paramètres statiques | 96 |
| 4.4. | Interprétation des résultats du mouillage par Zn-Al..... | 96 |
| 4.4.1. | Comparaison de nos résultats avec la bibliographie..... | 96 |
| 4.4.2. | Évolution de l'angle de contact en cours d'étalement..... | 98 |
| 4.4.3. | Évolution du diamètre d'étalement en cours d'étalement | 102 |
| 4.4.4. | Comparaison avec un acier industriel..... | 107 |
| 5. | Chapitre V : Mouillage forcé – Influence de l'énergie cinétique sur le mouillage de l'acier IFTi par l'alliage de Zn-Al (0,2% m.)..... | 111 |
| 5.1. | Description de l'étalement | 111 |
| 5.1.1. | Paramètres dynamiques | 111 |
| 5.1.2. | Paramètres statiques..... | 117 |
| 5.2. | Interprétation des résultats du mouillage..... | 117 |
| 5.3. | Conclusions..... | 126 |
| 6. | Chapitre VI – Application au procédé de galvanisation industriel..... | 127 |

| | |
|---|------------|
| 6.1. Brève revue bibliographique de l'oxydation sélective externe des aciers ferritiques | 127 |
| 6.1.1. Conditions expérimentales du recuit | 127 |
| 6.1.2. Techniques de caractérisation..... | 128 |
| 6.1.3. Principaux résultats expérimentaux pour les aciers ferritiques | 129 |
| 6.1.3.1. Le fer et les oxydes de fer en surface..... | 129 |
| 6.1.3.2. Oxydation sélective des éléments d'alliage les moins nobles..... | 129 |
| 6.2. Oxydation sélective des alliages <i>Fe – Si</i> | 132 |
| 6.2.1. Description générale des surfaces après le recuit | 132 |
| 6.2.2. Composition chimique en extrême surface..... | 141 |
| 6.2.3. Paramètres géométriques des oxydes | 144 |
| 6.3. Prédiction du mouillage sur ces surfaces | 145 |
| 6.3.1. Comparaison des surfaces recuit court / recuit long..... | 145 |
| 6.3.2. Mouillage des surfaces hétérogènes | 149 |
| 6.3.3. Effet de l'énergie cinétique..... | 150 |
| Conclusions et perspectives | 153 |
| Références bibliographiques | 157 |
| Nomenclature | 163 |
| Liste des figures | 165 |
| Liste des tableaux | 173 |
| A. Annexe A – Point de gel et point de rosée en fonction de la pression partielle d'eau | 175 |
| B. Annexe B – Description de la technique de la réplique extractive | 177 |
| C. Annexe C – Méthode de détermination du taux de couverture par les oxydes avec <i>Photoshop</i> et <i>ImageJ</i> | 181 |
| D. Annexe D – Méthode de détermination de l'angle de contact | 185 |
| E. Annexe E – Résultats complémentaires sur le mouillage des surfaces hétérogènes fer/silice | 187 |

Introduction

Le mouillage d'un métal solide par un métal liquide est d'une grande importance technologique. En effet, de nombreux procédés industriels de fabrication sont concernés par le phénomène de mouillage [1]. La soudure, le brasage, l'étamage et la galvanisation en sont quelques exemples.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés au procédé de galvanisation en continu de tôles d'aciers destinées à l'industrie automobile. Ce procédé vise à protéger la surface de l'acier contre la corrosion. Les pièces d'acier à revêtir sont immergées dans un bain de zinc fondu (alliage métallique liquide riche en zinc) pendant un très court instant (3 secondes environ). À la sortie du bain, les tôles d'acier sont recouvertes d'une fine couche de revêtement d'une épaisseur de quelques dizaines de microns. Les phénomènes liés au mouillage interviennent notamment lors des étapes d'immersion et d'émersion des pièces dans le bain. Lors de ces dernières décennies, la galvanisation en continu de tôles d'acier s'est beaucoup développée pour répondre au besoin de mieux protéger les tôles destinées aux carrosseries des véhicules [2].

Lors du procédé de galvanisation en continu, les tôles d'acier à revêtir sont recuites à une température comprise entre 780 et 850 °C avant leur immersion dans le bain de zinc liquide. Ce recuit, effectué sous une atmosphère réductrice composée d'un mélange d'azote et d'hydrogène à faible pression partielle d'eau (point de rosée compris entre – 50 et – 30°C) vise deux objectifs :

- ✚ d'abord la recristallisation de l'acier. Cette étape vise à éliminer l'érouissage de l'acier résultant de l'opération de laminage à froid afin d'améliorer la formabilité de l'acier,
- ✚ ensuite la réduction des oxydes de surface. Les oxydes de fer formés pendant le laminage à froid sont réduits dans une atmosphère N_2-H_2 (5 %vol.), ce qui va favoriser un bon mouillage de l'acier par le zinc liquide et donc les réactions de galvanisation.

Afin d'améliorer la sécurité passive des véhicules tout en réduisant leur masse et leur consommation énergétique, des nouveaux aciers à haute limite d'élasticité sont de plus en plus utilisés dans l'industrie automobile (fabrication de berceaux moteurs, renforts, barres anti-collisions et tôles pour carrosseries). Ces aciers contiennent des teneurs élevées en éléments d'addition moins nobles que le fer (B, Mn, Si, P, Cr, Al). Pendant l'opération de recuit, on assiste à une ségrégation et une oxydation sélective de ces éléments à la surface de l'acier. En sortie de recuit, la surface de l'acier est ainsi composée de fer métallique (mouillé par le zinc liquide) et de particules ou de films d'oxydes (non mouillés par le zinc liquide). Ces particules d'oxydes peuvent provoquer des défauts dans le revêtement final liés au démouillage du métal liquide. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au mouillage par un bain de galvanisation de surfaces hétérogènes fer / oxydes.

Dans la galvanisation en continu, l'acier est immergé dans un alliage de zinc liquide. La composition qui nous intéresse est du zinc contenant 0,2 %m d'aluminium et saturé en fer. Cette composition est l'une des plus répandues pour l'élaboration de tôles galvanisées pour l'automobile. Dans ce cas, il se produit deux réactions sur la surface de l'acier : la dissolution du fer et la germination et la croissance d'un alliage riche en fer et en aluminium, noté $Fe_2Al_5Zn_x$ [2]. Le mouillage est donc réactif.

L'objectif principal de ce travail de thèse, est donc l'étude du mouillage d'un acier *IFTi* (*Interstitial Free Titanium*) et d'alliages binaires fer – silicium partiellement oxydés par un alliage liquide de zinc et d'aluminium (0,2 %m.) saturé en fer (composition caractéristique d'un bain de galvanisation en continu). Nous avons choisi d'utiliser la méthode de chute de goutte pour caractériser le mouillage. L'étalement de la

goutte de zinc liquide sur la surface du substrat solide est observé et filmé à l'aide d'une caméra rapide (vitesse d'acquisition de 1000 images par seconde). Les surfaces modèles fer / oxydes sont élaborées in-situ dans le four de mouillage, avant le dépôt de la goutte, par un traitement thermique à haute température dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène. Les surfaces obtenues ne correspondent pas aux surfaces que l'on obtiendrait pour le même substrat pendant le recuit continu qui dure moins longtemps (quelques minutes) que ce traitement thermique (quelques heures). Pour pouvoir extrapoler nos mesures de mouillage à la galvanisation en continu, nous avons également recuit nos échantillons avec un profil de température caractéristique du recuit continu industriel.

Dans un premier chapitre, nous nous intéresserons aux études déjà réalisées dans les systèmes réactifs. Nous présenterons les lois fondamentales de la capillarité et du mouillage. Ensuite, nous décrirons les deux principaux types de défauts de surface qui influencent le mouillage : la rugosité et l'hétérogénéité chimique. Puis, nous présenterons quelques études théoriques et expérimentales du mouillage de surfaces rugueuses ou hétérogènes dans les systèmes réactifs. Enfin, nous aborderons le mouillage dynamique où nous décrirons la cinétique d'étalement d'un liquide sur un substrat solide et le mouillage forcé.

Dans un second chapitre, nous présenterons les méthodes expérimentales et les matériaux utilisés lors de notre étude. Le but de ce travail étant d'étudier le mouillage de surfaces hétérogènes par du zinc liquide, nous avons choisi des alliages binaires $Fe - Si$ et un acier industriel $IFTi$. Un recuit sous N_2-H_2 permet d'obtenir des surfaces hétérogènes métal / oxydes qui sont caractérisées par différentes techniques que nous décrirons.

Dans un troisième chapitre, nous présenterons une description générale des surfaces obtenues après le recuit long et nous donnerons la composition chimique des particules d'oxydes qui couvrent partiellement ces surfaces.

Dans un quatrième chapitre, nous présenterons nos résultats expérimentaux sur le mouillage associé au recuit long. Ces résultats seront ensuite analysés, interprétés et discutés.

Dans un cinquième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux de l'influence de l'énergie cinétique de la goutte sur le mouillage pour le système $IFTi / Zn-Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

Dans un sixième et dernier chapitre, nous présenterons l'application de nos résultats au procédé industriel de galvanisation. Nous présenterons d'abord une brève étude bibliographique sur l'oxydation sélective externe des aciers ferritiques. Ensuite, nous présenterons les résultats de l'oxydation sélective des alliages $Fe - Si$. Et enfin, nous aborderons la prédiction du mouillage des surfaces hétérogènes associé au recuit court représentatif du recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation.

En conclusion, nous présenterons une synthèse de nos résultats et proposerons des suggestions pouvant permettre de répondre aux interrogations suscitées par ce travail.

1. Chapitre I : Étude bibliographique sur le mouillage

Le mouillage d'un solide par un liquide est un phénomène de surface au cours duquel la surface du solide est recouverte par le liquide. Le mouillage peut être classé en deux catégories, le mouillage non réactif et le mouillage réactif [1]. Dans notre étude, le mouillage que nous considérons est réactif pour les systèmes composés d'alliages binaires $Fe - Si$ et d'un acier industriel $IFTi$ partiellement oxydés et de l'alliage liquide $Zn - Al$ (0,2% m.) saturé en fer.

Une autre classification a été proposée par Schwartz et Tejada [3], le mouillage spontané et le mouillage forcé. Le mouillage spontané est décrit par l'étalement d'une goutte de liquide sur une surface solide sans perturbation extérieure. Dans le cas où la goutte a une énergie cinétique initiale, on parle de mouillage forcé. Par exemple, l'étalement d'une goutte d'eau après son impact sur une surface à partir d'une certaine hauteur de chute est qualifié de mouillage forcé. La goutte acquiert une énergie cinétique au moment de sa chute, c'est cette énergie cinétique qui force l'étalement initial de la goutte.

Dans ce premier chapitre, nous allons rappeler tout d'abord les lois fondamentales du phénomène de capillarité qui joue un rôle majeur lors des procédés faisant intervenir le mouillage. Puis nous nous intéresserons au mouillage des surfaces hétérogènes, c'est-à-dire, des surfaces qui présentent des défauts physiques et/ou chimiques, comme c'est souvent le cas dans la réalité. Ensuite, nous présenterons les principaux modèles utilisés pour l'étude du comportement d'une goutte qui tombe sur une surface solide. Enfin, nous présenterons un bref résumé des résultats expérimentaux que nous avons pu rencontrer dans les quelques études publiées sur le mouillage forcé.

1.1. Notions de capillarité

L'étude des phénomènes capillaires a commencé au début du XIX^{ème} siècle avec Pierre Simon Laplace (1749 – 1827) et Thomas Young (1773 – 1829). La capillarité regroupe l'ensemble des phénomènes qui se produisent aux interfaces entre deux liquides non miscibles, ou entre un liquide et un gaz. Dans une phase condensée, les molécules sont soumises à des interactions attractives avec leurs voisines et acquièrent une stabilité supplémentaire à être entourées par leurs semblables [4]. Cependant, les molécules qui se trouvent à une interface liquide/gaz ou liquide/liquide sont dans une situation défavorable par rapport aux molécules au sein de la matière. Une interface a donc un coût énergétique appelé énergie de surface et proportionnel au nombre de molécules à l'interface (donc à l'aire de cette surface). La forme des interfaces liquides résulte d'une minimisation de cette énergie de surface compte tenu des contraintes extérieures telle que la pesanteur. Lorsque les phénomènes capillaires sont les seuls en jeu, la forme issue de cette minimisation de surface est une sphère. Ainsi, une petite goutte en chute libre dans l'air est sphérique et une autre posée sur la surface d'un solide présente la forme d'une calotte sphérique.

La capillarité permet également d'expliquer les phénomènes d'étalement de liquides posés sur des substrats solides ou liquides. Pour décrire quantitativement le mouillage, il faut prendre en considération les énergies de surface relatives aux interfaces solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur. Nous énoncerons dans les paragraphes suivants les lois relatives à ces phénomènes.

1.1.1. La tension superficielle

Comme nous l'avons décrit précédemment, un liquide aura tendance à exposer un minimum de surface. Ainsi, pour augmenter l'aire de la surface d'un liquide de A à $A + dA$, il faudra fournir un travail δW tel que :

$$\delta W = \sigma_{LV} \cdot dA \quad (1.1)$$

où σ_{LV} est la tension superficielle, appelée également énergie de surface et exprimée en J/m². Les indices L et V font référence au liquide et à la vapeur environnante respectivement. De la même manière, nous pouvons caractériser l'interface entre deux phases non miscibles par la tension interfaciale σ_{AB} . L'exemple représenté sur la figure 1.1 permet traditionnellement de décrire ce phénomène : un film de liquide est maintenu dans un cadre dont l'un des quatre côtés peut se déplacer librement. Pour déplacer le côté mobile, il faut exercer une force F qui est égale à $2\sigma_{LV} \cdot l$ (avec l la longueur du côté mobile).

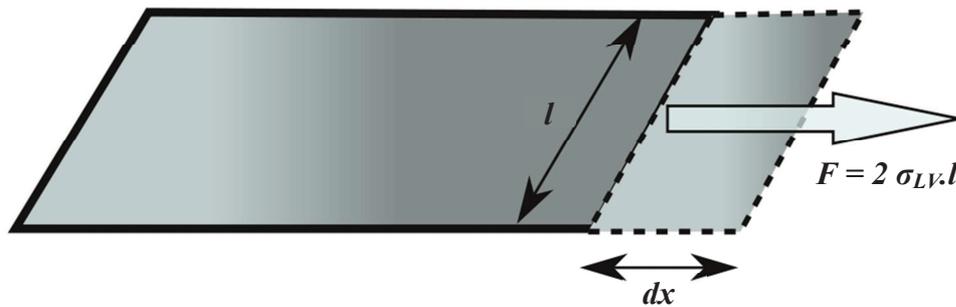


Figure 1.1 – Schéma illustratif de la tension superficielle.

Nous pouvons également définir la tension superficielle par l'augmentation de l'énergie libre d'Helmholtz F qui accompagne l'augmentation de surface :

$$\sigma_{LV} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n} \quad (1.2)$$

où T est la température, V le volume total et n est le nombre de moles de molécules.

1.1.2. Loi de Laplace

La traversée de l'interface entre un liquide et un autre fluide s'accompagne d'une variation de la pression $\Delta P = P_{int} - P_{ext}$. P_{int} et P_{ext} désignent les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte respectivement. Prenons l'exemple du cas particulier d'une sphère de rayon R et considérons un accroissement infinitésimal dR de ce rayon (fig. 1.2).

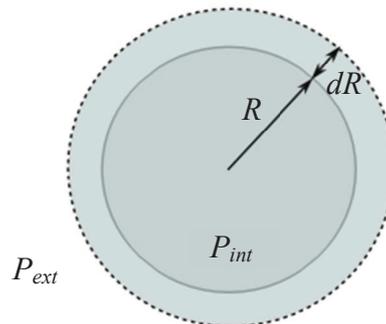


Figure 1.2 – Goutte de rayon R et de pression interne P_{int} placée dans une atmosphère de pression P_{ext} .

Le travail des forces de pression associé à cette transformation vaut :

$$\delta W = (P_{int} - P_{ext}) \cdot dV \quad (1.3)$$

où $dV = 4\pi R^2 dR$. L'augmentation de l'énergie de surface de cette sphère ainsi agrandie vaut :

$$dE = \sigma dA = \sigma \cdot 8\pi R dR \quad (1.4)$$

avec σ la tension de surface. L'équilibre mécanique du système conduit à la relation suivante :

$$\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\sigma}{R} \quad (1.5)$$

Exprimée par Laplace en 1805 [5], et connue sous le nom d'équation de Laplace, cette équation se généralise à toute interface de courbure C :

$$\Delta P = \sigma \cdot C = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.6)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point de l'interface considérée. Ainsi, dans tous les cas, il y a une augmentation de pression du côté de la concavité de l'interface. Cette équation est d'une grande importance car, elle permet de déterminer le profil d'une goutte ou d'un ménisque lors de l'ascension d'un liquide le long d'une paroi solide.

1.2. Notions de mouillage

Le mouillage caractérise l'étalement d'un liquide sur un substrat solide. Il permet de décrire l'extension de la surface de contact entre un liquide et un solide [6,7].

Considérons un substrat solide plan, indéformable, lisse, homogène chimiquement et partiellement mouillé par un liquide. L'intersection de l'interface liquide/vapeur avec la surface solide est appelée la ligne de contact ou ligne triple (LT) (fig. 1.3). Lorsque l'on met en contact une goutte de liquide avec une surface solide, il se forme à l'intersection entre les trois phases (liquide, solide, vapeur) un angle appelé angle de contact. La valeur à l'équilibre de l'angle de contact, appelé angle de Young et noté θ_Y peut être déterminée suivant deux méthodes différentes.

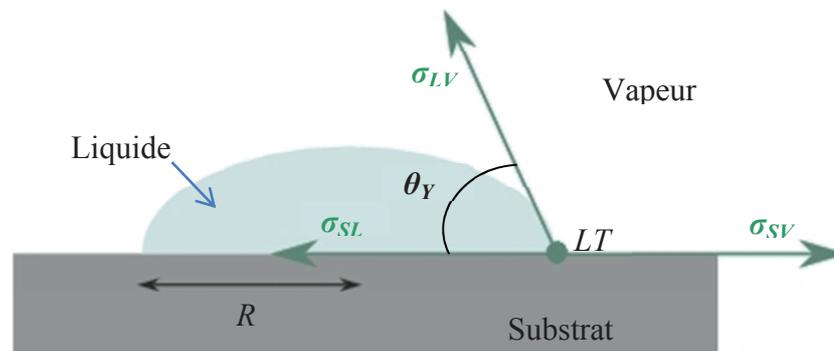


Figure 1.3 – Détermination de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur un substrat solide.

La première consiste à équilibrer les forces capillaires agissant sur la ligne triple, qui sont, par unité de longueur, les tensions interfaciales entre les trois phases. La projection de l'équilibre des forces sur le plan du solide permet d'obtenir la relation de Young :

$$\sigma_{LV} \cdot \cos\theta_Y = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (1.7)$$

La seconde méthode consiste à calculer la variation de l'énergie libre d'Helmholtz par unité de longueur dF lorsque l'on déplace la ligne triple d'une distance dx :

$$dF = -\sigma_{SV} dx + \sigma_{SL} dx + \sigma_{LV} \cos\theta_Y dx \quad (1.8)$$

Cette variation est nulle à l'équilibre, ce qui conduit à la relation décrite par l'équation (1.7).

Le mouillage peut également être caractérisé à partir de la vitesse d'étalement du liquide notée U et présentée dans l'équation (1.9). Elle définit la vitesse de la ligne triple, vitesse à laquelle la goutte de liquide s'étale et mouille la surface du solide. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que la température du système, les tensions interfaciales, la viscosité du liquide et les réactions chimiques qui se déroulent à l'interface solide/liquide.

$$U = \frac{dR}{dt} \quad (1.9)$$

avec R , le rayon de la surface de contact de la goutte avec le solide comme indiqué sur la figure 1.3 et t , le temps.

Dans la mesure où nous nous intéressons à la zone qui entoure la ligne triple, il est important de définir l'échelle d'observation, c'est-à-dire la valeur de λ_m (fig. 1.4), qui représente le diamètre de la zone considérée. Cette valeur est choisie de manière à ce qu'elle soit très grande par rapport à la longueur de la portée des interactions atomiques ou moléculaires (de l'ordre de 1 nm pour les systèmes métalliques), mais très petite par rapport au rayon de la goutte, qui est de taille millimétrique. La figure 1.4 permet d'illustrer la différence entre l'angle de contact microscopique θ_m et l'angle de contact obtenu à l'échelle macroscopique, noté θ_Y .

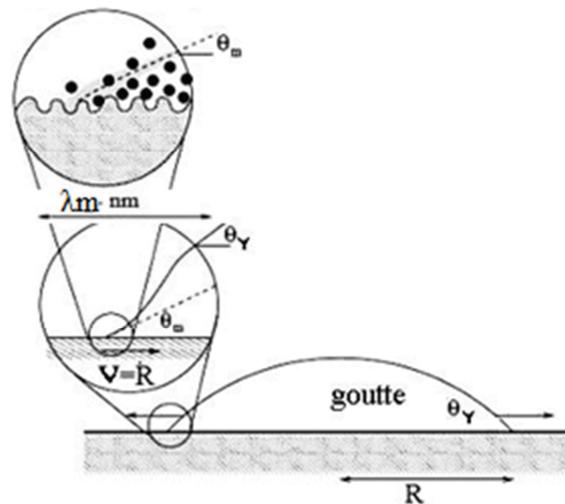


Figure 1.4 – Angle de contact à l'échelle macroscopique et microscopique [8].

Expérimentalement, nous mesurons l'angle de contact dynamique, c'est-à-dire l'angle obtenu au cours de l'étalement de la goutte en fonction du temps. L'angle obtenu à la fin de l'étalement de la goutte est nommé angle de contact statique.

Afin de différencier le mouillage partiel du mouillage total, nous allons introduire le paramètre d'étalement noté S . Il permet de comparer les tensions de surface du solide sec et du solide mouillé, et il s'exprime selon l'équation (1.10).

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV}) \quad (1.10)$$

Dans le cas où $S > 0$, le mouillage est total (fig. 1.5-b). Le liquide s'étale complètement pour minimiser l'énergie du système. Il en résulte un film d'épaisseur nanométrique. En revanche, si $S < 0$, le mouillage est partiel (fig. 1.5-a). Le liquide ne s'étale pas complètement et forme à l'équilibre une calotte sphérique. La goutte de liquide va former avec la surface un angle de contact θ_Y défini précédemment.

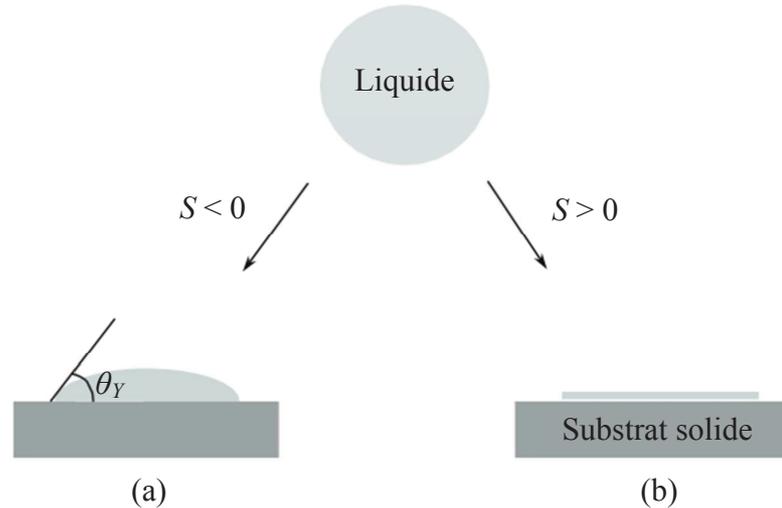


Figure 1.5 – Les deux types de mouillage : (a) le mouillage partiel, et (b) le mouillage total.

On pourra dire que le liquide est mouillant si $\theta_Y \leq \frac{\pi}{2}$, et non mouillant si $\theta_Y > \frac{\pi}{2}$.

1.3. Notions de mouillage pour un système non idéal

À partir des informations tirées de la littérature [1,7,9-11], on peut dire que le mouillage d'un solide par un liquide est très sensible à un grand nombre de facteurs. Que le système soit réactif ou non réactif, le mouillage dépend du système (c'est-à-dire des propriétés physico-chimiques du métal liquide et du substrat solide, de la rugosité et de l'hétérogénéité chimique de la surface, ainsi que des conditions atmosphériques et de la température).

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord définir l'hystérésis d'angle de contact, ensuite nous discuterons de l'influence de la rugosité et de l'hétérogénéité chimique de la surface sur le mouillage.

1.3.1. Hystérésis de l'angle de contact

Considérons un système solide/liquide/vapeur, l'équation de Young prédit un angle de contact unique qui ne dépend que des énergies interfaciales des différentes phases au niveau de la ligne triple. Or, en pratique, l'angle de contact observé n'est pas unique. En effet, si nous gonflons une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide (fig. 1.6-a), la valeur de l'angle de contact apparent θ_{app} peut être supérieure à celle de l'angle de contact d'équilibre θ_Y sans que la ligne triple ne se mette en mouvement. L'angle de contact apparent augmente et dès qu'il atteint une valeur seuil θ_a , la ligne triple se déplace. Cet angle noté θ_a est appelé angle d'avancée. Inversement, si on dégonfle cette même goutte de liquide (fig. 1.6-b), θ_{app} peut décroître jusqu'à une valeur limite θ_r à partir de laquelle la ligne triple se décroche. Cet angle noté θ_r

est appelé angle de reculée. On peut donc observer toutes les valeurs possibles d'angle de contact dans l'intervalle $[\theta_r, \theta_a]$.

On caractérise ainsi l'hystérésis de l'angle de contact par la différence $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ ou par la grandeur du même nom que nous définirons par $H = \cos\theta_r - \cos\theta_a$. Ce phénomène d'hystérésis d'angle de contact est dû à la présence de défauts sur la surface du solide. Ces défauts peuvent être classés en deux catégories : les défauts physiques (rugosité) et l'hétérogénéité chimique [1,7].

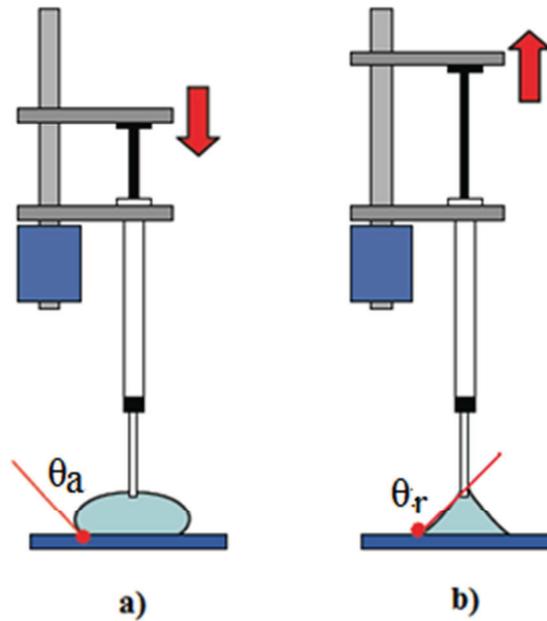


Figure 1.6 – Hystérésis de l'angle de contact a) angle d'avancée et b) angle de reculée.

Nous pouvons citer deux exemples pour décrire ce mécanisme d'hystérésis. Dans le premier exemple illustrant un défaut physique (*fig. 1.7*), la ligne triple se déplace sur un solide homogène mais rencontre un défaut de surface dont l'angle d'ouverture est β . Au point A, l'angle de contact apparent θ_{app} peut prendre toutes les valeurs comprises entre l'angle de Young θ_Y et $\theta_Y + \pi - \beta$ par rapport à l'horizontale.

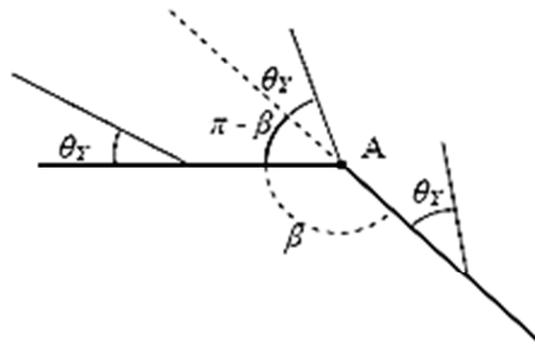


Figure 1.7 – Ancrage de la *LT* sur un défaut présent à la surface du solide [1,7].

Dans le second exemple illustrant un défaut chimique (*fig. 1.8*), le liquide recule sur un solide qui présente un défaut plus mouillable que le reste de la surface. La ligne triple se déplace donc vers la droite et rencontre le défaut (*fig. 1.8-a*). Ce défaut retient la ligne triple qui se déforme (*fig. 1.8-b*) avant de se

décrocher (fig. 1.8-c). Pour arracher la ligne triple du défaut, il faut donc augmenter la force F_c (par unité de longueur) appliquée sur la ligne triple et qui s'exprime par :

$$F_c = \sigma_{LV} (\cos \theta_{app} - \cos \theta_Y) \quad (1.11)$$

Cela revient à diminuer la valeur de l'angle apparent θ_{app} . La ligne triple reste donc immobile pour des angles inférieurs à θ_Y .

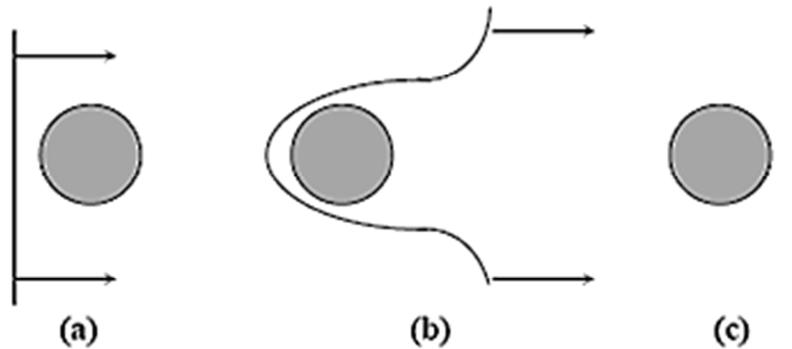


Figure 1.8 – Ancreage de la LT sur un défaut chimique plus mouillable que le substrat initial [7].

À partir de ces observations, deux modèles ont été établis pour la détermination de l'angle de contact apparent d'une goutte posée sur une surface solide non idéale. Le modèle de Wenzel [12], qui est souvent appliqué dans le cas de surfaces texturées physiquement (surfaces rugueuses) et le modèle de Cassie-Baxter [13,14], dans le cas de surfaces hétérogènes (présence de défauts chimiques).

1.3.2. Influence de la rugosité de surface

La rugosité de surface joue un rôle très important dans le phénomène de mouillage. La figure 1.9 est une représentation schématique d'une goutte posée sur une surface lisse (fig. 1.9-a) et sur une surface rugueuse (fig. 1.9-b). Il est évident que la surface rugueuse fournit une surface de contact supplémentaire pour le liquide et l'angle de contact apparent va être différent de l'angle de contact réel.

Wenzel [12] a étudié l'effet de la rugosité de surface sur l'angle de contact d'équilibre et a proposé l'équation suivante (1.12) montrant la relation entre l'angle de contact de Young θ_Y et l'angle de contact apparent θ_W (généralement appelé angle de Wenzel) sur une surface rugueuse [15-18].

$$\cos \theta_W = r \cdot \cos \theta_Y \quad (1.12)$$

avec, r le rapport entre l'aire totale (fig. 1.9-b) et l'aire de la surface supposée lisse (fig. 1.9-a). La valeur de r est toujours supérieure à l'unité sauf dans le cas d'une surface idéalement lisse où elle devient égale à l'unité. L'interprétation physique de l'équation (1.12) indique que [6] :

- ✚ dans les systèmes mouillants, l'angle de contact apparent diminue lorsque la rugosité augmente.
- ✚ dans le cas des systèmes non mouillants, l'angle de contact apparent tend à augmenter lorsque la rugosité augmente.

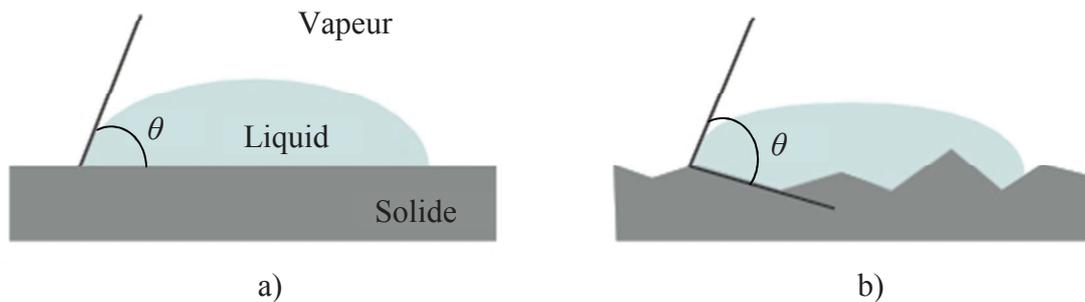


Figure 1.9 – Goutte posée sur a) une surface lisse et b) une surface rugueuse [19].

Présentation de quelques résultats expérimentaux

Johnson et Dettre [20] ont mesuré les angles d'avancée et de reculée pour un système constitué d'une goutte d'eau sur une surface de cire. La rugosité de surface a été modulée en effectuant plusieurs recuits successifs qui ne modifient pas l'homogénéité chimique du substrat. L'augmentation du nombre de recuits diminue la rugosité de la surface.

Ces résultats (fig. 1.10) ont montré qu'à faible rugosité, l'angle d'avancée augmente avec la rugosité, tandis que l'angle de reculée diminue, ce qui entraîne une croissance de l'hystérésis. À partir d'une certaine valeur de la rugosité, les deux angles augmentent brusquement, puis, varient très peu. L'hystérésis devient alors très faible (plus faible même qu'à faible rugosité).

L'influence de la rugosité sur les angles de reculée et d'avancée a été également étudiée pour le système composé d'étain liquide et d'alumine à une température de 1373 K [21]. Dans cette étude, l'angle de contact est mesuré par la méthode de la balance de mouillage (ou méthode de Wilhelmy [22]) sur des substrats cylindriques. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.11. Rappelons que la rugosité R_a représente la hauteur moyenne des aspérités par rapport au plan moyen. À faible rugosité ($R_a < 5$ nm), θ_r est pratiquement égal à θ_a . Lorsque la rugosité augmente (10 nm $< R_a < 1$ μ m), l'hystérésis devient très importante (quelques dizaines de degrés). Finalement, avec une très forte rugosité ($R_a > 1$ μ m), l'hystérésis décroît (la goutte repose alors sur une surface composite solide/vapeur).

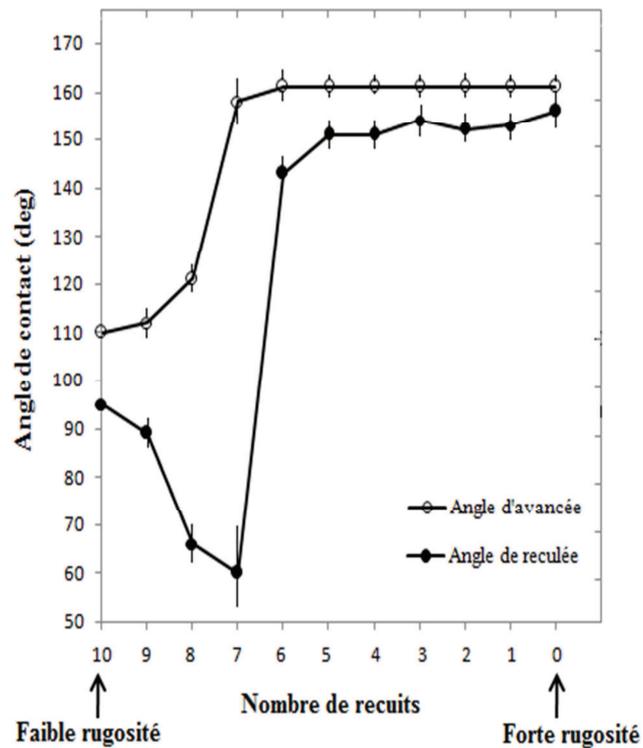


Figure 1.10 – Expérience de Johnson et Dettre [20]. Influence de la rugosité de la surface de la cire sur les valeurs des angles de contact et sur l’hystérésis.

Les figures 1.10 et 1.11 montrent donc qu’à faible rugosité, l’hystérésis est faible et l’angle de contact que l’on mesure est proche de l’angle de Young. Lorsque la rugosité augmente, l’hystérésis devient plus large. Enfin, au-delà d’une certaine valeur de la rugosité, l’angle d’avancée et l’angle de reculée prennent des valeurs très élevées.

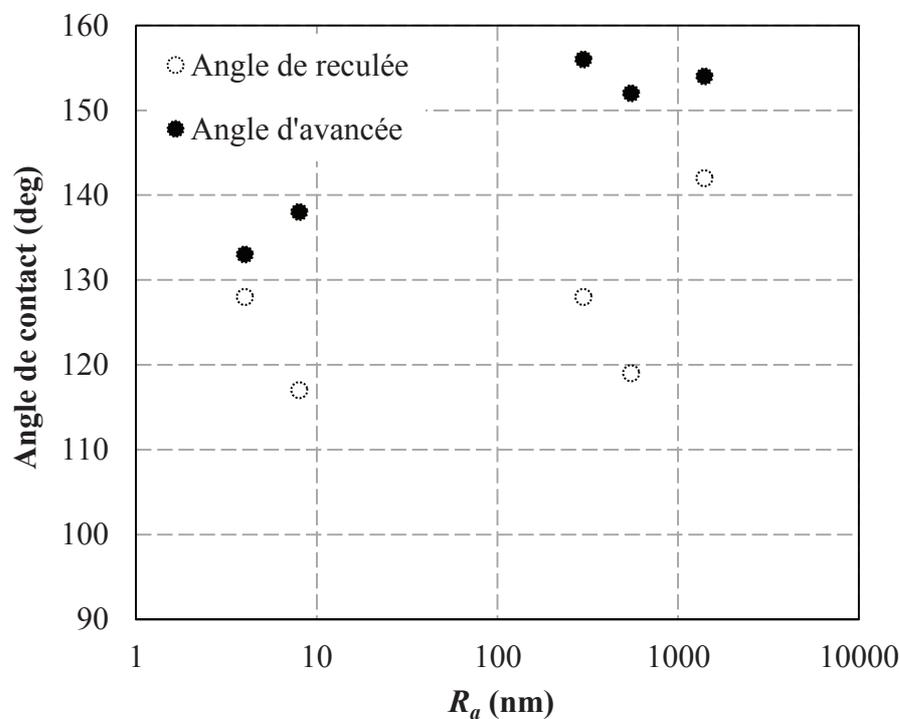


Figure 1.11 – Évolution des angles d’avancée et de reculée dans le système Sn/ Al_2O_3 en fonction de la rugosité [21].

1.3.3. Influence de l'hétérogénéité chimique

La pureté des matériaux utilisés est très importante lors du mouillage. Or les hétérogénéités chimiques de surface sont souvent inévitables. Elles sont de deux sortes : 1) la polycristallinité des substrats et 2) les impuretés présentes à leurs surfaces. La figure 1.12 présente une goutte de liquide posée sur un substrat composite.

La relation de Cassie et Baxter [13] (équation 1.13) est généralement utilisée pour expliquer l'effet de l'hétérogénéité de surface sur les mesures d'angles de contact à l'équilibre (fig. 1.12).

$$\cos\theta_c = f_1 \cdot \cos\theta_{Y1} + f_2 \cdot \cos\theta_{Y2} \quad (1.13)$$

avec f_1 et f_2 les fractions de surface de type 1 et 2 formant avec le liquide les angles de contact de Young θ_{Y1} et θ_{Y2} respectivement.

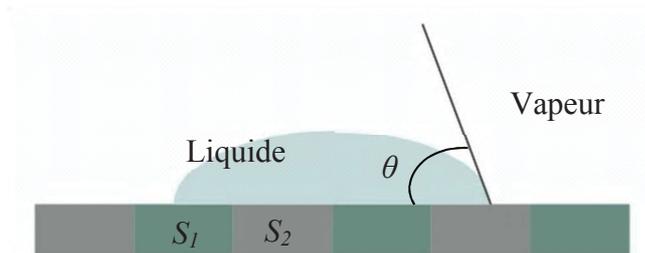


Figure 1.12 – Goutte de liquide déposée sur une surface composite [13].

Ce modèle permet de déterminer l'angle de contact apparent θ_c (appelé généralement angle de Cassie) formé entre une goutte de liquide et une surface solide constituée de deux espèces chimiques différentes. Le modèle suppose que les zones occupées par chacune des phases sont très petites par rapport à la taille de la goutte.

Présentation de quelques résultats expérimentaux

Naidich et *al.* [23], De Jonghe et Chatain [24] ainsi que Zaïdi [25] ont réalisé des études expérimentales sur des systèmes constitués de métaux liquides et de surfaces hétérogènes (présentant une phase oxydée sur une phase métallique). Nous avons choisi de présenter ces études car elles sont assez proches de notre cas d'étude.

Naidich et *al.* [23] ont étudié principalement les systèmes constitués de métaux liquides (Sn, Sn-1% m.¹ Ti et Sn-20% m. Cu) et de substrats composés de molybdène et de céramique (à base de SiO₂-MgO-Al₂O₃). Les surfaces hétérogènes ont été élaborées par photolithographie², le molybdène étant représenté par les zones colorées en marron sur la figure 1.13. Notons que le molybdène est bien mouillé par ces métaux liquides alors que les oxydes ne le sont pas.

Les expériences de mouillabilité ont été réalisées suivant la méthode de la goutte posée. L'angle d'avancée est mesuré lors de l'étalement initial de la goutte après sa fusion sur le substrat solide. La goutte est ensuite comprimée par le haut à l'aide d'une plaque de manière à augmenter le diamètre d'étalement d'un facteur 2 à 5. Après avoir retiré la plaque, la goutte se rétracte sur elle-même, et l'angle de contact qui

¹ Dans l'ensemble du manuscrit, %m. signifiera fraction massique en pourcentage.

² La photolithographie est une technique permettant de projeter à l'aide d'une source lumineuse, une image au travers d'un certain nombre d'objectifs sur un support photosensible afin de l'y imprimer [94].

est mesuré correspond à l'angle de reculée. Les indices 1 et 2 représentés sur la figure 1.13 permettent d'indiquer les directions suivant lesquelles les angles d'avancée et de reculée ont été mesurés.

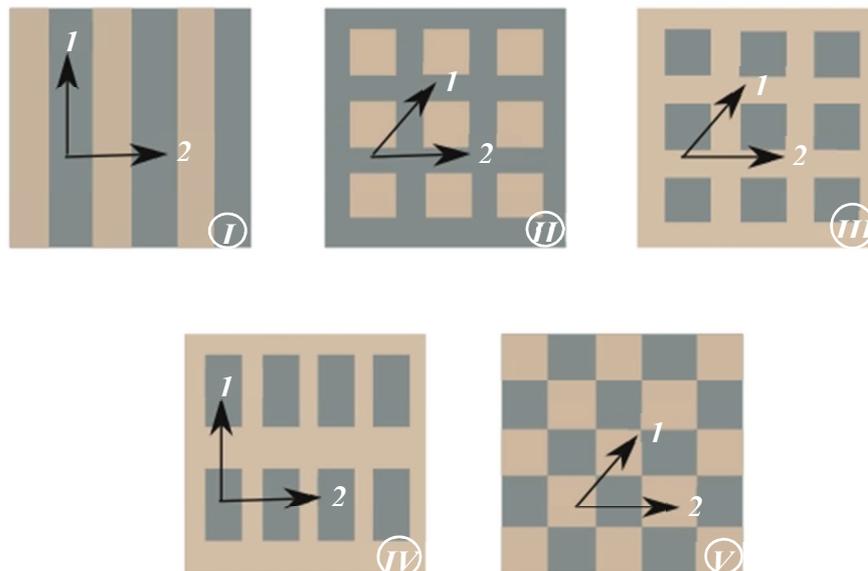


Figure 1.13 – Différentes structures de surfaces composites utilisées dans [23]. Le molybdène est représenté par les zones en marron.

Les résultats obtenus montrent que les angles d'avancée et de reculée dépendent fortement de la structure de la surface composite ainsi que de la direction de l'étalement de la goutte.

Par exemple, si on considère une surface de type I, lorsque la ligne triple est perpendiculaire aux bandes (I, direction 1, *fig. 1.13*), la relation de Cassie (*équation 1.13*) est bien vérifiée et l'hystérésis de l'angle de contact est très faible. Dans la situation où l'étalement de la goutte de liquide est parallèle aux bandes (I, direction 2, *fig. 1.13*), l'angle d'avancée est approximativement égal à l'angle de Young qui a été mesuré sur la phase oxydée.

La figure 1.14 présente un exemple d'hystérésis d'angle de contact mesuré lors de l'étalement d'une goutte d'étain sur une surface de type II dans la direction 1 (*fig. 1.13*). Nous constatons que cette hystérésis est de l'ordre de quelques degrés pour les surfaces homogènes de phase oxydée ou de molybdène et peut atteindre plusieurs dizaines de degrés pour les surfaces les plus hétérogènes.

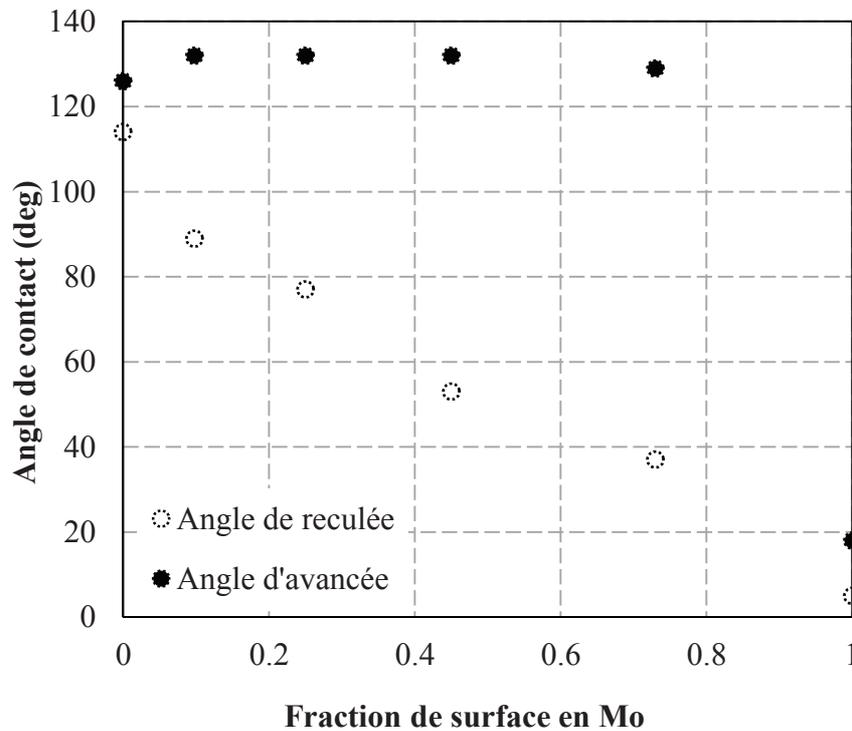


Figure 1.14 – Angles d’avancée et de reculée en fonction de la fraction surfacique de Mo pour une surface de type II dans la direction I (fig. 1.13).

De Jonghe et Chatain [24] ont effectué une étude similaire sur le système constitué d’étain liquide et de substrats composés de silicium et de silice. Dans ce système, le silicium est mouillé par l’étain contrairement à la silice. La méthode utilisée, appelée « goutte sandwich », consiste à placer la goutte entre deux substrats identiques et à faire varier la distance les séparant de manière à ce que la goutte soit tantôt en compression, l’angle d’avancée est alors mesuré, tantôt en tension, c’est l’angle de reculée qui est alors mesuré.

Les surfaces hétérogènes sont élaborées à partir de silicium sur lequel une couche de silice est formée thermiquement. Différentes attaques permettent ensuite de former soit des cylindres de silice, soit des creux cylindriques de silicium. Ces défauts de forme circulaire ou carrée sont disposés selon un réseau hexagonal. La taille de ces défauts est de l’ordre de 60 μm .

Les principaux résultats expérimentaux de cette étude sont : 1) l’hystérésis n’existe que si la largeur des défauts est supérieure à l’amplitude de la fluctuation thermique de la ligne triple ; 2) lorsque l’ancrage sur les défauts chimiques ne se produit que dans un sens de déplacement de la ligne triple (avancée ou reculée), l’hystérésis dépend de la densité linéaire des défauts ; 3) pour une même forme et répartition des défauts, l’hystérésis change si l’on intervertit la nature chimique des défauts et du substrat [24].

Comme le montre la figure 1.15, l’angle d’avancée sur une surface constituée majoritairement de silice est pratiquement égal à celui mesuré sur la silice pure, et l’angle de reculée sur une surface constituée majoritairement de silicium est pratiquement égal à celui mesuré sur du silicium pur. Cependant, l’angle d’avancée sur une surface de silicium est très sensible aux défauts de silice et l’angle de reculée sur une surface de silice est très sensible aux défauts de silicium. Les défauts peu mouillés ont donc tendance à accrocher la ligne triple lorsque celle-ci avance et les défauts bien mouillés ont tendance à accrocher la ligne triple lorsque celle-ci recule.

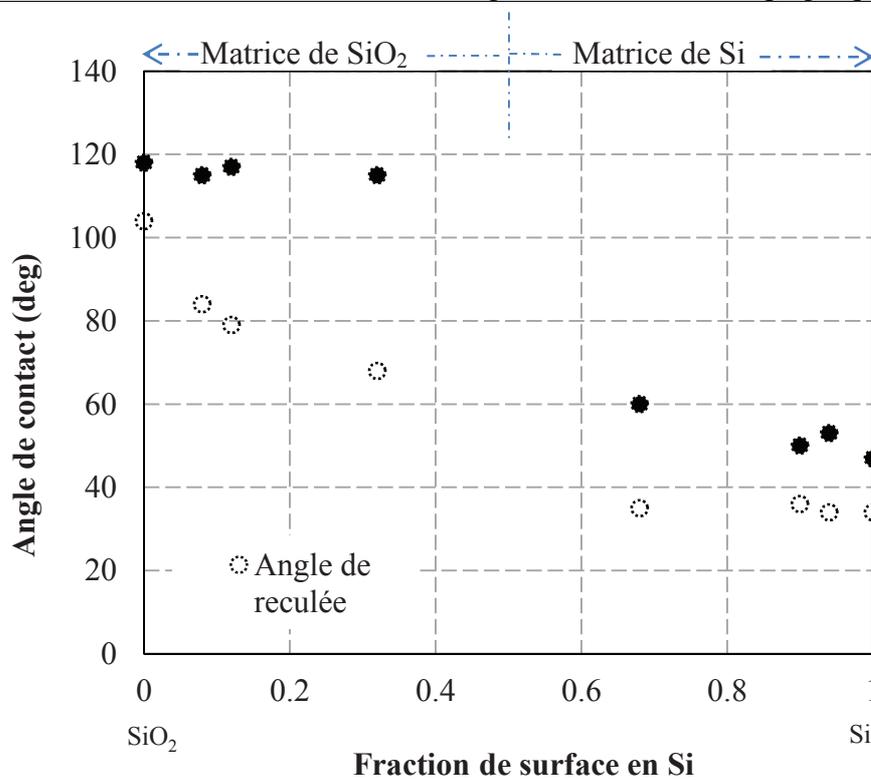


Figure 1.15 – Évolution des angles de contact d’avancée et de reculée d’une goutte de Sn sur des substrats hétérogènes (Si-SiO₂) à 1173 K en fonction de la fraction de surface couverte par Si [24].

Zaïdi [25,26] a également réalisé lors de sa thèse une étude sur le mouillage de surface de fer métallique partiellement couverte de particules de silice par des gouttes de plomb liquide. Les résultats sont rapportés dans la référence [26]. Les substrats de fer pur sont mouillés par le plomb liquide à la température de 450 °C ($\theta_{\text{éq}} = 50 \pm 3^\circ$) ; alors que le substrat de l’alliage binaire *Fe – Si* (0,5 %m.) recouvert par un film d’oxyde de silicium n’est pas mouillé par le plomb à la température de 450 °C. L’angle de contact obtenu à l’équilibre ($128 \pm 7^\circ$) est en bon accord avec les valeurs expérimentales publiées dans la littérature pour la silice [1,27]. Cette étude a permis de montrer que la présence de particules d’oxydes sur la surface du fer métallique entraîne une augmentation de l’angle de contact et de l’hystérésis de l’angle de contact.

Tous les exemples cités ci-dessus concernent le mouillage non réactif sur des surfaces hétérogènes chimiquement car il existe très peu d’études réalisées sur le mouillage réactif de surfaces hétérogènes. Nous citerons dans le paragraphe suivant les quelques études que nous avons pu rencontrer dans la littérature dans le cadre de l’étude du mouillage réactif sur des surfaces chimiquement hétérogènes.

1.4. Mouillage réactif

On dit qu’un système est réactif lorsqu’il se produit une ou plusieurs réactions chimiques à l’interface entre le liquide et la surface du solide lors de l’étalement de la goutte. Par exemple, lors du procédé de soudure par l’étain sur un substrat de cuivre, on assiste toujours à la formation de composés intermétalliques d’étain et de cuivre [28].

La grande majorité des études qui ont été publiées dans la littérature s’est intéressée à la compréhension des systèmes non réactifs ou inertes. Les conditions de mouillage reposent alors sur le principe thermodynamique de la minimisation de l’énergie.

Dans le cadre de l'étude du mouillage réactif, Eustathopoulos et *al.* [1] ont décrit dans leur revue bibliographique un très grand nombre d'études réalisées sur les systèmes de mouillage réactif à cinétique lente (métal liquide/céramique [9-11,29]) et à cinétique rapide (métal liquide/métal solide). Cependant, on note un nombre limité d'études expérimentales menées sur des systèmes réactifs composés de métal liquide sur des substrats de métal solide. Parmi ces études, on peut citer en exemple les références [25,30-33]. Eustathopoulos et *al.* [1] ont classé le mouillage réactif en deux catégories :

- ✚ Le mouillage avec dissolution seule. Nous pouvons distinguer le cas où la dissolution ne modifie pas les énergies de surface σ_{LV} et σ_{SL} , et le cas où la dissolution d'une faible quantité de solide entraîne un changement considérable des énergies de surface.
- ✚ Le mouillage avec formation de composés intermétalliques. Nous pouvons rencontrer dans ce cas de figure, la formation d'un composé plus mouillable que le substrat initial (par exemple le système Au-Ti/Al₂O₃) et le cas où le produit formé est moins mouillable que le substrat initial (par exemple le système Ag/SiC).

1.4.1. Description des différents cas de mouillage réactif

1.4.1.1. Mouillage réactif avec dissolution

Dans ce type de mouillage, nous pouvons rencontrer deux cas de figure. Dans le premier cas, la dissolution ne modifie pas les énergies de surface mais a un effet sur la géométrie de la ligne triple, ce qui entraîne une déformation de l'interface solide/liquide. Dans le second cas, la dissolution de faibles quantités de solide provoque une modification importante des énergies de surface. Dans ce cas, le solide dissous se comporte comme un tensioactif, et l'interface reste plane.

Cas sans modification des énergies de surface

Warren *et al.* [34] ont étudié ce type de mouillage dans le cas d'un système composé d'un alliage de métal liquide Bi – 20% m. Sn et d'un solide de Bi pur, à la température de 245 °C. À cette température, il n'y a pas de formation de composés intermétalliques et la dissolution de Sn dans Bi est négligeable (*fig. 1.16*). Lorsqu'une goutte de l'alliage de métal liquide Bi – 20% m. Sn est déposée sur la surface du solide pur Bi, l'approche de l'équilibre se déroule en trois étapes avec différentes échelles de temps :

- (i) la goutte s'étale initialement sans réaction interfaciale. Lors de cette étape, de très courte durée ($t_1 \sim 10^{-2}$ s), il n'y a pas modification de l'interface solide/liquide. L'angle de contact à $t = t_1$ est proche de l'angle de contact de Young du système (*fig. 1.17-b*).
- (ii) Il s'ensuit la dissolution du solide dans le liquide, ce qui va modifier l'angle de contact macroscopique. Le métal dissous diffuse dans le liquide sous l'effet d'un gradient de concentration à l'interface solide/liquide. Le diamètre d'étalement augmente légèrement au cours de cette étape. Le volume total de la phase liquide augmente également. Le volume final v_t va dépendre du volume initial v_0 , de la concentration initiale de Bi dans l'alliage Bi – Sn liquide et du diagramme des phases (*fig. 1.16*). Pour une goutte de taille millimétrique, l'équilibre chimique entre le liquide et le solide est atteint au bout d'un temps de ~ 100 s. L'angle de contact est alors θ_L (*fig. 1.17-c*).

- (iii) Pour des temps plus longs, l'interface solide/liquide acquiert une courbure uniforme. Lors de cette étape, θ_L tend de manière asymptotique vers l'angle ϕ_1 avec un rayon de contact R qui diminue jusqu'à une valeur R_3 inférieure à R_1 (fig. 1.17-d).

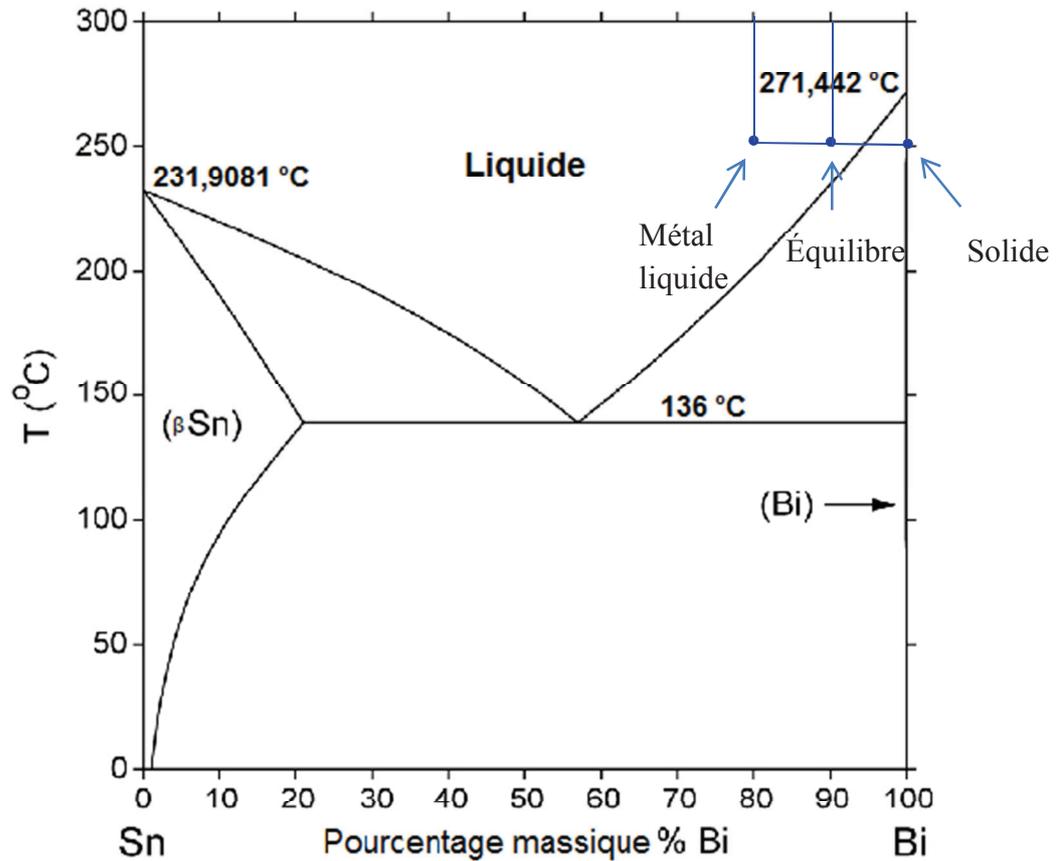


Figure 1.16 – Diagramme d'équilibre des phases du système Bi—Sn [35].

Cas avec modification des énergies de surface

La dissolution de tensioactifs capables de diminuer les énergies de surface σ_{LV} et σ_{SL} entraîne un accroissement important du diamètre d'étalement. C'est le cas de certains systèmes composés de métal liquide et de son oxyde métallique. Dans ce cas, la dissolution de l'oxyde métallique implique l'augmentation de la fraction d'oxygène dissous dans le métal liquide. L'adsorption de l'oxygène à l'interface solide/liquide améliore considérablement la mouillabilité de l'oxyde métallique par le métal liquide [1].

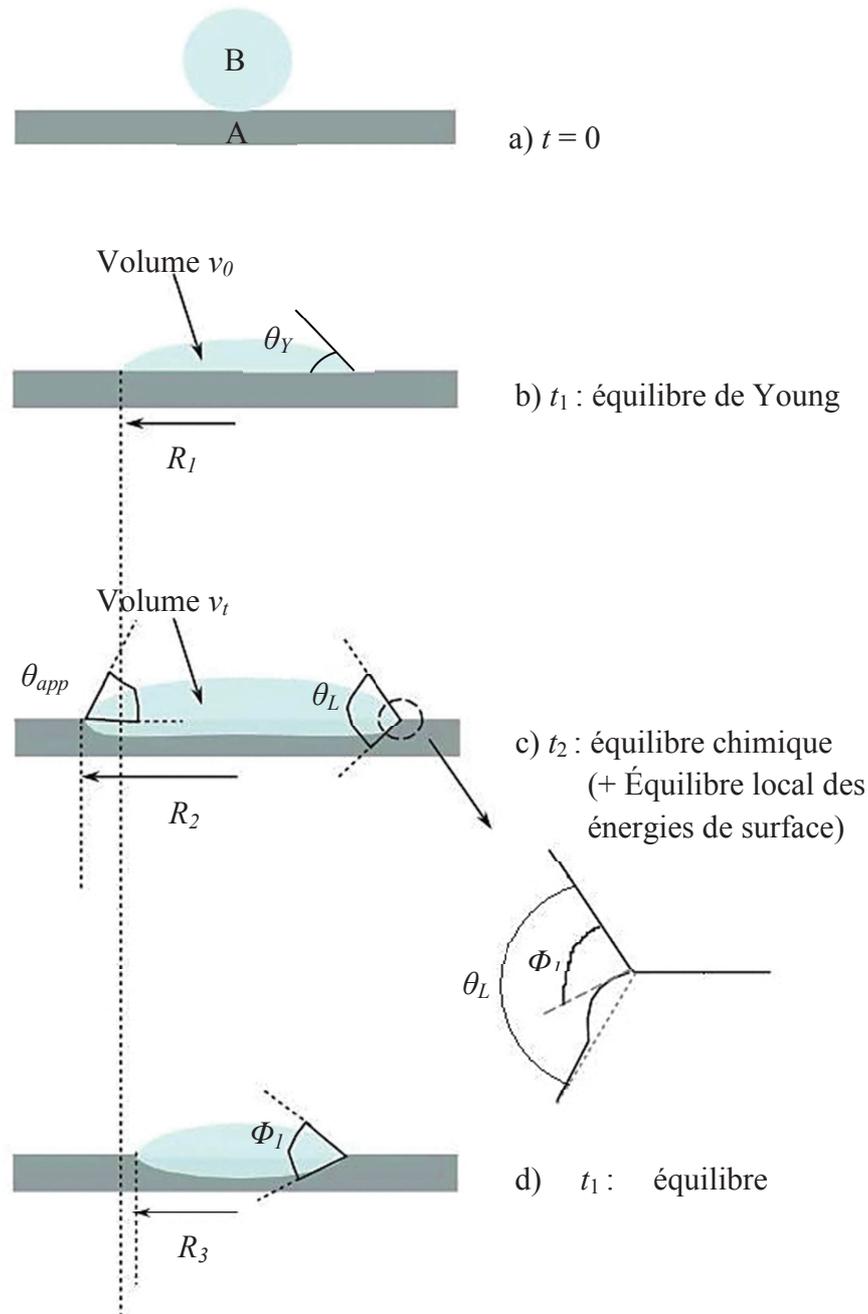


Figure 1.17 – Mouillage avec dissolution a) étape initiale, b) équilibre de Young, c) à l'approche de l'équilibre local et d) équilibre total [1].

1.4.1.2. Mouillage avec formation d'un composé

Dans certains systèmes réactifs constitués d'un métal liquide s'étalant sur une surface solide, il se forme un composé intermétallique à l'interface solide/liquide (en accord avec le diagramme d'équilibre du système considéré) après l'étape de dissolution du solide dans le liquide.

À partir des résultats obtenus par Espié et *al.* [36], par Kritsalis et *al.* [37] et par Landry et *al.* [38], on peut conclure que le mouillage dans les systèmes réactifs est contrôlé par la chimie de l'interface à la ligne triple (composés intermétalliques présents) et non par la vitesse de la réaction à l'interface [1]. Nous pouvons distinguer deux cas : le cas où le produit de la réaction est plus mouillable que le substrat et le cas où le produit de la réaction est moins mouillable que le substrat.

Cas où le produit de réaction est plus mouillable que le substrat

La figure 1.18 permet d'illustrer les deux configurations possibles que l'on peut rencontrer dans ces systèmes. Dans le premier cas (fig. 1.18-a), la couche de produit de réaction qui s'est formée dépasse la ligne triple, le système est stable et l'angle de contact final θ_p est l'angle formé entre le liquide et le produit de la réaction, noté P . Cet angle obéit à la relation de Young ($\sigma_{LV} \cdot \cos\theta_p = \sigma_{PV} - \sigma_{PL}$) avec σ_{PV} et σ_{PL} les énergies de surface correspondant aux interfaces produit de réaction/vapeur et produit de réaction/liquide respectivement).

Dans le second cas (fig. 1.18-b), la couche de produit qui s'est formée ne dépasse pas la ligne triple, le système est métastable et l'angle de contact final est donné par la relation suivante :

$$\cos\theta_p = \frac{\sigma_{SV} - (\sigma_{SP} + \sigma_{PL})}{\sigma_{LV}} \quad (1.14)$$

avec σ_{SP} l'énergie de surface correspondant à l'interface solide/produit de réaction. Eustathopoulos *et al.* [1] ont montré qu'il existe une épaisseur limite de la couche de produit de réaction à partir de laquelle son extension au-delà de la ligne triple est thermodynamiquement favorable. Cette épaisseur est généralement très faible (~ 1 nm) si bien que c'est le premier cas qui est observé.

Par exemple, le système Cu-Si 40% atomique/carbone vitreux à $T = 1423$ K étudié par Landry *et al.* [38] obéit à la relation de Young. Ce système a été étudié avec la méthode de la goutte posée. Lors de l'étalement, la goutte liquide réagit avec le solide pour donner du carbure de silicium SiC. L'angle de contact diminue avec le temps pour tendre vers l'angle de contact final correspondant à l'angle mesuré pour le système non réactif Cu-Si 40% atomique/SiC. Ce système correspond bien à la configuration représentée sur la figure 1.18-a.

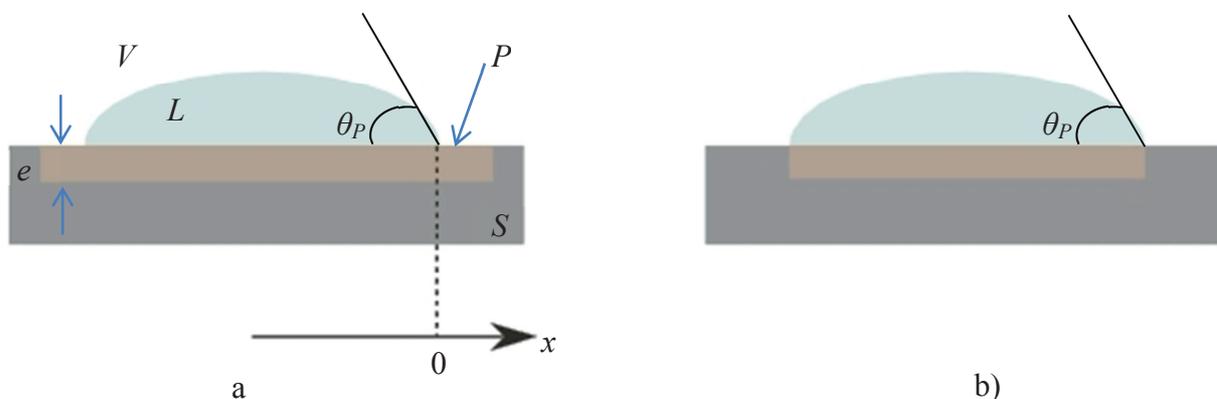


Figure 1.18 – Configurations possibles d'une goutte de métal liquide sur un substrat solide dans un système réactif, a) le produit de réaction dépasse la LT et b) le produit de réaction ne dépasse pas la LT [1].

Cas où le produit de réaction est moins mouillable que le substrat

Dans ce cas de figure, l'angle de contact mesuré correspond à celui obtenu sur le système produit/liquide/vapeur comme dans le cas précédent. Cependant, ce système est instable. Une légère perturbation permet à la ligne triple de dépasser la couche de produit de réaction et de s'étaler sur le substrat initial. Un nouvel angle de contact est observé, correspondant à celui du système initial

solide/liquide/vapeur. Au bout d'un certain temps, la couche de produit se forme de nouveau, et l'angle de contact obtenu correspond à l'angle formé sur le produit de réaction.

1.4.2. Expériences de mouillage sur des surfaces hétérogènes

Actuellement il existe très peu d'études qui ont été réalisées dans le cas des systèmes réactifs sur des surfaces hétérogènes. Parmi ces études, nous pouvons citer les travaux réalisés par Zaïdi [25] lors de sa thèse sur des systèmes constitués d'étain liquide et de différents substrats composés de fer métallique partiellement couvert de particules d'oxydes. Le fer est mouillé par l'étain liquide et réagit pour former des composés intermétalliques avec l'étain, alors que les oxydes ne sont pas mouillés par l'étain liquide.

La figure 1.19 présente l'évolution de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour les systèmes Sn/Fe pur et Sn/acier *IFTi*. La fraction de surface couverte par les oxydes est de l'ordre de 30% pour l'acier utilisé. Dans les deux cas, au cours de la première phase d'étalement, l'hystérésis d'angle de contact est large et semble plus large que celle mesurée pour le mouillage par le plomb. En effet, l'angle d'avancée en début d'étalement (*fig. 1.19-a(1)*) est très supérieur à l'angle d'avancée après rétraction de la goutte d'étain (*fig. 1.19-a(2)*). Cette tendance est probablement due aux réactions chimiques qui modifient la nature de l'interface solide/liquide. La formation de composés intermétalliques, mieux mouillés que le fer pur, contribue ainsi à abaisser l'angle de contact.

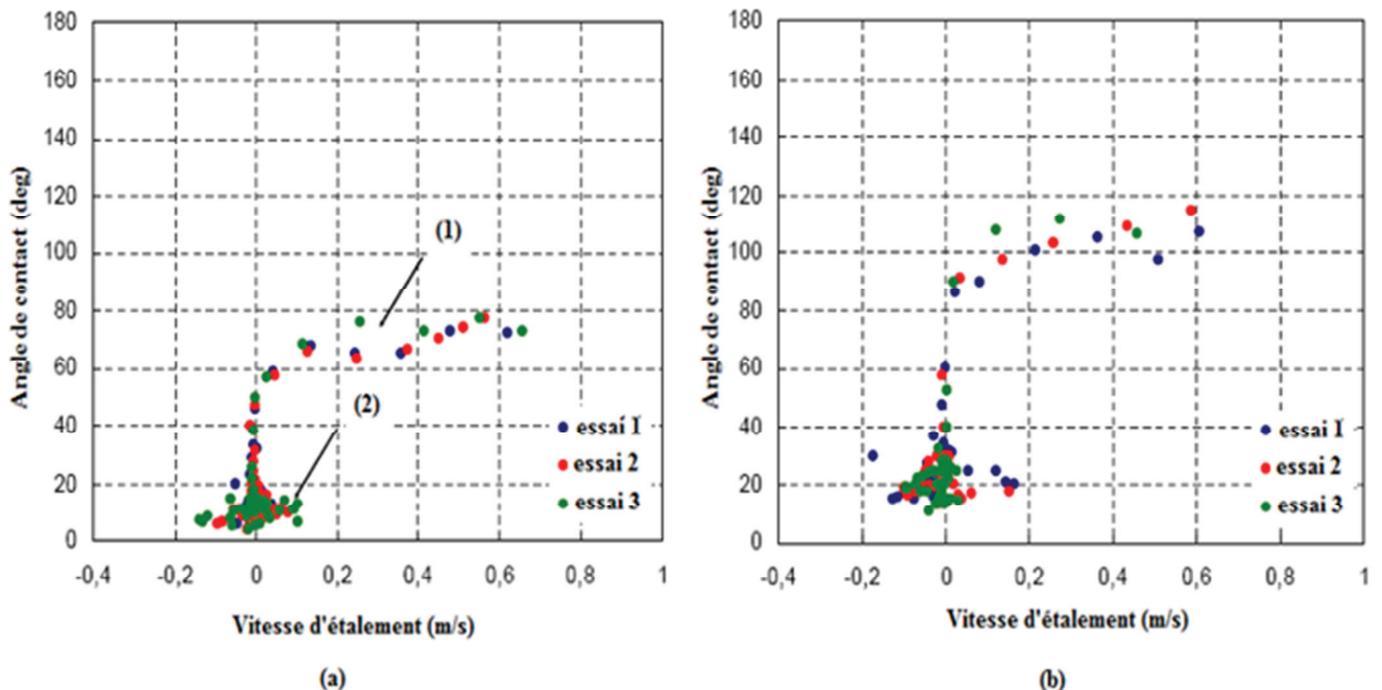


Figure 1.19 – Variation de l'angle de contact pour les systèmes a) Sn/Fe pur, et b) Sn/acier IFTi [25].

Alibeigi et *al.* [39] ont étudié le mouillage réactif sur un système constitué d'un alliage de zinc liquide contenant 0,2 % en masse d'Al et des substrats d'aciers contenant des teneurs en Mn comprises entre 0,14 et 5,1 % en masse. Le mouillage a été étudié à la température de 460 °C sous atmosphère N_2-H_2 (5% vol.) suivant la méthode de la balance de Wilhelmy ou méniscographie. Les surfaces obtenues après l'étape de recuit sont recouvertes de petites particules de MnO , dont la densité varie en fonction de la teneur en Mn et du point de rosée de l'atmosphère. Après solidification et dissolution du revêtement, Alibeigi et *al.* [39] ont

pu observer au microscope électronique à balayage une couche de composés intermétalliques $Fe-Al$, ce qui confirme qu'on se trouve dans le cas d'un mouillage réactif.

Bordignon et Vanden Eynde [40] ont également étudié le mouillage réactif de surfaces d'aciers à haute résistance avec du zinc liquide par méniscographie ou par la méthode de la goutte pendante, associée à des analyses de surface pour quantifier l'effet de l'atmosphère de recuit sur la mouillabilité du zinc liquide.

1.5. Mouillage dynamique

1.5.1. Cinétique de l'étalement

Les courbes d'évolution de l'angle de contact en fonction du temps $\theta(t)$ à une température donnée ont généralement l'allure représentée sur la figure 1.20. L'étape $A-B$ correspond au mouillage non réactif. Cette étape est très rapide, le temps t_0 étant de l'ordre de 10^{-2} s. L'étape $B-C$ correspond à la formation du nouveau composé à l'interface solide/liquide. Pour les systèmes non réactifs métal solide/métal liquide, t_f est de l'ordre de 10^{-1} s et l'angle initial θ_0 est très voisin de l'angle final θ_f .

Dans certains cas, une dernière étape $C-D'$ est observée à des temps plus longs. La diminution de l'angle de contact θ peut s'expliquer par la variation de la composition du liquide par évaporation ou par interdiffusion des éléments ou par un changement de la surface du solide tel que le gravage des joints de grains.

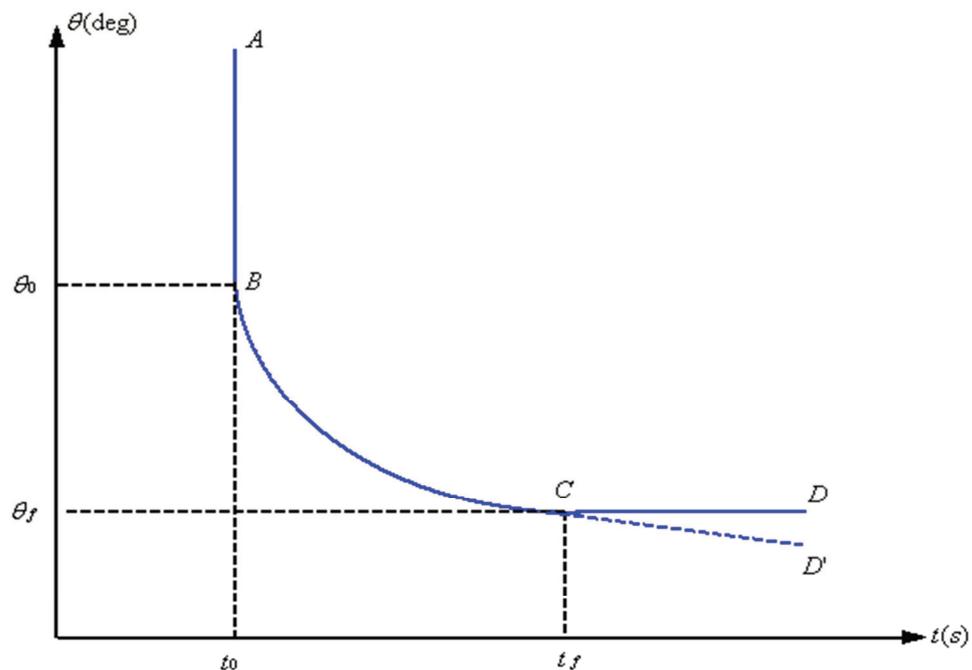


Figure 1.20 – Cinétique d'étalement d'un métal liquide sur un substrat solide avec formation d'un nouveau composé [41].

Dans le cas des systèmes non réactifs et réactifs, on peut également assister à un mouillage forcé lorsque la goutte s'étale avec une énergie cinétique assez importante. Nous citerons dans le paragraphe suivant les quelques études qui ont été publiées dans la littérature concernant le mouillage forcé.

1.5.2. Le mouillage forcé

Aziz et Chandra [42] ont étudié l'impact de gouttes d'étain liquide sur des substrats d'aciers inoxydables à différentes températures (température de fusion de l'étain égale à 232°C) en faisant varier la vitesse d'impact. Nous ne nous intéresserons qu'à l'influence de la vitesse d'impact sur le mouillage à la température de 240 °C. À cette température, il n'y a pas de solidification de la goutte. Précisons que dans ce système, le mouillage est non réactif.

Les expériences de mouillabilité ont été réalisées à l'aide de la méthode de chute de goutte, avec un montage expérimental proche du montage que nous avons utilisé lors de notre étude. La variation de la pression d'extrusion de la goutte de métal liquide dans le creuset permet de contrôler la vitesse d'impact de la goutte sur le substrat solide. Les vitesses d'impact V_0 de la goutte lors de leurs expériences sont comprises entre 1 et 4 m.s⁻¹.

À l'aide d'une caméra rapide, ils ont filmé l'étalement de la goutte sur la surface de l'acier, ce qui leur a permis de déterminer l'évolution du diamètre d'étalement et de l'angle de contact en fonction du temps. Le diamètre d'étalement D est normalisé par le diamètre initial de la goutte D_0 . Le rapport de ces deux diamètres représente le facteur d'étalement, noté ξ et égal à D/D_0 .

La figure 1.21 présente la variation de ce facteur d'étalement en fonction du temps adimensionné $t^*=(t \cdot V_0/D_0)$ pour chaque vitesse d'impact étudiée. Nous pouvons observer sur cette figure que le facteur d'étalement augmente rapidement en début d'étalement, jusqu'à atteindre une valeur maximale avant de diminuer lors de l'étape de rétraction de la goutte sur elle-même. Nous pouvons également noter que le facteur d'étalement maximal ξ_{\max} augmente lorsque la vitesse d'impact augmente (traits bleus sur la figure 1.21). Le temps adimensionné t^* nécessaire pour que la goutte s'étales jusqu'à atteindre son diamètre maximal augmente également avec la vitesse d'impact.

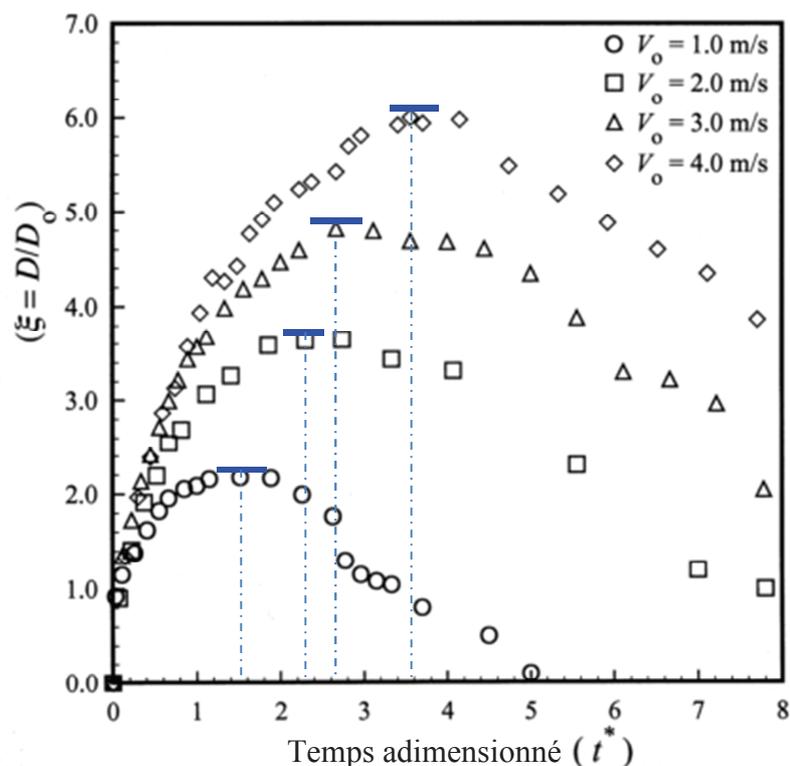


Figure 1.21 – Variation du facteur d'étalement d'une goutte d'étain tombant sur la surface d'un acier inoxydable à 240 °C en fonction de la vitesse d'impact V_0 [42].

On trouve dans la littérature quelques études sur des systèmes non réactifs à basses températures. Par exemple, Thoroddsen et Sakakibara [43] ont étudié l'étalement d'une goutte d'eau sur une surface d'aluminium anodisé et une surface de verre avec différentes vitesses d'impact. Ils ont fait varier la vitesse d'impact entre 1 et 5 m.s⁻¹ en augmentant la hauteur de chute de la goutte de 6 à 124 cm. Ils ont ensuite comparé leurs résultats expérimentaux avec un modèle de prédiction de l'étalement de la goutte basé sur la conservation de l'énergie. Ce modèle permet effectivement de prédire l'étalement de la goutte observé expérimentalement.

À notre connaissance, il n'existe pas d'études de mouillage forcé réalisées sur des systèmes réactifs à haute température.

1.5.3. Modèle pour prédire le diamètre d'étalement maximal

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les modèles qui sont les plus souvent utilisés ; l'un est fondé sur la conservation de l'énergie et l'autre considère que la goutte est aplatie sous l'effet de son accélération lors de l'impact. Tous ces modèles ont été établis pour des systèmes non réactifs.

1.5.3.1. Modèle basé sur la conservation de l'énergie

Quelques modèles fondés sur le principe de la conservation de l'énergie ont été proposés dans la littérature [44,45].

Les premiers modèles présentés ne prenaient pas en compte la mouillabilité du solide par le liquide, c'est-à-dire l'influence de l'angle de contact. Ici, la discussion sera limitée au cas où la mouillabilité joue un rôle.

La conservation de l'énergie, entre l'instant initial de l'impact de la goutte sur le solide et l'instant $t = \tau^*$ où la goutte atteint son diamètre d'étalement maximal, s'écrit en supposant que l'énergie cinétique de la goutte à l'instant $t = \tau^*$ est nulle :

$$E_{C1} + E_{S1} = E_{S2} + W_{diss} \quad (1.15)$$

avec E_{C1} l'énergie cinétique de la goutte avant l'impact, E_{S1} l'énergie de surface de la goutte avant l'impact, E_{S2} l'énergie de surface de la goutte à l'instant $t = \tau^*$, et W_{diss} l'énergie dissipée par les frottements visqueux au cours de l'étalement.

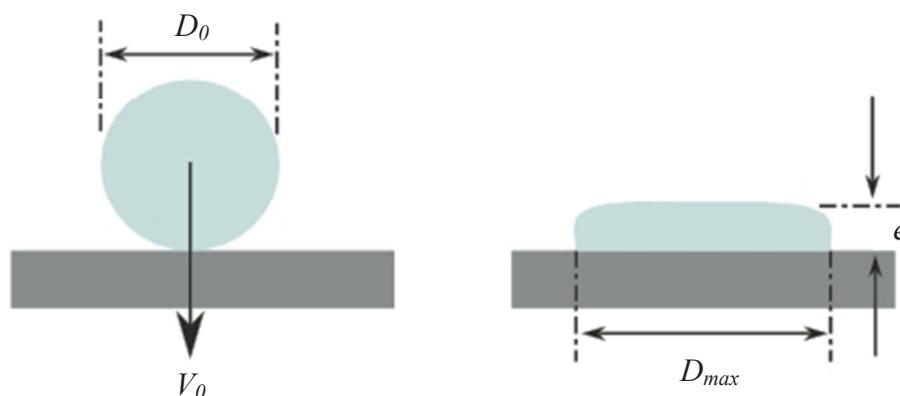


Figure 1.22 – Impact d'une goutte de liquide sur une surface solide a) $t = 0$ et b) $t = \tau^*$ (τ^* est l'instant où le diamètre d'étalement est maximal).

Avant l'impact, l'énergie cinétique et l'énergie de surface de la goutte s'écrivent comme suit :

$$E_{C1} = \left(\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V_0^2 \right) \left(\frac{\pi}{6} \cdot D_0^3 \right) \quad (1.16)$$

$$E_{S1} = \pi \cdot D_0^2 \cdot \sigma_{LV} \quad (1.17)$$

À l'instant τ^* , la goutte atteint son diamètre maximal. Elle est alors assimilée à un cylindre de diamètre D_{max} et d'épaisseur e (fig. 1.22), déterminée par la conservation du volume de la goutte (en supposant qu'il n'y a pas d'évaporation) :

$$\frac{\pi}{6} \cdot D_0^3 = \frac{\pi}{4} \cdot D_{max}^2 \cdot e \quad (1.18)$$

Deux expressions de l'énergie de surface E_{S2} sont proposées dans la littérature [44,45] :

✚ en négligeant le pourtour de la goutte cylindrique, on obtient d'après la référence [44] :

$$E_{S2} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{max}^2 \cdot \sigma_{LV} + \frac{\pi}{4} \cdot D_{max}^2 \cdot \sigma_{SL} - \frac{\pi}{4} \cdot D_{max}^2 \cdot \sigma_{SV} \quad (1.19)$$

Ensuite on introduit l'équation de Young (1.7) dans cette dernière pour obtenir :

$$E_{S2} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{max}^2 \cdot \sigma_{LV} (1 - \cos \theta_Y) \quad (1.20)$$

✚ ou en tenant compte du pourtour de la goutte cylindrique, on obtient d'après [45] :

$$E_{S2} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{max}^2 \cdot \sigma_{LV} (1 - \cos \theta_Y) + \pi \cdot D_{max} \cdot e \cdot \sigma_{LV} \quad (1.21)$$

L'énergie dissipée par les frottements visqueux lors de l'étalement s'écrit comme suit [44,46] :

$$W_{diss} \approx \eta \left(\frac{V_0}{L} \right)^2 \Omega \cdot \tau^* \quad (1.22)$$

Avec η la viscosité du liquide, Ω le volume visqueux donné par $\pi \cdot L \cdot D_{max}^2 / 4$, et L une longueur caractéristique dans la direction perpendiculaire au plan du solide. Cette longueur représente l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique. Elle a d'abord été estimée à partir de l'épaisseur e de la goutte lorsque son diamètre est maximal (Chandra et al. [44]). Pasandideh-Fard et al. [46] en ont ensuite proposé une estimation plus précise :

$$L = 2 \frac{D_0}{\sqrt{\text{Re}}} \text{ avec } \text{Re} = \frac{\rho \cdot V_0 \cdot D_0}{\eta} \quad (1.23)$$

Pasandideh et al. [46] ont également proposé une estimation de τ^* :

$$\tau^* = \frac{8 \cdot D_0}{3 \cdot V_0} \quad (1.24)$$

En combinant les équations (1.22) et (1.24), on obtient l'expression de la dissipation visqueuse :

$$W_{diss} = \frac{\pi}{3} \cdot \rho \cdot V_0^2 \cdot D_0 \cdot D_{max}^2 \frac{1}{\sqrt{Re}} \quad (1.25)$$

Finalement, après quelques manipulations algébriques des équations présentées ci-dessus, on aboutit à deux relations pour le diamètre d'étalement [45,46] :

$$\frac{D_{max}}{D_0} = \sqrt{\frac{We + 12}{3(1 - \cos \theta_Y) + 4(We / \sqrt{Re})}} \quad [46] \quad (1.26)$$

$$(We + 12) \frac{D_{max}}{D_0} = 8 + \left(\frac{D_{max}}{D_0} \right)^3 \left(3(1 - \cos \theta_Y) + 4 \frac{We}{\sqrt{Re}} \right) \quad [45] \quad (1.27)$$

où apparaissent les nombres de Reynolds Re et de Weber We , qui permet de comparer l'énergie cinétique et l'énergie de surface de la goutte au moment de l'impact :

$$We = \frac{\rho \cdot V_0^2 \cdot D_0}{\sigma_{LV}} \quad (1.28)$$

L'estimation de D_{max} à partir de l'équation (1.26) a été vérifiée expérimentalement [44] pour des nombres de Weber compris dans l'intervalle {26 – 641} et des nombres de Reynolds compris dans l'intervalle {213 – 35339} avec une erreur de l'ordre de 15 %.

Les deux équations (1.26 et 1.27) ont été vérifiées expérimentalement pour $We = 59$ et $Re = 3900$ avec des erreurs de 6% et 4 % respectivement dans la référence [45].

Si l'on se place dans le cas où $We \gg 12$, l'épaisseur e de la goutte aplatie est très faible et la surface de la périphérie du cylindre peut être négligée. En partant de l'équation (1.26), on peut effectivement calculer D_{max} pour deux cas limites, le régime capillaire et le régime visqueux.

Le régime capillaire correspond au cas où l'énergie cinétique de la goutte est transformée en énergie de surface, c'est-à-dire lorsque $We \ll \sqrt{Re}$. Dans ce cas :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \approx We^{1/2} \quad (1.29)$$

Clanet et al. [47] ont montré que cette relation ne rendait pas compte des résultats expérimentaux. Ils ont alors mis en évidence une faiblesse des modèles basés sur la conservation de l'énergie et ont proposé un autre modèle plus réaliste pour le régime capillaire qui sera présenté dans le paragraphe suivant (1.5.3.2.).

Le régime visqueux quant à lui, correspond au cas où l'énergie cinétique de la goutte est entièrement dissipée par les frottements visqueux, c'est-à-dire $We \gg \sqrt{Re}$. Le diamètre d'étalement maximal vérifie alors l'équation suivante :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \approx Re^{1/4} \quad (1.30)$$

Le signe \approx signifie que les deux membres de l'équation sont du même ordre de grandeur. Ce modèle a été légèrement modifié par Clanet et al. [47] qui ont proposé une expression de la dissipation visqueuse différente :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \approx \text{Re}^{1/5} \quad (1.31)$$

Ce modèle est en très bon accord avec des résultats expérimentaux d'étalement de gouttes visqueuses constituées d'huile de silicone et de solutions aqueuses de glycérol [44,45].

1.5.3.2. Effet de l'accélération de la goutte en régime capillaire

Lors de sa déformation jusqu'à une valeur maximale, la goutte ressemble à une flaque, ce qui rappelle le cas de l'étalement d'une goutte dont le diamètre est bien supérieur à la longueur capillaire, $D_0 \gg l_c$. L'épaisseur e d'une telle goutte est donnée par l'équation suivante :

$$e = 2 \cdot l_c \cdot \sin(\theta_Y / 2) \text{ avec } l_c = \sqrt{\frac{\sigma_{LV}}{\rho \cdot g}} \quad (1.32)$$

Lors de l'étalement de la goutte, la vitesse d'étalement décroît de U_0 jusqu'à 0 m.s^{-1} en un temps τ^* de l'ordre de D_0/U_0 . La goutte subit donc une accélération γ qui est de l'ordre de U_0^2/D_0 . En remplaçant g par γ dans l'expression de l'épaisseur de la goutte aplatie (équation 1.32), on en déduit que cette épaisseur est de l'ordre de $\sqrt{\frac{\sigma_{LV}}{\rho \cdot \gamma}}$. La conservation du volume de la goutte (équation 1.18) conduit à :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \approx \text{We}^{1/4} \quad (1.33)$$

Cette équation est en bon accord avec les résultats expérimentaux d'impact de gouttes d'eau et de mercure sur des surfaces super-hydrophobes, pour $2 < \text{We} < 900$. Le temps d'étalement τ^* est bien de l'ordre de D_0/U_0 avec un coefficient numérique de 0,6 [47].

Cette équation est très différente de l'équation (1.29) déduite de la conservation de l'énergie. Pour expliquer cette différence, Clanet *et al.* [47] supposent que l'énergie cinétique n'est pas totalement transformée en énergie de surface mais qu'une partie est transformée en énergie cinétique interne.

Deux régimes limites d'étalement sont donc possibles, le régime capillaire (équation 1.33) et le régime visqueux (équation 1.31). Clanet *et al.* [47] ont ainsi introduit le nombre d'impact P qui permet de différencier ces deux régimes :

$$P = \frac{\text{We}}{\text{Re}^{4/5}} \quad (1.34)$$

Si $P < 1$, le régime est capillaire et si $P > 1$, le régime est visqueux.

Dans sa thèse, Zaïdi [25] a appliqué les modèles de conservation de l'énergie [45] (équation 1.27) et de Clanet *et al.* [47] (équation 1.33, avec un coefficient de 0,9 obtenu expérimentalement [47]) dans le cas d'une goutte de plomb liquide qui s'étale sur des surfaces de fer métallique partiellement couvert de silice.

Les résultats, présentés dans la référence [25], ont montré que le diamètre d'étalement maximal prédit par la théorie s'éloignait notablement du diamètre d'étalement expérimental (fig. 1.23). La différence la plus importante entre le modèle et les points expérimentaux est obtenue pour les systèmes mouillants (marques noires sur la figure 1.23).

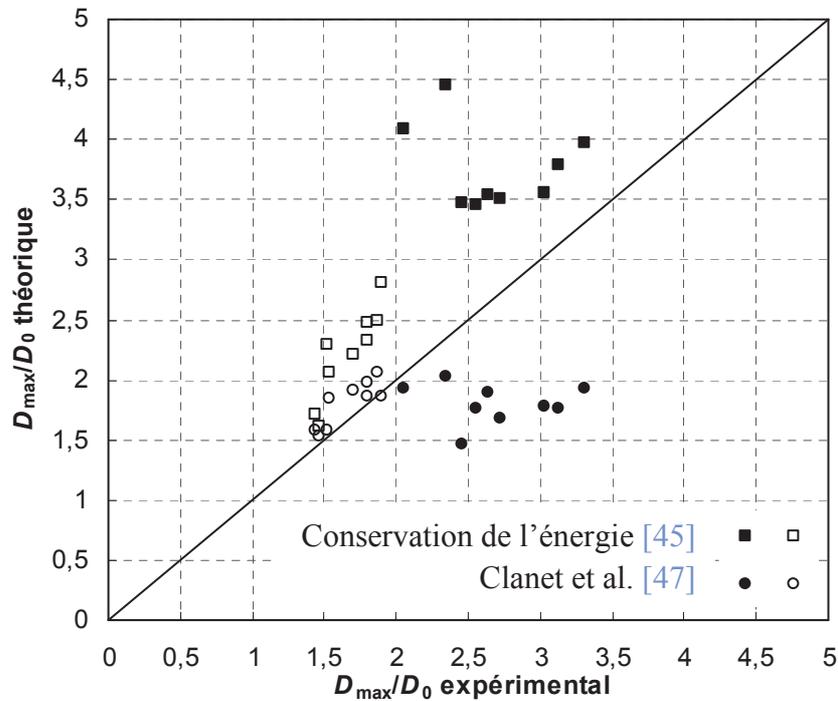


Figure 1.23 – Comparaison entre le diamètre d'étalement expérimental et le diamètre d'étalement prédit par la théorie [45,47] dans le cas du plomb liquide qui s'étale sur du fer métallique plus ou moins couvert de silice, les marques blanches correspondent aux systèmes non mouillants et les noires aux systèmes mouillants [25].

Dans le modèle proposé par Clanet *et al.* [47], D_{max}/D_0 ne dépend que du nombre de Weber et ne dépend pas de la mouillabilité du solide par le liquide qui se traduit par un angle de contact. Sur la base de ces constatations, Zaïdi [25] a décidé de prendre en compte la mouillabilité de la surface et a proposé une modification du modèle de Clanet *et al.* [47] faisant intervenir l'angle de contact. En effet, en remplaçant g par γ dans l'expression de l'épaisseur de la goutte aplatie donnée par l'équation 1.32, on obtient :

$$D_{max}/D_0 \approx \frac{We^{1/4}}{\sqrt{\sin(\theta_Y/2)}} \quad (1.35)$$

Les résultats qui ont été obtenus à partir de cette dernière équation (1.35) (avec le même coefficient numérique de 0,9), sont présentés sur la figure 1.23. Le modèle prédit correctement le diamètre d'étalement maximal avec une erreur moyenne de $6 \pm 4\%$ pour les systèmes mouillants et $17 \pm 6\%$ pour les systèmes non mouillants.

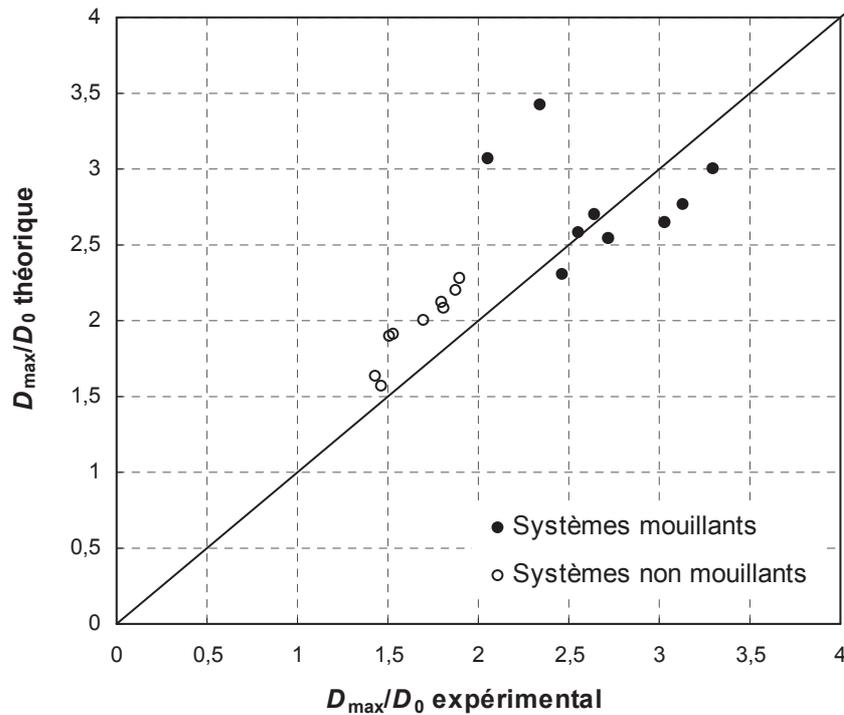


Figure 1.24 – Comparaison entre le diamètre d'étalement expérimental et le diamètre d'étalement prédit par le modèle de Clanet et *al.* modifié (équation 1.35), avec un coefficient de 0,9 [25]) dans le système Pb/fer métallique plus ou moins couvert de silice.

Le mouillage par le plomb liquide de surface de fer métallique partiellement couvert de silice est un mouillage non réactif. Zaïdi [25] a également étudié l'évolution du diamètre d'étalement maximal en fonction du temps dans le cas du mouillage réactif du fer métallique partiellement couvert de particules de silice par l'étain liquide. Dans ce cas, le modèle de conservation de l'énergie (équation 1.27) prédit correctement le diamètre d'étalement maximal expérimental (fig. 1.25) à condition de prendre l'angle de contact initial à la place de l'angle final. L'angle de contact initial est en effet plus représentatif du système solide/liquide en début d'étalement, car on assiste à la formation de composés intermétalliques plus tard, quelques millisecondes après le contact.

Le modèle de Clanet modifié (équation 1.35) donne des résultats plus éloignés des points expérimentaux, peut-être en raison de l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps suite aux réactions d'interface.

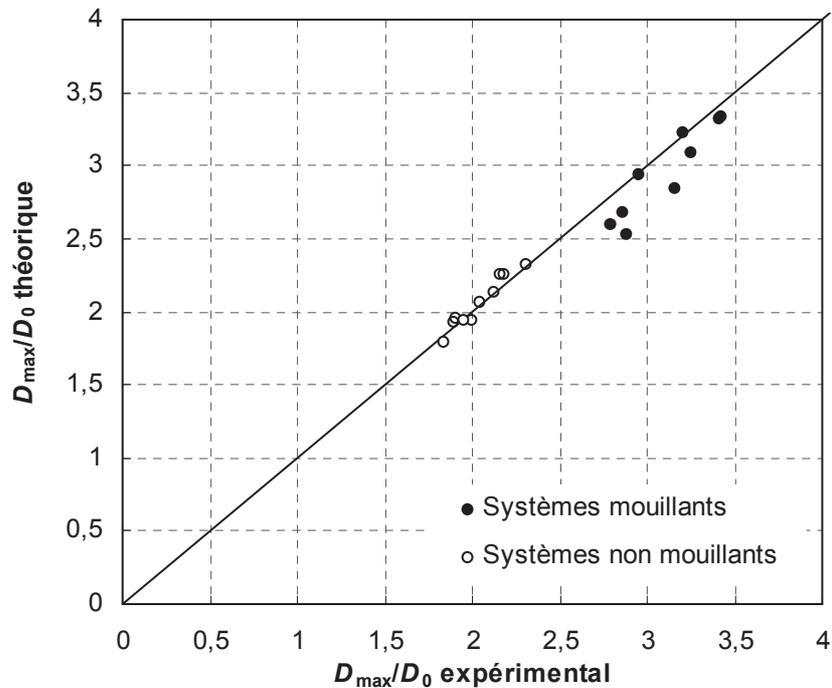


Figure 1.25 – Comparaison entre le diamètre d'étalement expérimental et le diamètre prédit par le modèle de conservation de l'énergie [45] dans le cas du système Sn/fer métallique plus ou moins couvert de silice [25].

1.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les différentes notions de base qui régissent les phénomènes de mouillage dans les systèmes métal/métal. Nous avons noté qu'il existe une bonne compréhension du mouillage dans les systèmes idéaux à basse ou haute température. Cependant, il n'existe que très peu d'études expérimentales dans le cadre du mouillage réactif permettant de mettre en évidence :

- ✚ l'influence des hétérogénéités de surface
- ✚ l'influence d'un mouillage forcé

Ce travail de thèse qui a pour objectif d'étudier le mouillage réactif par un alliage de zinc liquide de surfaces hétérogènes composées de fer et d'oxydes permettra d'apporter de nouveaux points expérimentaux qui pourront contribuer à une compréhension plus approfondie de ces phénomènes. Ces résultats expérimentaux pourront également permettre d'ouvrir de nouvelles applications pour un procédé industriel très répandu, la galvanisation des aciers.

2. Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Afin d'étudier précisément les paramètres qui interviennent lors du mouillage après un traitement de recuit, nous avons établi un protocole systématique de préparation et de caractérisation de nos échantillons qui nous permettra de recueillir le plus d'informations possible pour la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du mouillage.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord, les différents matériaux utilisés ainsi que leur méthode de préparation. Puis nous présenterons les protocoles expérimentaux mis en œuvre, d'une part pour l'élaboration de surfaces modèles fer / oxydes suivie du mouillage par un métal liquide riche en zinc caractéristique d'un bain de galvanisation, et d'autre part pour le recuit représentatif du recuit continu industriel. Enfin, nous nous intéresserons aux différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées lors de ce travail.

2.1. Matériaux étudiés

2.1.1. Métal liquide

Composition chimique de l'alliage de Zn—Al

L'alliage de zinc, d'aluminium et de fer utilisé lors de cette étude provient d'un bain de galvanisation élaboré en laboratoire (*ArcelorMittal Research S. A.*), contenant 0,21 % en masse d'aluminium et 0,014 % en masse de fer. Avant filtration, le point de mesure de l'alliage se trouve dans le domaine biphasé $L + Fe_2Al_5Zn_x$ (L désigne le liquide) comme représenté dans le diagramme d'équilibre de Tang [48] (fig. 2.1). Le métal liquide, prélevé à la température de 460 °C, est filtré à cette même température pour éliminer les particules de $Fe_2Al_5Zn_x$, de taille supérieure à 50 μm , qui se trouvent en suspension dans le bain.

Les analyses effectuées par spectrométrie à absorption atomique (*SpectrAA, Varian*) sur ces prélèvements ont abouti à la composition présentée dans le *Tableau 2.1* (moyenne obtenue à partir de l'analyse de quatre échantillons issus du même bain) et dans le diagramme d'équilibre de Tang (fig. 2.1).

| Alliage | Teneur en aluminium (% m.) | Teneur en fer (% m.) |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------|
| Zn - 0,2 % m. Al - 0,015 %m. Fe | 0,18 ± 0,05 | 0,010 ± 0,001 |

Tableau 2.1 – Composition chimique de l'alliage *Zn-Al-Fe* obtenue par spectroscopie à absorption atomique.

La goutte est composée uniquement d'une phase liquide à la température des expériences de mouillage réalisées à 450 °C. La masse des billes de l'alliage de métal liquide utilisées lors de cette étude a été fixée à $80,0 \pm 0,2$ mg.

Préparation du morceau de métal liquide qui constituera la goutte

La préparation des échantillons de l'alliage de *Zn-Al-Fe* nécessite de prendre beaucoup de précautions, car cet alliage est très sensible à l'oxydation. Tout d'abord, les morceaux de métal de forme cylindrique sont découpés de façon à obtenir une taille deux à quatre fois plus grande que la taille finale de la goutte souhaitée. Ensuite, chaque morceau de métal est poli mécaniquement sur tous ses côtés jusqu'à l'obtention d'une boule de 3 mm de diamètre environ. Le polissage est effectué à l'aide de papiers abrasifs à base de carbure de silicium de différents grades (*SiC paper P180, SiC paper 800/2400*). La boule ainsi polie est nettoyée aux ultrasons dans un bain d'éthanol.

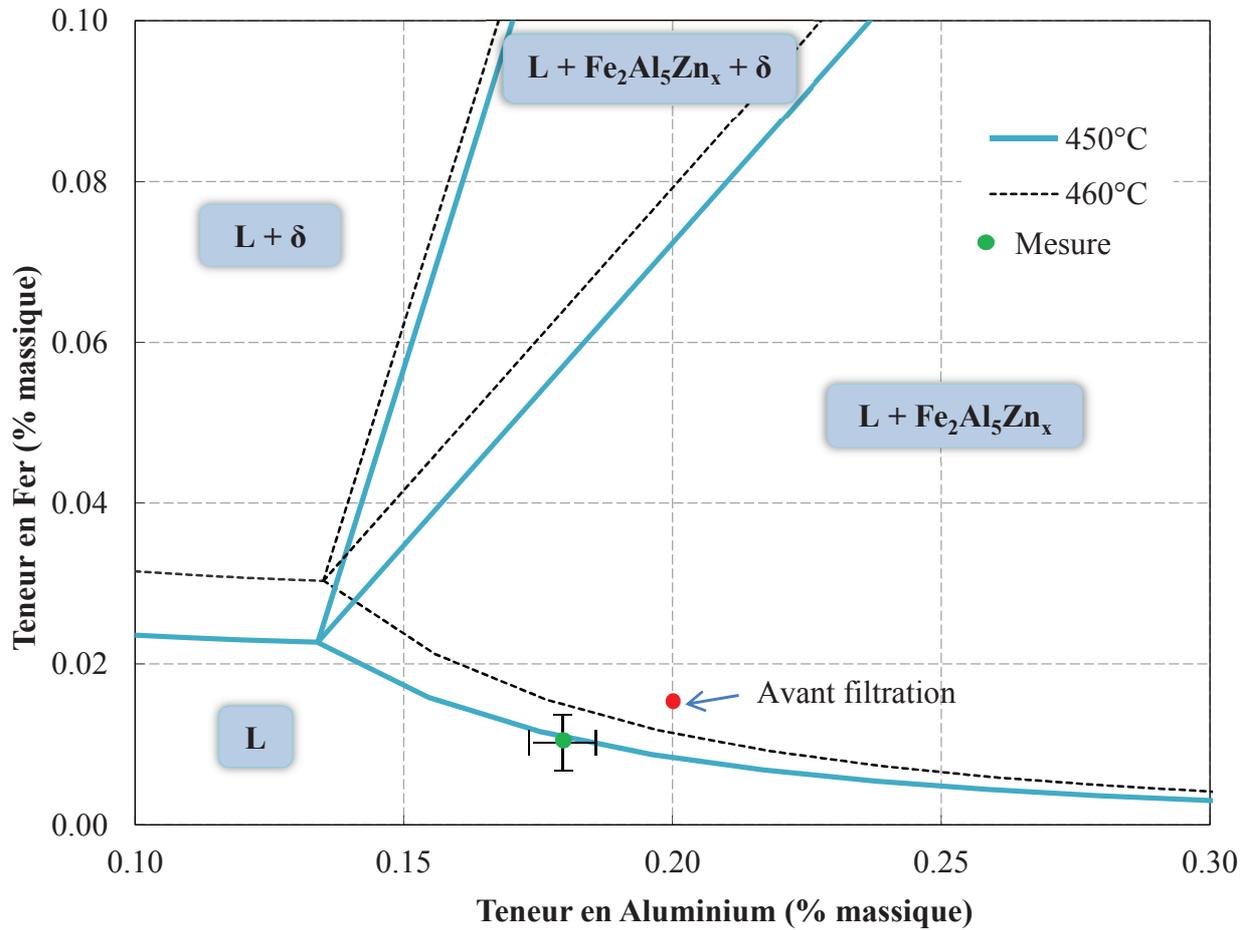


Figure 2.1 – Diagramme *Fe-Al-Zn* dans le coin riche en *Zn* (d’après Tang [48]).

Propriétés physico-chimiques du zinc

Les essais de mouillabilité, présentés dans cette étude, ont été réalisés à la température de 450°C. Pour exploiter les résultats, nous avons donc besoin des propriétés physico-chimiques des métaux à cette température. La masse volumique, la viscosité et la tension superficielle à 450°C ainsi que la température de fusion du zinc sont présentées dans le *Tableau 2.2*. Nous utiliserons pour l’alliage de *Zn-Al-Fe* les mêmes propriétés physico-chimiques que celles du zinc, en raison de la faible teneur en aluminium et en fer.

| ρ (kg / m ³) [49] | η (mPa·s) [49] | σ_{LV} (mJ.m ⁻²) [1,50] | T_{fus} (°C) [49] |
|------------------------------------|---------------------|--|---------------------|
| 6542 | 3,41 | 810 | 420 |

Tableau 2.2 – Propriétés physico-chimiques du zinc à $T = 450$ °C.

2.1.2. Substrats solides

Composition chimique

Dans cette étude, nous avons utilisé un acier sans interstitiel au titane qui sera désigné par *IFTi* (*Interstitial Free Titanium*), fourni par *ArcelorMittal Cockerill-Sambre*, pour l’étude de l’influence de l’énergie cinétique sur le mouillage. La composition chimique de l’acier industriel est présentée dans le *Tableau 2.3*. Les substrats ont une épaisseur de 0,7 mm et une surface de 20 x 20 mm². L’acier est laminé à froid et présente de faibles teneurs en éléments d’addition. L’analyse chimique a été réalisée par

spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (*ICP-AES*) et par combustion suivie d'une détection infrarouge pour N, C et S dans les laboratoires d'ArcelorMittal.

| C | Si | Mn | P | Al | Cr | Ti | B | S | N |
|---|----|-----|----|----|----|----|-----|---|-----|
| 2 | 9 | 117 | 13 | 27 | 17 | 74 | 0,1 | 8 | 5,2 |

Tableau 2.3 – Composition chimique ($\times 10^{-3}$ % massique) en éléments d'addition de l'acier *IFTi*.

En tenant compte de la teneur très faible en carbone dans l'acier *IFTi* (Tableau 2.3), nous pouvons positionner cet acier et nos alliages dans le domaine de stabilité de la ferrite ou fer α qui possède une structure cristalline cubique centrée jusqu'à la température de 911 °C (voir le diagramme de phases *Fe-C*, fig. 2.2).

Afin d'étudier l'influence de l'oxydation sélective sur le mouillage par l'alliage de zinc liquide, nous avons choisi sept alliages binaires *Fe – Si* élaborés en laboratoire avec des teneurs en silicium comprises entre 0,03 et 0,5 % en masse de silicium pour obtenir des taux de couverture de la surface par les particules d'oxydes allant respectivement de 0 à 100 %. Nous avons comparé nos résultats de mouillage avec un substrat de fer pur (*Goodfellow*).

Nous avons choisi d'utiliser des alliages binaires *Fe – Si*, afin de simplifier le problème par rapport à un acier industriel typique. D'une part, cela nous permettra d'isoler l'effet de l'oxydation sélective du silicium par rapport aux autres éléments d'addition tels que le manganèse, l'aluminium, le vanadium et le titane. Et d'autre part, le silicium est l'un des éléments qui pose le plus de problèmes d'oxydation sur les lignes industrielles de galvanisation.

Les sept alliages binaires *Fe – Si* sont fournis par *Goodfellow*. Ces alliages sont élaborés par fusion dans un four sous vide dans une atmosphère d'argon, avec une pureté de 99,97 % en masse pour le fer électrolytique et de 99,9 % en masse pour le silicium. Ils sont laminés à froid afin d'obtenir une épaisseur de 2 mm. Nos échantillons sont découpés en carré de 2 cm de côté. L'analyse chimique de nos différents alliages binaires a été réalisée par spectrométrie de masse à étincelles (*SpectroLab M10*) avec l'aide du laboratoire de recherche d'ArcelorMittal sur le site de Maizières-Lès-Metz. Les compositions chimiques sont présentées dans le Tableau 2.4. Si on considère le diagramme *Fe – Si*, nos alliages se trouvent dans le domaine de stabilité de la ferrite α (fig. 2.3) jusqu'à 912 °C.

| Alliages ferritiques | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ti | Al | Cu | B |
|----------------------|-----|--------|--------|-----|-----|--------|--------|-----|-----|-------|
| <i>Fer pur</i> | | 0,0002 | 0.0001 | | | 0.0004 | 0.0004 | | | |
| <i>FeSi 0.04</i> | 0,7 | 32 | < 2 | 1,5 | 2,5 | < 2 | 1 | < 2 | 3 | < 0,5 |
| <i>FeSi 0.06</i> | 0,6 | 57 | < 2 | 1,5 | 2 | < 2 | 1 | < 2 | < 2 | < 0,7 |
| <i>FeSi 0.07</i> | 1,5 | 61 | 3 | 3 | 2 | < 5 | 1 | < 3 | 3 | < 0,3 |
| <i>FeSi 0.10</i> | 1 | 97 | < 2 | 3 | 1,5 | < 2 | 1 | < 2 | 3 | 1,1 |
| <i>FeSi 0.15</i> | 0,9 | 150 | < 2 | 2,5 | 1 | < 2 | 1 | < 2 | 2 | < 1,3 |
| <i>FeSi 0.25</i> | 0,6 | 245 | < 2 | 2,5 | 1 | < 2 | 1 | < 2 | 7 | < 1,5 |
| <i>FeSi 0.50</i> | 0,6 | 485 | < 2 | 2,5 | 1 | < 2 | 1 | < 2 | 1 | < 1,7 |

Tableau 2.4 – Composition chimique des substrats en fraction massique exprimée en $\times 10^{-3}$ %.

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE FER-CARBONE PARTIEL

PARTIE ACIÉR

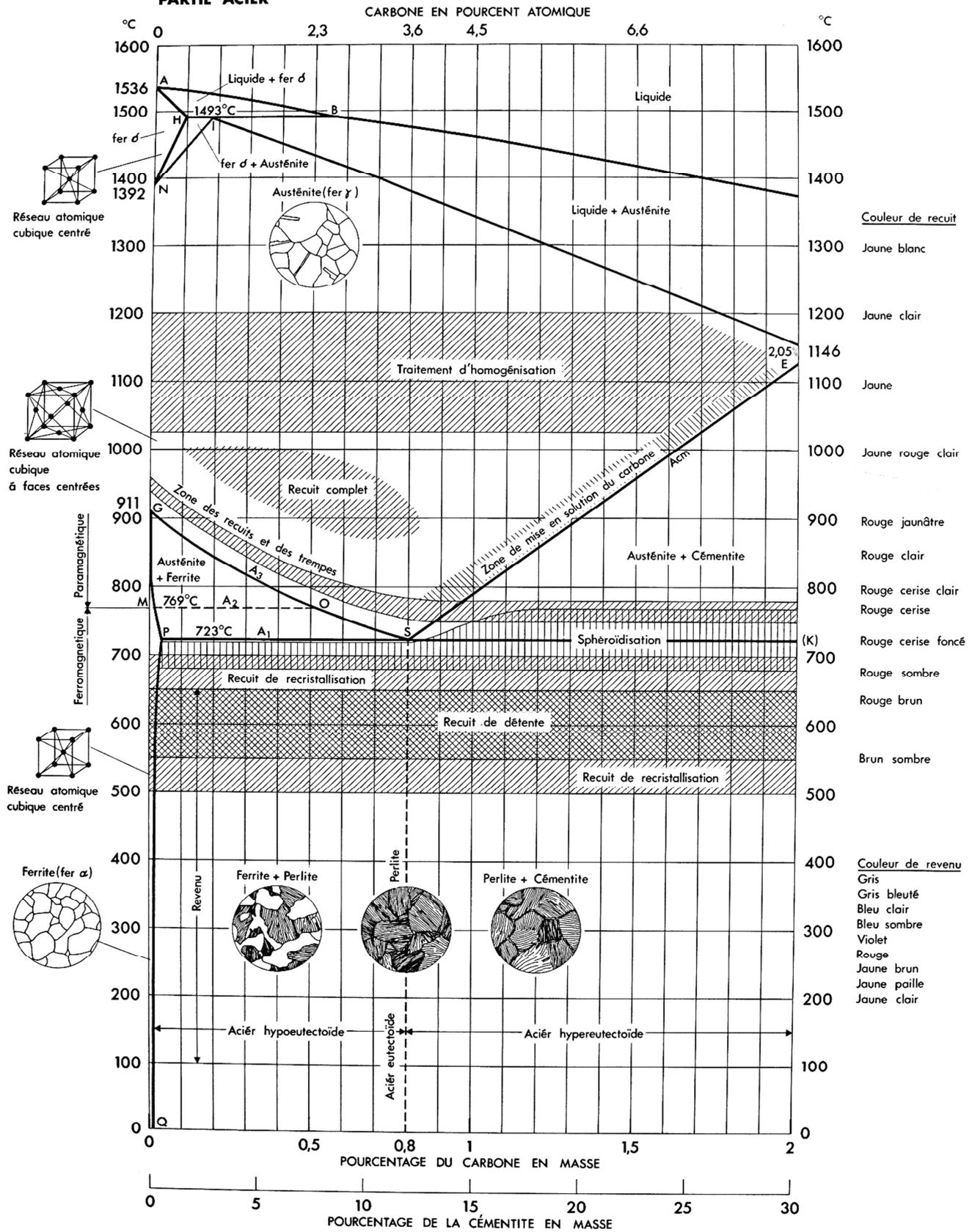


Figure 2.2 – Diagramme d'équilibre Fe-C partiel [51].

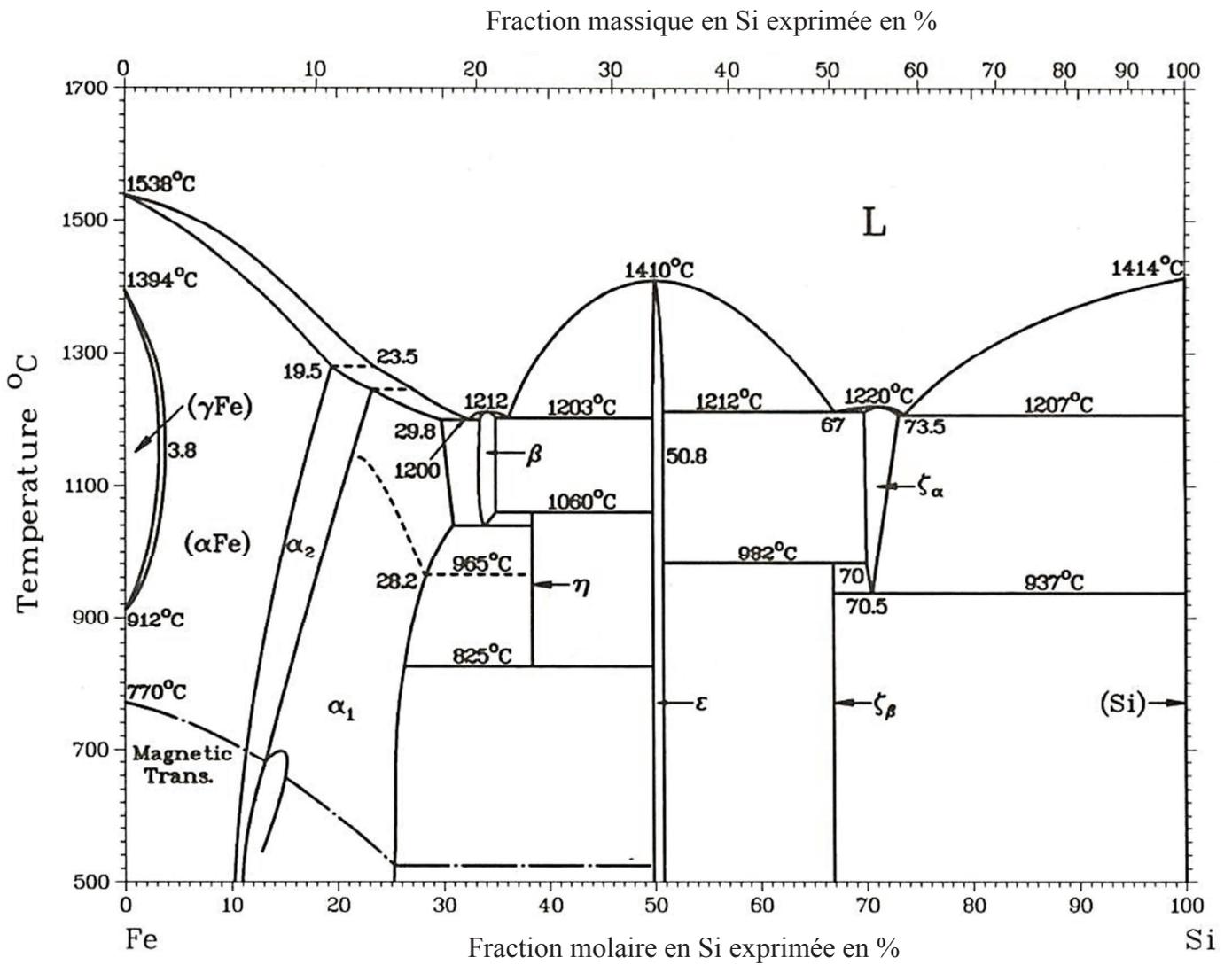


Figure 2.3 – Diagramme d'équilibre Fe-Si [52].

Protocole de préparation des substrats

La représentation schématique de la figure 2.4 permet de décrire le protocole expérimental suivi lors de nos essais de mouillabilité (fig. 2.4-a) ainsi que la méthode de préparation de nos échantillons lors du recuit court représentatif du recuit continu industriel (fig. 2.4-b).

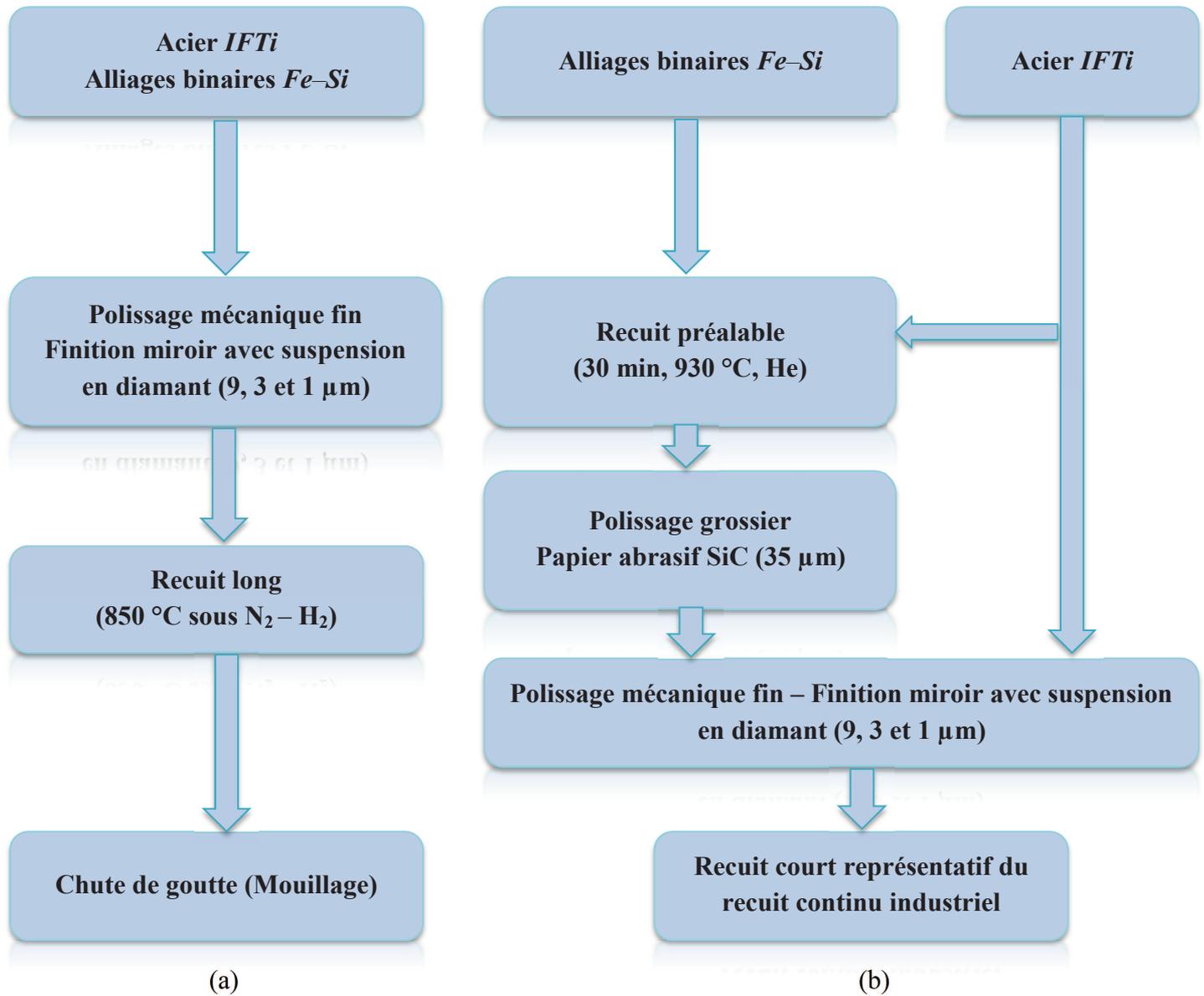


Figure 2.4 – Schéma descriptif des protocoles expérimentaux, (a) expériences de mouillage et (b) recuit court représentatif du recuit industriel.

Nous avons tout d'abord étudié le mouillage de surfaces hétérogènes de fer partiellement oxydé, par un alliage de zinc liquide (fig. 2.4-a), dont la composition est caractéristique des bains de galvanisation (Tableau 2.1). Ces surfaces hétérogènes sont obtenues à partir de l'acier IFTi (Tableau 2.3) ou des alliages binaires de fer et de silicium (Tableau 2.4), in-situ dans le four de mouillabilité par un recuit à 850°C sous une atmosphère d'azote et d'hydrogène. Ce recuit est qualifié par la suite de *recuit long*. Sa durée dépend de l'inertie thermique du four de mouillabilité, qui est un four à résistances. Les surfaces fer / oxydes obtenues ne correspondent pas aux surfaces que l'on obtiendrait pour le même substrat pendant le recuit continu industriel qui dure moins longtemps (quelques minutes) que ce traitement thermique (quelques heures). Cependant, ce protocole expérimental permet d'élaborer des surfaces modèles de fer métallique

couvertes d'oxydes avec une fraction de surface qui varie de 0 à 100%, ce qui permet d'étudier l'influence du taux de couverture par les oxydes sur le mouillage par un alliage de zinc liquide.

Pour pouvoir extrapoler nos mesures de mouillage à la galvanisation en continu, nous avons également recuit nos échantillons avec un profil de température caractéristique du recuit continu industriel (fig. 2.4-b). Ce recuit est qualifié par la suite de *recuit court* (par opposition avec le recuit long du four de mouillage).

Dans la suite, nous allons tout d'abord décrire la préparation des substrats solides (polissage mécanique fin et recuit préalable de recristallisation) puis les dispositifs de mouillage associé à un recuit long (2.2) et à un recuit court (2.3).

Polissage mécanique fin

Les échantillons sont polis mécaniquement à l'aide d'une polisseuse automatique (*Struers Rotoforce-4/RotoPol-31/Multidoser*). On utilise des papiers abrasifs à base de carbure de silicium de différents grades (320 puis 1000, c'est-à-dire avec une granulométrie de 35 μm et de 22 μm , respectivement), ensuite des draps de polissage et des suspensions ou des pâtes contenant des abrasifs (9 μm , puis 3 μm et enfin 1 μm). Avant les essais de mouillabilité, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons.

La rugosité moyenne R_a finale obtenue sur ces échantillons métalliques est inférieure à 2 nm et la rugosité maximale R_{max} est de l'ordre de 6 nm (mesurées par microscopie à force atomique, *Digital Instruments Nanoscope IIIa*, et par microscopie interférométrique, *ZYGO New View 6K*).

Recuit préalable de recristallisation pour l'étude du recuit continu

Dans le cadre de notre étude sur le recuit court représentatif du recuit continu industriel, nous avons effectué un recuit préalable des échantillons binaires de laboratoire. En effet, tous nos échantillons de laboratoire, *FeSi0.04*, *FeSi0.06*, *FeSi0.07*, *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5* sont plus ou moins recristallisés (suivant les modes de préparation) : afin d'éviter l'influence de cette recristallisation qui diffère d'une nuance à l'autre, nous avons choisi de les recuire sur la base d'un même protocole.

L'objectif est d'obtenir une recristallisation quasi-totale et comparable entre chacune des nuances étudiées. Ce recuit préalable est mis en œuvre dans un four horizontal à résistance E.T.R. (*Eurotherm*). Un thermocouple placé au centre du four permet de mesurer la température. Lorsque la température indiquée par le thermocouple atteint 930 °C, nous introduisons l'échantillon à l'aide d'une nacelle jusqu'au centre du four. La durée du recuit est limitée à 30 minutes sous une atmosphère d'hélium (gaz fourni par Air Liquide avec moins de 3 ppm de H₂O et moins de 2 ppm d'O₂). Le débit de gaz est fixé à 45 L.h⁻¹ dans les conditions normales de température et de pression. L'échantillon est ensuite extrait du four, et refroidi à l'air jusqu'à la température ambiante. Après ce recuit préalable, les échantillons sont couverts d'une épaisse couche d'oxydes de fer qu'il est nécessaire d'enlever par un polissage grossier (papier abrasif *SiC P180*).

Afin de se placer dans des conditions expérimentales représentatives du procédé de recuit industriel, l'acier *IFTi* est traité sans recuit préalable. Le laminage à froid de la tôle permet d'obtenir une structure écrouie de façon homogène dans la tôle (le taux d'écrouissage est le même pour l'ensemble de la tôle). Nous avons tout de même réalisé un recuit préalable de l'acier *IFTi* afin d'observer l'effet d'une recristallisation sur les phénomènes d'oxydation.

Nous n'avons pas réalisé de recuit préalable pour les différentes nuances utilisées pour les expériences de mouillage. Le recuit in-situ a pour but d'élaborer des surfaces modèles hétérogènes (fer – silice). Ce

recuit in-situ n'a pas pour vocation d'étudier le phénomène d'oxydation mais d'élaborer des surfaces modèles.

État de surface des échantillons avant le recuit court

Afin de rendre compte de la recristallisation de nos alliages binaires $Fe - Si$ à la suite du recuit préalable de recristallisation, nous les avons observés au microscope optique. Pour cela, nous avons réalisé un polissage miroir après avoir enlevé la couche d'oxydes de fer.

Les échantillons sont ensuite attaqués au nital (3 % en masse d'acide nitrique concentré (65 % en masse) dans de l'éthanol) pendant 30 secondes afin de révéler la microstructure. L'observation au microscope optique nous a permis de confirmer que la structure de l'acier obtenue est bien recristallisée après le recuit préalable de recristallisation. La figure 2.5 ci-dessous présente les micrographies optiques obtenues sur deux de nos alliages binaires $FeSi 0.07$ (fig. 2.5-a) et $FeSi0.5$ (fig. 2.5-b). La taille des grains varie entre 100 et 400 μm .

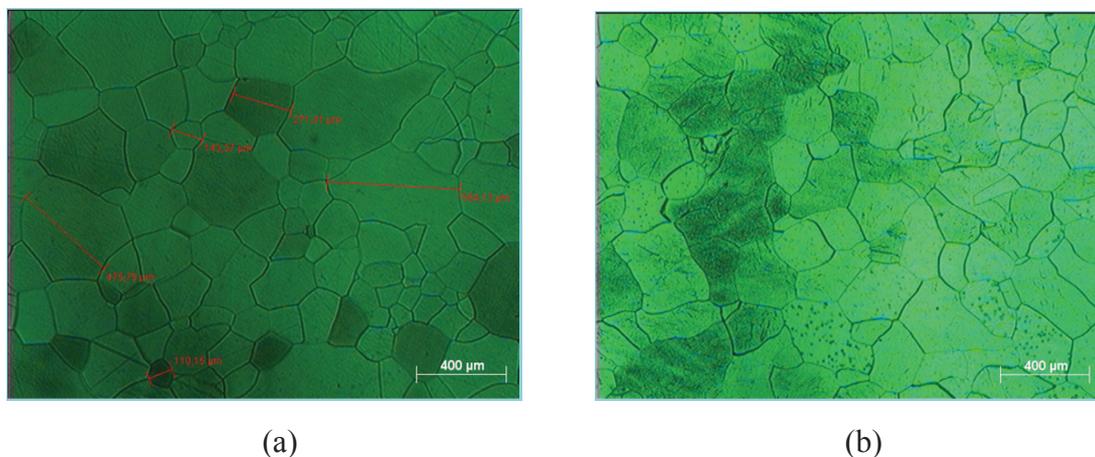


Figure 2.5 – Micrographies optiques des alliages a) $FeSi0.07$, et b) $FeSi0.5$ après le recuit préalable de recristallisation.

Dans les chapitres suivants, nous allons décrire les dispositifs expérimentaux utilisés lors de nos essais : une expérience de mouillage dans un four à résistances qui permet de recuire les échantillons à temps long (de l'ordre de quelques heures) et une expérience de recuit court (de l'ordre de quelques minutes) représentatif du recuit continu industriel. Nous poursuivrons par la description des protocoles expérimentaux pour caractériser les surfaces hétérogènes métal/oxydes obtenues.

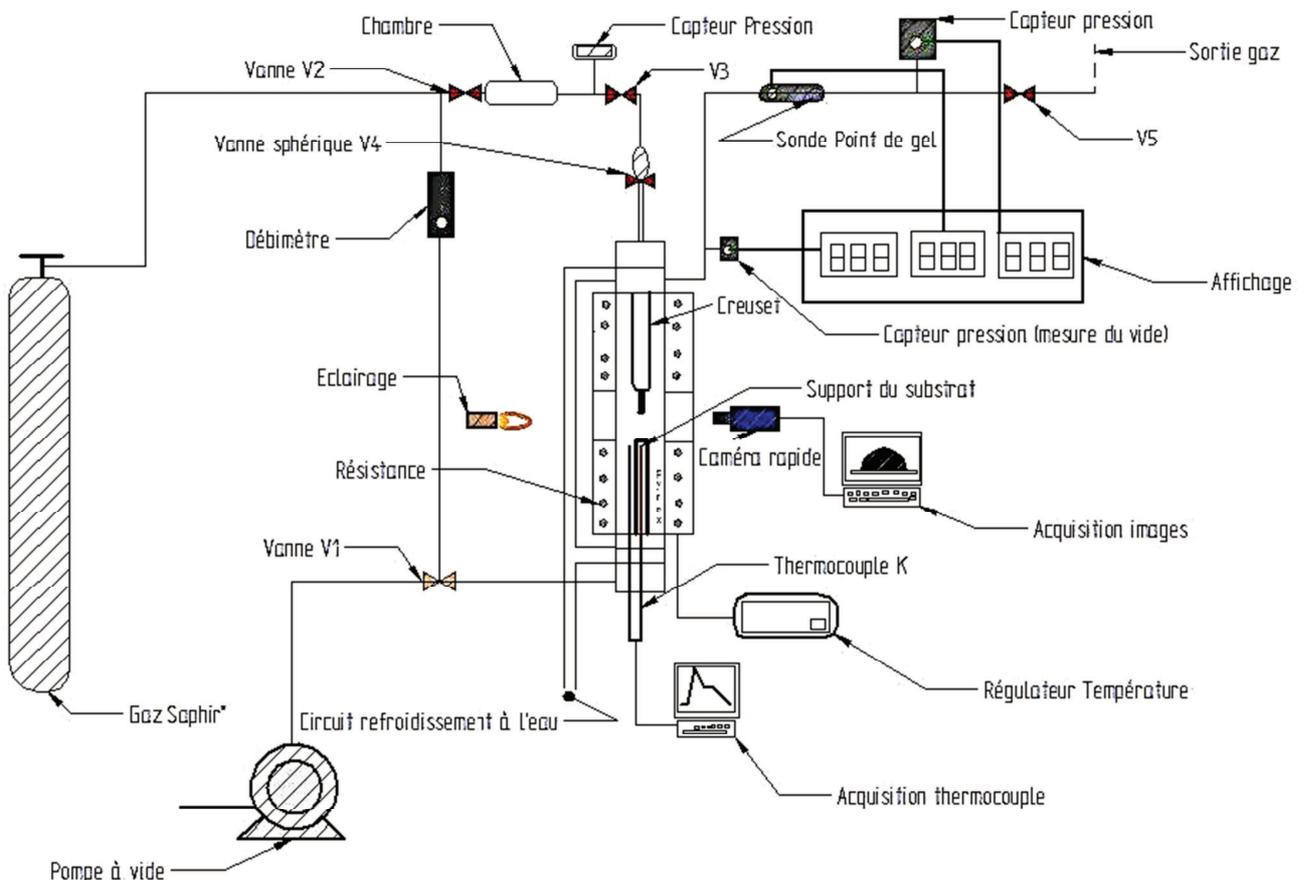
2.2. Mouillage par le métal liquide

2.2.1. Dispositif de mouillage associé à un recuit long

Nous avons réalisé nos expériences de mouillabilité en utilisant la méthode de la chute de goutte, méthode utilisée dans de nombreuses études de mouillabilité publiées dans la littérature. Nous avons utilisé le montage expérimental (fig. 2.6) construit pendant la thèse de M. Zaïdi [25].

Description du montage expérimental

Ce montage est composé d'un four à résistance (*Pyrox*), d'une alimentation en gaz, d'un générateur de gouttes de métal liquide et d'une caméra rapide *CMOS* (*pco.1200 hs*), reliée à un ordinateur permettant l'acquisition et le traitement des images de la goutte.



* Saphir: Mélange de N_2 + 5%v. H_2

Figure 2.6 – Représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures de mouillabilité (méthode de la chute de goutte).

Dans un premier temps, une pompe permet d'établir un vide primaire (environ 3.10^{-2} mbar). Afin d'obtenir une atmosphère réductrice, nous utilisons un gaz composé d'azote et de 5 % en volume d'hydrogène, contenant moins de 3 ppm d'eau et 2 ppm d'oxygène (gaz fourni par *Air Liquide*).

Le balayage en gaz est maintenu durant tout le déroulement de l'expérience avec un débit de 45 L.h^{-1} dans les conditions normales de pression et de température ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 kPa). Le point de gel du gaz est

mesuré en sortie de four à l'aide d'une sonde à base d'oxyde d'aluminium (*Panametrics*). Pour les expériences, la pression partielle d'eau dans l'atmosphère gazeuse était la plus faible possible (de l'ordre de 2 Pa, pour un point de gel de -55 °C)³.

Le générateur de gouttes est composé d'un creuset cylindrique en alumine. Il est muni à son extrémité d'un capillaire également en alumine mesurant 10 mm de longueur, $2 \pm 0,1$ mm de diamètre intérieur et $4,15 \pm 0,01$ mm de diamètre extérieur. L'application d'une surpression de gaz $\text{N}_2\text{-H}_2$ en amont du creuset permet de pousser la goutte de métal liquide à travers le capillaire, entraînant ainsi la chute de la goutte sur le substrat. On peut faire varier cette surpression de gaz jusqu'à obtenir la pression d'extrusion de la goutte de métal liquide souhaitée. La hauteur de chute entre l'extrémité du capillaire et la surface du substrat est fixée à une distance de $3,9 \pm 0,4$ mm.

Le four est muni de part et d'autre de l'enceinte de deux hublots permettant un éclairage constant à l'aide d'une lampe, et la visualisation de la goutte lors de sa chute et de son étalement. Les séquences de mouillage sont enregistrées à l'aide d'une caméra rapide *CMOS* (*pc0.1200hs*) avec une vitesse d'acquisition de 1000 images par seconde et une résolution de 780 x 501 pixels.

La température du substrat est mesurée par deux thermocouples de type *K* placés sous le support sur lequel il est posé (*fig. 2.6*).

Protocole expérimental

Le protocole expérimental peut être décomposé en trois étapes au cours desquelles la température et le point de gel varient comme illustré sur la figure 2.7. La température est réglée à l'aide d'un régulateur de température programmable (*Pyrox*).

Lors de la première étape, les conditions opératoires de l'essai sont mises en place. Nous réglons l'horizontalité du support de l'échantillon à l'aide d'un niveau à bulle placé sur le support de l'échantillon. Nous plaçons ensuite le substrat solide sur le support et introduisons le bout de métal qui va fondre dans la vanne sphérique V_4 située au-dessus du porte-creuset (*fig. 2.6*). Ensuite, nous établissons un vide primaire avec une pression d'environ $3 \cdot 10^{-2}$ mbar dans l'enceinte du four. Le balayage en $\text{N}_2\text{-H}_2$ (5 %vol.) démarre alors à température ambiante et se poursuit pendant une durée de 2 heures avec un débit fixé à $45\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ (conditions normales de pression et de température). Le balayage est maintenu en permanence avec le même débit jusqu'à la fin de l'expérience. Le point de gel atteint est alors inférieur à -50 °C .

Au bout des deux heures de balayage en gaz, le substrat solide est chauffé jusqu'à une température de 850 °C en une heure. Lorsque la température avoisine 200 °C , le point de gel augmente et devient supérieur à -50 °C (*fig. 2.7*). Cette augmentation est attribuée à la désorption de l'eau initialement présente sur les parois du four. Après avoir atteint la température de 850 °C , le substrat est refroidi jusqu'à une température de $452 \pm 4\text{ °C}$, température à laquelle il sera maintenu pendant 25 minutes pour assurer des conditions isothermes dans le système. À la fin du recuit, le point de gel est égal à environ -60 °C .

Au cours de la troisième étape, lorsque la température du substrat est constante et égale à 450 °C , le bout de métal (zinc ou alliage de zinc) qui va former la goutte est introduit dans le creuset en ouvrant la vanne sphérique V_4 (*fig. 2.6*). Dans ces conditions, le bout de métal va fondre et devenir liquide au bout de 5 minutes. Cette courte durée permet de limiter l'oxydation de la goutte liquide. À partir de ce moment, on

³ Lorsque la température est supérieure à 0 °C , la pression de vapeur saturante en équilibre avec l'eau est fonction de la température seulement. Cette température est appelée point de rosée, notée *PR*. Lorsque la température est inférieure à 0 °C , la pression de vapeur saturante en équilibre avec la glace est fonction de la température seulement. Cette température est appelée point de gel, *PG* (*annexe A*).

met en place la caméra rapide. Une mise au point est effectuée sur le capillaire du creuset afin d'obtenir des images bien nettes.

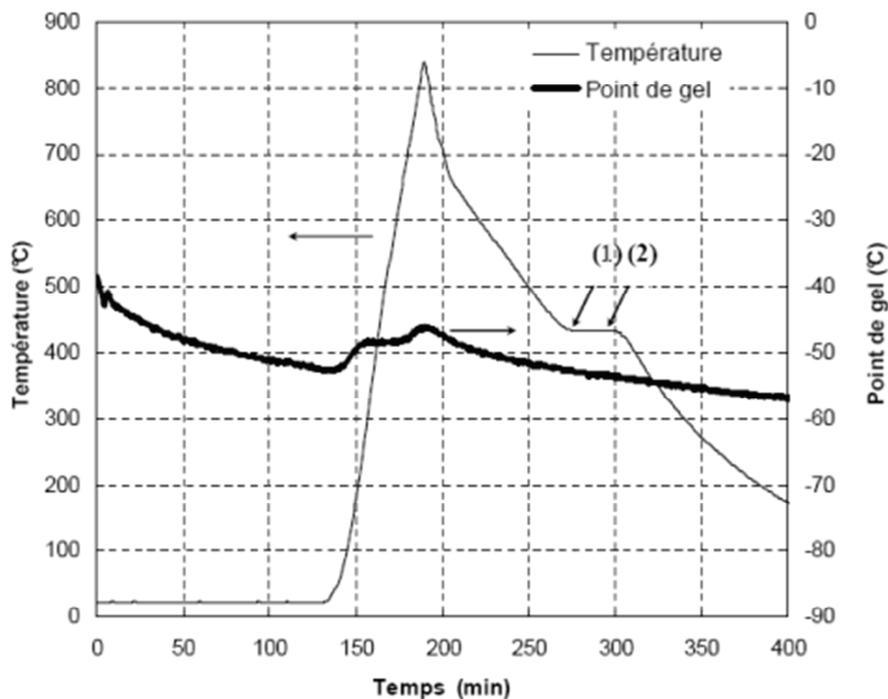


Figure 2.7 – Évolution de la température et du point de gel en fonction du temps.

L'application d'une surpression dans le creuset entraîne la chute de la goutte de métal liquide sur le substrat solide. Cette surpression sera la plus faible possible pour l'étude de l'influence du taux de couverture par les oxydes, pour minimiser l'influence de l'énergie cinétique initiale de la goutte par rapport à l'influence des énergies de surface (*chapitre IV*). Afin d'estimer l'influence de l'énergie cinétique sur la mouillabilité de l'acier *IFTi* par l'alliage de zinc liquide, nous avons maintenu constants les paramètres suivants : la hauteur de chute, la masse de la goutte de métal liquide, l'atmosphère dans le four et la température. En faisant varier la pression d'extrusion de la goutte d'alliage liquide, on fait varier la vitesse de chute de la goutte, ce qui se traduit par une variation de l'énergie cinétique (*chapitre V*).

Notre étude a été restreinte dans une gamme d'énergie cinétique limitée par les conditions opératoires de notre dispositif expérimental. Nous avons appliqué des surpressions en amont du creuset comprises entre 15 et 50 mbar, ce qui correspond à des vitesses d'impact comprises entre 0,83 et 1,50 m/s respectivement. Les résultats obtenus pour chaque pression d'extrusion seront présentés dans le *chapitre 5*.

Le processus de mouillage démarre dès les premiers instants de contact entre le liquide et la surface du substrat. La chute ainsi que l'étalement de la goutte de liquide sur la surface sont filmés à l'aide de la caméra rapide avec une vitesse de 1000 images par seconde. La figure 2.8 illustre un exemple d'une séquence d'étalement d'une goutte de *Zn-Al-Fe* sur l'acier *IFTi*.

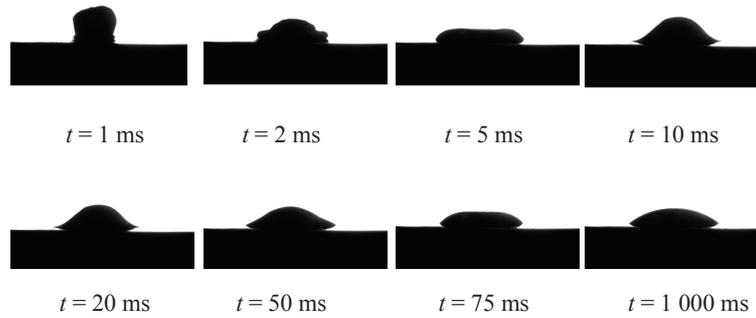


Figure 2.8 – Séquence d'étalement d'une goutte de Zn-0,2%Al saturé en fer sur un substrat d'acier IFTi à 450 °C sous balayage en N₂-H₂ (5%vol.) avec une vitesse d'impact de 0,83 m.s⁻¹.

2.2.2. Paramètres mesurés lors des essais de mouillage

Les séquences de chute et d'étalement de gouttes (*fig. 2.8*) obtenues sont exploitées afin de suivre l'évolution de l'angle de contact et du diamètre d'étalement en fonction du temps. Le diamètre d'étalement D/D_0 est adimensionné avec D_0 , le diamètre initial de la goutte avant son étalement sur la surface du substrat. Ce diamètre est calculé en utilisant la masse de la goutte de métal introduite dans le creuset, et en supposant qu'elle est sphérique. Les mesures de ces angles de contact et diamètres adimensionnés sont expliquées ci-dessous.

Angle de contact

En début d'étalement, juste après son impact sur le substrat solide, la forme de la goutte est perturbée et ne peut pas être reliée avec un modèle simple à la tension superficielle du liquide. Dans ce cas, les mesures d'angle de contact et de diamètre d'étalement sont effectuées à l'aide du logiciel d'analyse d'images *ImageJ* [53,54]. Afin d'effectuer des séries de mesures avec le logiciel *ImageJ*, sur des séquences de plusieurs images, nous avons ajouté le module d'extension *DSA (Drop Snake Approach)* développé par Stalder et al. [55].

Dans leurs études, Stalder et al. [55] ont proposé une méthode alternative à la méthode *ADSA* [56] (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*, qui s'appuie sur une modélisation du profil de l'interface liquide/gaz à partir de l'équation de Laplace). La technique proposée par Stalder et al. [55] s'appuie sur la méthode de détection de la goutte basée sur la variation du niveau de gris de l'image. Avec cette technique, ils ont mis en place deux modèles complémentaires : le modèle *B-Spline Snake* (contours actifs) basé sur la généralisation des courbes de Bézier, et le modèle *LBADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis)* qui repose sur l'application de l'équation de Young-Laplace aux données de l'image [57]. Dans le cas de notre étude, nous avons choisi le modèle *B-Spline Snake* [55] car cette approche fournit une nouvelle méthodologie adaptée à des gouttes très éloignées de leur forme d'équilibre (non-axisymétriques, projetées ou posées sur un plan incliné).

La position de l'interface entre le liquide et le solide est d'une grande importance lors des mesures d'angle de contact. La réflexion de la goutte sur le substrat a été introduite dans le modèle de la goutte, afin de détecter la position de l'interface. Dans notre cas, le contour de la goutte est déterminé manuellement au départ en raison d'une réflexion de la goutte sur la surface du substrat quasi inexistante. La figure 2.9 présente un exemple de mesure d'angles de contact obtenu avec la méthode *B-Spline Snake*.

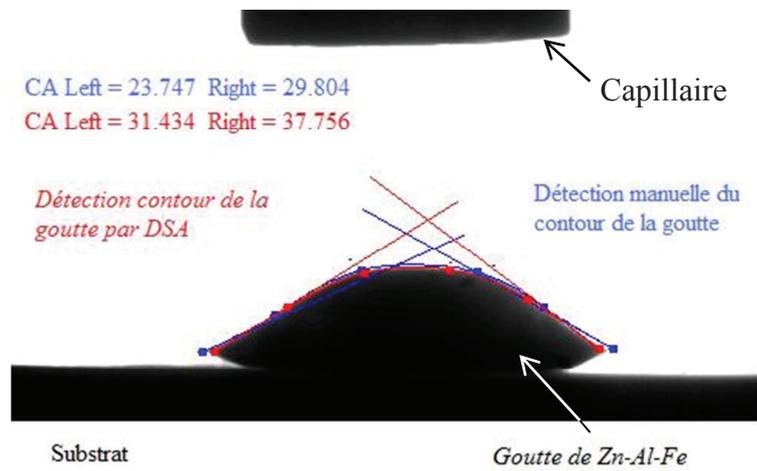


Figure 2.9 – Exemple de mesure des angles de contact à gauche et à droite de la goutte à partir de la méthode *B-Spline Snake* [55].

L'intégralité du protocole de mesure de nos angles de contact par la méthode *B-Spline Snake* sous *ImageJ* sera présentée en annexe de ce document (*annexe D*). L'incertitude sur la valeur de l'angle de contact est inférieure à $\pm 5^\circ$ (cette incertitude a été estimée avec une bille en acier inoxydable calibrée).

Afin de valider la méthode de mesure des angles de contact dans les conditions de notre montage expérimental, nous avons filmé une bille en acier inoxydable (6,35 mm de diamètre) placée sur le support du substrat à l'intérieur du four. Nous obtenons ainsi l'image d'un disque presque parfait (*fig. 2.10-a*) dont le diamètre est de 156 pixels dans le sens horizontal et de 154 pixels dans le sens vertical (très faible distorsion de l'image de la bille, de l'ordre de 1%). L'image de la bille est ensuite utilisée pour générer des gouttes théoriques avec des angles de contact variant de 30 à 180°. Pour un angle de contact θ donné, la hauteur H de la goutte posée se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$H = \frac{D}{2} \cdot (1 - \cos \theta) \quad (2.1)$$

où D désigne le diamètre de la bille.

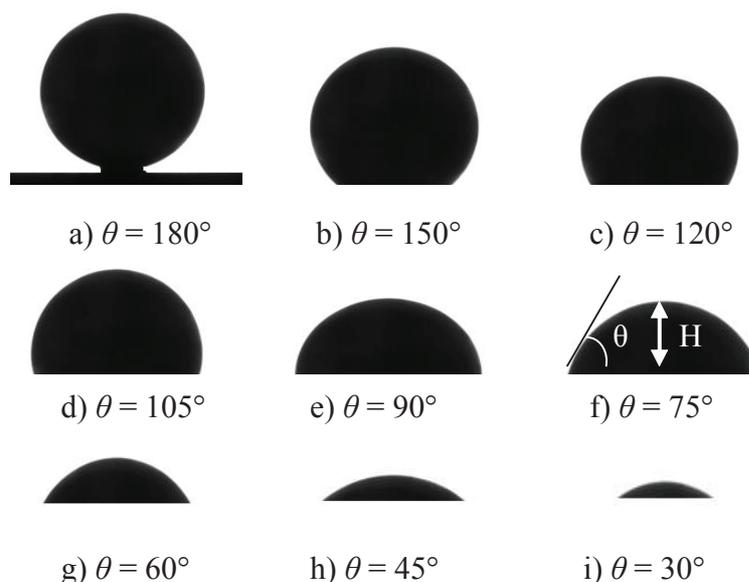


Figure 2.10 – Gouttes théoriques utilisées pour la validation de la mesure de l'angle de contact.

En introduisant la valeur de l'angle de contact souhaitée dans l'équation (2.2), nous déterminons la hauteur correspondante. La sphère initiale est alors découpée de façon à obtenir la hauteur calculée. Ainsi, nous pouvons appliquer notre méthode de calcul à ces gouttes théoriques. L'incertitude $\Delta\theta$ correspondant à la différence entre l'angle de contact réel et l'angle de contact calculé est représentée sur la figure 2.11.

Cette figure montre que l'incertitude n'excède pas 5° et qu'elle est maximale à faible angle de contact (30°). Nous pouvons également noter que l'incertitude sur l'angle de contact à gauche est toujours supérieure à l'incertitude sur l'angle de contact à droite, cette dispersion est probablement due à la technique d'éclairage de notre dispositif expérimental qui n'est pas parfaitement symétrique ou alors au fait que la bille n'était pas parfaitement sphérique.

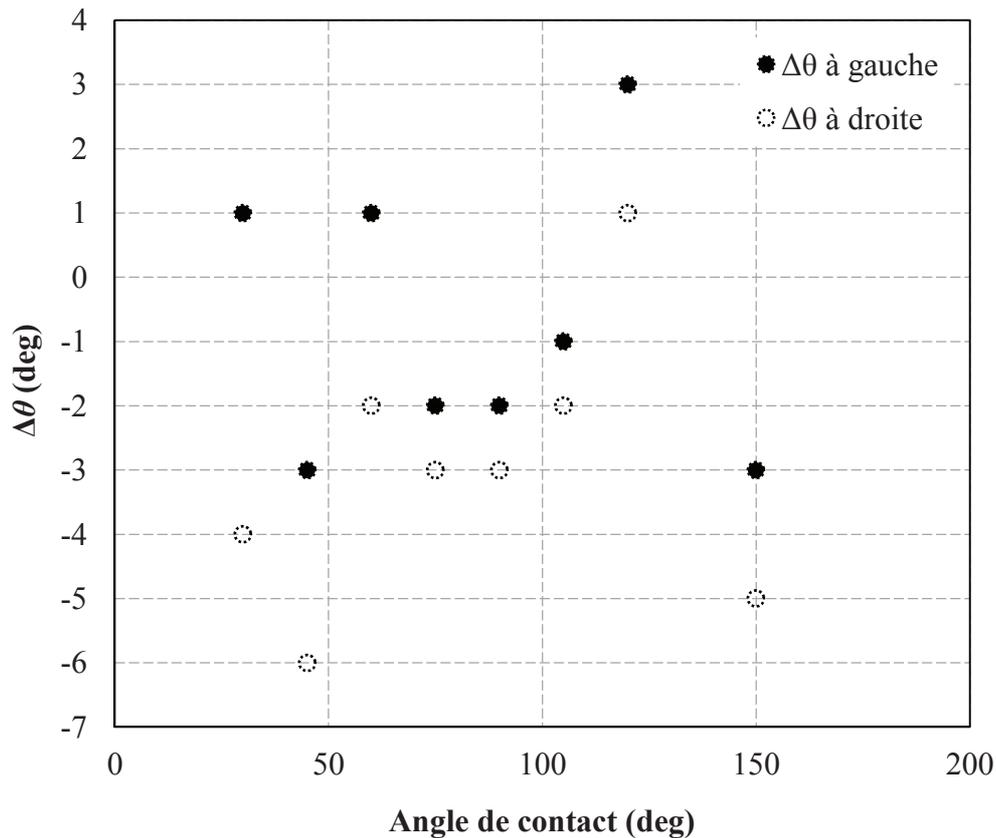


Figure 2.11 – Variation de l'incertitude sur la mesure de l'angle de contact.

Diamètre d'étalement

Le diamètre d'étalement est le diamètre de l'interface solide/liquide, qui est assimilée à un disque. Ce diamètre est mesuré à l'aide du logiciel d'analyse d'images *ImageJ*. La taille du pixel et donc l'échelle de l'image sont déterminées à partir du capillaire dont nous connaissons le diamètre extérieur qui est de $4,15 \pm 0,01$ mm. L'incertitude dans la mesure du diamètre d'étalement est estimée à $\pm 0,15$ mm.

À partir de ces mesures de l'angle de contact et du diamètre d'étalement, nous pouvons déterminer la vitesse d'étalement de la goutte en fonction du temps.

Vitesse d'étalement

La vitesse d'étalement (ou vitesse de la ligne triple) est définie comme la dérivée du rayon d'étalement par rapport au temps. Comme nous ne disposons que d'une mesure discrète du diamètre d'étalement, la vitesse d'étalement notée U , à l'instant t_i , est donnée par l'estimation suivante :

$$U(t_i) = \left(\frac{dD(t)}{2dt} \right)_{t=t_i} \approx \frac{D(t_{i+1}) - D(t_{i-1})}{2(t_{i+1} - t_{i-1})} \quad (2.2)$$

L'incertitude sur la mesure de la vitesse d'étalement est estimée à $\pm 0,02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Vitesse d'impact

La vitesse d'impact permet de calculer l'énergie cinétique de la goutte au moment où elle commence à s'étaler. Elle est définie comme la vitesse de la goutte aux premiers instants du contact entre le liquide et le solide, après sa chute.

$$V_0 = V_{moy} + \frac{1}{2} \cdot g \cdot t_{goutte} \quad (2.3)$$

avec t_{goutte} le temps que met la goutte pour parcourir la distance d comprise entre le capillaire et le substrat (appelée distance de chute), V_{moy} la vitesse moyenne de la goutte sur cet intervalle. Cette vitesse moyenne est déterminée à l'aide des images de la chute de la goutte (fig. 2.12). Elle est définie par la distance parcourue par la goutte entre le moment où elle sort du capillaire ($t = 1 \text{ ms}$) et le moment précédent son contact avec le solide ($t = 7 \text{ ms}$), divisée par le temps nécessaire pour effectuer ce parcours (6 ms).

L'incertitude sur la mesure de la vitesse d'impact est estimée à $\pm 0,02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans nos essais, la vitesse de la goutte en sortie du capillaire est du même ordre de grandeur que la vitesse d'impact. L'augmentation de la vitesse liée à l'accélération de la pesanteur est négligeable.

Cette vitesse d'impact est un paramètre très important dans notre étude, car elle nous permet d'estimer et de contrôler l'énergie cinétique de la goutte lors de son impact sur la surface du substrat solide.

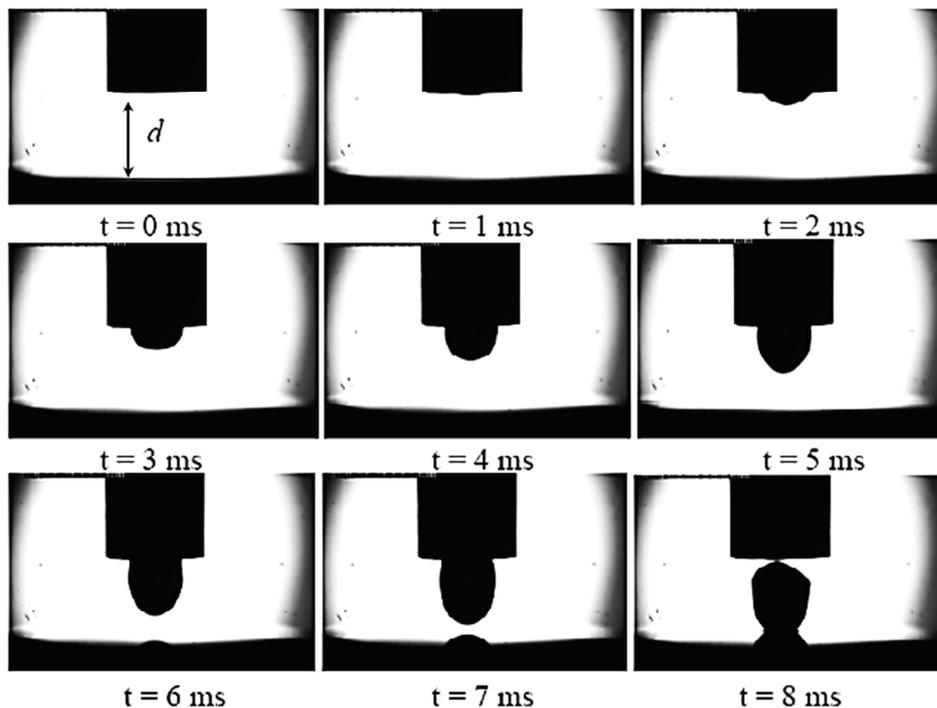


Figure 2.12 – Exemple d'une séquence d'images utilisée pour la détermination de la vitesse d'impact.

2.3. Oxydation sélective

Description du four à lampes infrarouges

Le recuit que nous avons utilisé lors de nos expériences de mouillabilité est long comparé au recuit continu industriel. Pour pouvoir extrapoler nos résultats de mouillage au cas industriel, nous avons réalisé des recuits courts représentatifs du recuit continu industriel des opérations de galvanisation à chaud. En laboratoire, ces recuits se déroulent dans la chambre en quartz d'un four tubulaire à lampes infrarouges *Ulvac Sinku-Riko* (fig. 2.13) sous atmosphère contrôlée.

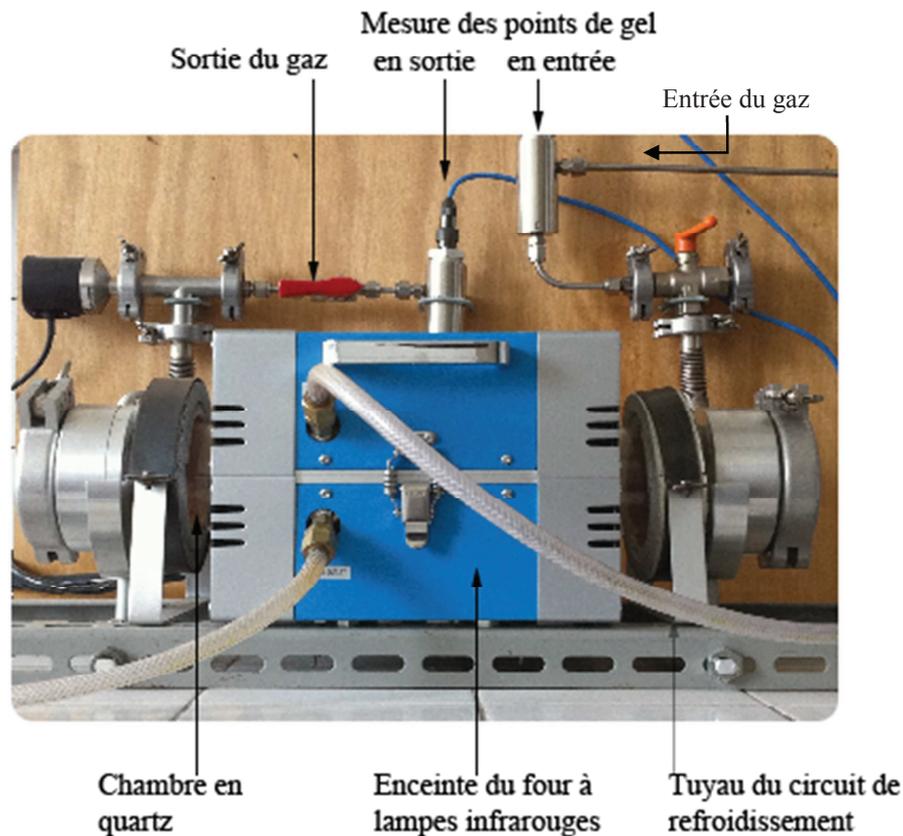


Figure 2.13 – Photographie du four à lampes infrarouges.

L'atmosphère dans le four est un mélange composé de N_2 et de 5 % en volume d' H_2 (fourni par *Air Liquide* avec moins de 3 ppm en H_2O et moins de 2 ppm en O_2). Le balayage en gaz se fait avec un débit de 45 L.h^{-1} dans les conditions normales de température et de pression.

Dans l'ensemble de nos essais, nous avons fixé le point de gel de l'atmosphère à $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ (soit une pression partielle d'oxygène de l'ordre de $5,3 \cdot 10^{-19} \text{ Pa}$ quand $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), valeur comparable à celle des lignes classiques de galvanisation à chaud [2]. La pression partielle d'eau est réglée à l'aide d'un générateur d'humidité *Panametrics* (fig. 2.14) qui mélange un flux de gaz sec et un flux de gaz humide dans les bonnes proportions. Le point de gel est mesuré tout au long de l'expérience en entrée et en sortie du four par des capteurs d'humidité en oxyde d'aluminium (*Panametrics*) étalonnés.

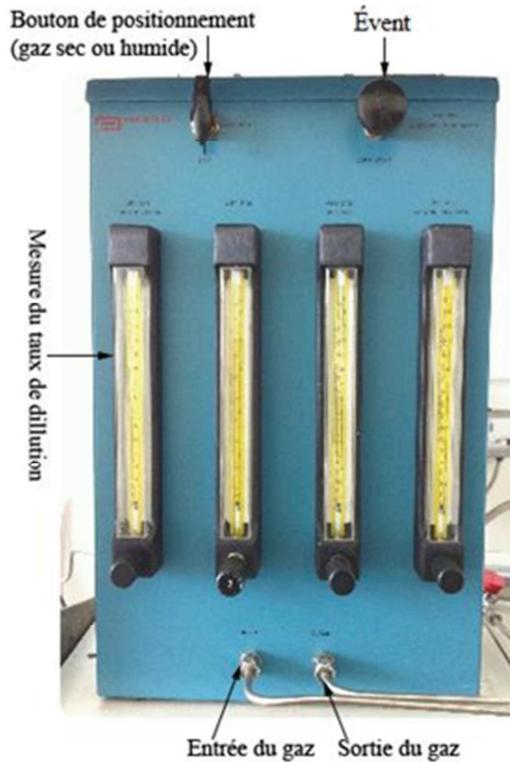


Figure 2.14 – Photographie du générateur d'humidité Panametrics.

Homogénéité en température

✚ Sur la surface

Deux thermocouples de type *K* sont soudés au dos de l'échantillon afin de suivre précisément l'évolution de la température (fig. 2.15). Un premier thermocouple, dit thermocouple de régulation, contrôle la consigne et le chauffage du four. Un second thermocouple de mesure permet de connaître la température de l'échantillon sur un autre point, on peut ainsi évaluer la différence de températures entre deux points de l'échantillon pendant le recuit. Différents tests ont été menés par Ollivier Leduc [58] pendant sa thèse afin de déterminer la position idéale du thermocouple de régulation pour limiter la dispersion de température (le thermocouple de régulation est placé à la base du porte-échantillon et le thermocouple de mesure à un des coins de l'échantillon). Le porte-échantillon en alumine présente une encoche à son extrémité permettant de retenir l'échantillon de 2 cm de côté au centre du four.

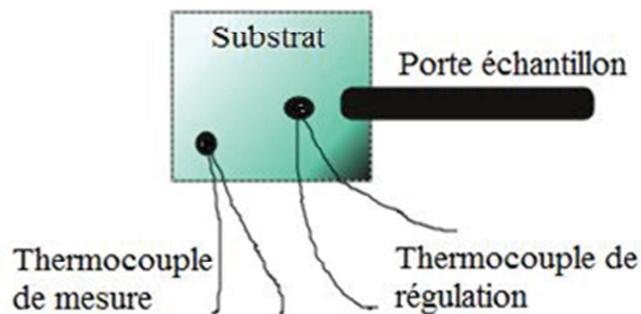


Figure 2.15 – Localisation des soudures des thermocouples de régulation et de mesure (vue de dessus).

La configuration représentée sur la figure 2.15 permet d'avoir une surface disponible suffisamment importante pour la caractérisation ainsi qu'une bonne idée de la différence de température dans l'échantillon. Nous avons obtenu au cours de tous nos essais une différence de température moyenne entre le thermocouple de régulation et le thermocouple de mesure de $12 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ (moyenne obtenue sur l'ensemble des essais réalisés). Nous pouvons effectivement considérer que cette dispersion en température est négligeable dans le cadre de notre étude (l'incertitude sur la température est de l'ordre de 2 % à $800 \text{ }^\circ\text{C}$). La figure 2.16 présente les variations de température des deux thermocouples ainsi que leur différence en fonction du temps.

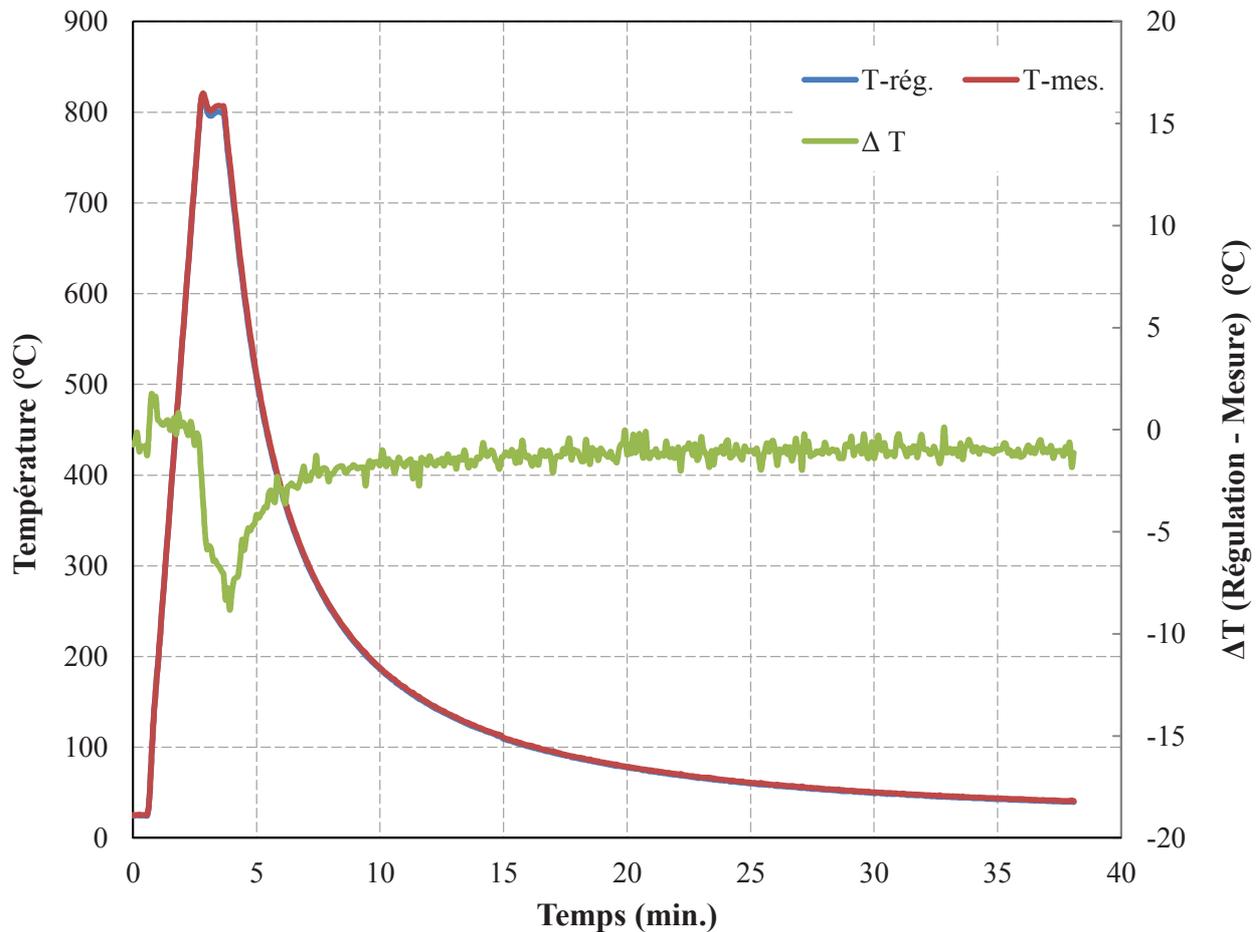


Figure 2.16 – Évolution de la température des thermocouples de régulation et de mesure, et de leur différence ΔT en fonction du temps.

✚ Sur l'épaisseur

La longueur caractéristique de diffusion thermique, notée L_c , est calculée à partir de l'expression mathématique ci-dessous [59] :

$$L_c = \sqrt{\alpha \cdot t} \quad (2.4)$$

avec α , la diffusivité thermique qui s'exprime par $\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_{p,m}}$, avec λ , la conductivité thermique du matériau (en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ la masse volumique du matériau (en kg.m^{-3}) et $c_{p,m}$, sa capacité calorifique massique à pression constante (en J.kg.K^{-1}). Le nombre de Fourier $F_0 = \left(\frac{L_c}{L}\right)^2$ permet de comparer la

longueur caractéristique de diffusion L_c , et L , une dimension caractéristique du système $\left(= \frac{e}{2} \right)$, où e est l'épaisseur de l'échantillon (en m).

L'épaisseur de nos échantillons d'acier *IFTi* est de 0,7 mm ($L = 0,35$ mm) et celle des alliages de laboratoire de 2 mm ($L = 1$ mm). Les valeurs de λ , ρ et $c_{p,m}$ à 800°C sont de l'ordre de 30 W.m⁻¹.K⁻¹, 7875 kg.m⁻³ et 670 J.kg⁻¹.K⁻¹ [60,61].

Finalement, la longueur caractéristique de diffusion est de l'ordre de 2,4 mm pour une expérience de 1 s. Cette valeur est supérieure à la demie-épaisseur de nos échantillons et en particulier bien supérieure à la profondeur d'oxydation interne mesurée en *SDL* (de l'ordre de quelques μm). Nous pouvons considérer que la conduction de la chaleur dans le matériau est quasi instantanée, ainsi nous en déduisons que la température est constante dans l'épaisseur du matériau (du moins dans la couche qui est affectée par l'oxydation sélective).

Protocole expérimental

Après l'étape de recuit préalable de recristallisation décrite précédemment (*fig. 2.4-b*), l'acier *IFTi* et nos sept alliages binaires *Fe – Si* sont polis mécaniquement suivant le protocole décrit dans le paragraphe (2.1.2.) afin d'obtenir des surfaces géométriquement homogènes (plane et lisse). Ensuite, les deux thermocouples sont soudés au dos de chaque échantillon comme présenté sur la figure 2.15 avant leur introduction dans l'enceinte du four.

Après la mise en place de l'ensemble (échantillon + thermocouples), l'enceinte du four est purgée par un balayage en gaz N₂-H₂ avec un débit de 60 L.h⁻¹ pendant une durée d'au moins 90 minutes jusqu'à atteindre des points de gel en entrée et en sortie du four de l'ordre de - 50 °C et - 35 °C respectivement. En fonction de la température T_{MG101} mesurée par le générateur d'humidité, nous utilisons le tableau d'étalonnage des débitmètres du générateur d'humidité, qui nous permet de déterminer les différents débits de gaz sec et humide à fixer dans le générateur afin d'obtenir un point de gel correspondant à - 38 °C.

Le cycle classique de température du four, présenté sur la figure 2.16, simule les conditions de recuit continu sur les lignes de galvanisation industrielles et se déroule en trois phases :

- ✚ Un chauffage jusqu'à 800 °C à une vitesse de 6,2 °C.s⁻¹
- ✚ Un palier de 60 secondes à 800 °C
- ✚ Un refroidissement jusqu'à la température d'immersion dans le bain de zinc ($T = 450$ °C).

Dans le cadre de notre étude, le refroidissement est poursuivi jusqu'à la température ambiante avec une vitesse initiale de 7 °C.s⁻¹. Ce refroidissement rapide agit comme une trempe pour les réactions d'oxydation sélective. À l'issue du recuit, la mise à l'air de l'échantillon provoque une légère oxydation spontanée du fer en surface. Les échantillons sont stockés dans un dessiccateur sous vide muni de granules de gel de silice (*SiO₂.xH₂O*) avec indicateur de saturation. Pour chaque nuance étudiée, nous avons réalisé une série de trois essais pour vérifier la cohérence et la reproductibilité des résultats.

2.4. Techniques de caractérisation des matériaux

Dans les conditions de recuit utilisées dans les fours de mouillage et de recuit court, la surface des différents substrats se couvrent partiellement d'oxydes, que nous devons caractériser. Pour cela, ces substrats (*tableaux 2.3 et 2.4*) sont recuits suivant les profils de température représentés sur les figures 2.7 pour les expériences de mouillage et 2.16 pour les recuits courts.

Pour les échantillons recuits dans le four de mouillage, nous n'avons pas réalisé de chute de goutte sur ces échantillons pour éviter toute pollution par la goutte de métal liquide. Nous laissons refroidir l'échantillon jusqu'à la température ambiante dans l'enceinte du four, en maintenant le balayage en gaz N_2-H_2 (5 %vol.) tout au long de l'expérience. Ce refroidissement ne modifie pas les oxydes sélectifs présents à la température de 450 °C. En effet, d'après les données publiées dans la littérature [2,58,62], l'oxydation sélective des éléments d'oxydation des aciers ne se produit qu'à partir de 600 °C.

La surface des échantillons recuits est ensuite étudiée par différentes techniques pour déterminer les paramètres géométriques décrivant la surface et les oxydes et pour analyser la composition chimique des oxydes. Toutes les caractérisations sont réalisées pour 3 échantillons recuits séparément.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans ce travail dans le but de comprendre les phénomènes d'oxydation sélective sur nos matériaux :

- ✚ La caractérisation géométrique des particules par des techniques d'observation de surface non destructives, permettant de rendre compte de l'oxydation à l'extrême surface, telles que la microscopie électronique à balayage à effet de champ *MEB-FEG (Field Emission Gun FEG-SEM LEO 1530)*, la microscopie interférométrique (*ZYGO, NView 6K*) et l'AFM (*Digital Instruments Nanoscope IIIa*) ;
- ✚ La caractérisation chimique et élémentaire des particules d'oxydes : dans un premier temps, nous déterminons la nature chimique des éléments présents à la surface des échantillons à l'aide de l'*EDS (EDS Princeton Gamma-Tech couplé au FEG-SEM)*, ensuite, la diffraction des électrons à l'aide du microscope électronique en transmission (*MET JEOL 1200 EX, 120 kV*), qui fournit des informations sur la nature chimique de ces particules formées en surface ;
- ✚ La caractérisation macroscopique en profondeur, permettant de rendre compte des phénomènes d'oxydation interne, à l'aide de la spectroscopie à décharge lumineuse (*SDL LECO GDOES-850A*).

2.4.1. Caractérisation géométrique des particules

2.4.1.1. Dimensions latérales des particules

La surface de chaque échantillon recuit est d'abord observée au moyen du microscope électronique à balayage à effet de champ. Les micrographies réalisées permettent d'évaluer la densité surfacique des oxydes sur l'acier recuit, et la distribution des diamètres équivalents et des diamètres de Féret des oxydes. Comme illustré sur la figure 2.17, le diamètre équivalent D_{eq} ($= 2 \times R_{eq}$, R_{eq} étant le rayon équivalent) correspond au diamètre du cercle qui possède la même surface que la particule. Les diamètres de Féret maximal $D_{F, max}$ ou minimal $D_{F, min}$ correspondent à la distance maximale ou minimale entre deux tangentes parallèles sur des côtés opposés de la particule.

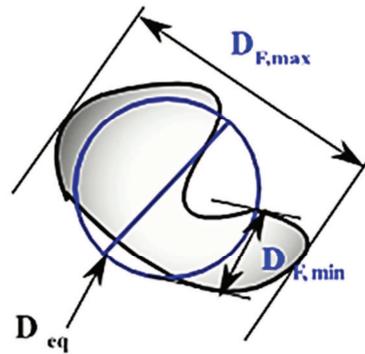


Figure 2.17 – Définition des diamètres de Féret maximal et minimal et du diamètre équivalent.

L'analyse des images obtenues au *MEB* est réalisée à l'aide du logiciel de traitement d'images *Photoshop* et *ImageJ* (voir protocole en *annexe C*). Les images de la figure 2.18 sont un exemple de cette analyse d'images, elle représente d'une part une micrographie *MEB* de la surface (fig. 2.18-a), d'autre part, l'image des particules extraites de la matrice de l'acier à partir de *Photoshop* (fig. 2.18-b) et *ImageJ*. Cette dernière est ensuite analysée grâce au logiciel *ImageJ* [53,54], qui calcule l'aire des particules, et leurs diamètres. Les principaux résultats pour cet exemple, tels que le taux de couverture, le rapport de l'aire recouverte par les particules sur l'aire de l'image sélectionnée, et les dimensions caractéristiques des particules sont indiqués dans le *Tableau 2.5*.

| Alliage | Taux de couverture | D_{eq} moyen (nm) | $D_{F,max}$ moyen (nm) | Densité surfacique |
|-----------------|--------------------|---------------------|------------------------|----------------------------------|
| <i>FeSi 0.1</i> | 16 % | 29 ± 8 | 43 ± 15 | 236 particules / μm^2 |

Tableau 2.5 – Principales caractéristiques des particules d'oxydes obtenues à partir de l'analyse d'image de la figure 2.18.

Pour chacune de nos nuances, nous avons utilisé une dizaine d'images *MEB* avec un grandissement de 50000 X (0,44 pixel/nm) sur des zones choisies aléatoirement sur toute la surface de l'échantillon afin d'obtenir des résultats représentatifs de la surface du substrat étudié.

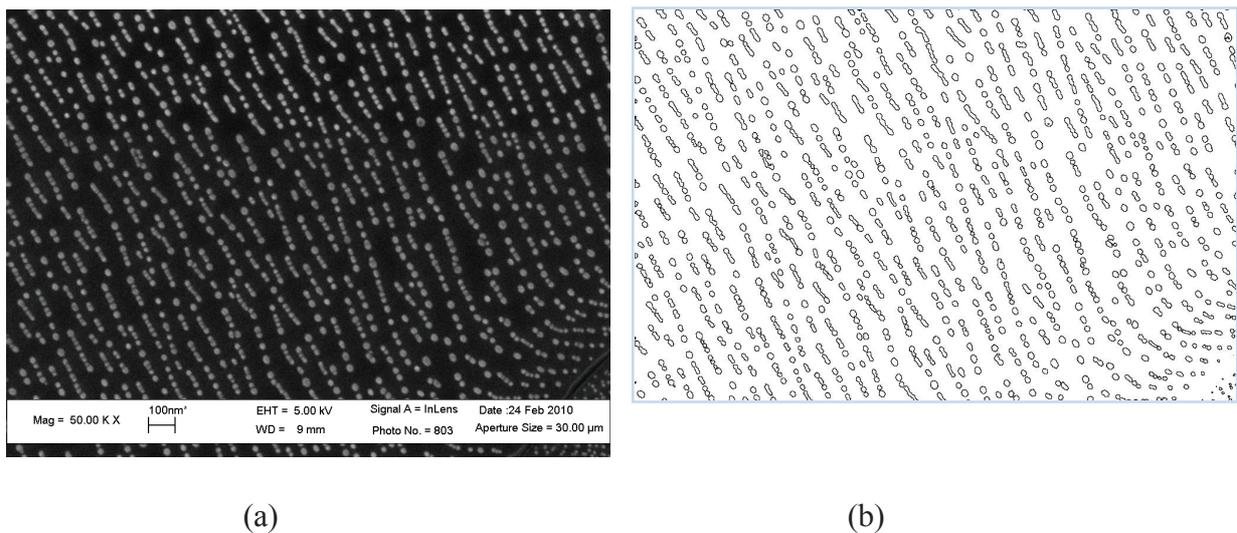


Figure 2.18 – a) Micrographies *MEB* de l'acier *FeSi0.1* et b) Image des contours des particules après extraction avec *Photoshop* et traitement sous *ImageJ*.

2.4.1.2. Rugosité moyenne des substrats après recuit

La rugosité moyenne de nos échantillons après le recuit a été déterminée à l'aide du microscope interférométrique (*ZYGO NView 6500*) et de l'*AFM* (*Fer pur*, *FeSi0.1*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5*). Nous avons réalisé une série de mesures sur trois substrats de la même nuance recuits séparément dans les mêmes conditions expérimentales. Pour chaque échantillon, nous effectuons une moyenne sur cinq endroits de la surface pris arbitrairement afin de rendre compte de la rugosité moyenne sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les cartographies obtenues sont présentées dans le *chapitre 3*.

Nous pouvons déduire des cartographies les valeurs de la rugosité moyenne R_a et de la rugosité maximale R_{max} obtenues sur nos surfaces après le traitement thermique. Si nous considérons une surface rugueuse comme présentée sur la figure 2.19, nous pouvons définir la rugosité moyenne R_a comme étant la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts entre les pics et les creux. R_a mesure la distance entre cette moyenne et la « ligne centrale » (fig. 2.19). R_{max} est défini comme étant la dénivellation la plus importante entre le plus haut sommet d'un pic et le fond le plus bas d'un creux.

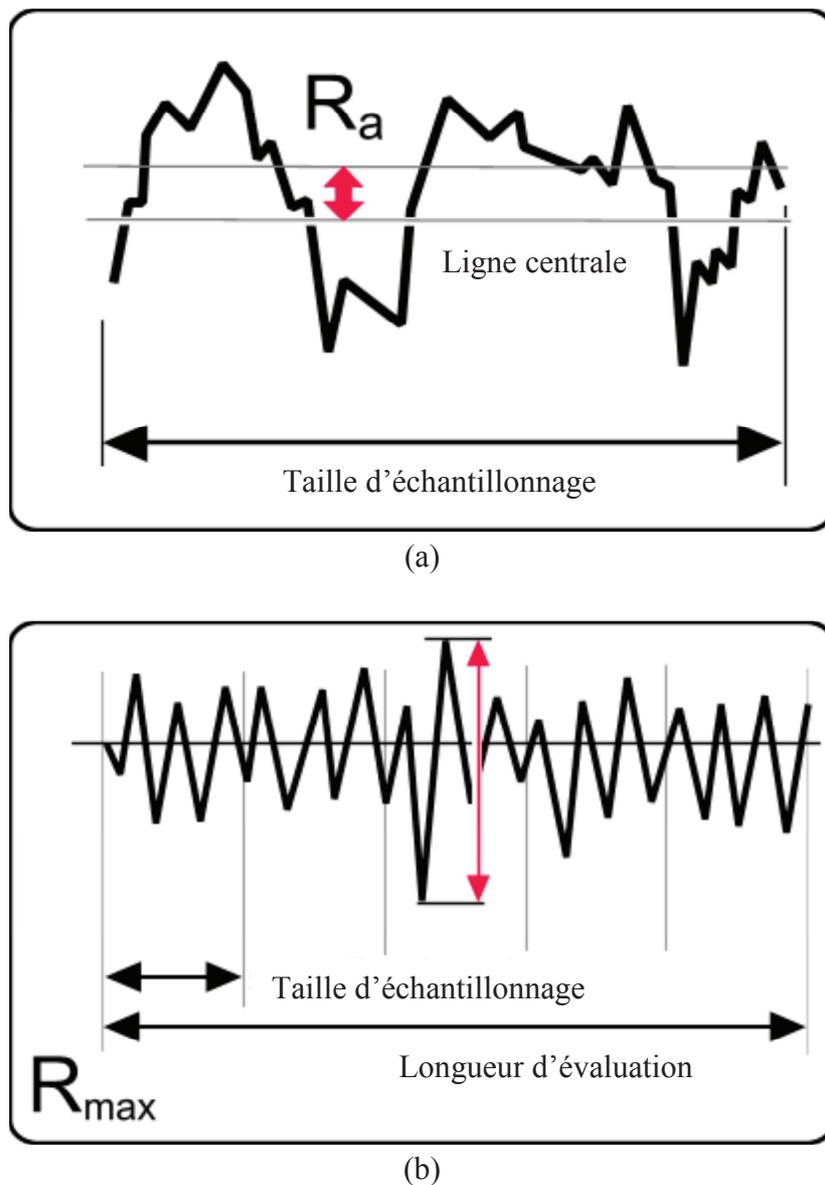


Figure 2.19 – Détermination des paramètres de rugosité mesurés : (a) rugosité moyenne R_a et (b) rugosité maximale R_{max} .

2.4.2. Caractérisation élémentaire et chimique des particules

Afin d'obtenir un substrat suffisamment fin et transparent pour être observé au microscope électronique en transmission et de s'affranchir de l'effet de la matrice de fer pour l'analyse élémentaire des particules d'oxydes, nous avons choisi d'utiliser la technique de réplique extractive (ou technique de la double réplique) pour la préparation de nos échantillons destinés à l'analyse au *MET*.

Cette technique, qui nous a été transmise par le laboratoire canadien de la technologie des matériaux *CANMET* est résumée ci-dessous (voir *annexe B* pour le protocole détaillé).

Technique de la réplique extractive

Le principe de cette technique consiste à prélever des particules à la surface d'un échantillon trop épais pour être observé directement au *MET*.

Dans notre cas, le protocole de réplique retenu pour l'observation des particules d'oxydes est la double réplique ou réplique positive, inspirée par le laboratoire canadien de la technologie des matériaux (*CANMET*). Dans un premier temps, l'échantillon recuit et couvert d'oxydes sélectifs (*fig. 2.20-a*) subit une attaque au *nital* 3% (3 % en masse d'acide nitrique concentré à 65 % en masse dans l'éthanol) pour faciliter le déchaussement des particules d'oxydes (*fig. 2.20-b*). Une durée d'attaque d'une minute permet une extraction satisfaisante des particules sur tous nos échantillons.

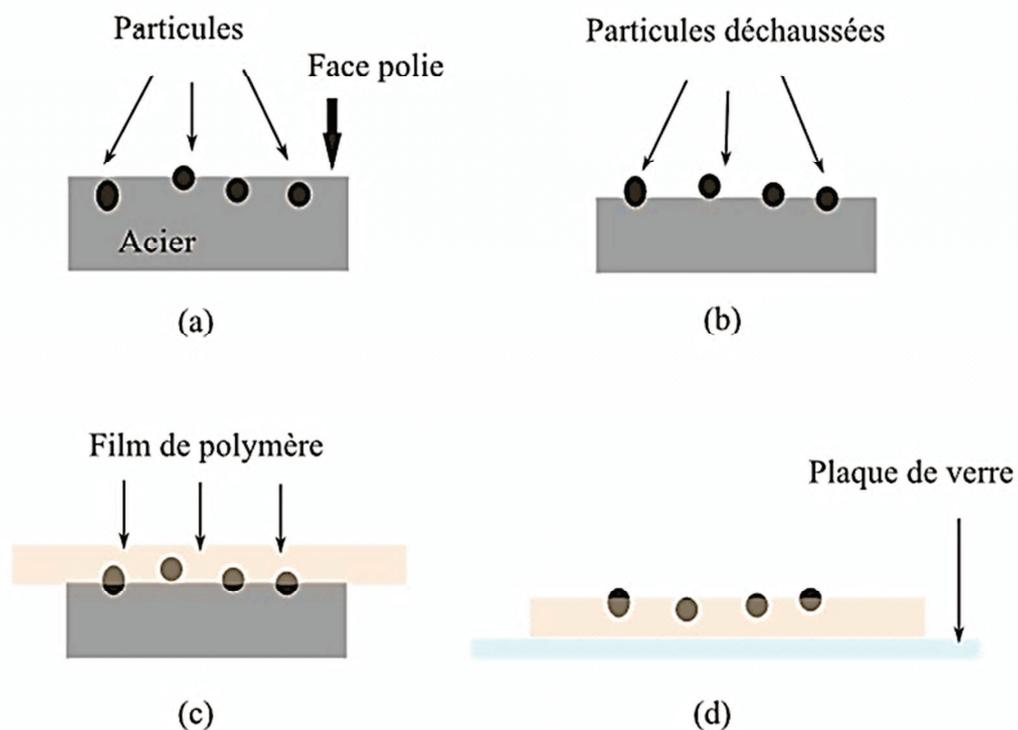


Figure 2.20 – Schéma de la réplique extractive (a) échantillon poli et recuit (b) échantillon après attaque chimique (c) dépôt du film de polymère et (d) réplique avant dépôt du film de carbone.

Ensuite, nous drapons la surface de l'échantillon à analyser avec un film d'acétate de cellulose (*fig. 2.20-c*), préalablement assoupli pendant quelques secondes dans de l'acétone. Après évaporation complète de l'acétone, nous retirons le film sec avec précaution et nous le fixons sur une plaque de verre propre, la face présentant les particules extraites vers le haut (*fig. 2.20-d*).

Les plaques sont ensuite recouvertes d'un film fin de carbone au moyen d'un évaporateur sous vide (*LADD*).

L'allure de la réplique à cette étape du protocole est représentée sur la figure 2.21. Le film de polymère est ensuite dissous pour obtenir le film de carbone et les particules d'oxydes uniquement.



Figure 2.21 – Schéma de la réplique après le dépôt du film de carbone.

Observations et mesures

Les observations au *MET* des répliques reposent sur les techniques conventionnelles de champ clair et champ sombre :

- ✚ Les observations en « champ clair » (mode image) permettent d'obtenir une image des particules présentes sur la réplique.
- ✚ Les observations en « champ sombre » (mode diffraction) permettent de mettre en évidence des zones correspondant à une famille $\{hkl\}$ avec h , k et l les indices de Miller qui définissent un plan en sélectionnant un spot de diffraction.

Les images de la figure 2.22 (–a et –b) représentent ces deux types d'observation, en mode image et en mode diffraction, où la zone qui diffracte pour un plan $\{hkl\}$ sélectionné, est éclairée (les flèches en rouge permettent d'identifier les particules d'oxydes qui diffractent). Cette dernière image est obtenue en sélectionnant sur un cliché de diffraction, comme par exemple sur celui de la figure 2.22 –c, un spot de diffraction, qui correspond à un plan $\{hkl\}$ donné (flèche jaune).

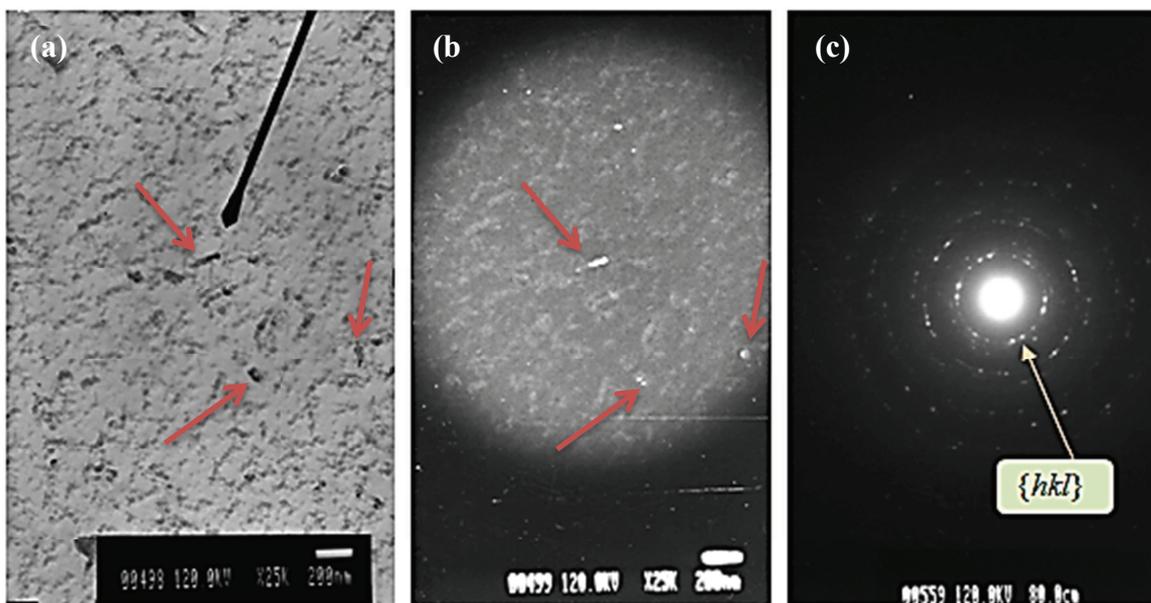


Figure 2.22 – (a) Champ clair, (b) Champ sombre d'une particule monocristalline et (c) Cliché de diffraction mettant en évidence un spot de diffraction correspondant à un plan $\{hkl\}$.

Interprétation des clichés de diffraction

Le protocole d'interprétation des clichés de diffraction repose sur différents points :

- ✚ L'élaboration de la liste des oxydes susceptibles de se retrouver sur nos surfaces : à partir des données recueillies dans la thèse d'Ollivier-Leduc [58] et des éléments d'addition présents dans nos alliages binaires $Fe - Si$, on peut établir une liste non exhaustive des oxydes présents sur nos répliques (notamment la silice sous ses différentes formes cristallines et des oxydes mixtes de fer et de silicium).
- ✚ Le calcul préalable des distances interréticulaires pour chaque type d'oxydes grâce à la base de données *ICSD* [63] (*Inorganic Crystal Structure Database*), et de leur projection sur l'écran dans les conditions de fonctionnement du microscope. La base de données *ICSD* fournit des informations importantes relatives à chaque oxyde, à savoir sa structure cristallographique, le groupe d'espace auquel il appartient, les paramètres de sa maille, la position des atomes dans le cristal, et quelques informations sur sa stabilité en fonction de la température. Dans le cadre de notre étude, nous n'avons présenté que les tableaux 2.6 et 2.7 de la base de données *ICSD* ; ces tableaux regroupent les principales propriétés cristallographiques relatives aux oxydes de silicium ainsi qu'aux oxydes mixtes de fer et de silicium.

| Oxydes SiO_2 | Structure cristallographique | Groupe d'espace | Stabilité à P = 1 atm |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Quartz alpha | Rhomboédrique à axe hexagonal | P3121 | Stable jusqu'à 573 °C |
| Quartz bêta | Hexagonale | P6222 | Stable entre 573 et 870 °C |
| Tridymite | Hexagonale | P63 / mmc | Stable au-dessus de 870 °C |
| Cristobalite alpha | Quadratique | P41212 | Métastable jusqu'à 227 °C |
| Cristobalite bêta | Cubique | Fd3mS | Stable entre 227 et 1470 °C |

Tableau 2.6 – Liste des différents types de silice SiO_2 d'après la base de données *ICSD* [63].

À partir du logiciel *EMS* (*Electron Microscopy Simulation*), développé par le professeur Pierre Stadelmann [64], nous pouvons connaître les plans $\{hkl\}$ qui diffractent à partir des caractéristiques cristallographiques obtenues dans la base de données. En exemple, nous pouvons citer le cas du quartz bêta qui possède une structure cristallographique hexagonale (tableau 2.8).

| Oxydes | Structure cristallographique | Groupe d'espace | Stabilité à P = 1 atm |
|--|------------------------------|-----------------|-----------------------|
| FeO | Cubique | Fm3m | -- |
| Fe₃O₄ | Cubique | Fd3m | -- |
| FeSiO₃ | Orthorhombique | Pbca | -- |
| Fe₂SiO₄ fayalite | Orthorhombique | Pbnm | -- |
| Fe₂SiO₄ ringwoodite | Cubique | Fd3m | -- |

Tableau 2.7 – Liste des différents oxydes de fer et d'oxydes mixtes de fer et de silicium d'après la base de données *ICSD* [63].

Ses paramètres de maille sont $a = 0,502$ nm et $c = 0,552$ nm. L'expression de la distance interréticulaire $D_{(hkl)}$ pour une maille hexagonale est définie comme suit :

$$\frac{1}{D_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

Afin de faciliter la lecture des clichés de diffraction réels (et la comparaison avec les valeurs des distances interréticulaires calculées), nous pouvons effectuer le calcul de cette distance directement sur la diapositive en centimètres. On introduit alors les paramètres du microscope, tels que la longueur d'onde de la radiation utilisée $\lambda = 0,00335$ nm, le rayon de la sphère d'Ewald $\kappa_e = 1/\lambda$ en m^{-1} , et la longueur L de la focale qui est égale à 0,8 m. Nous calculons donc la distance R mesurée sur le support photo à l'aide du théorème de Thalès, telle que : $R = \frac{L}{D_{(hkl)} \cdot \kappa_e}$. Dans le cas de notre exemple, on obtient les résultats présentés dans le tableau 2.8, qui correspond aux premiers plans $\{hkl\}$ de diffraction.

À partir de ce calcul, nous pouvons ainsi associer les distances mesurées sur le cliché de diffraction réel aux plans de diffraction caractéristiques d'un oxyde.

| h | k | l | D_{hkl} (en m) | R en (cm) |
|----------|----------|----------|------------------------------------|------------------|
| 1 | 0 | 0 | $4,35 \cdot 10^{-10}$ | 0,62 |
| 1 | 0 | 1 | $3,41 \cdot 10^{-10}$ | 0,78 |
| 1 | 1 | 0 | $2,51 \cdot 10^{-10}$ | 1,07 |
| 1 | 0 | 2 | $2,33 \cdot 10^{-10}$ | 1,15 |
| 1 | 1 | 1 | $2,28 \cdot 10^{-10}$ | 1,17 |
| 2 | 0 | 0 | $2,17 \cdot 10^{-10}$ | 1,23 |
| 2 | 0 | 1 | $2,02 \cdot 10^{-10}$ | 1,32 |
| 1 | 1 | 2 | $1,86 \cdot 10^{-10}$ | 1,44 |
| 0 | 0 | 3 | $1,84 \cdot 10^{-10}$ | 1,46 |

Tableau 2.8 – Premiers plans $\{hkl\}$ de diffraction de la silice béta, et calculs des distances interréticulaires $D_{(hkl)}$ et leur projection R sur l'écran (la diapositive).

- ✚ Nous comparons ensuite les paramètres obtenus sur les clichés de diffraction réels et sur les clichés de diffraction simulés à l'aide du logiciel *EMS*. Ce logiciel permet en effet de réaliser une simulation de la diffraction des électrons en fonction de la direction d'incidence des électrons, et ainsi de comparer le cliché de diffraction réel et le cliché de diffraction théorique obtenu par simulation.

2.4.3. Caractérisation de l'oxydation interne

La technique de la spectroscopie de décharge luminescente nous a permis d'étudier dans la profondeur les matériaux étudiés.

Les données brutes du spectroscope, associé à un spectromètre d'émission optique, suivent l'évolution de l'intensité de chaque élément en fonction du temps d'analyse. Pour accéder à une réponse quantitative comme dans certains travaux publiés dans la littérature [65,66], il est nécessaire d'effectuer une calibration préalable, afin de relier l'intensité de l'élément à sa fraction massique, et le temps d'analyse à la profondeur érodée.

Nous avons réalisé toutes nos mesures en collaboration avec le pôle fonderie du laboratoire de mécanique de l'École Centrale Lille qui dispose du spectromètre *LECO GDS 850A*. Les logiciels de

pilotage de l'appareil utilisés sont *GDS* (*Glow Discharge Spectroscopy*) et *QDP* (*Quantified Depth Profile*). Le diamètre de la zone de bombardement ionique est de 4 mm. Les conditions expérimentales de fonctionnement (tension, pression et durée de l'analyse) de l'appareil les plus adaptées à nos alliages ont été déterminées en se basant sur les conditions expérimentales utilisées par Ollivier-Leduc [58] lors de sa thèse sur des alliages binaires *Fe – Mn*. Nous avons finalement choisi une tension de 600 V à une pression de 9 torrs pendant une durée de 90 s.

Nous avons effectué une calibration préalable, afin d'aboutir à une mesure de la fraction massique des éléments. Les compositions certifiées des matériaux de référence (*Teclab*) sont présentées en annexe. Ces calibres ont été choisis de manière à couvrir tout le domaine de variation des fractions massiques des éléments contenus dans nos échantillons à analyser, et présentent des fractions massiques en silicium comprises entre 0,005 et 1,47 %m.

Cette calibration permet de relier l'intensité du silicium à sa fraction massique. Il est donc nécessaire de vérifier régulièrement cette calibration qui peut dériver entre plusieurs campagnes de mesures. Afin de déterminer la vitesse d'érosion, nous avons analysé les zones cylindriques qui ont été érodées lors de l'impact, à l'aide du microscope interférométrique (*ZYGO NView 3600*) sur une surface de 8 x 8 mm². La profondeur érodée est mesurée en utilisant le microscope interférométrique. La vitesse d'érosion moyenne mesurée sur l'ensemble de nos échantillons, obtenue pour une durée d'analyse de 90 s, est de $2 \pm 0,32 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.5. Présentation des essais de la thèse

La figure 2.23 reprend les étapes de préparation et les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser les surfaces de nos échantillons.

L'acier industriel *IFTi* est tout d'abord poli mécaniquement avec une finition miroir, ensuite il subit un recuit long dans les conditions décrites dans le paragraphe 2.2.1 pour l'étude du mouillage par l'alliage de zinc liquide. Nous avons également réalisé un recuit court représentatif du recuit continu industriel pour l'étude de l'oxydation sélective. Plusieurs échantillons (entre 3 et 4) sont traités dans les mêmes conditions afin d'être caractérisés et comparés. Rappelons que pour les échantillons utilisés pour l'étude du mouillage, nous n'avons pas réalisé de chute de goutte avant la caractérisation afin d'éviter toute pollution par le zinc liquide.

Pour les alliages binaires de fer et de silicium, nous avons ajouté une étape de recuit préalable avant le polissage final des échantillons. Ces échantillons recuits préalablement sont destinés à l'étude de l'oxydation sélective dans le cas d'un recuit court représentatif du recuit continu industriel. Ensuite, nous suivons le même protocole expérimental pour la caractérisation des surfaces hétérogènes obtenues après le recuit.

Pour chaque campagne d'essais, nous avons réalisé une vingtaine de micrographies *MEB* sur plusieurs de nos échantillons (entre 3 et 4) ayant subi le même traitement thermique. Nous avons également effectué des analyses préliminaires par *EDS* pour une estimation des éléments chimiques présents à la surface. Deux à trois cartographies *AFM* ont été effectuées sur quelques-uns de nos alliages dans le cadre du recuit long. Un impact cylindrique (4 mm de diamètre et 2 μm de profondeur) au centre de l'échantillon a été effectué en *SDL*. Enfin, nous avons réalisé des répliques sur quelques nuances seulement pour déterminer la composition chimique des particules d'oxydes à l'aide du *MET*.

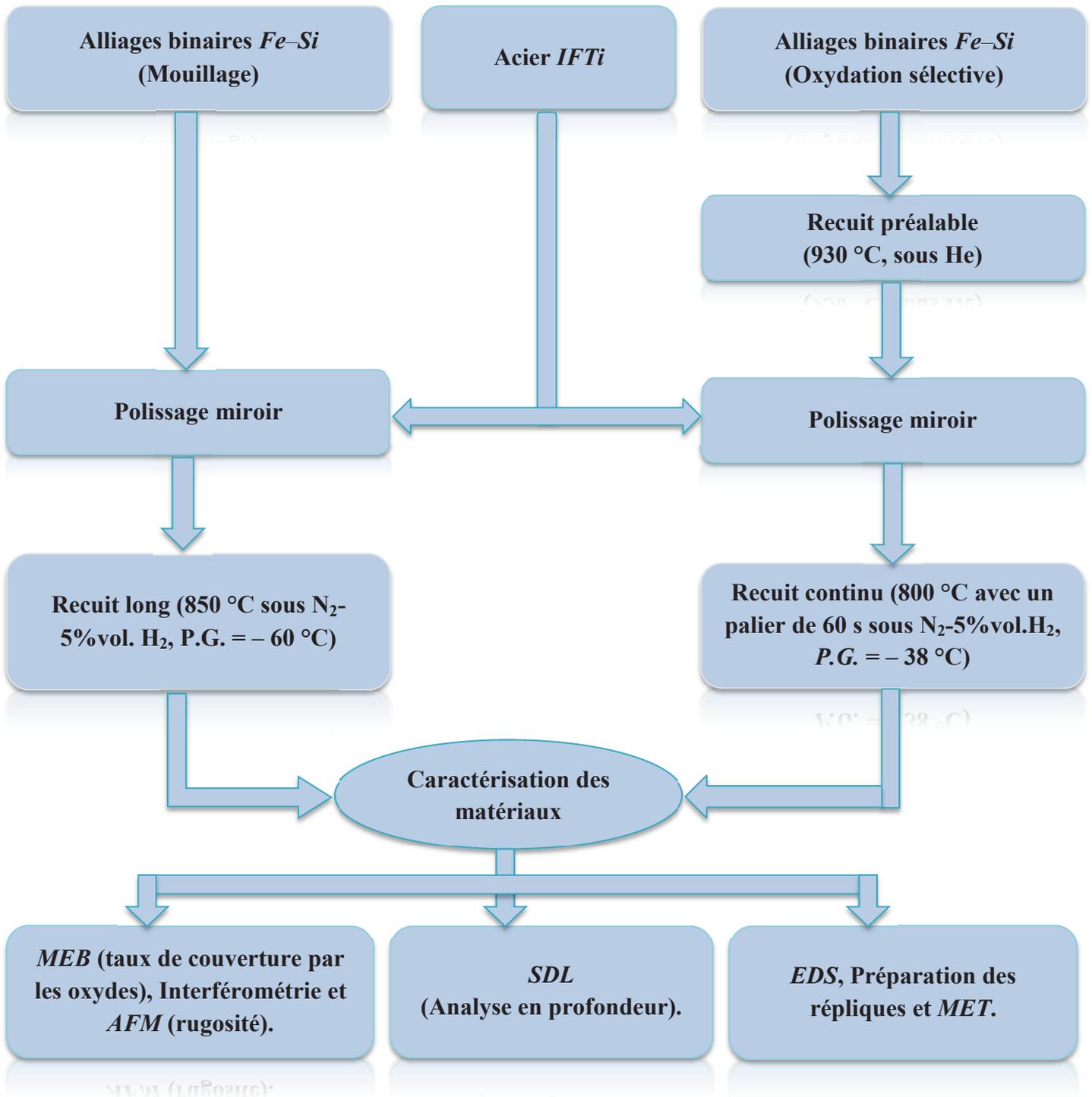


Figure 2.23 – Schéma récapitulatif du protocole expérimental de caractérisation des échantillons.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons présenter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour l'acier *IFTi* et les alliages binaires de fer et de silicium décrits précédemment.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de la caractérisation des différents échantillons après le recuit long qui précède les expériences de mouillage. A la fin du recuit long, la surface de ces échantillons est composée de fer métallique plus ou moins couvert de particules d'oxydes.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux des essais de mouillabilité sur ces surfaces hétérogènes. Dans le cinquième chapitre, nous montrerons l'influence de l'énergie cinétique de la goutte de métal liquide sur le mouillage de l'acier *IFTi*.

Dans le dernier chapitre, nous parlerons des surfaces obtenues après un recuit court. Nous proposerons une extrapolation des résultats de mouillage à ces surfaces qui correspondent aux surfaces que l'on obtiendrait après le recuit continu industriel.

3. Chapitre III : Élaboration de surfaces modèles

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les expériences de mouillage sont conduites dans un four à résistances, qui permet de recuire les échantillons à haute température sous atmosphère contrôlée. Ce recuit est plus long que le recuit continu industriel, ce qui implique que les surfaces des substrats solides en fin de recuit long ne correspondent pas aux surfaces que l'on obtiendrait pour le même substrat après le recuit continu. Le protocole expérimental nous permet cependant d'élaborer des surfaces modèles fer / oxydes avec des fractions de surface couverte par les oxydes qui varient de 0 à 100%. Ces surfaces modèles nous permettent ensuite d'étudier l'influence de la présence des oxydes sur le mouillage par un alliage de zinc, représentatif d'un bain de galvanisation.

Finalement, après le traitement de recuit long à 850 °C qui précèdent le dépôt de la goutte de métal liquide (fig. 2.7), les échantillons sont partiellement recouverts de particules d'oxydes sélectifs [2] (voir bibliographie sur l'oxydation sélective dans le chapitre 6). Nous allons décrire pour chacun des substrats présentés dans les tableaux 2.3 et 2.4 les surfaces hétérogènes obtenues.

Les résultats sont présentés sous forme de planches pour chaque alliage (fig. 3.1 à fig. 3.9). Chaque planche regroupe deux images de microscopie électronique à balayage, une analyse EDS des oxydes présents sur la surface (le spectre obtenu correspond à une analyse effectuée dans la zone indiquée par le cercle rouge) et pour certaines une cartographie AFM et un cliché de diffraction des électrons.

3.1. Description générale des surfaces après le recuit

Les surfaces du *Fer pur* et de l'alliage *FeSi0.04* sont très similaires. Elles présentent un fort facettage de la surface, qui varie d'un grain à un autre (fig. 3.1 et 3.2) et un gravage thermique des joints de grains. Pour le *Fer pur*, nous avons également reporté un profil de hauteurs sur un joint de grains, correspondant au trait bleu sur la cartographie AFM (fig. 3.1-2). Ces deux substrats présentent très peu de particules d'oxydes sur leur surface.

Pour l'alliage *FeSi0.06*, nous observons la présence de petites particules d'oxydes réparties uniformément sur les grains de ferrite et alignées sur les facettes formées sur la surface du substrat par le recuit (fig. 3.3). Ces particules sont de forme globulaire et leur diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres. La flèche bleue (zone(a)) indique l'appauvrissement en silicium à proximité du joint de grains. Les oxydes formés se regroupent dans le joint aboutissant à une surface métallique sans oxyde dans son voisinage. L'analyse réalisée à l'aide de l'EDS montre la présence du silicium dans les particules de la surface. La surface de l'alliage *FeSi0.07* est similaire à la surface de l'alliage *FeSi0.06*. L'appauvrissement en silicium au niveau des joints de grains est moins marqué que dans le cas de l'alliage *FeSi0.06*.

L'alliage *FeSi0.1* présente différentes morphologies d'oxydes : de petites particules globulaires (fig. 3.5-1a) de quelques dizaines de nanomètres localisées sur la surface des grains, des chapelets d'oxydes au niveau des joints de grains (fig. 3.5-1b) et de longs oxydes qui traversent les grains sur une longueur allant de 100 nm à plusieurs microns (fig. 3.5-1c). Ces longs oxydes sont composés d'une multitude de petites particules, comme illustré sur la cartographie AFM.

La surface de l'alliage *FeSi0.15* est couverte de grosses particules d'oxydes allongés sur quelques dizaines de nanomètres. Ces particules sont composées de trois à quatre petites particules de forme globulaire et répartis uniformément sur la surface des grains (fig. 3.6-1).

Les deux derniers alliages *FeSi0.25* et *FeSi0.5* sont couverts d'un film d'oxydes composés d'un grand nombre de petites particules (fig. 3.7-1 et -2, fig. 3.8-1 et -2). Ces particules sont plus petites dans le cas de l'alliage *FeSi0.5* pour lequel le taux de couverture est plus élevé. Enfin, sur ces deux substrats,

contrairement aux précédents, nous pouvons observer les raies dues au polissage mécanique initial qui n'ont pas disparu après le recuit (fig. 3.7-1a et 3.8-1a).

La surface de l'acier *IFTi* recuit est partiellement recouverte par des particules d'oxydes de différentes morphologies : de petites particules globulaires de quelques dizaines de nanomètres localisées sur la surface des grains et des chapelets d'oxydes localisés aux joints de grains. Les particules sont plus grosses sur les joints de grains que sur la surface des grains, leur taille pouvant aller jusqu'à une centaine de nanomètres (fig. 3.9-1). On peut également noter un fort facettage de la matrice métallique.

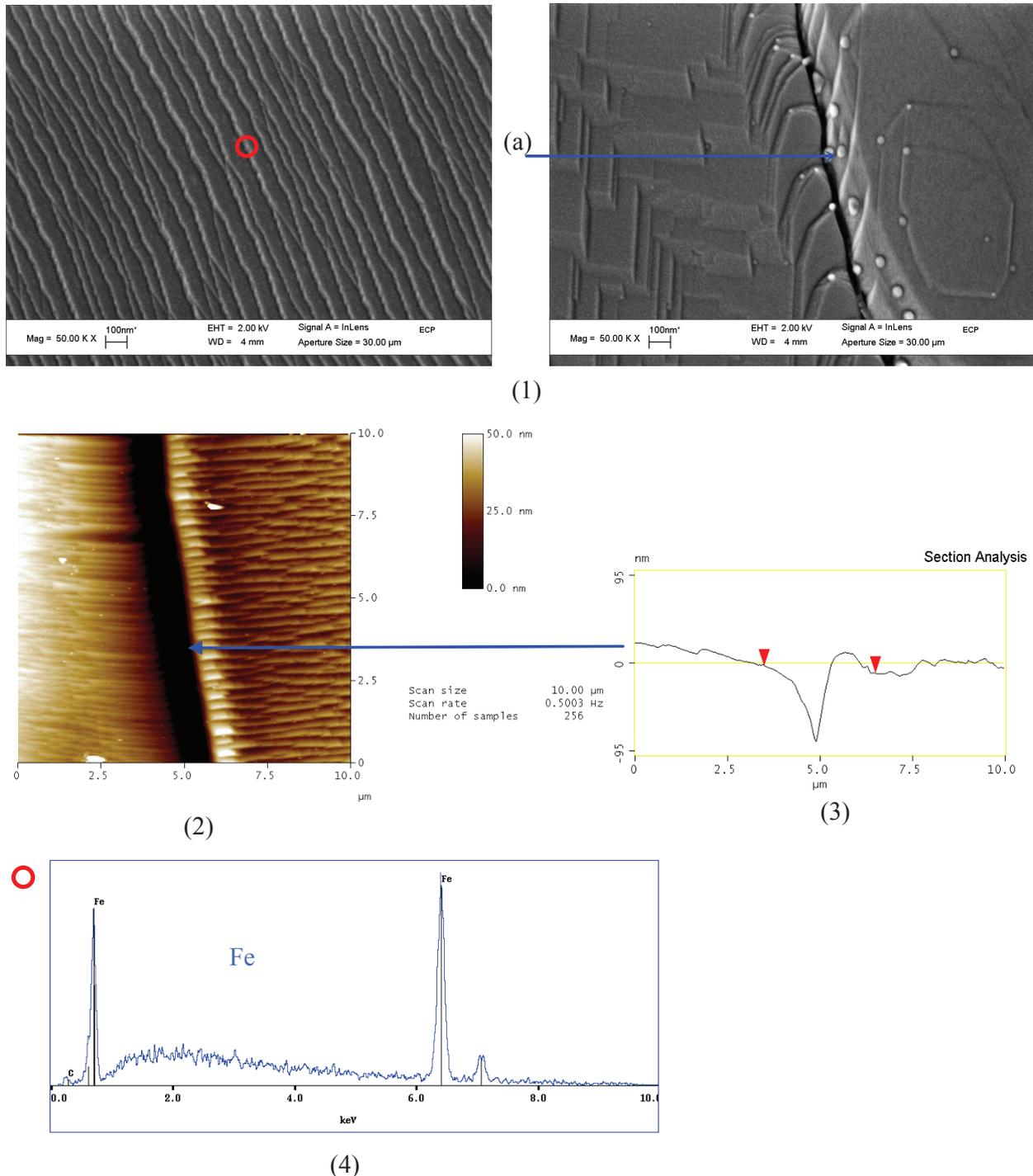
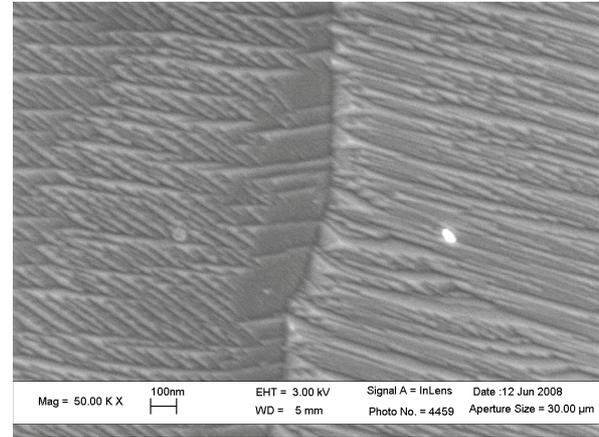
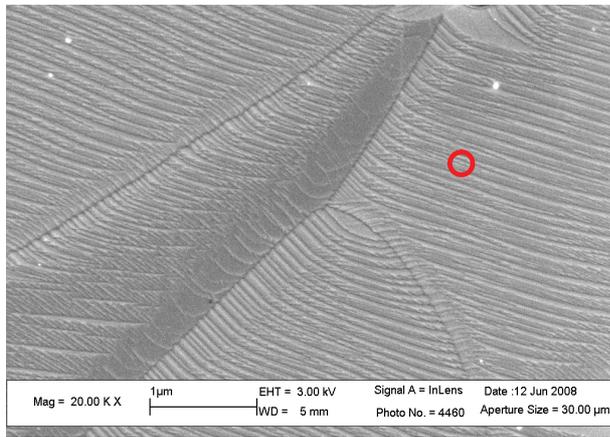
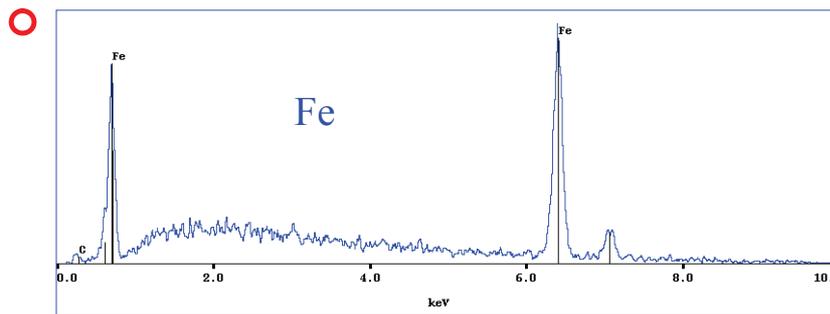


Figure 3.1 – Caractérisation de la surface du *Fer pur* après le recuit et avant l'expérience de mouillabilité (MEB—FEG, AFM et EDS). Quelques rares particules d'oxydes sont visibles (1a) [25].

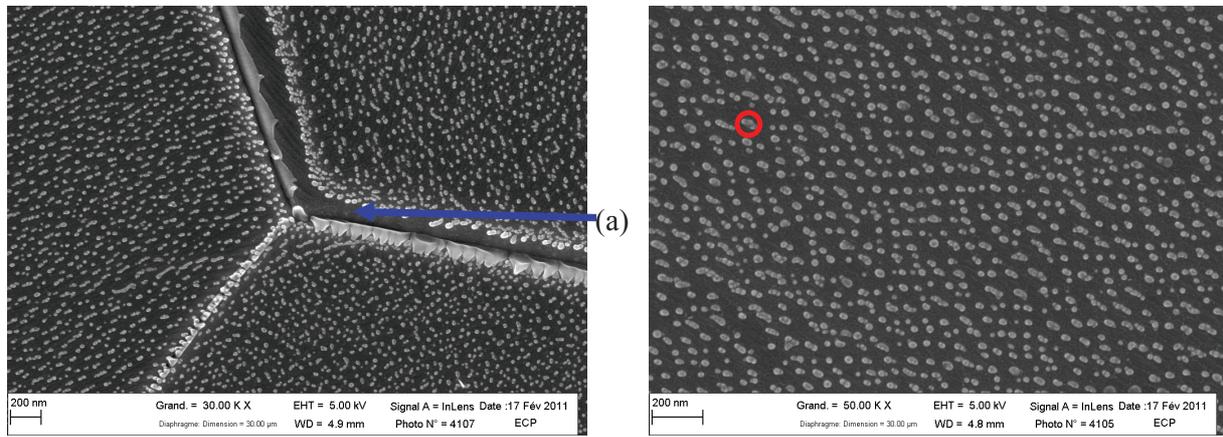


(1)

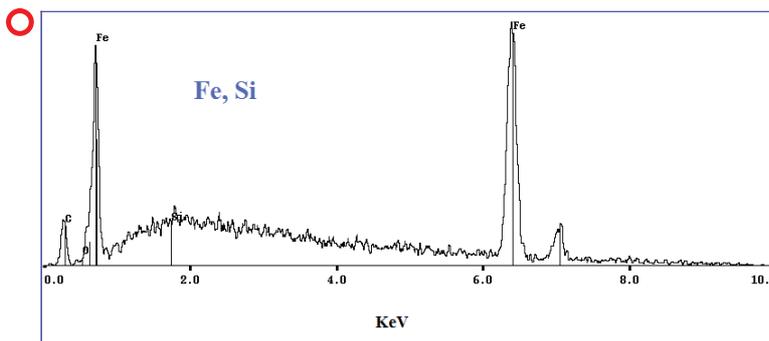


(2)

Figure 3.2 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.04}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (MEB—FEG et EDS). Pas de particules d’oxydes.

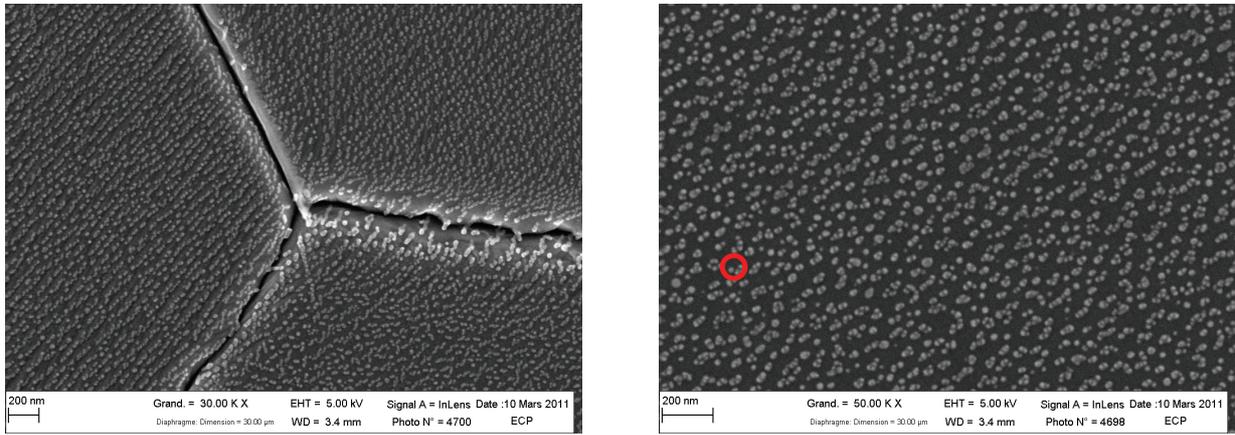


(1)

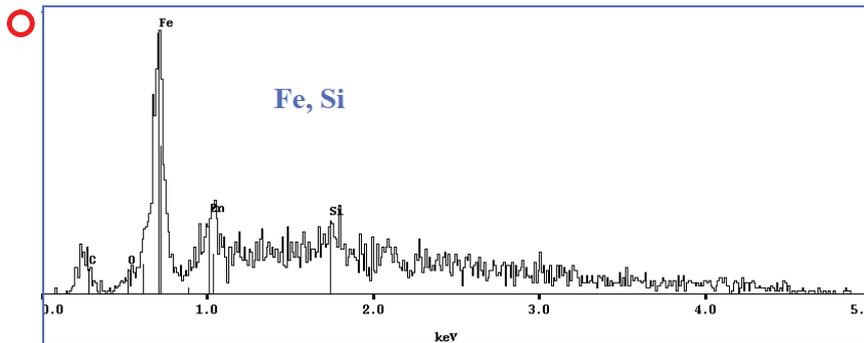


(2)

Figure 3.3 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.06}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (*MEB—FEG* et *EDS*). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles sur la surface.

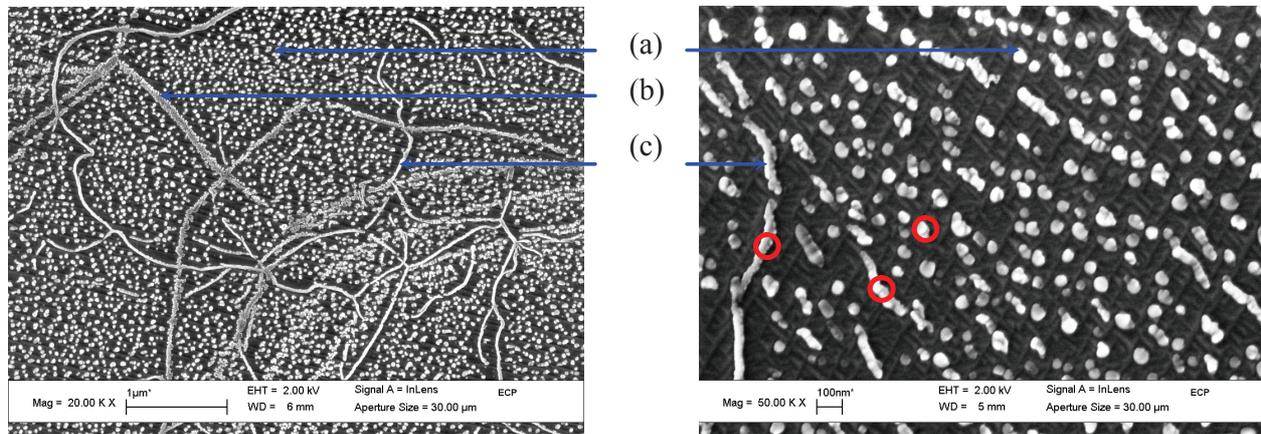


(1)

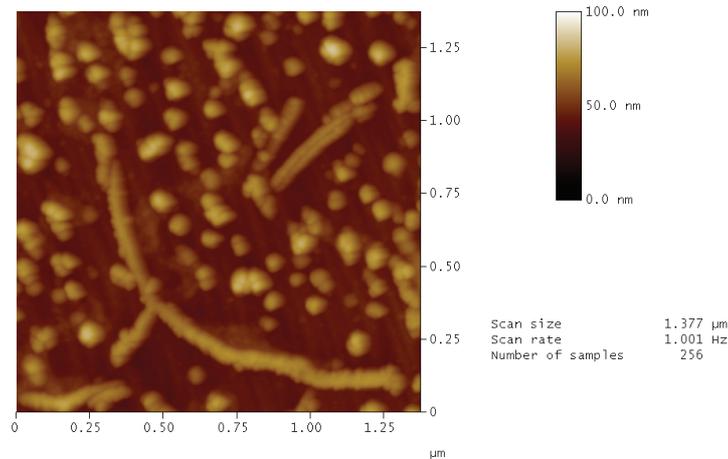


(2)

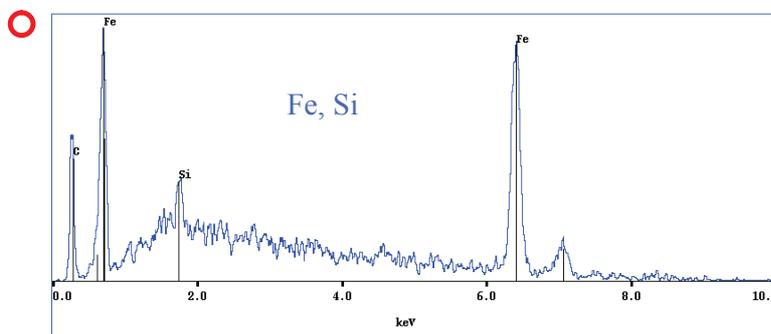
Figure 3.4 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.07}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité ($MEB-FEG$ et EDS). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles sur la surface.



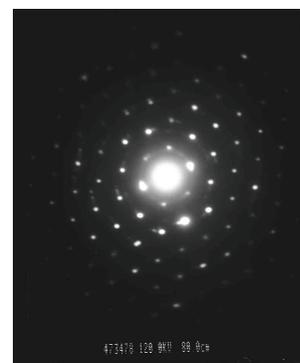
(1)



(2)

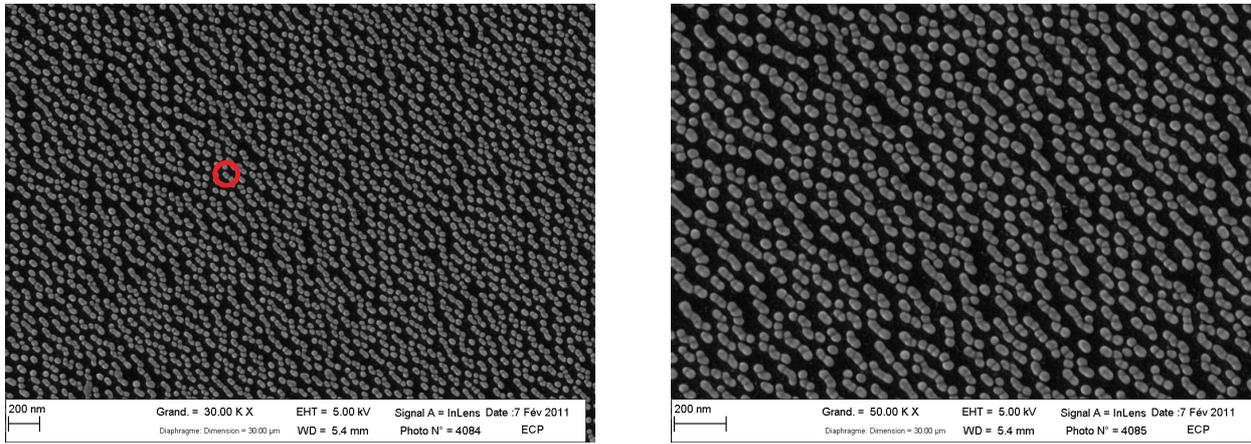


(3)

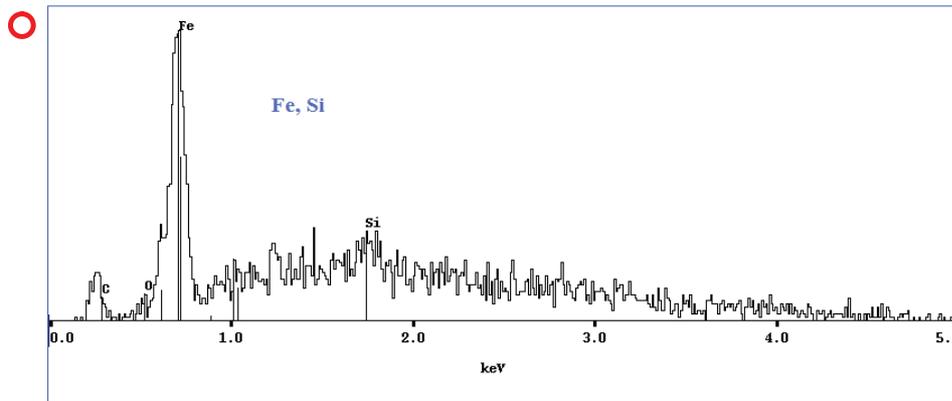


(5)

Figure 3.5 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.1}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (MEB—FEG, AFM, EDS et diffraction des électrons). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles [25].

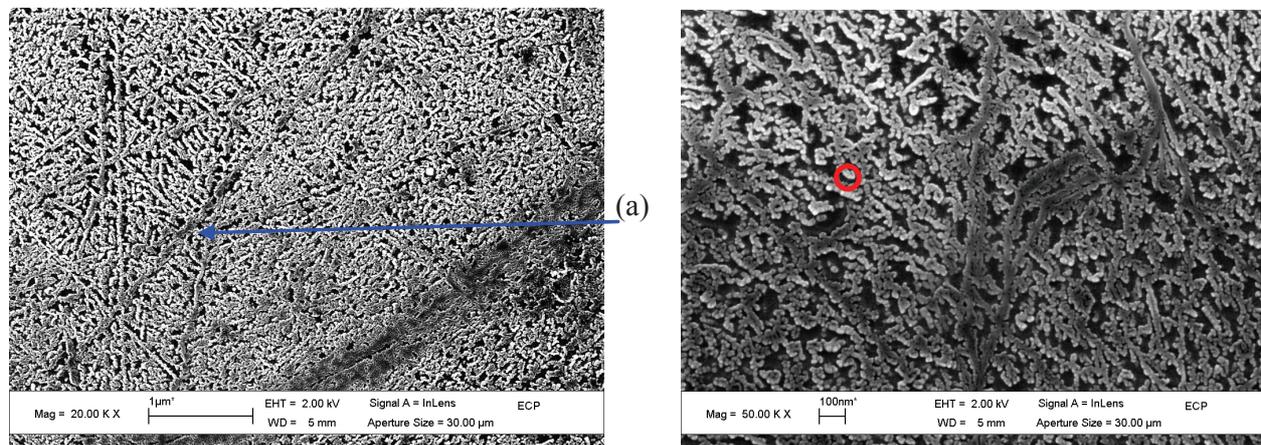


(1)

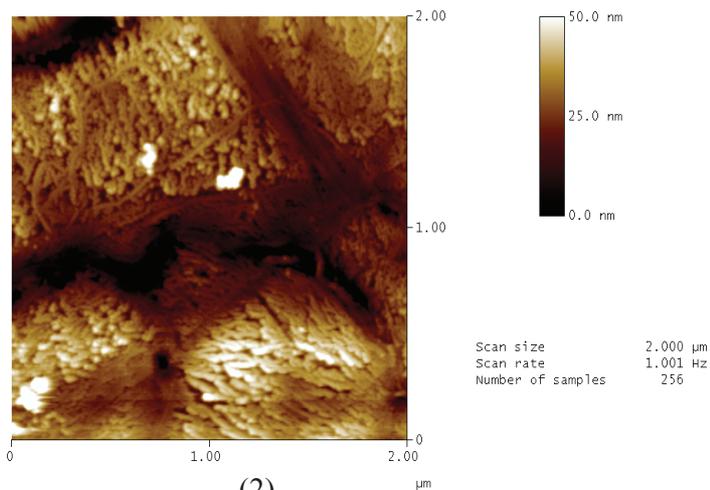


(2)

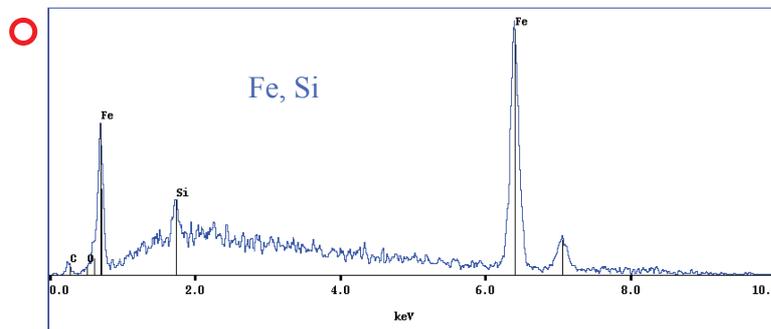
Figure 3.6 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.15}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (*MEB—FEG* et *EDS*). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles.



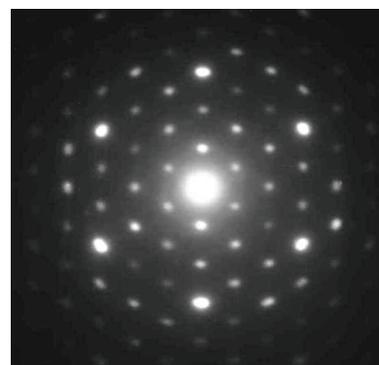
(1)



(2)

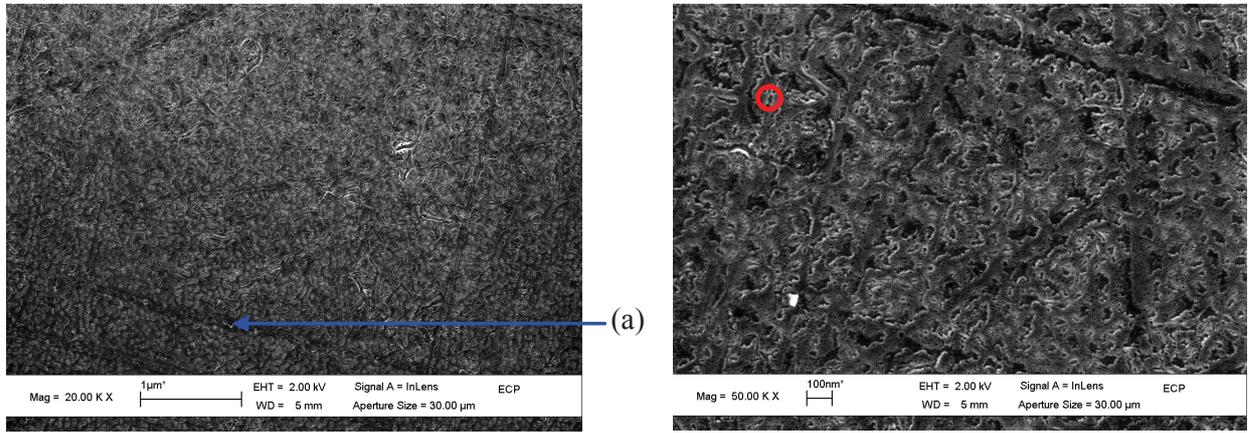


(3)

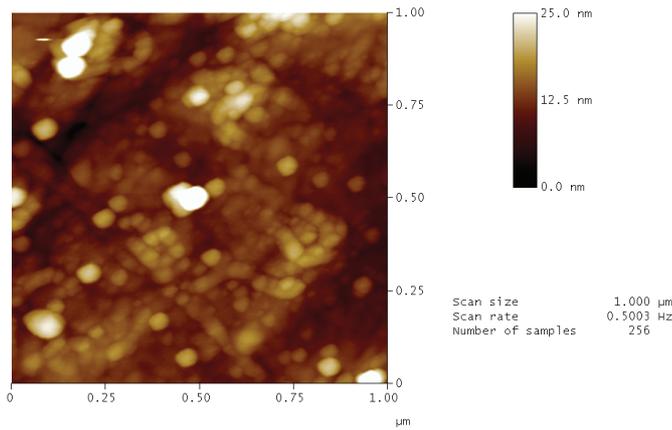


(4)

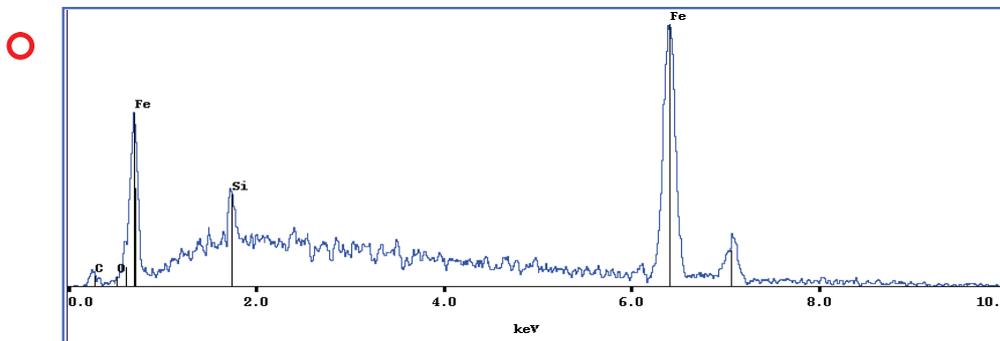
Figure 3.7 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.25}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (MEB—FEG, AFM, EDS et diffraction des électrons). La surface est couverte d’un film discontinu contenant du silicium [25].



(1)

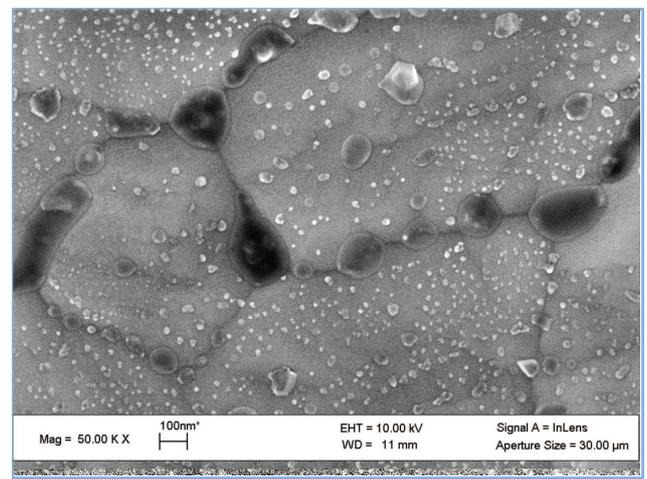
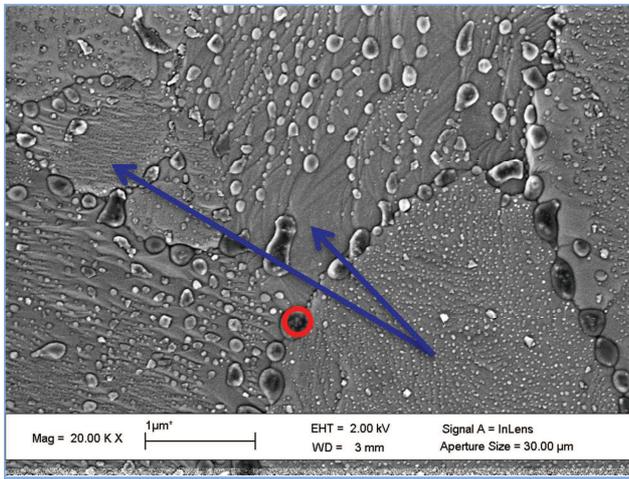


(2)

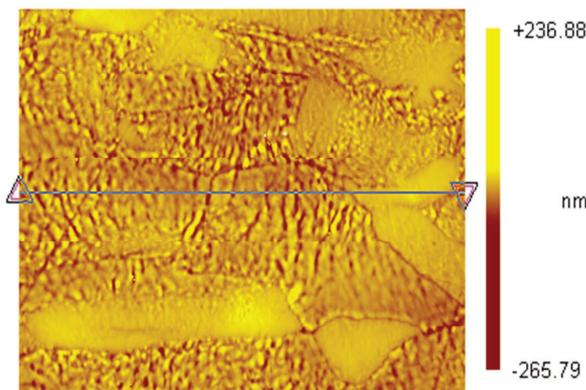


(3)

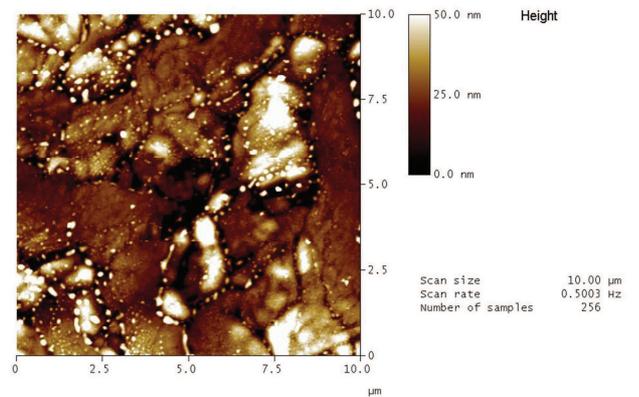
Figure 3.8 – Caractérisation de la surface de l’alliage $FeSi_{0.5}$ après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (MEB—FEG, AFM et EDS). La surface est couverte d’un film continu contenant du silicium [25].



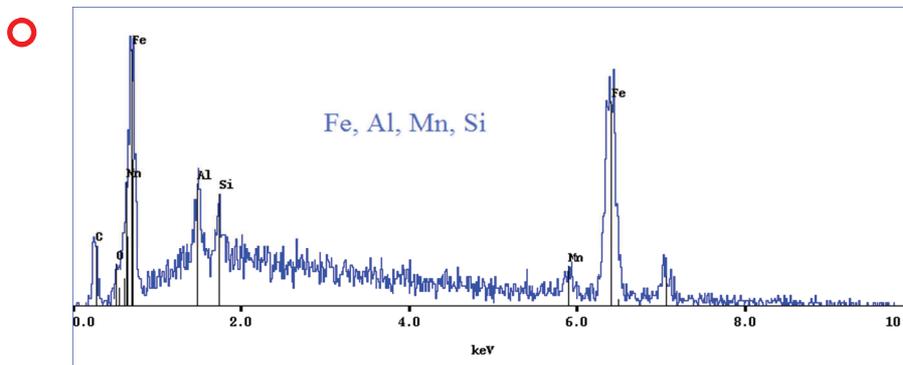
(1)



(2)



(3)



(4)

Figure 3.9 – Caractérisation de la surface de l'acier *IFTi* après le recuit et avant l'expérience de mouillage (*MEB—FEG*, *Microscope interférométrique*, *AFM* et *EDS*).

3.2. Composition chimique des oxydes

L'analyse chimique des particules d'oxydes réalisée par *EDS* est donnée sur les figures 3.1 à 3.9. Pour chacun des substrats étudiés, nous avons analysé plus de dix particules d'oxydes choisies en différents endroits de l'échantillon après le recuit long. Les spectres qui sont présentés sur ces figures sont représentatifs de l'ensemble des oxydes présents sur nos substrats.

Ces spectres permettent de réaliser une première analyse sommaire de la surface. Pour le Fer pur et l'alliage *FeSi0.04*, seul un pic de fer est détecté. Les rares particules d'oxydes présentes sont trop petites pour être analysées par cette technique. Pour les autres alliages de laboratoire *Fe-Si*, une analyse sur la zone de la surface dépourvue d'oxydes ne permet de détecter que le fer. Le silicium dans l'alliage n'est pas assez concentré pour y être détecté. L'analyse sur les particules ou les films visibles sur la surface montre la présence de fer et de silicium. Le fer provient du substrat et éventuellement des particules d'oxydes, et le silicium dans ces conditions de recuit ne peut exister que sous forme de silice.

Cette première analyse est complétée par des clichés de diffraction des électrons. L'oxyde trouvé majoritairement est la silice (sous forme de quartz ou de cristobalite), le plus souvent dans le plan [001] d'incidence des électrons pour les alliages *FeSi0.1* et *FeSi0.24*. La présence d'oxydes de forme cubique comme Fe_2SiO_4 ou Fe_3O_4 a été mise en évidence sur les alliages *FeSi0.1* et *FeSi0.25*.

Le cliché de diffraction ainsi que les images en champ clair et en champ sombre pour l'alliage *FeSi0.07* sont présentés sur la figure 3.10. On peut effectivement voir sur ce cliché de diffraction (fig. 3.10 – c) des taches de diffraction d'un monocristal. Après avoir mesuré les distances interréticulaires D_{hkl} obtenues sur le cliché (D_{hkl} mesurée), et après comparaison avec les données de la base *ICSD* [63] on peut conclure que cet oxyde correspond à la silice bêta (Tableau 3.1).

| Plans {hkl} | D_{hkl} ICSD [63] | D_{hkl} mesurée (cm) |
|-------------|---------------------|------------------------|
| {1 1 0} | 2,13 | 2,1 |
| {1 1 4} | 4,43 | 4,4 |

Tableau 3.1 – Distances interréticulaires pour les plans {1 1 0} et {1 1 4} pour la silice bêta.

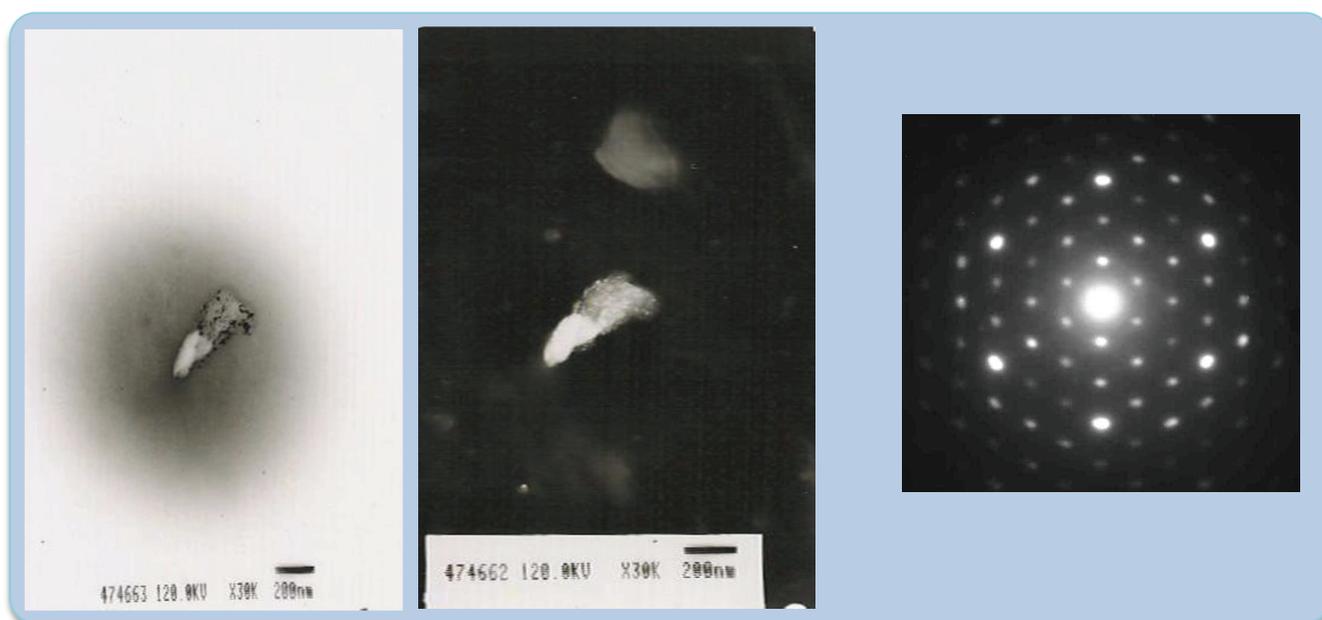


Figure 3.10 – (a) Champ clair, (b) Champ sombre d'une particule monocristalline sur l'alliage *FeSi0.07* et (c) Cliché de diffraction des plans {1 1 0} et {1 1 4} de la silice bêta.

3.3. Description géométrique des surfaces

Le mouillage de substrats solides dépend de deux paramètres particulièrement importants : la rugosité et la présence d'hétérogénéités chimiques sur la surface [1]. La rugosité moyenne R_a , la rugosité maximale R_{max} et la fraction de surface couverte par les oxydes f_{oxydes} sont reportées dans le tableau 3.2 pour les différents substrats étudiés.

| Paramètres mesurés | <i>Fer pur</i> | <i>FeSi0.04</i> | <i>FeSi0.06</i> | <i>IFTi</i> | <i>FeSi0.07</i> | <i>FeSi0.07</i> [67] |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|----------------------|
| R_a (nm) | 2 ± 1 | 2 ± 1 | 2 ± 1 | 6 ± 2 | 8 ± 1 | 7 ± 2 |
| R_{max} (nm) | 216 ± 42 | 143 ± 21 | 43 ± 6 | 76 ± 12 | 80 ± 9 | 92 ± 8 |
| f_{oxydes} (%) | 0,2 ± 0,2 | 0,4 ± 0,2 | 23 ± 3 | 28 ± 6 | 26 ± 2 | 34 ± 6 |

| Paramètres mesurés | <i>FeSi0.1</i> | <i>FeSi0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>FeSi0.5</i> |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| R_a (nm) | 3 ± 1 | 4 ± 1 | 5 ± 1 | 4 ± 1 |
| R_{max} (nm) | 175 ± 6 | 122 ± 6 | 128 ± 61 | 111 ± 44 |
| f_{oxydes} (%) | 38 ± 8 | 43 ± 5 | 74 ± 10 | 100 |

Tableau 3.2 – Rugosité moyenne R_a , rugosité maximale R_{max} et fraction de surface couverture par les particules.

Pour le *Fer pur*, l'alliage *FeSi0.04* et l'alliage *FeSi0.1*, où nous observons un gravage thermique des joints de grains, nous avons mesuré la rugosité maximale R_{max} pour plusieurs joints de grains et la rugosité moyenne R_a au centre de plusieurs grains. Ces paramètres de rugosité ont été mesurés sur cinq endroits différents sur l'échantillon. Pour chaque point de mesure, nous avons fait la moyenne sur cinq valeurs de rugosité. Un exemple de profil de joints de grains est donné pour le substrat de *Fer pur* dans la figure 3.1-3. Pour les autres substrats, les joints de grains sont couverts de particules d'oxydes et les deux valeurs de rugosité R_a et R_{max} sont mesurées sur les cartographies obtenues par *AFM* et microscopie interférométrique sans distinguer grains et joints de grains.

Pour le *Fer pur* ainsi que pour l'acier industriel *IFTi* et les alliages de laboratoire *Fe – Si* étudiés, la rugosité moyenne est inférieure à 6 nm. Les joints de grains visibles après le recuit long sur le *Fer pur* et les alliages *FeSi0.04* et *FeSi0.1* ne provoquent pas de distorsion de la ligne triple. Ainsi, dans tous les cas, nous pouvons supposer que l'effet de la rugosité sur les expériences de mouillage est négligeable [1].

Nous allons donc pouvoir étudier l'influence de la fraction de surface couverte par les oxydes sur le mouillage (cette fraction varie de 0 à 100% pour nos échantillons). Nous avons reporté dans le tableau 3.2 un alliage binaire supplémentaire, noté *FeSi0.077*, contenant 0,077 %m. de silicium. Chen [67] a étudié la mouillabilité de cet alliage dans les mêmes conditions que nous. Nous comparerons ses résultats avec les résultats obtenus pour les autres compositions.

3.4. Conclusions

L'objectif principal du travail de recherche est d'étudier le mouillage de surfaces hétérogènes par l'alliage de zinc liquide (Zn–0,2 %m. Al–0,015 %m. Fe). Après le recuit initial, le *Fer pur* et l'alliage *FeSi0.04* sont principalement constitués de fer métallique. Les autres alliages (*FeSi0.06*, *FeSi0.07*, *FeSi0.077*, *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5*) et l'acier *IFTi* présentent des surfaces hétérogènes

puisqu'elles sont constituées de fer métallique et d'oxydes. Plus l'alliage est riche en silicium, plus la fraction de surface couverte par les oxydes est élevée.

Malgré la germination et la croissance des oxydes en surface, la rugosité moyenne de ces substrats reste assez faible : seulement quelques nanomètres pour tous nos substrats. Ces résultats permettent de supposer que la rugosité aura peu d'influence sur le mouillage de ces substrats par les métaux liquides [1].

L'influence de l'hétérogénéité chimique de surface pourra ainsi être étudiée indépendamment des autres défauts. Les alliages choisis présentent, au moment de la chute de goutte, des fractions de surface couvertes par les oxydes variant de 0 à 100%, ce qui permet d'étudier l'influence de la présence d'oxydes sur la mouillabilité par l'alliage de zinc liquide. En effet, le fer métallique est mouillé par les métaux liquides (angle de contact inférieur à 90°) et la silice n'est pas mouillée par les métaux liquides (angle de contact supérieur à 90°).

Dans un premier temps, nous nous intéresserons l'étude de l'influence du taux de couverture par les oxydes sur le mouillage réactif par l'alliage de zinc liquide de nos différentes surfaces hétérogènes fer / silice (*chapitre 4*). Dans un second temps, nous aborderons le mouillage forcé sur l'acier *IFTi* en utilisant le même alliage de zinc liquide.

4. Chapitre IV : Mouillage des surfaces hétérogènes fer/silice

Nous avons réalisé des expériences de mouillabilité suivant la méthode de chute de goutte pour le système constitué d'alliage de zinc et d'aluminium (0,2 %m.) saturé en fer (Tableau 2.1) et de surfaces hétérogènes composées de fer métallique plus ou moins couvert de particules ou films de silice (*Fer pur*, *FeSi0.04*, *FeSi0.06*, *FeSi0.07*, *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5*) (Tableau 2.4).

4.1. Description générale de l'étalement des gouttes d'alliages Zn–Al

Les figures 4.1 et 4.2 présentent deux exemples d'étalement de la goutte de zinc et d'aluminium (0,2 %m.) saturé en fer sur les substrats de *Fer pur* et de l'alliage *FeSi0.1*. Chaque figure résume une séquence d'étalement de la goutte sur le substrat pour chaque système, depuis l'instant initial de contact $t = 0$ ms jusqu'à l'instant $t = 1000$ ms. Les deux séquences d'images (fig. 4.1 et 4.2) sont représentatives de l'ensemble de nos alliages. En effet, à partir des films de l'étalement de la goutte d'alliage de zinc et d'aluminium, nous pouvons classer nos différents substrats en deux groupes (annexe E) : 1) le groupe constitué des substrats de *Fer pur* et des alliages binaires *FeSi0.04*, *FeSi0.06* et *FeSi0.07* qui sont mouillés par la goutte de métal liquide ($\theta_f < 90^\circ$) et 2) le groupe constitué des alliages de *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5* qui ne sont pas mouillés par la goutte de métal liquide ($\theta_f > 90^\circ$), la goutte rebondit une ou deux fois au cours de l'étalement (fig. 4.2, à $t = 20$ ms).

Par ailleurs, les images obtenues après l'expérience de mouillage sont également exploitées pour déterminer les paramètres dynamiques du mouillage (2.2.2.) mesurés lorsque la goutte est en mouvement, et les paramètres statiques mesurés en fin d'étalement.

4.2. Paramètres dynamiques

Lors de nos expériences de mouillage, la vitesse d'impact de la goutte d'alliage de zinc et d'aluminium est en moyenne égale à $V_0 = 0,83 \pm 0,05 \text{ m.s}^{-1}$. Au moment où la goutte rentre en contact avec la surface du substrat à cette vitesse, le diamètre d'étalement, l'angle de contact et la vitesse d'étalement varient en fonction du temps.

Diamètre d'étalement et angle de contact

Les figures 4.3 à 4.11 présentent l'évolution du diamètre d'étalement, adimensionné par le diamètre de la goutte initiale supposée sphérique D/D_0 , et de l'angle de contact θ , en fonction du temps pour les différents systèmes. Nous avons réalisé pour chaque système deux ou trois essais en respectant les mêmes conditions expérimentales. Pour chaque essai, la vitesse d'impact (qui varie légèrement d'un essai à l'autre) est reportée dans la légende des figures. L'angle de contact, représenté sur chaque figure, correspond à la moyenne des angles de contact mesurés à gauche et à droite de la goutte (fig. 2.9). Nous n'avons pas pu mesurer l'angle de contact lors des tout premiers instants de la chute (entre 0 et 3 ms) car les images correspondantes sont floues. Cette faible qualité d'image est certainement due au fait que la vitesse d'étalement de la goutte est trop élevée comparée à la vitesse d'acquisition de la caméra.

Ces résultats montrent que les expériences sont bien répétables. En effet, pour chaque substrat, les évolutions du diamètre d'étalement et de l'angle de contact montrent la même tendance pour tous les essais qui ont été réalisés. Cependant, nous constatons une dispersion aussi bien en cours d'étalement ($t < 100$ ms) qu'en fin d'étalement ($t > 1000$ ms). Cette dispersion peut être attribuée à des différences dans les conditions opératoires telles que la vitesse de chute de la goutte (principalement), le choix de l'image correspondant à l'instant initial et à des variations de la fraction de surface couverte par les oxydes d'un

endroit à l'autre de l'échantillon (*chapitre 3*). Pour un même substrat, les résultats peuvent être différents d'un essai à l'autre, mais les évolutions du diamètre d'étalement et de l'angle de contact sont cohérentes pour un même essai (Si D/D_0 augmente, θ diminue). De plus, généralement, si V_0 augmente, D/D_0 augmente.

Pour le substrat de *Fer pur* la goutte s'étale en quatre étapes principales : pendant les premières millisecondes, l'angle de contact varie très légèrement alors que le diamètre d'étalement augmente ; ensuite, l'angle de contact commence à diminuer fortement pendant que le diamètre d'étalement continue à augmenter jusqu'à atteindre sa valeur maximale ; lors de la troisième étape, la goutte se caractérise par des oscillations de l'angle de contact autour de sa valeur d'équilibre sur un intervalle de quelques dizaines de degrés avec un diamètre d'étalement qui tend à se stabiliser à une valeur à peu près constante ; enfin, l'angle de contact et le diamètre d'étalement atteignent leur valeur finale à partir d'un temps t de l'ordre de 100 ms.

Dans le cas des alliages *FeSi0.04* et *FeSi0.06*, la goutte s'étale jusqu'à atteindre son diamètre maximal, valeur à partir de laquelle nous observons une légère rétraction de la goutte sur elle-même. Le diamètre d'étalement diminue alors jusqu'à atteindre un minimum. Un deuxième cycle d'étalement et de rétraction commence alors. L'angle de contact initialement élevé, diminue fortement puis se met à osciller autour de sa valeur finale avant de se stabiliser.

Pour l'alliage *FeSi0.07*, nous notons une dispersion des résultats obtenus sur le diamètre d'étalement et l'angle de contact. Le diamètre d'étalement maximal est très différent d'un essai à l'autre. L'angle de contact correspondant à ce diamètre d'étalement maximal est du même ordre de grandeur pour tous les essais. Le diamètre d'étalement reste ensuite très différent d'un essai à l'autre jusqu'en fin d'étalement. La dispersion de l'angle de contact augmente aussi à partir de 10 ms. θ en fin d'étalement varie de 20° à 80° ($\theta = 20^\circ$, mouillage équivalent au mouillage sur du *Fer pur*). Chen [67] a observé un comportement analogue pour le mouillage par l'alliage de zinc sur le substrat *FeSi0.077* contenant 0,077 %m. Si (*tableau 3.2* et *fig. 4.7*).

Pour les autres alliages (*FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5*), les évolutions du diamètre d'étalement et de l'angle de contact en fonction du temps sont très voisines. Dans un premier temps, la goutte s'étale rapidement jusqu'à atteindre son diamètre d'étalement maximal, avant de se rétracter sur elle-même. Le diamètre d'étalement diminue alors jusqu'au rebond de la goutte. La goutte rebondit une ou plusieurs fois avant de s'étaler de nouveau et d'atteindre sa position finale (nous observons trois à quatre rebonds pour *FeSi0.1*, deux rebonds pour *FeSi0.15*, un rebond pour *FeSi0.25* et deux à trois rebonds pour *FeSi0.5*). L'angle de contact initial est du même ordre de grandeur que l'angle de contact final, atteint après quelques centaines de millisecondes d'oscillations.

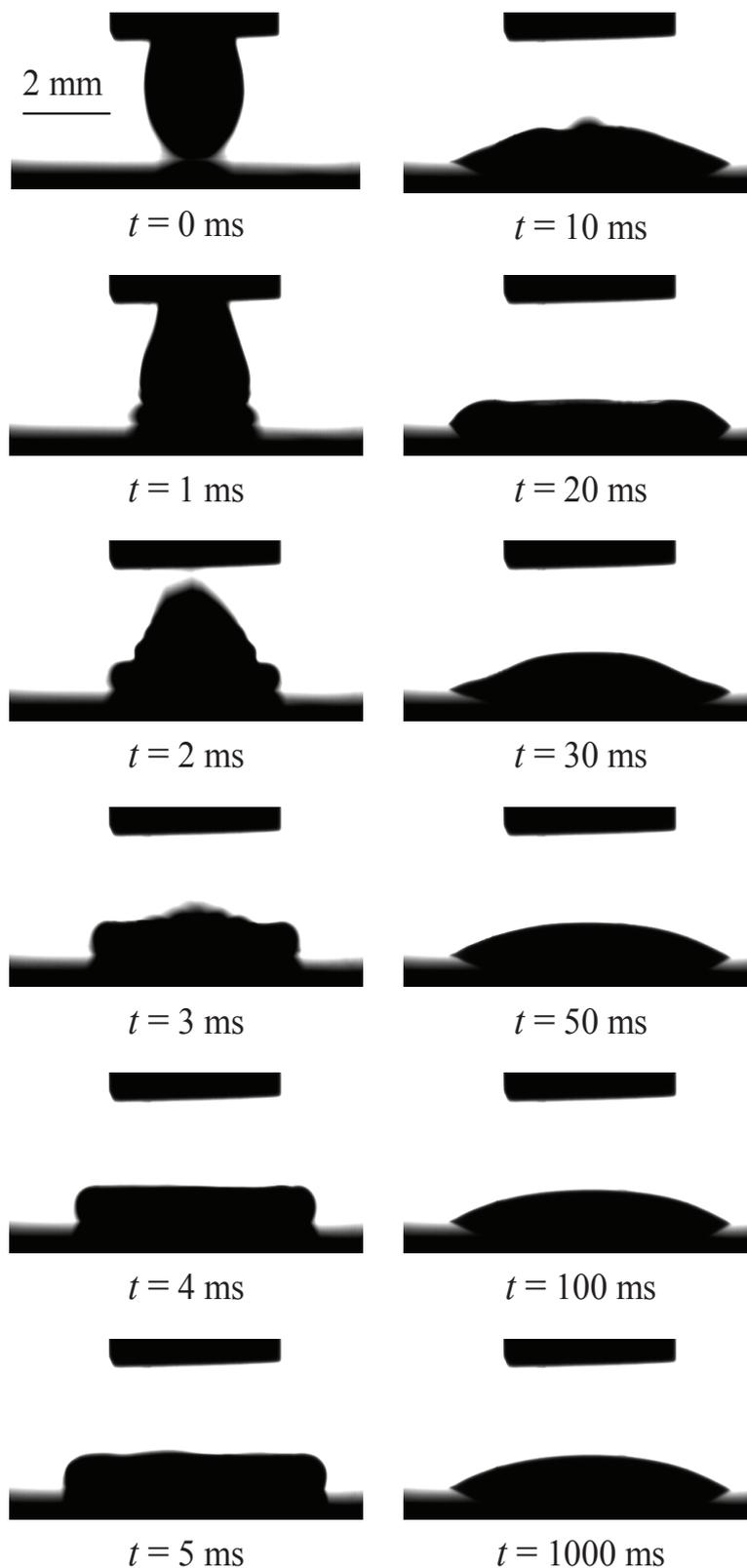


Figure 4.1 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur le substrat de Fe pur sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

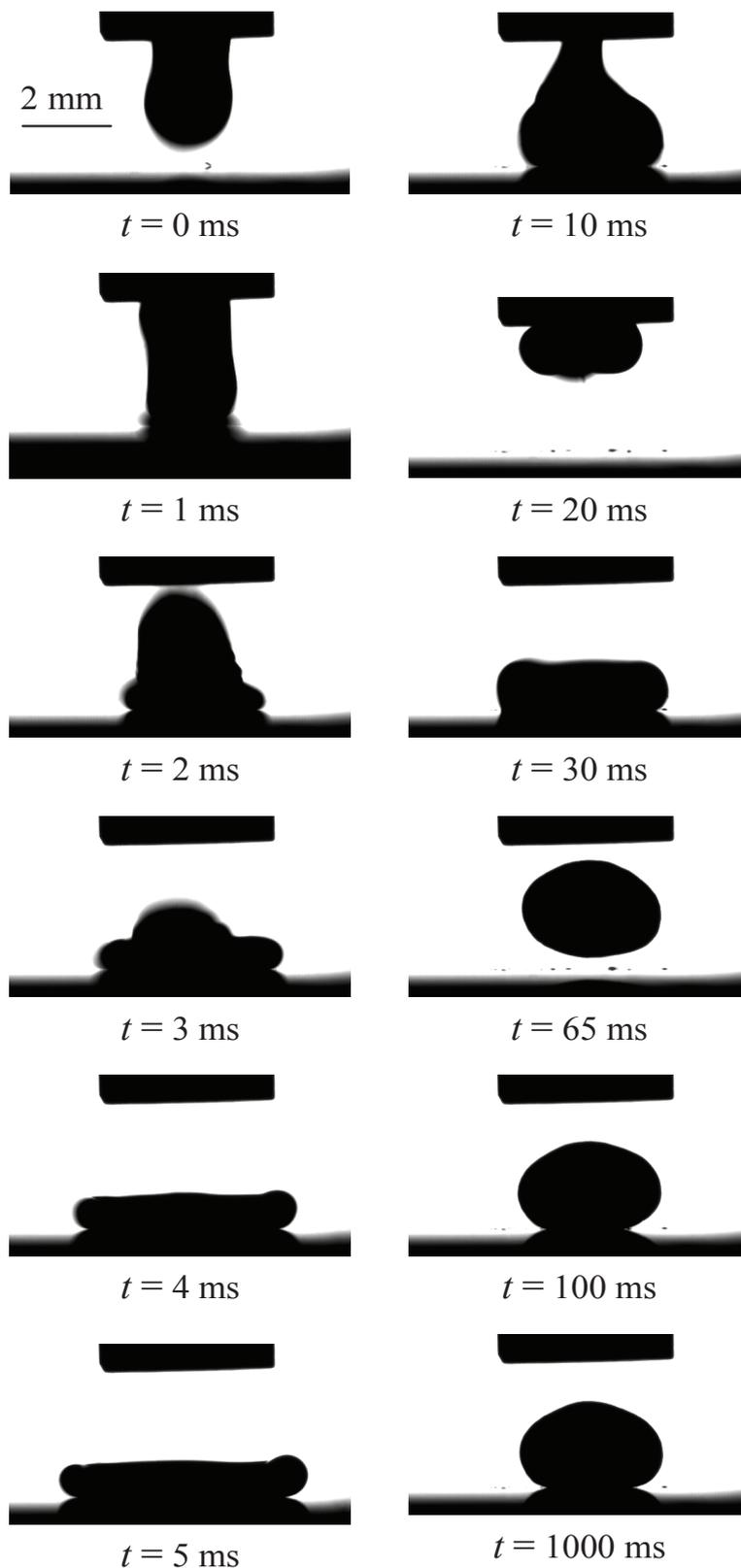
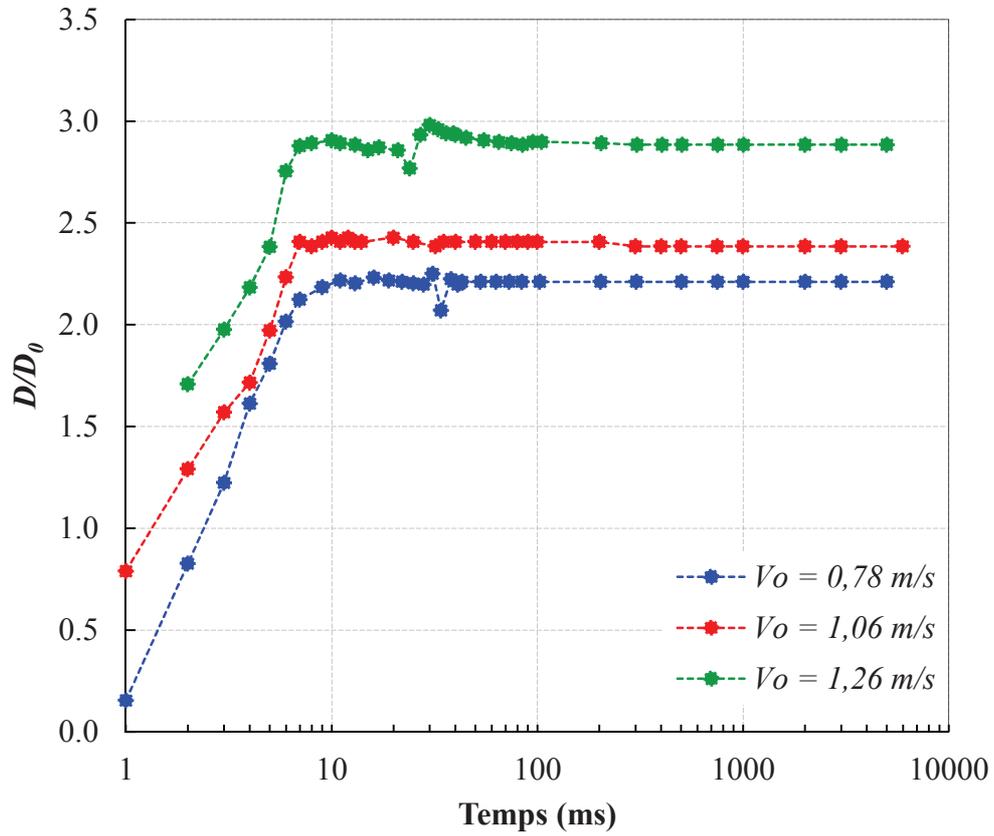
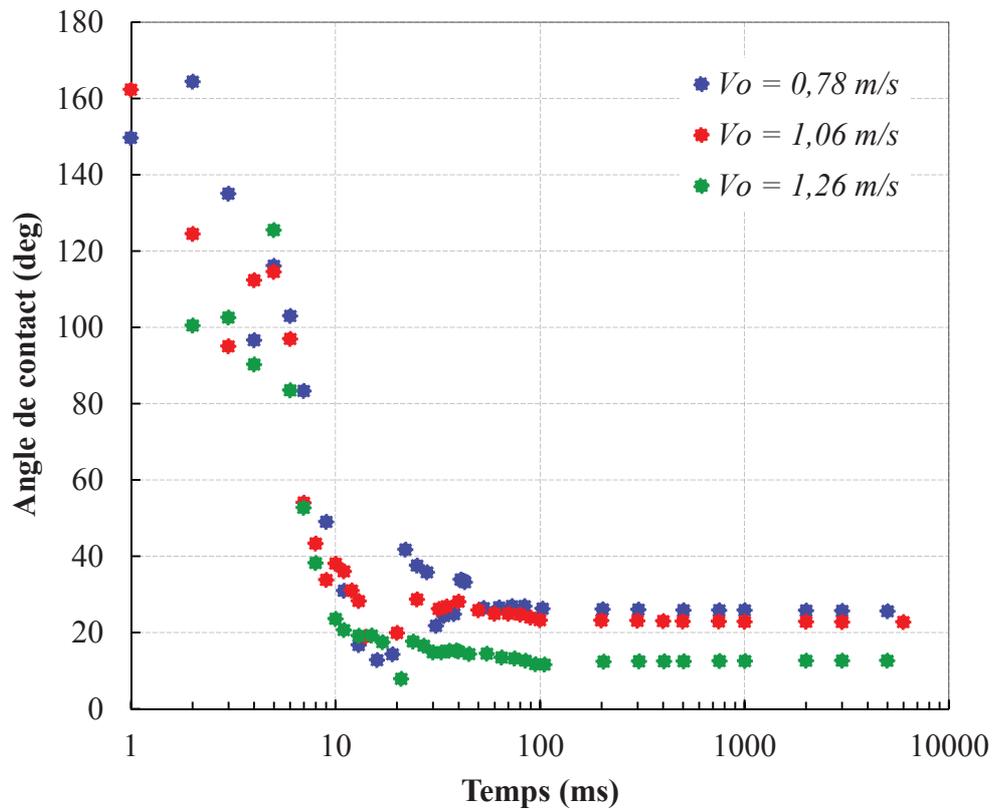


Figure 4.2 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur le substrat de l'alliage $FeSi0.1$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

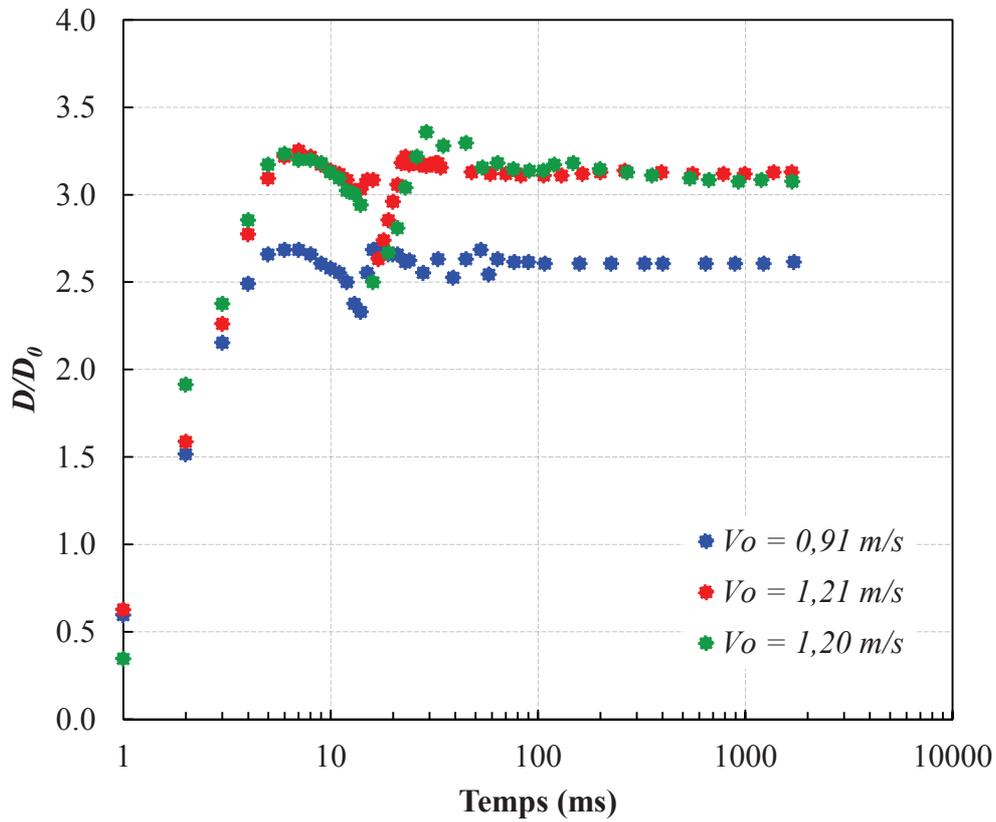


(1)

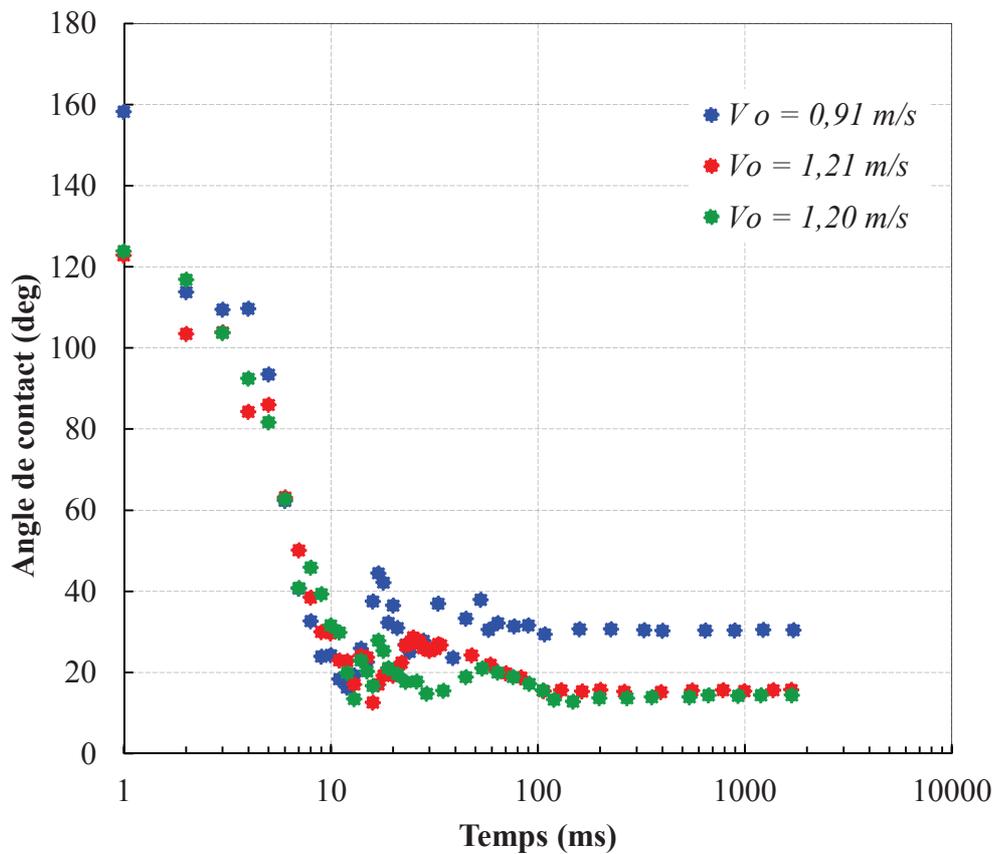


(2)

Figure 4.3 – Mouillage du *Fer pur* par l’alliage de Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.

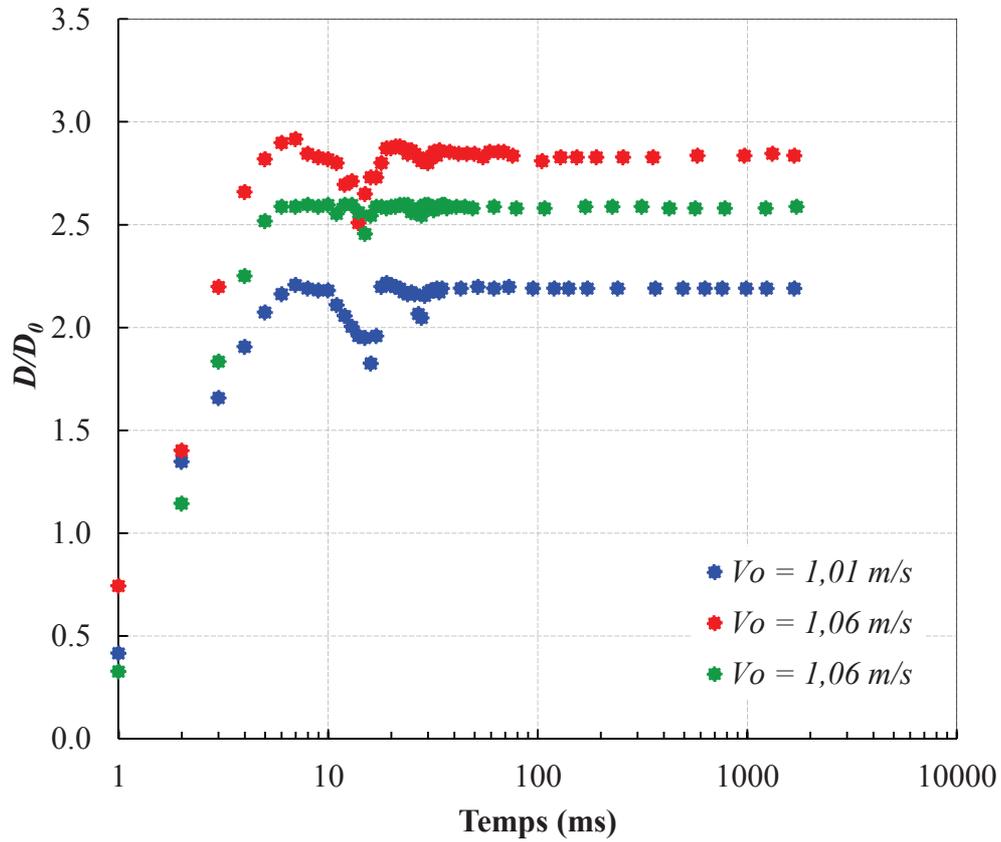


(1)

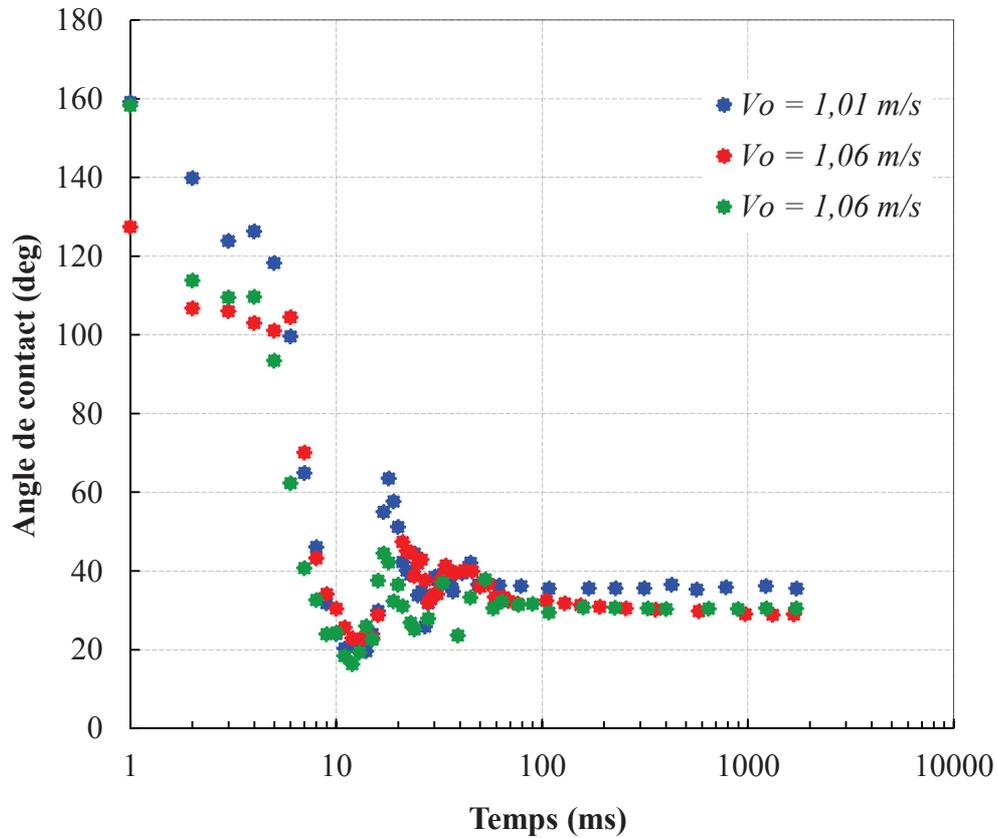


(2)

Figure 4.4 – Mouillage de l’alliage $FeSi0.04$ par l’alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.

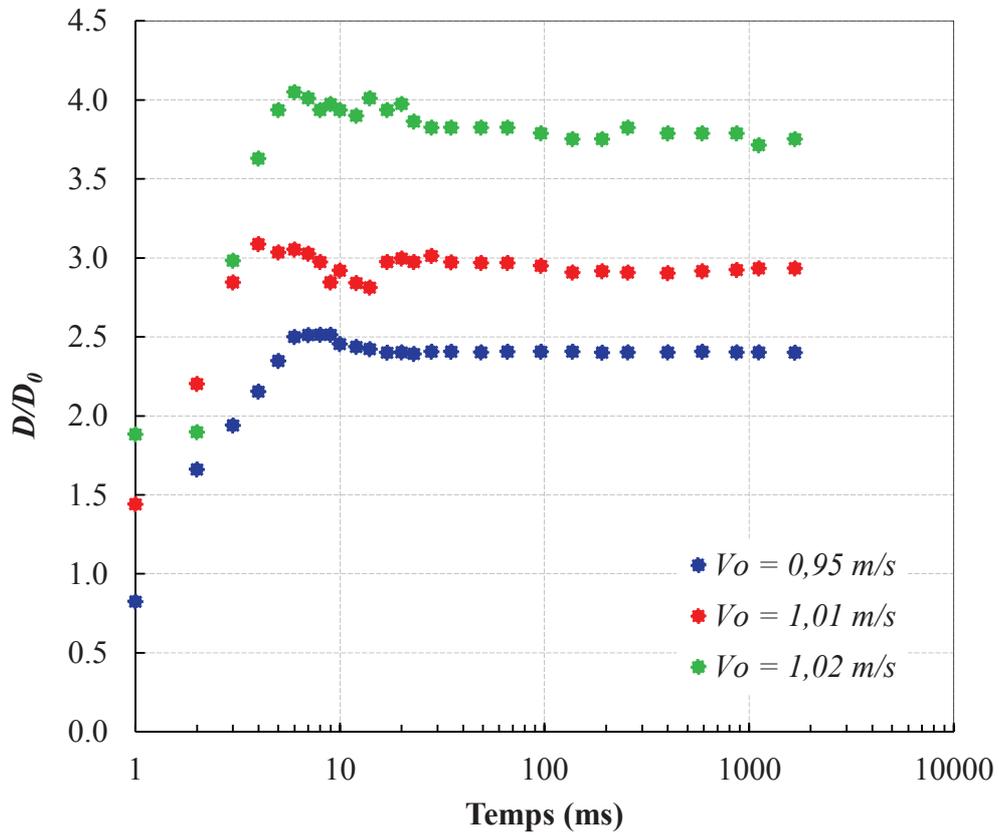


(1)

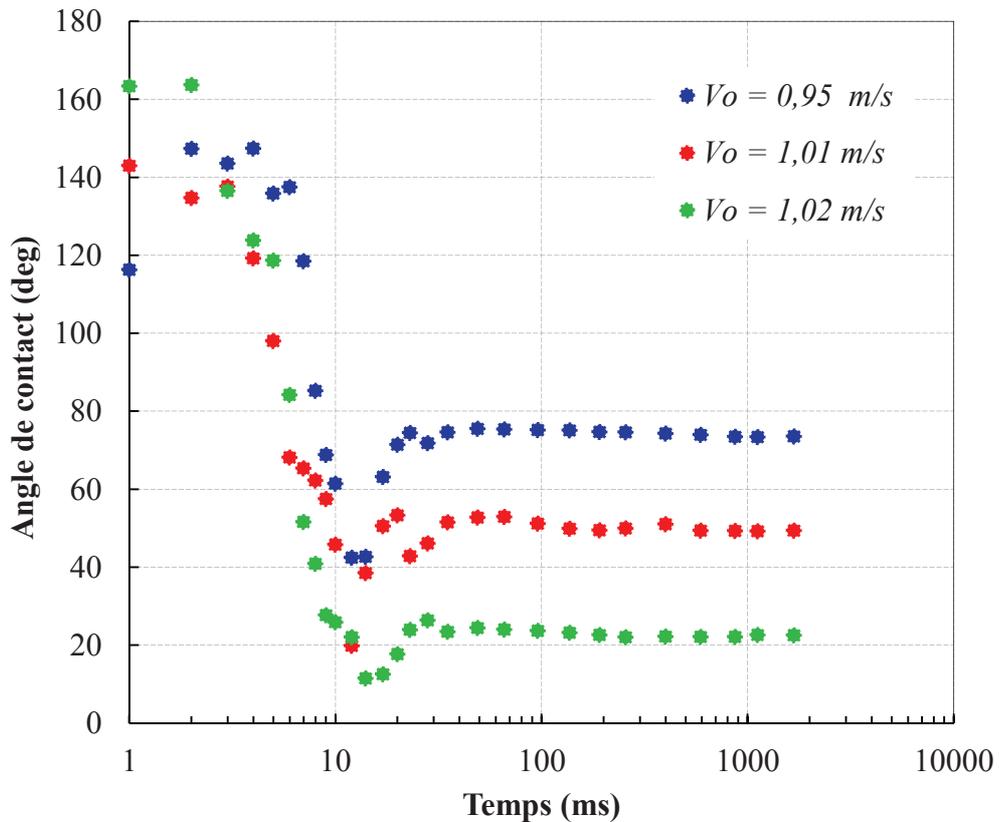


(2)

Figure 4.5 – Mouillage de l’alliage $FeSi0.06$ par l’alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.



(1)



(2)

Figure 4.6 – Mouillage de l’alliage $FeSi0.07$ par l’alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.

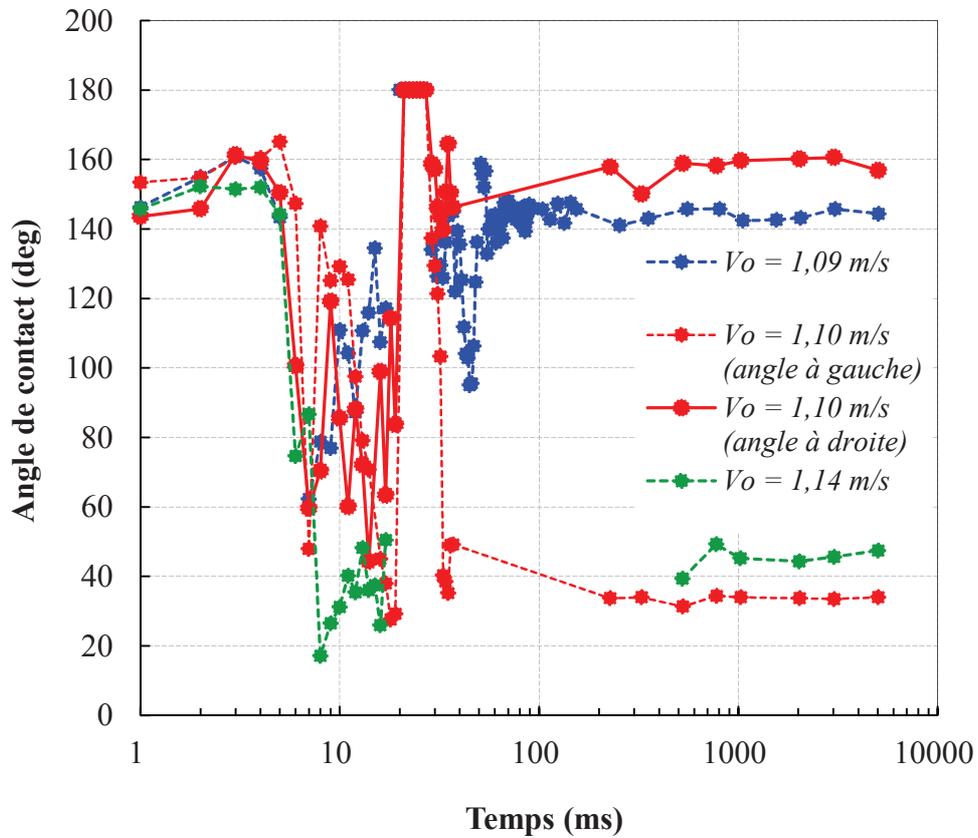
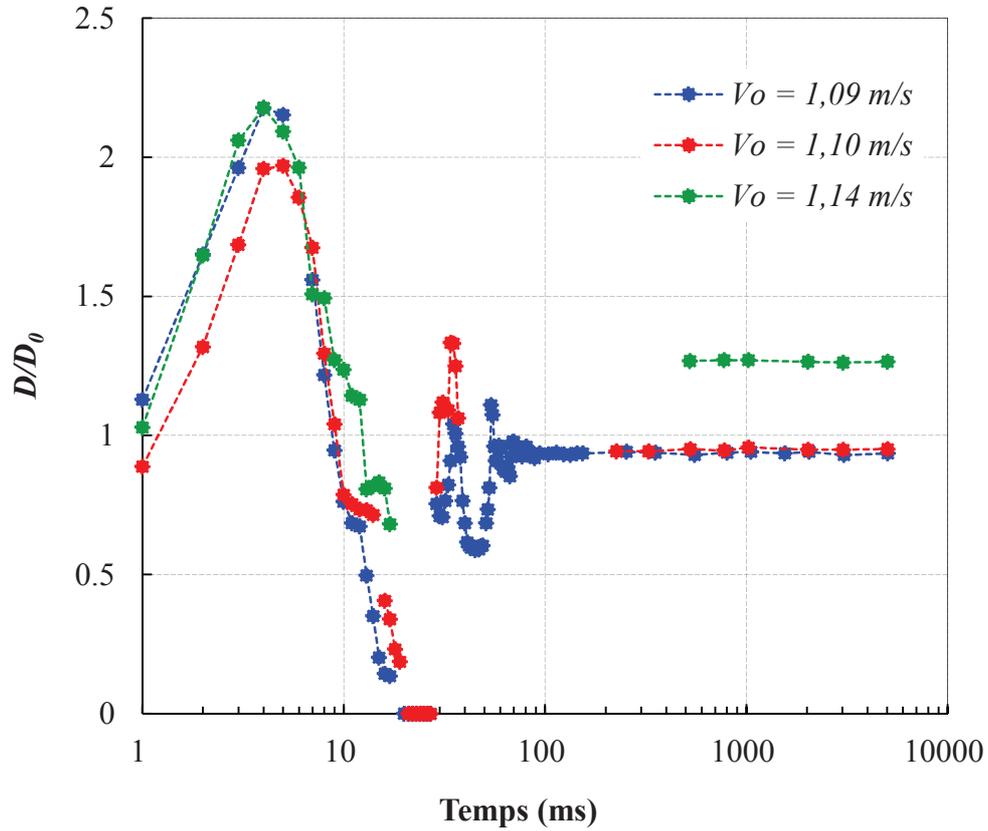


Figure 4.7 – Mouillage de l'alliage $FeSi0.077$ par l'alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact [67].

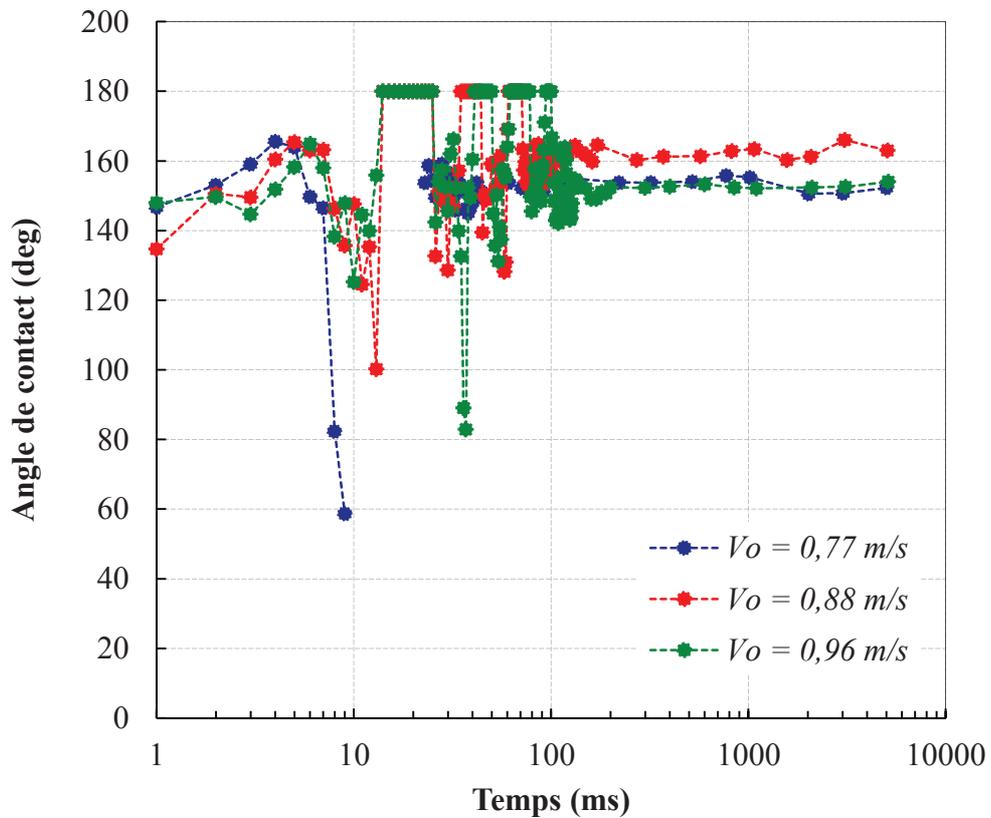
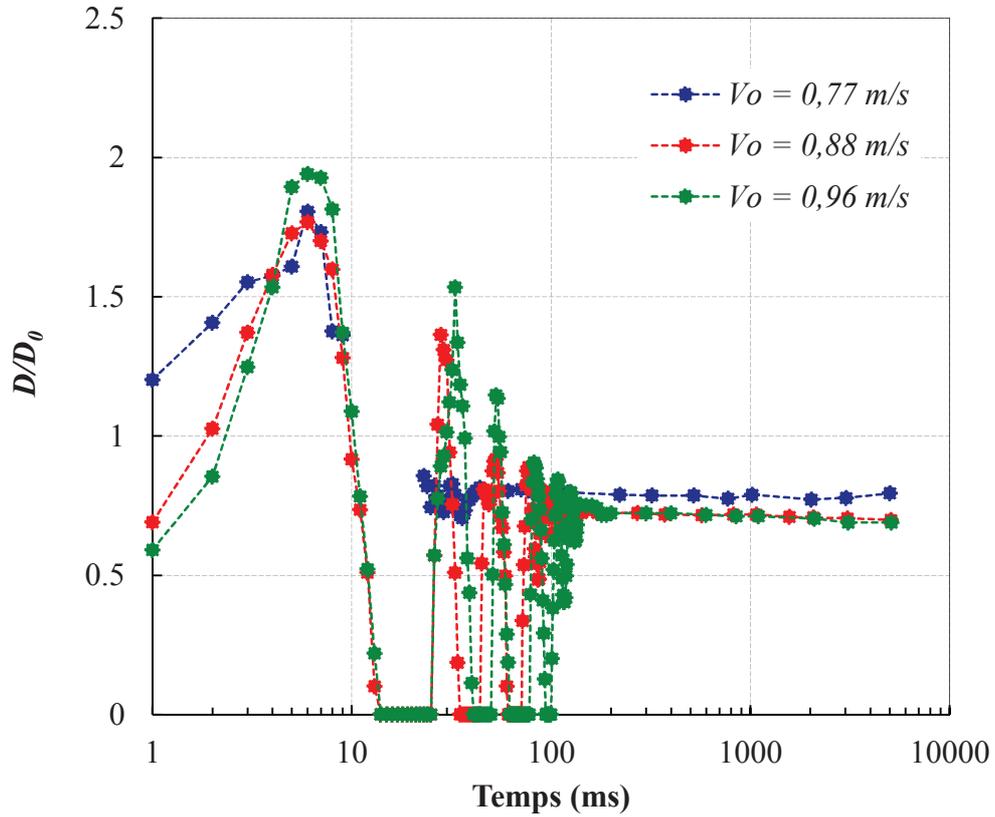
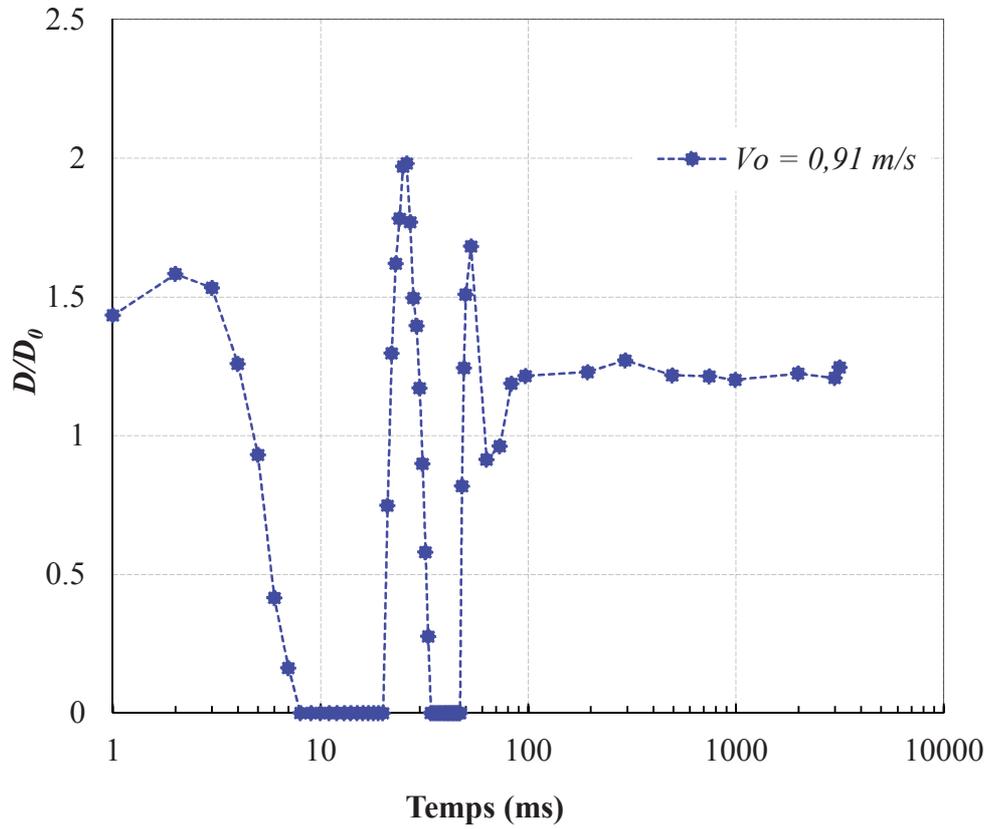
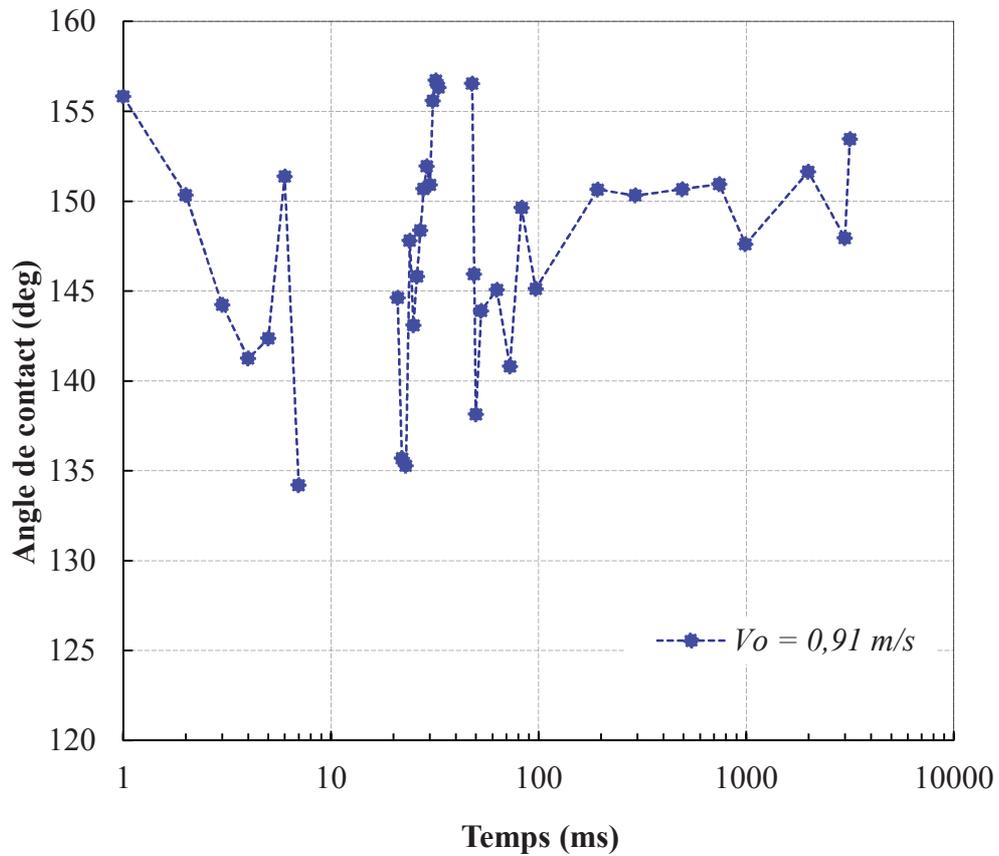


Figure 4.8 – Mouillage de l'alliage $FeSi0.1$ par l'alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.

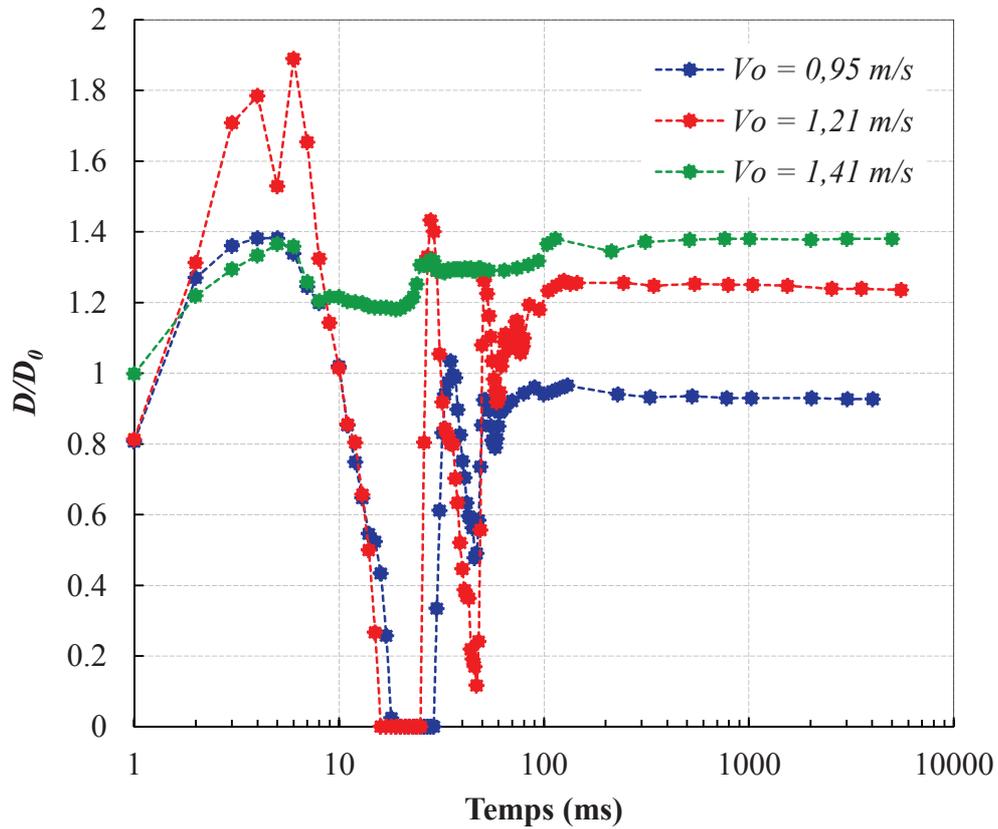


(1)

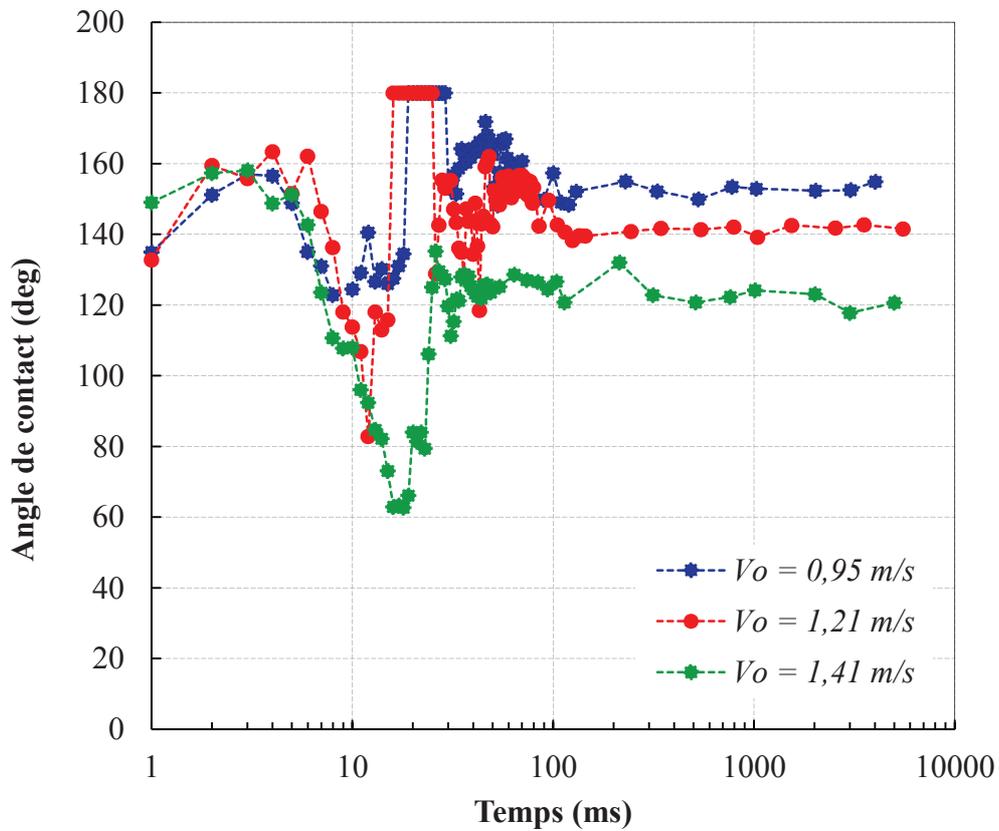


(2)

Figure 4.9 – Mouillage de l'alliage $FeSi0.15$ par l'alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.

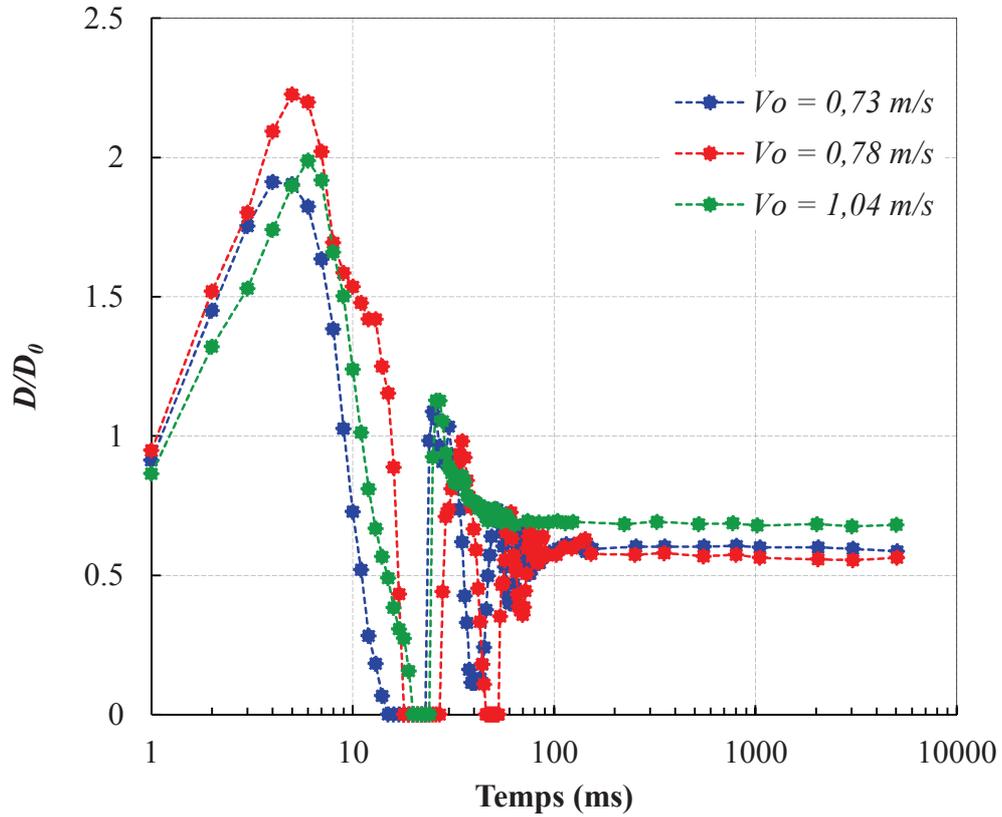


(1)

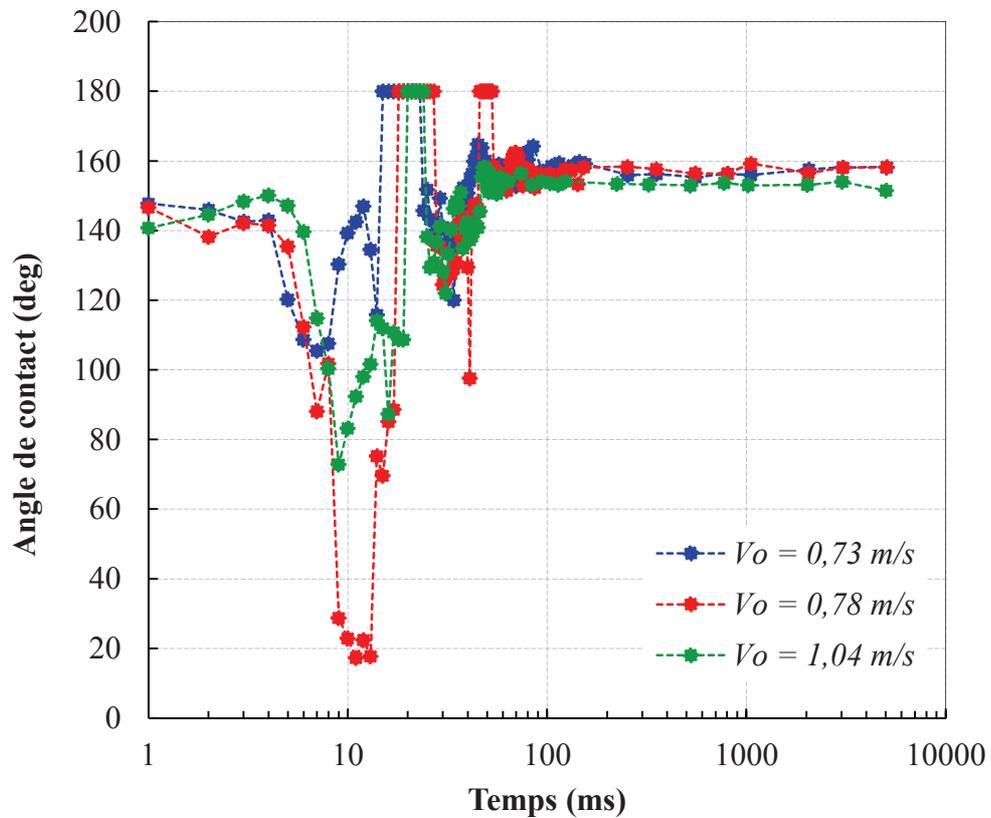


(2)

Figure 4.10 – Mouillage de l'alliage $FeSi0.25$ par l'alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.



(1)



(2)

Figure 4.11 – Mouillage de la $FeSi_{0.5}$ par l’alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact.

✚ Temps de stabilisation

Le temps de stabilisation est défini comme étant le temps au bout duquel le diamètre d'étalement ou l'angle de contact atteint sa valeur finale dans la plage de temps de notre étude. Nous avons représenté dans le tableau 4.1 les valeurs moyennes des temps de stabilisation du diamètre d'étalement et de l'angle de contact. De manière générale, le temps nécessaire à la stabilisation du diamètre d'étalement est plus faible que le temps nécessaire à la stabilisation de l'angle de contact. Les temps de stabilisation sont plus faibles dans le cas des systèmes mouillants (*Fer pur*, *FeSi0.04*, *FeSi0.06* et *FeSi0.07*) que dans le cas des systèmes non mouillants (*FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5*). Cette différence est certainement due aux phénomènes de rebond qui se produisent lors des expériences pour les systèmes non mouillant.

| $t_{\text{stabilisation}}$ (ms) | <i>Fer pur</i> | <i>FeSi0.04</i> | <i>FeSi0.06</i> | <i>FeSi0.07</i> | <i>FeSi0.077</i> |
|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| D/D_0 | 30 ± 9 | 25 ± 10 | 30 ± 3 | 19 ± 3 | 98 ± 12 |
| θ (deg) | 95 ± 5 | 60 ± 10 | 95 ± 10 | 46 ± 6 | 112 ± 28 |

| $t_{\text{stabilisation}}$ (ms) | <i>FeSi0.1</i> | <i>FeSi0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>FeSi0.5</i> |
|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| D/D_0 | 120 ± 80 | 94 ± 8 | 140 ± 60 | 70 ± 10 |
| θ (deg) | 200 ± 80 | 190 ± 60 | 130 ± 10 | 110 ± 40 |

Tableau 4.1 – Temps de stabilisation du diamètre d'étalement et de l'angle de contact dans le cas du mouillage par l'alliage de Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer.

✚ Vitesse d'étalement

Les figures 4.12 et 4.13 présentent l'évolution de la vitesse d'étalement en fonction du temps pour le *Fer pur* et l'alliage *FeSi0.1*. Nous avons choisi de représenter les vitesses positivement lorsque la goutte avance et négativement lorsque celle-ci recule. La vitesse d'étalement initiale (calculée à $t = 1$ ms) s'élève en moyenne de $0,5 \pm 0,1 \text{ m.s}^{-1}$ et ne dépend pas du système considéré. Les résultats pour les autres systèmes sont présentés en *annexe E*.

Dans chaque cas, la vitesse d'étalement diminue tout d'abord jusqu'à une valeur nulle, ce qui correspond à la phase d'étalement. La vitesse d'étalement devient ensuite négative, ce qui correspond à la phase de rétraction : elle augmente en valeur absolue jusqu'à atteindre un maximum puis diminue et s'annule de nouveau. Pour les substrats mouillés par l'alliage de zinc liquide ; *Fer pur*, *FeSi0.04*, *FeSi0.06*, *FeSi0.07* et *FeSi0.077*, la vitesse d'étalement oscille autour de 0 m.s^{-1} pendant quelques dizaines de millisecondes avant de s'annuler. Dans le cas des alliages qui ne sont pas mouillés par l'alliage de zinc liquide ; *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et *FeSi0.5*, la goutte se sépare du solide et rebondit plusieurs fois. À chaque rebond, le profil de vitesse est le même mais avec une amplitude qui diminue au fur et à mesure et finit par s'annuler.

Nous notons une bonne répétabilité de nos résultats. Dans le cas des substrats avec lesquels nous avons observé des rebonds, les résultats sont un peu plus dispersés après le premier rebond.

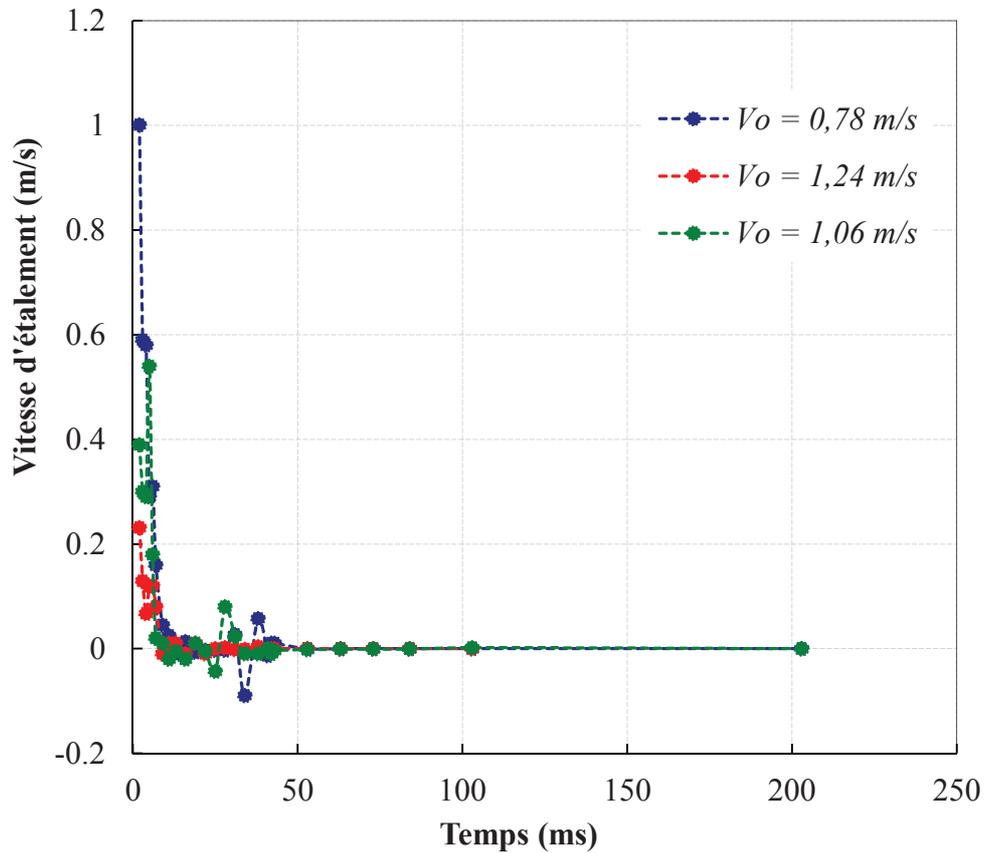


Figure 4.12 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.04$.

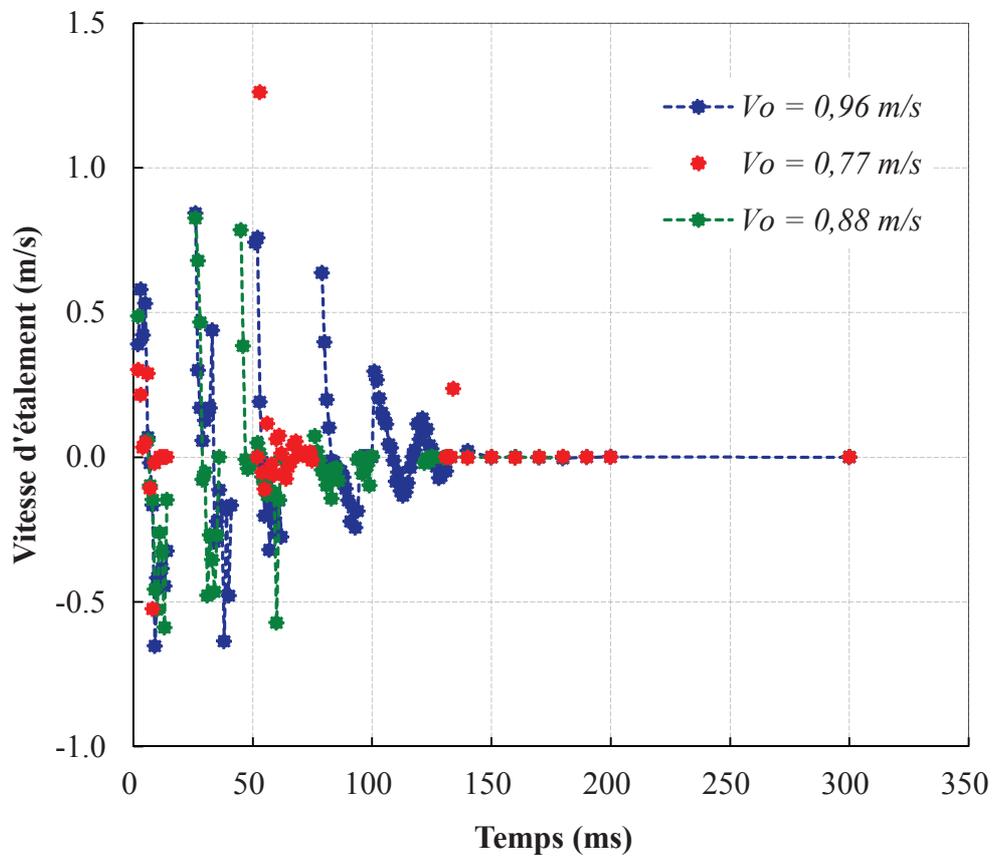


Figure 4.13 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.1$.

4.3. Paramètres statiques

En fin d'étalement, le diamètre d'étalement adimensionné par le diamètre de la goutte initiale, $D/D_{0,fin}$, et l'angle de contact en fin d'étalement θ_{fin} sont donnés pour chaque système dans le tableau 4.2. Ces deux paramètres sont mesurés lorsque la goutte est immobile, c'est-à-dire, à des temps de contact compris entre 1000 et 7500 ms.

| Alliages | <i>Fer pur</i> | <i>FeSi0.04</i> | <i>FeSi0.06</i> | <i>FeSi0.07</i> | <i>FeSi0.077</i> [67] |
|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| $D/D_{0,fin}$ | $2,5 \pm 0,4$ | $2,8 \pm 0,3$ | $2,5 \pm 0,4$ | 2,4 – 3,8 | 0,9 – 1,4 |
| θ_{fin} (deg) | 22 ± 7 | 20 ± 10 | 32 ± 4 | 22 – 75 | 42 – 151 |

| Alliages | <i>FeSi0.1</i> | <i>FeSi0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>FeSi0.5</i> |
|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $D/D_{0,fin}$ | $0,7 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,2$ | $0,7 \pm 0,1$ |
| θ_{fin} (deg) | 157 ± 8 | 150 ± 10 | 139 ± 17 | 156 ± 5 |

Tableau 4.2 – Diamètre d'étalement et angle de contact en fin d'étalement pour les différents alliages en contact avec l'alliage de Zn – Al (0,20 %m.) saturé en fer.

À partir des données présentées sur le tableau 4.2, nous pouvons dire que l'augmentation de la fraction de surface couverte par les particules de silice entraîne une augmentation de l'angle de contact final θ_{fin} qui se traduit par une diminution du diamètre d'étalement final $D/D_{0,fin}$. Cependant, nous constatons une forte dispersion des résultats pour les alliages *FeSi0.07* et *FeSi0.077*.

4.4. Interprétation des résultats du mouillage par Zn–Al

Dans ce paragraphe, nous allons montrer le lien entre l'évolution du diamètre d'étalement et de l'angle de contact au cours de l'étalement de la goutte d'alliage de Zn – Al (0,20 %m.) saturé en fer et l'état de surface de nos différents alliages binaires *Fe – Si*.

4.4.1. Comparaison de nos résultats avec la bibliographie

Lors de nos expériences de mouillage par l'alliage de Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer nous avons obtenu un angle de contact final de l'ordre de 22 ° et 156 ° pour le *Fer pur* et l'alliage *FeSi0.5* respectivement. Afin de valider nos résultats, nous les avons comparés avec les résultats expérimentaux publiés dans la littérature pour des systèmes similaires (fer pur et silice).

À notre connaissance, il existe une seule référence qui rapporte des résultats de mouillage dynamique d'un substrat de fer pur par du zinc liquide [68]. Nous avons représenté sur la figure 4.14 l'évolution en fonction du temps des angles de contact obtenus lors de notre étude et dans cette référence [68]. Popel et al. [68] ont réalisé leurs expériences de mouillage avec la méthode de chute de goutte pour le système constitué de zinc pur liquide et de fer. Le substrat de fer est recuit à une température de 750 °C sous une atmosphère d'hydrogène, il est refroidi à 430 °C et mis en contact avec le métal liquide à cette température. Comme dans le cas des systèmes de mouillage réactif, la variation de l'angle de contact lors de leur étude se déroule en trois étapes (fig. 4.14). Dans un premier temps, l'angle de contact diminue rapidement jusqu'à atteindre un angle de 73 ° au bout de 10 ms. Dans la deuxième étape, l'angle continue de diminuer jusqu'à atteindre un angle de l'ordre de 49 ° avec une vitesse plus lente que lors de la première étape. En fin d'étalement, l'angle de contact obtenu sur le substrat de fer pur est de 36 ° pour un temps de maintien à

430 °C d'environ 1 seconde. La formation de composés intermétalliques à l'interface Fe/Zn a été mise en évidence lors de cette étude, ce qui confirme bien que l'on se trouve dans un système réactif.

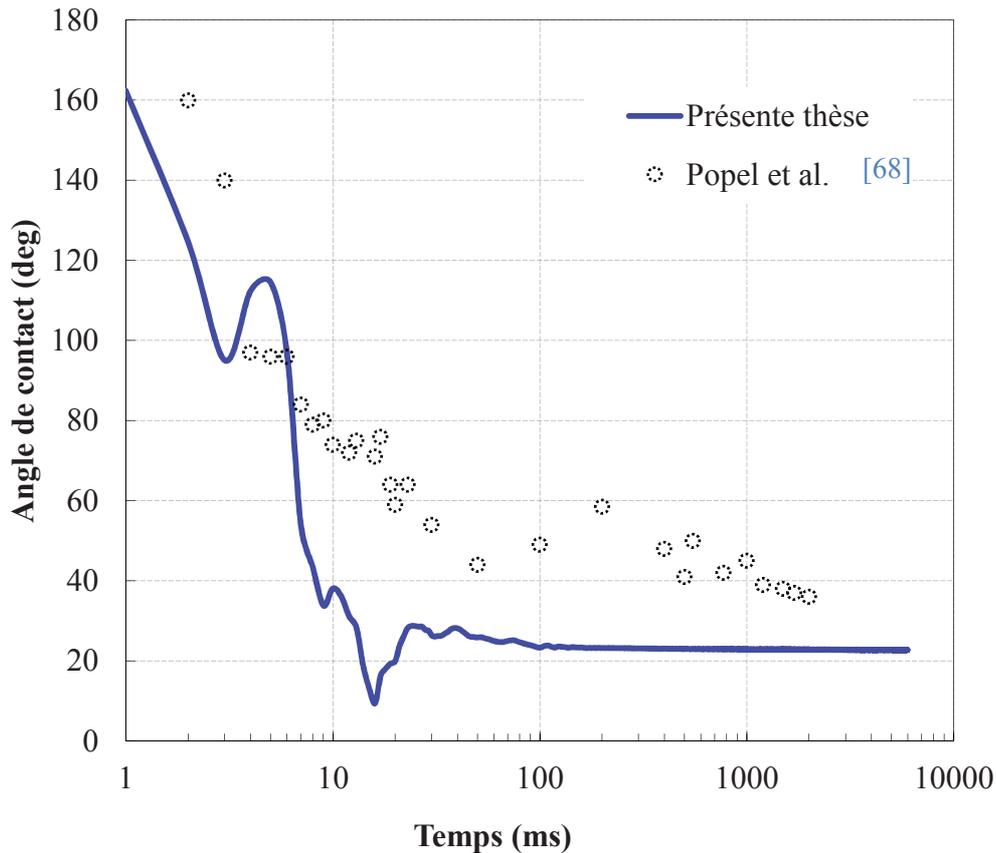


Figure 4.14 – Variation de l'angle de contact en fonction du temps. Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par Popel et al. [68] pour le système Zn/Fe pur (fig. 4.3, $V_0 = 0.78$ m/s).

Comme illustré sur la figure 4.14, les résultats expérimentaux des deux études sont en bon accord mais l'angle de contact que nous avons obtenu pour le système constitué de l'alliage de Zn-Al et d'un substrat de fer pur est plus faible (22 °) que l'angle qui a été mesuré par Popel et al. (36 °). Cet écart peut s'expliquer par les différences de conditions expérimentales entre les deux études : la température, la composition chimique du liquide et la vitesse d'impact). L'énergie cinétique de la goutte est légèrement différente pour ces deux expériences de mouillage, $5,3 \cdot 10^{-5}$ J [68] et $6,2 \cdot 10^{-5}$ J pour notre étude).

L'alliage FeSi0.5 est couvert complètement d'une couche de silice (fig. 3.8 et tableau 3.2). L'angle de contact mesuré sur de la silice est élevé : 150 ° pour un alliage de zinc-aluminium à 470°C [69]. Cette mesure est en bon accord avec la mesure que nous avons réalisée (156 °).

Finalement, nos résultats expérimentaux de mouillage réactif pour le fer et de mouillage non réactif pour la silice par un alliage de zinc sont en bon accord avec les résultats antérieurs [68,69], ce qui nous permet de valider notre protocole expérimental et de considérer que nos résultats concernant les autres systèmes sont fiables.

4.4.2. Évolution de l'angle de contact en cours d'étalement

✚ Angle de contact final

Les valeurs d'angle de contact obtenues à la fin de l'étalement ($1000 < t < 7500$ ms) de la goutte d'alliage $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur les différents alliages binaires $Fe - Si$ étudiés sont données dans le tableau 4.2.

Dans nos expériences, le substrat de *Fer pur* est mouillé par l'alliage de zinc – aluminium (0,2 %m.) saturé en fer avec un angle de contact final de l'ordre de 22° . Le substrat $FeSi0.5$ couvert de *silice* n'est pas mouillé par l'alliage de zinc – aluminium (0,2%*m.*) saturé en fer, l'angle de contact obtenu étant de l'ordre de 156° .

L'angle de contact final obtenu, montre que les alliages $FeSi0.04$ et $FeSi0.06$ sont mouillés par l'alliage liquide de $Zn - Al$ (0,2%*m.*) saturé en fer. L'angle de contact obtenu sur le substrat de l'alliage $FeSi0.04$ est du même ordre de grandeur que l'angle obtenu sur le substrat de *Fer pur* car ces deux échantillons présentent des surfaces similaires après l'opération de recuit (*fig. 3.1* et *3.2*). Les alliages $FeSi0.1$, $FeSi0.15$, $FeSi0.25$ et la *silice* ne sont pas mouillés par l'alliage de zinc liquide. Nous observons pour ces alliages un phénomène de rebonds qui est lié au démouillage de la goutte, l'énergie cinétique initiale de la goutte étant suffisante pour provoquer une première étape de mouillage forcé suivi d'un démouillage. Dans nos conditions expérimentales, la transition entre mouillage et non mouillage, trouvée pour les alliages $FeSi0.07$ et $FeSi0.077$, correspond à une fraction de surface couverte par la silice de 26 à 34 %.

✚ Comparaison des angles de contact initial et final

Les valeurs de l'angle de contact initial, mesurées à $t = 3$ ms, sont présentées dans le tableau 4.3 pour tous les substrats étudiés.

Pour les substrats qui sont mouillés par l'alliage de zinc liquide (*Fer pur*, $FeSi0.04$, $FeSi0.06$ et $FeSi0.07$), l'angle de contact initial est supérieur à l'angle de contact final. Cette différence est caractéristique d'un mouillage réactif. Lorsque l'alliage de zinc-aluminium liquide entre en contact avec le fer métallique, il se produit une dissolution du fer et la germination / croissance d'un composé intermétallique riche en fer et en aluminium $Fe_2Al_5Zn_x$ [2,70] (*chapitre 5*). Nous pouvons donc supposer que l'angle de contact initial est peu différent de l'angle de contact du système étudié, avant la formation du composé intermétallique. En revanche, l'angle de contact final correspond au système dont le solide et le liquide ont été modifiés par les réactions d'interface [1]. Pour ces systèmes réactifs (*Fer pur*, $FeSi0.04$ et $FeSi0.06$), on remarque également que l'angle de contact final diminue lorsque la vitesse d'impact V_0 augmente. Si cette vitesse d'impact augmente, l'énergie cinétique initiale de la goutte augmente ce qui provoque une augmentation du diamètre d'étalement (*fig. 4.3-1* à *4.5-1*). Le mouillage est forcé et, du fait de la formation du composé intermétallique à l'interface, la goutte se trouve ancrée dans les anfractuosités du composé nouvellement créé. Cette influence de la vitesse d'impact V_0 sera étudiée plus en détail dans le chapitre 5.

Dans le cas des substrats qui ne sont pas mouillés par le zinc liquide ($FeSi0.1$, $FeSi0.15$, $FeSi0.25$, $FeSi0.5$), l'angle de contact initial est du même ordre de grandeur que l'angle de contact final. Avec notre dispositif expérimental, ce comportement est caractéristique d'un système non réactif, comme dans le cas du mouillage du fer par le plomb [25].

Pour le mouillage du substrat $FeSi0.077$ [67], on constate que pour la vitesse d'impact la plus élevée (1,14 m/s), le mouillage est réactif avec un angle de contact final bien inférieur à l'angle de contact initial.

Pour la vitesse d'impact la plus faible (1,09 m/s), le mouillage est non réactif avec un angle de contact final du même ordre de grandeur que l'angle de contact initial.

| Substrats | <i>Fer pur</i> | <i>FeSi0.04</i> | <i>FeSi0.06</i> | <i>FeSi0.07</i> | <i>FeSi0.077</i> [67] |
|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| θ_I (deg) | 135 ± 30 | 132 ± 17 | 148 ± 18 | 140 ± 23 | 148 ± 2 |
| $\theta_I - \theta_F$ (deg) | 110 | 110 | 110 | 75 – 126 | 0 – 122 |

| Substrats | <i>FeSi0.1</i> | <i>FeSi0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>FeSi0.5</i> |
|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| θ_I (deg) | 144 ± 8 | 158 | 145 ± 10 | 145 ± 4 |
| $\theta_I - \theta_F$ (deg) | 0 | 4 | 6 | - 9 |

Tableau 4.3 – Comparaison entre l'angle de contact initial et l'angle de contact final.

✚ Comparaison des angles de contact final et de Cassie

L'angle de contact final obtenu dans nos expériences peut être comparé à l'angle de contact prévu par le modèle de Cassie et Baxter (équation. 1.13) [13,14] pour une surface silice / fer, en utilisant les angles expérimentaux obtenus pour le *Fer pur* (22 °) et la *silice* (156°) (courbe orange, fig. 4.15) et pour une surface composite silice / air (courbe bleue, fig. 4.15) en utilisant un angle de 180° pour les poches d'air qui pourraient être emprisonnées dans les anfractuosités de la surface. Pour le système silice / fer, l'angle de Cassie calculé est une valeur approchée car l'angle de contact final obtenu pour le *Fer pur* n'est pas un angle d'équilibre mais plutôt un angle de reculée.

Pour le système mouillant *FeSi0.06*, l'angle de contact final est du même ordre de grandeur que l'angle de contact mesuré sur le fer pur et est inférieur à l'angle de Cassie. Nous avons vu précédemment que l'énergie cinétique initiale de la goutte provoque un mouillage forcé et un ancrage de la ligne triple à son diamètre d'étalement maximal. Cet ancrage est dû à la formation d'un composé riche en fer et en aluminium à l'interface fer / métal liquide, qui provoque une augmentation de la rugosité du solide et donc un élargissement du domaine d'hystérésis d'angle de contact. L'angle de contact final est donc probablement proche de l'angle de reculée. Comme la surface est composée majoritairement de fer métallique, cet angle est du même ordre de grandeur que l'angle mesuré sur le fer métallique (ce phénomène est décrit dans la référence [24], fig. 1.15).

Pour les systèmes non mouillants (*FeSi0.1*, *FeSi0.15* et *FeSi0.25*), l'angle de contact final est proche de l'angle de Cassie calculé pour une surface silice / air. La goutte semble donc reposer sur une surface composite de silice et d'air piégé dans les anfractuosités de la couche de silice. Le métal liquide n'entre pas en contact avec le fer métallique. On pourrait aussi se demander si l'angle de contact final sur ces systèmes non mouillants ne correspondrait pas à un angle d'avancée. Comme la surface est composée majoritairement de silice, cet angle serait du même ordre de grandeur que l'angle mesuré sur la silice (ce phénomène est décrit dans la référence [24], fig. 1.15). Cette hypothèse nous paraît moins probable car, dans notre dispositif expérimental, nous avons montré dans les études précédentes que l'angle de contact final mesuré pour les systèmes non mouillants est voisin de l'angle de contact d'équilibre en raison de l'énergie cinétique initiale de la goutte [25].

Pour les systèmes intermédiaires *FeSi0.07* et *FeSi0.077*, l'angle de contact final minimal mesuré est du même ordre de grandeur que l'angle de contact mesuré sur du fer pur. Comme pour *FeSi0.06*, cet angle est probablement un angle de reculée. Par contre, l'angle de contact final maximal diffère pour *FeSi0.07* et *FeSi0.077* :

- Pour $FeSi_{0.07}$, l'angle de contact maximal est proche de l'angle de Cassie calculé pour le système silice / fer. L'énergie cinétique initiale est, dans tous les cas, suffisante pour provoquer un mouillage forcé. La ligne triple reste ancrée dans la position du diamètre d'étalement maximal ou recule légèrement. Si la goutte s'étale trop, elle tente de reculer et le système est bloqué dans une position d'équilibre métastable avec un angle de reculée de l'ordre de 22° . Si elle s'étale moins, le système parvient à l'équilibre et la goutte repose sur une surface hétérogène fer / silice avec un angle de contact proche de l'angle de Cassie.
- Pour $FeSi_{0.077}$, l'angle de contact maximal est du même ordre de grandeur que l'angle de Cassie calculé pour une surface silice / air. L'énergie cinétique initiale de la goutte joue un rôle déterminant dans le mouillage de la surface. Si cette énergie cinétique n'est pas suffisante, la goutte de métal liquide reste posée sur les particules de silice avec de l'air piégé sous la goutte entre les particules. Dans ce cas, l'angle de contact final mesuré est l'angle maximal. Si cette énergie cinétique est suffisante, la goutte de métal liquide est poussée entre les particules de silice et peut réagir avec le fer métallique pour former le composé intermétallique qui retiendra la ligne triple lors du recul de la goutte. Dans ce cas, l'angle de contact final mesuré est minimal. On peut aussi obtenir le cas intermédiaire où les angles de contact à gauche et à droite sont très différents, ce qui signifie que la goutte peut reposer sur les trois phases, le fer métallique qui réagit, la silice et des poches d'air sous la ligne triple (fig. 4.7, courbe à $V_0 = 1,1$ m/s). Finalement le modèle de Cassie prédit un angle de contact pour des surfaces hétérogènes dans le cas de systèmes à l'équilibre, ce qui explique la différence entre le modèle et nos expériences. Nous pouvons aussi ajouter que le taux de couverture par les oxydes peut être modifié par la réaction de dissolution du fer qui emporterait les plus petits oxydes et que la rugosité de la surface est modifiée par l'apparition de composés intermétalliques à l'interface.

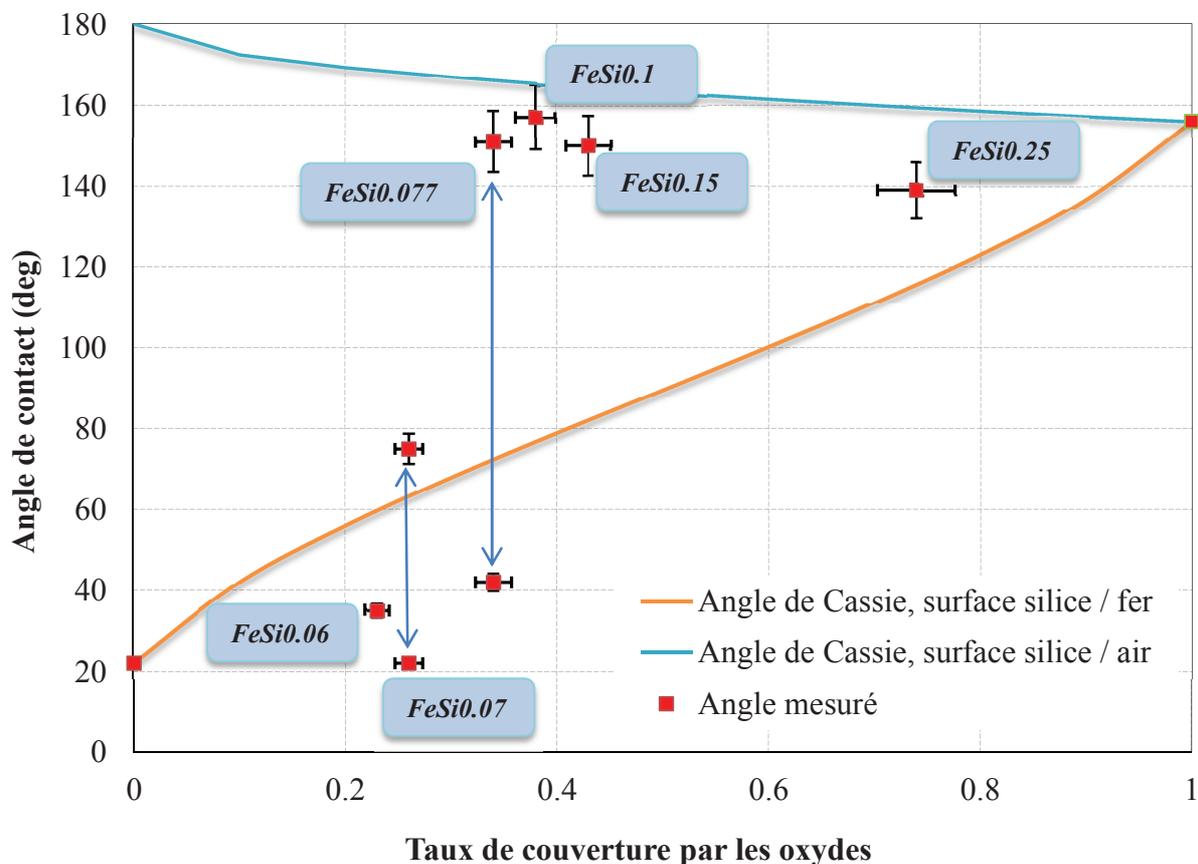


Figure 4.15 – Comparaison entre l'angle de contact final et l'angle de Cassie.

✚ Angle de contact dynamique et hystérésis

Dans les figures 4.16 et 4.17, nous avons représenté l'évolution de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour les systèmes constitués de substrats de *Fer pur* et de l'alliage *FeSi0.1* en contact avec l'alliage liquide de *Zn – Al* (0,2 %m.) saturé en fer. Les figures correspondantes aux autres substrats de notre étude (*FeSi0.04*, *FeSi0.06*, *FeSi0.07*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et la *silice*) sont présentées en annexe.

Pour chaque système, nous avons représenté les trois essais qui ont été effectués. Les trois courbes sont généralement superposées, même si la dispersion des points peut être importante dans certains cas. Cette dispersion peut être attribuée aux différentes phases d'étalement/rétraction pour une même goutte, au phénomène de rebond pour les substrats *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et la *silice* ainsi qu'à l'existence de réactions intermétalliques à l'interface pouvant induire une modification du taux de couverture par les oxydes et de la rugosité au cours de l'étalement.

Pour les substrats de *Fe pur*, *FeSi0.04*, *FeSi0.06* et *FeSi0.07*, au cours de la première phase d'étalement, l'hystérésis d'angle de contact est large. La formation progressive de composés intermétalliques mieux mouillés que le fer contribue à la diminution de l'angle de contact. Lors des étapes suivantes de recul et d'avancée de la goutte, l'angle de contact varie peu. Enfin, pour les substrats *FeSi0.1* et *FeSi0.25*, l'hystérésis est généralement plus faible que pour les systèmes réactifs.

La *silice* quant à elle, présente un comportement comparable aux systèmes non réactifs, avec une hystérésis de l'ordre de 40°.

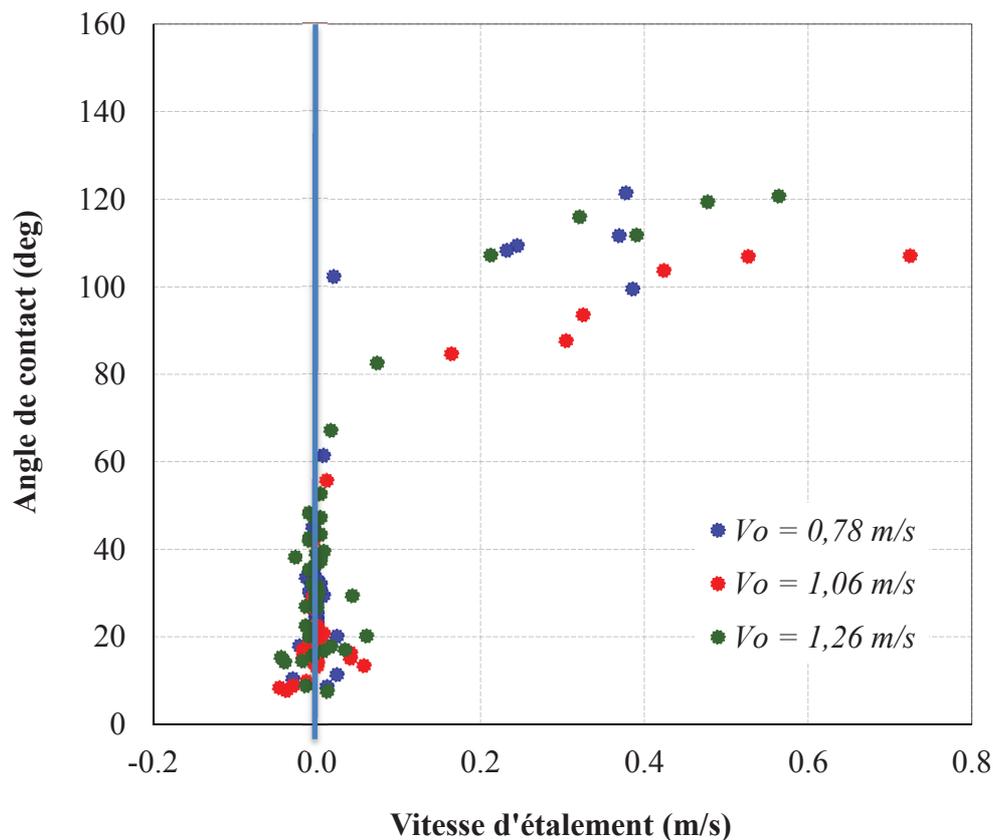


Figure 4.16 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système *Fer pur*/zinc – aluminium (0,20 %m.) saturé en fer.

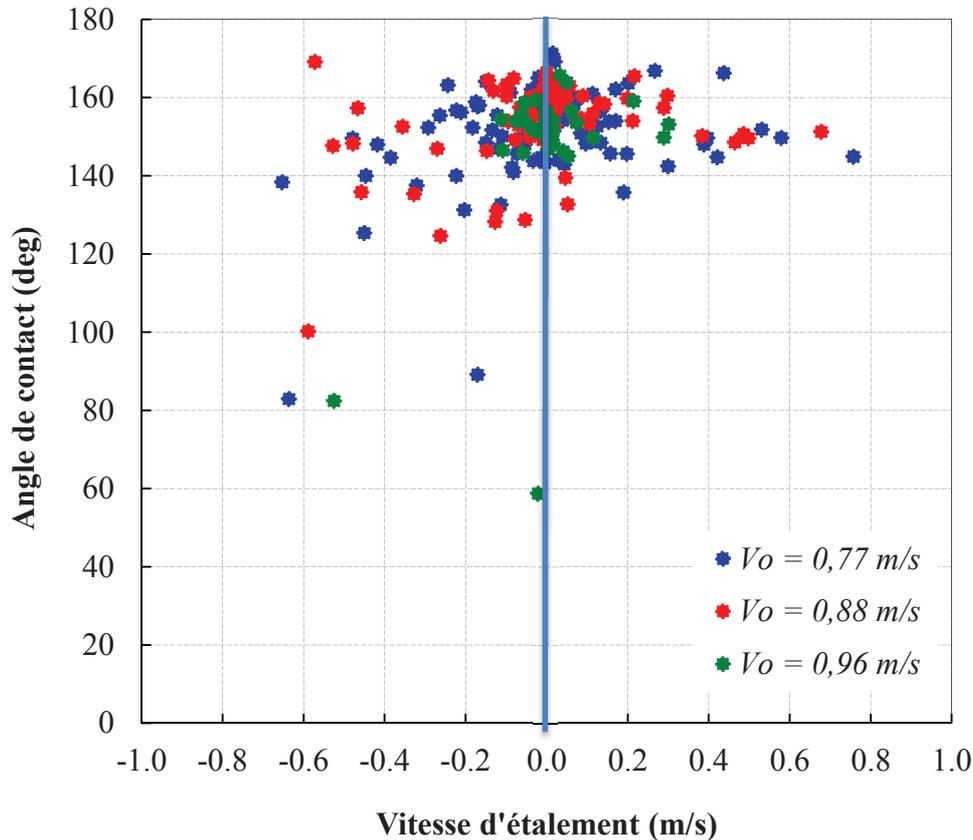


Figure 4.17 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $FeSi_{0.1}$ / zinc-aluminium (0,2 %m.) saturé en fer.

4.4.3. Évolution du diamètre d'étalement en cours d'étalement

Nous observons pour tous les systèmes étudiés que, dès les premiers instants du contact, le diamètre d'étalement de la goutte augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum (fig. 4.3 à 4.11 –(I)). Cette première étape de mouillage forcé est due à l'influence de l'énergie cinétique de la goutte lors de l'impact, qui n'est pas négligeable devant son énergie de surface.

Au cours de l'étape de démouillage qui suit, la goutte se rétracte et son angle de contact diminue jusqu'à atteindre l'angle de recul. La force motrice donnée par l'équation (1.11) augmente, ce qui permet à la ligne triple de reculer. Ce recul de la goutte dépend du système considéré. Peu important dans le cas d'un système réactif, il est plus élevé dans le cas d'un système non réactif.

Pendant les différentes phases d'étalement et de rétraction, la goutte dissipe de l'énergie cinétique par frottement visqueux. Dans le cas des trois alliages les plus oxydés, la goutte rebondit et dissipe également une partie de son énergie pendant le rebond.

Comme le montre le tableau 4.1, le diamètre d'étalement se stabilise avant l'angle de contact. En effet, en fin d'étalement, la goutte vibre pendant un certain temps et dissipe le reste de son énergie. Le diamètre d'étalement devient constant, mais l'angle de contact continue d'osciller autour de sa valeur d'équilibre. Cela s'explique par le phénomène d'hystérésis : l'angle de contact peut varier dans le domaine de l'hystérésis sans que la ligne triple ne se mette en mouvement. La force motrice (équation. 1.11) n'est plus assez importante et la ligne triple reste bloquée.

Diamètre d'étalement maximal

Les mesures du diamètre d'étalement maximal adimensionné par le diamètre initial de la goutte avant étalement D_{max} / D_0 et du temps d'étalement τ^* (nécessaire pour que la goutte atteigne D_{max}) sont présentées dans le tableau 4.4 pour tous les substrats que nous avons étudiés. Les nombres de Weber et de Reynolds varient peu pour l'ensemble des expériences : $We = 15 \pm 4$ et $Re = 3400 \pm 500$.

| Alliages | <i>Fer pur</i> | <i>FeSi0.04</i> | <i>FeSi0.06</i> | <i>FeSi0.07</i> | <i>FeSi0.077</i> |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| D_{max} / D_0 | $2,5 \pm 0,4$ | $2,9 \pm 0,3$ | $2,3 \pm 0,2$ | $2,3 - 3,9$ | $2,3 - 3,9$ |
| τ^* (ms) | 8 ± 2 | 6 ± 2 | 7 ± 1 | $6 - 4$ | $5 - 4$ |

| Alliages | <i>FeSi0.1</i> | <i>FeSi0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>Silice</i> |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| D_{max} / D_0 | $1,8 \pm 0,5$ | 1,96 | $1,5 \pm 0,3$ | $2 \pm 0,1$ |
| τ^* (ms) | 6 ± 1 | 3 | 6 ± 1 | 7 ± 1 |

Tableau 4.4 – Diamètre d'étalement D_{max} / D_0 et temps d'étalement pour les différents systèmes.

Dans les graphes qui vont suivre, les systèmes mouillants (*Fer pur*, *FeSi0.04*, *FeSi0.06*, *FeSi0.07* et *FeSi0.077*) sont représentés par une marque noire et les systèmes non mouillants (*FeSi0.077*, *FeSi0.1*, *FeSi0.15*, *FeSi0.25* et la *silice*) par une marque blanche.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'angle de contact sur le diamètre d'étalement maximal, nous avons représenté sur la figure 4.18, l'évolution de D_{max} / D_0 en fonction de l'angle de contact final pour chaque système. Nous observons sur cette figure, que pour les systèmes mouillants, le diamètre d'étalement augmente lorsque l'angle de contact diminue. Pour les systèmes non mouillants, nous pouvons noter une faible influence de l'angle de contact. Pour expliquer cette variation, nous avons appliqué à tous nos systèmes les différents modèles de diamètre d'étalement maximal présentés dans le *chapitre I*.

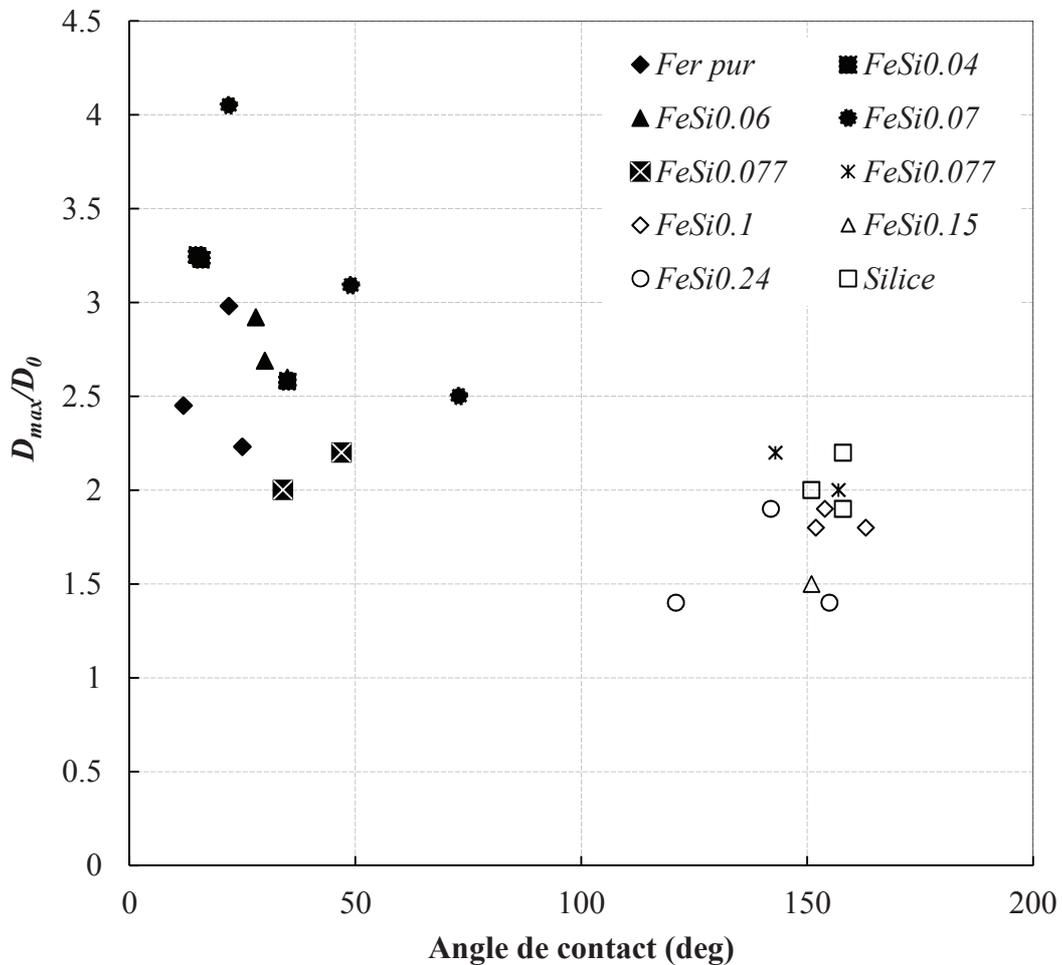


Figure 4.18 – Influence de l'angle de contact sur D_{max}/D_0 .

✚ Modélisation du diamètre d'étalement

Les deux modèles du diamètre d'étalement maximal (conservation de l'énergie [45,46] et modèle proposé par Clanet et *al.* [47]) supposent que la goutte est aplatie et a la forme d'un cylindre. Cette hypothèse peut être choisie pour nos expériences lors de l'étalement maximal de la goutte.

La figure 4.19 permet de comparer le temps d'étalement expérimental et les temps d'étalement théoriques utilisés dans le modèle de conservation de l'énergie ($8/3 D_0 / V_0$ [45,46]) et dans le modèle de Clanet et *al.* ($0,6 D_0 / V_0$ [47]). Les temps d'étalement expérimentaux sont supérieurs aux temps d'étalement prévus par le modèle de Clanet et *al.* et sont du même ordre de grandeur que les temps d'étalement prévus par le modèle de conservation de l'énergie. Pour le mouillage des mêmes substrats par l'étain liquide, Zaïdi [25] avait montré que le temps d'étalement était plus faible pour les systèmes non mouillants que pour les systèmes mouillants. Dans le cas de l'alliage de zinc et d'aluminium, il n'y a pas de tendance claire de l'influence du système mouillant ou non mouillant sur le temps d'étalement τ^* . Une des raisons possibles pour expliquer cette différence entre l'étain et l'alliage de zinc est la suivante : il se pourrait que la goutte de zinc-aluminium liquide en sortie de capillaire soit partiellement couverte d'alumine alors que la goutte d'étain n'était pas oxydée. En effet, l'angle de contact initial obtenu pour l'alliage de zinc est sensiblement le même pour tous les systèmes (tableau 4.3), alors qu'il dépendait du système pour l'étain liquide (74° pour le *Fer pur*, 143° pour *FeSi0.1* et 153° pour *FeSi0.5*).

L'application du modèle basé sur la conservation de l'énergie [45] (équation. 1.27) a mené aux résultats de la figure 4.20, qui présente les valeurs de D_{max} / D_0 calculées par le modèle en fonction des valeurs que nous avons mesurées. Pour chaque essai, nous avons déterminé les nombres de Weber We et

de Reynolds Re , et utilisé dans le calcul l'angle de contact initial θ_i . En effet, dans sa thèse [25], Zaïdi a montré que les modèles de prédiction du diamètre d'étalement maximal prenant en compte l'angle de contact final ne fonctionnent pas pour les systèmes réactifs. Il est préférable d'utiliser l'angle de contact initial qui est plus représentatif de l'interface en début d'étalement.

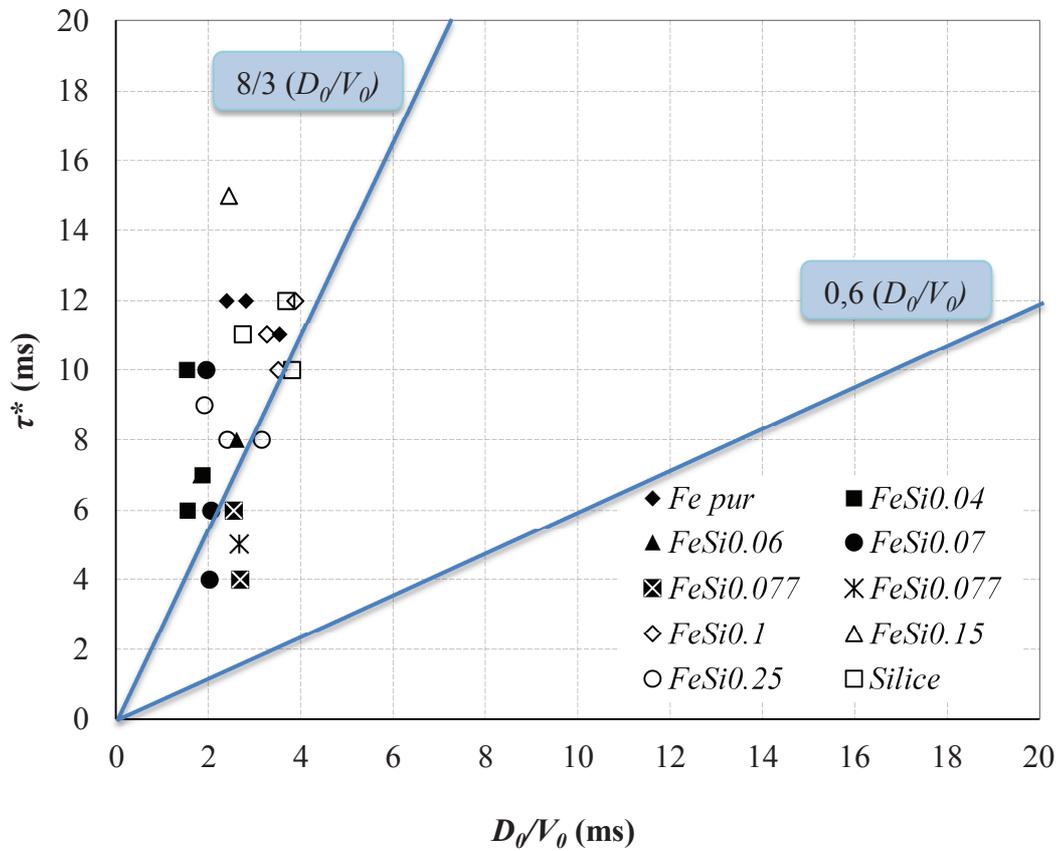


Figure 4.19 – Comparaison entre le temps d'étalement expérimental et le temps d'étalement prévu par les modèles [45-47].

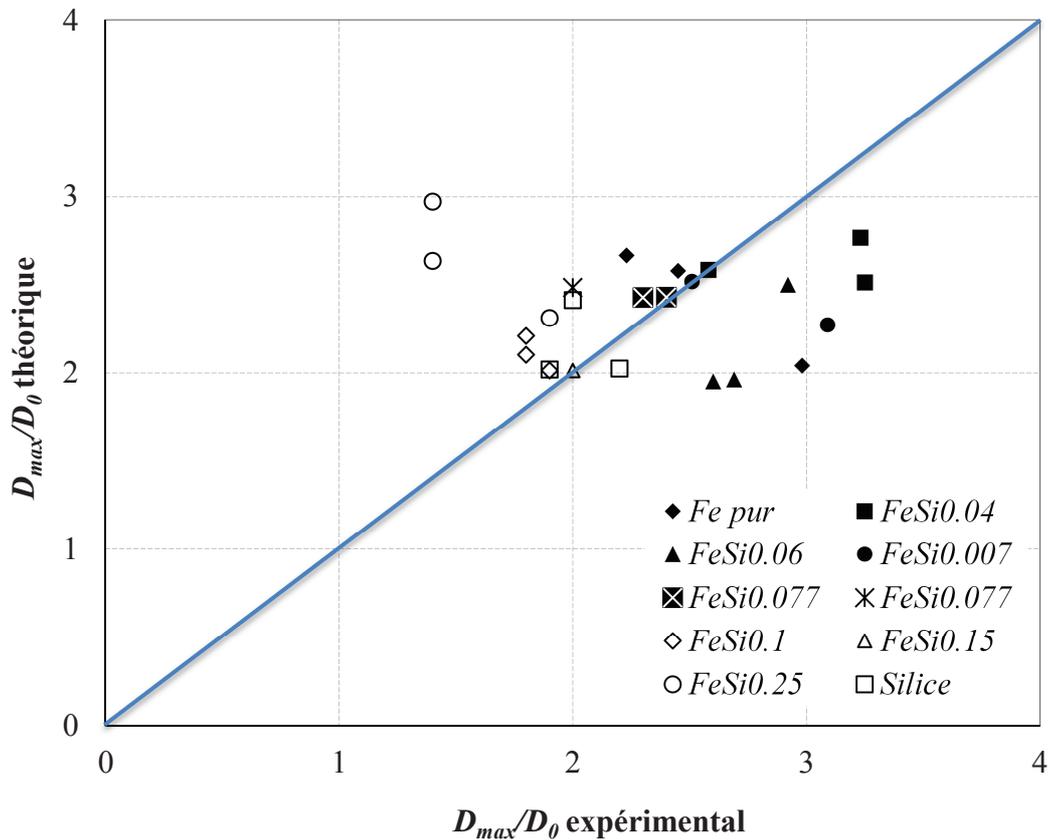


Figure 4.20 – Comparaison entre nos mesures de D_{max} / D_0 et les résultats du modèle basé sur la conservation de l'énergie (équation. 1.27 [45]).

En règle générale, le modèle surestime le rapport D_{max} / D_0 avec une erreur moyenne de 12 % pour les systèmes non mouillants et sous-estime ce rapport avec une erreur moyenne de 25 % pour les systèmes mouillants. Cette différence entre les résultats expérimentaux et le modèle peut être causée par plusieurs approximations :

- ✚ La première approximation provient de l'hypothèse qui postule que la goutte est un disque lorsque le diamètre d'étalement est maximal. Or, l'expérience montre que la surface de la goutte n'est pas plane, elle est perturbée par des ondes qui augmentent l'aire de l'interface liquide / vapeur [44]. L'énergie de surface correspondante n'est pas prise en compte, ce qui se traduit par une surestimation du diamètre d'étalement maximal.
- ✚ La deuxième approximation consiste à négliger les formes de dissipation autres que la dissipation visqueuse, comme par exemple la formation de tourbillons à l'intérieur de la goutte [47], ce qui se traduit également par une surestimation du diamètre d'étalement maximal.
- ✚ Enfin la dernière approximation a consisté à utiliser dans le modèle, l'angle initial d'étalement, qui est probablement imprécis du fait d'une oxydation partielle de la surface de la goutte. Cette approximation est certainement la plus importante. En effet, comme nous l'avons souligné auparavant, pour tous les systèmes, les nombres de Reynolds et de Weber mais aussi l'angle de contact initial sont du même ordre de grandeur, ce qui implique que le rapport D_{max} / D_0 théorique est constant.

Les modèles de Clanet *et al.* [47] ou de Clanet modifié prenant en compte l'angle de contact initial d'étalement proposé par Zaïdi [25] ne donnent pas une bonne estimation du diamètre d'étalement maximal même dans le cas de systèmes non réactifs.

4.4.4. Comparaison avec un acier industriel

Suite à l'étude du mouillage des surfaces hétérogènes (fer/silice) élaborées en laboratoire par un alliage de Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer, nous avons effectué des expériences de mouillabilité sur l'acier *IFTi* (tableau 2.3) avec l'alliage de Zn – Al dans les mêmes conditions afin de mener une étude comparative entre ces systèmes. Nous avons observé qu'après le recuit qui précède la mise en contact de la goutte de liquide avec la surface métallique, les surfaces de nos alliages de laboratoire Fe – Si sont partiellement couvertes de particules de silice qui ne sont pas mouillées par le zinc liquide. Les fractions de surface couvertes par ces particules varient entre 0 et 100 % et dépendent de la teneur initiale en silicium contenue dans l'alliage.

Les résultats de la caractérisation de la surface de l'acier *IFTi* après le recuit long sont présentés sur la figure 3.9. Après le recuit de l'acier, la surface est partiellement couverte de particules d'oxydes de différentes morphologies (fig. 3.9-1). L'analyse de ces particules par *EDS* (fig. 3.9-4) montre qu'elles contiennent principalement du manganèse, de l'aluminium, du silicium et parfois du titane. Ces éléments sont présents sous forme d'oxydes, qui ne sont pas mouillés par le zinc liquide (chapitre 6.1).

À partir des cartographies réalisées par *AFM* (fig. 3.9-3) et par microscope interférométrique (fig. 3.9-2), nous avons obtenu une rugosité $R_a = 6 \pm 2$ nm et une rugosité maximale $R_{max} = 72 \pm 12$ nm. Ces valeurs de rugosité sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les surfaces de nos alliages binaires Fe–Si.

Les figures 4.21 et 4.22 présentent les évolutions en fonction du temps du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 et de l'angle de contact θ pour le système *IFTi* / Zn – Al (0,2 %m.). On retrouve un comportement voisin de celui des systèmes mouillants *Fer pur*, *FeSi0.04* et *FeSi0.06*. Le diamètre d'étalement augmente jusqu'à atteindre un diamètre d'étalement maximal. La goutte recule ensuite légèrement. L'angle de contact, initialement élevé de l'ordre de 120° , diminue jusqu'à une valeur de 20° à 40° , ce qui est caractéristique d'un mouillage réactif. La vitesse d'impact de la goutte sur l'acier apparaît aussi comme un paramètre important. Lorsque la vitesse d'impact augmente, le diamètre d'étalement maximal augmente et l'angle de contact final diminue.

L'angle de contact final moyen obtenu est $32 \pm 5^\circ$. Cet angle de contact est comparable à l'angle de contact mesuré dans d'autres études pour des conditions comparables : 56° après 1 s de contact avec un alliage de zinc-aluminium (0,25 %m.) pour un acier *IFTi* recuit dans une atmosphère N_2-H_2 (5 %vol.) de point de rosée égal à $-30^\circ C$ [40], 30° après 3 s de contact avec un alliage de zinc-aluminium (0,2 %m.) pour un acier *IFTi* recuit dans une atmosphère N_2-H_2 (5 %vol.) de point de rosée égal à $-79^\circ C$ [71].

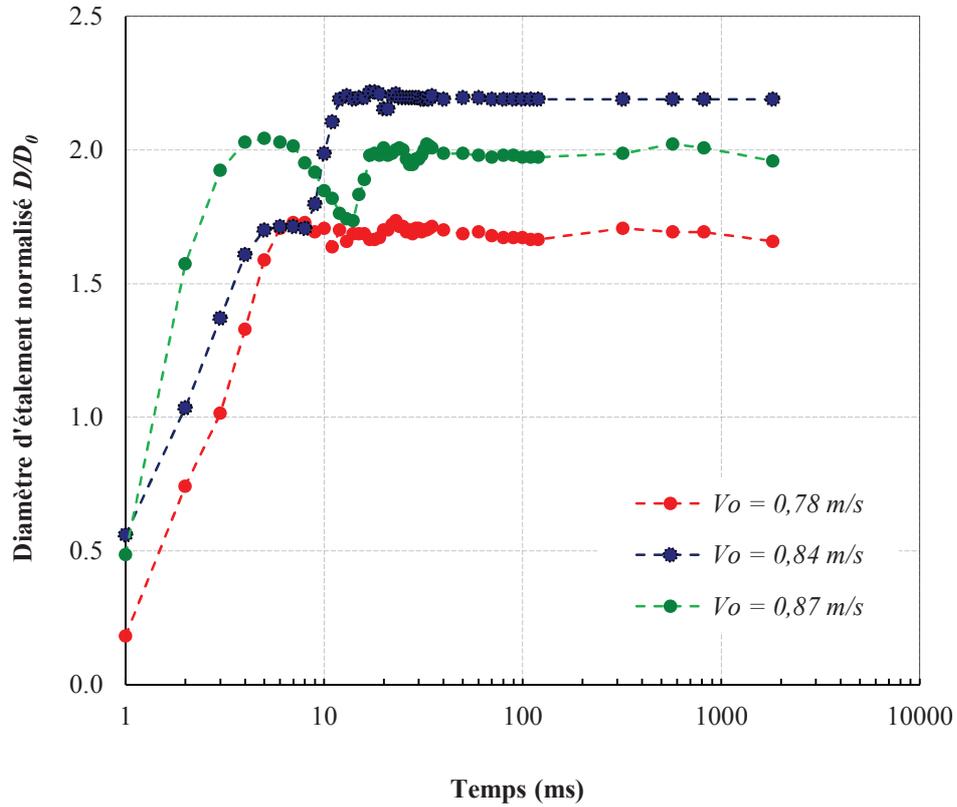


Figure 4.21 – Évolution du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 en fonction du temps pour le système $IFTi / Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

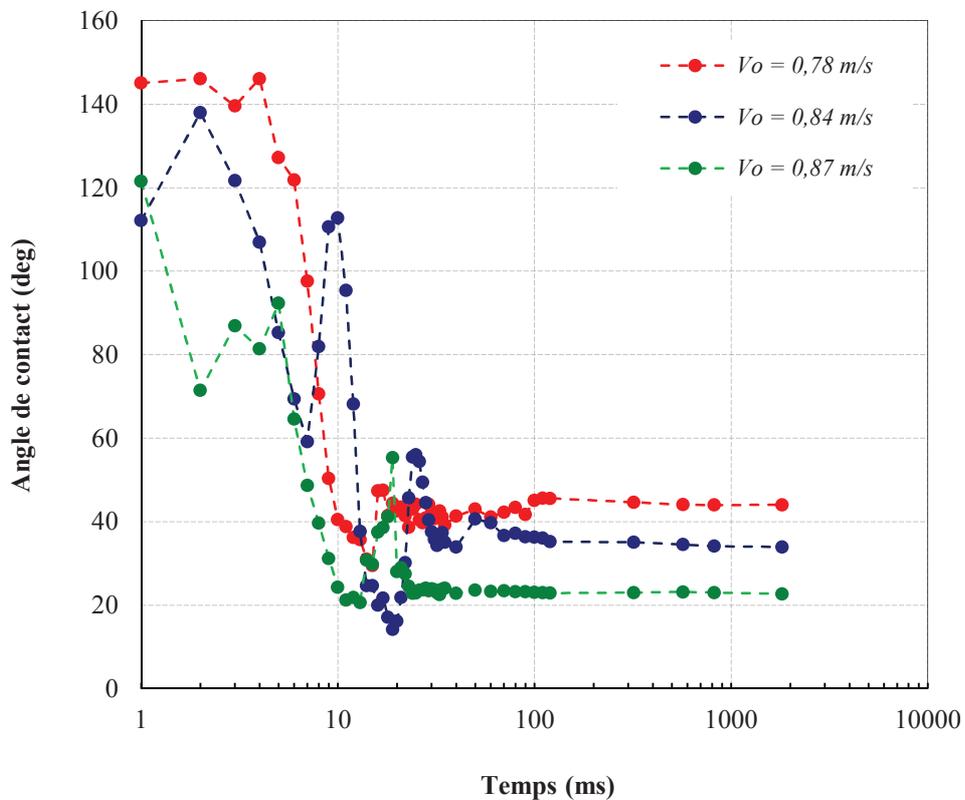


Figure 4.22 – Évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps pour le système $IFTi / Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

Nous pouvons comparer les angles de contact obtenus en fin d'étalement en fonction de la fraction de surface couverte par les oxydes après le recuit long pour l'acier *IFTi* et les alliages binaires *Fe-Si*. L'angle de contact final obtenu pour l'acier *IFTi* est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour l'alliage *FeSi0.06*, malgré une fraction de surface couverte par les oxydes plus élevée ($28 \pm 6\%$ pour l'acier *IFTi* et $23 \pm 3\%$ pour l'alliage *FeSi0.06*, tableau 3.2). L'angle de contact final obtenu pour l'alliage binaire *FeSi0.07*, dont le taux de couverture par les oxydes est comparable à celui de l'acier, est plus élevé pour une vitesse d'impact identique (75° pour $V_0 = 0,95$ m/s). Il semble donc que l'acier *IFTi* recuit dans les mêmes conditions qu'un alliage binaire de fer et de silicium présente un meilleur mouillage pour des taux de couverture par les oxydes similaires.

Cette différence de comportement peut être liée à la taille, à la nature et à la disposition des particules d'oxydes sur l'acier. En effet, comme nous pouvons l'observer sur les micrographies *MEB-FEG* (fig. 3.9 – flèches bleues), la densité surfacique des particules d'oxydes sont moins rapprochées les unes des autres par endroit, entraînant la présence de zones constituées principalement de fer métallique qui favorisent le mouillage par l'alliage de zinc liquide. Contrairement à l'acier *IFTi*, l'alliage *FeSi0.07* présente une distribution des particules sur sa surface plus homogène avec des particules plus rapprochées les unes des autres (fig. 3.4).

5. Chapitre V : Mouillage forcé – Influence de l'énergie cinétique sur le mouillage de l'acier *IFTi* par l'alliage de Zn–Al (0,2%m.)

Les essais de mouillage sur les alliages binaires de fer et de silicium, présentés dans le chapitre IV, ont mis en évidence une forte influence de la vitesse d'impact V_0 de la goutte sur le substrat solide lorsque le mouillage est réactif. Nous avons voulu explorer cette influence avec de plus larges variations de vitesses d'impact et donc d'énergie cinétique initiale de la goutte de métal liquide.

Pour étudier l'influence de cette énergie cinétique sur le mouillage, nous avons choisi d'utiliser le système mouillant composé de l'acier industriel *IFTi* partiellement couvert de particules d'oxydes (tableau 2.3 et figure 3.9) et du même alliage de zinc – aluminium (0,2 %m.) saturé en fer que celui utilisé lors de nos expériences de mouillage pour les substrats de fer et de silicium.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'étalement de la goutte d'alliage de Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier *IFTi* pour les différentes vitesses d'impact étudiées. Nous apporterons ensuite une interprétation de nos résultats expérimentaux.

5.1. Description de l'étalement

Nos expériences de mouillage ont pour objectif d'observer la chute d'une goutte de l'alliage de zinc et d'aluminium (0,2 %m.) saturé en fer sur l'acier *IFTi* recuit. Pour nos essais, nous avons fait varier la vitesse d'impact de la goutte d'alliage de zinc liquide pour étudier l'influence de l'énergie cinétique de la goutte sur le mouillage. Ces vitesses d'impact notées V_0 , varient entre $0,83 \pm 0,05$ m/s et $1,63 \pm 0,09$ m/s lorsque l'on fait varier la pression d'extrusion de la goutte hors du creuset entre 15 et 50 mbar (*Tableau 5.1*).

| | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| V_0 (m/s) | $0,83 \pm 0,05$ | $1,27 \pm 0,02$ | $1,47 \pm 0,02$ | $1,63 \pm 0,09$ |
| E_c ($\times 10^{-5}$ J) | $2,8 \pm 0,3$ | $6,4 \pm 0,1$ | $8,7 \pm 0,1$ | $10,6 \pm 1,2$ |

Tableau 5.1 – Valeurs des vitesses d'impact et énergies cinétiques correspondantes aux pressions d'extrusion appliquées.

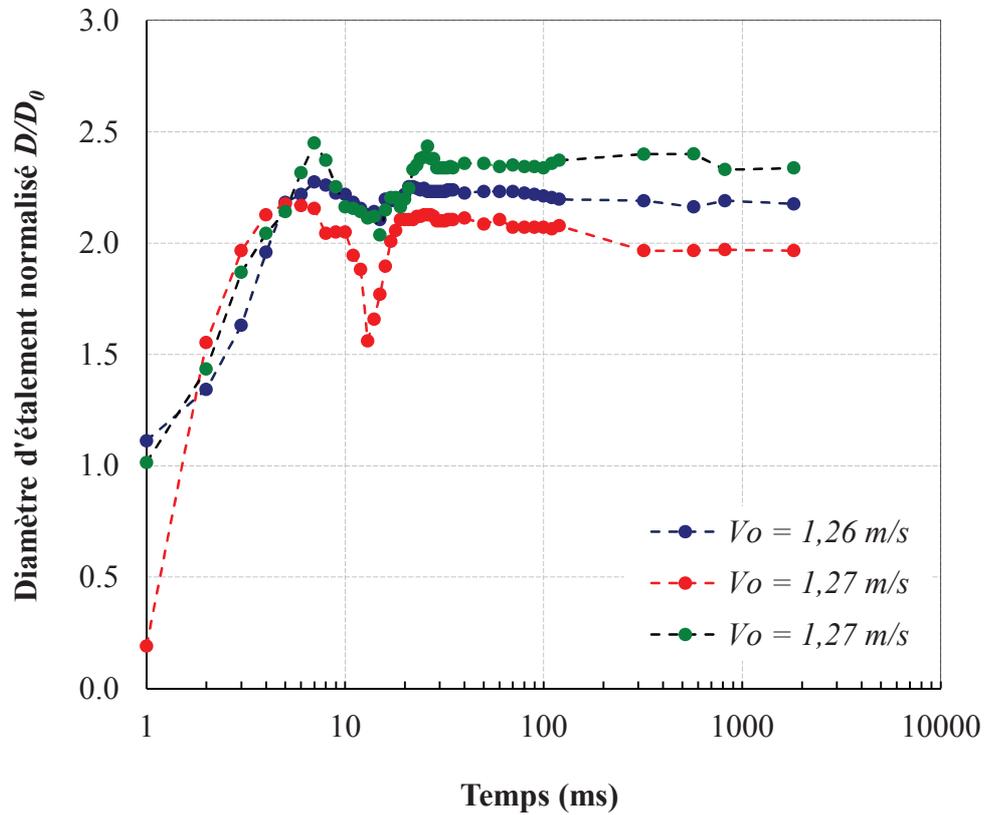
5.1.1. Paramètres dynamiques

Lorsque la goutte de métal liquide entre en contact avec la surface de l'acier, on observe une variation du diamètre d'étalement et de l'angle de contact en fonction du temps. La figure 4.22 représentait les résultats obtenus pour la plus faible pression d'extrusion ($V_0 = 0,83 \pm 0,05$ m/s). Les figures 5.1 à 5.3 présentent l'évolution dynamique du diamètre d'étalement normalisé et de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'impact de la goutte de métal liquide pour les trois autres vitesses d'impact (1,27 ; 1,47 et 1,63 m/s). Pour chaque vitesse d'impact, nous avons réalisé une série de trois essais en fixant la pression d'extrusion. L'angle de contact représenté sur ces graphes correspond à une moyenne des angles de contact mesurés à gauche et à droite de la goutte. Sur chaque figure, nous avons représenté les trois essais réalisés. Dans certains cas, les mesures d'angle de contact et de diamètre d'étalement ne sont réalisées qu'à partir d'un certain temps (environ 3 ms), car les images obtenues sont floues lors des premiers instants du contact.

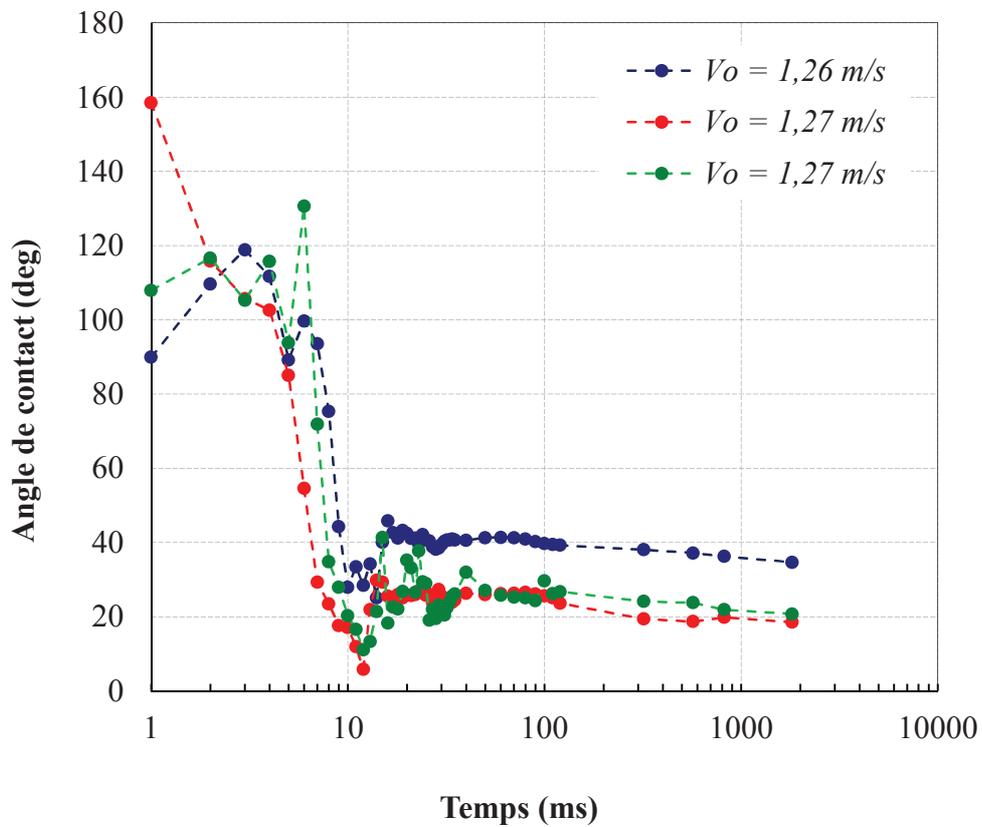
Dans tous les cas étudiés, les évolutions du diamètre d'étalement et de l'angle de contact sont similaires. Pendant les premières millisecondes, l'angle de contact varie très peu, alors que le diamètre

d'étalement augmente. Ensuite, l'angle de contact diminue fortement jusqu'à atteindre sa valeur minimale au bout d'environ 15 ms. Pendant ce temps, le diamètre d'étalement continue à augmenter jusqu'à atteindre sa valeur maximale. Généralement, nous observons ensuite un léger recul de la goutte suivi d'une deuxième étape d'étalement. Nous observons alors des oscillations de l'angle de contact de la goutte autour de sa position d'équilibre sur un intervalle de quelques dizaines de degrés. Des oscillations de faibles amplitudes sont également observées pour le diamètre d'étalement correspondant à des phases d'étalement/rétraction. Enfin, à partir d'un temps de l'ordre de $t = 100$ ms, l'angle de contact et le diamètre d'étalement atteignent leurs valeurs finales.

La figure 5.4 présente une synthèse des résultats obtenus pour les différentes vitesses d'impact. Chacune des courbes correspond à la moyenne des angles de contact obtenues pour les trois essais réalisés à chaque vitesse d'impact étudiée. En moyenne, le diamètre d'étalement final augmente et l'angle de contact final diminue lorsque la vitesse d'impact augmente. Même si l'incertitude sur les mesures est élevée, la différence est significative entre la vitesse d'impact la plus faible ($V_0 = 0,83$ m/s) et la vitesse d'impact la plus élevée ($V_0 = 1,63$ m/s).

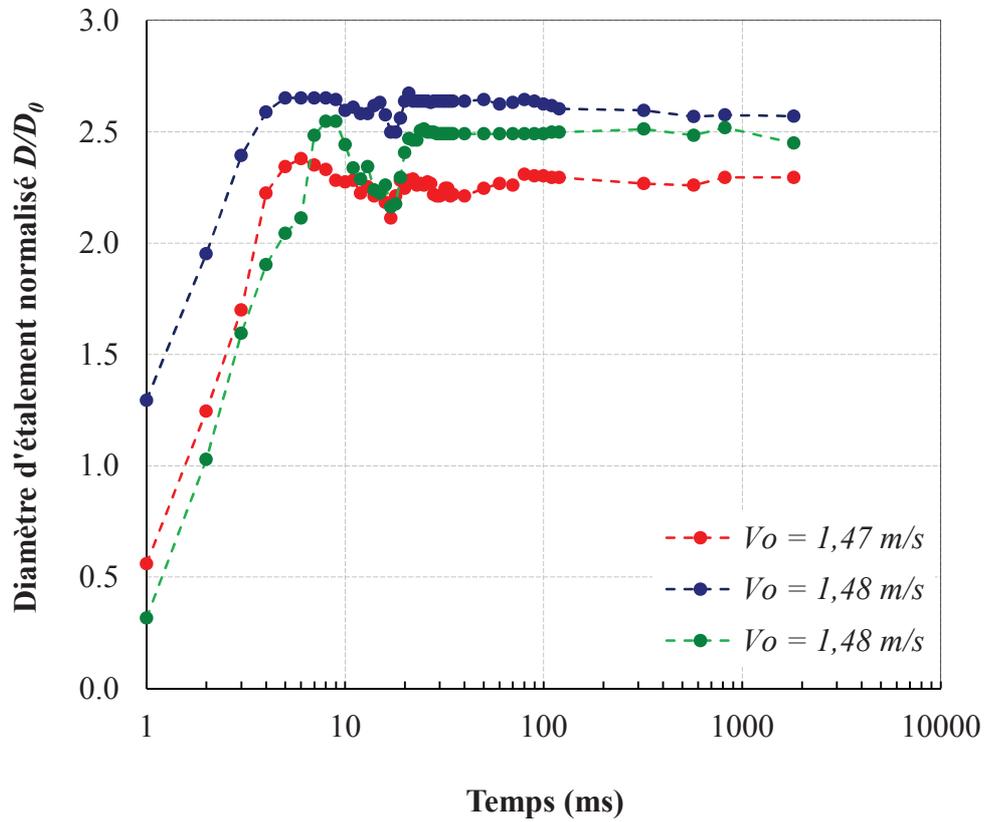


(1)

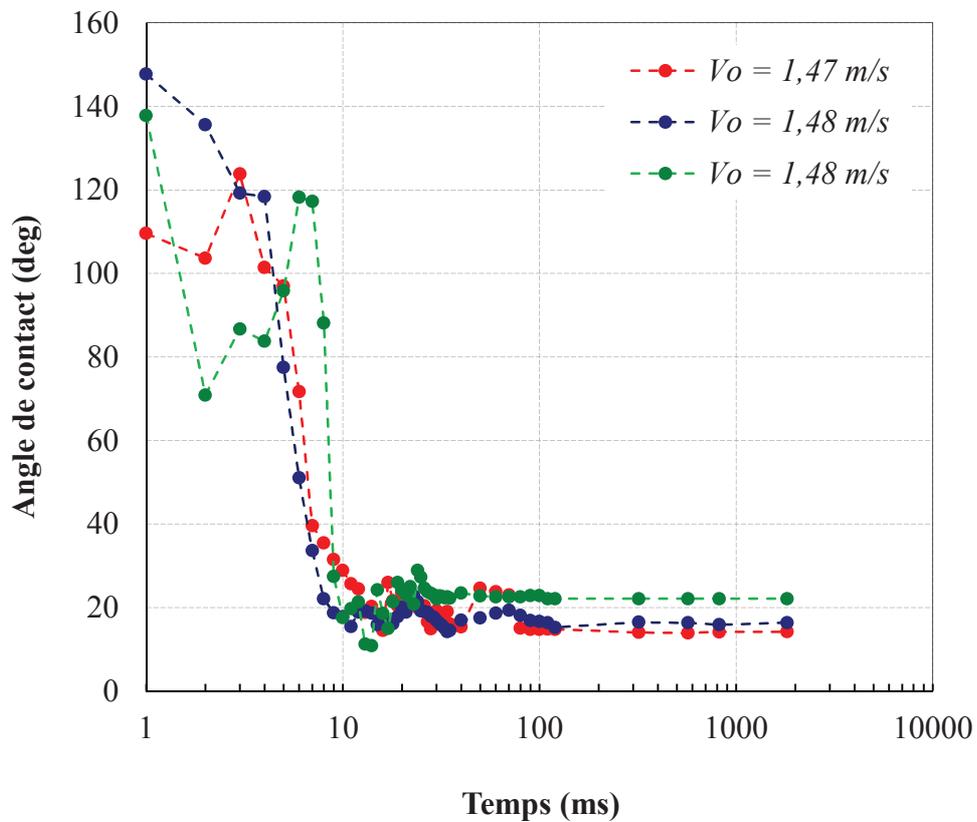


(2)

Figure 5.1 – Évolution en fonction du temps à $V_0 = 1,27 \text{ m/s}$ (1) du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 et (2) de l'angle de contact.

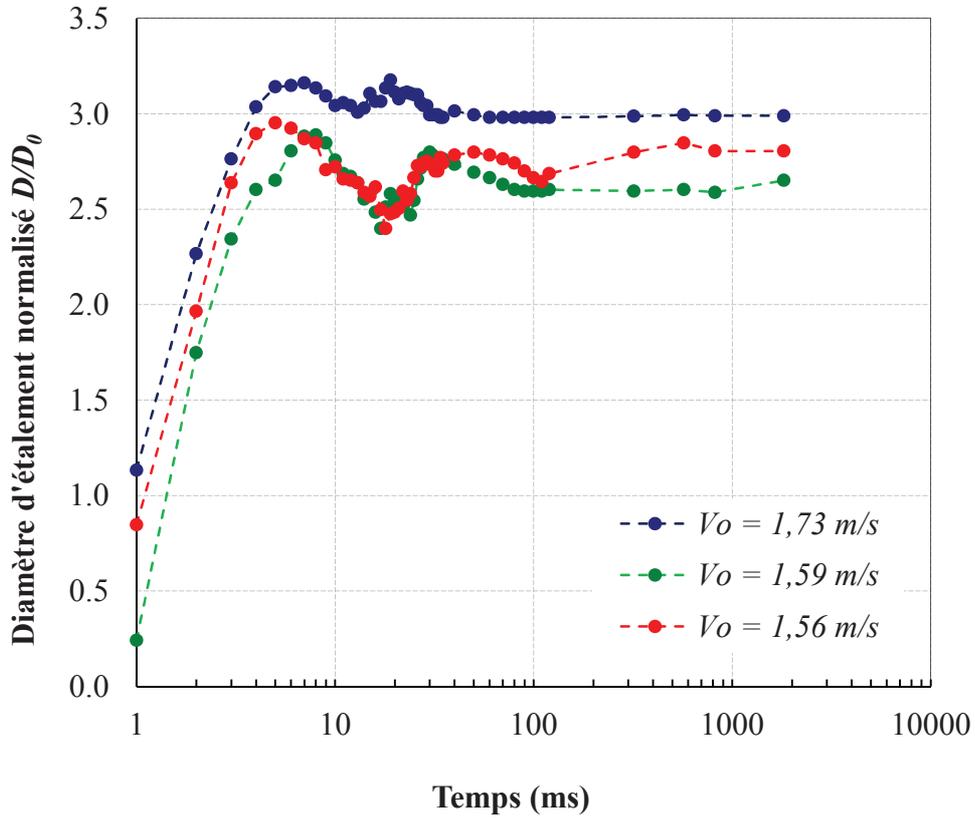


(1)

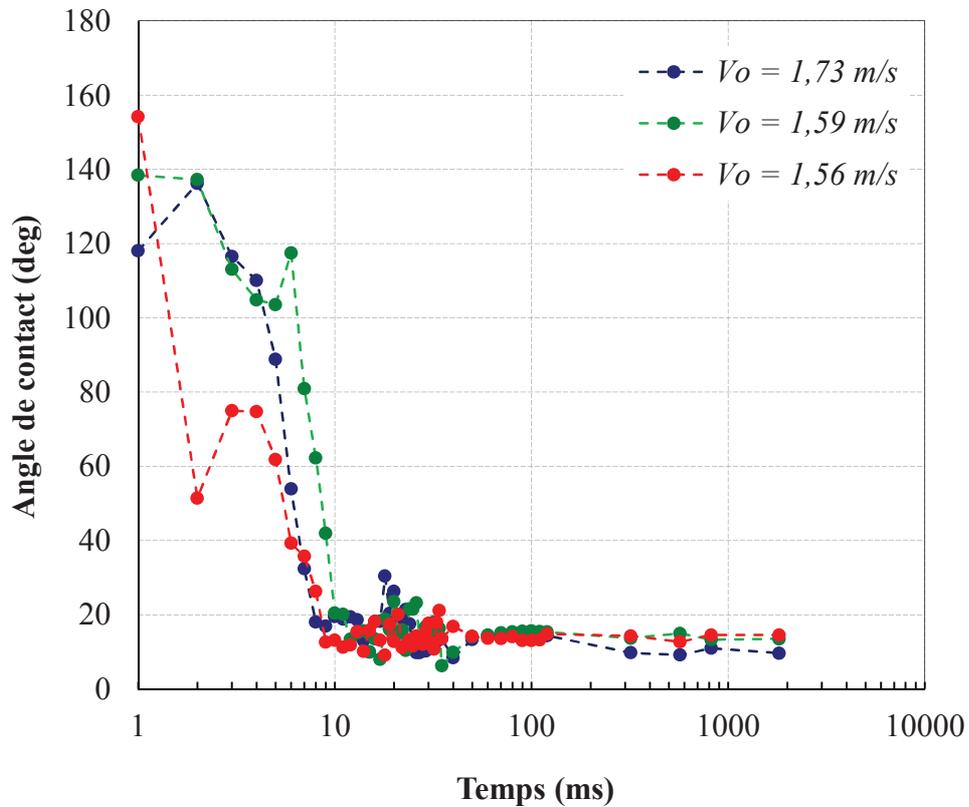


(2)

Figure 5.2 – Évolution en fonction du temps à $V_0 = 1,47$ m/s (1) du diamètre d'étalement normalisé D/D_0 et (2) de l'angle de contact.

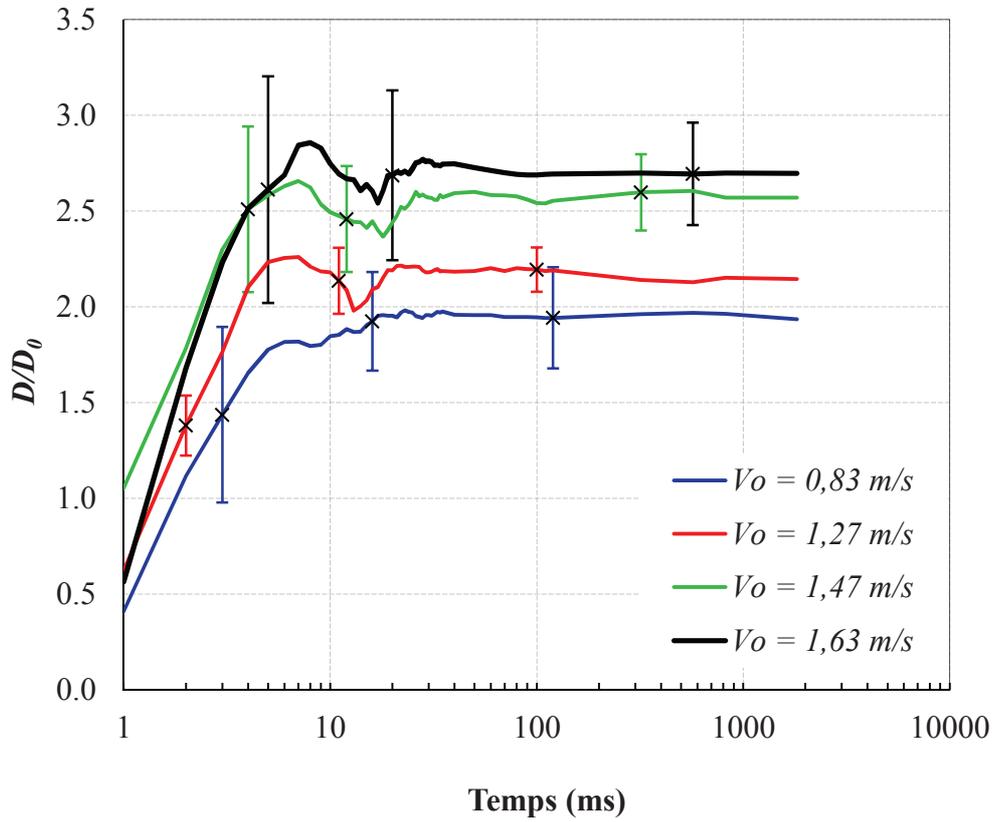


(1)

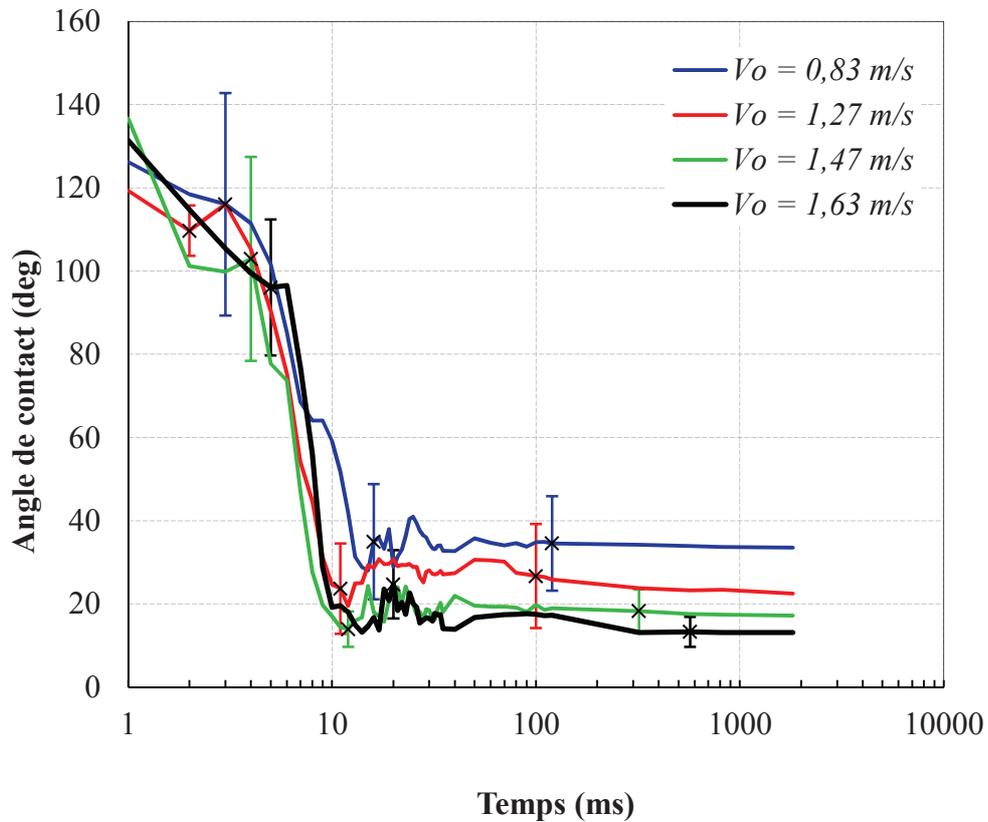


(2)

Figure 5.3 – Évolution en fonction du temps à $V_0 = 1,63 \text{ m/s}$ (1) du diamètre d'étalement normalisé D/D_0 et (2) de l'angle de contact.



(1)



(2)

Figure 5.4 – Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'alliage de Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer au cours de l'étalement sur l'acier IFTi. Variation (1) du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 et (2) de l'angle de contact.

5.1.2. Paramètres statiques

Afin de rendre compte de l'influence de l'énergie cinétique sur le mouillage, nous avons besoin de comparer les paramètres en fin d'étalement (valeurs de l'angle de contact final et du diamètre d'étalement final) mesurés pour les différentes pressions d'extrusion appliquées. Ces valeurs sont mesurées lorsque la goutte a atteint sa position finale entre 1000 et 7500 ms. Après une seconde d'étalement, l'évolution des angles de contact et diamètres d'étalement devient beaucoup plus lente. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.2 en fonction de la vitesse d'impact.

Nous pouvons remarquer, en analysant ce tableau, que le diamètre d'étalement adimensionné final $D/D_{0,fin}$ augmente et l'angle de contact final θ_{fin} diminue lorsque la vitesse d'impact de la goutte augmente. Les angles de contact mesurés pour des vitesses d'impact de 1,47 et 1,63 m/s sont voisins, ce qui laisse à penser qu'il existe une valeur maximale de la vitesse d'impact à partir de laquelle et l'angle de contact ne varie plus. Cependant, cette constatation mériterait d'être confirmée par une étude à des vitesses d'impact supérieures à 1,63 m/s.

| | | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| V_0 (m/s) | $0,83 \pm 0,05$ | $1,27 \pm 0,02$ | $1,47 \pm 0,02$ | $1,63 \pm 0,09$ |
| $D/D_{0,fin}$ | $1,9 \pm 0,2$ | $2,2 \pm 0,2$ | $2,4 \pm 0,1$ | $2,8 \pm 0,2$ |
| θ_{fin} (deg) | 33 ± 10 | 24 ± 8 | 17 ± 4 | 12 ± 2 |

Tableau 5.2 – Valeurs finales du diamètre d'étalement et de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'impact.

5.2. Interprétation des résultats du mouillage

Nos résultats expérimentaux montrent que l'évolution de l'angle de contact dépend fortement de la vitesse d'impact de la goutte et donc de son énergie cinétique. En effet, lorsqu'on augmente la vitesse d'impact de la goutte, on observe une baisse notable de l'angle de contact final et une augmentation du diamètre d'étalement maximal.

Angle de contact initial

Comme le montrent les expériences de mouillabilité (fig. 5.1 à 5.3), nous avons obtenu dans tous les cas un angle de contact initial supérieur à l'angle de contact final (tableau 5.3). Cette différence est caractéristique d'un mouillage réactif avec formation de composés à l'interface solide/liquide. Nous pouvons supposer que l'angle de contact initial est peu différent de l'angle de contact du système solide/liquide/vapeur, avant la formation de composés intermétalliques d'interface. L'angle de contact final correspond à l'angle de contact de la goutte sur les composés intermétalliques, avec une phase liquide dont la composition a évolué en raison des réactions d'interface. Pendant les premiers instants du contact avec l'acier, la goutte de métal liquide s'étale jusqu'à atteindre un diamètre d'étalement maximal et reste ancrée à cette position, en raison de la formation de ces composés d'interface.

| | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| V_0 (m/s) | $0,83 \pm 0,05$ | $1,27 \pm 0,02$ | $1,47 \pm 0,02$ | $1,63 \pm 0,09$ |
| θ_I (deg) | 126 ± 17 | 118 ± 35 | 131 ± 19 | 136 ± 18 |
| $\theta_I - \theta_F$ (deg) | 83 | 94 | 114 | 124 |

Tableau 5.3 – Comparaison entre l'angle de contact initial et final en fonction de la vitesse d'impact.

Angle de contact final

L'ancrage de la ligne triple peut s'expliquer par la formation de composés intermétalliques à l'interface solide / liquide. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une coupe transverse de la goutte après sa solidification⁴. L'observation au microscope électronique à balayage (MEB-FEG) de cette coupe nous a permis de mettre en évidence une fine couche de composés intermétalliques entre la goutte et l'acier (fig. 5.5). L'analyse de la composition chimique de ces composés intermétalliques par EDS y montre la présence d'aluminium en forte concentration (fig. 5.6). L'aluminium présent dans la goutte n'est pas ou est peu détecté par EDS. Il est connu que, lors de l'immersion d'un acier dans un alliage de zinc et d'aluminium (0,2 %m.) saturé en fer, il se forme à l'interface un composé intermétallique riche en fer et en aluminium désigné par $Fe_2Al_5Zn_x$ [2]. Nous pouvons donc supposer que le pic d'aluminium détecté à l'interface acier / goutte correspond à ce composé. L'alliage interfacial $Fe_2Al_5Zn_x$ s'est probablement formé au cours de l'étalement ce qui explique la différence entre l'angle de contact initial et l'angle de contact final mis en évidence pendant nos essais (tableau 5.3).

Il faut noter que l'épaisseur de la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$ formée sur l'acier est habituellement de l'ordre de $0,1 \mu m$ [2]. La coupe de la goutte que nous avons réalisée présente un artéfact. Le polissage ou l'attaque chimique a préférentiellement enlevé le zinc de la goutte, on voit donc l'alliage interfacial dans le plan de la coupe (zone nette) et derrière le plan de la coupe (zone floue). L'épaisseur de l'alliage interfacial correspond à la zone nette de l'image (fig. 5.5).

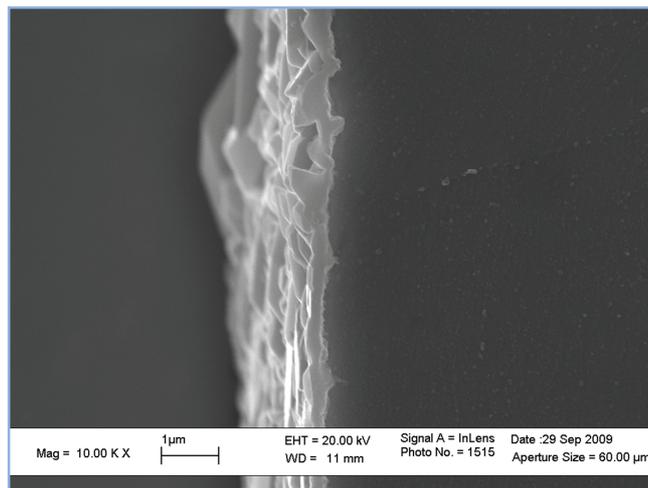


Figure 5.5 – Couche de composés intermétalliques riches en fer et en aluminium à l'interface entre le zinc (à gauche de l'image) et l'acier (à droite de l'image).

⁴ L'échantillon est coupé en deux avec une tronçonneuse, enrobé dans une résine conductrice, poli et attaqué avec une solution de nital (20 mL d'acide nitrique 65 % dilués dans 180 mL d'éthanol) pendant 30 secondes environ.

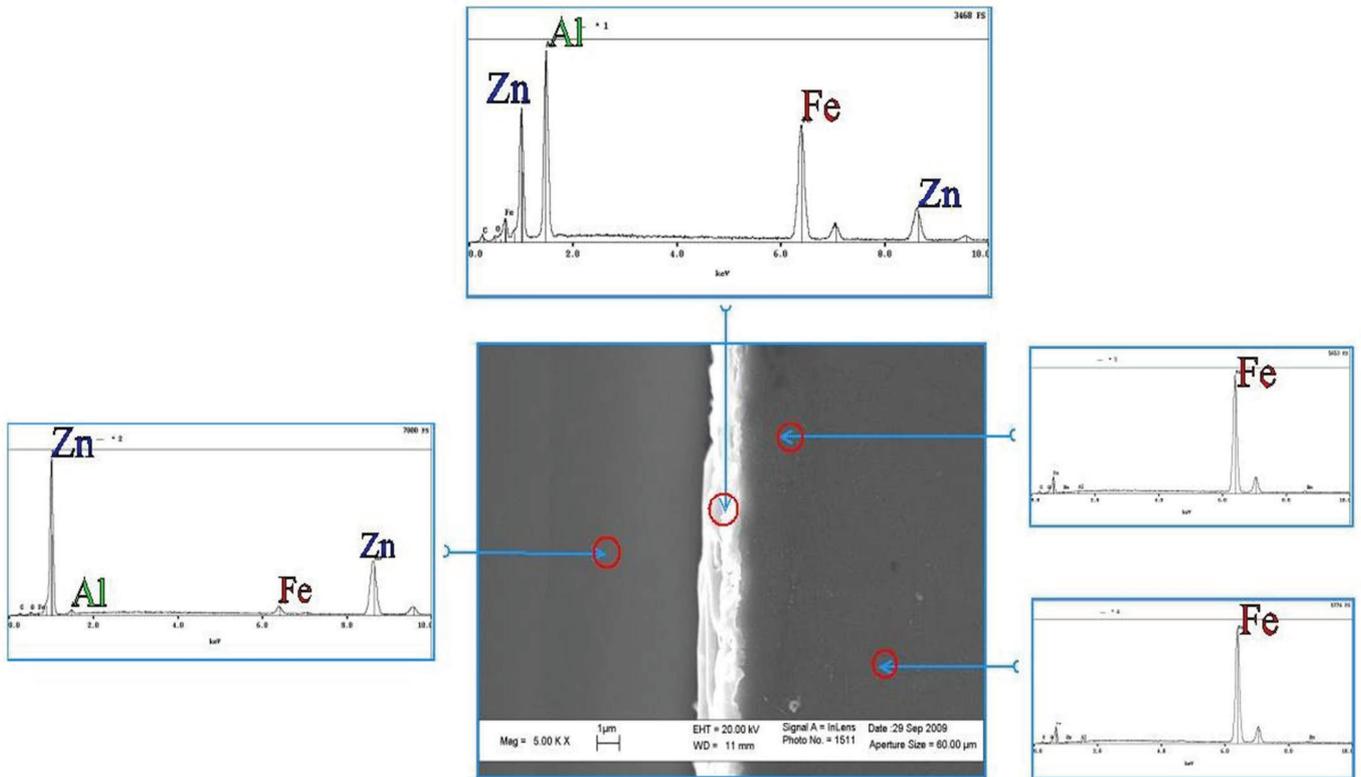


Figure 5.6 – Analyse EDS de la couche de composés intermétalliques à l'interface entre le zinc et l'acier et comparaison avec les analyses de la goutte de zinc (à gauche) et de l'acier (à droite).

La figure 5.7 ci-dessous permet d'illustrer la microstructure de cette couche de composés intermétalliques après dissolution de la goutte de Zn – Al dans une solution d'acide nitrique fumant. Cette dissolution préférentielle nous a permis de dissoudre le zinc et les composés Fe – Zn formés après solidification de la goutte sur le substrat. Les observations au *MEB-FEG* nous ont permis de mettre en évidence cette couche constituée en grande partie d'une très fine couche de nano-cristaux couvrant toute la surface anciennement occupée par la goutte (*fig. 5.7-a*) et de cristaux de forme polyédrique dispersés aléatoirement sur la surface (*fig. 5.7-b*). La figure 5.7-c représente l'image de la couche de composés vue avec un angle d'inclinaison de quelques degrés. La figure 5.7-d permet de visualiser la différence de rugosité entre la couche de composés intermétalliques formée à l'interface goutte/acier (zone supérieure de l'image) et la surface de l'acier (zone inférieure) après dissolution de la goutte.

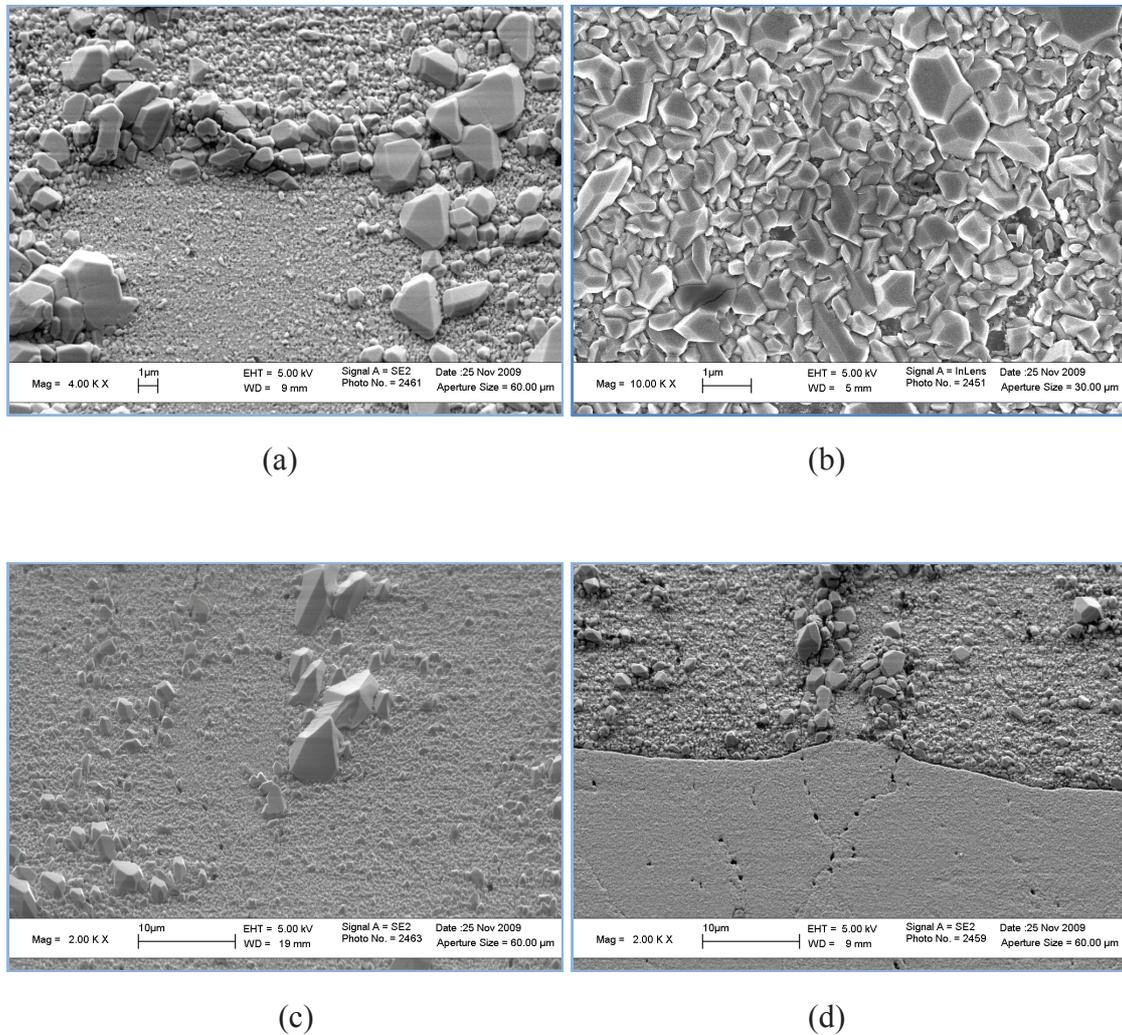


Figure 5.7 – Images *MEB-FEG* de la couche de composés intermétalliques ($\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$) après dissolution de la goutte d'alliage de Zn-Al (0,2 %m.) saturé en fer.

Suite à ces observations au microscope électronique à balayage, nous avons aussi réalisé des mesures interférométriques de la couche afin de déterminer sa rugosité. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5.8. La rugosité R_a obtenue est de l'ordre de 180 nm sur une surface de taille $1,60 \times 1,72 \text{ mm}^2$, située au centre de la couche mm^2 (*fig. 5.8-a*). Des cartographies réalisées au niveau de la ligne triple ont permis de mettre en évidence des creux dont la profondeur est de l'ordre de quelques microns comme on peut le voir sur le profil obtenu par le microscope interférométrique (*fig. 5.8-b*). Ces creux sont observés tout autour de la goutte au niveau de la ligne triple.

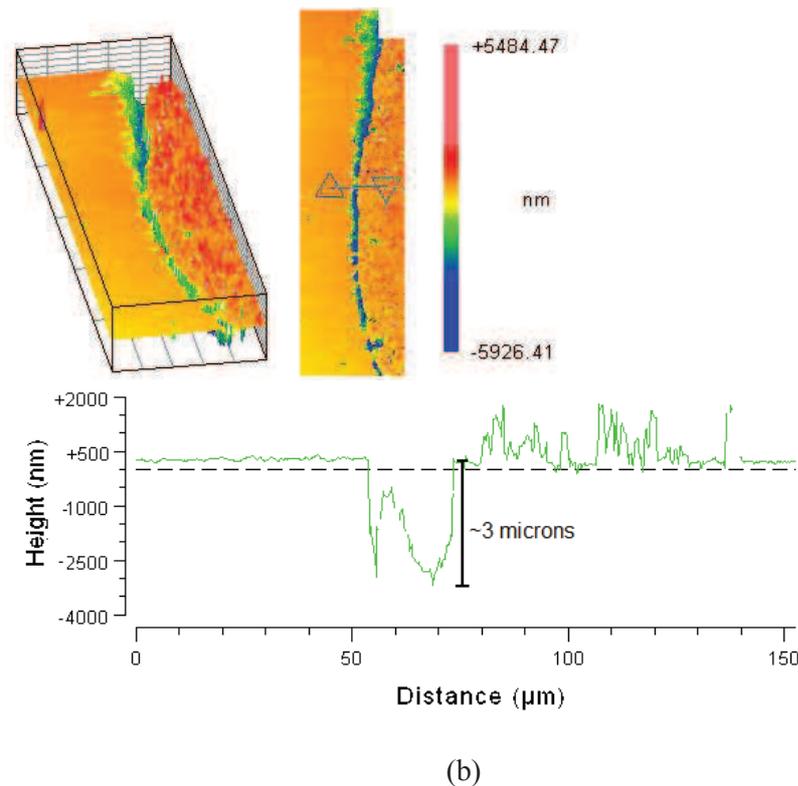
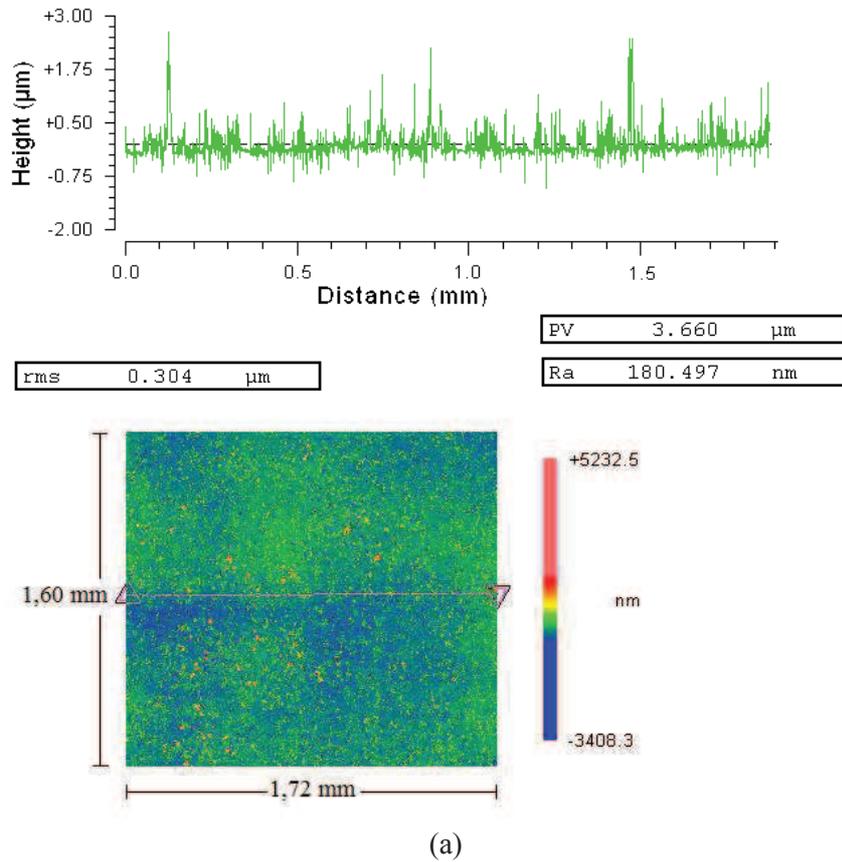


Figure 5.8 – Cartographies et profils de rugosité de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (a) au centre et (b) à la *LT*.

La présence de ces creux est due à une forte dissolution du fer, qui favorise la formation de composés intermétalliques Fe – Zn à la ligne triple. Cette forte dissolution est également mise en évidence dans la partie supérieure du ménisque, obtenu pour un échantillon en fer partiellement immergé dans un bain de zinc-aluminium [70]. Dans ce cas, il se forme un ménisque de métal liquide au-dessus de la surface du

bain. Les zones les plus proches de la surface sont couvertes de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ et les zones les plus éloignées de phases fer – zinc. Ce phénomène peut avoir deux origines :

- Pendant l'étalement de la goutte, l'aluminium est consommé pour former l'alliage interfacial $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ sous la goutte. Lorsque la goutte a atteint son diamètre d'étalement maximal, la concentration en aluminium et le renouvellement de l'aluminium par diffusion dans le coin de la ligne triple peuvent être insuffisants pour y permettre la formation de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. Cette situation entraînerait plutôt la formation de phases fer – zinc.
- Pendant le refroidissement de la goutte, la faible concentration en aluminium près de la ligne triple pourrait provoquer la disparition de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, formée pendant l'étalement de la goutte. Ce mécanisme, appelé rupture d'inhibition, consiste en une déstabilisation de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ par la croissance de composés fer – zinc.

Les deux mécanismes envisagés peuvent être évalués par des calculs d'ordre de grandeur. Tout d'abord, nous pouvons estimer l'appauvrissement en aluminium de la goutte consécutif à la formation de l'alliage interfacial. Les gouttes de métal liquide de 80 mg, utilisées pour nos expériences, contiennent 0,18 %m. Al, c'est-à-dire 0,144 mg d'aluminium. Pour fabriquer une couche d'alliage interfacial de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ d'épaisseur 0,1 μm sous une goutte de 5 mm de diamètre d'étalement, il faut 0,004 mg d'aluminium⁵. La fraction massique moyenne d'aluminium dans la goutte est alors de l'ordre de 0,175 %m. L'appauvrissement en aluminium dans la goutte dû à la formation de l'alliage interfacial est négligeable.

L'appauvrissement en aluminium dans toute la goutte n'est pas suffisant pour expliquer la formation de phases fer – zinc à la ligne triple. Il peut, malgré tout, se produire un appauvrissement local, dû à la consommation d'aluminium par la formation de l'alliage interfacial et à la difficulté d'approvisionnement en aluminium par diffusion dans le coin de la ligne triple :

- Les phases fer – zinc sont présentes sur une distance de $d = 30 \mu\text{m}$ environ (fig. 5.8 -b). Si on prend l'exemple représentatif d'une goutte avec un angle de contact de 20° , il est possible de calculer l'épaisseur théorique d'alliage interfacial qui peut se former dans ce coin de la ligne triple (fig. 5.9). La surface du triangle considéré est égale à $0,5 \cdot d^2 \cdot \tan\theta$, c'est-à-dire $1,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. Cette zone contient initialement $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$ ⁶ d'aluminium au plus, ce qui correspond à une épaisseur maximale d'alliage interfacial de l'ordre de 33 nm. En considérant l'écart de concentration en aluminium par rapport au point triple (0,134 %m. Al [48], fig. 2.1), la consommation en aluminium par la formation de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ doit rester inférieure à $4,9 \cdot 10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$ pour que la goutte reste dans la zone d'équilibre thermodynamique liquide / $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. Cette consommation correspond à une épaisseur moyenne d'alliage interfacial de l'ordre de 8 nm (sur la distance d). Cette épaisseur moyenne est faible devant la taille des cristaux habituellement observée (quelques dizaines de nm).
- La longueur caractéristique de diffusion est de l'ordre de $\sqrt{D_{Al}^{Zn(L)} \cdot t_{réaction}}$ où $D_{Al}^{Zn(L)}$ est la diffusivité de l'aluminium dans le zinc liquide ($6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [70]) et $t_{réaction}$ est le temps de réaction, de l'ordre de 10 ms (fig. 5.4). La longueur caractéristique de diffusion est donc de l'ordre de 8 μm .
- La longueur caractéristique de diffusion du fer est de l'ordre de $\sqrt{D_{Fe}^{Zn(L)} \cdot t_{réaction}}$ où $D_{Fe}^{Zn(L)}$ est la diffusivité du fer dans le zinc liquide ($9,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La longueur caractéristique de diffusion du fer est donc de l'ordre de 3 μm .

⁵ L'alliage interfacial $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ contient 43,1 %m. d'aluminium [95]. Sa masse volumique s'élève à $4570 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [70].

⁶ La masse volumique du bain de galvanisation est estimée à partir de la masse volumique du zinc liquide à 450°C , égale à $6549 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (tableau 2.2, [49]).

Finalement, il se peut qu'à la ligne triple, on consomme rapidement l'aluminium présent pour former les germes de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. La dissolution du fer y provoque aussi une concentration élevée en fer. Localement, la ligne triple se trouve alors dans le domaine de stabilité des phases fer – zinc, avec une couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ qui ne couvre pas totalement le substrat de fer. La diffusion de l'aluminium du cœur de la goutte vers la ligne triple n'est pas suffisamment rapide pour compenser la consommation initiale d'aluminium (longueur de diffusion faible aux temps courts de contact), ce qui provoque la dissolution en fer accrue et la formation de phases fer – zinc (il est connu que la dissolution du fer est plus élevée si la concentration en aluminium est faible [72]).

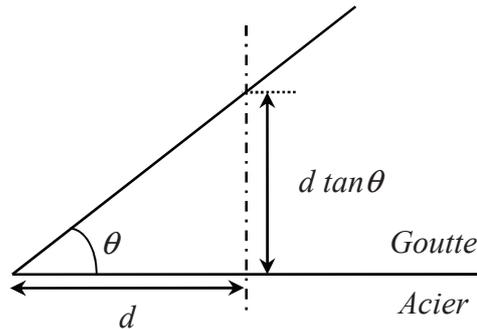


Figure 5.9 – Grandeur géométrique caractérisant le coin de la ligne triple

En résumé, nous savons que, dans notre dispositif expérimental, le mouillage est forcé en raison de l'énergie cinétique initiale de la goutte lors de sa chute, même dans le cas où la vitesse d'impact est faible [25,26]. Lors de l'étalement de la goutte, il se forme un composé intermétallique riche en fer et en aluminium qui présente une surface très rugueuse, de rugosité $R_a = 180$ nm en moyenne plus élevée que la rugosité de la surface de l'acier poli et recuit (fig. 5.7-d). Il en résulte une hystérésis d'angle de contact qui explique que la goutte reste ancrée à sa position d'étalement maximale. À la ligne triple, il se forme probablement des phases fer-zinc en raison de la formation initiale d'une couche discontinue de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, qui provoque un appauvrissement de cette zone en aluminium et de la dissolution du fer qui provoque un enrichissement en fer. La vitesse de diffusion de l'aluminium du cœur de la goutte vers la ligne triple n'est probablement pas assez élevée pour compenser cet appauvrissement.

Maintenant, nous allons essayer de relier le diamètre d'étalement et l'angle de contact final obtenu pour les différentes vitesses d'impact étudiées. Considérons une goutte qui a une forme de calotte sphérique. Il est possible de déterminer l'angle de contact θ de cette calotte de volume V connu dont le cercle de base possède un diamètre D (fig. 5.10) :

$$V = \frac{\pi}{24} \cdot \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \cdot D^3 \quad (5.1)$$

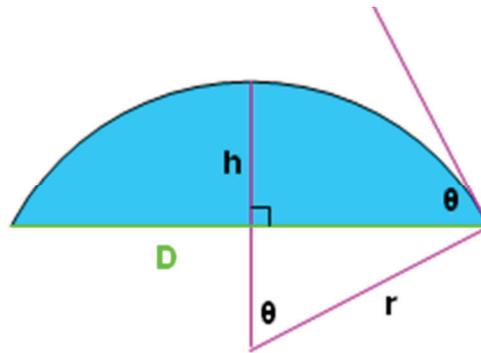


Figure 5.10 – Paramètres géométriques décrivant une calotte sphérique.

Le volume de nos gouttes d'alliage de zinc est déterminé à partir de la masse ($m = 80,0 \pm 0,2$ mg) du métal liquide. À partir du diamètre d'étalement final (tableau 5.2), nous pouvons donc calculer l'angle de contact qu'aurait une calotte sphérique avec le même diamètre d'étalement. Cet angle de contact théorique est comparé à l'angle de contact obtenu expérimentalement sur la figure 5.11. Nous constatons qu'aux faibles vitesses d'impact, l'angle de contact final expérimental s'éloigne significativement de l'angle de contact d'une calotte sphérique. En revanche, les angles de contact expérimentaux sont voisins des angles de contact d'une calotte sphérique pour une vitesse d'impact supérieure à 1,47 m/s. Cela veut dire que, si V_0 est élevée, la goutte s'étale et reste bloquée à son diamètre d'étalement maximal. L'angle de contact est compris dans le domaine d'hystérésis d'angle. Le système ne parvient pas à son énergie minimale, en raison d'un manque de matière dans la goutte.

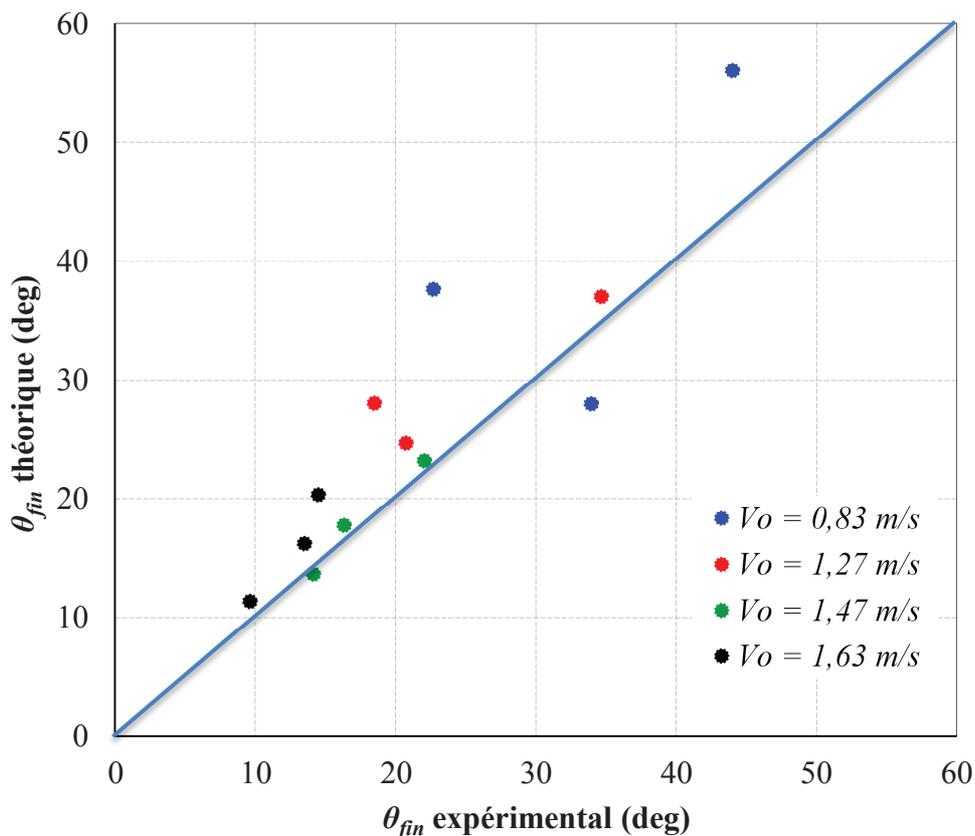


Figure 5.11 – Comparaison entre l'angle de contact final expérimental et l'angle de contact théorique qui serait atteint si la goutte avait la forme d'une calotte sphérique.

Angle de contact dynamique et hystérésis

La figure 5.12 présente l'évolution de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement de la goutte de Zn–Al–Fe sur l'acier *IFTi* pour la vitesse d'impact la plus faible ($V_0 = 0,83$ m/s). Les résultats pour les autres vitesses d'impact appliquées sont présentés en annexe. Les trois courbes sont en bon accord même si nous avons noté une dispersion notable des points expérimentaux.

Dans chacun des cas, le domaine d'hystérésis d'angles de contact est du même ordre de grandeur. Nous pouvons observer sur la figure 5.12 que l'angle d'avancée en début d'étalement est largement supérieur à l'angle d'avancée après le léger recul de la goutte qui se produit au diamètre d'étalement maximal. Comme nous l'avons vu précédemment, cette large différence sur l'angle de contact est attribuée aux réactions à l'interface liquide/solide qui modifient les propriétés physico-chimiques de la surface du substrat solide (formation de $Fe_2Al_5Zn_x$ à l'interface et modification du taux de couverture par les particules d'oxydes).

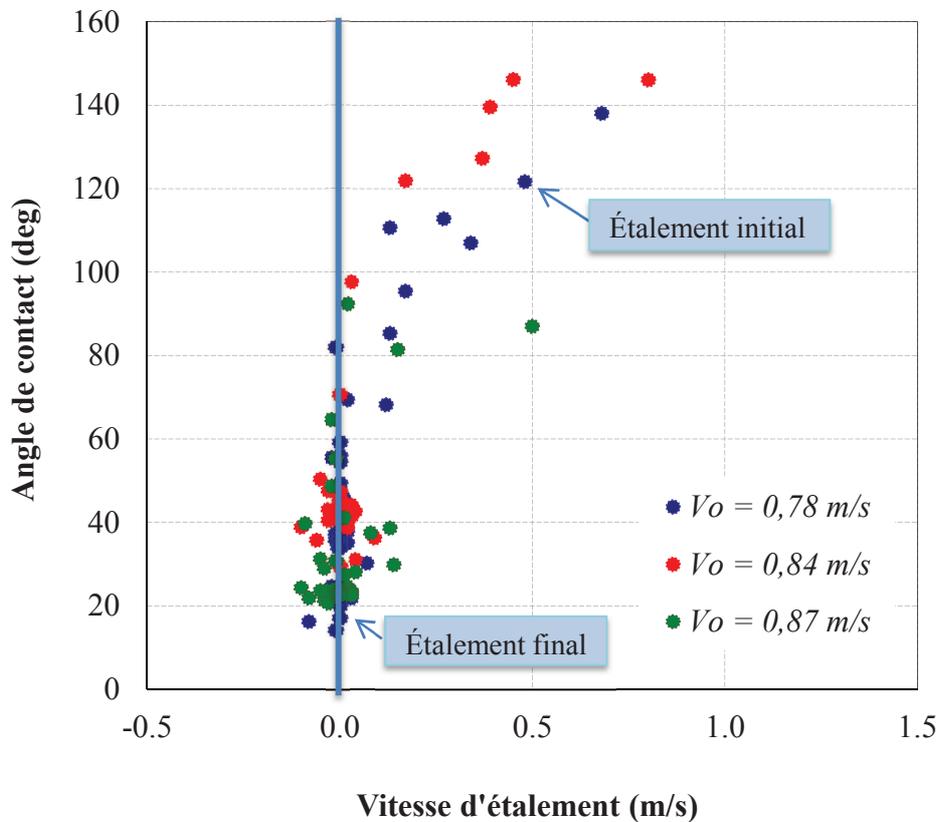


Figure 5.12 – Variation de l'angle de contact d'une goutte d'alliage Zn–Al (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier *IFTi* en fonction de la vitesse d'étalement à $V_0 = 0,83$ m/s.

Une estimation précise de la différence entre les angles d'avancée et de reculée peut être effectuée à partir des images de l'étalement lorsque le diamètre d'étalement a atteint sa valeur maximale pendant quelques millisecondes (*tableau 5.4*). L'angle d'avancée et l'angle de reculée peuvent être assimilés à l'angle maximal et à l'angle minimal dans l'intervalle de temps où le diamètre d'étalement est constant. La différence entre ces angles d'avancée et de reculée n'est en toute rigueur pas une hystérésis d'angles de contact puisque l'interface se modifie aussi au cours du temps avec la formation d'un composé intermétallique.

| | | | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Vitesse d'impact (m/s) | 0,83 ± 0,05 | 1,27 ± 0,02 | 1,47 ± 0,02 | 1,63 ± 0,09 |
| $\theta_a - \theta_r$ (deg) | 28 | 25 | 39 | 19 |

Tableau 5.4 – Différence entre les angles d'avancée et de reculée lorsque le diamètre d'étalement est maximal pour les différentes vitesses d'impact.

Diamètre d'étalement maximal et τ^*

Les mesures du diamètre d'étalement maximal D_{max}/D_0 (normalisé par le diamètre initial de la goutte supposée sphérique, D_0) et du temps τ^* nécessaire pour que la goutte atteigne son diamètre d'étalement maximal sont présentées dans le tableau 5.5.

Le diamètre d'étalement maximal augmente et le temps τ^* ne varie pas significativement (même s'il semble qu'en moyenne τ^* a tendance à augmenter) lorsque la vitesse d'impact augmente. Aziz et Chandra [42] ont montré une augmentation de D_{max}/D_0 et de τ^* lorsque la vitesse d'impact augmente (fig. 1.21). Si nous ne mettons pas en évidence une aussi nette variation du temps τ^* que dans leur étude, c'est peut-être que, dans leurs essais, la vitesse d'impact variait plus fortement que dans les nôtres (de 1 à 4 m/s) [42] et de 0,8 à 1,5 m/s pour nos essais).

| | | | | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| V_0 (m/s) | 0,83 ± 0,05 | 1,27 ± 0,02 | 1,47 ± 0,02 | 1,63 ± 0,09 |
| D_{max}/D_0 | 2,00 ± 0,40 | 2,30 ± 0,10 | 2,52 ± 0,25 | 3,00 ± 0,32 |
| τ^* (ms) | 7 ± 3 | 6 ± 1 | 6 ± 1 | 7 ± 1 |

Tableau 5.5 – Temps d'étalement τ^* et diamètre d'étalement maximal $D/D_0, max$ pour les différentes vitesses d'impact étudiées.

5.3. Conclusions

Nous avons étudié l'effet du mouillage forcé dans le système réactif constitué de l'acier *IFTi* et de l'alliage liquide Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer. Après le recuit long qui précède la mise en contact du liquide avec la surface solide, l'acier *IFTi* est partiellement couvert de particules d'oxydes de différentes natures (principalement SiO₂, MnO et des oxydes mixtes de silicium et de manganèse) qui ne sont pas mouillées par l'alliage de zinc liquide.

Lors de l'étalement de la goutte, il se forme un composé intermétallique riche en fer et en aluminium (Fe₂Al₅Zn_x) (et probablement des phases fer – zinc à la ligne triple au diamètre d'étalement maximal) qui présente une surface très rugueuse ($R_a = 180$ nm en moyenne), plus élevée que la rugosité de la surface de l'acier poli et recuit, ce qui provoque l'ancrage de la goutte lorsqu'elle atteint son diamètre d'étalement maximal. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'augmentation de l'énergie cinétique (ou de la vitesse d'impact) de la goutte lors de sa chute sur le mouillage de l'acier *IFTi* dans les conditions de recuit de laboratoire. En moyenne, le diamètre d'étalement final augmente et l'angle de contact final diminue lorsque la vitesse d'impact augmente. Même si l'incertitude sur les mesures est élevée, la différence est significative entre la vitesse d'impact moyenne la plus faible ($V_0 = 0,83$ m/s, avec un angle de contact final de l'ordre de 33 °) et la vitesse d'impact moyenne la plus élevée ($V_0 = 1,63$ m/s avec un angle de contact final de l'ordre de 13 °).

6. Chapitre VI – Application au procédé de galvanisation industriel

Dans le procédé de galvanisation en continu, les aciers sont recuits avant d'être immergés dans le bain de zinc liquide. Au cours de ce recuit, les aciers se couvrent partiellement de particules d'oxydes nanométriques dispersées sur les grains et le long des joints de grains. La surface de l'acier, immergée dans le bain de galvanisation, est composée de fer métallique et d'oxydes. Comme on l'a vu précédemment, le métal liquide mouille bien le fer métallique et ne mouille pas les oxydes. La caractérisation de l'état de surface est donc primordiale pour étudier le mouillage par le bain de galvanisation.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'oxydation sélective des aciers ferritiques étudiée dans la littérature pour le recuit continu. Nous nous limiterons à l'oxydation externe car c'est la surface qui est importante pour l'étude du mouillage. Dans une seconde partie, nous décrirons les caractéristiques de l'oxydation externe pendant un recuit court caractéristique du recuit continu industriel sur nos différents alliages. Nous présenterons également une comparaison entre les résultats obtenus à l'issue de ce recuit et les résultats obtenus dans le cas du recuit long précédant les expériences de mouillage. Nous concluons par une proposition de prédiction du mouillage de ces surfaces représentatives d'un recuit industriel en nous appuyant sur les essais présentés dans les chapitres IV et V.

6.1. Brève revue bibliographique de l'oxydation sélective externe des aciers ferritiques

Dans cette partie, nous allons présenter une revue bibliographique des articles publiés sur l'oxydation sélective externe des aciers après un traitement thermique représentatif du recuit continu industriel. Comme nous avons réalisé des expériences sur des aciers ferritiques uniquement, cette revue bibliographique sera limitée à l'étude de l'effet du recuit continu sur ces aciers.

Avant leur immersion dans le bain de zinc ou d'alliage de zinc fondu, les tôles d'aciers sont recuites dans une atmosphère composée de N_2 et de H_2 (entre 5 et 15 % en volume), contenant seulement quelques traces d'eau (avec un point de rosée d'environ -40 °C). Avant le recuit, la surface de l'acier est principalement constituée d'oxydes de fer. Les objectifs principaux de ce traitement thermique sont : 1) la recristallisation du substrat d'acier après le laminage à froid et 2) la réduction des oxydes de fer afin d'améliorer la mouillabilité par le zinc liquide. Dans le même temps, les éléments d'alliage moins nobles que le fer tels que Si, Al, Mn, Cr, Ti et P vont ségréger à la surface de l'acier où ils forment des particules ou des films d'oxydes qui ne sont pas mouillés par le zinc liquide [2].

Les tôles d'aciers utilisées dans les applications automobiles sont de plus en plus fines par rapport à celles qui étaient utilisées dans le passé. L'objectif est de réduire la masse des véhicules ainsi que les coûts des matières premières. Les propriétés mécaniques des aciers moins épais peuvent être conservées ou améliorées en utilisant des teneurs élevées en éléments d'alliage. Le traitement de recuit traditionnel fonctionne très bien pour des aciers contenant de faibles teneurs en éléments d'addition car il ne se forme qu'une petite quantité de particules d'oxydes sur la surface. Lors d'un recuit classique d'aciers contenant des teneurs élevées en éléments d'alliage, il se forme beaucoup plus de particules d'oxydes que dans le cas précédent, pouvant entraîner des problèmes de mouillabilité par le zinc liquide [73].

6.1.1. Conditions expérimentales du recuit

Avant l'immersion dans le bain de zinc fondu ou d'alliage de zinc fondu, les tôles d'acier sont recuites dans une atmosphère composée de N_2 et H_2 , contenant seulement des traces d'eau. Sur les lignes de galvanisation en continu, l'atmosphère contient entre 5 et 15 % en volume d'hydrogène avec un point de rosée de l'ordre de -30 °C. Dans toutes les expériences considérées, l'atmosphère utilisée est composée de

5 % en volume [66,74-80] ou 15 % en volume [74,81] de dihydrogène. L'oxydation sélective a été étudiée pour des points de rosée compris entre -60 et $+10$ °C.

Le profil de température de recuit, qui est généralement utilisé dans le milieu industriel, peut être décomposé en trois étapes (fig.6.1) : la première étape consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 800 °C avec une vitesse de 6 °C.s⁻¹, il est ensuite maintenu à cette température pendant une durée de 60 secondes avant d'être refroidi jusqu'à atteindre la température d'immersion⁷.

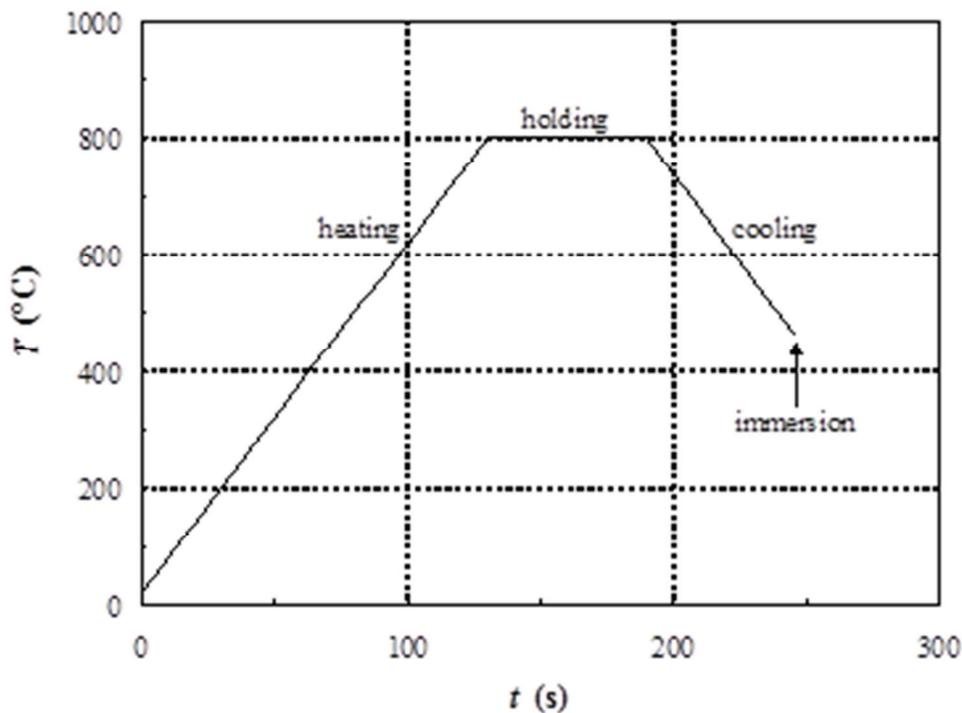


Figure 6.1 – Profil de température lors du recuit continu avant l'immersion dans le bain de galvanisation.

Dans toutes les expériences de la littérature que nous avons prises en compte, les paramètres du recuit sont définis comme suit : la vitesse de chauffe est comprise entre 6 °C.s⁻¹ [58,74,80-84] et 15 °C.s⁻¹ [62,66,75,76] ; la température de maintien est comprise entre 800 et 850 °C ; le temps du palier est compris entre 40 s ou moins [62,79,80,82-84] et 60 s [58,74-76,81] ; et la vitesse de refroidissement est fixée à 10 °C.s⁻¹ [58,62,66,75,76,80,81,83].

6.1.2. Techniques de caractérisation

Généralement, les échantillons sont analysés après leur sortie du four de recuit. Les différentes informations sur les caractéristiques physico-chimiques des particules d'oxydes peuvent être obtenues par différentes techniques : 1) la taille et la morphologie sont obtenues à l'aide du *MEB* ou *MEB-FEG* [58,66,74,79-81,83], 2) la nature chimique est obtenue soit à l'aide de la diffraction des rayons X (*XRD*) [80] ou du *MET* [58,62,74,82,83], ou par spectroscopie de photoélectrons X (*XPS*) [58,62,65,75,76,81,84,85] et 3) le profil de concentration en profondeur est obtenu à l'aide de la *SDL* [58,74,79,80,82,83] ou par *SIMS* (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) [76,81].

⁷ Les lignes de galvanisation en continu sont identiques aux lignes de recuit continu, excepté le fait qu'il n'y a pas d'étape de revenu. Cependant, une étape de maintien entre 480 et 500 °C est souvent utilisée avant immersion dans le bain.

6.1.3. Principaux résultats expérimentaux pour les aciers ferritiques

6.1.3.1. Le fer et les oxydes de fer en surface

De nombreuses expériences ont été conduites afin d'étudier le recuit continu d'aciers industriels [58,62,66,74,80,82,83] et d'aciers de laboratoire [58,75,76,79-81]. Le traitement de recuit a été effectué sur des échantillons issus directement du laminage à froid [62,66,74,82] ou polis [58,75,76,79-81,83,84].

Réduction des oxydes de fer

Avant le traitement de recuit, la surface des tôles d'acier laminées à froid est constituée principalement d'oxydes de fer, qui se sont formés lors du laminage à basse température. L'épaisseur de la couche d'oxydes de fer est de l'ordre de 5 nm [62,66]. Les échantillons polis initialement sont également recouverts d'une couche d'oxydes de fer [75]. Dans les deux cas, les éléments d'alliage ne sont pas oxydés.

Les oxydes de fer sont complètement réduits pendant le traitement de recuit dans une atmosphère composée de N₂ et de H₂ (entre 5 et 20 % en volume de H₂) avec des points de rosée compris entre – 60 et 0 °C et des températures de maintien comprises entre 780 et 840 °C [62,65,66,75,76,80,81,84].

Structure de la surface de l'acier

Le recuit occasionne très souvent un facettage localisé sur la surface à bas [58,74,80,81] et à haut [82] points de rosée. Ce facettage dépend probablement de la composition chimique de l'acier [80,82] et de l'orientation cristallographique des grains de l'acier [74].

Les observations réalisées à l'aide du *MET* ont montré que plusieurs dislocations subsistent encore à la surface de l'acier après le recuit continu [82].

6.1.3.2. Oxydation sélective des éléments d'alliage les moins nobles

Comme nous l'avons vu précédemment (6.1.3.1.), les oxydes de fer sont complètement réduits lors du recuit continu. Parallèlement à cette réduction, les éléments d'alliage contenus dans l'acier tendent à ségréger à la surface.

L'oxydation sélective entraîne un fort enrichissement à la surface de l'acier des éléments d'alliage les moins nobles tels que : le silicium [58,62,65,66,74,75,79,80,82,84], le manganèse [58,62,65,66,74-76,79-84,86], l'aluminium [58,62,74,80,82,84], le phosphore [65,74,80,82,83], le titane [62] et le niobium [65].

Les impuretés telles que l'antimoine et l'étain vont également ségréger à la surface, où elles seront présentes sous leur forme métallique [62,65]. Ce mécanisme de ségrégation de Gibbs⁸ est en compétition avec l'oxydation sélective. Cependant, nous nous intéresserons dans ce qui suit uniquement à l'oxydation sélective car c'est ce mécanisme qui prédomine lors du recuit continu.

Oxydation sélective

L'oxydation sélective est contrôlée par la diffusion des éléments réactifs dans la tôle d'acier. Le front d'oxydation peut être localisé à la surface de l'acier (oxydation externe) ou en dessous de la surface de l'acier (oxydation interne), en fonction de l'équilibre entre le flux entrant d'oxygène et le flux sortant des éléments d'alliage [75,87].

⁸ Ce mécanisme est gouverné par la diminution de l'énergie interne globale du système (*i.e.*, baisse de l'énergie de surface, relaxation des contraintes élastiques dans le cœur de l'acier...) [84].

Les études sur l'oxydation interne et externe [74,75,80-83] sont corrélées afin de déterminer le processus nécessaire pour déplacer le front d'oxydation de la surface de l'acier vers l'intérieur de l'acier. Les résultats sont représentés sur les figures suivantes (fig. 6.2 & 6.3).

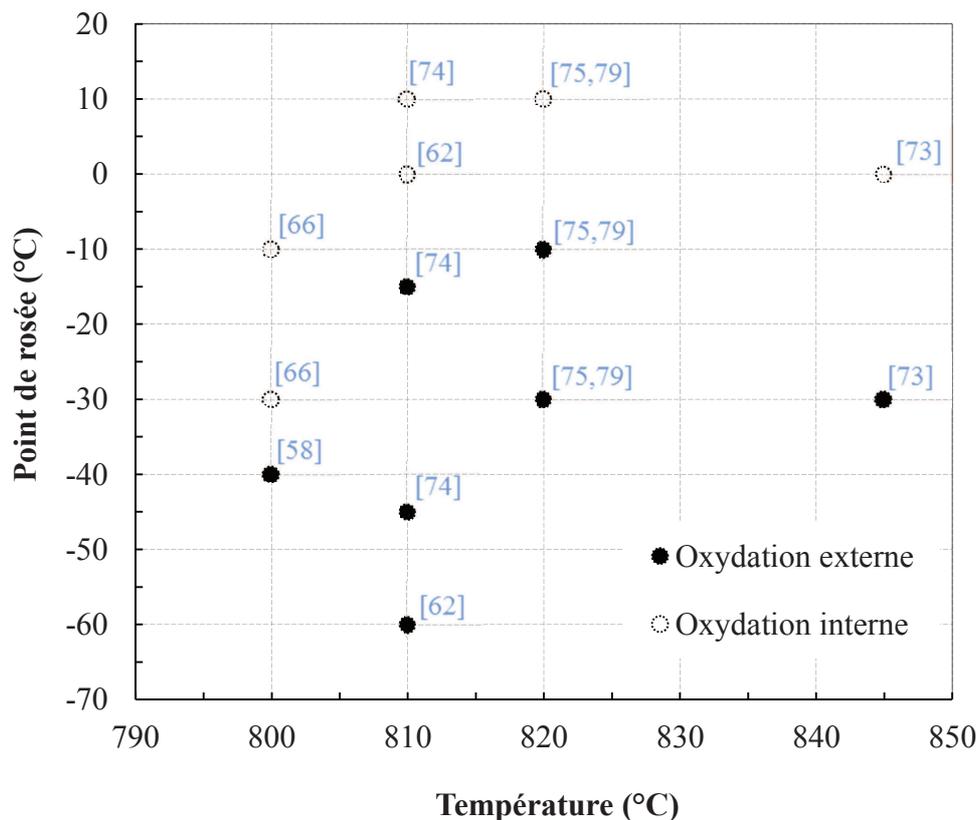


Figure 6.2 – Oxydation externe / interne en fonction de la température et du point de rosée.

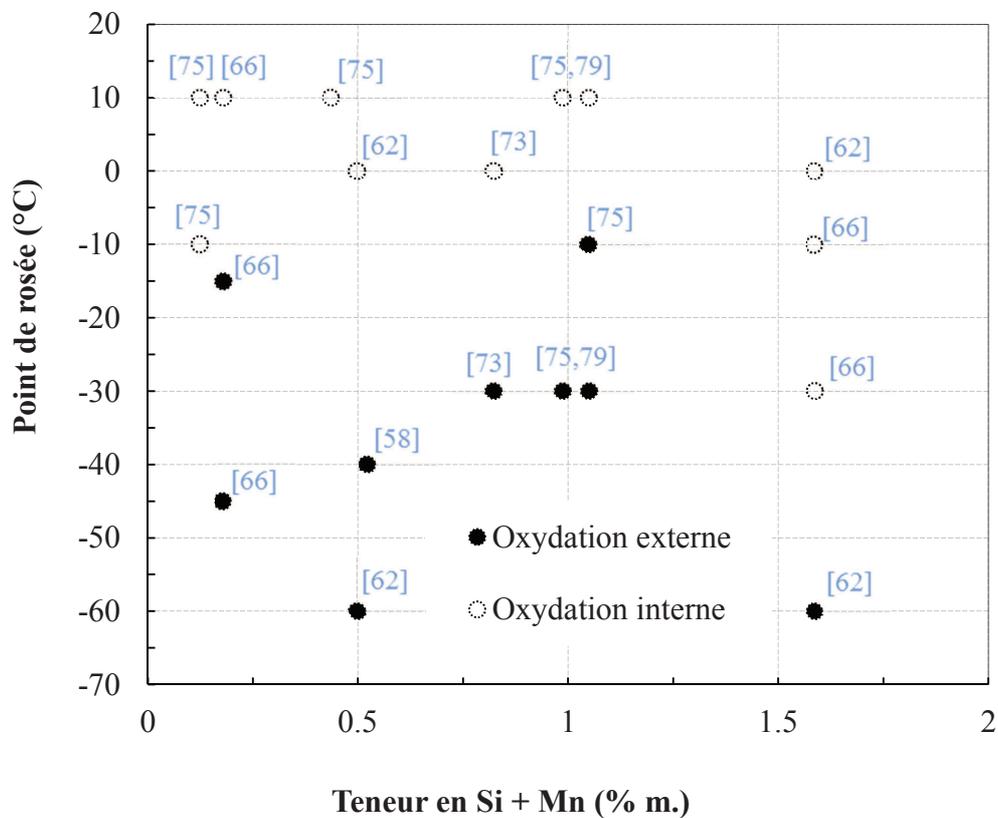


Figure 6.3 – Oxydation externe / interne en fonction de la composition de l'acier et du point de rosée.

- ✚ Lorsque le point de rosée est inférieur à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'oxydation sélective n'intervient qu'à la surface de l'acier indépendamment de la température de maintien et de la composition de l'acier en Si et Mn.
- ✚ Lorsque le point de rosée est supérieur à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'oxydation sélective se produit à l'intérieur du matériau pour toutes les températures de maintien et compositions de l'acier en Si et Mn.
- ✚ Enfin, dans le cas où le point de rosée est compris entre -30 et $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, le mode d'oxydation sélective semble dépendre de la température de recuit et de la composition chimique de l'acier. Le manque de points expérimentaux supplémentaires rend plus difficile l'accès à des explications plus approfondies.

Oxydation externe

L'oxydation externe entraîne la formation de particules d'oxydes (diamètre des particules compris entre 10 et 300 nm) à la surface de l'acier [58,62,66,74,79-83,86]. Les défauts sur la surface tels que les joints de grain [58,62,66,76,79,81-83,86], les marches dues au facettage [58,74,81,82] de la surface décrites précédemment (6.1.3.1.), les dislocations [82], les sous-joints de grains [82] ainsi que les directions de laminage [82] représentent les sites préférentiels de germination de ces particules d'oxydes. Il a été démontré que la densité des particules d'oxydes dépend de l'orientation du grain [58,76,80,81]⁹.

Quelques expériences ont été réalisées afin de déterminer la nature chimique des oxydes présents à la surface de l'acier (par XPS, diffraction des électrons ou XRD) [58,62,75,76,79,81-83].

La surface des aciers se recouvrent de particules [58,65,66,74,77,79,81,88] ou de films [77,88-90] d'oxydes contenant les éléments d'addition de l'acier les plus oxydables. La nature chimique des oxydes formés dépend principalement du point de rosée de l'atmosphère de four et de la composition des aciers. Pour des conditions voisines des recuits industriels, les oxydes les plus fréquemment analysés sont MnO [58,75-77,80,81,90], SiO₂ [58,75,80,89], MnSiO₃ [58,77,79,90], Mn₂SiO₄ [58,79,82,89,90], Al₂O₃, MnAl₂O₄ [58,65,78,89] ou des oxydes de bore comme B₂O₃ par exemple [65,78,80,82,89,91,92].

Les résultats sur l'oxydation sélective montrent que les éléments d'alliage subissent un enrichissement à la surface de l'acier pouvant atteindre dix fois leur composition dans le cœur du matériau [79,81,83,85].

L'influence des conditions expérimentales du recuit et de la composition chimique de l'acier sur le taux de couverture de la surface par les oxydes a été mise en évidence [62,66,74,82]. Le taux de couverture de la surface par les oxydes est compris entre 25 et 50 % pour les aciers contenant les teneurs les plus élevées en éléments d'alliage. Certains auteurs ont indiqué une diminution significative de la surface couverte par les oxydes lorsque le point de rosée augmente [74,75,80] ou lorsque la teneur en éléments d'alliage diminue [62,82].

⁹ Une étude [96] réalisée sur des aciers contenant de hautes teneurs en silicium (3 %m.), a montré que la ségrégation du silicium est plus intense sur du fer pur avec une orientation (1 0 0) que sur du fer pur avec une orientation (111).

6.2. Oxydation sélective des alliages Fe – Si

Nos différents substrats (*tableau 2.4*) sont recuits en laboratoire dans des conditions représentatives d'un recuit continu industriel. Ils sont portés à la température de 800 °C sous une atmosphère réductrice composée principalement de N₂ et de 5 % en volume de H₂ avec un point de gel de – 38 °C (*chapitre 2.3*). La surface des substrats est alors recouverte de particules d'oxydes dispersées sur les grains ainsi que le long des joints de grains. Les techniques de caractérisation, décrites dans le chapitre II, permettent d'étudier ces oxydes et en particulier le comportement, en surface et en profondeur, du silicium au cours du recuit.

Nous allons décrire, dans un premier temps, les caractéristiques de l'oxydation externe obtenues sur nos différentes nuances d'alliages de fer. Cela nous permettra ensuite de proposer une évaluation de l'influence des oxydes présents sur le mouillage de ces substrats par un alliage de zinc liquide.

6.2.1. Description générale des surfaces après le recuit

La connaissance de l'état de surface des substrats juste avant la mise en contact avec le métal liquide est primordiale pour la compréhension et l'interprétation de nos résultats expérimentaux sur le mouillage. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, les différentes nuances d'alliages à étudier sont recuites dans des conditions identiques à celles pratiquées dans le cadre industriel de la galvanisation en continu. Après le recuit, la surface de chacun de nos échantillons est caractérisée par quatre techniques différentes : tout d'abord par microscopie électronique à balayage à effet de champ afin d'observer les particules d'oxydes et de les caractériser par analyse d'images en termes de taille, nombre et taux de couverture par unité de surface ; ensuite par microscopie interférométrique afin de mesurer la rugosité moyenne de nos surfaces ; et enfin par spectroscopie à décharge lumineuse et par microscopie électronique en transmission pour la détermination de la nature chimique des oxydes.

L'ensemble de nos résultats est présenté sous forme de planches pour chacune des nuances de substrats étudiées dans les figures 6.5 à 6.12. Chaque planche regroupe deux ou trois images *MEB—FEG*, un histogramme sur la répartition des particules d'oxydes sur la surface des alliages partiellement couverts (*FeSi0.06*, *FeSi0.07*, *FeSi01* et *FeSi0.15*). Rappelons que les alliages binaires de fer et de silicium subissent un recuit préalable de recristallisation puis un polissage mécanique avant le recuit court représentatif du recuit continu industriel (*fig. 2.23*). Pour l'acier *IFTi*, nous avons présenté les résultats obtenus avec (*fig. 6.4-b et c, fig. 6.5*) et sans recuit préalable de recristallisation (*fig. 6.4-a*).

IFTi

L'état de surface de l'acier *IFTi* sans recuit préalable (*fig. 6.4-a*) est similaire à celui de l'acier qui a subi un recuit préalable (*fig. 6.4-b*). Nous pouvons observer que la surface des grains est recouverte de petites particules sphériques dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres (< 10 nm pour 80 % des particules) (*fig. 6.4-c*). Les particules qui se forment au niveau des joints de grains sont disposées en chapelet avec des formes lenticulaires très allongées dont la taille peut atteindre une centaine de nanomètres (*fig. 6.4-c et 6.5-a*). La surface de la ferrite est facettée, sous forme de petites marches, de quelques nanomètres de hauteur, qui sont des lieux préférentiels de présence des oxydes. On peut remarquer que l'oxydation sélective n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface de l'acier et dépend certainement de l'orientation des grains de ferrite (*fig. 6.5-c*).

FeSi0.04

L'alliage *FeSi0.04* présente aussi un fort facettage (sous forme de petites marches, de quelques nanomètres de hauteur), qui varie d'un grain à l'autre ainsi qu'un gravage thermique des joints de grains (*fig.6.6-a*). Nous n'observons pratiquement pas de particules à la surface des grains. Les rares particules ont une forme globulaire et font une taille de quelques nanomètres au niveau des joints de grain et au centre du grain (flèches bleues sur *fig.6.6-c*).

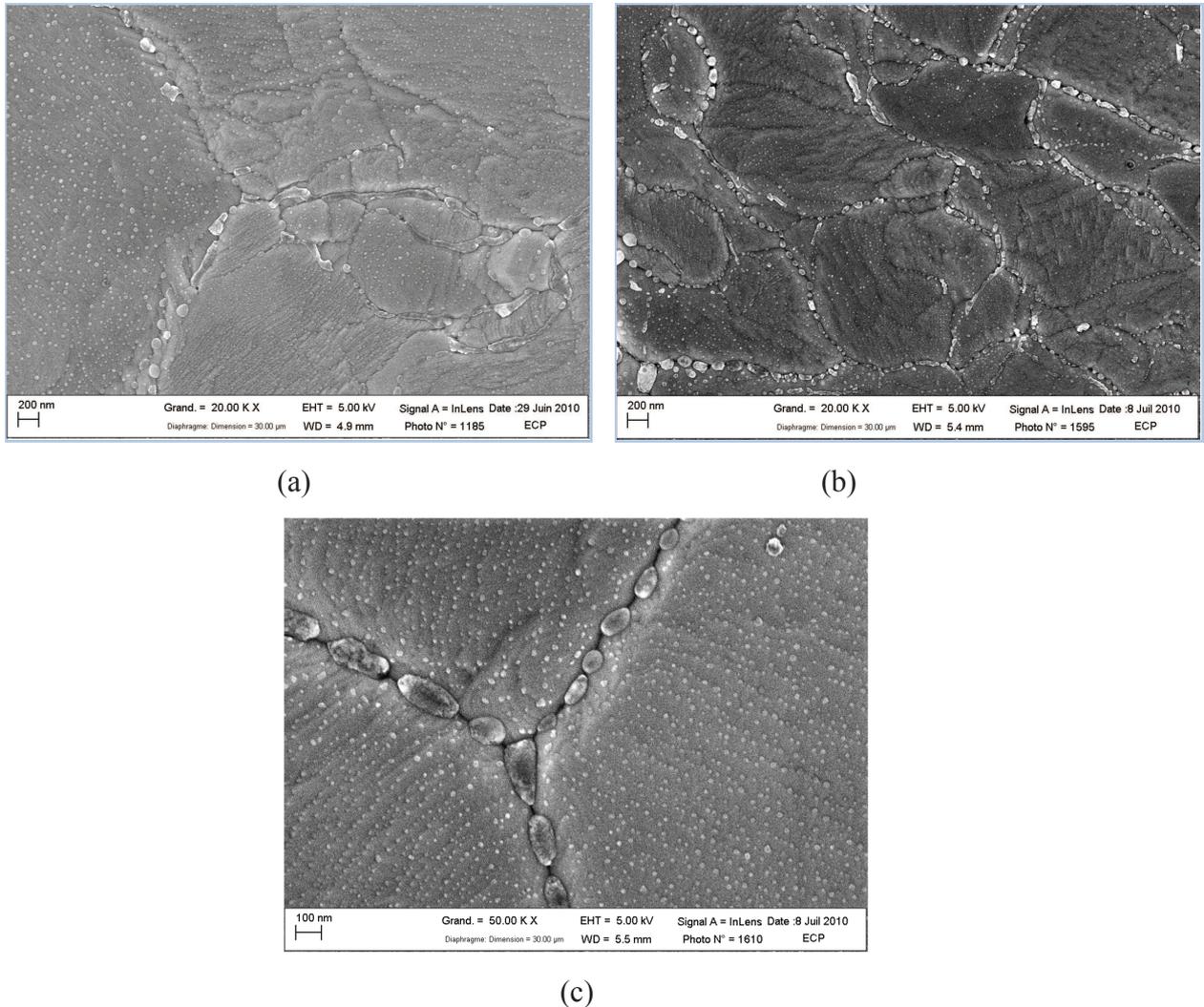


Figure 6.4 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l'acier *IFTi* après le recuit court, (a) sans recuit préalable, et (b) et (c) avec recuit préalable de recristallisation.

FeSi0.06

Sur cet alliage, nous pouvons également observer un fort facettage de la surface de l'acier. Les facettes sont un lieu préférentiel de germination. Après calcul de la distribution des tailles des particules, nous obtenons que 80 % des particules possèdent une taille comprise entre 0 et 20 nm, et que les autres particules ont des diamètres de Féret maximal ne dépassant pas 50 nm. Les particules sont présentes au centre des grains et aux joints de grains sous forme globulaire (*fig. 6.7*).

FeSi0.07

Sur cet alliage, nous distinguons deux morphologies d'oxydes très différentes, qui sont indiquées par les flèches de petites particules dont la taille est comprise entre 20 et 40 nm principalement localisées sur la surface des grains (*fig. 6.8-b(2)*), et sur certains grains, des particules qui sont regroupées sous forme de

chapelets allongés dont la longueur varie entre 50 et 100 nm de long (fig. 6.8-b(1)). Le sens d'allongement de ces particules sous forme de chapelet dépend du grain.

De ce fait, nous pouvons noter une large distribution des diamètres de Féret de ces particules compris entre 0 et 140 nm (fig. 6.8-c).

Les chapelets (fig. 6.8-b(1)) sont formés de particules ou de grains plus petits et dans l'analyse d'images ces particules ou ces grains plus petits assemblés sont comptés comme une seule particule dont le diamètre de Féret est grand dans une direction et donc déplace la distribution de taille vers les grands diamètres de Féret.

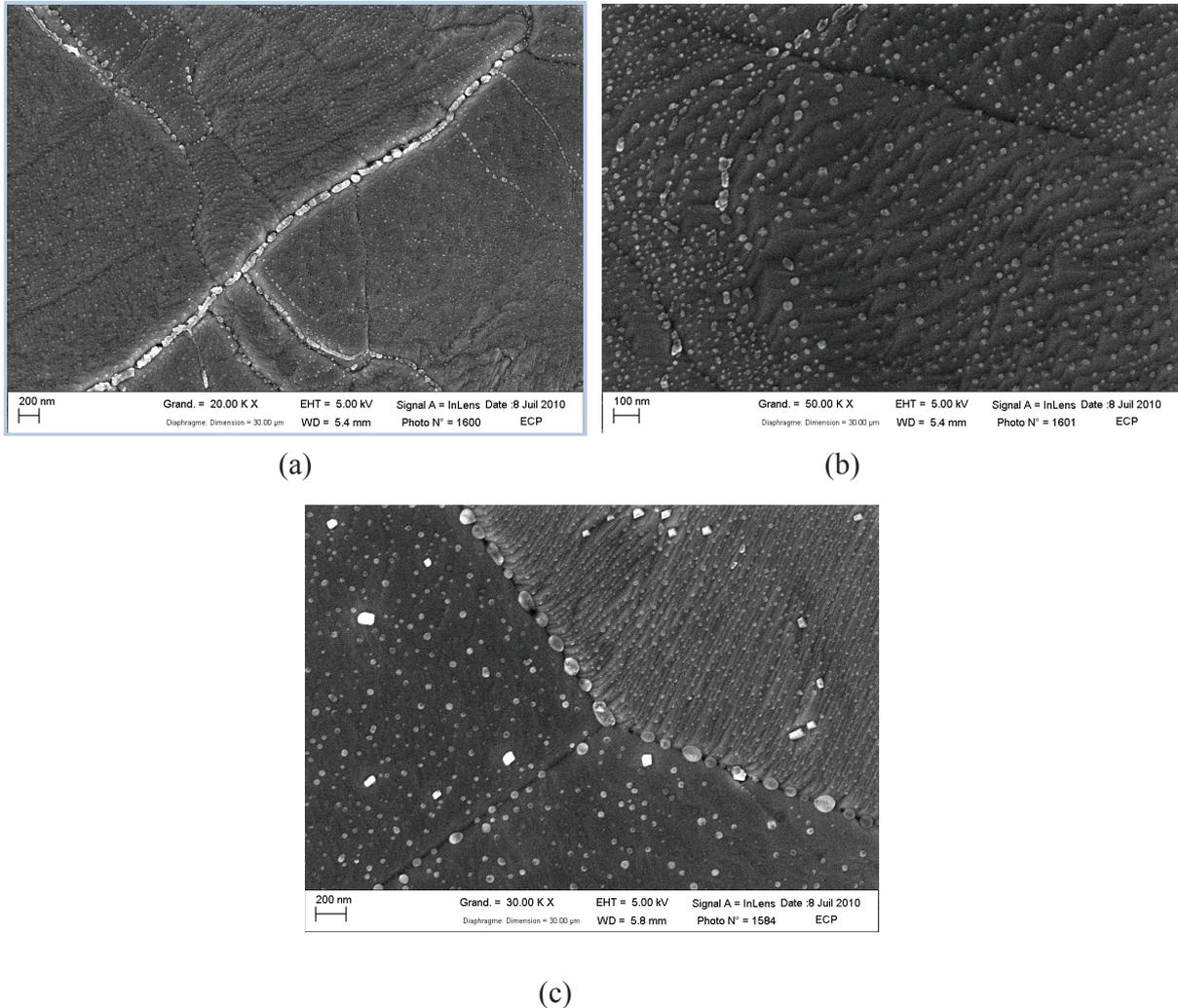


Figure 6.5 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l'acier *IFTi* laminé à froid, recuit à 800 °C avec un palier de 60 s, (a) l'aire observée est de 5,69 x 4,27 µm² (b) 2,38 x 1,79 µm² et (c) 3,79 x 2,84 µm².

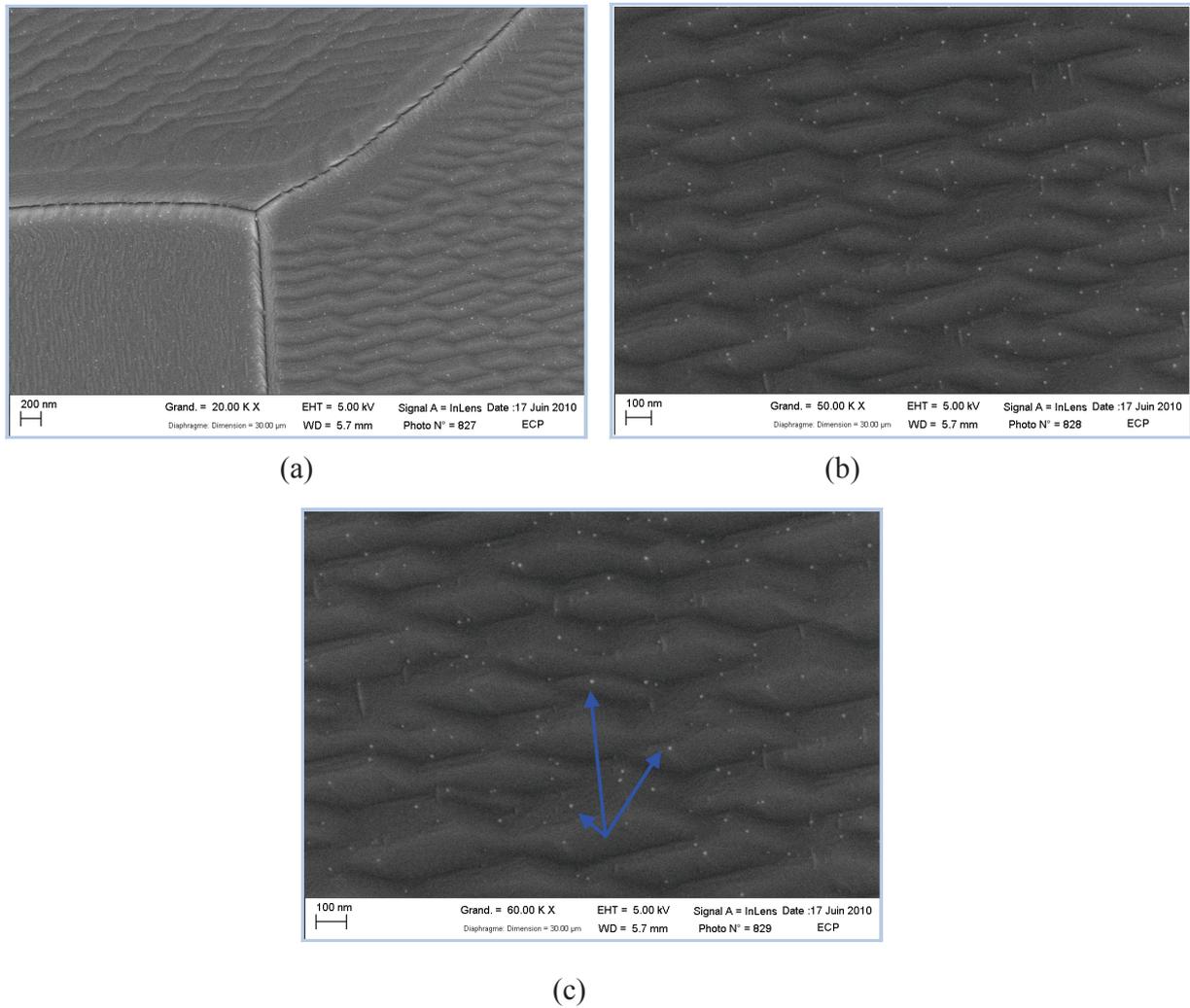


Figure 6.6 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l’alliage *FeSi_{0.04}* après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s. (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 µm², (b) 2,38 x 1,79 µm² et (c) 1,90 x 1,42 µm².

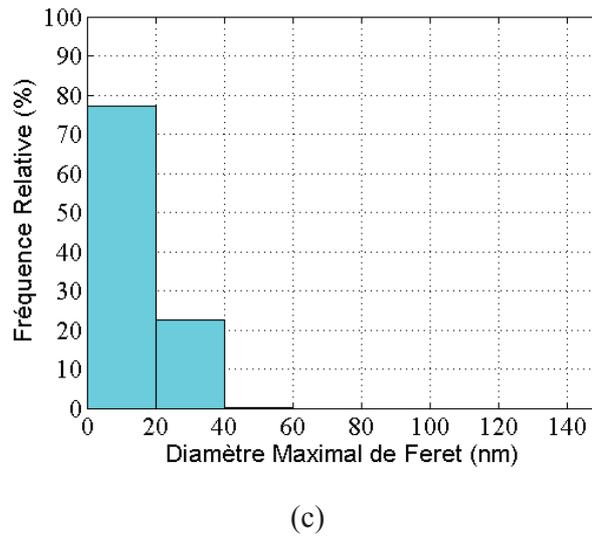
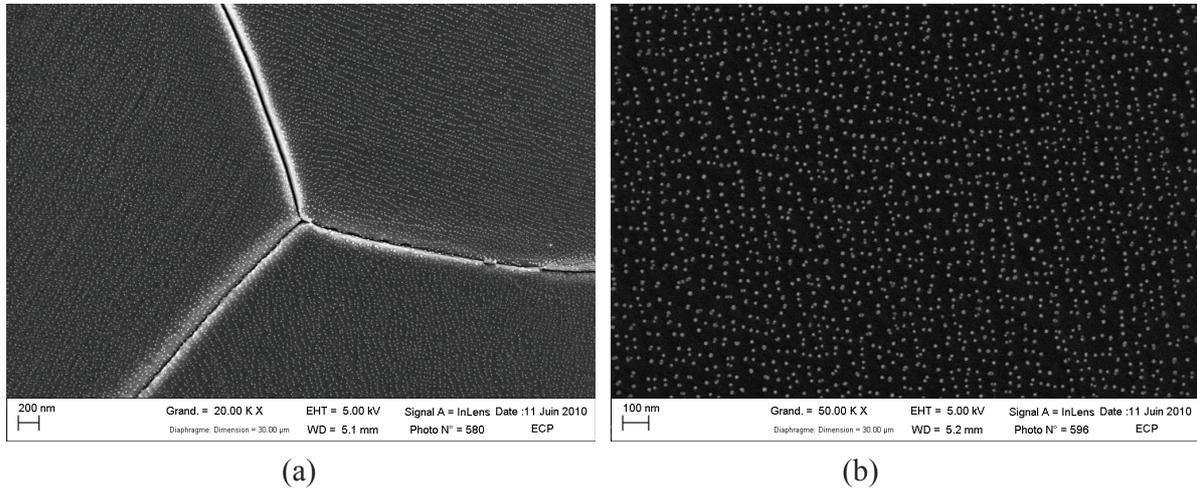
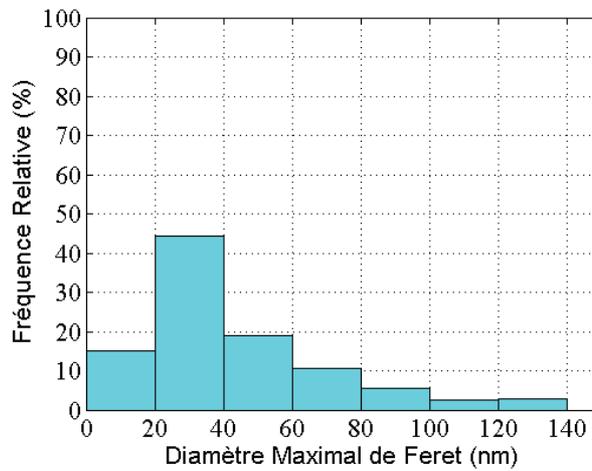
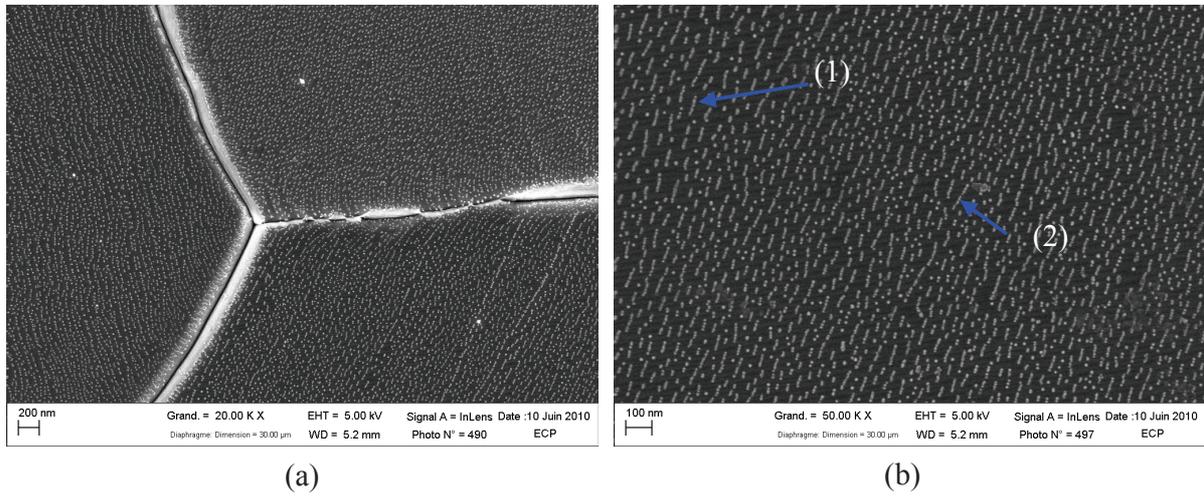


Figure 6.7 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l’alliage *FeSi0.06* après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s. (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) distribution du diamètre de Féret maximal des particules.



(c)

Figure 6.8 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l’alliage *FeSi0.07* après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) distribution du diamètre de Féret maximal des particules.

FeSi0.1 et FeSi0.15

Ces deux alliages présentent des morphologies d'oxydes similaires à celles que l'on retrouve sur l'alliage *FeSi0.07*, avec la différence que, sur la surface de l'alliage *FeSi 0.1*, la grande majorité des particules se présente sous forme de chapelets (ils sont formés de petites particules d'oxydes, qui semblent disjointes mais séparées par une faible distance) très allongés qui s'étendent sur plus de 100 nm en moyenne (*fig. 6.9-a*). Nous pouvons également observer des oxydes plus grands situés aux joints de grains (*fig. 6.9-a*). Sur l'alliage *FeSi 0.15*, nous observons sur certains grains une structure mixte des particules d'oxydes (*fig. 6.10-b*) : un regroupement le long de la surface du grain de très petites particules de quelques nanomètres de diamètre juxtaposées à une colonie de particules dont la taille est de l'ordre de 80 nm (zones représentées par les flèches (*fig. 6.10-b 2*)).

Pour *FeSi0.1*, nous pouvons noter une différence de concentration d'oxydes d'un grain à l'autre, avec des zones plus ou moins denses en particules (*fig. 6.9-b et -c*). Les flèches indiquent les grains sur lesquels ont été prises les micrographies des figures 6.9-b et 6.9-c.

Pour *FeSi0.15*, nous pouvons observer que, sur l'image de la figure 6.10-a, les trois grains sont couverts de petites particules (diamètre des particules compris entre 0 et 40 nm) plus fines que pour *FeSi0.1* avec une distribution plus uniforme. Nous distinguons, sur l'image 6.10-a (1) des lignes qui ressemblent à des traces laissées par les joints de grains lors de leur migration pendant le recuit.

FeSi0.25 et FeSi0.5

Sur ces deux alliages, nous observons un film d'oxydes presque continu constitué de particules qui s'organisent en une structure lamellaire (*fig. 6.11 et 6.12*) et qui forment comme un feuillage recouvrant une grande partie de la surface. En raison de leur aspect couvrant, nous avons considéré que la fraction de surface couverte par les oxydes est de l'ordre de 100 % pour ces deux alliages. Enfin, sur ces deux alliages, nous pouvons observer les raies laissées sur la surface par le polissage (*fig. 6.11-b et 6.12-b*) contrairement aux autres alliages (il semble qu'il y ait un blocage de la restructuration de la surface par une formation rapide des oxydes).

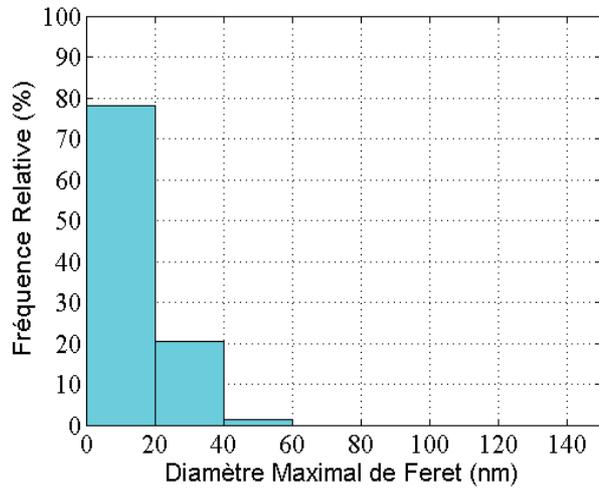
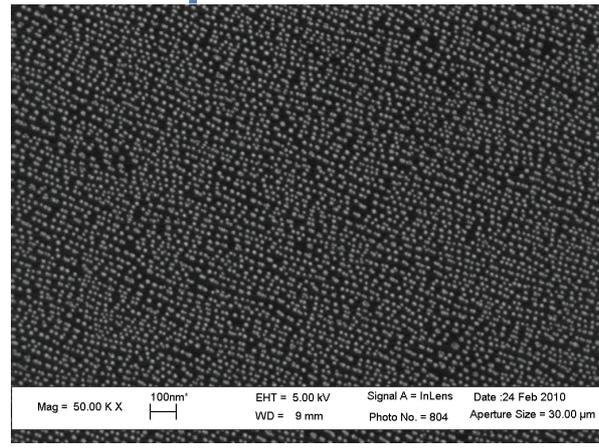
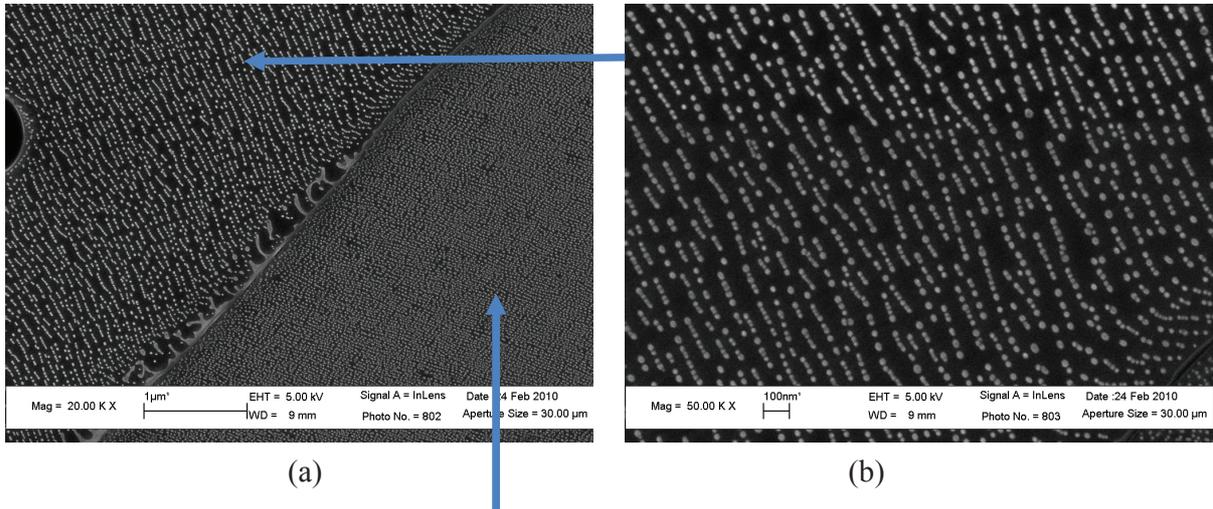


Figure 6.9 – Micrographies *MEB–FEG* de la surface de l’alliage *FeSi0.1* après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm², (b) 2,38 x 1,79 μm², (c) 2,38 x 1,79 μm² et (d) distribution du diamètre de Férét maximal des particules.

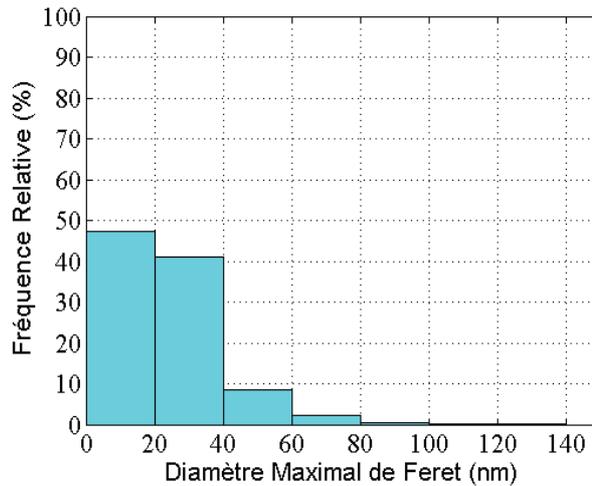
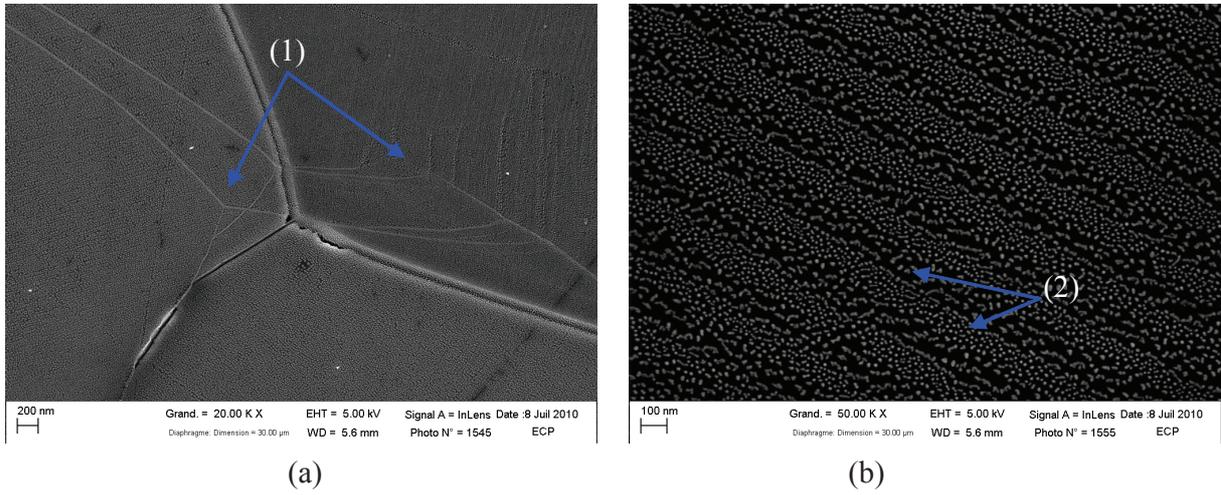


Figure 6.10 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l’alliage $FeSi_{0.15}$ après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) distribution du diamètre de Féret maximal des particules.

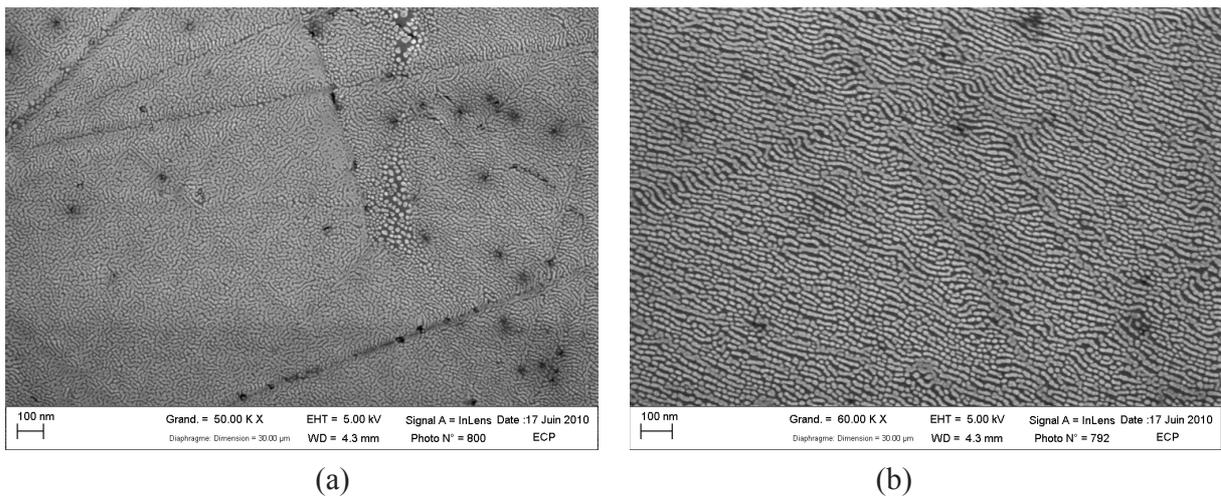


Figure 6.11 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l’alliage $FeSi_{0.25}$ après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 2,38 x 1,79 μm^2 , (b) 1,90 x 1,42 μm^2 .

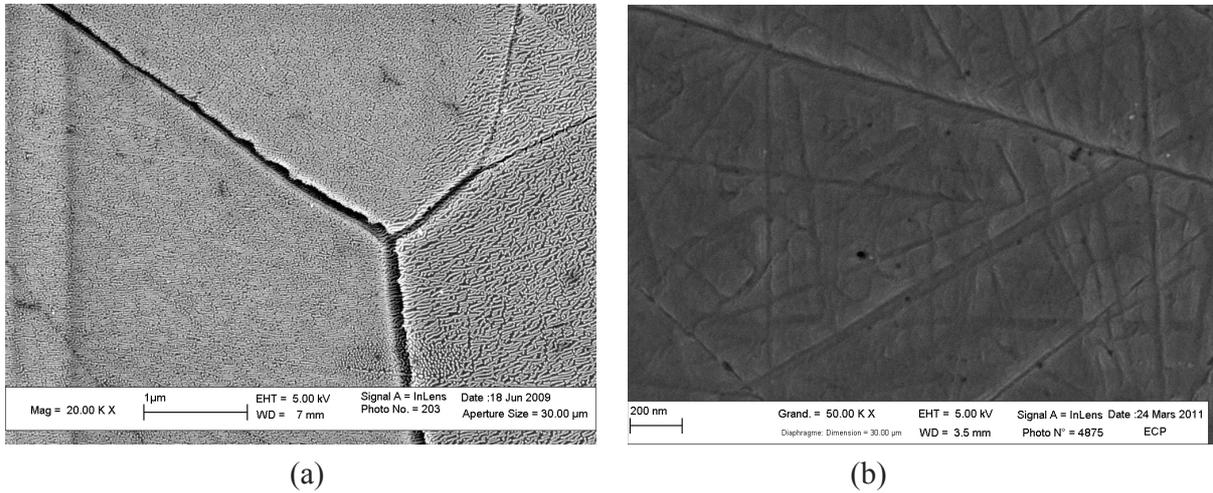


Figure 6.12 – Micrographies *MEB—FEG* de la surface de l’alliage $FeSi_{0,5}$ après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de $5,69 \times 4,27 \mu m^2$, (b) $2,38 \times 1,79 \mu m^2$.

6.2.2. Composition chimique en extrême surface

Dans cette partie du travail, nous étudierons l’extrême surface des échantillons (entre 0 et 70 nm) à l’aide de la spectroscopie à décharge lumineuse *SDL*. Les premières dizaines de nanomètres sur des profils *SDL* permettent de tirer des informations sur l’oxydation externe de nos échantillons. En effet, ces profils *SDL* vont nous permettre de suivre l’évolution de la concentration des éléments d’alliage ainsi que du fer en fonction de la durée d’analyse qui est convertie en profondeur érodée en utilisant la vitesse d’érosion moyenne de $2 \mu m/min$ (vitesse déterminée en mesurant la profondeur moyenne érodée par microscopie interférométrie). Cette valeur correspond à la vitesse d’érosion du fer et ne tient pas compte de celle liée aux particules. Afin de simplifier l’interprétation des données, nous formulons l’hypothèse d’un comportement à l’érosion semblable pour chaque élément, qu’il soit dans l’oxyde ou dans la matrice de fer, et d’une vitesse d’érosion uniforme pendant toute la durée de l’analyse.

La figure 6.13 représente les profils *SDL* des intensités des signaux des éléments en fonction de la profondeur (0 correspondant à l’extrême surface) pour un échantillon de l’alliage $FeSi_{0,07}$ après un recuit à 800 °C avec un palier de 60 s. Afin de mieux rendre compte de l’évolution des intensités des signaux des différents éléments, nous avons choisi de représenter les profils obtenus sur deux échelles différentes, car les intensités des signaux du fer et du silicium (échelle de gauche) sont nettement plus élevées que celle de l’aluminium (échelle de droite) par exemple.

Nous pouvons noter l’apparition de deux pics pour le signal du silicium, dont le premier est situé à moins de 2 nanomètres de l’extrême surface et le deuxième avec une intensité moins forte qui s’étale entre 5 et 12 nm, profondeur qui correspond à la hauteur des particules d’oxydes [58].

Nous distinguons sur ces profils *SDL* trois tendances dans la gamme de profondeur comprise entre 0 et 70 nanomètres :

- ✚ Le domaine (0 – 6 nm) : nous observons l’apparition de pics sur les intensités des signaux du silicium et de l’aluminium suivie d’une croissance et d’une très légère augmentation de l’intensité du signal du fer. Ces premiers pics peuvent être un artefact dû au démarrage de l’analyse.
- ✚ Le domaine (6 – 12 nm) : nous observons un deuxième pic pour les intensités des signaux du silicium et de l’aluminium, qui s’étend sur tout le domaine pour le silicium. Nous observons également une croissance rapide de l’intensité du signal du fer jusqu’à une valeur maximale.

- ✚ Le domaine (12 – 70 nm) : nous pouvons noter une décroissance progressive des intensités des signaux du silicium et de l'aluminium jusqu'à atteindre des valeurs très faibles. L'intensité du signal du fer se maintient à une valeur à peu près stable après avoir atteint sa valeur maximale en début de domaine.

Les profils de la figure 6.13 permettent de montrer l'enrichissement en silicium (à l'extrême surface) et en aluminium (à quelques nanomètres de profondeur). La faiblesse du signal du fer peut s'expliquer par la présence des oxydes qui peuvent former une barrière.

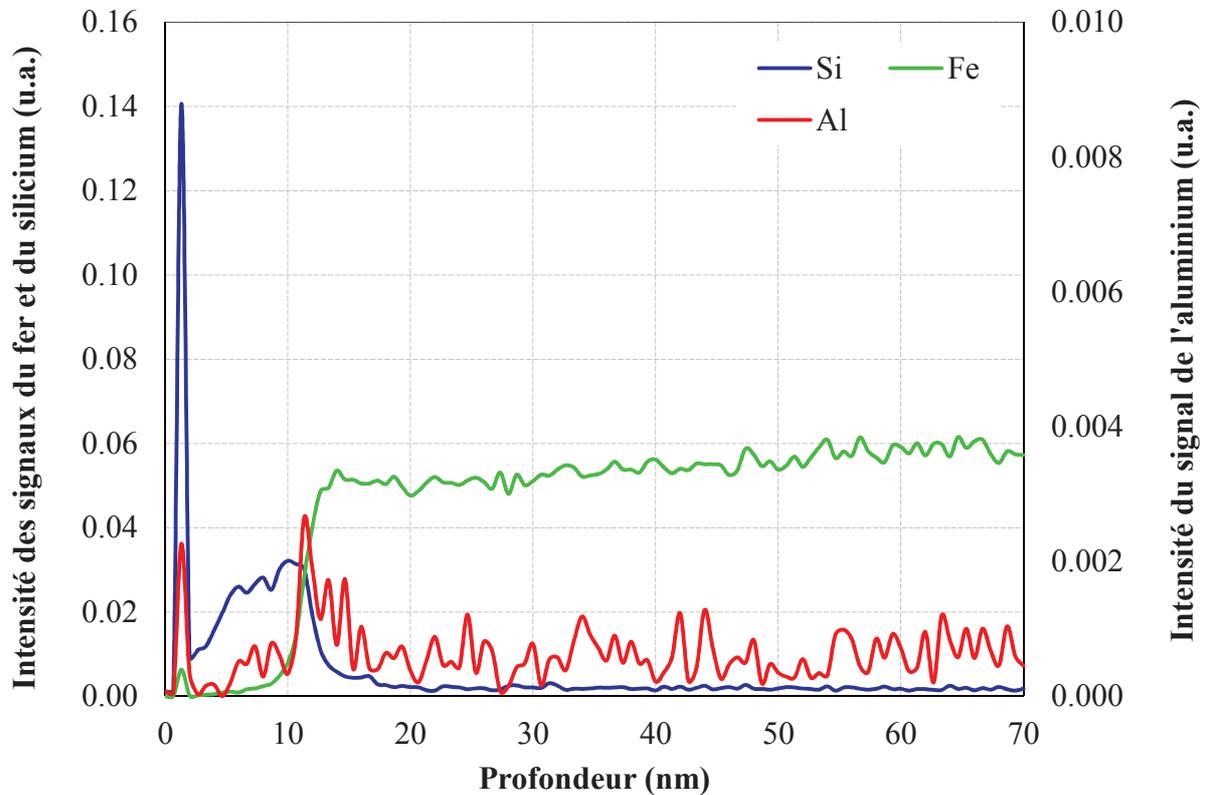


Figure 6.13 – Profils *SDL* des intensités des signaux du fer, du silicium et de l'aluminium de l'alliage $FeSi0.07$ après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s.

Les figures 6.14 et 6.15 présentent l'évolution de la teneur massique en silicium dans la gamme de profondeur couvrant les premiers soixante-dix nanomètres en partant de l'extrême surface pour nos différentes nuances d'aciers ($FeSi0.04$ à $FeSi0.1$ (fig. 6.14), $FeSi0.25$ et $FeSi0.5$ (fig. 6.15)) recuits à 800 °C sous atmosphère $N_2 - 5\%$ vol. H_2 avec un palier de 60 s. Nous avons choisi de représenter les deux groupes d'aciers séparément afin d'adapter les échelles relatives à la teneur massique.

Nous observons sur ces différents profils (fig. 6.14 et 6.15) une forte teneur massique en silicium à l'extrême surface jusqu'à la profondeur de 20 nanomètres, qui correspond probablement à la hauteur maximale des particules d'oxydes [58]. Les aciers $FeSi0.06$, $FeSi0.07$ et $FeSi0.1$ présentent un enrichissement fort en silicium avec des valeurs dépassant 5% en masse pour les deux premières nuances (ce qui représente plus de 70 fois la composition initiale en silicium dans le cœur de l'acier (0,06 % en masse)). Les aciers $FeSi0.25$ et $FeSi0.5$ présentent un très fort enrichissement en silicium avec des valeurs atteignant 28 % en masse, soit plus de 110 fois la composition initiale en silicium dans le cœur de l'acier $FeSi0.25$ et plus de 50 fois celle contenue dans l'acier $FeSi0.5$.

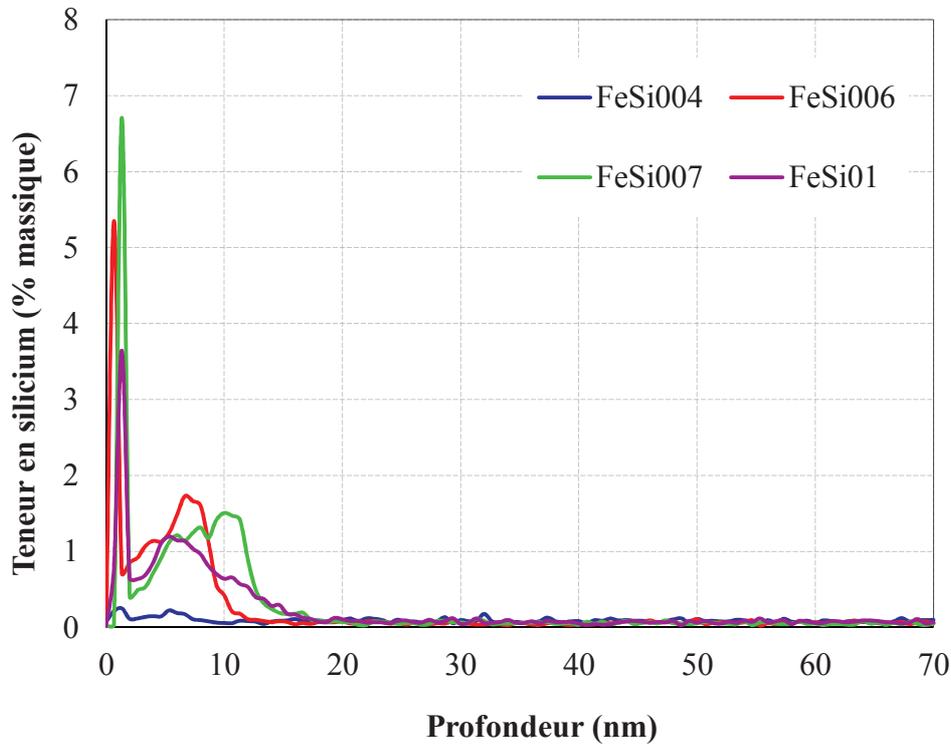


Figure 6.14 – Profils *SDL* de la teneur massique en silicium pour les alliages ($FeSi0.04$, $FeSi0.06$, $FeSi0.07$ et $FeSi0.1$) après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s .

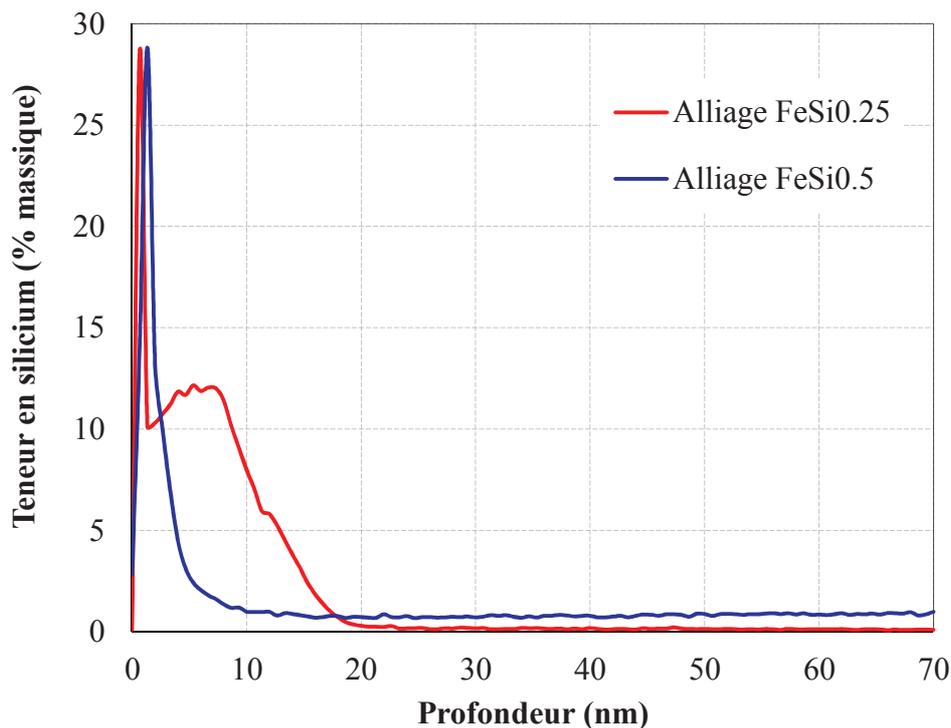


Figure 6.15 – Profils *SDL* de la teneur massique en silicium pour les alliages $FeSi0.25$ et $FeSi0.5$ après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s .

Sur ces différents profils obtenus à la *SDL* (fig. 6.14), nous pouvons observer un enrichissement en silicium d'autant plus important que la teneur initiale en silicium contenue dans la nuance considérée est élevée. Nous pouvons noter que l'alliage $FeSi0.04$ qui ne contient que très peu ou pas d'oxydes, ne présente qu'un très faible enrichissement en silicium à l'extrême surface, contrairement aux autres nuances du groupe qui subissent un enrichissement assez marqué en silicium.

Les alliages $FeSi0.25$ et $FeSi0.5$ présentent également les enrichissements en silicium les plus élevés, ce qui est probablement dû à la présence d'un film d'oxyde dense à l'extrême surface, comme nous l'avons observé sur les images obtenues au $MEB-FEG$. L'enrichissement en silicium est moins important pour l'alliage $FeSi0.5$ que pour l'alliage $FeSi0.25$, peut-être parce que cet alliage se couvre rapidement d'un film de silice compact qui limite ensuite l'oxydation.

Pour l'acier $IFTi$, nous nous sommes limités aux résultats expérimentaux publiés dans le rapport ILZRO [93]. Les résultats de cette étude montrent un enrichissement en silicium, aluminium, manganèse et bore dans les mêmes conditions de recuit que les nôtres.

6.2.3. Paramètres géométriques des oxydes

Le tableau 6.1 présente les moyennes de densité surfacique des particules $n_{particules}$, de taux de couverture f_{oxydes} , de diamètre de Féret maximal $D_{Féret}$ déterminées à partir de l'analyse des images obtenues au $MEB-FEG$. L'écart-type indiqué provient de la moyenne des paramètres mesurés pour l'ensemble des précipités présents sur plusieurs des images que nous avons pu réaliser. Pour chacun de nos alliages, nous avons effectué le traitement d'images sur une série de trois expériences en prenant en compte cinq images choisies aléatoirement sur les substrats pour chaque essai réalisé. L'aire moyenne correspond à la moyenne des aires occupées par une particule prise individuellement. En raison de la présence de film d'oxydes sur la surface des alliages $FeSi0.25$ et $FeSi0.5$, nous n'avons pas accès aux différents caractéristiques géométriques des oxydes ($n_{particules}$, f_{oxydes} ...). L'alliage $FeSi0.04$ n'est pas présenté dans le tableau 6.1 en raison de l'absence de particules à la surface de l'échantillon, le taux de couverture correspondant est de 0 %.

| Température (°C) | <i>IFTi</i> | <i>FeSi 0.06</i> | <i>FeSi 0.07</i> | <i>FeSi 0.1</i> | <i>FeSi 0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>FeSi0.5</i> |
|-------------------------------------|-------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|
| $n_{particules}$ (nbre/ μm^2) | 248 ± 96 | 745 ± 80 | 690 ± 45 | 490 ± 150 | 1290 ± 400 | — | — |
| f_{oxydes} (%) | 14 ± 3 | 12 ± 1 | 18 ± 3 | 25 ± 2 | 32 ± 3 | 100 | 100 |
| $D_{Féret}$ (nm) | 29 ± 3 | 15 ± 2 | 24 ± 3 | 42 ± 20 | 20 ± 6 | — | — |
| Aire moyenne (nm ²) | 68 ± 12 | 121 ± 60 | 280 ± 90 | 358 ± 200 | 195 ± 45 | — | — |

Tableau 6.1 – Tableau récapitulatif des valeurs moyennes obtenues sur nos échantillons après le traitement d'images.

Avec les images $MEB-FEG$ présentées sur les figures 6.5 à 6.12, nous pouvons observer que la fraction de surface couverte par les particules d'oxydes augmente lorsque la teneur en silicium contenue dans l'alliage augmente. Cette observation est confirmée par les résultats présentés dans le tableau 6.1.

Comme nous pouvons l'observer dans le tableau 6.1, le nombre de particules par unité de surface diminue lorsque la teneur en silicium augmente, sauf pour l'alliage $FeSi0.15$ qui présente un nombre de particules deux fois plus élevé que dans le cas des autres alliages avec un diamètre de Féret moyen des particules de l'ordre de 20 nm, plus faible que dans le cas des alliages $FeSi0.06$ et $FeSi0.07$. Cette tendance peut être un artefact dû à la difficulté de séparer les particules lorsqu'elles sont présentes dans un chapelet. Nous observons un écart-type élevé sur l'aire moyenne occupée par les particules sur la surface de l'alliage $FeSi0.1$ en raison de la présence de particules sous forme de chapelets, pouvant entraîner une estimation imprécise.

Le tableau 6.2 présente les valeurs de rugosité moyenne R_a et de rugosité maximale R_{max} mesurées par microscopie interférométrique. Pour chacune de nos différentes nuances, nous avons mesuré la rugosité sur une série de trois échantillons recuits à 800 °C sous atmosphère N_2-H_2 (5% vol.) avec un palier de 60 s. Afin d'obtenir des valeurs de rugosité représentatives de nos surfaces, nous avons subdivisé chaque échantillon en cinq zones distinctes. Pour chaque zone, nous avons effectué une série de cinq mesures de

rugosité. Les valeurs présentées dans le tableau 6.2 sont des moyennes réalisées sur l'ensemble de ces mesures.

| Substrats | <i>IFTi</i> | <i>FeSi 0.04</i> | <i>FeSi 0.06</i> | <i>FeSi 0.07</i> |
|----------------|-------------|------------------|------------------|------------------|
| R_a (nm) | 6 ± 2 | 5 ± 1 | 4 ± 1 | 3 ± 1 |
| R_{max} (nm) | 45 ± 8 | 110 ± 12 | 24 ± 3 | 28 ± 2 |

| Substrats | <i>FeSi 0.1</i> | <i>FeSi 0.15</i> | <i>FeSi0.25</i> | <i>FeSi0.5</i> |
|----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|
| R_a (nm) | 6 ± 2 | 5 ± 1 | 5 ± 1 | 5 ± 1 |
| R_{max} (nm) | 128 ± 23 | 112 ± 15 | 130 ± 24 | 126 ± 31 |

Tableau 6.2 – Valeurs moyennes de la rugosité de surface de nos différents échantillons après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s.

Comme dans le cas des alliages recuits dans le four de mouillage (2.2.1.), nous notons que malgré la germination et la croissance des oxydes en surface, la rugosité moyenne de ces substrats reste assez faible : seulement quelques nanomètres pour tous nos substrats. Ces résultats permettent de supposer que la rugosité aura peu d'influence sur le mouillage de ces substrats par les métaux liquides.

6.3. Prédiction du mouillage sur ces surfaces

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord présenter une étude comparative sur l'état de surface des différents substrats obtenus après les deux types de traitement thermique que nous avons étudiés (recuit long du four de mouillage / recuit court représentatif du recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation en continu). Nous nous appuyerons sur les résultats de l'analyse des images *MEB—FEG* pour comparer les états de surface à partir des paramètres géométriques tels que la fraction de surface couverte par les oxydes et l'estimation des distances séparant des particules d'oxydes voisines. Ensuite, en se fondant sur les résultats obtenus lors de nos expériences de mouillage associées au recuit long dans les systèmes constitués d'alliages binaires *Fe – Si* et de l'alliage liquide *Zn – Al (0,2 %m.) – Fe (0,015 %m.)*, nous énoncerons quelques hypothèses sur le mouillage des alliages binaires après le recuit court représentatif du recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation en continu. Enfin, nous discuterons de l'effet de l'énergie cinétique sur le mouillage dans le cas d'un recuit industriel.

6.3.1. Comparaison des surfaces recuit court / recuit long

Les figures 6.16 à 6.23 présentent les micrographies *MEB—FEG* de la surface des différents substrats étudiés après les traitements thermiques. Chaque figure regroupe une image de la surface du substrat associé au recuit long (image (a) de la figure correspondante) et une image de la surface du substrat associé au recuit court représentatif du recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation en continu (image (b) de la figure correspondante).

Acier IFTi

Dans les deux cas de recuit, la surface de l'acier *IFTi* (fig. 6.16 –(a) et (b)) est partiellement couverte de particules d'oxydes de forme globulaire réparties au centre des grains et de particules allongées en forme de chapelets sur les joints de grains. Les particules d'oxydes sont plus petites dans le cas du recuit court. Les résultats de l'analyse d'images (tableau 3.2 et 6.1) montre que la fraction de surface couverte par les particules d'oxydes est plus élevée dans le cas où l'acier subit un recuit long. En effet, nous avons

obtenu un taux de couverture par les oxydes de 28 ± 6 % pour l'acier après le recuit long à comparer à 14 ± 3 % pour l'acier après le recuit court représentatif du recuit continu des lignes industrielles de galvanisation. La distance entre les particules semble plus importante dans le cas de l'acier après un recuit long (fig. 6.16-a).

FeSi0.04

Quel que soit le type de recuit (recuit long / recuit court), l'alliage *FeSi0.04* ne présente que quelques particules d'oxydes à sa surface. Nous observons un fort facettage de la surface des grains dans les deux cas (fig. 6.17). Sur l'image de la surface de l'alliage après le recuit court (fig. 6.17-b), nous pouvons voir des particules dont la taille ne dépasse pas 2 nanomètres.

FeSi0.06

Nous observons sur les micrographies *MEB—FEG* (fig. 6.18) que la surface de l'alliage *FeSi0.06* recuit est partiellement couverte de particules d'oxydes réparties uniformément sur les grains. Les particules sont très petites dans le cas du recuit court (fig. 6.18-b) avec une fraction de surface couverte de l'ordre de 12 %. Dans le cas du recuit long (fig. 6.18-a), la surface est environ deux fois plus couverte que dans le cas du recuit court, avec un taux de couverture de l'ordre de 23 %.

FeSi0.07

La surface de l'alliage *FeSi0.07* après un recuit long (fig. 6.19-a) est comparable à celle de l'alliage *FeSi0.06* recuit dans les mêmes conditions. La fraction de surface de l'alliage *FeSi0.07* couverte par les particules d'oxydes est de l'ordre de 26 % dans le cas du recuit long. Dans le cas du recuit court (fig. 6.19-b), la surface de l'alliage est couverte de petites particules très resserrées sous forme de chapelets. Le taux de couverture obtenu sur cet alliage dans le cas du recuit court est de l'ordre de 18 %.

FeSi0.1

La surface de l'alliage *FeSi0.1* (fig. 6.20) est couverte de particules globulaires et de longs oxydes composés de plusieurs petites particules dans les deux cas de recuit. Ces longs oxydes peuvent s'étendre sur plusieurs dizaines de nanomètres sur la surface du grain. La fraction de surface couverte par les oxydes de l'alliage *FeSi0.1* après un recuit long (fig. 6.20-a) est de l'ordre de 34 %. Dans le cas du recuit court (fig. 6.20-b), le taux de couverture est de l'ordre de 25 %.

FeSi0.15

La surface de l'alliage *FeSi0.15* est couverte à plus de 30 % par les particules d'oxydes dans les deux cas de recuit (43 % dans le cas du recuit long et 32 % dans le cas du recuit court). Dans le cas du recuit long (fig. 6.21-a), la surface est couverte de grosses particules d'une centaine de nanomètres de diamètre qui se regroupent par deux ou par trois. La surface de l'alliage après un recuit court (fig. 6.21-b) est couverte de plus petites particules très rapprochées les unes par rapport aux autres.

FeSi0.25 et FeSi0.5

Ces deux alliages sont couverts d'un film composé d'un grand nombre de particules dans les deux cas de recuit. Le film de l'alliage *FeSi0.25* (fig. 6.22) est moins dense que celui formé sur la surface de l'alliage *FeSi0.5* (fig. 6.23).

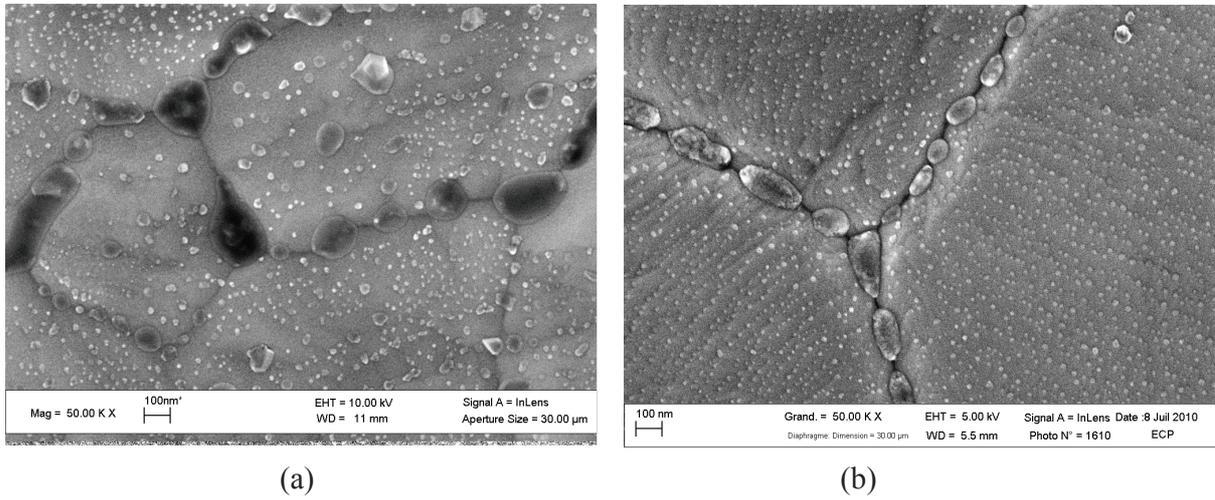


Figure 6.16 – Comparaison des états de surface de l'acier *IFTi* en fonction du type de recuit (a) micrographie *MEB—FEG* après le recuit long et (b) micrographie *MEB—FEG* après le recuit court.

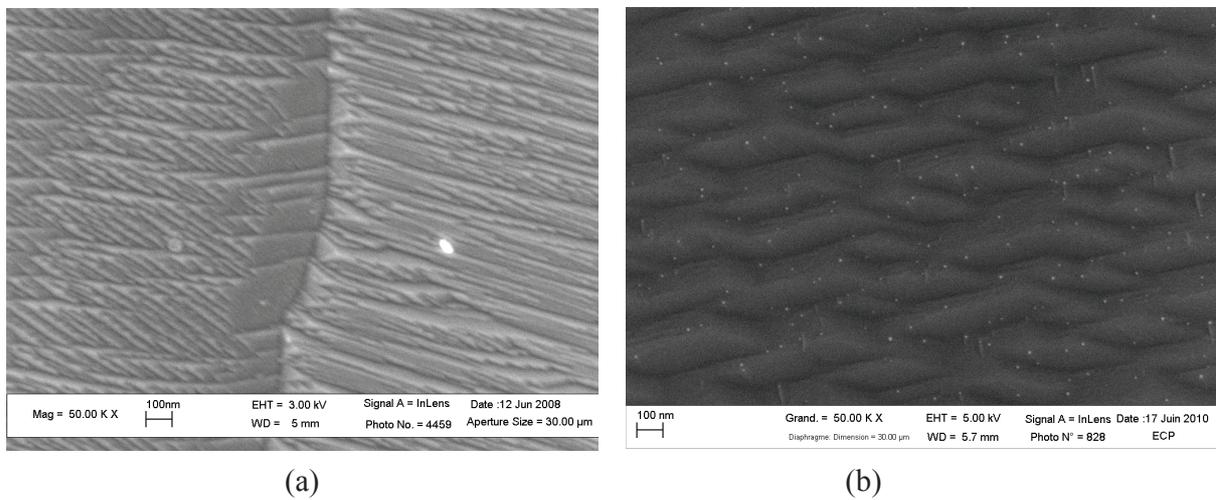


Figure 6.17 – Comparaison des états de surface de l'alliage *FeSi0.04* en fonction du type de recuit (a) micrographie *MEB—FEG* après le recuit long et (b) micrographie *MEB—FEG* après le recuit court.

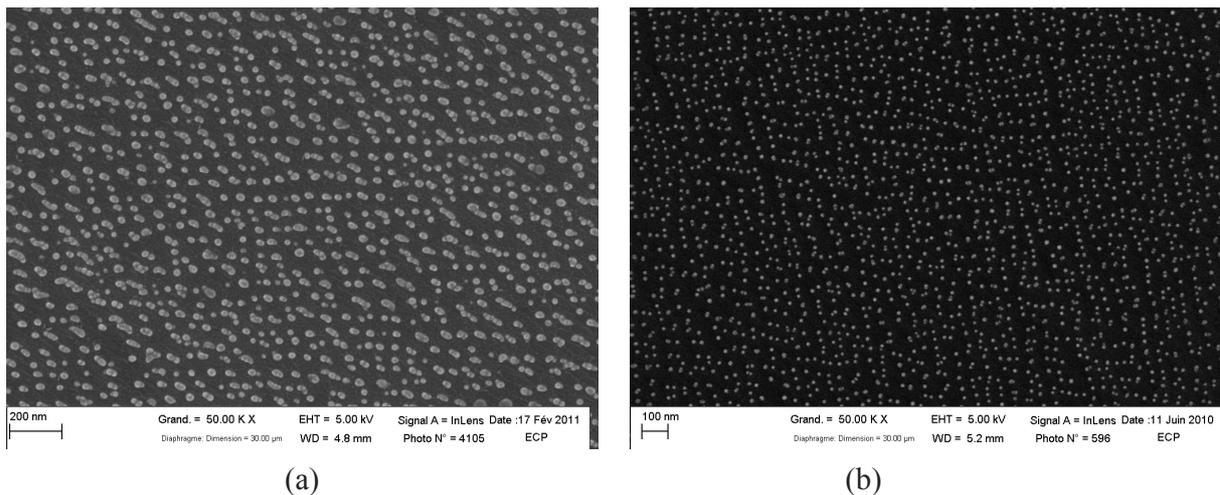


Figure 6.18 – Comparaison des états de surface de l'alliage *FeSi0.06* en fonction du type de recuit (a) micrographie *MEB—FEG* après le recuit long et (b) micrographie *MEB—FEG* après le recuit court.

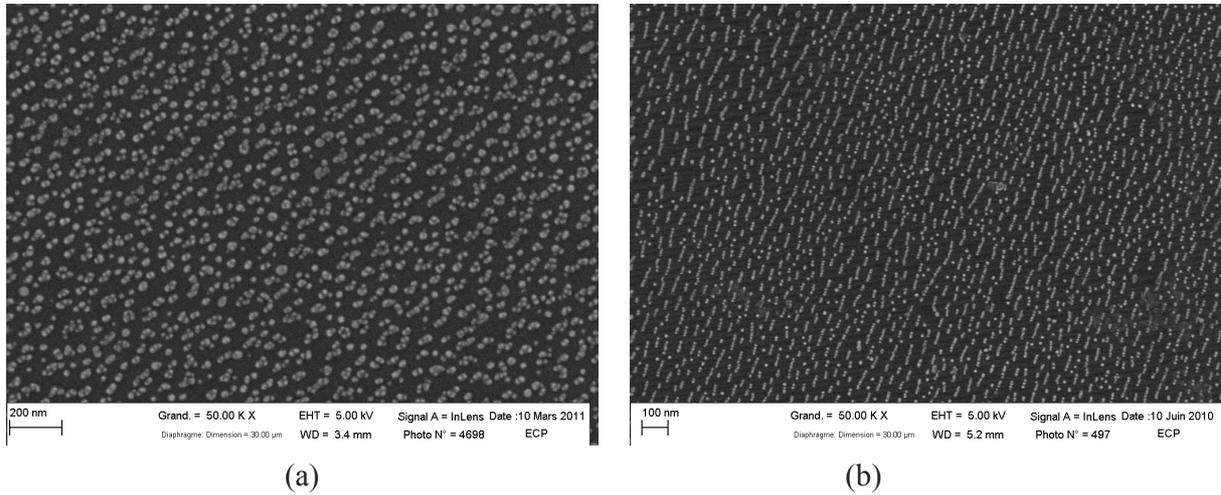


Figure 6.19 – Comparaison des états de surface de l’alliage $FeSi_{0.07}$ en fonction du type de recuit (a) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit long et (b) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit court.

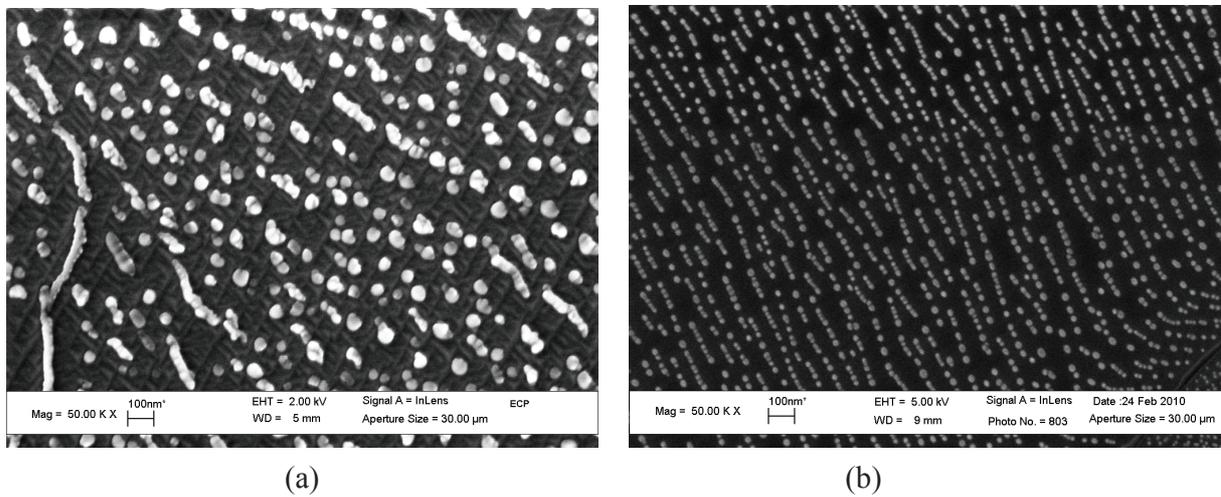


Figure 6.20 – Comparaison des états de surface de l’alliage $FeSi_{0.1}$ en fonction du type de recuit (a) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit long et (b) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit court.

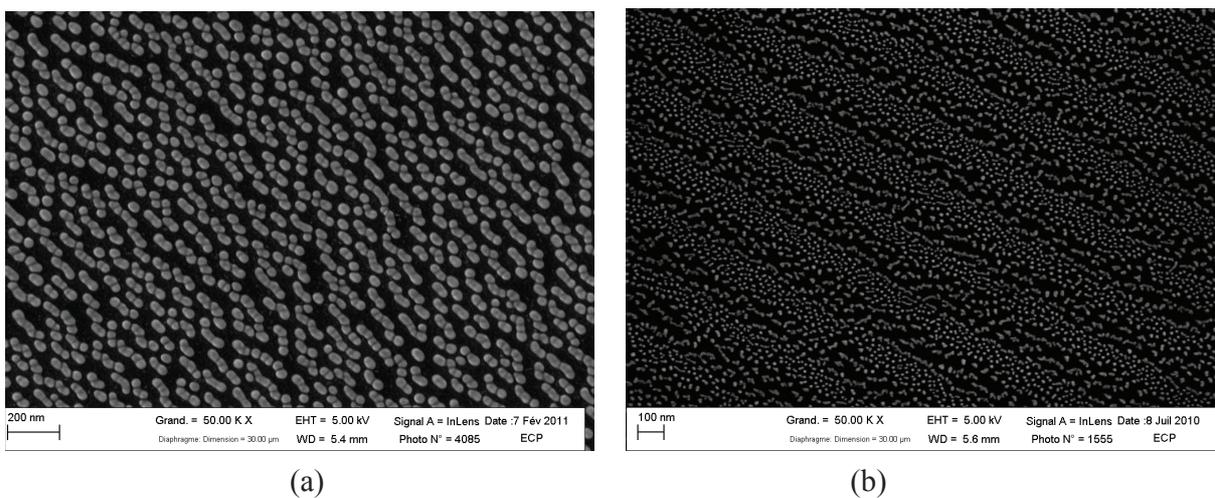


Figure 6.21 – Comparaison des états de surface de l’alliage $FeSi_{0.15}$ en fonction du type de recuit (a) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit long et (b) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit court.

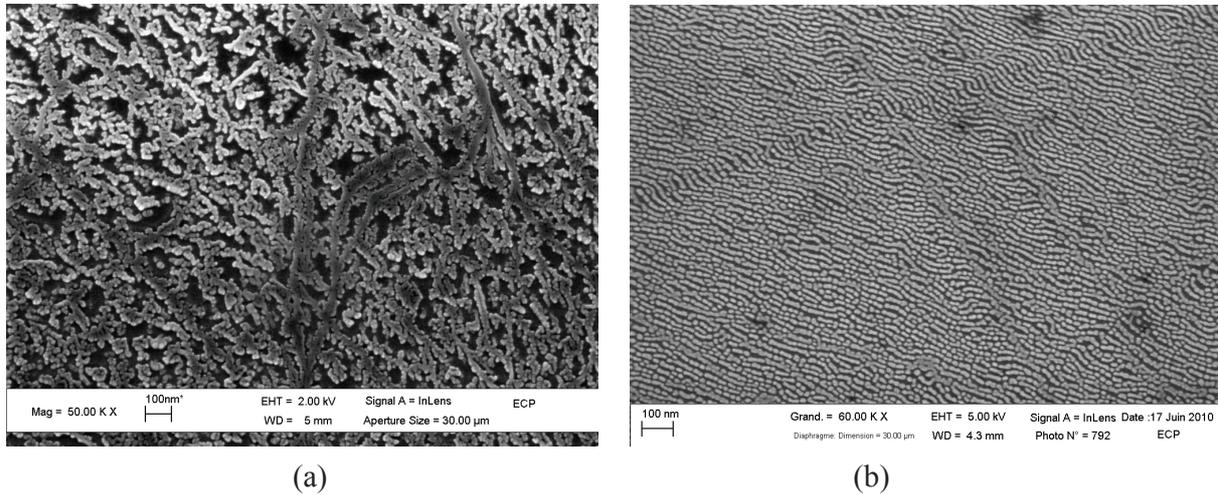


Figure 6.22 – Comparaison des états de surface de l’alliage $FeSi_{0.25}$ en fonction du type de recuit (a) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit long et (b) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit court.

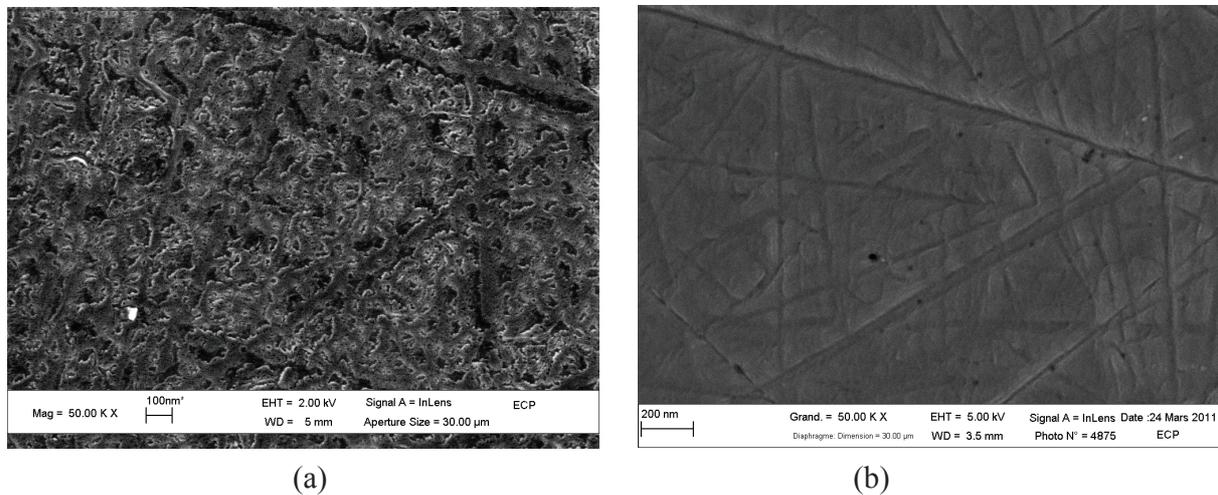


Figure 6.23 – Comparaison des états de surface de l’alliage $FeSi_{0.5}$ en fonction du type de recuit (a) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit long et (b) micrographie $MEB-FEG$ après le recuit court.

6.3.2. Mouillage des surfaces hétérogènes

Les résultats de nos expériences de mouillabilité réalisées dans les systèmes constitués de l’alliage liquide $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer et d’alliages binaires $Fe - Si$ ont montré que le mouillage est très sensible à l’état de surface du substrat solide. Après l’étape de recuit long, la surface des alliages est partiellement couverte de particules de silice avec des taux de couverture qui varient entre 0 et 100 %. Nous avons vu que lorsque la teneur en silicium contenue dans l’alliage augmente, le taux de couverture par les oxydes augmente également entraînant une détérioration du mouillage. En se fondant sur les résultats du mouillage associé au recuit long, nous allons poser des hypothèses concernant le mouillage après le recuit court (représentatif du recuit continu des lignes industrielles de galvanisation) de ces alliages binaires.

La comparaison de l’état de surface des alliages après les deux types de recuit montre que les surfaces obtenues dans le cas du recuit court présentent des taux de couverture par les oxydes plus que les surfaces obtenues après le recuit long. Le tableau 6.3 récapitule les valeurs de fractions de surface moyenne couverte par les oxydes après l’un des deux recuits. Pour l’alliage $FeSi_{0.04}$, nous avons considéré un taux

de couverture de 0 % comme dans le cas du fer pur car nous n'avons pu observer que quelques rares particules sur certains grains.

| Substrats | <i>FeSi0.06</i> | <i>FeSi0.07</i> | <i>FeSi0.1</i> | <i>FeSi0.15</i> |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Recuit long | 23 ± 3 | 26 ± 2 | 38 ± 8 | 43 ± 5 |
| Recuit court | 12 ± 1 | 18 ± 3 | 25 ± 2 | 32 ± 3 |

Tableau 6.3 – Tableau récapitulatif des valeurs de taux de couverture en fonction du type de recuit.

D'après les résultats du mouillage par l'alliage de zinc (tableau 4.2) du *Fer pur* ($22 \pm 7^\circ$) et de l'alliage *FeSi0.04* ($20 \pm 10^\circ$), nous pouvons déduire que l'alliage *FeSi0.04* recuit dans les conditions du recuit continu des lignes industrielles de galvanisation doit être mouillé par l'alliage liquide *Zn – Al* (0,2 %m.) saturé en fer avec un angle de l'ordre de 20° .

L'alliage *FeSi0.06* après un recuit court présente un taux de couverture par les oxydes à peu près deux fois plus faible (12 %) que le taux de couverture obtenu après le recuit long (23 %). Étant donné que l'angle de contact final obtenu pour l'alliage *FeSi0.06* après un recuit long est de l'ordre de 32° , nous pouvons nous attendre à un meilleur mouillage dans le cas où l'alliage subit un recuit court, d'autant plus que les particules sont assez espacées pour permettre un bon contact entre la matrice ferritique et le métal liquide. L'alliage *FeSi0.07* après un recuit court est couvert de particules d'oxydes avec un taux de couverture de 18 %. Il sera également probablement mouillé par l'alliage de zinc liquide.

La surface de l'alliage *FeSi0.07* après un recuit long est partiellement couverte par les oxydes avec un taux de couverture de l'ordre de 26 %, l'angle de contact obtenu dans ce cas varie entre 22 et 75° . Dans les conditions de notre dispositif expérimental de mouillage, ce taux de couverture par les oxydes correspondait au début de la transition vers les systèmes non mouillants.

Les résultats du mouillage associé au recuit long ont en effet montré que nos alliages binaires ne sont pas bien mouillés par l'alliage de zinc liquide lorsque le taux de couverture par les oxydes dépasse une valeur d'environ 25 %. Cette observation nous permet d'estimer que l'alliage *FeSi0.1* ($f_{oxydes} = 25 \pm 2\%$) sera probablement à la transition entre mouillage et non mouillage dans les conditions opératoires de l'expérience de chute de goutte (énergie cinétique initiale de l'ordre de 3.10^{-5} J). L'alliage *FeSi0.15* ($f_{oxydes} = 32 \pm 3\%$) ne sera probablement pas mouillé par l'alliage liquide *Zn – Al* (0,2 %m.) saturé en fer. Les alliages *FeSi0.25* et *FeSi0.5* après un recuit court ne seront pas mouillés par l'alliage de zinc, avec un comportement similaire à celui obtenu sur ces mêmes alliages après un recuit long. Effectivement, en raison de la présence du film d'oxydes, nous pouvons nous attendre à ce que la goutte de liquide rebondisse sur la surface avec un angle de contact final de l'ordre 150° .

Ces réflexions sont uniquement fondées sur le taux de couverture par les oxydes. Comme on l'a vu, les diamètres de particules sont aussi très différents après un recuit long ou un recuit court. Ce diamètre et la distance entre les particules d'oxydes peuvent modifier le comportement des surfaces pour le mouillage par un alliage de zinc, surtout pour la transition entre mouillage et non mouillage.

6.3.3. Effet de l'énergie cinétique

Nous avons pu montrer dans le chapitre V que l'augmentation de l'énergie cinétique (ou de la vitesse d'impact de la goutte lors de sa chute) entraîne une amélioration du mouillage dans les conditions de notre montage expérimental. En effet, lorsque l'énergie cinétique de la goutte est élevée, nous obtenons pour l'acier *IFTi* un angle de contact proche de l'angle obtenu sur un substrat de *Fer pur*.

Les expériences de mouillabilité qui nous ont permis de mettre en évidence l'effet de l'énergie cinétique sur le mouillage ont été réalisées dans le système constitué de l'alliage liquide Zn – Al (0,2 %m.) saturé en fer et de substrats d'acier *IFTi*. Après le recuit long, la surface de l'acier *IFTi* est partiellement couverte de petites particules au centre des grains et de plus grosses particules de forme lenticulaire aux joints de grains (*fig. 6.16*). Le taux de couverture par les oxydes obtenu à l'issue du recuit long est de l'ordre de 28 %. Dans le cas où cet acier subit un recuit court, la surface est couverte de particules de plus petites tailles et la fraction de surface couverte par les oxydes est deux fois plus faible (12 %) que dans le cas du recuit long. Ces constatations nous laissent penser que le mouillage de l'acier *IFTi* sera probablement meilleur dans le cas du recuit court (représentatif du recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation). Le mouillage forcé sur cet acier aboutira à des résultats satisfaisants.

Conclusions et perspectives

La galvanisation en continu des tôles d'acier est le procédé le plus répandu pour l'élaboration de revêtements en zinc destinés à protéger l'acier contre la corrosion. Avant leur immersion dans le bain de zinc, les tôles d'acier sont recuites dans le but de recristalliser la surface et de réduire les oxydes de fer ce qui favorise le mouillage par le zinc liquide. Cependant, au cours du recuit à 800 °C sous atmosphère N_2-H_2 (5 %vol.), les éléments d'addition les moins nobles tels que le silicium, le manganèse et l'aluminium diffusent vers la surface où ils ségrègent et s'oxydent sous forme de particules nanométriques ou de films qui ne sont pas mouillés par le zinc liquide. Pour notre travail, nous avons étudié le mouillage de surfaces de fer métallique partiellement couvertes de particules d'oxydes par un alliage de zinc caractéristique d'un bain de galvanisation.

Dans le cadre de notre étude de l'influence de l'oxydation sélective sur le mouillage par l'alliage de zinc liquide ($Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer), nous avons choisi sept alliages binaires de fer et de silicium élaborés en laboratoire, avec des teneurs en silicium comprises entre 0,04 et 0,5 % en masse de silicium pour obtenir des taux de couverture de la surface par les particules de silicium allant respectivement de 0 à 100 %. Nous avons choisi d'utiliser ces alliages binaires de fer et de silicium afin de simplifier le problème par rapport à un acier industriel typique. D'une part, cela nous a permis d'isoler l'effet de l'oxydation sélective du silicium par rapport aux autres éléments d'addition tels que le manganèse, l'aluminium, le vanadium et le titane. Et d'autre part, le silicium est l'un des éléments qui pose le plus de problèmes d'oxydation et de mouillage sur les lignes industrielles de galvanisation.

Dans notre montage d'étude de la mouillabilité, les substrats de fer et de silicium sont tout d'abord recuits à haute température dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène contenant une faible pression partielle d'eau. Ce recuit est qualifié de recuit long car il est réalisé dans l'enceinte d'un four à résistances et dure environ 2 heures. À l'issue de ce recuit, les surfaces sont partiellement ou totalement couvertes de particules de silice. L'analyse des images obtenues au microscope électronique à balayage a permis de mesurer le taux de couverture par la silice. À partir d'une certaine teneur en silicium, la surface des substrats après un recuit long est complètement couverte d'un film de silice. Cette valeur limite correspond à l'alliage contenant une teneur de 0,25 % en masse de silicium.

Les résultats de nos expériences de mouillage pour ces systèmes constitués de substrats solides de fer et de silicium et d'un alliage liquide de zinc montrent que la mouillabilité des alliages binaires après un recuit long se dégrade lorsque la teneur en silicium augmente. Cette détérioration du mouillage peut s'expliquer par le fait que la fraction de surface couverte par les particules de silice augmente lorsque la teneur en silicium contenue dans le substrat augmente.

Les substrats qui sont mouillés par l'alliage de zinc liquide présentent un taux de couverture par la silice inférieur à 25%. Dans ce cas, l'angle de contact initial est supérieur à l'angle de contact final. Cette différence d'angles de contact s'explique par la formation d'un alliage intermétallique à l'interface entre le solide et le liquide. Pour ces systèmes réactifs, on remarque également que l'angle de contact final diminue lorsque la vitesse d'impact V_0 augmente. Le mouillage est forcé et, du fait de la formation du composé intermétallique à l'interface, la goutte se trouve ancrée dans les anfractuosités du composé nouvellement créé.

Dans le cas des substrats qui ne sont pas mouillés par le zinc liquide (taux de couverture par la silice supérieur à 38%), l'angle de contact initial est du même ordre de grandeur que l'angle de contact final. L'angle de contact final est proche de l'angle de Cassie calculé pour une surface silice / air. La goutte

semble donc reposer sur une surface composite de silice et d'air piégé dans les anfractuosités de la couche de silice. Le métal liquide n'entre pas en contact avec le fer métallique.

La transition d'une situation de mouillage à une situation de non-mouillage est trouvée à un taux de couverture par la silice de l'ordre de 34 % avec notre dispositif expérimental.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le mouillage dynamique d'un acier industriel après un recuit long par un alliage de zinc et d'aluminium (0,2 %m.) saturé en fer par la méthode de la chute de goutte. L'acier est partiellement couvert de particules d'oxydes (28 % de la fraction de surface est couverte par les oxydes). Dans nos expériences, nous avons forcé le mouillage en augmentant la vitesse d'impact de la goutte sur la surface du substrat solide. Nos observations sont les suivantes :

- ✚ L'angle de contact final diminue lorsque l'énergie cinétique de la goutte augmente,
- ✚ Le diamètre d'étalement final augmente lorsque l'énergie cinétique augmente,
- ✚ Le diamètre d'étalement maximal augmente avec l'énergie cinétique et le temps nécessaire pour l'atteindre ne varie pas significativement (dans la gamme de vitesse d'impact étudiée).

Lorsqu'on augmente la vitesse d'impact de la goutte sur le substrat solide, on force l'étalement de la goutte et on obtient ainsi un diamètre d'étalement maximal plus élevé, en raison de la formation d'un composé intermétallique à l'interface qui bloque le recul de la goutte. Cette augmentation se traduit par un abaissement de l'angle de contact final, c'est-à-dire une amélioration du mouillage de l'acier par l'alliage de zinc et d'aluminium saturé en fer.

Le mouillage de l'acier est réactif avec la formation d'un composé riche en fer et en aluminium à la surface de l'acier sous la goutte. À la ligne triple, en fin d'étalement, il semble se former un composé fer – zinc, probablement en raison de l'appauvrissement en aluminium dans le coin de la ligne triple et à la difficulté d'y renouveler l'aluminium par diffusion.

Pour conclure l'étude, nous avons réalisé des recuits des mêmes substrats dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène (5 %vol.) à faible pression partielle d'eau et avec un profil thermique représentatif du recuit continu industriel. Ce recuit est qualifié de recuit court car il est réalisé à l'aide d'un four à lampes infrarouges et dure quelques minutes. Dans ces conditions, les alliages de fer et de silicium sont couverts de particules de silice de plus petite taille que dans le cas du recuit long et le taux de couverture est plus faible. À partir de ces constatations expérimentales et par comparaison avec les mesures de mouillage après un recuit long, une évaluation du mouillage par l'alliage de zinc liquide est proposée. En particulier, la transition entre le mouillage et le non mouillage pourrait se situer pour des alliages contenant entre 0,1 et 0,15 %mass. de silicium (dans les conditions de vitesse d'impact de notre dispositif de chute de goutte).

Pour finir le manuscrit, nous pouvons proposer des perspectives d'études à notre travail.

Pour le mouillage des substrats de fer et de silicium, nous pensons qu'il faudrait étudier l'influence de l'énergie cinétique initiale de la goutte sur la transition du mouillage au non mouillage. Nous avons positionné cette transition pour un taux de couverture par la silice aux alentours de 34% avec l'énergie cinétique initiale la plus faible pour notre dispositif expérimental. Il est probable que cette limite augmente en augmentant l'énergie cinétique initiale.

Nous pouvons également envisager de réaliser des essais supplémentaires avec des énergies cinétiques plus élevées afin de déterminer l'angle de contact minimal que nous pouvons obtenir lorsqu'on fait varier la vitesse d'impact de la goutte.

Il faudrait également essayer de transposer les résultats sur l'influence de l'énergie cinétique de notre dispositif de chute de goutte à l'entrée de la tôle d'acier dans le bain de galvanisation industriel. Par

exemple, nous pouvons essayer de trouver une relation entre la vitesse d'entrée de la tôle d'acier lors du procédé de galvanisation et l'énergie cinétique de la goutte lors de sa chute.

Il serait également intéressant de coupler un four de recuit court avec un dispositif de chute de goutte. Cet ensemble permettrait d'étudier le mouillage dans les véritables conditions industrielles. D'un point de vue plus fondamental, cela permettrait d'étudier le mouillage sur des surfaces hétérogènes avec des particules d'oxydes de plus petites dimensions.

Références bibliographiques

- [1] Eustathopoulos N., Nicholas M. G., and Drevet B., 1999, *Wettability at High Temperatures*, Elsevier Science Ltd, Oxford, UK.
- [2] Marder A. R., 2000, "The metallurgy of zinc-coated steel," *Progress in Materials Science*, **45**(3), pp. 191-271.
- [3] Schwartz A. M., and Tejada S. B., 1972, "Studies of Dynamic Contact Angle on Solids," *Journal of Colloid and Interface Science*, **38**(2), pp. 359-375.
- [4] Rowlinson J. S., and Widom B., 1982, *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford University Press, Oxford, UK.
- [5] Pascal P. S., 1847, *Œuvres complètes*, Imprimerie Royale, Paris, France.
- [6] Adamson A. W., 1967, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
- [7] DeGennes P. G., Brochard-Wyart F., and Quéré D., 2005, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, Paris - France.
- [8] Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., and Rolley E., 2009, "Wetting and Spreading," *Reviews of Modern Physics*, **81**, pp. 1-67.
- [9] Drevet B., Landry K., Vikner P., and Eustathopoulos N., 1996, "Influence of substrate orientation on wetting kinetics in reactive metal/ceramic systems," *Scripta Materialia*, **35**(11), pp. 1265-1270.
- [10] Mortensen A., Drevet B., and Eustathopoulos N., 1997, "Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting," *Scripta Materialia*, **36**(6), pp. 645-651.
- [11] Dezellus O., Hodaj F., and Eustathopoulos N., 2003, "Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting," *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, pp. 2797-2803.
- [12] Wenzel R. N., 1936, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Industrial & Engineering Chemistry*, **28**, pp. 988-994.
- [13] Cassie A. B. D., and Baxter S., 1944, "Wettability of porous surface," *Transactions of the Faraday Society*, **40**, pp. 546-551.
- [14] Cassie A. B. D., 1948, "Contact angles," *Discussion of the Faraday Society*, **3**, pp. 11-16.
- [15] Yost F. G., Michael J. R., and Eisenmann E. T., 1995, "Extensive wetting due to roughness," *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**(1), pp. 299-305.
- [16] Wolansky G., and Marmur A., 1999, "Apparent contact angles on rough surfaces: The Wenzel equation revisited," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **156**(1-3), pp. 381-388.
- [17] Morra M., Occhiello E., and Garbassi F., 1990, "Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements," *Advances in Colloid and Interface Science*, **32**(1), pp. 79-116.

- [18] Nakae H., Inui R., Hirata Y., and Saito H., 1998, "Effects of surface roughness on wettability," *Acta Materialia*, **46**(7), pp. 2313-2318.
- [19] Marmur A., 1994, "Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis," *Advances in Colloid and Interface Science*, **50**, pp. 121-141.
- [20] Johnson R. E., and Dettre R. H., 1964, "Contact angle hysteresis II. Contact angle measurements on rough surfaces," *Advances in Chemistry Series*, **43**, pp. 136-144.
- [21] DeJonghe V., 1990, "Contact angle hysteresis due roughness in four metal/sapphire systems," *Journal de Chimie Physique*, **87**, pp. 1623-1645.
- [22] LeNeindre B., 1993, "Tensions superficielles et interfaciales," *Les Techniques de l'ingénieur*.
- [23] Naidich Y. V., Voitovich R. P., and Zabuga V. V., 1995, "Wetting and spreading in heterogeneous solid surface-metal melt systems," *Journal of Colloid and Interface Science*, **174**(1), pp. 104-111.
- [24] DeJonghe V., and Chatain D., 1995, "Experimental study of wetting hysteresis on surfaces with controlled geometrical and/or chemical defects," *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**(4), pp. 1505-1515.
- [25] Zaïdi M., 2008, "Mouillabilité des surfaces hétérogènes fer-oxydes par le plomb et l'étain," *École Centrale Paris - Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux*, (Thèse) Paris - France.
- [26] Zaïdi M., Giorgi M.-L., Guillot J.-B., and Goodwin F., 2008, "Spreading of liquid lead droplets on metallic iron covered by silicon oxide particles or films," *Materials Science and Engineering A*, **495**, pp. 90-95.
- [27] Sangiorgi R., Muolo M.-L., Chatain D., and Eustathopoulos N., 1988, "Wettability and work of adhesion of nonreactive liquid metals on silica," *Journal of American Ceramic Society*, **71**(9), pp. 742-748.
- [28] Kumar G., and Prabhu K. N., 2007, "Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, **133**(2), pp. 61-89.
- [29] Liu G. W., Muolo M. W., Valenza F., and Passerone A., 2010, "Survey on wetting of SiC by molten metals," *Ceramics International*, **36**, pp. 1177-1188.
- [30] Yin L., Chauhan A., and Singler T. J., 2008, "Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems," *Materials Science and Engineering A*, **495**(1-2), pp. 80-89.
- [31] Protsenko P., Terlain A., Traskine V., and Eustathopoulos N., 2001, "The role of intermetallics in wetting in metallic systems," *Scripta Materialia*, **45**(12), pp. 1439-1445.
- [32] Kalogeropoulou S., Rado C., and Eustathopoulos N., 1999, "Mechanisms of reactive wetting: The wetting to non-wetting case," *Scripta Materialia*, **41**(7), pp. 723-728.
- [33] Ebrill N. J., 2000, "The influence of the 'steel entry temperature' on wetting and interfacial resistance in hot-dip galvanization," PhD Thesis in Department of Mechanical Engineering - University of Newcastle Callaghan, Australia.
- [34] Warren J. A., Boettinger W. J., and Roosen A. R., 1998, "Modeling reactive wetting," *Acta Materialia*, **46**(9), pp. 3247-3264.

- [35] Massalski T. B., Baker H., Bennet L. H., and Murray J. L., 1986, Binary alloy phase diagrams, American Society for metals, Ohio, USA.
- [36] Espié L., Drevet B., and Eustathopoulos N., 1994, "Experimental study of the influence of interfacial energies and reactivity on wetting in metal/oxide systems," *Metallurgical Materials Transactions A*, **25**(3), pp. 599-605.
- [37] Kritsalis P., Drevet B., Valignat N., and Eustathopoulos N., 1994, "Wetting transitions in reactive metal/oxide systems," *Scripta Metallurgica et Materialia*, **30**(9), pp. 1127-1132.
- [38] Landry K., Rado C., Voitovich R., and Eustathopoulos N., 1997, "Mechanisms of reactive wetting : The question of triple line configuration," *Acta Materialia*, **45**(7), pp. 3079-3085.
- [39] Alibeigi S., Kavitha R., Meguerian R. J., and McDermid J. R., 2011, "Reactive wetting of high Mn steels during continuous hot-dip galvanizing," *Acta Materialia*, **59**(9), pp. 3537-3549.
- [40] Bordignon L., and Vanden Eynden X., 2007, "Zinc wetting during hot-dip galvanizing," *La revue de métallurgie - CIT*, **6**, pp. 300 - 307.
- [41] Rado C., Kalogeropoulou S., and Eustathopoulos N., 1999, "Wetting and adhesion in metal-silicon carbide systems: The effect of surface polarity of SiC," *Scripta Materialia*, **42**(2), pp. 203-208.
- [42] Aziz S. D., and Chandra S., 2000, "Impact, recoil and splashing of molten metal droplets," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **43**(16), pp. 2841-2857.
- [43] Thoroddsen S. T., and Sakakibara J., 1998, "Evolution of the fingering pattern of an impacting drop," *Physics of Fluids*, **10**(6), pp. 1359-1374.
- [44] Chandra S., and Avedisian C. T., 1991, "On the Collision of a Droplet with a Solid Surface," *Mathematical, Physical and Engineering Sciences: Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **432**, pp. 13-41.
- [45] Ukiwe C., Mansouri A., and Kwok D. Y., 2005, "The dynamics of impacting water droplets on alkanethiol self-assembled monolayers with co-adsorbed CH₃ and CO₂H terminal groups," *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**(2), pp. 760-768.
- [46] Pasandideh-Fard M., Qiao Y. M., Chandra S., and Mostaghimi J., 1996, "Capillary effects during droplet impact on a solid surface," *Physics of Fluids*, **8**, pp. 650-659.
- [47] Clanet C., Beguin C., Richard D., and Quéré D., 2004, "Maximal deformation of an impacting drop," *Journal of Fluids Mechanics*, **517**, pp. 199-208.
- [48] Tang N.-Y., 2000, "Determination of liquid-phase boundaries in Zn-Fe-Mx systems," *Phase Equilibria*, **21**(1), pp. 70-77.
- [49] Lucas L. D., 1996, "Traité des matériaux métalliques," *Techniques de l'ingénieur*, **M66**, pp. 1-7.
- [50] Keene B. J., 1993, "Review of data for the surface tension of pure metals," *International Materials Reviews*, **38**(4), pp. 157-192.
- [51] <http://www.struers.com>, "Diagramme d'équilibre des phases Fe-C."
- [52] Massalski T. B., "Binary Alloy Phase Diagrams," **Volume 2**.

- [53] Rasband W., 2008, "Image J (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>)."
- [54] Reinking L., 2007, "ImageJ Basics," Word Journal of the International Linguistic Association.
- [55] Stalder A. F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., and Hoffmann P., 2006, "A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **286**(1-3), pp. 92-103.
- [56] Del Rio O. I., and Neumann A. W., 1997, "Axisymmetric drop shape analysis: Computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops," *Journal of Colloid and Interface Science*, **196**(2), pp. 136-147.
- [57] Stalder A. F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T., and Unser M., 2010, "Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **364**(1-3), pp. 72-81.
- [58] Ollivier Leduc A., 2009, "Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique," École Centrale Paris - Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, (Thèse) Paris - France.
- [59] Taine J., Iacona E., and Petit J. P., 2008, *Transferts Thermiques : Introduction aux Transferts d'énergies*, Dunod, quatrième édition - Paris, France.
- [60] Barin I., Knacke O., and Kubaschewski O., 1973, *Thermomechanical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stalheisen m.b.H., Düsseldorf, Germany.
- [61] Weast R. C., 1970, *Handbook of Physics and Chemistry*, 51 st edition, The Chemical Co., Cleveland, Ohio (USA).
- [62] Olejford I., Leijon W., and Jelvestam U., 1980, "Selective surface oxidation during annealing of steel sheets in N₂-H₂," *Applications of Surface Science*, **6**(3-4), pp. 241-255.
- [63] Fachinformationszentrum Karlsruhe, 2006, "National Institute of Standards and Technology: Inorganic Crystal Structure Database," ICSD, Karlsruhe, Germany.
- [64] Stadelmann P., 2006, "Java Electron Microscopy Simulation (JEMS) software," CIME-EPFL, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland.
- [65] Bordignon L., 2001, "Hydrodynamic Effects on Galvanizing of High Strength Steels," *ISIJ International*, **41**(2), p. 168.
- [66] Leijon W., Augustsson P. E., and Olejford I., 1988, "Surface Characteristics of Continuously Annealed Steel Sheet in Heat Treated and Pickled Conditions," *Surface Engineering*, **4**(3), pp. 250-258.
- [67] Chen S., 2007, Étude de la mouillabilité dans les systèmes Zn/oxydes et Zn/composés intermétalliques, Rapport de stage, Maizières-Lès-Metz et Paris.
- [68] Popel S. I., Zakharova T. V., and Pavlov V. V., 1975, "Kinetics zinc wetting spreading refractory metals," **3**, pp. 108-117.

- [69] Frenznick S., Swaminathan S., Stratmann M., and Rohwerder M., 2010, "A novel approach to determine high temperature wettability and interfacial reactions in liquid metal / solid interface," *Journal of Materials Science*, **45**(8), pp. 2106-2111.
- [70] Giorgi M.-L., 2000, "Études des cinétiques des réactions de galvanisation," *École Centrale Paris - Laboratoire d'Élaboration des Matériaux*.
- [71] Swaminathan S., Koll T., Pohl M., Wieck A. D., and Spiegel M., 2008, "Hot Dip Galvanizing Simulation of Interstitial Free Steel by Liquid Zinc Spin Coater: Influence of Dew Point on Surface Chemistry and Wettability," *Steel research International*, **79**(1), pp. 66 -72.
- [72] Yamaguchi H., and Hisamatsu Y., 1973, "Dissolution of iron in molten zinc in continuous sheet galvanizing," *Tetsu-To-Hagané*, **59**(1), pp. 131-141.
- [73] Goodwin F., and Silva E. A., 2002, "44th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings," *Iron and Steel Society*, XL, pp. 365-379.
- [74] Angeli G., Deinhammer H., Faderl J., Angeli J., Papst I., and Wolpers M., 2002, "Distribution and Composition of Surface Oxides on High Strength IF-Steels after Recrystallization Annealing," 44th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings *Iron and Steel Society*, XL, pp. 825-832.
- [75] Vanden Eynden X., Servais J.-P., and Lamberigts M., 2002, "Thermochemical Surface Treatment of Iron-Silicon and Iron-Manganese alloys," *Surface and Interface Analysis*, **33**(4), pp. 322-329.
- [76] Martinez C., Cremer R., Loison D., and Servais J.-P., 2001, "In-Situ Investigation on the Oxidation Behavior of Low Alloyed Steels Annealed under N₂-5%H₂ Protective Atmosphere," *Steel Research*, **72**(11-12), pp. 508-511.
- [77] Cvijovic I., Parezanovic I., and Spiegel M., 2006, "Influence of H₂-N₂ Atmosphere Composition and Annealing Duration on the Selective Surface Oxidation of Low-Carbon Steels," *Corrosion Science*, **48**, pp. 980-993.
- [78] Parezanovic I., and Spiegel M., 2005, "Selective Oxidation and Surface Segregation in High Strength Steels during Short Term Annealing in N₂-H₂ - Influence of B," *Steel Research International*, **76**(11), pp. 832-839.
- [79] Isobe M., Kato C., and Mochizuki K., 1998, "Effect of Additional Annealing on Hot-Dip Galvanizability of Si and Mn Added IF-Steel," 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, *Iron and Steel Society*, **XXXV**, pp. 121-125.
- [80] Hertveldt I., 2000, "Hot Dip Galvanizing and Galvannealing of Ti and Nb Stabilized Interstitial Free High Strength Steels," PhD Thesis, University of Ghent.
- [81] Loison D., Huin D., Lantéri V., Servais J.-P., and Cremer R., 2001, "Selective Oxidation of Fe-Mn Alloys: Surface Characterization and Modeling," *Galvatech'2001*, Brussels, Belgium, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, pp. 203-209.
- [82] Drillet P., Zermout Z., Bouleau D., and Mataigne J. M., 2001, "Selective Oxidation of IF-Ti Stabilized Steels during Recrystallisation Annealing, and Steel/Zinc Reactivity," *Galvatech'2001*, Brussels, Belgium, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, pp. 195-202.

- [83] Hertveldt I., Cooman B.-C., and Claesens S., 2000, "Influence of Annealing Conditions on the Galvanizability and Galvannealing Properties of Ti-Nb Interstitial Free Steels, Strengthened with Phosphorous and Manganese," *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A**(4), pp. 1225-1232.
- [84] Lamberigts M., and Servais J.-P., 1999, "Use of XPS to Investigate Surface Problems in ULC Deep Drawing Steels," *Applied Surface Science*, **144-145**(3), pp. 334-338.
- [85] Vanden Eynden X., Servais J.-P., Bordignon L., and Lamberigts M., 2001, "Application of Surface Analysis Techniques in the Investigation of Coating Metallurgical Problems," *Galvatech'2001*, Brussels, Belgium, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, pp. 187-194.
- [86] Suzuki Y., Kyono K., Kato C., and Mochizuki K., 2009, "Influence of B in Steel on the Morphology of Selectively Formed Mn-oxides on the Steel Sheet Surface during Recrystallization Annealing," *Tetsu-To-Hagané*, **88**(11), pp. 763-770.
- [87] Grabke H. J., Leroy V., and Viehhaus H., 1995, "Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation," *ISIJ International*, **35**(2), pp. 95-113.
- [88] Maigne J. M., Lamberigts M., and Leroy V., 1992, "Developments in the Annealing of Steel Sheets," *Proceedings of an International Symposium, TMS Ferrous Metallurgy Committee, 1991 Fall Meeting, Cincinnati, USA*, p. 511.
- [89] Drillet P., Zermout Z., Bouleau D., Maigne J. M., and Claessens S., 2004, "Proc. of the 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels," *Galvatech'04*, Chicago, USA, p. 1123.
- [90] Swaminathan S., and Spiegel M., 2007, "Thermodynamic and Kinetic Aspects on the Selective Surface Oxidation of Binary, Ternary and Quarternary Model Alloys," *Applied Surface Science*, **253**(10), pp. 4607-4619.
- [91] Ollivier Leduc A., Giorgi M. L., Zaidi M., Mazellier J., Hagh-Ashstiani P., Clavel M., and Guillot J. B., 2007, "Proc. of the 7th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels," *Galvatech'07*, Tooru Tsuru editors, Osaka, Japan, pp. 421-426.
- [92] Parezanovic I., and Spiegel M., 2004, "Proc. of the 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels," *Galvatech'04*, Chicago, USA, pp. 401-410.
- [93] Giorgi M.-L., Abel A., and Guillot J.-B., 2003, *ILZRO report: Fundamentals of High Strength Steel Wettability by Galvanizing Alloys - Continuous Annealing of High Strength Steels*, Châtenay-Malabry, France.
- [94] Raphaël S., 2003, "Les Secrets du Wafer," <http://www.x86-secret.com/popups/articleswindow.php?id=64>.
- [95] Chen Z. W., Sharp M., and Gregory J. T., 1990, "Fe-Al-Zn ternary phase diagram at 450°C," *Materials Science and Technolmogy*, **6**, pp. 1173-1176.
- [96] Grabke H. J., 1986, "Surface and Grain Boundary Segregation on and in Iron," *Steel Research*, **57**(4), pp. 178-185.

Nomenclature

Lettres latines

| | |
|------------|---|
| $\%m.$ | % massique |
| D | Diamètre d'étalement |
| D_{max} | Diamètre d'étalement maximal |
| D_0 | Diamètre initial de la goutte (supposée sphérique) |
| e | Épaisseur de la goutte au temps τ^* |
| E_{C1} | Énergie cinétique de la goutte au moment de l'impact |
| E_{S1} | Énergie de surface de la goutte au moment de l'impact |
| E_{S2} | Énergie de surface de la goutte au temps τ^* |
| F_c | Force agissant sur la ligne triple |
| g | Accélération de la pesanteur |
| l_c | Longueur capillaire |
| PG | Point de gel |
| R | Rayon de la goutte |
| r | Rugosité de Wenzel |
| R_a | Rugosité moyenne |
| R_{max} | Rugosité maximale |
| S | Paramètre d'étalement |
| T | Température |
| U | Vitesse d'étalement |
| V_0 | Vitesse d'impact de la goutte sur le substrat solide |
| W_{diss} | Énergie dissipée sous forme visqueuse au cours de l'étalement |

Lettres grecques

| | |
|----------------|-------------------------------------|
| β | Angle d'ouverture |
| $\theta(t)$ | Angle de contact dynamique |
| θ_a | Angle d'avancée |
| θ_C | Angle de Cassie |
| θ_I | Angle de contact initial |
| θ_F | Angle de contact final |
| θ_r | Angle de reculée |
| θ_W | Angle de Wenzel |
| θ_Y | Angle de Young |
| θ_{app} | Angle de contact apparent |
| η | Viscosité du liquide |
| ρ | Masse volumique du liquide |
| σ_{LV} | Tension superficielle du liquide |
| σ_{SL} | Tension interfaciale solide/liquide |

| | |
|---------------|---|
| σ_{SV} | Tension interfaciale solide/vapeur |
| τ^* | Temps d'étalement nécessaire pour que la goutte atteigne son diamètre d'étalement maximal |
| Ω | Volume visqueux |

Nombres adimensionnels

| | |
|------|--------------------|
| P | Nombre d'impact |
| Re | Nombre de Reynolds |
| We | Nombre de Weber |

Abréviations

| | |
|----------------|--|
| <i>AFM</i> | Microscope à force atomique |
| <i>EDS</i> | Spectroscopie X dispersive en énergie |
| <i>MEB—FEG</i> | Microscopie électronique à balayage à effet de champ |
| <i>MET</i> | Microscopie électronique en transmission |
| <i>LT</i> | Ligne Triple |
| <i>SDL</i> | Spectroscopie à décharge luminescente |
| <i>SIMS</i> | Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire |
| <i>XPS</i> | Spectroscopie de photoélectrons X |
| <i>XRD</i> | Diffraction des rayons X |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 – Schéma illustratif de la tension superficielle..... | 10 |
| Figure 1.2 – Goutte de rayon R et de pression interne P_{int} placée dans une atmosphère de pression P_{ext} | 10 |
| Figure 1.3 – Détermination de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur un substrat solide. 11 | |
| Figure 1.4 – Angle de contact à l'échelle macroscopique et microscopique [8]..... | 12 |
| Figure 1.5 – Les deux types de mouillage : (a) le mouillage partiel, et (b) le mouillage total. | 13 |
| Figure 1.6 – Hystérésis de l'angle de contact a) angle d'avancée et b) angle de reculée. | 14 |
| Figure 1.7 – Ancrage de la LT sur un défaut présent à la surface du solide [1,7]..... | 14 |
| Figure 1.8 – Ancrage de la LT sur un défaut chimique plus mouillable que le substrat initial [7].15 | |
| Figure 1.9 – Goutte posée sur a) une surface lisse et b) une surface rugueuse [19]..... | 16 |
| Figure 1.10 – Expérience de Johnson et Dettre [20]. Influence de la rugosité de la surface de la cire sur les valeurs des angles de contact et sur l'hystérésis. | 17 |
| Figure 1.11 – Évolution des angles d'avancée et de reculée dans le système Sn/ Al_2O_3 en fonction de la rugosité [21]. | 17 |
| Figure 1.12 – Goutte de liquide déposée sur une surface composite [13]..... | 18 |
| Figure 1.13 – Différentes structures de surfaces composites utilisées dans [23]. Le molybdène est représenté par les zones en marron. | 19 |
| Figure 1.14 – Angles d'avancée et de reculée en fonction de la fraction surfacique de Mo pour une surface de type II dans la direction I (fig. 1.13). | 20 |
| Figure 1.15 – Évolution des angles de contact d'avancée et de reculée d'une goutte de Sn sur des substrats hétérogènes (Si- SiO_2) à 1173 K en fonction de la fraction de surface couverte par Si [24]. | 21 |
| Figure 1.16 – Diagramme d'équilibre des phases du système Bi—Sn [35]. | 23 |
| Figure 1.17 – Mouillage avec dissolution a) étape initiale, b) équilibre de Young, c) à l'approche de l'équilibre local et d) équilibre total [1]..... | 24 |
| Figure 1.18 – Configurations possibles d'une goutte de métal liquide sur un substrat solide dans un système réactif, a) le produit de réaction dépasse la LT et b) le produit de réaction ne dépasse pas la LT [1]. | 25 |
| Figure 1.19 – Variation de l'angle de contact pour les systèmes a) Sn/Fe pur, et b) Sn/acier IFTi [25]. | 26 |
| Figure 1.20 – Cinétique d'étalement d'un métal liquide sur un substrat solide avec formation d'un nouveau composé [41]..... | 27 |
| Figure 1.21 – Variation du facteur d'étalement d'une goutte d'étain tombant sur la surface d'un acier inoxydable à 240 °C en fonction de la vitesse d'impact V_0 [42]..... | 28 |
| Figure 1.22 – Impact d'une goutte de liquide sur une surface solide a) $t = 0$ et b) $t = \tau^*$ (τ^* est l'instant où le diamètre d'étalement est maximal). | 29 |
| Figure 1.23 – Comparaison entre le diamètre d'étalement expérimental et le diamètre d'étalement prédit par la théorie [45,47] dans le cas du plomb liquide qui s'étale sur du fer métallique plus ou moins couvert de silice, les marques blanches correspondent aux systèmes non mouillants et les noires aux systèmes mouillants [25]. | 33 |
| Figure 1.24 – Comparaison entre le diamètre d'étalement expérimental et le diamètre d'étalement prédit par le modèle de Clanet et <i>al.</i> modifié (équation 1.35), avec un coefficient de 0,9 [25] dans le système Pb/fer métallique plus ou moins couvert de silice. | 34 |

| | |
|---|----|
| Figure 1.25 – Comparaison entre le diamètre d'étalement expérimental et le diamètre prédit par le modèle de conservation de l'énergie [45] dans le cas du système Sn/fer métallique plus ou moins couvert de silice [25]. | 35 |
| Figure 2.1 – Diagramme <i>Fe-Al-Zn</i> dans le coin riche en Zn (d'après Tang [48]). | 38 |
| Figure 2.2 – Diagramme d'équilibre Fe – C partiel [51]. | 40 |
| Figure 2.3 – Diagramme d'équilibre Fe – Si [52]. | 41 |
| Figure 2.4 – Schéma descriptif des protocoles expérimentaux, (a) expériences de mouillage et (b) recuit court représentatif du recuit industriel. | 42 |
| Figure 2.5 – Micrographies optiques des alliages a) <i>FeSi0.07</i> , et b) <i>FeSi0.5</i> après le recuit préalable de recristallisation. | 44 |
| Figure 2.6 – Représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures de mouillabilité (méthode de la chute de goutte). | 45 |
| Figure 2.7 – Évolution de la température et du point de gel en fonction du temps. | 47 |
| Figure 2.8 – Séquence d'étalement d'une goutte de Zn-0,2%Al saturé en fer sur un substrat d'acier <i>IFTi</i> à 450 °C sous balayage en N ₂ -H ₂ (5%vol.) avec une vitesse d'impact de 0,83 m.s ⁻¹ . | 48 |
| Figure 2.9 – Exemple de mesure des angles de contact à gauche et à droite de la goutte à partir de la méthode <i>B-Spline Snake</i> [55]. | 49 |
| Figure 2.10 – Gouttes théoriques utilisées pour la validation de la mesure de l'angle de contact. | 49 |
| Figure 2.11 – Variation de l'incertitude sur la mesure de l'angle de contact. | 50 |
| Figure 2.12 – Exemple d'une séquence d'images utilisée pour la détermination de la vitesse d'impact. | 51 |
| Figure 2.13 – Photographie du four à lampes infrarouges. | 52 |
| Figure 2.14 – Photographie du générateur d'humidité Panametrics. | 53 |
| Figure 2.15 – Localisation des soudures des thermocouples de régulation et de mesure (vue de dessus). | 53 |
| Figure 2.16 – Évolution de la température des thermocouples de régulation et de mesure, et de leur différence ΔT en fonction du temps. | 54 |
| Figure 2.17 – Définition des diamètres de Féret maximal et minimal et du diamètre équivalent. | 57 |
| Figure 2.18 – a) Micrographies <i>MEB</i> de l'acier <i>FeSi0.1</i> et b) Image des contours des particules après extraction avec <i>Photoshop</i> et traitement sous <i>ImageJ</i> . | 57 |
| Figure 2.19 – Détermination des paramètres de rugosité mesurés : (a) rugosité moyenne R_a et (b) rugosité maximale R_{max} . | 58 |
| Figure 2.20 – Schéma de la réplique extractive (a) échantillon poli et recuit (b) échantillon après attaque chimique (c) dépôt du film de polymère et (d) réplique avant dépôt du film de carbone. | 59 |
| Figure 2.21 – Schéma de la réplique après le dépôt du film de carbone. | 60 |
| Figure 2.22 – (a) Champ clair, (b) Champ sombre d'une particule monocristalline et (c) Cliché de diffraction mettant en évidence un spot de diffraction correspondant à un plan {hkl}. | 60 |
| Figure 2.23 – Schéma récapitulatif du protocole expérimental de caractérisation des échantillons. | 64 |
| Figure 3.1 – Caractérisation de la surface du <i>Fer pur</i> après le recuit et avant l'expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> , <i>AFM</i> et <i>EDS</i>). Quelques rares particules d'oxydes sont visibles (1a) [25]. | 68 |
| Figure 3.2 – Caractérisation de la surface de l'alliage <i>FeSi0.04</i> après le recuit et avant l'expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> et <i>EDS</i>). Pas de particules d'oxydes. | 69 |

| | |
|--|----|
| Figure 3.3 – Caractérisation de la surface de l’alliage <i>FeSi0.06</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> et <i>EDS</i>). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles sur la surface..... | 70 |
| Figure 3.4 – Caractérisation de la surface de l’alliage <i>FeSi0.07</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> et <i>EDS</i>). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles sur la surface..... | 71 |
| Figure 3.5 – Caractérisation de la surface de l’alliage <i>FeSi0.1</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> , <i>AFM</i> , <i>EDS</i> et <i>diffraction des électrons</i>). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles [25]. | 72 |
| Figure 3.6 – Caractérisation de la surface de l’alliage <i>FeSi0.15</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> et <i>EDS</i>). Un grand nombre de particules contenant du silicium sont visibles..... | 73 |
| Figure 3.7 – Caractérisation de la surface de l’alliage <i>FeSi0.25</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> , <i>AFM</i> , <i>EDS</i> et <i>diffraction des électrons</i>). La surface est couverte d’un film discontinu contenant du silicium [25]...... | 74 |
| Figure 3.8 – Caractérisation de la surface de l’alliage <i>FeSi0.5</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillabilité (<i>MEB—FEG</i> , <i>AFM</i> et <i>EDS</i>). La surface est couverte d’un film continu contenant du silicium [25]...... | 75 |
| Figure 3.9 – Caractérisation de la surface de l’acier <i>IFTi</i> après le recuit et avant l’expérience de mouillage (<i>MEB—FEG</i> , <i>Microscope interférométrique</i> , <i>AFM</i> et <i>EDS</i>). | 76 |
| Figure 3.10 – (a) Champ clair, (b) Champ sombre d’une particule monocristalline sur l’alliage <i>FeSi0.07</i> et (c) Cliché de diffraction des plans {1 1 0} et {1 1 4} de la silice béta. | 77 |
| Figure 4.1 – Séquence d’étalement d’une goutte de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer sur le substrat de <i>Fer pur</i> sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C..... | 83 |
| Figure 4.2 – Séquence d’étalement d’une goutte de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer sur le substrat de l’alliage <i>FeSi0.1</i> sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C..... | 84 |
| Figure 4.3 – Mouillage du <i>Fer pur</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact. | 85 |
| Figure 4.4 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.04</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 86 |
| Figure 4.5 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.06</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 87 |
| Figure 4.6 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.07</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 88 |
| Figure 4.7 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.077</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact [67]. | 89 |
| Figure 4.8 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.1</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 90 |
| Figure 4.9 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.15</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 91 |
| Figure 4.10 – Mouillage de l’alliage <i>FeSi0.25</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 92 |
| Figure 4.11 – Mouillage de la <i>FeSi0.5</i> par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer en fonction du temps : (1) D/D_0 et (2) Angle de contact..... | 93 |
| Figure 4.12 – Variation de la vitesse d’étalement de la goutte de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l’alliage <i>FeSi0.04</i> | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.13 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.1$ | 95 |
| Figure 4.14 – Variation de l'angle de contact en fonction du temps. Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par Popel et <i>al.</i> [68] pour le système Zn/Fe pur (fig. 4.3, $V_0 = 0.78$ m/s)..... | 97 |
| Figure 4.15 – Comparaison entre l'angle de contact final et l'angle de Cassie..... | 100 |
| Figure 4.16 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système Fer pur/zinc – aluminium (0,20 %m.) saturé en fer..... | 101 |
| Figure 4.17 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $FeSi0.1$ / zinc-aluminium (0,2 %m.) saturé en fer..... | 102 |
| Figure 4.18 – Influence de l'angle de contact sur D_{max}/D_0 | 104 |
| Figure 4.19 – Comparaison entre le temps d'étalement expérimental et le temps d'étalement prévu par les modèles [45-47]..... | 105 |
| Figure 4.20 – Comparaison entre nos mesures de D_{max} / D_0 et les résultats du modèle basé sur la conservation de l'énergie (équation. 1.27 [45])..... | 106 |
| Figure 4.21 – Évolution du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 en fonction du temps pour le système $IFTi / Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer..... | 108 |
| Figure 4.22 – Évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps pour le système $IFTi / Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer..... | 108 |
| Figure 5.1 – Évolution en fonction du temps à $V_0 = 1,27$ m/s (1) du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 et (2) de l'angle de contact..... | 113 |
| Figure 5.2 – Évolution en fonction du temps à $V_0 = 1,47$ m/s (1) du diamètre d'étalement normalisé D/D_0 et (2) de l'angle de contact..... | 114 |
| Figure 5.3 – Évolution en fonction du temps à $V_0 = 1,63$ m/s (1) du diamètre d'étalement normalisé D/D_0 et (2) de l'angle de contact..... | 115 |
| Figure 5.4 – Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer au cours de l'étalement sur l'acier $IFTi$. Variation (1) du diamètre d'étalement adimensionné D/D_0 et (2) de l'angle de contact..... | 116 |
| Figure 5.5 – Couche de composés intermétalliques riches en fer et en aluminium à l'interface entre le zinc (à gauche de l'image) et l'acier (à droite de l'image)..... | 118 |
| Figure 5.6 – Analyse EDS de la couche de composés intermétalliques à l'interface entre le zinc et l'acier et comparaison avec les analyses de la goutte de zinc (à gauche) et de l'acier (à droite). 119 | |
| Figure 5.7 – Images $MEB-FEG$ de la couche de composés intermétalliques ($Fe_2Al_5Zn_x$) après dissolution de la goutte d'alliage de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer..... | 120 |
| Figure 5.8 – Cartographies et profils de rugosité de la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$ (a) au centre et (b) à la LT | 121 |
| Figure 5.9 – Grandeur géométrique caractérisant le coin de la ligne triple..... | 123 |
| Figure 5.10 – Paramètres géométriques décrivant une calotte sphérique..... | 124 |
| Figure 5.11 – Comparaison entre l'angle de contact final expérimental et l'angle de contact théorique qui serait atteint si la goutte avait la forme d'une calotte sphérique..... | 124 |
| Figure 5.12 – Variation de l'angle de contact d'une goutte d'alliage $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier $IFTi$ en fonction de la vitesse d'étalement à $V_0 = 0,83$ m/s..... | 125 |
| Figure 6.1 – Profil de température lors du recuit continu avant l'immersion dans le bain de galvanisation..... | 128 |
| Figure 6.2 – Oxydation externe / interne en fonction de la température et du point de rosée. | 130 |

| | |
|---|-----|
| Figure 6.3 – Oxydation externe / interne en fonction de la composition de l’acier et du point de rosée..... | 130 |
| Figure 6.4 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’acier <i>IFTi</i> après le recuit court, (a) sans recuit préalable, et (b) et (c) avec recuit préalable de recristallisation..... | 133 |
| Figure 6.5 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’acier <i>IFTi</i> laminé à froid, recuit à 800 °C avec un palier de 60 s, (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) 3,79 x 2,84 μm^2 .. | 134 |
| Figure 6.6 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.04</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s. (a) l’aire observée est de 5.69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) 1,90 x 1,42 μm^2 . | 135 |
| Figure 6.7 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.06</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s. (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) distribution du diamètre de Féret maximal des particules..... | 136 |
| Figure 6.8 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.07</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) distribution du diamètre de Féret maximal des particules..... | 137 |
| Figure 6.9 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.1</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 , (c) 2,38 x 1,79 μm^2 et (d) distribution du diamètre de Féret maximal des particules..... | 139 |
| Figure 6.10 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.15</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 et (c) distribution du diamètre de Féret maximal des particules..... | 140 |
| Figure 6.11 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.25</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 2,38 x 1,79 μm^2 , (b) 1,90 x 1,42 μm^2 | 140 |
| Figure 6.12 – Micrographies <i>MEB—FEG</i> de la surface de l’alliage <i>FeSi0.5</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s (a) l’aire observée est de 5,69 x 4,27 μm^2 , (b) 2,38 x 1,79 μm^2 | 141 |
| Figure 6.13 – Profils <i>SDL</i> des intensités des signaux du fer, du silicium et de l’aluminium de l’alliage <i>FeSi0.07</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s..... | 142 |
| Figure 6.14 – Profils <i>SDL</i> de la teneur massique en silicium pour les alliages (<i>FeSi0.04</i> , <i>FeSi0.06</i> , <i>FeSi0.07</i> et <i>FeSi0.1</i>) après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s..... | 143 |
| Figure 6.15 – Profils <i>SDL</i> de la teneur massique en silicium pour les alliages <i>FeSi0.25</i> et <i>FeSi0.5</i> après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s..... | 143 |
| Figure 6.16 – Comparaison des états de surface de l’acier <i>IFTi</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 147 |
| Figure 6.17 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.04</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 147 |
| Figure 6.18 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.06</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 147 |
| Figure 6.19 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.07</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 148 |
| Figure 6.20 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.1</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 148 |
| Figure 6.21 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.15</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 148 |
| Figure 6.22 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.25</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 149 |
| Figure 6.23 – Comparaison des états de surface de l’alliage <i>FeSi0.5</i> en fonction du type de recuit (a) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit long et (b) micrographie <i>MEB—FEG</i> après le recuit court..... | 149 |

| | |
|---|-----|
| Figure B.1 – Schéma de la réplique après le dépôt du film de carbone. | 177 |
| Figure B.2 – Vue de dessus de la zone d'évaporation. | 177 |
| Figure B.3 – Photographie du montage expérimental pour la dissolution du polymère de la réplique. | 178 |
| Figure B.4 – Représentation schématique des rayons dans le faisceau électronique. | 179 |
| Figure B.5 – (a) Champ clair et (b) Champ sombre d'une particule et (c) Cliché de diffraction mettant en évidence un spot de diffraction correspondant à un plan $\{hkl\}$ | 180 |
| Figure C.1 – Choix du mode de l'image initiale. | 181 |
| Figure C.2 – Sélection du calque actif. | 182 |
| Figure C.3 – Réglages du niveau de gris de l'image (a) avant et (b) après le réglage des nuances. | 183 |
| Figure C.4 – Sélection des particules à analyser. | 183 |
| Figure C.5 – Remplissage et visualisation des particules d'oxydes. | 184 |
| Figure D.1 – Exemple de l'image d'une goutte de $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur le substrat $FeSi0.06$ | 185 |
| Figure D.2 – Exemple de mesure d'angle de contact avec le module <i>DropSnake</i> | 186 |
| Figure E.1 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi0.04$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C. | 188 |
| Figure E.2 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi0.06$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C. | 189 |
| Figure E.3 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi0.15$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C. | 190 |
| Figure E.4 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi0.25$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C. | 191 |
| Figure E.5 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur le substrat de <i>silice</i> sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C. | 192 |
| Figure E.6 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface du <i>Fer pur</i> | 193 |
| Figure E.7 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.06$ | 193 |
| Figure E.8 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.07$ | 194 |
| Figure E.9 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.15$ | 194 |
| Figure E.10 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.25$ | 195 |
| Figure E.11 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface du substrat de <i>silice</i> | 195 |
| Figure E.12 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier <i>IFTi</i> à la vitesse d'impact $V_0 = 0,83$ m/s. | 196 |
| Figure E.13 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier <i>IFTi</i> à la vitesse d'impact $V_0 = 1,33$ m/s. | 196 |
| Figure E.14 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier <i>IFTi</i> à la vitesse d'impact $V_0 = 1,44$ m/s. | 197 |
| Figure E.15 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier <i>IFTi</i> à la vitesse d'impact $V_0 = 1,60$ m/s. | 197 |
| Figure E.16 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $FeSi0.04/ Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer. | 198 |

| | |
|--|-----|
| Figure E.17 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système <i>FeSi0.06/ Zn – Al (0,2 %m.)</i> saturé en fer. | 198 |
| Figure E.18 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système <i>FeSi0.07/ Zn – Al (0,2 %m.)</i> saturé en fer. | 199 |
| Figure E.19 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système <i>FeSi0.15/ Zn – Al (0,2 %m.)</i> saturé en fer. | 199 |
| Figure E.20 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système <i>FeSi0.25/ Zn – Al (0,2 %m.)</i> saturé en fer. | 200 |
| Figure E.21 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système <i>silice/ Zn – Al (0,2 %m.)</i> saturé en fer. | 200 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 2.1 – Composition chimique de l’alliage <i>Zn-Al-Fe</i> obtenue par spectroscopie à absorption atomique. | 37 |
| Tableau 2.2 – Propriétés physico-chimiques du zinc à $T = 450$ °C. | 38 |
| Tableau 2.3 – Composition chimique ($\times 10^{-3}$ % massique) en éléments d’addition de l’acier <i>IFTi</i> | 39 |
| Tableau 2.4 – Composition chimique des substrats en fraction massique exprimée en $\times 10^{-3}$ % .. | 39 |
| Tableau 2.5 – Principales caractéristiques des particules d’oxydes obtenues à partir de l’analyse d’image de la figure 2.18..... | 57 |
| Tableau 2.6 – Liste des différents types de silice SiO_2 d’après la base de données <i>ICSD</i> [63]..... | 61 |
| Tableau 2.7 – Liste des différents oxydes de fer et d’oxydes mixtes de fer et de silicium d’après la base de données <i>ICSD</i> [63]..... | 61 |
| Tableau 2.8 – Premiers plans $\{hkl\}$ de diffraction de la silice bêta, et calculs des distances interréticulaires $D_{(hkl)}$ et leur projection R sur l’écran (la diapositive)..... | 62 |
| Tableau 3.1 – Distances interréticulaires pour les plans $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 4\}$ pour la silice bêta..... | 77 |
| Tableau 3.2 – Rugosité moyenne R_a , rugosité maximale R_{max} et fraction de surface couverture par les particules. | 78 |
| Tableau 4.1 – Temps de stabilisation du diamètre d’étalement et de l’angle de contact dans le cas du mouillage par l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,2 %m.) saturé en fer. | 94 |
| Tableau 4.2 – Diamètre d’étalement et angle de contact en fin d’étalement pour les différents alliages en contact avec l’alliage de <i>Zn – Al</i> (0,20 %m.) saturé en fer. | 96 |
| Tableau 4.3 – Comparaison entre l’angle de contact initial et l’angle de contact final..... | 99 |
| Tableau 4.4 – Diamètre d’étalement D_{max} / D_0 et temps d’étalement pour les différents systèmes. | 103 |
| Tableau 5.1 – Valeurs des vitesses d’impact et énergies cinétiques correspondantes aux pressions d’extrusion appliquées. | 111 |
| Tableau 5.2 – Valeurs finales du diamètre d’étalement et de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’impact. | 117 |
| Tableau 5.3 – Comparaison entre l’angle de contact initial et final en fonction de la vitesse d’impact..... | 117 |
| Tableau 5.4 – Différence entre les angles d’avancée et de reculée lorsque le diamètre d’étalement est maximal pour les différentes vitesses d’impact..... | 126 |
| Tableau 5.5 – Temps d’étalement τ^* et diamètre d’étalement maximal $D/D_0, max$ pour les différentes vitesses d’impact étudiées..... | 126 |
| Tableau 6.1 – Tableau récapitulatif des valeurs moyennes obtenues sur nos échantillons après le traitement d’images..... | 144 |
| Tableau 6.2 – Valeurs moyennes de la rugosité de surface de nos différents échantillons après le recuit court à 800 °C avec un palier de 60 s. | 145 |
| Tableau 6.3 – Tableau récapitulatif des valeurs de taux de couverture en fonction du type de recuit..... | 150 |

A. Annexe A – Point de gel et point de rosée en fonction de la pression partielle d'eau

| T (°C) | liq / vap | sol / vap | T (°C) | liq / vap | sol / vap |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa) | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa) | | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa) | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa) |
| -70 | 0.5 | 0.3 | -20 | 126 | 103 |
| -69 | 0.6 | 0.3 | -19 | 137 | 114 |
| -68 | 0.7 | 0.4 | -18 | 149 | 125 |
| -67 | 0.8 | 0.4 | -17 | 162 | 137 |
| -66 | 0.9 | 0.5 | -16 | 176 | 151 |
| -65 | 1.0 | 0.5 | -15 | 191 | 165 |
| -64 | 1.2 | 0.6 | -14 | 208 | 181 |
| -63 | 1.3 | 0.7 | -13 | 225 | 199 |
| -62 | 1.5 | 0.8 | -12 | 244 | 217 |
| -61 | 1.7 | 0.9 | -11 | 265 | 238 |
| -60 | 1.9 | 1.1 | -10 | 287 | 260 |
| -59 | 2.2 | 1.2 | -9 | 310 | 284 |
| -58 | 2.5 | 1.4 | -8 | 335 | 310 |
| -57 | 2.8 | 1.6 | -7 | 362 | 338 |
| -56 | 3.2 | 1.8 | -6 | 391 | 369 |
| -55 | 3.6 | 2.1 | -5 | 422 | 402 |
| -54 | 4.0 | 2.4 | -4 | 455 | 437 |
| -53 | 4.6 | 2.7 | -3 | 490 | 476 |
| -52 | 5.1 | 3.1 | -2 | 528 | 518 |
| -51 | 5.7 | 3.5 | -1 | 568 | 563 |
| -50 | 6.4 | 3.9 | 0 | 611 | 611 |
| -49 | 7.2 | 4.5 | 1 | 657 | |
| -48 | 8.1 | 5.0 | 2 | 706 | |
| -47 | 9.0 | 5.7 | 3 | 758 | |
| -46 | 10.1 | 6.4 | 4 | 814 | |
| -45 | 11.2 | 7.2 | 5 | 873 | |
| -44 | 12.5 | 8.1 | 6 | 935 | |
| -43 | 13.9 | 9.1 | 7 | 1002 | |
| -42 | 15.4 | 10.2 | 8 | 1073 | |
| -41 | 17.2 | 11.5 | 9 | 1148 | |
| -40 | 19.0 | 12.8 | 10 | 1228 | |
| -39 | 21.1 | 14.4 | 11 | 1313 | |
| -38 | 23.4 | 16.1 | 12 | 1403 | |
| -37 | 25.8 | 17.9 | 13 | 1498 | |
| -36 | 28.6 | 20.0 | 14 | 1599 | |
| -35 | 31.5 | 22.3 | 15 | 1706 | |
| -34 | 34.8 | 24.9 | 16 | 1819 | |
| -33 | 38.3 | 27.7 | 17 | 1938 | |
| -32 | 42.2 | 30.8 | 18 | 2065 | |
| -31 | 46.4 | 34.2 | 19 | 2198 | |
| -30 | 51.0 | 38.0 | 20 | 2339 | |
| -29 | 56.0 | 42.1 | 21 | 2488 | |
| -28 | 61.5 | 46.7 | 22 | 2645 | |
| -27 | 67.4 | 51.7 | 23 | 2811 | |
| -26 | 73.9 | 57.2 | 24 | 2986 | |
| -25 | 80.9 | 63.3 | 25 | 3170 | |
| -24 | 88.4 | 69.9 | 26 | 3364 | |
| -23 | 96.7 | 77.1 | 27 | 3568 | |
| -22 | 105.6 | 85.1 | 28 | 3783 | |
| -21 | 115.2 | 93.8 | 29 | 4009 | |

B. Annexe B – Description de la technique de la réplique extractive

Dans un premier temps, l'échantillon poli et recuit dans nos conditions expérimentales subit une attaque au nital (3 % en masse d'acide nitrique concentré dans l'éthanol) pour faciliter le déchaussement préalable des particules d'oxydes. Pour l'ensemble de nos échantillons étudiés, une durée d'attaque d'une minute permet une extraction satisfaisante des particules.

Puis, on drapé la surface de l'échantillon avec un film de polymère (acétate de cellulose, film transparent d'épaisseur de 35 μm , fourni par *AGAR Scientific*) préalablement assoupli dans une solution d'acétone pendant quelques secondes. On décolle le film avec précaution dès que le solvant s'est évaporé. Ce film est ensuite fixé sur une plaque de verre propre, avec la face présentant les particules d'oxydes vers le haut afin que l'on puisse déposer une fine couche de carbone (*fig. B.1*).

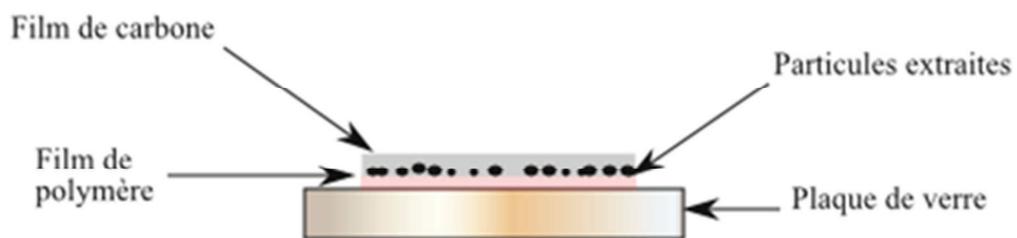


Figure B.1 – Schéma de la réplique après le dépôt du film de carbone.

À l'aide de l'évaporateur sous vide (*LADD*), les plaques de verre ainsi préparées sont recouvertes par un film très fin de carbone. Les deux cylindres de carbone (*E431 3 mm*) sont fournis par *Agar Scientific* déjà taillés sous la forme désirée (*fig. B.2*). Le cylindre qui présente le bout le plus fin s'érode d'environ 1 à 2 mm (correspondant à la taille de la pointe).

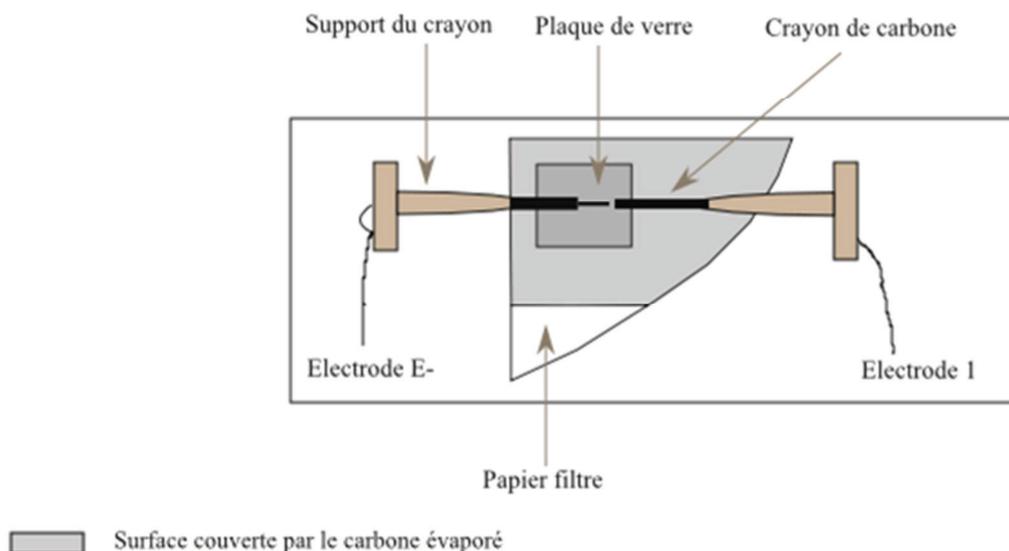


Figure B.2 – Vue de dessus de la zone d'évaporation.

Le positionnement de l'ensemble {crayons + échantillon} doit permettre un recouvrement uniforme de la surface (*fig. B.2*). Afin de mieux rendre compte de l'efficacité du film de carbone, nous plaçons un morceau de papier filtre sous l'échantillon comme témoin. Le film de carbone obtenu doit en effet présenter de bonnes propriétés de transparence aux électrons pour l'analyse au microscope. Cette épaisseur

idéale correspond à une couleur particulière sur le papier filtre. À partir des essais préliminaires réalisés, nous avons finalement fixé nos conditions opératoires optimales correspondant à un temps d'évaporation de 2 secondes avec la commande contrôlant la tension aux bornes des électrodes de 85 V.

Afin de récupérer le film de carbone ainsi déposé sur l'échantillon, il faut d'abord dissoudre le film de polymère avec différentes solutions d'acétone. La dissolution du film de polymère doit être très lente pour éviter de casser le film de carbone.

Le montage expérimental présenté sur la figure B.3 est composé d'une ampoule à décanter remplie de billes de verre (5 mm de diamètre), au-dessus desquelles on pose une grille en inox. Sur cette première grille on place deux ou trois petites grilles en inox de 1 cm de côté où seront posées les répliques. Après avoir assoupli la réplique en la plaçant dans une étuve pendant 10 minutes à 110 °C, on découpe la réplique en petits carrés de 3 mm de côté qui seront ensuite introduits dans des grilles de forme circulaire, en cuivre destinées au *MET* (fournies par *Agar Scientific*, avec un diamètre de 3,05 mm). Ces dernières sont placées sur les petites grilles en inox. L'ampoule est ensuite remplie d'une solution contenant 70 % en volume d'acétone et 30 % d'eau distillée, jusqu'à ce que le solvant atteigne la première grille en inox. Les phénomènes de capillarité vont permettre une dissolution lente du film de polymère.

Nous avons utilisé cinq bains successifs, pendant une durée de quinze minutes chacun pour dissoudre complètement le film de polymère :

- ✚ Deux bains de la solution acétone + eau distillée
- ✚ Trois bains d'acétone pure

À la fin du cycle de dissolution, la solution de dissolution est évacuée au moyen du robinet situé à la base de l'ampoule (*fig. B.3*). En fin de dissolution, on récupère les répliques pour les stocker dans un dessiccateur sous vide. La figure B.1 présente le schéma de la réplique avant dissolution.



Figure B.3 – Photographie du montage expérimental pour la dissolution du polymère de la réplique.

Observations et analyses

Les observations au microscope électronique en transmission des répliques reposent sur les techniques conventionnelles de champ clair et champ sombre :

- ✚ Les observations en « champ clair » permettent d'obtenir une image des particules présentes sur la réplique. L'écran est placé dans le plan image (*fig. B.4*). Un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons non-diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon qui diffractent fortement le faisceau vont donc apparaître plus sombres. On peut remarquer qu'en l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom de champ clair (*bright field* ou BF).
- ✚ Les observations en « champ sombre » sont réalisées en plaçant un diaphragme de sélection d'aire dans le plan focal. Ainsi, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés avec un angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre d'où le nom : champ sombre (*dark field* ou DF). En mode diffraction, on peut mettre en évidence des zones correspondant à une famille de plans $\{hkl\}$ (indices de Miller qui définissent un plan [58], en sélectionnant un spot de diffraction. Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan de l'image, on obtient alors le cliché de diffraction. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser nos particules d'oxydes.

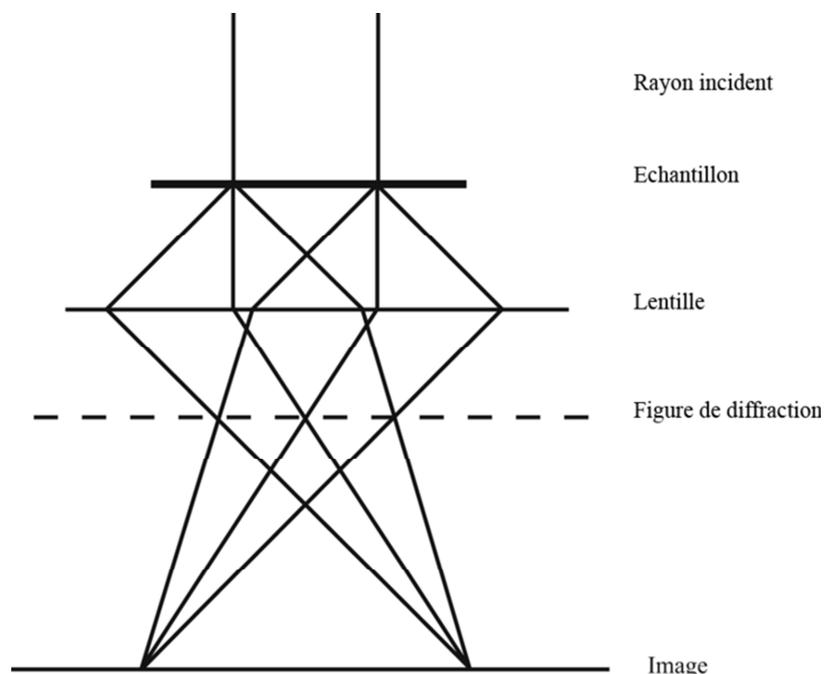


Figure B.4 – Représentation schématique des rayons dans le faisceau électronique.

Les images de la figure B.5 – a) et b) représentent ces deux types d'observation, en mode image, champ clair, et en mode diffraction, champ sombre, où la zone qui diffracte pour un plan $\{hkl\}$ sélectionné est éclairée. Cette dernière image est obtenue en sélectionnant sur un cliché de diffraction, comme par exemple sur celui de la figure B.5 – c), un spot de diffraction, qui correspond à une famille de plans $\{hkl\}$.

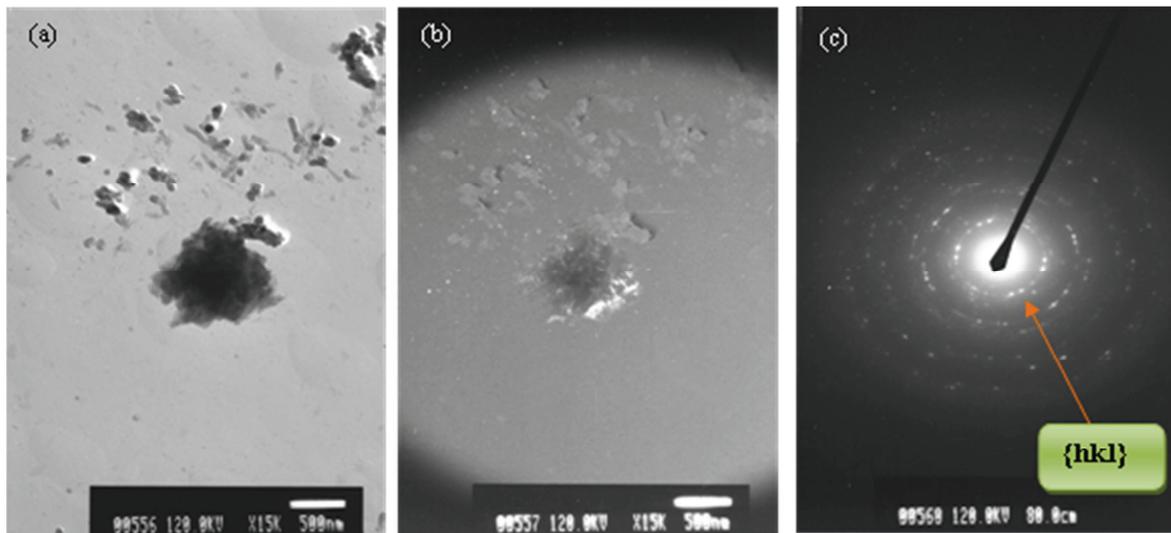


Figure B.5 – (a) Champ clair et (b) Champ sombre d'une particule et (c) Cliché de diffraction mettant en évidence un spot de diffraction correspondant à un plan $\{hkl\}$.

C. Annexe C – Méthode de détermination du taux de couverture par les oxydes avec *Photoshop*¹⁰ et *ImageJ*

Le traitement d'image avec *Photoshop* a pour objectif de préparer les images obtenues au *MEB* afin de déterminer le taux de couverture par les oxydes avec le logiciel *ImageJ* qui possède un module qui permet d'analyser les particules présentes sur la surface. Pour pouvoir traiter les images avec *Photoshop* et *ImageJ*, il faut que l'image soit enregistrée en niveaux de gris. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons détailler la méthode de traitement des images par *Photoshop* dans un premier temps. Dans un deuxième temps, nous présenterons les différentes étapes pour déterminer le taux de couverture de la surface par les oxydes avec *ImageJ*.

Les différentes étapes du traitement d'images avec Photoshop

Tout d'abord, il faut s'assurer que l'image *MEB* est convertie en niveaux de gris dans les cas où les images ont été enregistrées en mode indexée ou en couleurs. Pour se faire, ouvrir le menu déroulant [*Image*], puis choisir [*Réglages*] et enfin [*Niveaux de gris*] (fig. C.1).

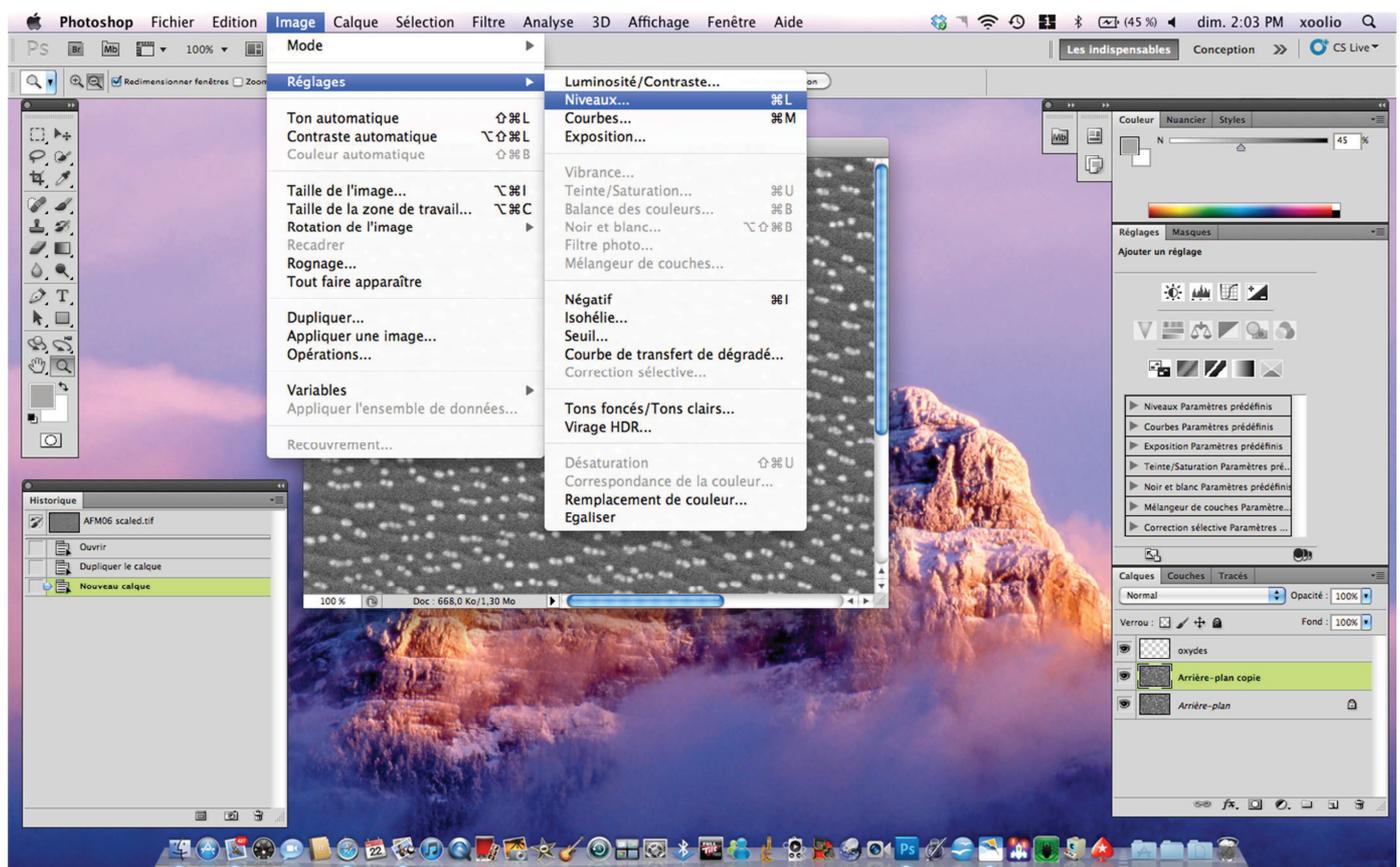


Figure C.1 – Choix du mode de l'image initiale.

Dans le cas où la surface à analyser contient des particules avec des niveaux de gris très différents, il est préférable de dupliquer l'arrière-plan au moins autant de fois que le nombre d'objets différents à traiter. Pour dupliquer l'arrière-plan, il suffit de faire un 'double-click' sur le calque arrière-plan et choisir dupliquer.

¹⁰ Thomas Shea et Julia Hammer, Geology and Geophysics dept. University of Hawaii at Manoa, USA

Une fois l'arrière-plan dupliqué, il suffit de créer un nouveau calque où les particules d'oxydes seront extraites en ouvrant le menu **[Calque]**, puis choisir **[Nouveau]** et enfin **[Calque]**. Dans notre exemple, nous avons décidé de nommer le calque 'oxydes' en référence à nos particules. Après avoir créé le calque pour les oxydes que l'on souhaite analyser, il faut sélectionner l'arrière-plan dupliqué précédemment en tant que calque actif en cliquant sur l'aperçu de l'image correspondante dans la fenêtre des calques. L'image sélectionnée est surlignée en vert dans notre exemple (fig. C.2).

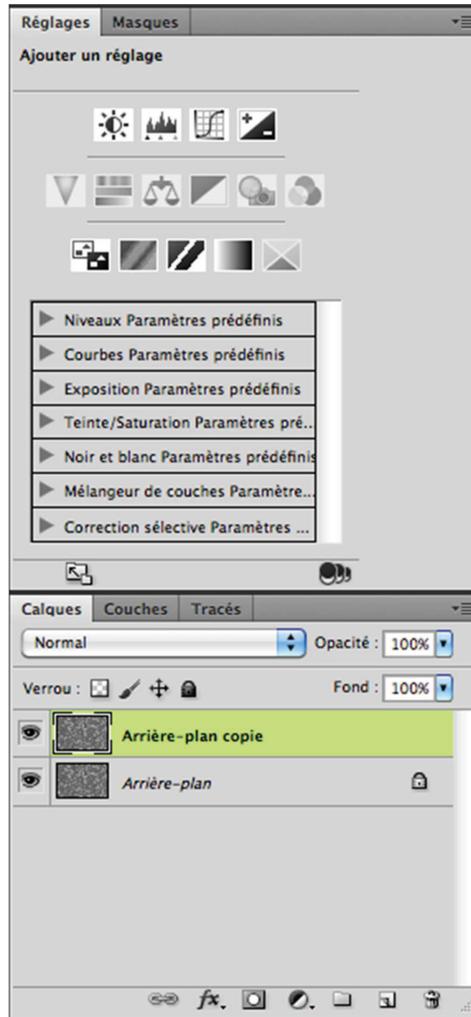


Figure C.2 – Sélection du calque actif.

Pour ajuster les niveaux de gris afin d'obtenir une image nette, aller dans le menu **[Image]** et choisir **[Réglages] > [Niveaux]**. La figure C.3 présente les images avant (fig. C.3-a) et après (fig. C.3-b) le réglage du niveau de gris. Le déplacement du curseur de gauche (triangle noir) vers la droite permet de rendre l'arrière-plan plus sombre, et le déplacement du curseur de droite vers la gauche permet de rendre les particules d'oxydes plus claires avec un niveau de gris uniforme pour toutes les particules de telle sorte qu'on puisse sélectionner la plage de couleurs correspondante aux oxydes que l'on souhaite extraire.

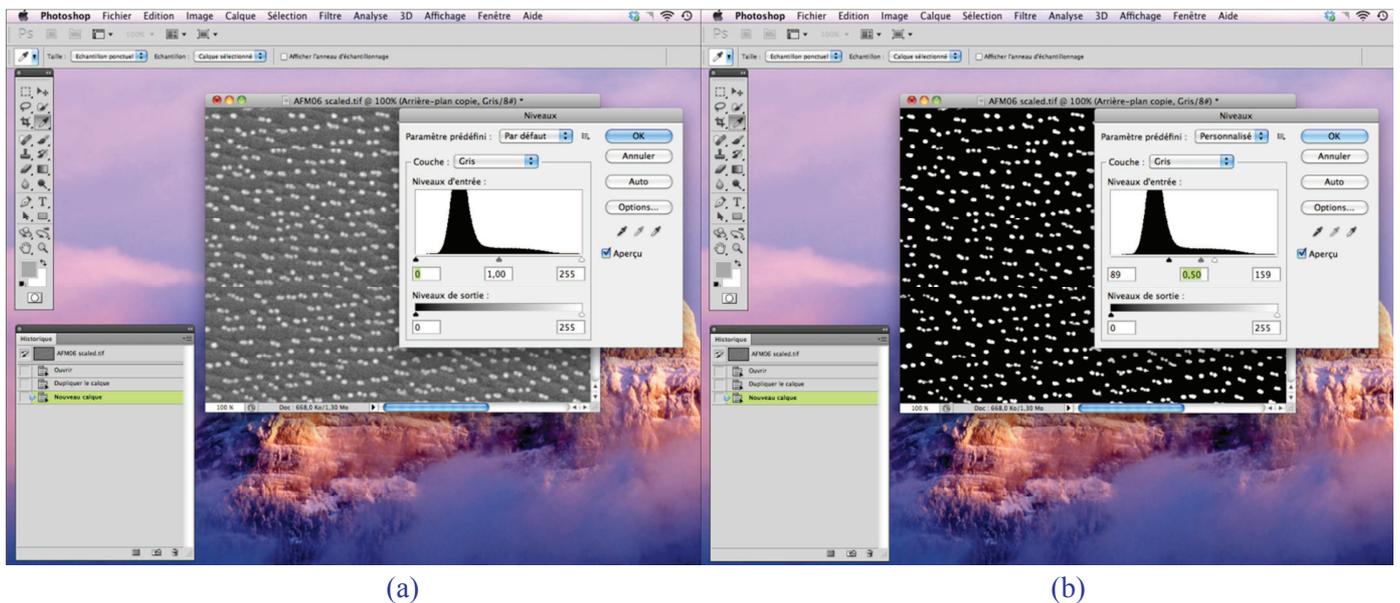


Figure C.3 – Réglages du niveau de gris de l'image (a) avant et (b) après le réglage des nuances.

Maintenant que l'image est bien contrastée, les particules d'oxydes à analyser peuvent être sélectionnées en accord avec le niveau de gris. Pour se faire, choisir dans le menu **[Sélection]** l'option **[Plage de couleurs]**. Une petite fenêtre de réglages s'ouvre pour permettre de sélectionner les particules à analyser (fig. C.4). Le curseur se transforme en une petite pipette. Appuyer sur une des particules que l'on souhaite extraire afin de sélectionner toutes les particules qui présentent le même niveau de gris. Pour visualiser les zones qui sont sélectionnées, appuyer sur le bouton OK.

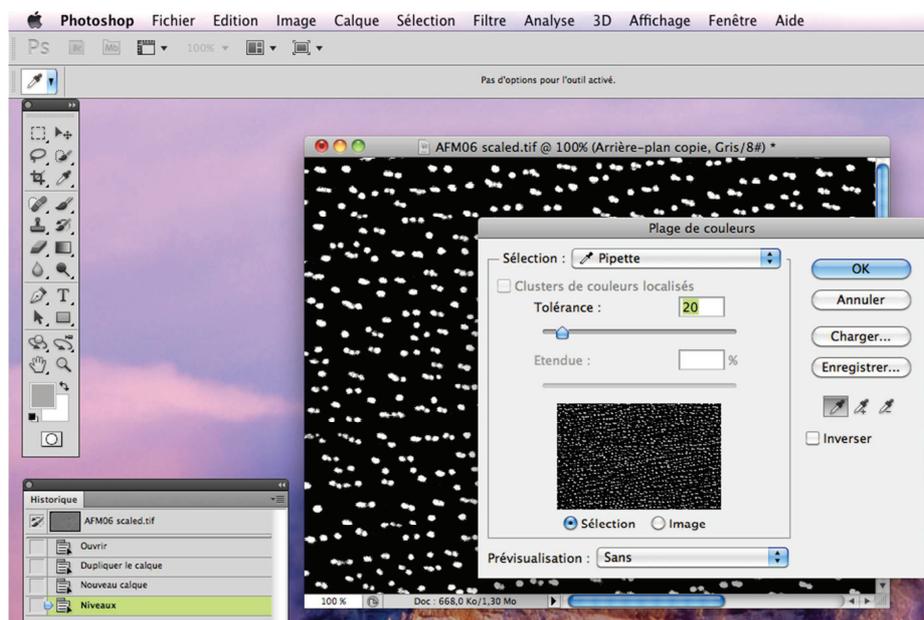


Figure C.4 – Sélection des particules à analyser.

Pour visualiser les objets qui sont sélectionnés et leurs contours, choisir dans le menu **[Édition]** l'option **[Remplir]** en s'assurant que l'image de l'aperçu sur la fenêtre des calques est active (fig. C.5). Ainsi les contours des particules sont détectés et remplis en blanc. La dernière étape consiste à fusionner les calques contenant l'arrière-plan et les particules d'oxydes (**[Calque]** > **[Fusionner les calques visibles]**) avant de sauvegarder l'image afin de l'analyser avec le logiciel *ImageJ*.

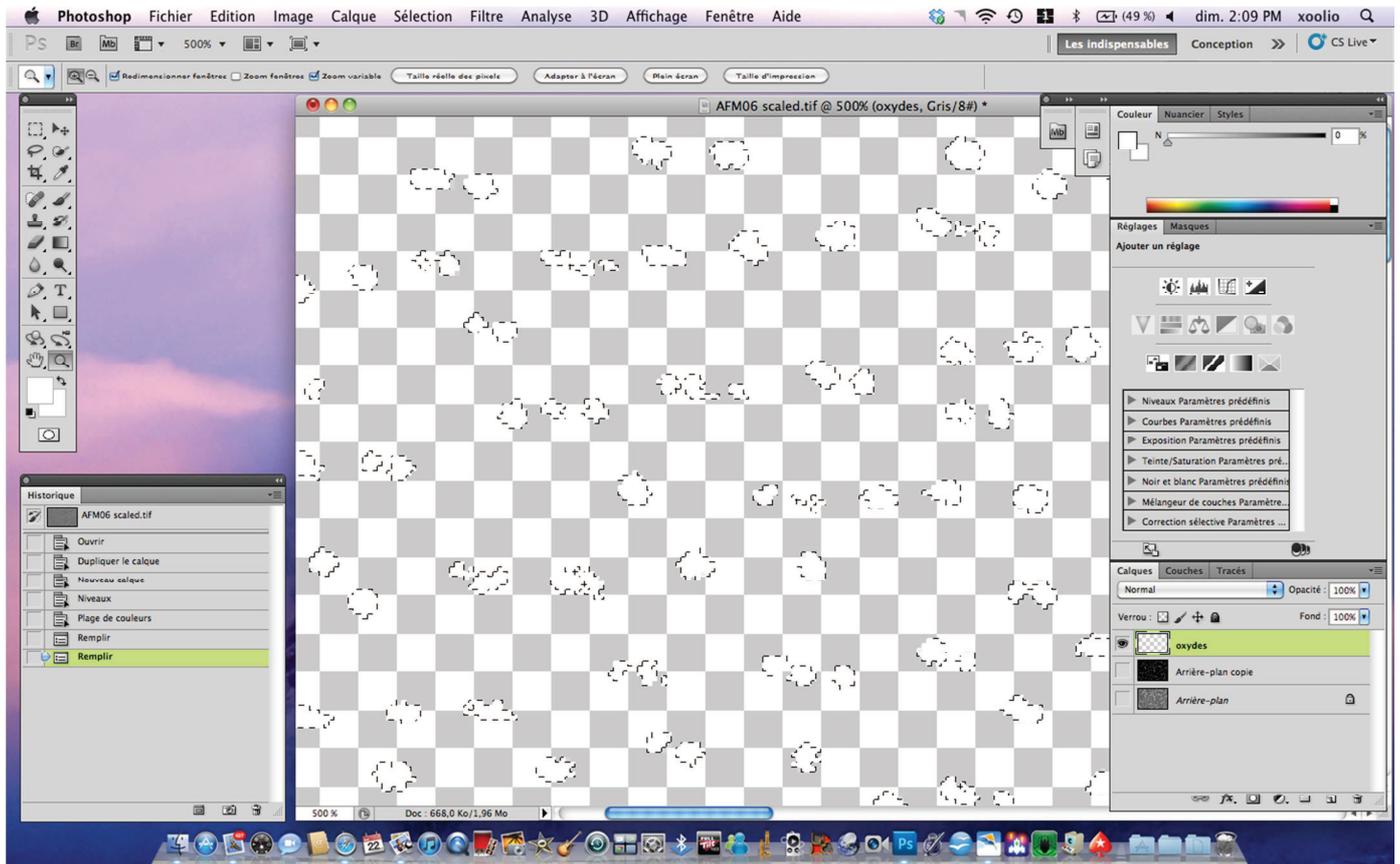


Figure C.5 – Remplissage et visualisation des particules d’oxydes.

L’image sauvegardée avec *Photoshop* est ensuite utilisée pour déterminer la fraction de surface couverte par les particules d’oxydes avec le logiciel de traitement d’images *ImageJ*.

D. Annexe D – Méthode de détermination de l'angle de contact

La méthode de détermination de l'angle de contact que nous avons utilisée lors de notre étude a été développée par Stalder et *al.* [55]. Le module de calcul relié au logiciel *ImageJ* est nommé "*DropSnake*". Il s'appuie sur une méthode générale pour mesurer les angles de contact. Il est adapté aux gouttes de forme non-axisymétrique ou générale. L'angle de contact est obtenu par un ajustement polynomial. La réflexion de la goutte sur la surface du substrat permet de détecter l'interface (*fig. D.1*).

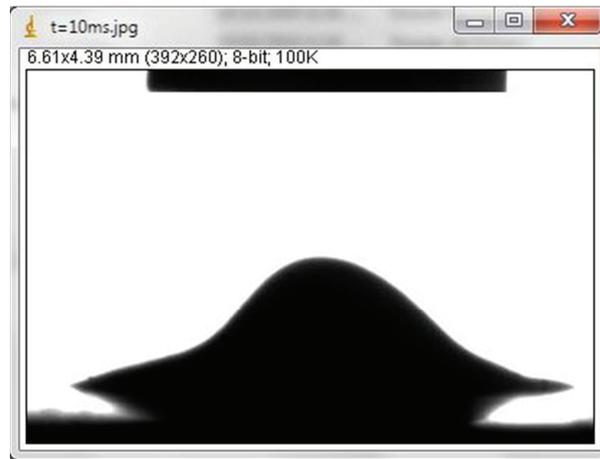


Figure D.1 – Exemple de l'image d'une goutte de *Zn-Al* (0,2 %m.) saturé en fer sur le substrat *FeSi0.06*.

Après l'ouverture de l'image dans *ImageJ*, le module "*DropSnake*" peut être lancé à partir du menu "plugin".

Charger une image dans *ImageJ*. Assurez-vous que l'image est en niveaux de gris. Lancez le module *DropSnake*. Initialiser le contour de la goutte. Exécuter l'initialisation rapide et automatique en appuyant sur  ou dans le mode Ajouter / déplacer un nœud , placez à peu près quelques nœuds sur l'ensemble du contour (5-10 nœuds). Assurez vous de placer les nœuds le long du contour de la goutte en partant de la gauche vers la droite. Quand le dernier nœud a été placé, double-cliquez n'importe où sur l'image pour fermer le contour. Une fois le contour finalisé, la position des nœuds peut être modifiée en utilisant la souris.

Si le contour d'initialisation est satisfaisant, passez à l'étape suivante. Dans le cas contraire, régler à peu près la position des nœuds et exécutez le contourage rapide sur ce profil en utilisant le bouton .

Accepter la courbe bleue en appuyant sur le bouton , la courbe bleue sera remplacée par la rouge. Les angles de contact à gauche et à droite de la goutte sont affichés dans l'image et dans le tableau (*fig. D.2*). D'autres informations telles que la surface du plan méridien, la longueur de contour du plan méridien, le rayon de contact ou l'angle d'inclinaison de l'interface sont également disponibles.

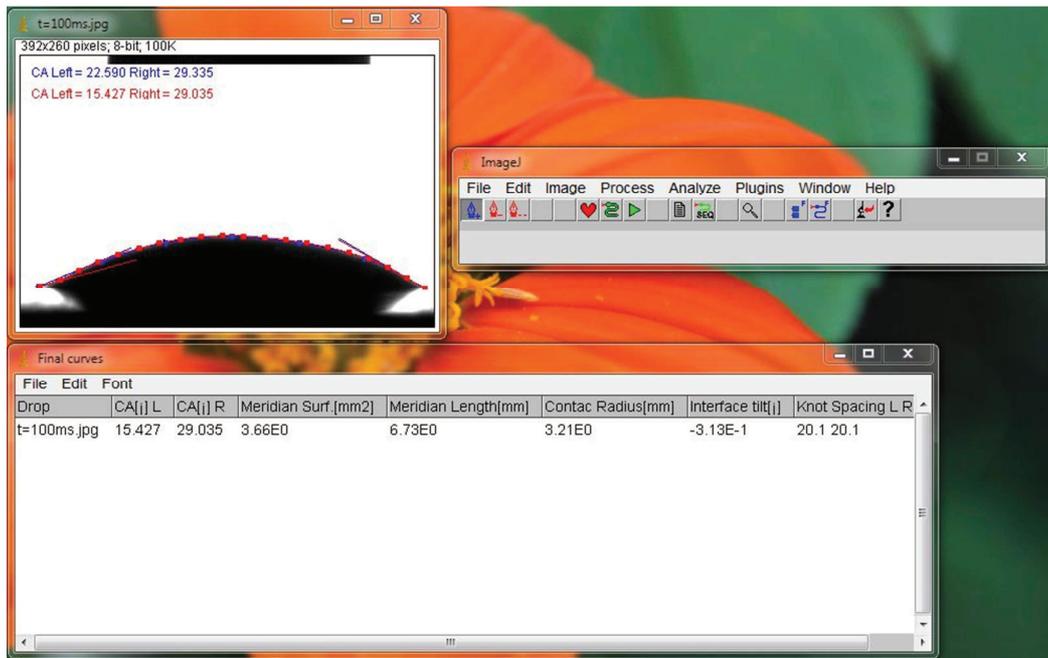


Figure D.2 – Exemple de mesure d’angle de contact avec le module *DropSnake*.

E. Annexe E – Résultats complémentaires sur le mouillage des surfaces hétérogènes fer/silice

Les figures E.1 à E.5 présentent les séquences d'étalement de la goutte d'alliage liquide $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer sur les substrats d'alliage binaire $Fe - Si$ ($FeSi0.04$, $FeSi0.06$, $FeSi0.15$, $FeSi0.25$ et la *silice*). Pour chaque figure, nous avons représenté une série d'images de l'étalement de la goutte entre l'instant initial ($t = 0$ ms) et l'instant final ($t = 1000$ ms). Les résultats de l'évolution de l'angle de contact et du diamètre d'étalement adimensionné correspondant à ces systèmes sont présentés dans les figures 4.4 à 4.11.

Vitesse d'étalement

Les figures E.6 à E.11 présentent l'évolution de la vitesse d'étalement en fonction du temps pour les systèmes constitués de l'alliage liquide $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer et des substrats d'alliages binaires $Fe - Si$ (*Fer pur*, $FeSi0.06$, $FeSi0.07$, $FeSi0.15$, $FeSi0.25$ et la *silice*). Nous avons choisi de représenter les vitesses positivement lorsque la goutte avance et négativement lorsque celle-ci recule. La vitesse d'étalement initiale (déterminée à $t = 1$ ms) s'élève en moyenne à $0,5 \pm 0,1$ m/s et ne dépend pas du système considéré.

Nous avons également présenté dans les figures E.12 à E.15 l'évolution de la vitesse d'étalement en fonction du temps pour les systèmes constitués de l'alliage liquide $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer et les substrats de l'acier industriel *IFTi* après un recuit long pour les différentes vitesses d'impact étudiées.

Hystérésis d'angle de contact

Dans les figures E.16 à E.20, nous avons représenté l'évolution de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour les systèmes constitués de l'alliage liquide $Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer et des substrats d'alliages binaires $Fe - Si$ ($FeSi0.04$, $FeSi0.06$, $FeSi0.07$, $FeSi0.15$, $FeSi0.25$ et la *silice*). Pour chaque système, nous avons représenté les trois essais qui ont été effectués. Généralement, les trois courbes sont superposées, même si la dispersion des points peut être importante dans certains cas. Cette dispersion peut être attribuée aux différentes phases d'étalement / rétraction pour une même goutte, au phénomène de rebond pour les substrats les plus couverts en oxydes ($FeSi0.1$, $FeSi0.15$, $FeSi0.25$ et la *silice*) ainsi qu'à la formation de composés intermétalliques à l'interface pouvant induire une modification du taux de couverture et de la rugosité au cours de l'étalement et à des différences d'énergie cinétique initiale.

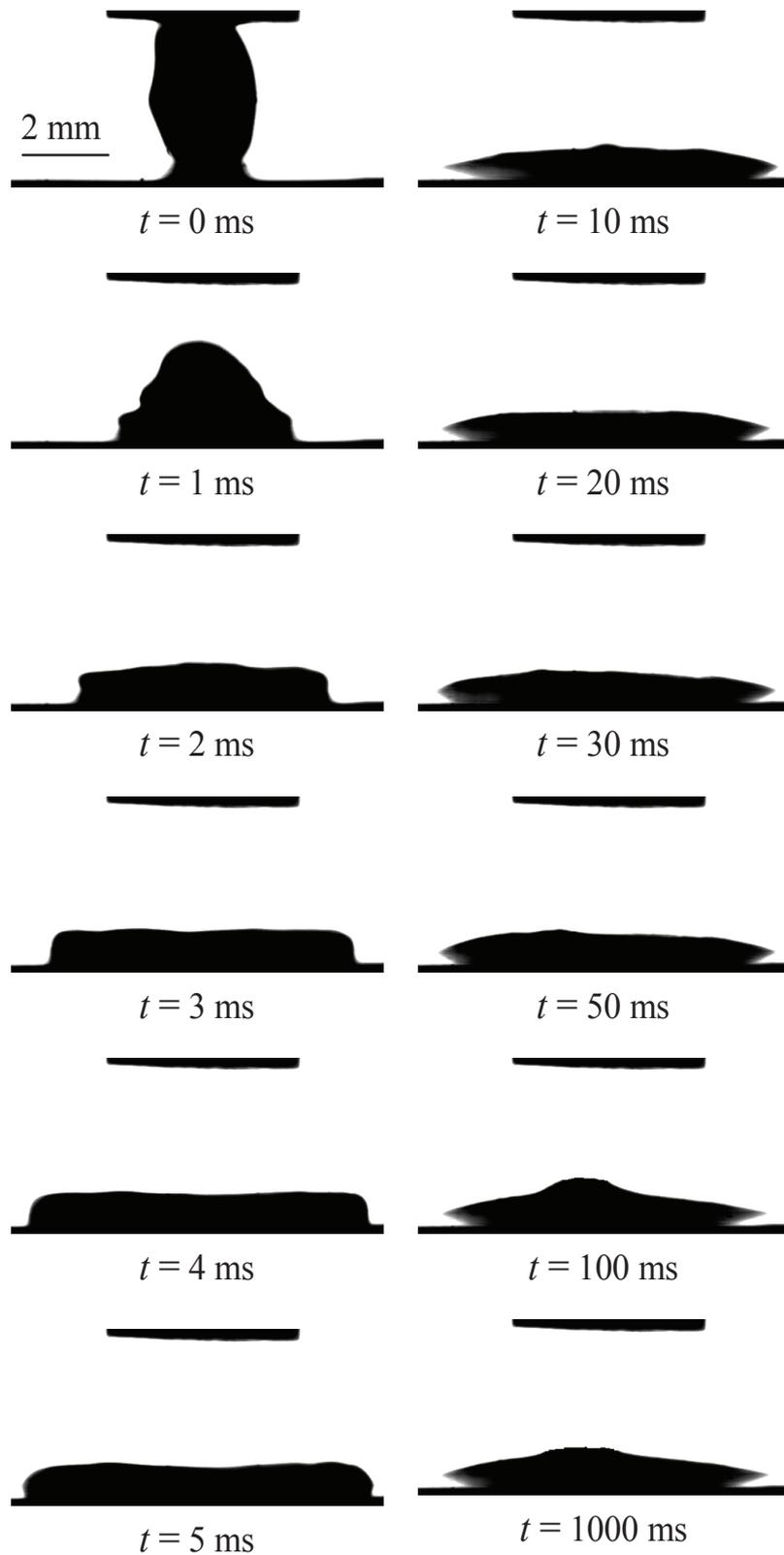


Figure E.1 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi0.04$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

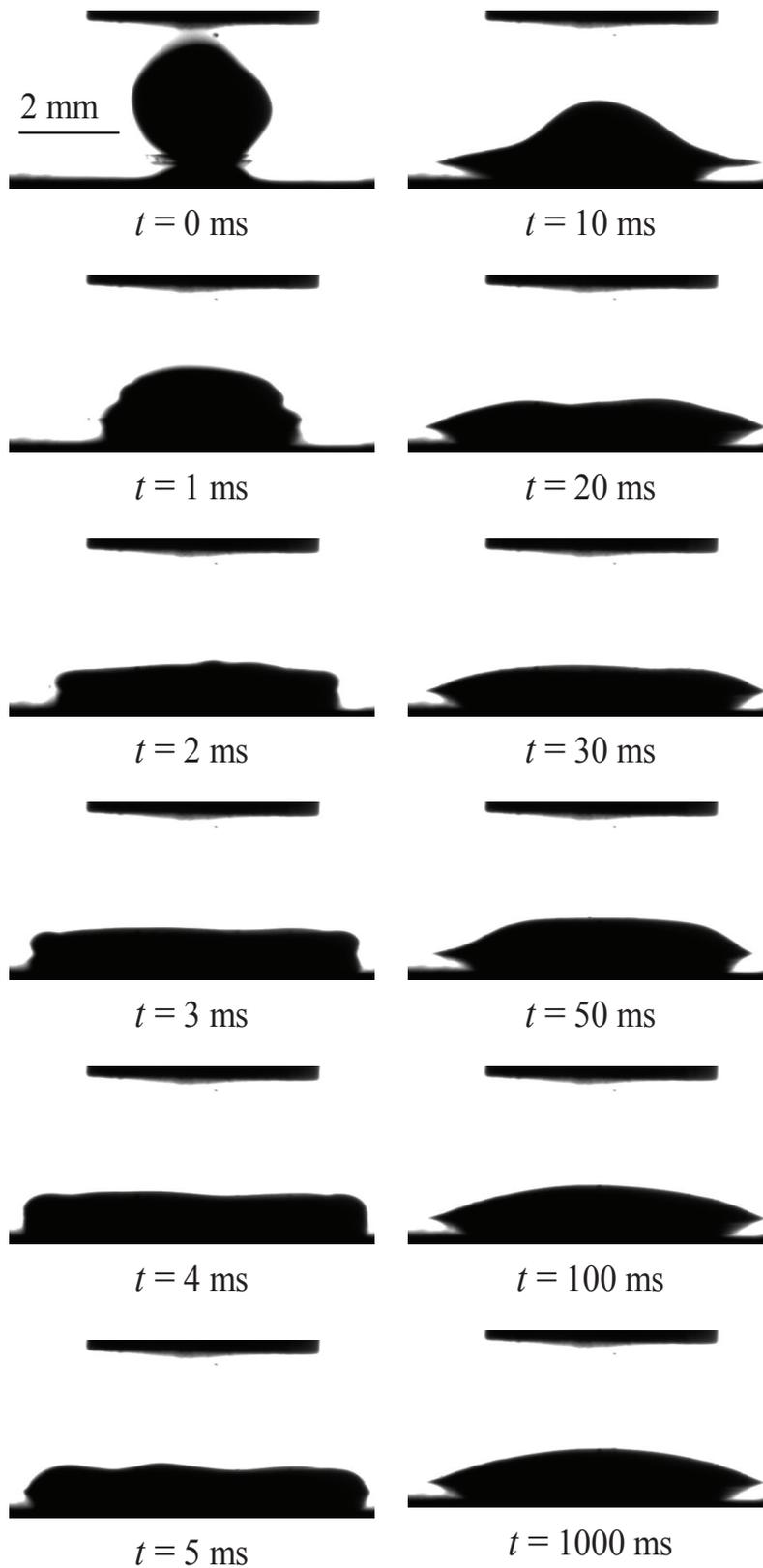


Figure E.2 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi0.06$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

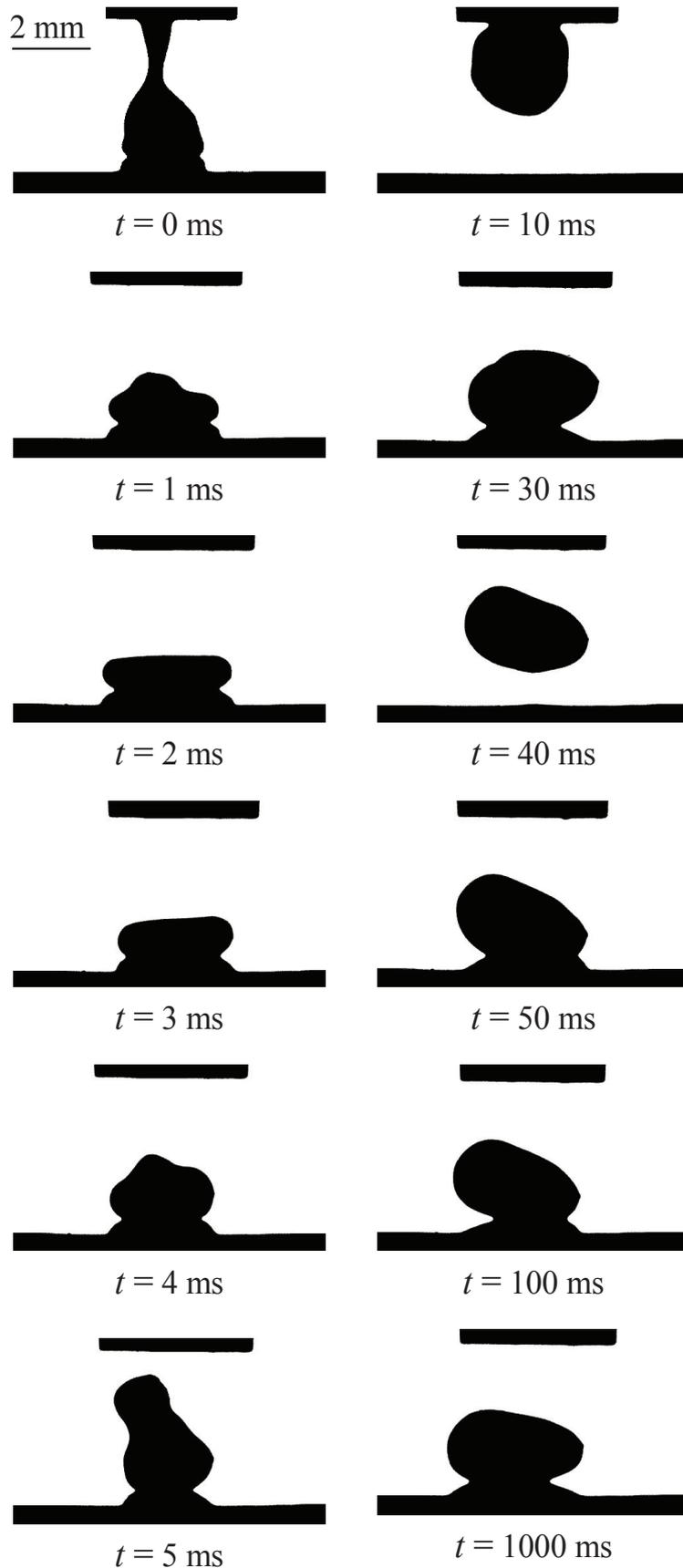


Figure E.3 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi_{0.15}$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

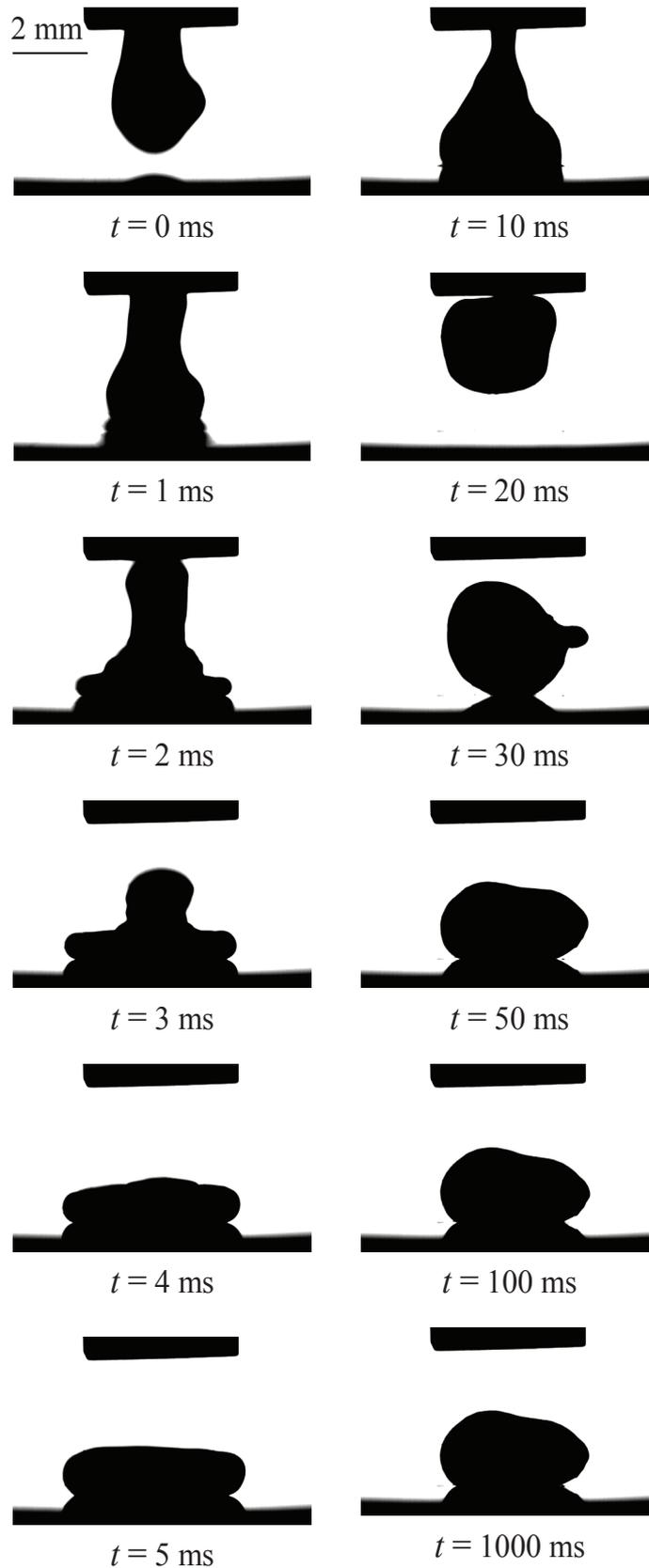


Figure E.4 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn-Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur l'alliage $FeSi_{0.25}$ sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

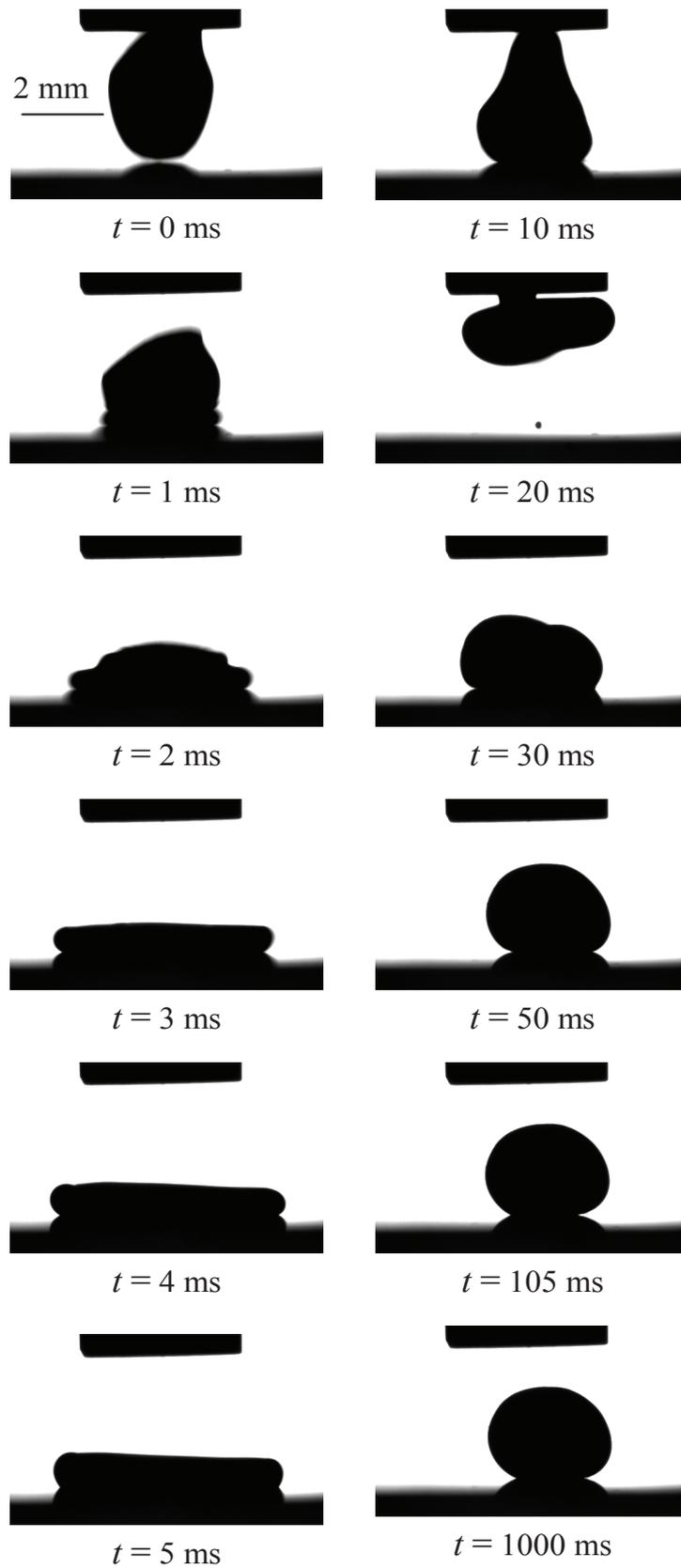


Figure E.5 – Séquence d'étalement d'une goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur le substrat de *silice* sous atmosphère N_2-H_2 à 450 °C.

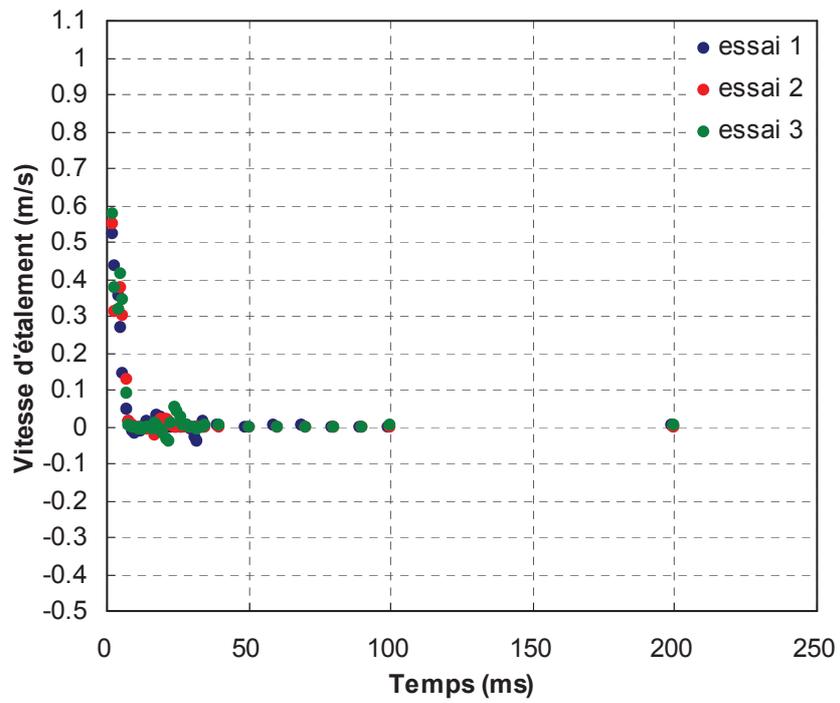


Figure E.6 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface du *Fer pur*.

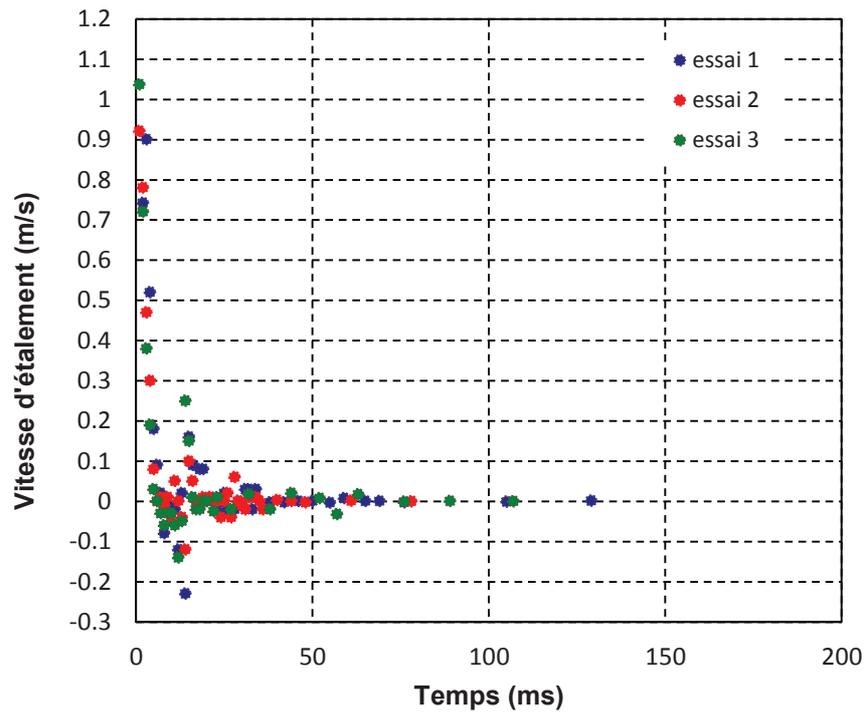


Figure E.7 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.06$.

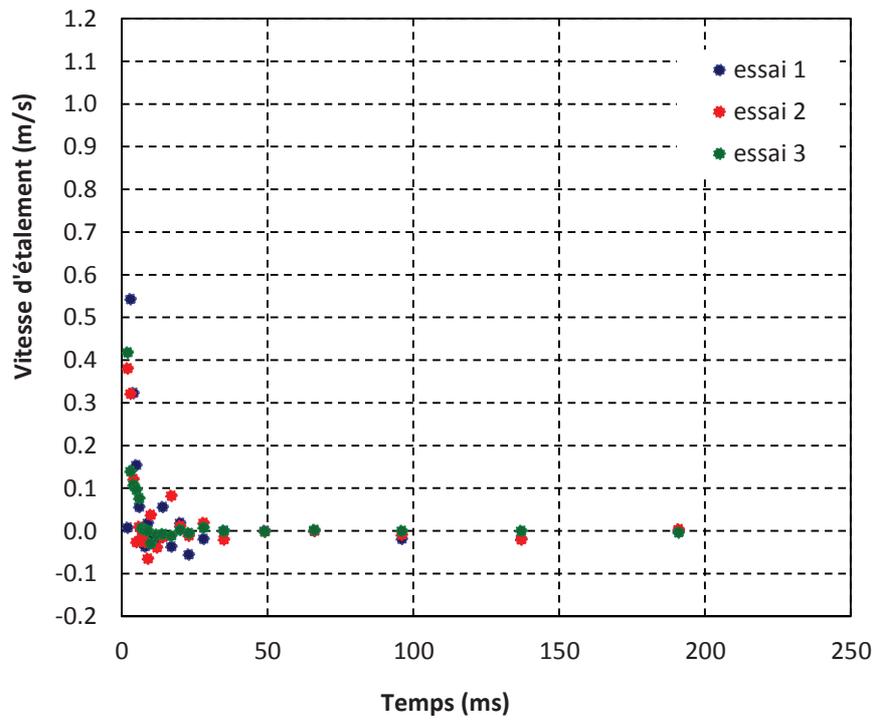


Figure E.8 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.07$.

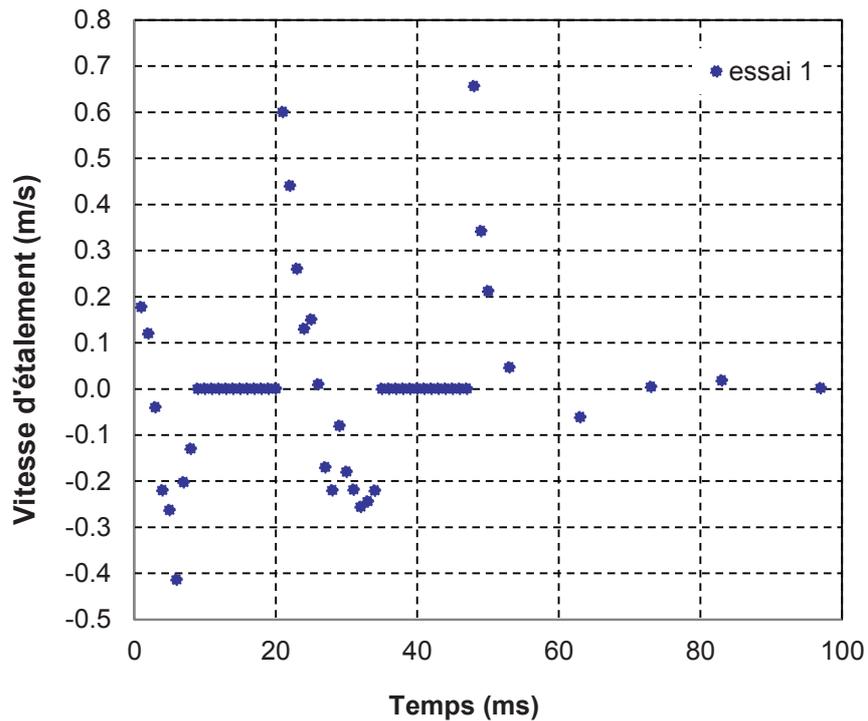


Figure E.9 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi0.15$.

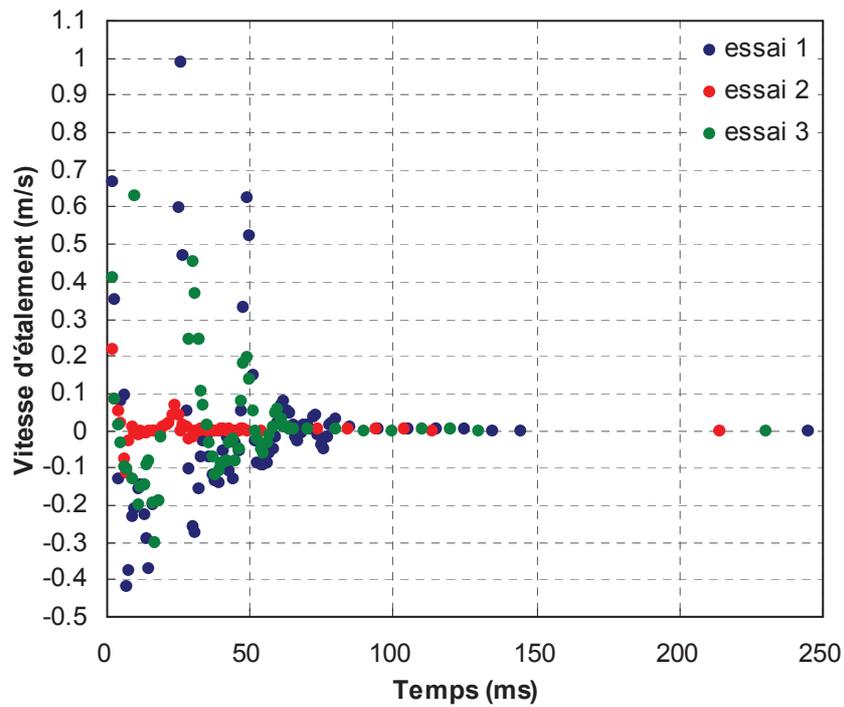


Figure E.10 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'alliage $FeSi_{0.25}$.

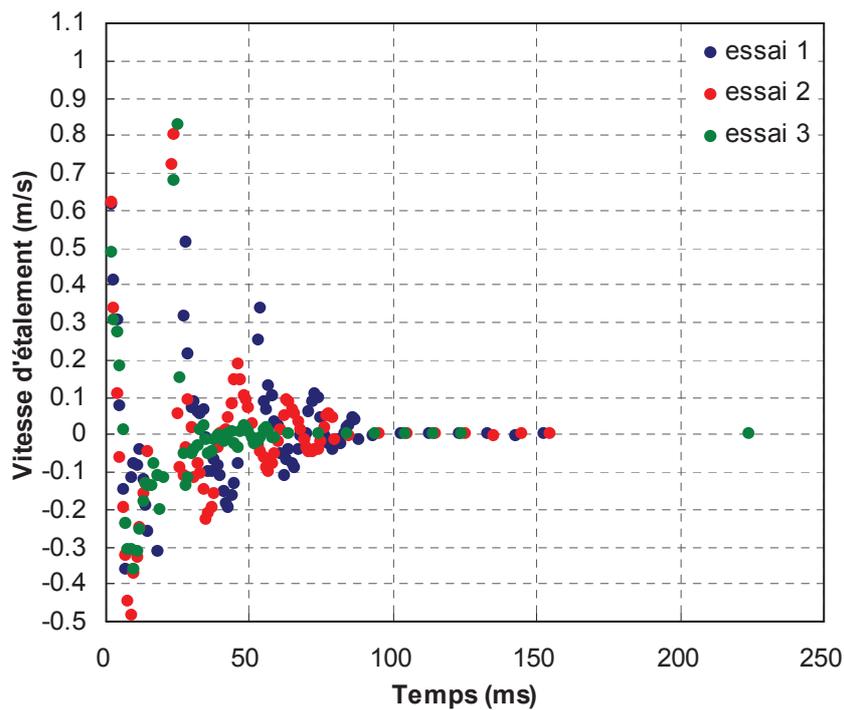


Figure E.11 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface du substrat de *silice*.

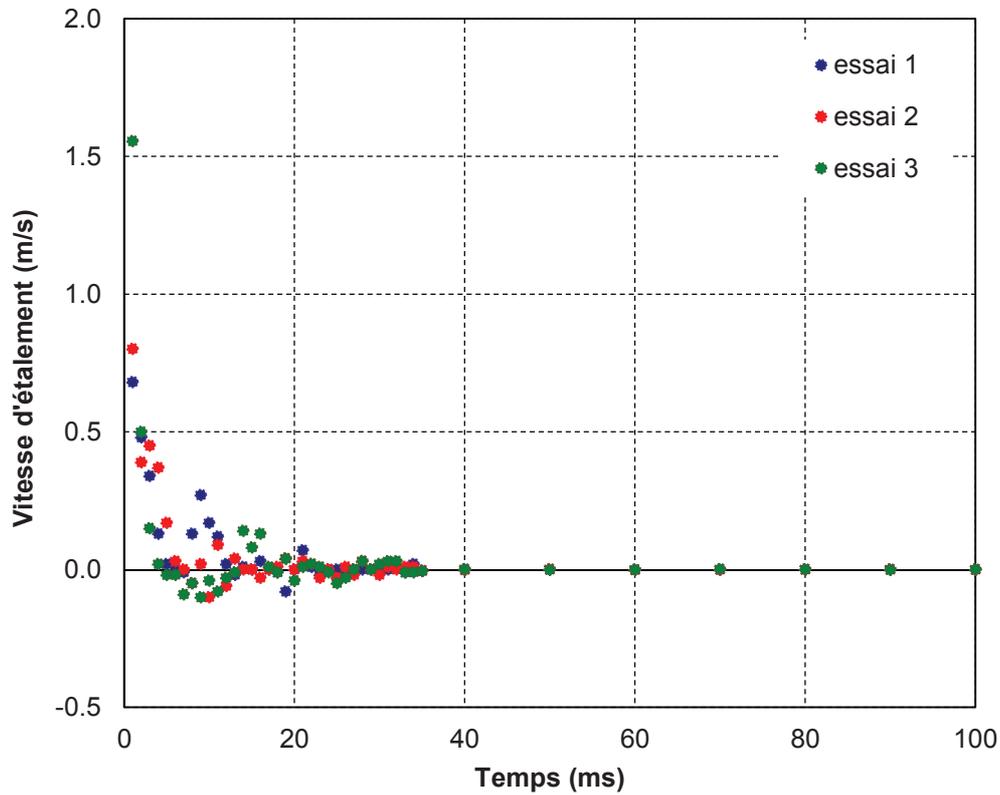


Figure E.12 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier *IFTi* à la vitesse d'impact $V_0 = 0,83$ m/s.

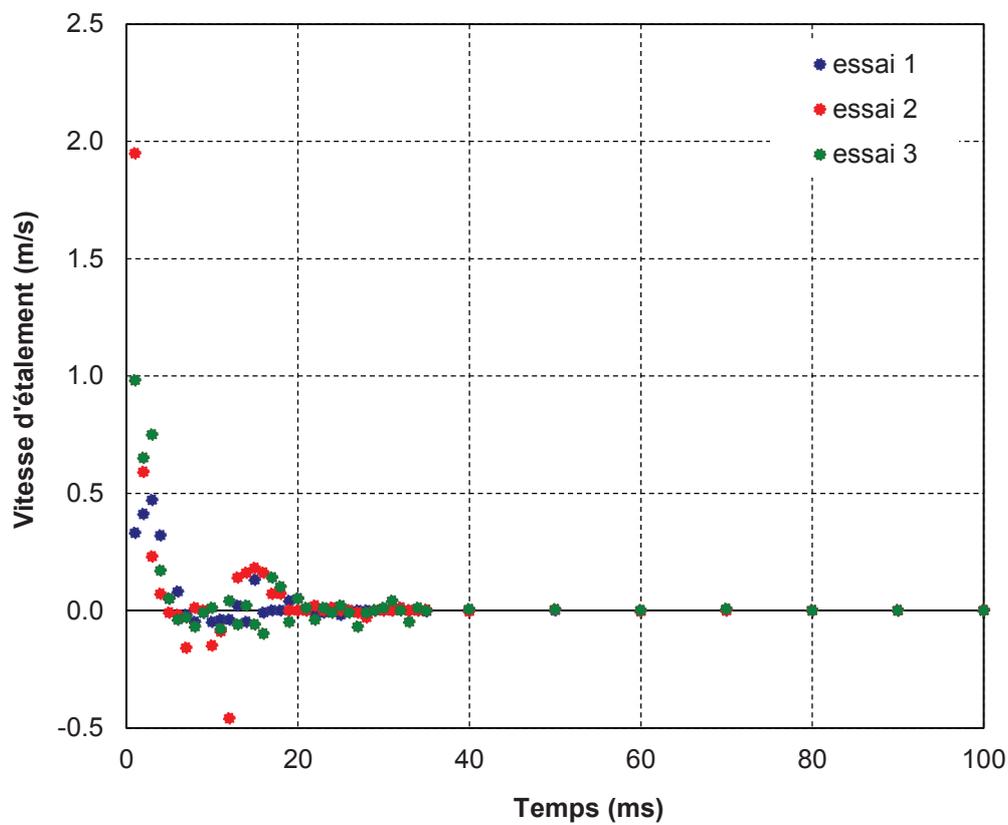


Figure E.13 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier *IFTi* à la vitesse d'impact $V_0 = 1,33$ m/s.

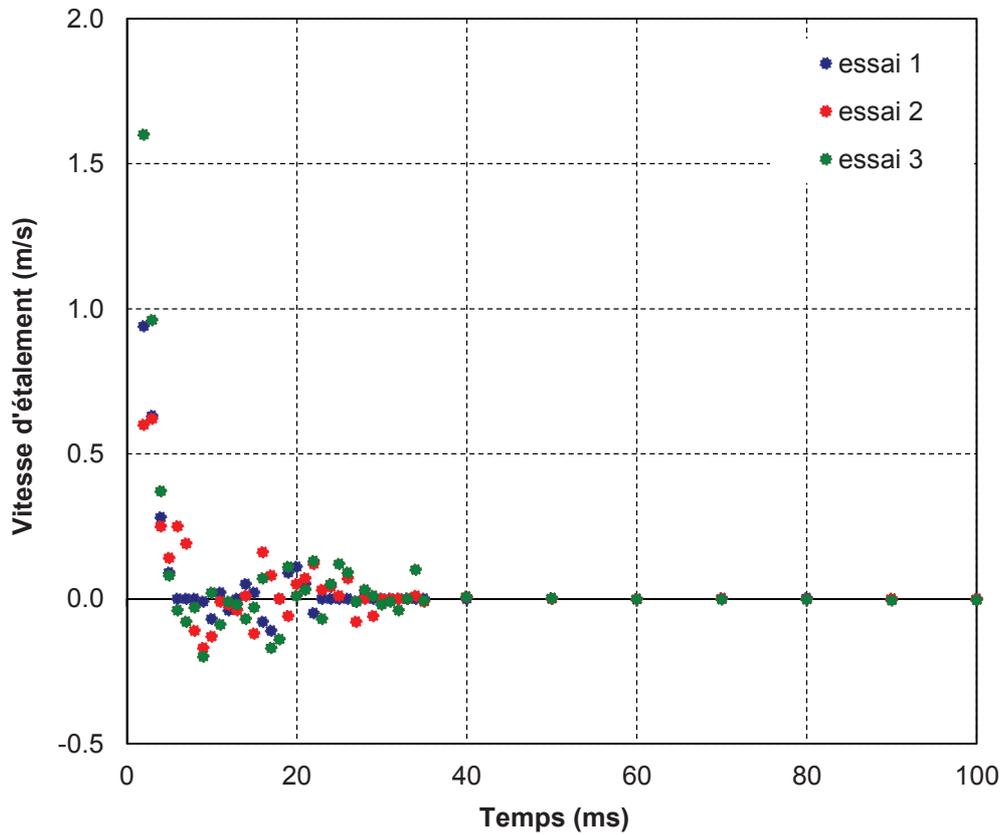


Figure E.14 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier *IFTi* à la vitesse d'impact $V_0 = 1,44$ m/s.

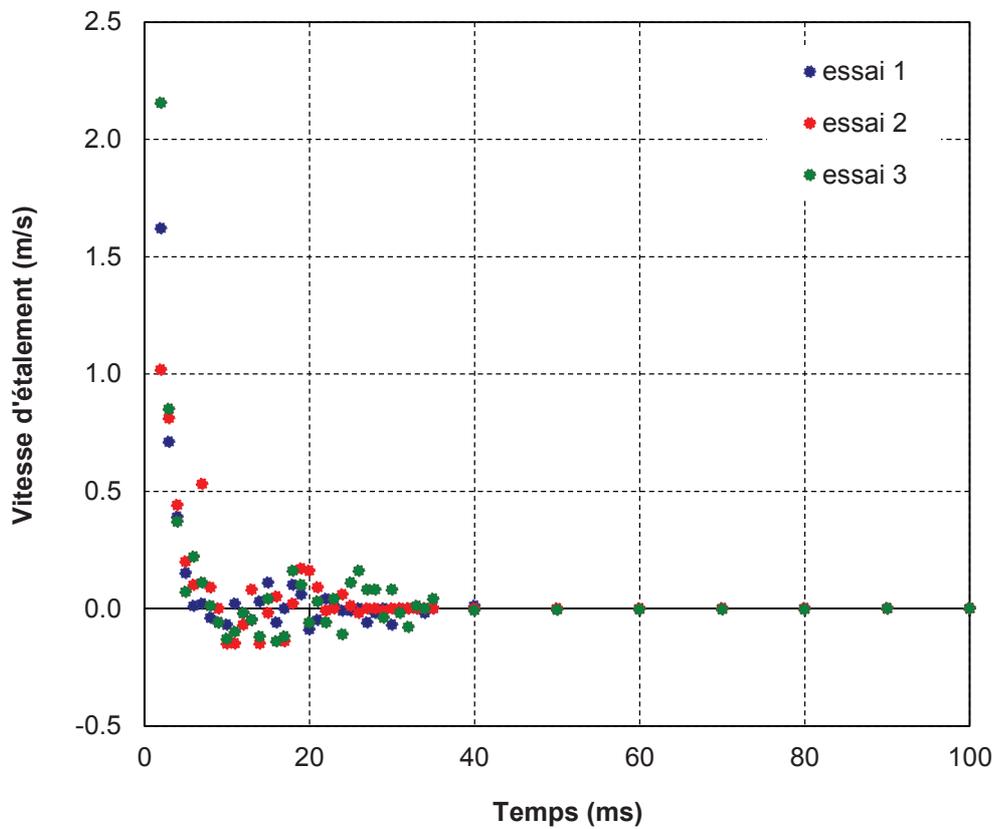


Figure E.15 – Variation de la vitesse d'étalement de la goutte de $Zn - Al$ (0,20 %m.) saturé en fer sur la surface de l'acier *IFTi* à la vitesse d'impact $V_0 = 1,60$ m/s.

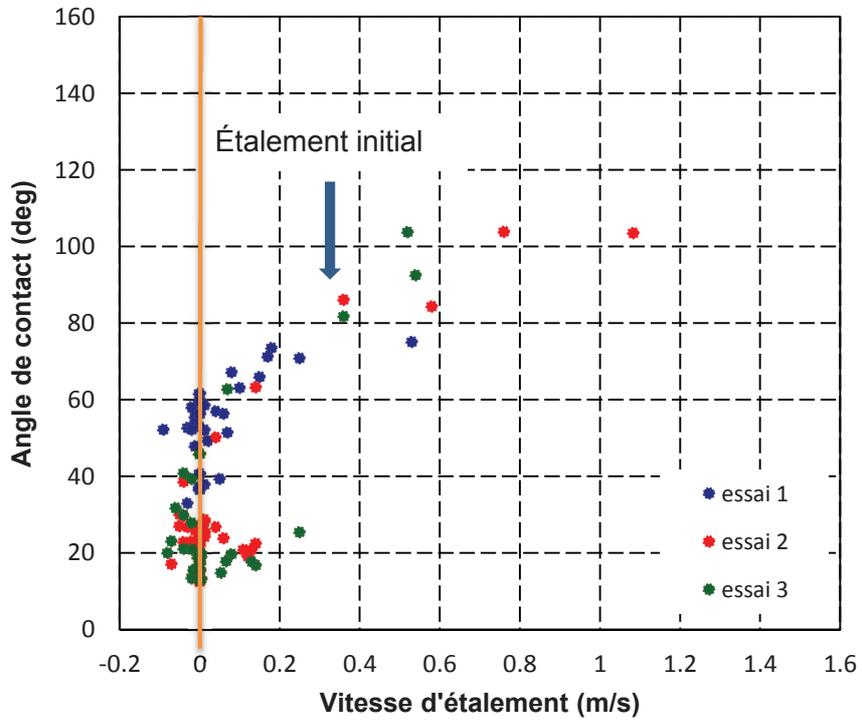


Figure E.16 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système $FeSi0.04/ Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

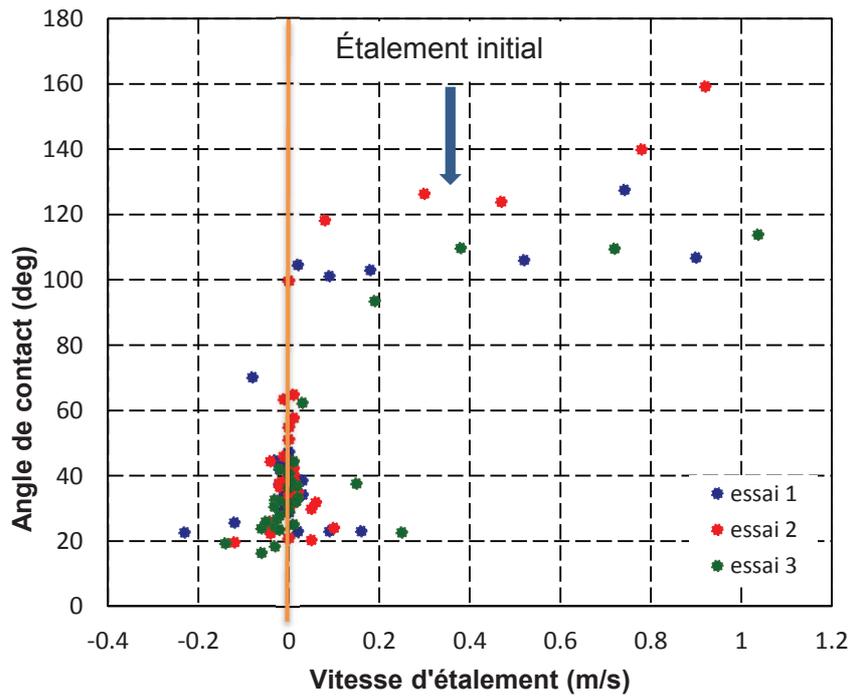


Figure E.17 – Variation de l’angle de contact en fonction de la vitesse d’étalement pour le système $FeSi0.06/ Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

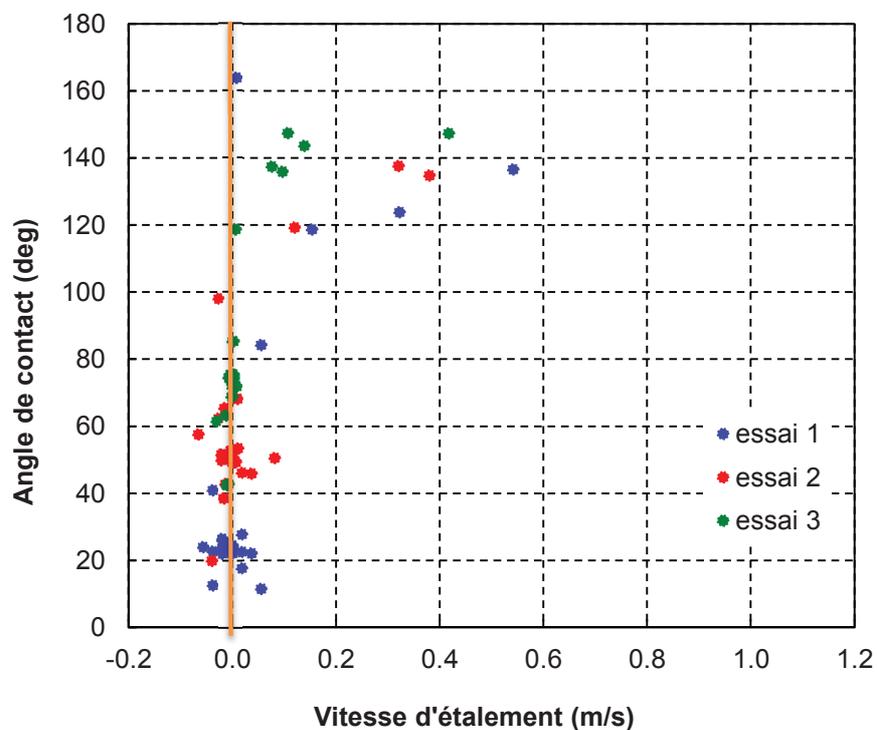


Figure E.18 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $FeSi_{0.07}/Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

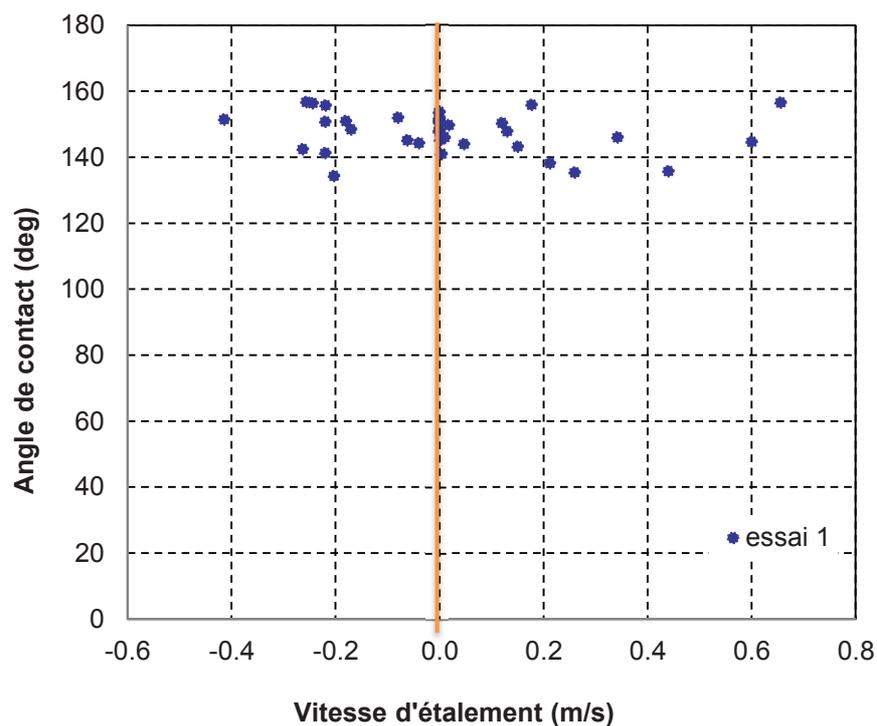


Figure E.19 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $FeSi_{0.15}/Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

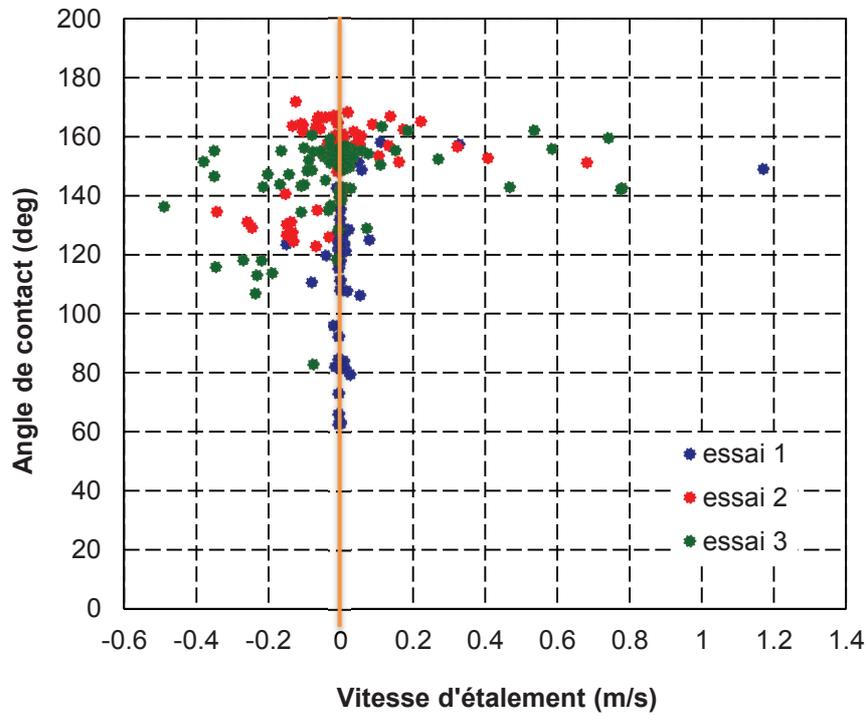


Figure E.20 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $FeSi_{0.25}/Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

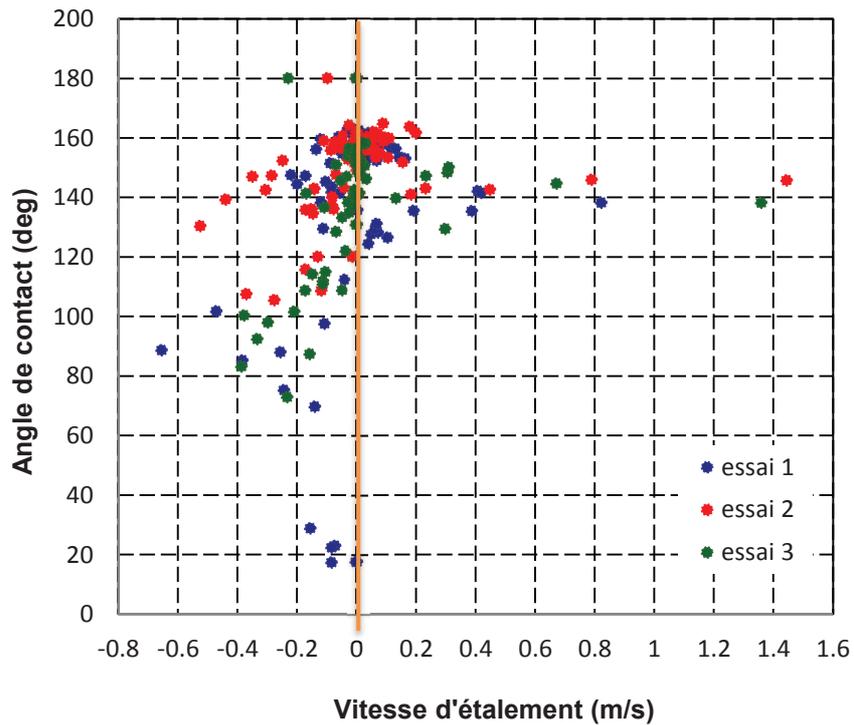


Figure E.21 – Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse d'étalement pour le système $silice/Zn - Al$ (0,2 %m.) saturé en fer.

Mouillabilité de surfaces hétérogènes (fer/oxyde) par un alliage de zinc liquide

Résumé : Le phénomène de mouillage intervient dans de nombreux procédés, parmi lesquels la galvanisation en continu de tôles d'acier pour carrosserie automobile. Dans ce procédé, la tôle est immergée dans un bain de zinc liquide afin de la recouvrir d'une couche protectrice de zinc. Mais avant cela, cette tôle, laminée à froid, est soumise à un recuit sous atmosphère réductrice dans le but d'éliminer l'écaillage et les oxydes de fer superficiels et favoriser ainsi les réactions de galvanisation. Des nouveaux aciers, dits à haute limite d'élasticité, ont été élaborés afin d'améliorer la sécurité passive des véhicules sans trop augmenter leur masse et leur consommation de carburant. Ces aciers contiennent des teneurs élevées en éléments d'addition oxydables qui, lors du recuit, diffusent de la masse de l'acier vers la surface où ils forment des particules d'oxydes qui ne sont pas mouillées par le zinc liquide. Il paraît donc important de comprendre le mouillage par le zinc liquide de surfaces hétérogènes, composées de fer métallique et d'oxydes. Pour cela, nous avons étudié l'étalement d'une goutte de zinc liquide, à des temps très courts, à l'aide d'une caméra rapide dans un dispositif de chute de goutte. Nous avons mené nos expériences sur des alliages fer – silicium et un acier industriel, recuits à haute température avant le dépôt de la goutte, ce qui a permis d'obtenir un taux de couverture par les oxydes variant de 0 à 100%. Le mouillage est décrit à l'aide de deux paramètres : le diamètre d'étalement et l'angle de contact. Nous nous sommes attachés à la compréhension et à la modélisation de l'évolution de ces deux paramètres aux cours des premiers instants de contact et en fin d'étalement. Nous avons, en particulier, mis en évidence l'influence du taux de couverture par les oxydes et de l'énergie cinétique initiale de la goutte. Le manuscrit se termine par une extrapolation des résultats de mouillage obtenus pour les surfaces hétérogènes modèles à des substrats recuits dans des conditions voisines du recuit continu industriel.

Mots clefs : Mouillabilité, angle de contact, étalement, mouillage réactif, surface hétérogène, oxydation sélective.

Abstract: Wetting phenomenon takes place in several processes among which continuous galvanizing of steel sheet for car bodies. In this process, the steel sheet is immersed in a zinc bath in order to cover it with a protective zinc layer. But before that, the cold rolled steel sheet is annealed in a reducing atmosphere in order to eliminate the cold working and the superficial iron oxides improving thereby the galvanizing reactions. New steels, called advanced high strength steels, have been developed in order to improve vehicle safety without increasing their weight and therefore fuel consumption. These steels contain high amounts of oxidizable alloying elements that segregate during the annealing to the surface where they form oxides particles that are not wetted by liquid zinc. Therefore it seems important to understand the wetting by liquid zinc of heterogeneous surfaces composed by metallic iron and oxides. For this purpose, we studied the spreading of liquid zinc droplet at very short time using a high speed camera by means of a dispensed drop apparatus. In our experiments we have used different iron – silicon alloys and a commercial steel, annealed at high temperature before the wetting experiments, leading to surface coverage by oxides lying from 0 to 100%. Wetting is described using two parameters: the spreading diameter and the contact angle. We have focused on the comprehension and modelling of the evolution of these two parameters during the first time of contact and at the end of spreading. The influence of both the surface coverage by oxides and the initial kinetic energy of the droplet has been investigated. The results obtained for the wetting of the model heterogeneous surfaces are extrapolated to substrates annealed in the same conditions as in industrial continuous annealing.

Key words: Wettability, contact angle, spreading, reactive wetting, heterogeneous surface, selective oxidation.