Exclu du Prêt.

376
954
2

50376
1954
2

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lille

par

PAULE DREULLE

BIBLIOTHÈQUE
LILLE
UNIVERSITAIRE

Etude Micrographique du Zinc Extra-pur et de quelques alliages

50376
1954
2

So 376
1954
2

ETUDE MICROGRAPHIQUE DU ZINC EXTRA-PUR ET DE QUELQUES ALLIAGES

-=-=-=-=-=-=-

BIBLIOTHÈQUE
LILLE
UNIVERSITAIRE

Paule DREULLE.-

Depuis une vingtaine d'années, la physique du métal s'est créée et s'est rapidement développée. Elle a profité de la mise au point des techniques de préparation des cristaux uniques et de l'obtention de métaux très purs.

Les études se sont portées d'une part sur le cristal unique, sur ses propriétés, sur ses déformations, sur son anisotropie. Furent aussi étudiés les éléments de la soustructure et les conclusions de ces études ont permis d'interpréter les différences de propriétés mécaniques qui existent entre le cristal parfait et les cristaux réels.

La connaissance des propriétés du cristal unique ne suffit pas à interpréter celle du métal polycristallin. Il a fallu pour cela étudier l'orientation des grains, la nature des limites, les modifications que subissent les cristaux du fait des traitements mécaniques et thermiques.

Ces progrès ont été réalisés grâce au développement de la technique des rayons X et de la micrographie : un rôle tout spécial a été joué par l'examen des figures de corrosion.

Toutes ces études ont été menées principalement sur l'aluminium et le fer; le zinc a été moins fréquemment soumis à l'investigation des chercheurs.

Notre travail se propose d'apporter une contribution à la connaissance du zinc très pur en étudiant l'origine, la répartition, les conditions d'apparition des figures de corrosion. Nous avons aussi apporté des éléments à des problèmes plus généraux, puisque cette étude nous a permis de connaître l'origine de certaines figures de corrosion et d'apporter des faits nouveaux au problème du déplacement des limites.

Tous ces phénomènes sont modifiés par l'alliage du zinc avec de faibles teneurs de plomb et de fer.

Nous exposons nos recherches dans l'ordre suivant :

- Chapître I - Etude micrographique du zinc extra-pur
- Chapître II - Etude des alliages Zn-Pb à faible teneur
- Chapître III - Etude des alliages Zn-Fe à faible teneur.

Nous remercions vivement la Direction de la Compagnie Royale Asturienne des Mines de nous avoir permis de présenter cette thèse. Nous prions Monsieur VINAVER, Chef du Laboratoire des Usines d'Auby de cette Compagnie, dont les conseils

ne nous ont pas fait défaut, de trouver ici l'expression de notre plus vive gratitude. Nos remerciements très chaleureux vont à Monsieur MICHEL, Professeur de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour tout l'intérêt qu'il n'a cessé de nous manifester et l'aide qu'il nous a apportée dans la présentation de nos résultats. Nous remercions Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille de l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury de thèse.

o

o o

- CHAPITRE I -

ETUDE MICROGRAPHIQUE DU ZINC EXTRA-PUR

Alors que pour les métaux usuels les études micrographiques abondent, on ne compte qu'un nombre infime de recherches sur le zinc, en particulier sur le zinc extra-pur.

"ZINC AND ITS ALLOYS" (1), seul ouvrage traitant d'une manière détaillée de la physico-chimie du zinc et de ses alliages, ne donne pas de micrographies de zinc très pur. MORIZE (2) a obtenu des figures de corrosion hexagonales sur le zinc en plongeant dans l'eau distillée durant plusieurs heures un échantillon de zinc à cristallisation grossière, poli électrolytiquement. La recristallisation du zinc a fait l'objet de plusieurs recherches; ont été mis en évidence des cristaux, des mâcles, des bandes de glissement et la polygonisation du métal (3). JACQUET (4) a signalé que le polissage électrolytique révélait des impuretés insolubles du zinc. Cependant, ce polissage ne met aucun constituant en évidence pour un zinc 99.995 %, même s'il est examiné à l'objectif à immersion.

Plusieurs chercheurs ont constaté que le zinc contenant des impuretés de l'ordre de plusieurs centièmes possédait une structure cellulaire ou lamellaire. SMIALOWSKI (5) a observé cette structure à la périphérie d'un cristal unique de zinc à 99.98 % contenant 0.001 % de Cd, 0.004 % de Fe et 0.013 % de Pb. La partie centrale du cristal, solidifiée la première, moins riche en impuretés, ne montre pas l'aspect cellulaire. Le même auteur a observé cette structure sur un zinc contenant de petites quantités de cadmium ou de cuivre (6). Des échantillons de zinc contenant plusieurs centièmes de Fe, Pb, Mg, Cu ont été étudiés par PIERCE (7).

Nous nous sommes proposés de faire sur du zinc extra-pur une étude micrographique systématique en mettant au point le polissage, en précisant les conditions d'apparitions des figures de corrosion, en mettant en évidence la répartition de ces figures, afin d'apporter une contribution à la connaissance de ce métal.

1°/ POLISSAGE DU ZINC.-

Dès nos premiers essais, nous nous sommes rendus compte que la rareté des micrographie du zinc extra-pur et des alliages à faible teneur était due à la difficulté de préparation des échantillons pour l'examen micrographique. Le zinc est un métal mou et plastique dont la surface est fortement perturbée par le polissage mécanique. On constate, en ef-

fet, après ce polissage, que la zone superficielle est formée de petits cristallites et que la couche sous-jacente contient un enchevêtrement de mâcles qui rend impossible tout examen; ces mâcles se raréfient quand on s'éloigne de la surface. Des faits analogues ont été observés par JACQUET (4) sur le magnésium poli mécaniquement. CAPDECOMME, DARGENT et ORLIAC (8) ont étudié la structure des diverses couches de la zone perturbée des échantillons de zinc polis mécaniquement. Ces études montrent qu'il est pratiquement impossible de préparer, par polissage mécanique, des surfaces de zinc convenant à une étude micrographique. Pour obtenir une surface correcte, il faut : ou bien bannir le polissage mécanique, ou bien enlever la couche perturbée. Deux techniques sont possibles :

1) LE POLISSAGE ELECTROLYTIQUE -

Ce polissage a été mis au point par JACQUET qui remarque que le zinc et le magnésium sont les deux métaux dont le polissage électrolytique nécessite les temps les plus longs. Les conditions d'électrolyse établies par JACQUET (9) sont les suivantes :

Bain d'électrolyse { 375 cm^3 d'acide orthophosphorique (d = 1.71)
{ 625 cm^3 d'alcool éthylique (95°)

Voltage : 2 à 3.5 volts

Intensité : 1.5 à 1.9 ampères/dm^2.

Nous avons utilisé ces données. L'anode est en acier inoxydable, la distance anode-cathode étant de 4 à 5 cms. La température du bain est maintenue vers 18° en plaçant le bac d'é-

lectrolyse dans un grand cristallisoir rempli d'eau. Le bain d'électrolyse est agité lentement mais continuement par un agitateur tournant pour éviter l'adhérence des bulles sur la surface à polir.

Les échantillons sont préparés au préalable sur les papiers potée d'émeri jusqu'au numéro 000 comme l'indique JACQUET (4). Un finissage plus poussé réduit beaucoup la durée du polissage électrolytique mais ce gain est illusoire puisque nous devons détruire toute la courbe perturbée. La durée d'électrolyse est d'environ deux heures; elle varie avec l'état d'écrouissage superficiel de l'échantillon.

Ce polissage donne une surface brillante, les limites intercristallines sont parfois légèrement visibles. Il permet de discerner les constituants secondaires mais il se forme souvent un relief gênant autour de ces constituants. Une attaque Finkeldey montre que la zone perturbée a disparu. La surface polie électrolytiquement présente souvent des piqûres, ce qui nous oblige à enlever la couche superficielle avant l'attaque. Nous opérons en frottant légèrement l'échantillon sur le papier potée d'émeri n° 0000 en évitant toute pression. Les fines raies produites par le papier s'effacent rapidement dans le réactif Finkeldey.

2) <u>LE POLISSAGE CHIMIQUE</u> -

Nous avons mis au point une méthode dont le principe est la dissolution de la couche perturbée par un réactif chi-

mique. Ce réactif s'obtient en ajoutant 5 % d'acide nitrique à une solution contenant 200 grammes d'acide chromique et 15 grammes de sulfate de sodium anhydre par litre. L'échantillon poli sur la toile émeri n° 0 est immergé dans 100 cm^3 de solution; l'élévation de température est de l'ordre de 5° : ce fait est important car, comme nous le verrons plus loin, les limites des cristaux de zinc extra-pur se déplacent facilement à basse température.

La durée de polissage varie avec l'épaisseur de la couche perturbée par la préparation mécanique. Comme les mâcles et les cristallites provenant de la déformation superficielle de l'échantillon sont visibles sur la surface polie chimiquement, on peut juger de l'état de surface par un rapide examen au microscope qui décide s'il y a nécessité ou non de poursuivre l'opération. Ce polissage est lent et nous attendons généralement une heure environ avant de procéder au premier examen : il est poursuivi jusqu'à la disparition des cristallites et des mâcles. Le polissage chimique est fortement accéléré par agitation et par renouvellement du bain. Dans ces conditions, l'élévation de température observée est de l'ordre d'une quinzaine de degrés et il est nécessaire de refroidir de temps en temps l'échantillon sous un jet d'eau courante.

Le polissage chimique terminé, l'échantillon est rincé à l'eau puis à l'alcool, mais la dissolution chimique s'est accompagnée d'une attaque. Comme nous voulons produire l'attaque dans des conditions bien déterminées, nous faisons disparaître

la zone attaquée en frottant l'échantillon sur un papier potée d'émeri 0000 en évitant toute pression. Les fines raies produites par ce polissage mécanique s'effaceront par action du réactif d'attaque.

Cependant, dans certains cas, le polissage attaque obtenu permettra de supprimer l'attaque proprement dite. Il en est ainsi quand on désire examiner uniquement la grosseur des grains et leur orientation.

Ainsi, le polissage chimique suivi ou non d'un passage sur papier potée d'émeri conduit à l'obtention d'une surface parfaitement plane, même si l'échantillon est prélevé directement sur une éprouvette brute de coulée n'ayant subi aucune préparation mécanique. L'échauffement dû à l'attaque est faible et peut être facilement limité. Ce procédé est plus rapide que le polissage électrolytique et permet la préparation en série de nombreux échantillons. Ces divers avantages nous ont conduits à employer exclusivement ce procédé de dissolution de la couche perturbée pour la préparation de nos échantillons.

2°/ ATTAQUE.-

L'attaque des échantillons est menée différemment suivant que l'on désire faire apparaître les constituants secondaires, les limites des cristaux ou les figures de corrosion. Deux techniques d'attaque différentes peuvent être employées :

1) ATTAQUE ELECTROCHIMIQUE -

Nous avons mis au point une attaque électrochimique durant laquelle l'échantillon subit une attaque anodique. Le bain d'attaque est le bain préconisé par JACQUET pour le polissage électrolytique. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Voltage : 6 volts

Intensité : 5 ampères par dm^2

Anode : Acier inoxydable

Distance anode/cathode : 4 à 5 cms

Durée d'électrolyse : 3 à 6 minutes.

L'échantillon est agité à la main de bas en haut. La température du bain est la température ambiante : la durée d'électrolyse étant courte, nous n'effectuons pas de refroidissement du bain. L'électrolyse terminée, on rince immédiatement l'échantillon sous un jet d'eau, puis à l'alcool.

Cette attaque ne révèle que faiblement les contours intergranulaires et ne forme pas de figures de corrosion. L'électrolyse de courte durée forme une excellente image des constituants secondaires, car ces constituants se dissolvent anodiquement moins vite que la matrice de zinc; si l'électrolyse était trop longue, il se formerait autour de ces constituants un relief important qui serait une gêne pour l'examen. Le temps très court qui suffit à une différenciation correcte des constituants secondaires rend nécessaire un polissage préalable. C'est le polissage mécanique à la meule qui doit être employé,

car cette technique ne touche pas aux constituants secondaires. On sait qu'il se forme alors des mâcles et que les cristaux se morcellent, mais aucune gêne n'en résulte car l'attaque électrochimique ne révèle ni les cristaux, ni les mâcles.

2) ATTAQUE CHIMIQUE -

Cette technique s'applique au zinc pur et extra-pur et révèle les grains, les mâcles; elle provoque l'apparition de figures de corrosion.

Nous utilisons pour cette attaque le réactif de Finkeldey de composition suivante :

Acide chromique : 200 grammes

Sulfate de sodium anhydre : 15 grammes

Eau : q.s. 1.000 cm^3.

L'attaque est assez longue : de 4 à 8 minutes. Le passage sur le papier potée d'émeri 0000 après le polissage électrochimique ou chimique a perturbé une mince couche que le réactif d'attaque dissout. On se rend compte à l'oeil de la disparition de cette couche lorsque la surface cesse d'être mate. Si l'examen au microscope nous révèle la présence de mâcles gênantes, on peut continuer l'attaque sans être obligé de repolir l'échantillon sur le papier.

Dans des cas exceptionnels où l'on ne peut envisager l'attaque électrochimique qui donne les meilleurs résultats pour l'examen des constituants secondaires (par exemple : section de zinc laminé), nous employons l'attaque Finkeldey de courte

durée après une préparation plus délicate de la surface conduite comme suit : un deuxième polissage chimique de courte durée efface la mince zone perturbée par le polissage sur papiers fins. Le relief produit par ce léger polissage attaque est faible; afin de ne pas perturber la surface, nous le faisons disparaître par un polissage à l'alumine sur peau de chamois ou sur disque de feutre. Nous effectuons alors une attaque Finkeldey de courte durée (une attaque plus longue n'est pas nécessaire puisqu'il n'existe plus de couche perturbée à dissoudre).

Cette attaque chimique révèle les cristaux, les mâcles; elle donne naissance à des figures de corrosion. Elle met également en évidence les constituants secondaires du fait qu'ils s'attaquent à une vitesse différente de celle de la matrice de zinc, mais il se crée assez rapidement autour des petites inclusions un relief néfaste qui empêche de juger de leur forme et de leur dimension.

En résumé, si l'on désire examiner du zinc pur ou la répartition relative des constituants dans un zinc allié, on utilise l'attaque Finkeldey, si l'on veut examiner l'importance et la forme des constituants secondaires eux-mêmes, on utilise l'attaque électrochimique.

3°/ PREPARATION DES ECHANTILLONS.-

A - COMPOSITION DU ZINC -

Nous avons utilisé du zinc 99.995 obtenu soit par

électrolyse, soit par distillation sur une colonne à plateaux. Les teneurs limites en impuretés de ce zinc sont les suivantes :

Pb = 0.0015 à 0.0030 %

Fe = 0.0002 à 0.0015 %

Cd = 0.0004 à 0.0012 %

Cu = 0.0001 à 0.0008 %

Le plomb et le cadmium sont dosés par la méthode polarographique en solution neutre de chlorure de zinc. Le fer est dosé par colorimétrie du complexe sulfocyanuré extrait de la solution par un mélange éther éthylique et alcool butylique. La normalisation des dosages du plomb, cadmium et fer dans le zinc extra-pur est actuellement à l'étude. Le cuivre est dosé par spectrographie directe métal/métal avec l'arc continu.

B - MODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS -

Pour une première série d'essais, le métal est coulé dans des lingotières en fer de 10 m/m x 10 m/m x 100 m/m à température ordinaire. La solidification est terminée au bout de 3 secondes environ. Le refroidissement de l'éprouvette est rapide. Nous examinerons la structure du métal d'une part sur la face parallèle aux parois du moule à un millimètre au minimum de la peau de l'éprouvette, d'autre part sur la section de l'éprouvette. Dans une seconde série d'essais, le métal est coulé dans des lingotières en graphite de 2 cms de diamètre intérieur et de 3 cms de longueur, chauffées au rouge sombre; le

refroidissement s'opère ensuite lentement dans un four chaud. La solidification est très lente, l'éprouvette est refroidie en plusieurs heures. Ces échantillons sont examinés sur une section longitudinale.

4°/ ASPECT MICROGRAPHIQUE DU ZINC EXTRA-PUR.-

1) ECHANTILLONS SOLIDIFIES RAPIDEMENT -

L'attaque électrochimique, qui décèle les impuretés insolubles, ne montre pas d'inclusions, même à l'objectif à immersion.

Grâce à l'attaque Finkeldey, nous décelons :

A - Sur les faces latérales :

1) Un réseau A de joints intergranulaires. Ce réseau est visible d'une part à cause de l'attaque de la limite intercristalline par le réactif, d'autre part parce que les cristaux que ce réseau A sépare s'attaquent à des vitesses différentes dépendant de leur orientation, ce qui crèe un certain relief (figure n° 1). La surface est, après l'attaque, différemment orientée vis-à-vis du faisceau lumineux incident, l'intensité réfléchie varie d'un grain à l'autre. Les grains montrent parfois quelques mâcles, celles-ci peuvent provenir soit de la préparation des échantillons, soit des tensions produites à la solidification. Les joints de grains sont parfois fins et peu visibles lorsque les deux cristaux qu'ils séparent ont une

orientation voisine, ils sont parfois très marqués.

2) Un deuxième réseau B de limites de grains complètement indépendant du réseau précédent. Ce réseau est superposé au réseau des joints intergranulaires A. Une observation plus poussée montre que ces limites sont constituées par des alignements de figures de corrosion (figure n° 2). Elles peuvent être assez larges; elles coupent assez souvent les limites intergranulaires du réseau A. Le métal est divisé par ce deuxième réseau en surfaces ayant en général des contours polygonaux. Il s'ensuit de la superposition de ces deux réseaux qu'un cristal contient en général plusieurs surfaces à contour polygonal et qu'une telle surface fait parfois partie de plusieurs cristaux.

3) Des figures de corrosion.

a) A l'intérieur des contours polygonaux du réseau B que nous venons de décrire, ces figures de corrosion sont disposées en lignes grossièrement parallèles entre elles. La direction de ces lignes varie d'une surface polygonale à la surface voisine. Certaines zones limitées par le réseau B sont dépourvues de figures de corrosion.

b) A l'intérieur d'un cristal, des alignements peuvent avoir plusieurs directions puisque ce cristal contient souvent plusieurs surfaces délimitées par le réseau B.

c) Les figures de corrosion apparaissent avec plus ou moins de netteté. Les cristaux où elles sont très visibles sont rares.

Figure n° 1 - Zinc 99.995

Attaque Finkeldey - Gros. 100

Figure n° 2 - Zinc 99.995

Attaque Finkeldey - Gros. 500

Dans la plupart des grains, elles sont peu visibles, il faut un examen attentif pour les déceler. Dans d'autres cristaux, elles ne sont pas visibles; cependant, dans ces cristaux, on distingue de très petites ponctuations de trop faible taille pour juger si elles ont une forme géométrique. Ces fines ponctuations sont à peine visibles, on peut les faire apparaître parfois en modifiant la mise au point. Ces grains dépourvus de figures de corrosion visibles sont entourés par des limites très accusées lorsqu'ils sont voisins de cristaux où les figures de corrosion sont bien développées. Ces limites, très accusées, sont dues à une ombre portée : les cristaux avoisinants surplombent les grains fortement attaqués et portent ombre sur eux.

d) Forme des figures de corrosion : Leur forme et leur orientation sont identiques à l'intérieur d'un même cristal. Nous avons observé des hexagones, des triangles, des rectangles (figures n° 3 et 4). Deux cristaux ont parfois des figures de forme identique, mais d'orientations différentes (figure n° 5); il en est de même dans un cristal et dans les mâcles qu'il contient (figure n° 6).

B - Sur la section transversale :

a) Les cristaux : Ils sont très allongés dans une direction perpendiculaire aux parois et se rejoignent au centre de cette section (figure n° 7). Dans certains angles, il se développe des cristaux suivant la diagonale et non perpendiculairement

Figure n° 3 - Zinc 99.995

Attaque Finkeldey - Gros. 1.200

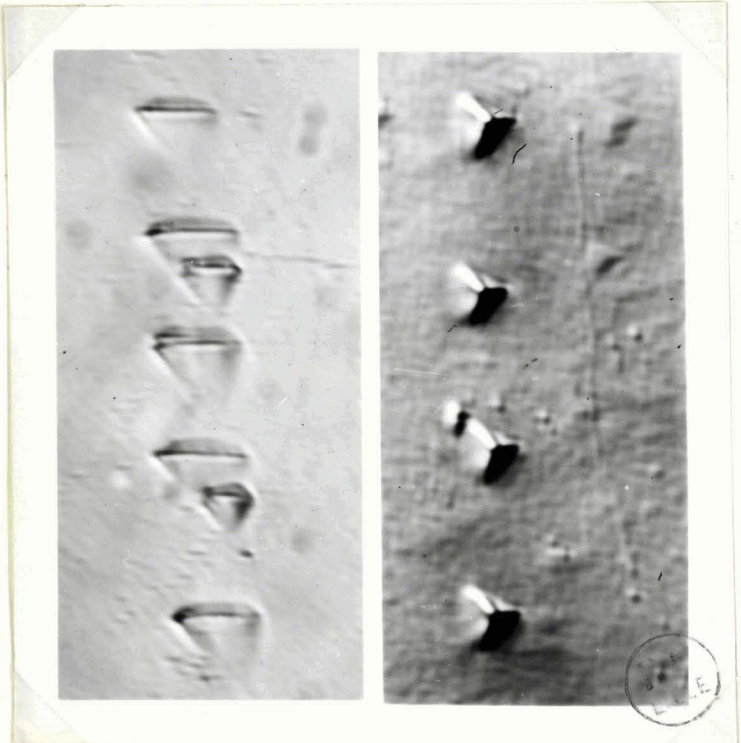


Figure n° 4 - Zinc 99.995

Attaque Finkeldey - Gros. 2.500

Figure n° 5 - Zinc 99.995

Attaque Finkeldey - Gros. 400

Figure n° 6 - Zinc 99.995

Attaque Finkeldey - Gros. 100

aux faces. Cette structure est classique et du type basaltique, les cristaux se développant perpendiculairement aux isothermes. Le lingot étant de faible section, la couche équiaxe n'existe pas. Selon SMID, BOAS et WASSERMANN (10) pour le zinc et le cadmium qui appartiennent au système hexagonal compact, l'axe (0001) est perpendiculaire à la direction de croissance du cristal.

b) Les alignements de figures de corrosion : Dans ces cristaux, les alignements de figures de corrosion sont parallèles à la direction de développement du cristal. D'une façon générale, tous ces alignements sont dirigés vers le centre de la section. Les figures de corrosion sont plus ou moins visibles selon les cristaux.

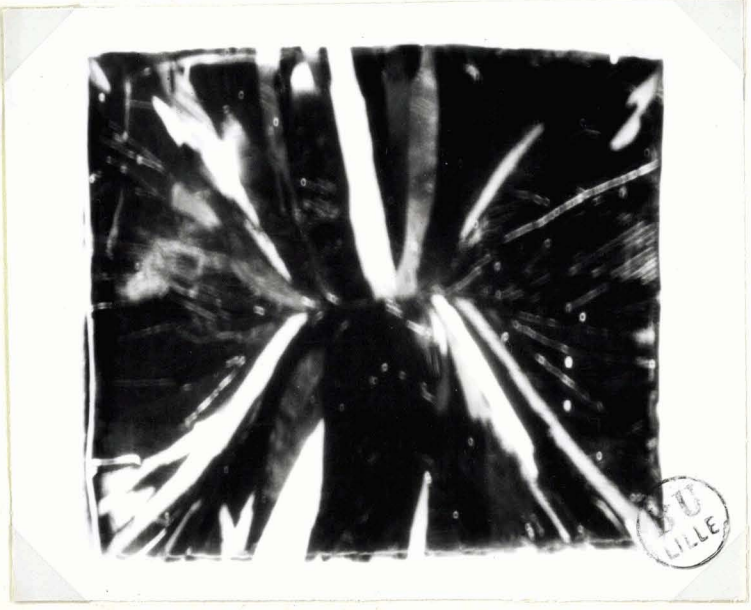

BU LILLE

Figure n° 7 - Attaque Finkeldey

Macrographie - Gros. 8

c) Le réseau B : Certains alignements de figures de corrosion dirigées vers le centre sont plus riches en figures de corrosion que les autres. Ces alignements constituent le réseau B. Contrairement à ce qui se passe sur les faces latérales, ces alignements ne coupent pas les limites intergranulaires, étant donné que ces limites sont elles-mêmes dirigées vers le centre. Le réseau B est difficilement visible sur la section transversale.

2) ECHANTILLONS SOLIDIFIES TRES LENTEMENT -

L'attaque électrochimique ne révèle aucun constituant insoluble, même à l'objectif à immersion.

L'attaque Finkeldey révèle une cristallisation grossière due à la lenteur de la solidification et du refroidissement. Nous distinguons :

a) Un réseau de limites intergranulaires A

b) Un second réseau différent du précédent, analogue au réseau B précédemment décrit

c) De rares figures de corrosion. Etant donné le petit nombre de figures de corrosion, il ne nous est pas possible de distinguer si elles sont disposées en alignements parallèles à l'intérieur du réseau B.

Nous allons successivement exposer l'interprétation que nous donnons de l'existence du réseau B, de l'alignement des figures de corrosion, de leur forme et du mécanisme de leur apparition.

5°/ INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'EXAMEN MICROGRAPHIQUE.-

A - LE RESEAU B -

Le réseau B se distingue du réseau intergranulaire A par le fait qu'il est dû à une accumulation de figures de corrosion, accumulation qui provoque une sorte d'ombrage sur certains clichés. Nous admettons que le réseau B marque les limites des grains qui se sont formés à la solidification. L'accumulation des figures de corrosion est en relation avec la présence d'impuretés qui se rassemblent toujours aux joints des grains lors de la solidification.

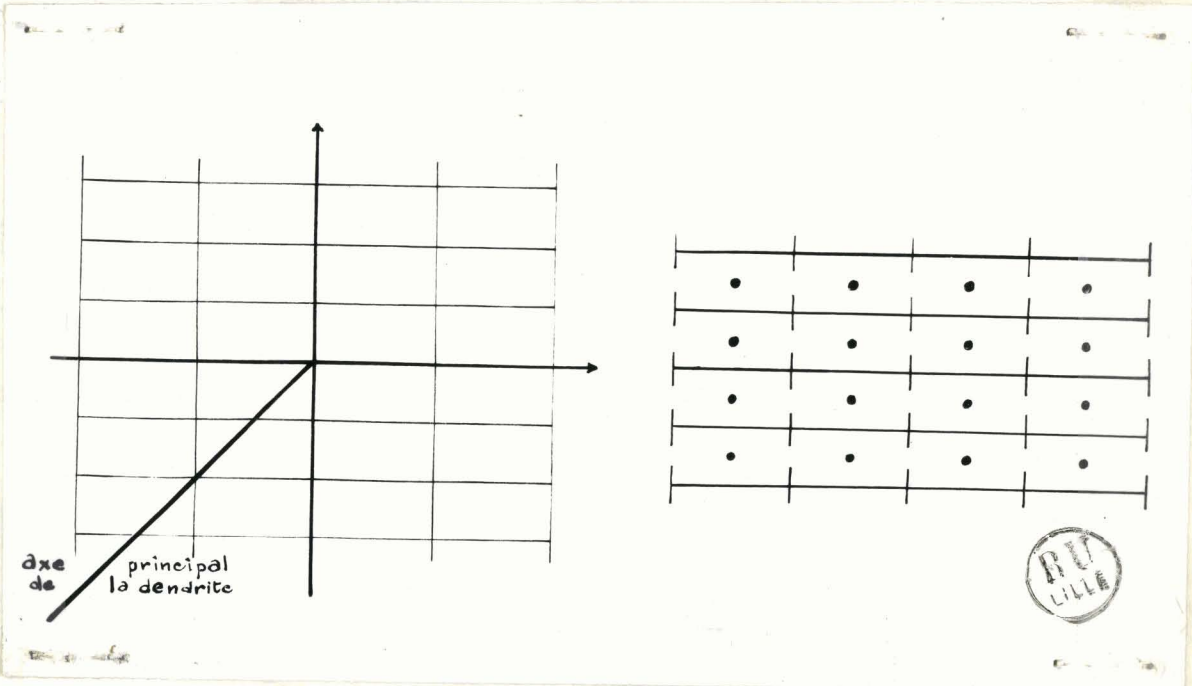
Les limites des grains de solidification se déplacent pour former le réseau A. Ce déplacement des limites est très facile dans le zinc, dont le point de fusion est faible, il se produit d'autant plus facilement que le zinc est plus pur.

B-LES ALIGNEMENTS DE FIGURES DE CORROSION -

Nous pensons que ces alignements, qui apparaissent à l'intérieur des limites du réseau B, c'est-à-dire dans les grains formés à la solidification, sont en relation avec le développement des dendrites et marquent des directions d'axes secondaires sur la face latérale de l'éprouvette.

En effet, au moment de la cristallisation, on sait que le plan de base de la maille hexagonale est perpendiculaire à la surface de refroidissement. Un axe de ce plan se développe rapidement formant l'axe principal de la dendrite. Des axes secondaires prennent naissance et se ramifient eux-mêmes

en donnant dans le plan de la micrographie une répartition que schématise la figure n° 8. Etant donné qu'une direction est prépondérante dans ce plan, les branches sont nettement allongées dans cette direction.



BU
LILLE

Figure n° 8

Les axes qui se développent à 90° les uns des autres passent les premiers à l'état solide refoulant le liquide enrichi en impuretés dans les mailles de ce réseau. La répartition des figures de corrosion dans le zinc très pur a, d'après nous, son origine dans la structure dendritique du cristal. Si cette structure n'avait pas été observée jusqu'ici dans le zinc extra-pur, elle l'avait été dans les alliages de zinc à faible teneur.

C - FORME DES FIGURES DE CORROSION -

La forme des figures de corrosion varie d'un grain à un autre; elle est imposée par l'orientation du plan du cristal qui apparaît dans le plan micrographique.

D - ORIGINE DES FIGURES DE CORROSION -

Afin d'interpréter l'origine des figures de corrosion réparties autour des branches dendritiques, nous avons envisagé trois hypothèses que nous allons examiner successivement. On sait que les figures de corrosion peuvent être dues à l'existence d'hétérogénéités locales, impuretés, tensions, dislocations. Les alignements de figures de corrosion pourraient être dus :

a) A de légères discontinuités d'orientation entre les diverses branches dendritiques d'un même cristal de solidification. LACOMBE et BEAUJARD ont observé dans de l'aluminium 99.99 une soustructure du cristal qui lui est propre. A l'intérieur du cristal, de petits polyèdres sont entourés par des alignements de figures de corrosion, ces alignements ne marquent pas la présence d'anciennes limites de cristaux de solidification (11); ces mêmes auteurs ont constaté par diffraction aux rayons X une différence d'orientation de quelques minutes (15' à 30') entre ces blocs. Leur étude les a conduits à admettre que ces alignements étaient provoqués par la différence d'orientation existant entre deux blocs voisins. Nous avons formulé la même hypothèse pour le zinc 99.995, mais le fait suivant nous oblige

à la rejeter : un même grain est souvent composé de plusieurs cristaux de solidification qui ont été englobés par l'un d'entre eux. Les cristaux englobés ont changé d'orientation et les légères discontinuités produites lors de la solidification ont, de ce fait, disparu. Cependant, après attaque Finkeldey, d'une façon générale, on observe des chapelets de figures de corrosion dans tous les anciens cristaux de solidification faisant partie du même cristal.

b) A l'hétérogénéité de solution solide. Le fer, le cadmium, le cuivre ne se répartissent pas d'une manière homogène lors de la solidification, la teneur en élément étranger étant différente dans la partie périphérique et au coeur de la dendrite. Cette hétérogénéité chimique permettrait la corrosion et la formation des figures, mais cette hypothèse est en contradiction avec le fait suivant : l'addition de teneurs croissantes de fer, cadmium ou cuivre au zinc, ainsi que nous l'avons essayé, n'augmente pas, même pour de fortes teneurs d'addition, le nombre de figures de corrosion, ces attaques étant faites évidemment dans les mêmes conditions.

c) Aux impuretés insolubles à l'état solide (Pb) rejetées hors des dendrites lors de leur solidification.

Au premier abord, il semble surprenant de constater un aussi grand nombre de ces figures pour d'aussi faibles teneurs en impuretés. En effet, les chapelets de figures de corrosion ont été observés dans du zinc 99.997 % contenant 0.0015 % Pb -

0.0008 % Fe - 0.0004 % Cd et $<$0.0001 % Cu. Cependant, les faits suivants nous ont conduits à croire que c'était bien une impureté insoluble qui était à l'origine de la formation des figures.

1) Lorsque la teneur en plomb augmente, les figures de corrosion deviennent de plus en plus nombreuses jusqu'à s'enchevêtrer les unes les autres dans les chapelets (figure n° 9) dessinant les branches de dendrites : ces chapelets donnent un aspect lamellaire au métal.

2) A l'objectif à immersion, on distingue un petit globule au centre de certaines figures de corrosion formées dans des alliages Zn-Pb (figure n° 10).

3) Nous verrons au chapître II que dans des conditions de recuit déterminées, ces alignements de figures de corrosion disparaissent sur certaines plages du cristal et qu'il y a simultanément coalescence du plomb.

Certains cristaux de solidification peuvent être dépourvus de ces figures si tout le plomb a été rejeté à leur contour, ou bien si le plan d'examen se trouve dans une branche de dendrite.

Dans le zinc extra-pur solidifié rapidement, étant donné le grand nombre de figures de corrosion, le plomb doit être dispersé en très petites inclusions. Dans le même zinc solidifié très lentement, la vitesse de solidification a favo-

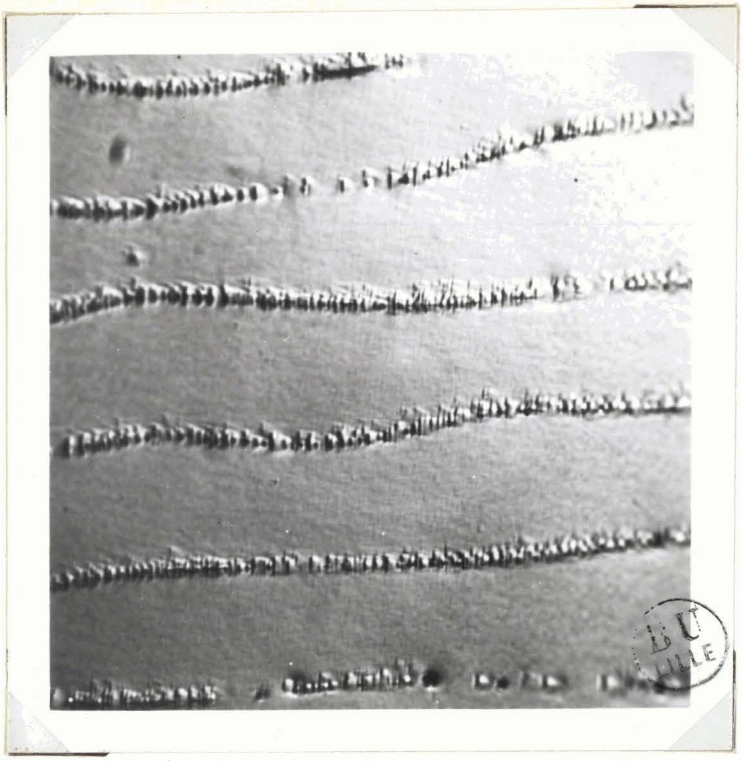


Figure n° 9 - Zinc + 0.06 % Pb

Attaque Finkeldey - Gros. 1.500

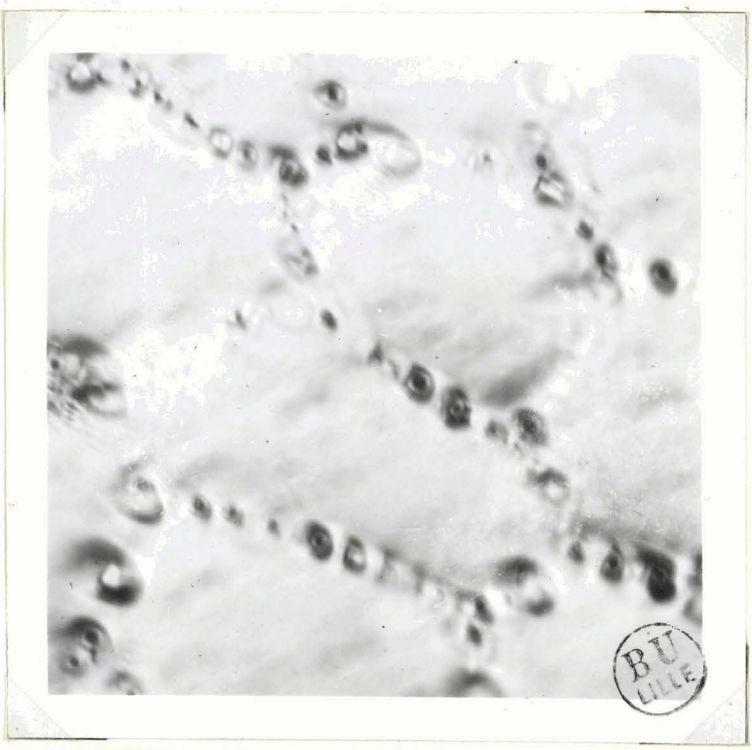


Figure n° 10 - Zinc + 0.3 % Pb

Attaque Finkeldey - Gros. 2.000

risé le rassemblement du plomb en plus rares globules. Ces globules sont encore de petites tailles et ne sont pas visibles après polissage électrolytique lorsqu'on les examine à l'objectif à immersion.

E - MECANISME DE FORMATION DES FIGURES DE CORROSION -

Les figures de corrosion dues aux impuretés insolubles peuvent être provoquées par la distorsion du réseau créé par l'impureté ou bien par un phénomène électrochimique (pile galvanique). Dans ce cas, nous allons considérer le mécanisme de la formation des figures de corrosion dues à la présence du plomb dans le zinc. Le potentiel électro-chimique du plomb par rapport à l'hydrogène est égal à - 0.12 volt, celui du zinc étant de - 0.76 volt. Le zinc est plus électronégatif que le plomb, c'est donc lui qui s'attaque. Autour de chaque globule de plomb, il y a une zone où le zinc se dissout rapidement formant un relief en creux. Mais comme la vitesse de dissolution varie selon les directions cristallographiques, l'attaque provoque l'apparition d'une cavité ayant une forme géométrique. La forme est réglée par l'orientation du cristal par rapport à la surface de l'échantillon.

Deux cas peuvent se produire suivant l'orientation du cristal :

a) Si la vitesse de dissolution autour du globule de plomb est supérieure à la vitesse de dissolution chimique uniforme du

cristal, les figures de corrosion apparaissent nettement.

b) Si la vitesse de dissolution chimique du cristal est grande par rapport à la vitesse de dissolution autour du globule, les figures seront peu ou pas visibles; la surface de tels grains sera en-dessous du plan de micrographie et les contours de ces grains seront très accusés par suite de l'ombre portée.

CONCLUSION.-

Notre étude nous a permis de mettre au point un mode de polissage chimique qui dissout la couche superficielle de zinc fortement perturbée par la préparation mécanique. En dehors du réseau intergranulaire, nous avons observé sur les échantillons de zinc extra-pur les limites des cristaux de solidification et les branches dendritiques de ces cristaux.

Nous avons mis en évidence l'existence de figures de corrosion et notre étude prouve que ces figures sont provoquées par des impuretés insolubles (plomb).

Nous allons appliquer les techniques mises au point dans notre étude sur le zinc extra-pur à la connaissance des alliages Zn-Pb et Zn-Fe.

o

o o

- CHAPITRE II -

ETUDE MICROGRAPHIQUE DES ALLIAGES ZINC-PLOMB A FAIBLE TENEUR EN PLOMB

-=-=-=-=-

Le chapître précédent a montré le rôle prépondérant que joue le plomb, même à l'état de traces dans la formation des figures de corrosion. Comme cette impureté est commune à toutes les catégories de zinc, nous avons voulu examiner son influence sur les aspects micrographiques du zinc.

Le diagramme Zn-Pb (figure n° 11) est connu depuis longtemps et ses différentes caractéristiques ont été déterminées. Le plomb et le zinc sont totalement miscibles à l'état liquide au-dessus de 790° (1); en-dessous de cette température, ils ne le sont que partiellement. Si les différents auteurs sont d'accord sur la température monotectique C (417° 8), la concentration en Pb en ce point n'a jamais été déterminée avec précision et les valeurs fournies par la littérature se placent entre 0.5 % et 0.95 % (2) (1) (3) (4).

La température de l'eutectique E est de 318° 2 : sa concentration en Pb est de 99.5 %.

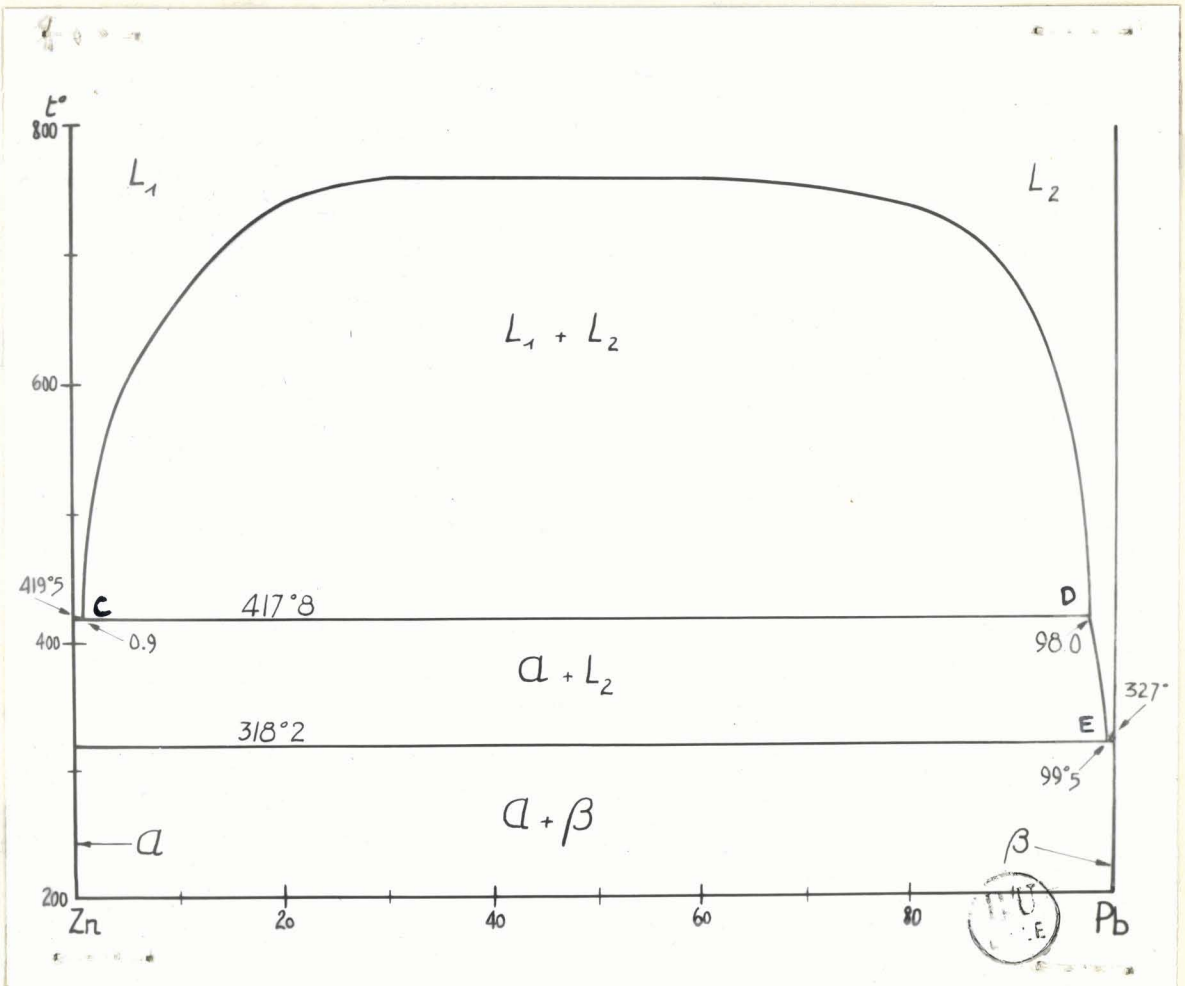


Figure n° 11

La solubilité du plomb à l'état solide est nulle. PIERCE (5) conclut ainsi à la suite de mesures de conductivité et de dureté. D'après RODDA (6), la solubilité serait inférieure à 0.0002 %.

L'examen micrographique montre que le plomb est réparti en réseaux polygonaux ou en alignements parallèles. PIERCE a observé cet aspect pour un alliage à 0.03 % de plomb (5). La répartition des impuretés en réseau cellulaire ou en lamelles a été observée par différents chercheurs dans divers

alliages de zinc à faible teneur (7); elle a été aussi observée dans les cristaux de cuivre (7) (8). L'origine dendritique de cette répartition est aujourd'hui reconnue.

Nous nous proposons dans ce chapître :

1°/ De déterminer avec précision la concentration en Pb du monotectique C.

2°/ D'examiner les variations d'aspect micrographique lorsqu'on ajoute des teneurs en plomb de plus en plus fortes à du zinc 99.995.

3°/ D'étudier un phénomène de "migration du plomb", phénomène que nous avons observé lors du recuit d'alliage Zn-Pb.

4°/ D'étudier ce phénomène dans le cas du zinc extra-pur.

5°/ De préciser le mécanisme de déplacement des limites du zinc extra-pur grâce aux résultats apportés par l'étude de la "migration du plomb".

1°/ DETERMINATION DE LA TENEUR EN PLOMB DU POINT MONOTECTIQUE.-

Dans nos essais, nous provoquons la liquation totale de la phase liquide riche en plomb dans un alliage à 3 % de plomb. Pour cela, on abaisse très lentement la température de l'alliage liquide jusqu'à la température du point monotectique.

Pendant ce refroidissement, la phase L^2 s'enrichit en plomb pour atteindre la concentration du point D, cette phase riche en plomb se dépose (liquate) au fur et à mesure au fond du creuset. La phase L^1 s'appauvrit en plomb pour atteindre la concentration du point C à la température monotectique. A cette température, le zinc de la phase L^1 se solidifie, emprisonnant le plomb liquide qu'elle contient :

$$C \rightleftharpoons \text{Zinc} + \text{phase D}$$

Nous avons stabilisé la température aux environs de 430° pendant 24 heures, puis nous l'avons abaissée de 3° toutes les heures jusqu'à la solidification de la phase riche en zinc située à la partie supérieure.

Sur le culot scié, on discerne très nettement les deux couches (figure n° 12).

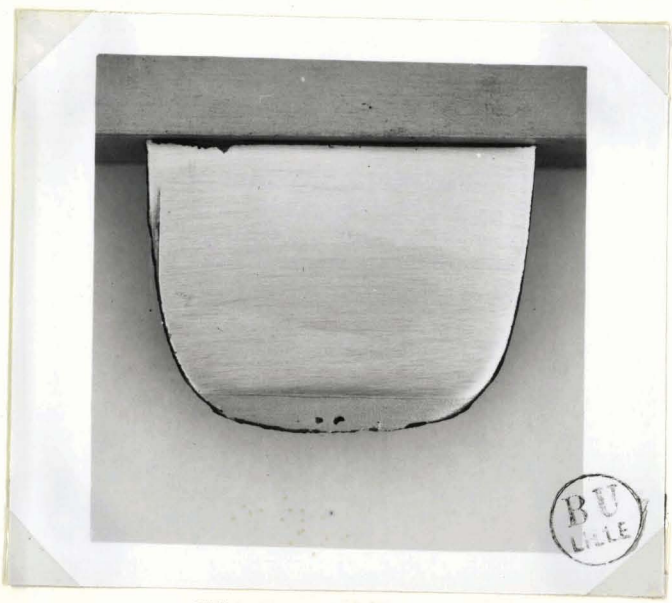

BU LILLE

Figure n° I2

La teneur en plomb des copeaux prélevés dans la partie supérieure du culot correspond à celle du point monotectique.

Nos divers essais ont donné les résultats suivants :

0.86 - 0.85 - 0.85 - 0.87 - 0.86

Nous admettons 0.86 % Pb comme concentration en plomb du point monotectique.

o

o o

2°/ ASPECT MICROGRAPHIQUE DES ALLIAGES ZINC-PLOMB.-

Nous allons examiner les modifications qu'apportent des additions croissantes de plomb à l'aspect micrographique du zinc extra-pur.

Nos alliages sont fabriqués avec du zinc très pur (Pb = 0.0015 - Cd = 0.0004 - Fe = 0.0008 % - Cu $\ll$ 0.0001 %). Nous avons préparé deux séries d'échantillons : les uns solidifiés rapidement, les autres solidifiés très lentement dans des conditions que nous avons indiquées au premier chapître.

La couche superficielle perturbée par la préparation mécanique est enlevée par polissage chimique : l'attaque a été faite suivant le résultat cherché soit chimiquement au réactif de Finkeldey, soit électrochimiquement.

Nous allons examiner successivement les deux séries

d'alliages.

A - ALLIAGES SOLIDIFIES RAPIDEMENT -

I - ATTAQUE FINKELDEY.

1) Faces latérales : Dans le zinc extra-pur, l'attaque Finkeldey révélait un réseau de joints B formé par des accumulations de figures de corrosion, juxtaposé au réseau intergranulaire A et des alignements parallèles de figures de corrosion : voici ce qu'il advient des réseaux A et B et des alignements de figures quand le zinc est allié au plomb.

a) Les figures de corrosion :

Lorsque la teneur en plomb augmente :

- Les figures de corrosion deviennent de plus en plus abondantes dans les chapelets. Pour 0.06 % par exemple, on obtient un véritable enchevêtrement de ces figures (figures n° 9 et 16). Dans certains cristaux, on discerne nettement de petits globules de plomb au coeur de ces figures d'allure hexagonale. Dans d'autres cristaux où les figures de corrosion sont à peine visibles, on distingue des alignements de petits globules. Contrairement à ce qui se passe pour le zinc extra-pur, les alignements sont nettement visibles dans tous les cristaux. Pour de plus fortes teneurs, quelques gros globules sont intercalés dans les chapelets de figures de corrosion. Pour des teneurs de l'ordre de 0.7 %, les globules et les figures de corrosion forment une large bordure à la périphérie des mailles dendritiques (figure n° 13). De petits globules de plomb couvrent

toute la plage d'alliages dont la teneur en plomb est de l'ordre de 1.3 %.

- La disposition des figures de corrosion se modifie. Les alignements de figures de corrosion ont tendance à se ramifier (figure n° 14) et il y a formation de véritables cellules dans tous les cristaux pour des teneurs de l'ordre de 0.3 %. Les cellules formées ont le plus souvent la forme de polyèdres réguliers (figure n° 15) mais elles sont parfois allongées. Cette transformation de l'aspect lamellaire en aspect cellulaire se fait graduellement lorsque la teneur en plomb augmente. Pour 0.06 % Pb, la maille d'origine dendritique a une forme intermédiaire entre la lamelle et la cellule. D'une façon générale, l'aspect est homogène dans tout l'échantillon; cependant, dans un échantillon à 0.06 % Pb, on constate dans quelques rares cristaux que le plomb est réparti en cellules (figure n° 16).

b) Le réseau B :

Nous avons vu que dans le zinc très pur, le réseau B est marqué par une accumulation de figures de corrosion. Pour 0.01 % Pb, le réseau B présente le même aspect que pour le zinc extra-pur. Pour 0.06 %, on ne distingue que rarement les limites de ce réseau (figure n° 14). Les assemblages de lamelles de même inclinaison qui marquent les cristaux de solidification, coïncident dans la plupart des cas avec les cristaux. Les deux réseaux sont superposés; en effet, lorsque le relief

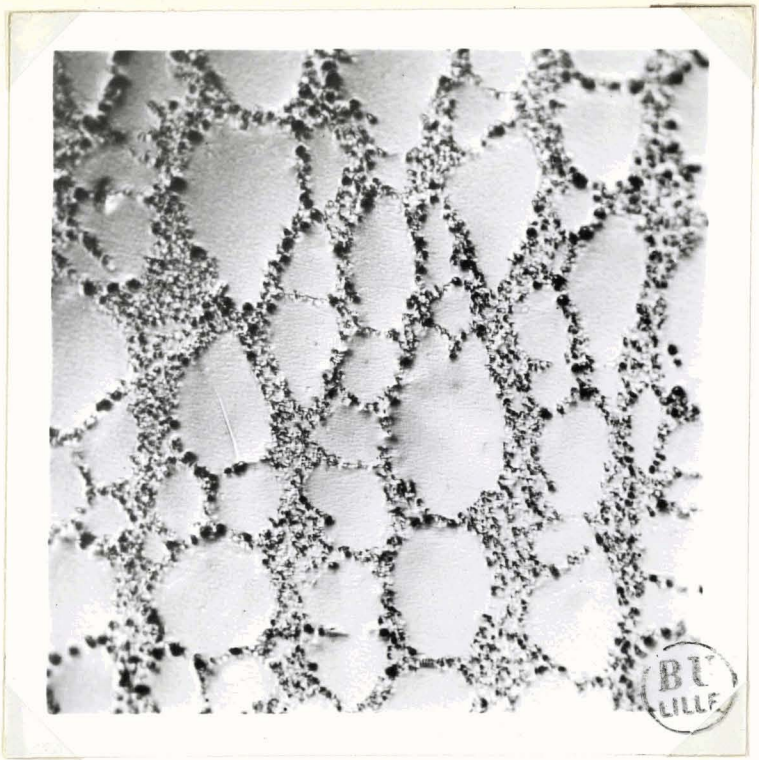

BU LILLE

Figure nº 13 - Zinc + 0.75 % Pb

Attaque Finkeldey - Gros. 600

Figure nº 14 - Zinc + 0.06 % Pb

Attaque Finkeldey - Gros. 100

Figure nº 15 - Zinc + 0.5 % Pb

Attaque Pinkeldey - Gros. 100

Figure nº 16 - Zinc + 0.06 % Pb

Attaque Pinkeldey - Gros. 1.500

existant aux contours cristallins est assez faible pour permettre l'examen des limites, on constate la présence, à ces limites, de figures de corrosion. Cependant, sur certaines plages dispersées, il y a eu un faible déplacement des limites et on distingue les deux réseaux légèrement décalés l'un par rapport à l'autre.

Pour des teneurs supérieures, on constate que certains assemblages de cellules d'origine dendritique de même grosseur, de même forme, de même inclinaison, coïncident avec les cristaux, ce qui prouve ici encore que les cristaux ont gardé le plus souvent les mêmes limites qu'à la solidification du métal (figure n° 15), mais cependant, une cellule fait parfois partie de deux cristaux; il peut donc y avoir léger déplacement des limites.

2) <u>Section transversale</u> : Comme sur les faces latérales de l'éprouvette on observe, lorsque la teneur en plomb augmente, que les figures de corrosion sont de plus en plus abondantes dans les alignements qui divisent les cristaux en lamelles très allongées dans le sens de cristallisation. Pour des teneurs supérieures, les longues lamelles se transforment en cellules. Dans la plupart des cristaux, ces cellules sont plus ou moins allongées dans la direction de développement du cristal (figure n° 17). Toutes les cellules d'un même cristal ont une grosseur, une forme, une inclinaison qui leur sont propres et qui sont différentes de celles des cristaux voisins : ce fait est bien plus net que sur les faces latérales.

II - ATTAQUE ELECTROCHIMIQUE.

Cette attaque donne le même aspect général que l'attaque Finkeldey. Les limites intercristallines ne sont que peu, voire pas du tout visibles. Cette attaque révèle le réseau B ainsi que les lamelles ou les cellules mises en évidence par l'attaque chimique. Leur contour est formé par des alignements de petits globules de plomb. Ces globules sont bien séparés (figure n° 18), alors que pour la même teneur, les alignements de figures de corrosion sont ininterrompus. Pour de fortes teneurs (0.75 % de plomb), ces petits globules forment une large bordure autour des mailles et ils couvrent toute la plage pour des teneurs de l'ordre de 1.3 % (figure n° 19).

B - ALLIAGES SOLIDIFIES LENTEMENT.-

Dans le zinc extra-pur, on n'aperçoit que de rares figures de corrosion dans les cristaux. Lorsqu'on ajoute de faibles quantités de plomb, des globules apparaissent dont le nombre et la taille augmentent avec la teneur. La solidification très lente favorise la formation de gros globules; ces globules sont en effet déjà observables au grossissement 100 (figure n° 20). Nous ne devons pas cependant juger de la grosseur des globules d'après l'importance des taches noires visibles sur les micrographies. En effet, certains gros globules sont arrachés par le polissage sur papier fin et leur cavité est agrandie par l'attaque chimique. L'attaque électrochimique donne une meilleure image de ces globules qui se répartissent en lamelles ou en cellules selon la teneur.

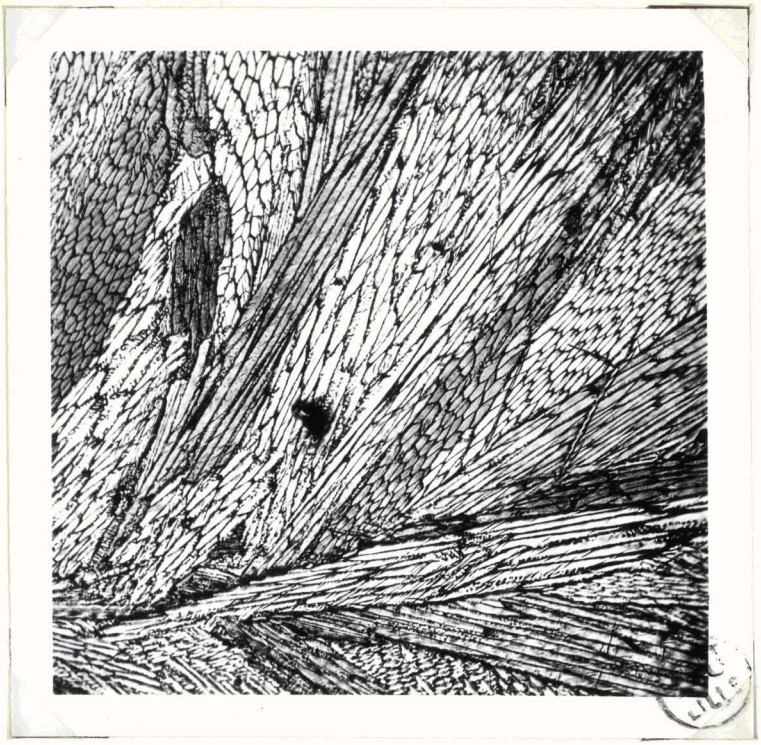


Figure n° 17 - Zinc + 0.5 % Pb

Attaque Finkeldey - Gros. 50

Figure n° 18 - Zinc + 0.06 % Pb

Attaque électrochimique - Gros. 1.500

Figure n° 19 - Zinc + 1.30 % Pb

Attaque électrochimique - Gros. 1.500

Figure n° 20 - Zinc + 0.06 % Pb

Attaque Finkeldey - Gros. 100

C - INTERPRETATION -

1) Figures de corrosion : Dans les alliages solidifiés rapidement, à teneur égale, le nombre de figures de corrosion formées par l'attaque Pinkeldey et qui sont réparties autour des lamelles ou des cellules dendritiques est beaucoup supérieur à celui des globules révélés par l'attaque électrochimique. La plupart de ces figures sont donc dues à d'infimes globules non observables.

Dans les alliages solidifiés très lentement, les conditions opératoires favorisent une cristallisation grossière, le plomb est rassemblé autour des branches de dendrites sous forme de gros globules. Dans ce cas, l'attaque préférentielle due à l'impureté (qu'elle soit due à un effet galvanique ou à la légère distorsion du réseau provoqué par cette impureté) ne forme plus de figures de corrosion. Il se crèe une alvéole plus ou moins visible autour du globule de plomb. L'impureté de grande taille étant encastrée dans cette alvéole, on ne distingue plus de forme géométrique créée par la corrosion.

2) Le réseau : On constate que les limites du réseau B de solidification sont d'autant plus proches des limites du réseau intergranulaire que la teneur en plomb est plus élevée. On peut penser que les limites se déplacent d'autant plus facilement que le métal est plus pur. Cependant, même pour d'assez fortes teneurs, une cellule dendritique fait parfois partie de plusieurs cristaux, car les limites peuvent encore se déplacer faiblement.

o

o o

3°/ MIGRATION DU PLOMB.-

Nous avons constaté que, au cours de recuits dans des conditions bien déterminées, l'aspect micrographique des alliages zinc-plomb se modifiait par suite du déplacement du plomb. Nous avons appelé ce phénomène "la migration du plomb".

A - CARACTERES GENERAUX -

Ce phénomène n'a lieu que si le recuit est effectué à une température supérieure à 327° (température de fusion du plomb). Après ce recuit, on constate d'une façon générale :

a) La disparition des globules de plomb dans la zone périphérique du grain. Dans un même cristal, la migration n'affecte pas la totalité de la zone périphérique. Cette disparition se traduit, pour les alliages à faible teneur, par la non-apparition de figures de corrosion.

b) La formation de globules de plomb à la limite intergranulaire voisine de la zone qui a perdu du plomb (figure n° 21). Le phénomène est irrégulier. Dans certains cristaux, la migration est importante, dans d'autres elle est faible ou nulle (figure n° 22).

B - FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE -

Nos essais nous ont conduits à constater que l'importance de la migration du plomb croît :

a) Lorsque la durée du recuit augmente

b) Lorsque la température du recuit s'élève

c) Lorsque la teneur en plomb décroit : elle est plus importante

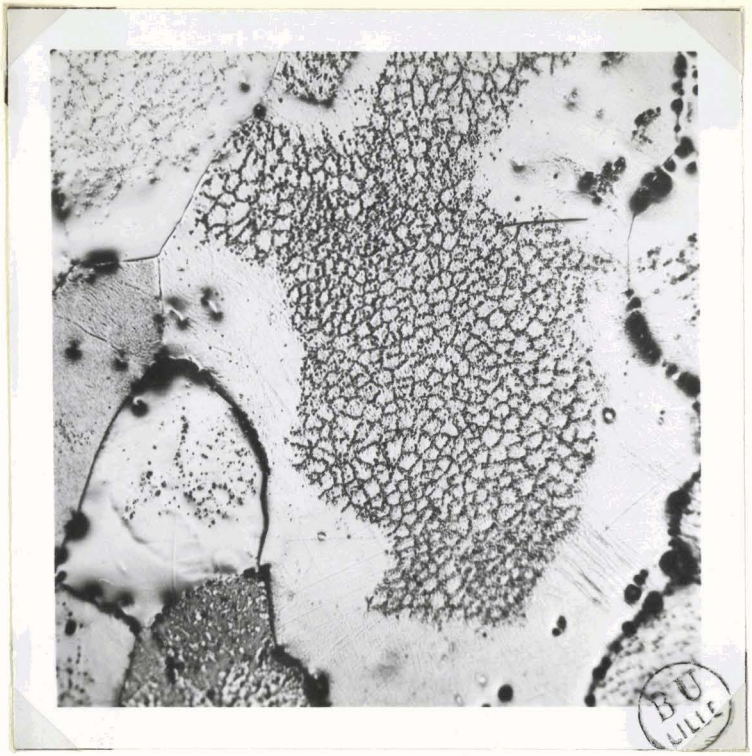

BU LILLE

Figure n° 21 - Zinc + 0,3 % Pb - 50 h. recuit à 380°
Attaque Pinkeldey - Gros. 100

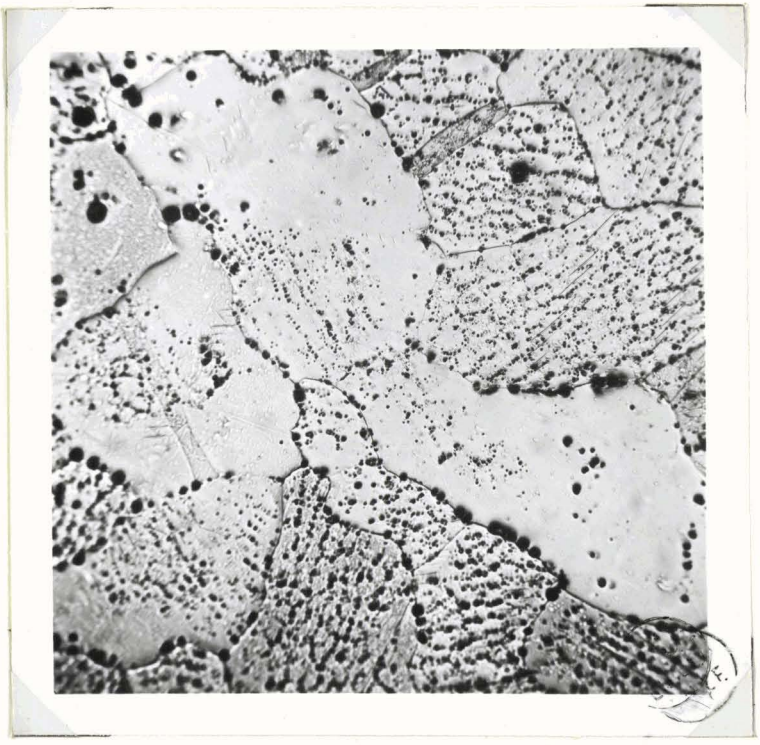


Figure n° 22 - Zinc + 0,3 % Pb - 221 h. recuit à 350°
Attaque Pinkeldey - Gros. 100

pour un zinc extra-pur, toutes choses égales d'ailleurs.

d) Lorsque le degré d'écrouissage croît. Un échantillon contenant 0.3 % de plomb écroui à 50 % présente, au bout d'une demi-heure de recuit à 380°, une migration importante. Il faut un recuit d'une dizaine d'heures à cette température pour constater un début de migration du plomb dans un échantillon de la même composition non écroui.

Nous avons été frappés par le fait que les facteurs qui jouent sur la migration du plomb (durée, température de recuit, écrouissage, pureté du métal), sont ceux qui influencent le déplacement des limites. Nous avons pensé qu'il pouvait exister une relation entre les deux phénomènes.

Afin de vérifier cette relation, nous avons comparé sur des plages repérées :

a) Les parties qu'un cristal a nouvellement englobées lors du déplacement de ses limites pendant le recuit.

b) Les parties de ce cristal où s'est produite la migration du plomb.

Une attaque chimique sur l'échantillon brut de coulée révèle la position de départ des limites du cristal et la répartition des impuretés avant recuit. Après recuit à l'air, cette surface préparée s'est recouverte d'oxyde; les nouvelles limites se dessinent sur le film d'oxyde : en effet, une cassure

se produit dans le film à l'aplomb des nouvelles limites. Une même micrographie montre donc la superposition des limites intercristallines existant avant et après recuit. Une nouvelle attaque chimique de l'échantillon révèle la position des limites du cristal et la répartition de ses impuretés après recuit.

Nous avons constaté que les parties d'un cristal dépourvues de plomb correspondent à celles qui ont été englobées par ce cristal lors du déplacement de ses limites pendant le recuit. Deux séries de micrographies sur des plages repérées permettent de le constater. La première série a été effectuée sur du zinc 99.995 (figures n° 23-24-25), la deuxième série sur un alliage Zn-Pb à 0.3 % Pb (figures n° 26-27-28).

C - INTERPRETATION -

Le fait que la migration du plomb ne se produit pas uniformément dans toute la zone périphérique du cristal élimine l'hypothèse qu'elle est due à une simple diffusion du plomb liquide vers les limites intergranulaires.

Notre étude, effectuée sur des plages repérées, nous a permis de constater que les limites intergranulaires en se déplaçant "balayent" le plomb liquide rencontré sur leur passage et rassemblent ce plomb aux nouveaux contours des grains.

Nous avons constaté pour le bismuth et le thallium un phénomène identique à la migration du plomb lorsque les alliages Zn-Bi et Zn-Tl (dont le diagramme thermique est analogue à celui de Zn-Pb) sont soumis à une température supérieure à

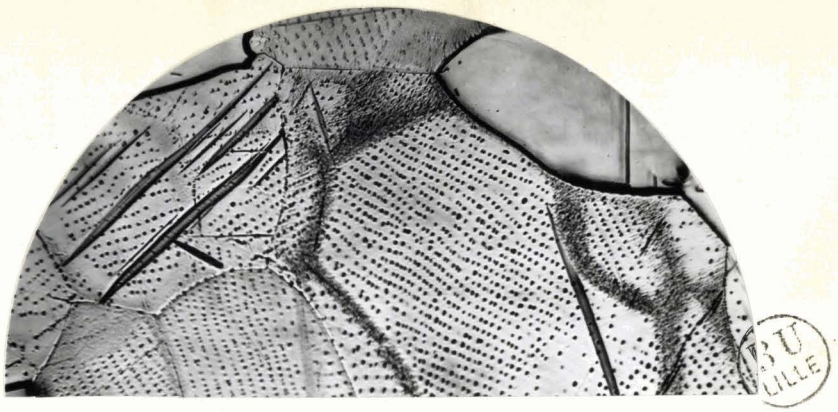


Fig. n° 23 - Zinc 99.995 % - Brut de coulée
Attaque Finkeldey - Gros. 100

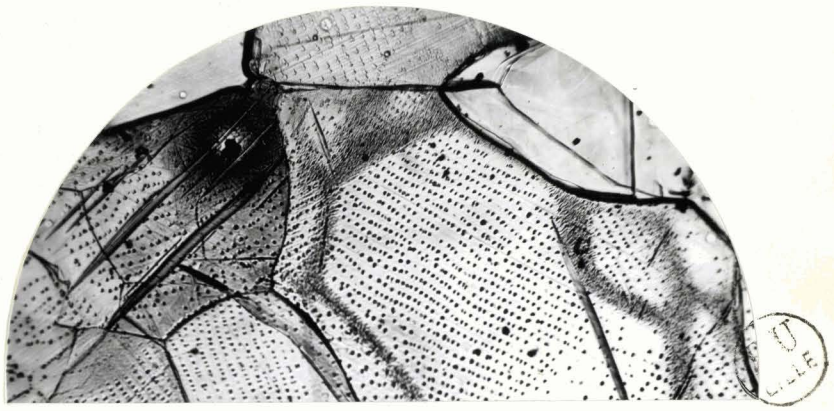


Fig. n° 24 - Zinc 99.995 % - Recuit 5 h. à 380°
Sans nouvelle attaque - Gros. 100

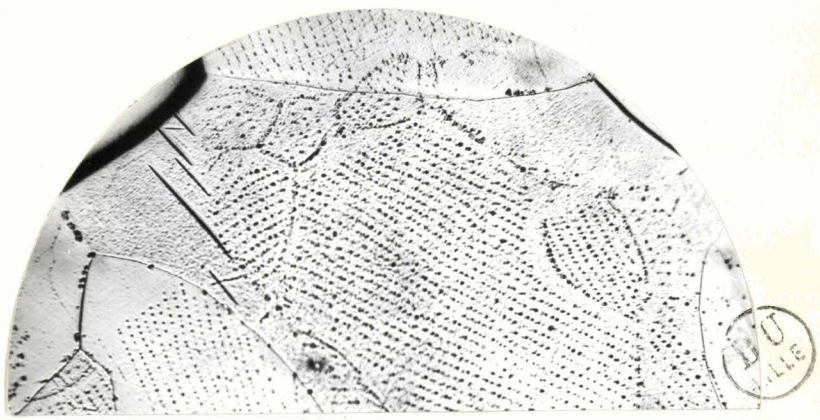


Fig. n° 25 - Zinc 99.995 % - Recuit 5 h. à 380°
Nouvelle attaque Finkeldey - Gros. 100

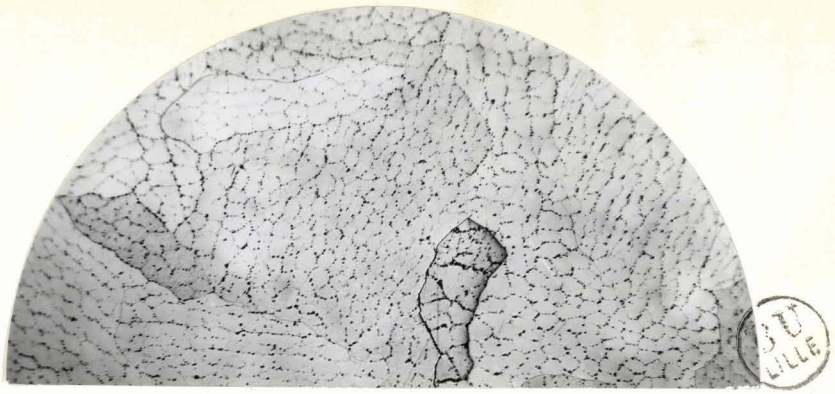


Fig. n° 26 - Zinc + 0.3 % Pb - Brut de coulée
Attaque Finkeldey - Gros. 100

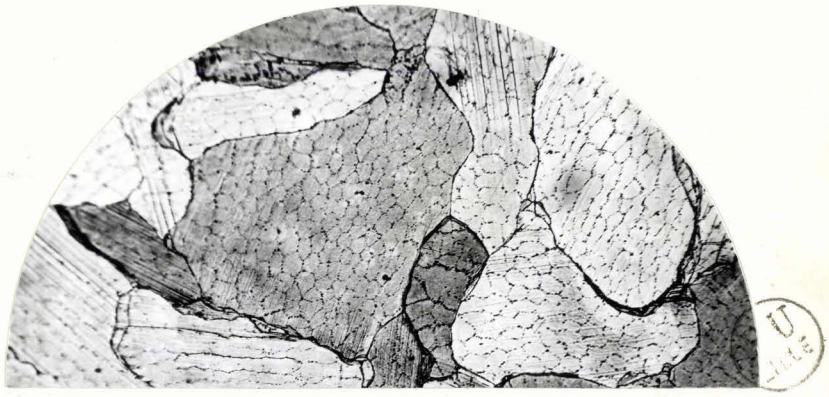


Fig. n° 27 - Zinc + 0.3 % Pb - Recuit 18 h. à 380°
Sans nouvelle attaque - Gros. 100

Fig. n° 28 - Zinc + 0.3 % Pb - Recuit 18 h. à 380°
Nouvelle attaque Finkeldey - Gros. 100

celle de leurs eutectiques respectifs. L'aspect micrographique des alliages Zn-Bi et Zn-Tl est identique à celui des alliages Zn-Pb.

o

o o

4°/ MIGRATION DU PLOMB DANS LE ZINC EXTRA-PUR.-

Le phénomène de migration du plomb que nous avons décrit existe encore et avec les mêmes caractères lorsque la teneur en Pb est très faible (zinc extra-pur) - (figures n° 23-24-25).

Cependant, des phénomènes particuliers au zinc extra-pur peuvent apparaître, créant un aspect micrographique spécial. On constate que certains grains présentent des zones dépourvues de figures de corrosion, donc dépourvues de plomb, le plomb provenant de ces zones ayant migré sur une ligne ou "lisière" séparant une zone ayant des figures de corrosion d'une zone n'en ayant pas : la lisière est elle-même constituée par une succession de figures de corrosion (figures n° 29 et 30).

Ce phénomène s'observe dans les grands cristaux qui se sont fortement, donc rapidement, développés par recuit. Par exemple, pendant un recuit de quelques heures à 380°, certains cristaux de zinc extra-pur englobent plusieurs de leurs voisins, les autres cristaux de l'échantillon n'ayant eu qu'un faible déplacement de leurs limites.

Figure n° 29 - Zinc 99.995 - Recuit 9 h. à 380°
Attaque Finkeldey - Gros. 50

Figure n° 30 - Zinc 99.995 - Recuit 50 h. à 380°
Attaque Finkeldey - Gros. 500

D'une façon générale, l'aspect de ces cristaux après recuit ininterrompu peut être schématisé de la façon suivante : (figuré n° 29).

a) Une partie du nouveau cristal n'a pas été modifiée par recuit (pas de migration).

b) Dans le reste du cristal, les zones dépourvues de plomb sont disposées en arcs. Dans une même région, ces zones telles que a_1-a_2-a_3 - b_1-b_2-b_3 sont grossièrement parallèles les unes aux autres et parallèles à une limite du cristal (limite CDE); elles sont bordées par une seule lisière de globules de plomb. Cette lisière borde la zone dépourvue de plomb du côté de la limite intergranulaire qui leur est parallèle. D'une part, le presque parallélisme existant entre une série de lisières et la limite intergranulaire voisine, d'autre part la répartition de ces lisières du même côté que cette limite intergranulaire vis-à-vis de la zone dépourvue de plomb montrent qu'ici encore la migration du plomb a été causée par le déplacement des limites pendant le recuit. En opérant sur des plages repérées, on constate que les lisières se trouvent bien dans la partie du cristal englobée lors du recuit. Cette formation de lisières ne s'observe que dans les grands cristaux formés par recuit, c'est-à-dire dans les cristaux dont les limites se sont déplacées le plus rapidement. Nous sommes donc amenés à conclure qu'il n'y a pas eu complète migration du plomb à cause de la rapidité du déplacement des limites.

La migration totale du plomb requiert deux conditions :

a) Le déplacement d'une limite du cristal lors d'un recuit supérieur à 327°.

b) Une vitesse de déplacement assez faible de cette limite.

Le fait qu'au cours du même recuit se soient formées alternativement des zones où le plomb a migré et des zones ayant conservé leur plomb nous a amenés à penser qu'il y a eu différents stades lors du déplacement de la limite.

Nous avons essayé d'interpréter le mécanisme du déplacement des limites à l'aide des résultats obtenus par migration du plomb dans les grands cristaux de zinc extra-pur.

o

o o

5°/ ETUDE DU DEPLACEMENT DES LIMITES DANS LE ZINC EXTRA-PUR.-

Le mode de déplacement des limites est un phénomène encore mal connu.

Il existe deux hypothèses :

a) Le déplacement se fait d'une façon continue

b) Le déplacement se fait par bonds.

Des limites multiples ont été observées par LACOMBE

et BEAUJARD (9) sur des échantillons d'aluminium recuit. Elles sont révélées par l'oxydation atmosphérique à la surface des échantillons. Nous avons observé sur du zinc extra-pur des limites multiples après un seul recuit.

La présence de ces limites multiples n'apporte pas une preuve définitive en faveur de la deuxième hypothèse. En effet, BOAS (10) explique successivement la formation des cassures du film par deux théories, chacune d'elles étant en accord avec les deux modes possibles de déplacement :

a) Les limites se déplacent par étapes et restent dans certaines positions pendant un moment, permettant ainsi une réaction entre le métal et l'atmosphère.

b) Le métal est protégé par un film de surface dans lequel se produisent des tensions lorsque les limites se déplacent. Si ces tensions dépassent une certaine valeur, il y a rupture du film et la surface du métal est libre de réagir à la ligne de ruptures. Par répétition de ce procédé, plusieurs lignes peuvent être formées.

Afin d'apporter une contribution à ce problème non éclairci, nous avons étudié le déplacement de limites déterminées en examinant les positions des lisières qu'elles avaient formées.

Une difficulté surgit du fait qu'il peut se produire au début du recuit un léger déplacement des limites des cristaux qui se-

ront par la suite englobés pendant le développement rapide d'un grand cristal. Fort heureusement, ces lisières ont un aspect particulier. Elles sont très irrégulières quant à leur répartition, leur forme, leur inclinaison et ne peuvent être confondues avec les lisières formées au cours du déplacement d'une limite d'un grand cristal en cours de formation.

D'autre part, nous opérons sur des plages repérées. Il est facile de vérifier que ces lisières ne proviennent pas du déplacement des limites des cristaux ultérieurement englobés par le cristal étudié.

Nous donnons en exemple deux séries de micrographies qui vont permettre d'examiner la formation de lisières se produisant, d'une part à travers plusieurs cristaux primitifs, d'autre part au sein d'un même cristal de l'échantillon initial.

a) <u>Lisières traversant plusieurs cristaux primitifs</u> :

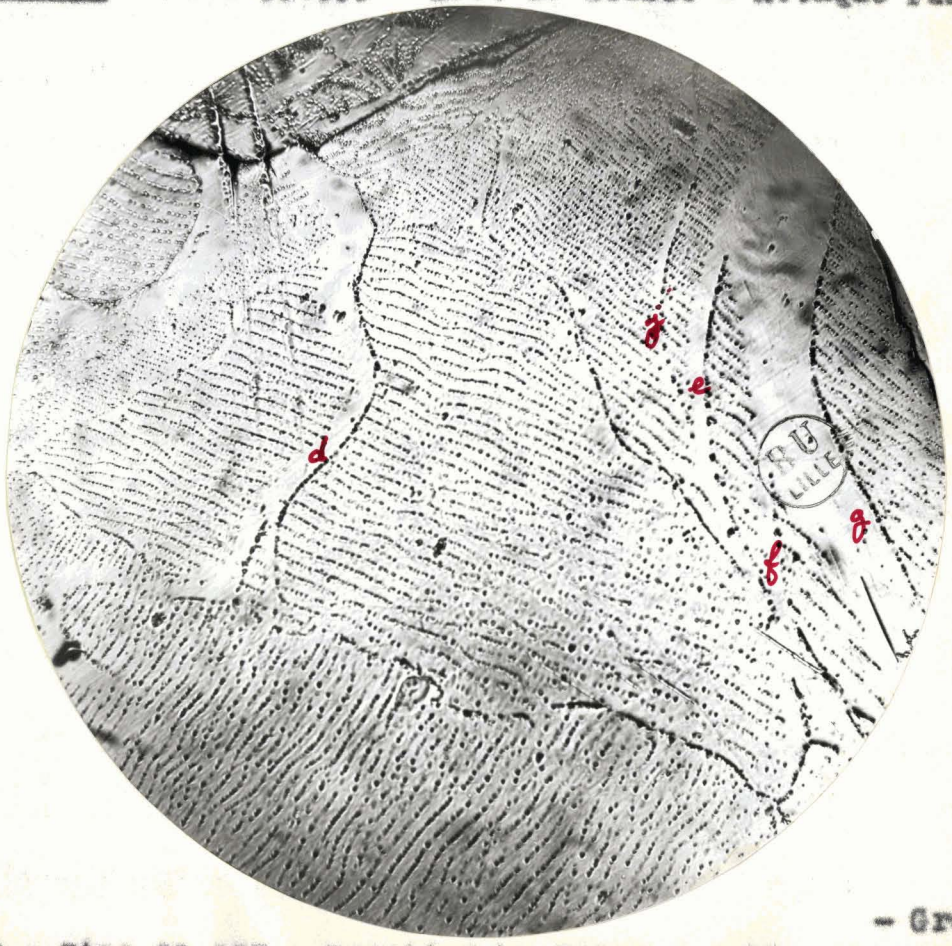
= La figure n° 32 montre une lisière d qui traverse trois anciens cristaux M-N-P (ces anciens cristaux sont visibles sur la figure n° 31).

= Les figures n° 35-36 montrent deux lisières a et b qui traversent trois anciens cristaux R-S-T (ces anciens cristaux sont visibles sur les figures n° 33 et 34).

Ces lisières sont continues; il semble que certaines cassures de leur direction soient dues à ce qu'elles traversent deux anciens cristaux différents.

- Gros. 100 -

Fig. 31 - Zinc 99.995 - Brut de coulée - Attaque Pinkeldey

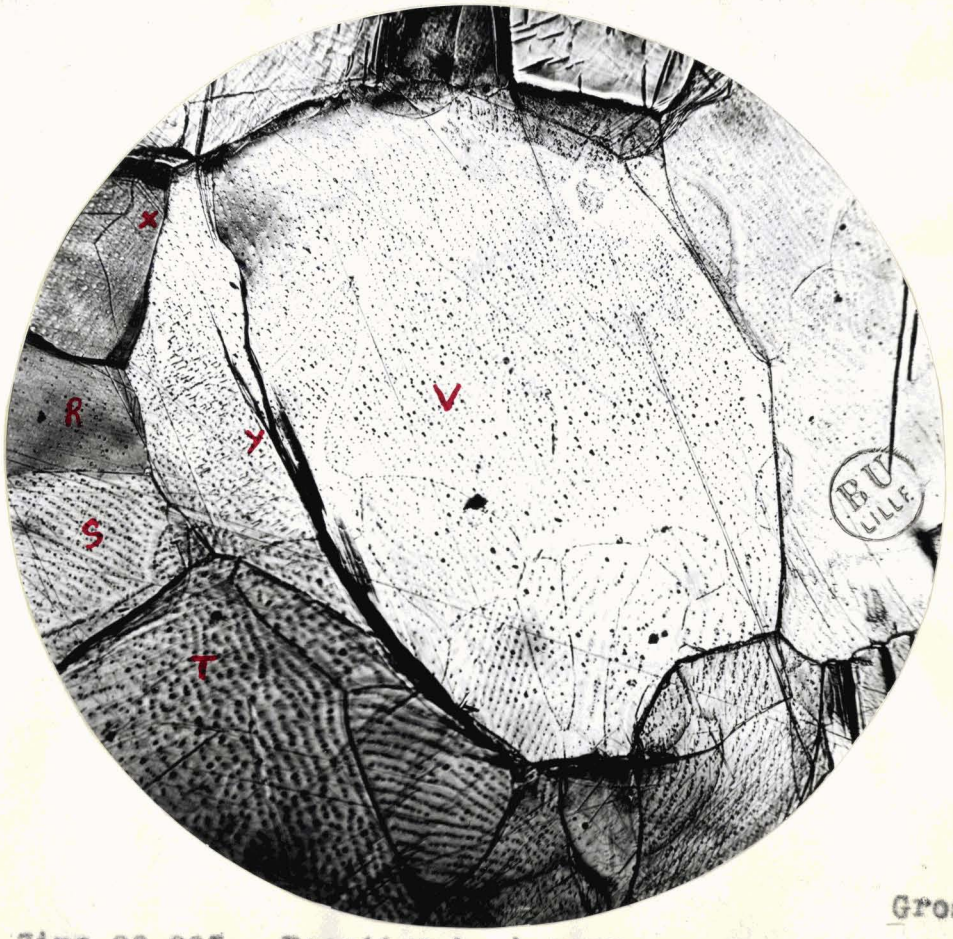


- Gros. 100 -

Fig. 32 - Zinc 99.995 - Recuit 2 h. 380°-Nouvelle attaque Pinkeldey

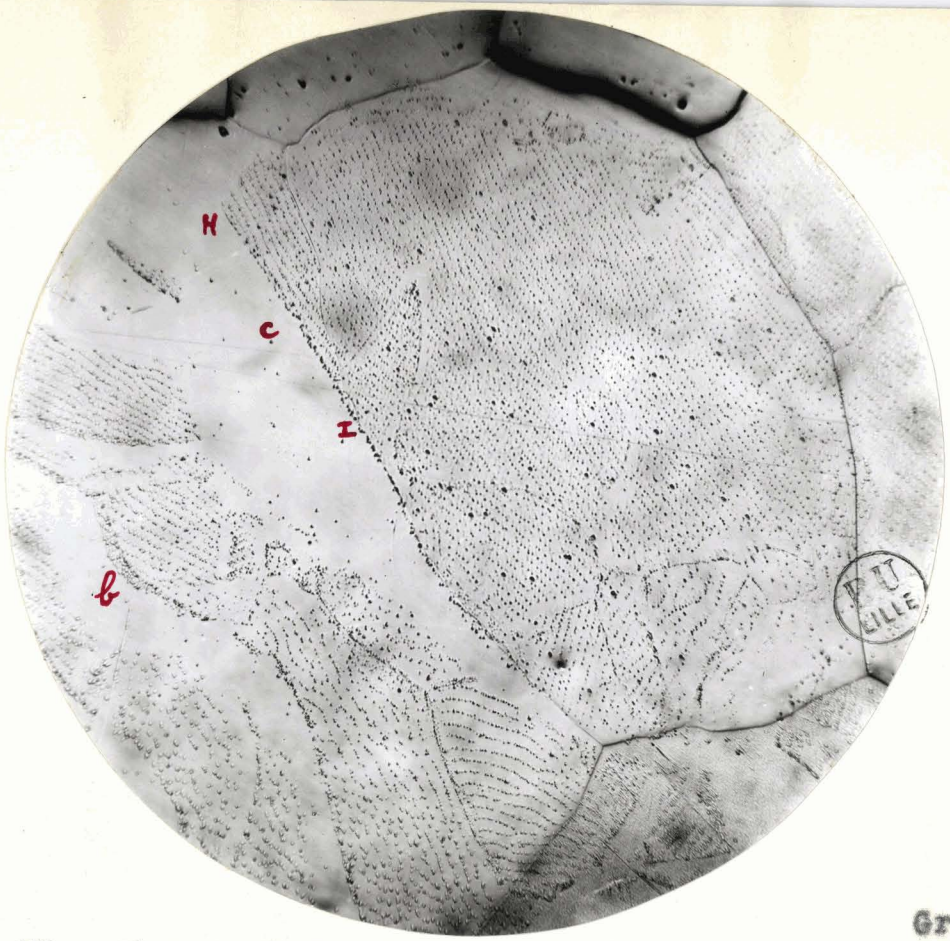
Gros. 100

Fig. 33 - Zinc 99.995 - Brut de coulée - Attaque Finkeldey -



Gros. 100

Fig. 34 - Zinc 99.995 - Recuit 9 h. à 380° - Sans nouvelle attaque



Gros. 100 -

Fig. 35 - Zinc 99.995 - Recuit 9 h. à 380° - Nouvelle attaque -

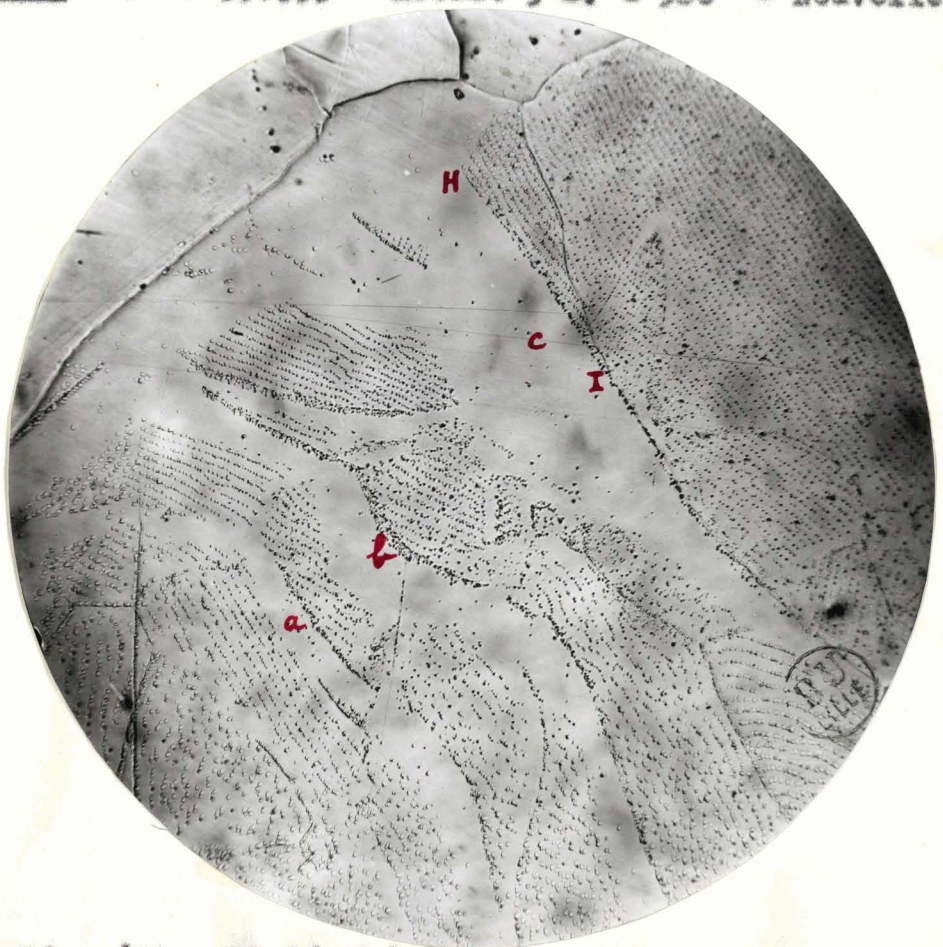


Fig. 36 - (Fig. 35 décalée légèrement vers la gauche) Gros. 100

b) Lisières formées dans un même cristal de départ :

= Les lisières j-e-f-g (figure n° 32) se sont formées dans l'ancien cristal Z (figure n° 31).

= La zone dépourvue de plomb C sur la figure n° 35 s'est formée dans l'ancien cristal V (figures n° 33 et 34).

Le bord gauche de cette zone C coïncidant avec la forme et la position de l'ancienne limite du cristal V, il semble qu'il y ait eu ralentissement de la limite lors de sa rencontre avec ce cristal V.

L'alignement des globules de plomb H-I (figure n° 35) provenant de cette zone divise la partie englobée du cristal V en deux zones :

- A gauche : Une zone où s'est produite la migration

- A droite : Une partie non modifiée.

Il est intéressant de remarquer que la position de l'alignement H-I coïncide avec la position d'une cassure du film superficiel d'oxydes X-Y visible sur la figure n° 34.

Dans les cristaux qui se sont développés rapidement par recuits, le plomb n'est pas entraîné par la limite sur la plus grande partie de son parcours. Le fait que se soient formées des zones "déplombées" alternant avec des zones ayant conservé leur plomb semble prouver que la limite qui s'est déplacée à une vitesse moyenne très forte a subi certains ralentis durant lesquels elle a pu "balayer" le plomb. Ces ralentis peuvent

précéder un arrêt total de la limite.

o

o o

CONCLUSION.-

Cette étude sur les alliages Zn-Pb nous a permis de préciser la teneur du point monotectique, d'étudier les aspects micrographiques des alliages Zn-Pb à faible teneur en Pb. Elle nous a permis de déterminer la cause de la migration du plomb pendant le recuit.

La migration du plomb dans le zinc extra-pur semble d'autre part apporter des éléments précieux à l'étude du déplacement des limites :

a) Lorsque la limite se déplace faiblement, sa vitesse est suffisamment faible pour que tout le plomb soit "balayé".

b) Lorsque la limite se déplace fortement au cours d'un même recuit, c'est-à-dire avec une vitesse moyenne très grande, le plomb n'est pas entraîné dans la plus grande partie de la surface balayée.

Nous en concluons qu'une grande vitesse de déplacement de la limite ne permet pas l'entraînement du plomb. Etant donné que cette limite forme des zones dépourvues de plomb sur son passage, il y aurait des ralentissements dans le déplace-

ment, ces ralentissements pouvant précéder un arrêt. Bien que l'on ne puisse dire s'il y a eu arrêt total ou non, notre étude semble appuyer l'hypothèse selon laquelle le déplacement des limites se ferait d'une façon discontinue, par bonds, puisqu'il s'effectue visiblement à des vitesses très différentes.

o

o o

- CHAPITRE III -

ETUDE DES ALLIAGES ZINC FER A FAIBLE TENEUR EN FER

-=-=-=-=-

Les alliages Zn-Fe ont intéressé jusqu'ici non pas tant les métallurgistes du zinc que les spécialistes de la galvanisation qui cherchaient à connaître la nature des phases constituant les dépôts protecteurs à base de zinc.

Le diagramme d'équilibre Zn-Fe (figure n° 37) comporte une suite de transformations péritectiques qui donnent naissance à des composés intermétalliques. Dans ce diagramme très complexe, nous porterons notre attention sur la zone des alliages à très faible teneur en fer.

1) D'après les publications antérieures à 1937, la dernière transformation que subissait un alliage liquide B (figure n° 37) lors de son refroidissement se trouvait aux environs de 660° : il se forme le composé $Fe\,Zn^7$ hexagonal compact contenant 10.9 % de fer. Le domaine de solubilité du fer dans ce composé (domaine ζ) s'étend de 7.3 à 11 % de fer environ (1). En 1937, une publication de SCHRAMM (2) intitulée "UNE NOUVELLE PHASE

DANS LE SYSTEME Zn-Fe" annonçait une transformation supplémentaire à 530° donnant naissance à un composé intermétallique $Fe^x\ Zn^y$ à 6 % de fer environ (phase θ).

$$\text{Phase } \zeta + \text{Liquide S} \rightleftharpoons \text{Phase } \theta$$

Le domaine de solubilité du zinc dans ce composé θ est assez étroit.

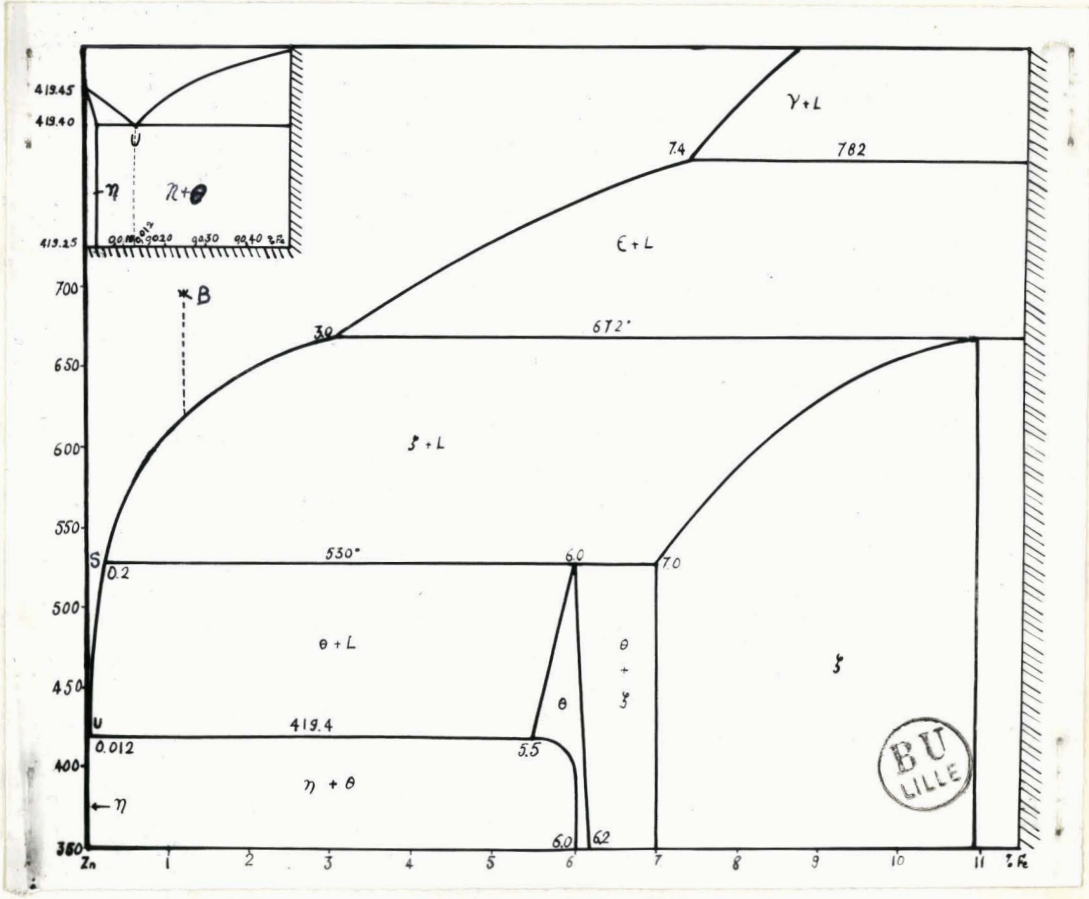


Figure n° 37

2) La température de l'eutectique est de 419° 40 (à 0°05 du point de fusion de zinc : 419° 45). Sa concentration est de 0.09 %

d'après SCHRAMM (3), de 0.07 % d'après le diagramme d'équilibre publié par BABLICK (4), de 0.018 % d'après TRUESDALE, WILCOX et RODDA (5), de 0.012 % d'après le diagramme d'équilibre publié par ANDERSON (6).

3) La solubilité à l'état solide du fer dans le zinc est faible (phase η). D'après PIERCE (7), elle est de 0.02 %, d'après SCHRAMM (3), de 0.02 % aux environs de 400°. D'après TRUESDALE, WILCOX et RODDA (5), sa valeur serait comprise entre 0.0009 et 0.0028 %.

Les micrographies d'alliages Zn-Fe à faible teneur publiées dans la littérature montrent des cristaux d'aspect caractéristique du composé riche en fer. Ces cristaux sont appelés improprement Fe Zn^7 dans ces ouvrages qui, pour la plupart, sont antérieurs à la découverte de la transformation péritectique à 530°.

Nous nous sommes proposés :

1) De déterminer du côté zinc pur la courbe liquidus du diagramme Zn-Fe et la teneur en fer du point eutectique U et d'apporter ainsi une contribution à la connaissance du diagramme Zn-Fe.

2) De faire une étude micrographique des alliages Zn-Fe à faible teneur.

1°/ CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DU DIAGRAMME Zn-Fe.-

Deux faits constatés en fabrication nous ont conduits

à étudier le liquidus du diagramme Zn-Fe.

A - On essais habituellement les feuilles laminées par la technique dite "pliage au maillet"; pour ce faire, on plie à l'étau une feuille de zinc jusque 90°, le pli étant parallèle au sens du laminage. On rabat alors complètement les deux faces à l'aide d'un maillet. Un zinc de bonne qualité ne présente pas de craquelures ou de fissures sur le pli. L'essai doit se faire sur l'une et l'autre face de chaque feuille.

Nous avons constaté que les feuilles de zinc ordinaire dont la teneur en fer est exceptionnellement supérieure à 0.03 % de fer environ ont, dans la plupart des cas, un mauvais pliage au maillet sur la face côté lingotière, alors que l'autre face se plie bien. La différence de comportement des deux faces était due à une hétérogénéité de composition, la face côté lingotière étant beaucoup plus riche en fer que la face opposée.

a) En effet, on peut prélever sur une face une certaine quantité de métal pour l'analyse chimique : pour ce faire, on attaque le zinc par de l'acide chlorhydrique après avoir paraffiné soigneusement la face opposée. L'analyse montre que la face "lingotière" est plus riche en fer.

b) L'examen micrographique effectué sur la section confirme ce résultat. Sur la figure n° 38, on constate en effet que les cristaux du composé Zn-Fe sont beaucoup plus abondants du côté de la face lingotière (face gauche).

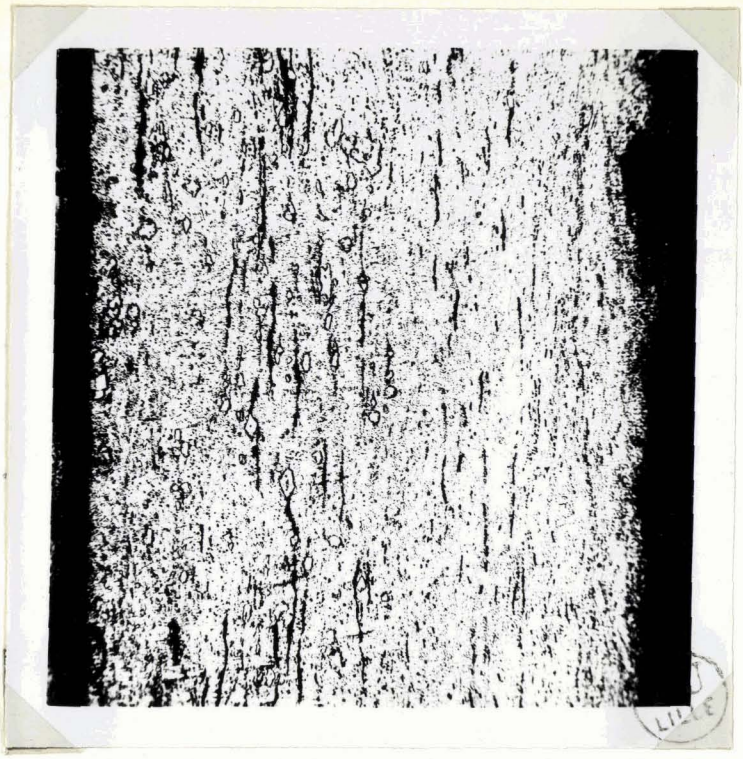


Figure n° 38 - Zinc ordinaire à 0.08 % Fe
Attaque Finkeldey - Gros. 100

Cet enrichissement de la face côté lingotière est dû à la liquation des cristaux .

Il faut souligner que ces faits sont en contradiction avec la teneur de l'eutectique indiquée par SCHRAMM, car d'après cet auteur, les cristaux du composé Zn-Fe ne peuvent se former qu'au-dessus de 0.09 %.

B - Des zincs titrant jusque 0.10 % de fer ne titrent plus que 0.025 % de fer environ après avoir séjourné dans les "fours à liquater" dont la température est aux environs de 450° ; la plus grande partie du fer se rassemble au fond des fours sous forme de mattes. Or, toujours d'après SCHRAMM, après liquation des cristaux θ, la teneur du bain ne peut descendre au-dessous de 0.09 %.

Ce sont ces contradictions qui nous ont amenés à reprendre la portion du diagramme côté zinc.

1) Détermination du liquidus :

Notre essai consiste à provoquer la liquation totale des cristaux à une température déterminée. Nous provoquons l'établissement de l'état d'équilibre entre le liquide et les cristaux θ en maintenant longuement le métal à cette température. On prélève alors le métal liquide à la partie supérieure du creuset par pipetage avec un tube de verre pyrex : la teneur en fer correspond à celle de la phase liquide en équilibre avec la phase θ à la température de l'essai.

a) Nous sommes partis d'un alliage à 0.2 % de fer bien homogène préparé avec du zinc et du fer très pur et porté à une température de l'ordre de 580°, soit dans un creuset de graphite de 100 m/m de profondeur et 75 m/m de diamètre, soit dans un creuset en terre de Paris de 130 m/m de profondeur et 70 m/m de diamètre. Le creuset est chauffé dans un four à résistance électrique. Un couple thermoélectrique placé entre le creuset et le four actionne un régulateur de température. Un deuxième couple plonge dans l'alliage et permet de mesurer sa température à ± 2°. Le four est réglé à la température de l'essai T_1 ; on la maintient ainsi pendant 6 heures : la température n'est pas rigoureusement constante, elle est mesurée toutes les demi-heures et pour définir T_1, on prend la moyenne de ces valeurs. Au bout de 6 heures, on prélève un échantillon de zinc à la

surface du métal par pipetage. Ce prélèvement demande certaines précautions : en effet, on constate par examen macrographique de la section d'un culot où l'on a provoqué la liquation des cristaux θ : que les cristaux liquatés ne se tassent pas au fond du creuset (même si l'on prolonge la durée de liquation) (figure n° 39).

BU LILLE

Figure n° 39 - Attaque Finkeldey 5"

- Qu'un certain nombre de cristaux θ n'ont pu liquater : ce sont ceux qui se trouvent à la surface du bain à cause des tensions superficielles d'une part et ceux qui se trouvent près des parois en contact avec le creuset d'autre part.

Afin d'éviter les cristaux θ, notre prélèvement est effectué au centre du creuset et à 2,5 cms de profondeur. Après ce premier prélèvement, on enlève la couche d'oxydes qui recouvre le bain, puis on abaisse la température de 20°

pour atteindre la température T_2 à laquelle sera effectué le deuxième prélèvement et ainsi de suite.

Le fer de ces alliages est dosé par colorimétrie du complexe sulfocyanuré en milieu aqueux pour 0.1 à 0.01 % et en milieu alcool butylique/éther pour les teneurs inférieures à 0.01 %.

Pour établir les points du liquidus à des températures supérieures à 520°, on utilise un alliage homogène à 1 % de fer. On porte cet alliage aux environs de 650°, puis on opère comme précédemment. Le dosage du fer s'effectue par titration du fer ferreux au permanganate.

2) Etude de l'eutectique :

Pour obtenir la teneur en fer au point eutectique, c'est-à-dire la teneur en fer au point de solidification de la phase liquide, on procède de la façon suivante : on abaisse très lentement la température lorsque celle-ci s'approche de 420° (5° toutes les trois heures) jusqu'à la solidification du culot. On prélève des copeaux dans la partie supérieure du culot, à 2 cms environ de la surface et des parois. Ces copeaux sont passés à l'aimant pour enlever les particules de fer qui auraient pu se détacher de l'outil avant de subir l'analyse colorimétrique.

3) Résultats :

Le tableau suivant résume les résultats de plusieurs déterminations effectuées sur des alliages différents.

Température	Fe %	Température	Fe %
603°	0.82	486°	0.054
602°	0.77	481°	0.057
572°	0.39-0.43	475°	0.040-0.035-0.043
566°	0.40	466°	0.042
552°	0.27-0.28-0.30	463°	0.035
537°	0.25-0.22	460°	0.037
526°	0.18	450°	0.030
514°	0.12-0.11-0.10	445°	0.025-0.023
512°	0.10	440°	0.016
505°	0.086	436°	0.019
495°	0.066	432°	0.016-0.020
493°	0.057	430°	0.021
490°	0.038	419°	0.011 à 0.013

Ces résultats nous ont permis :

A - <u>De tracer le liquidus des alliages Zn-Fe (côté zinc)</u> -(Figure n° 40.) Etant donné que la zone dépourvue de cristaux θ est de faible étendue et au surplus difficilement accessible, il est fort probable que nos prélèvements entraînent certains de ces cristaux. Dans ce cas, les valeurs réelles du liquidus pour les différentes températures seraient encore inférieures à celle que nous avons données. Cependant, cette courbe est en accord avec les faits que nous avons observés.

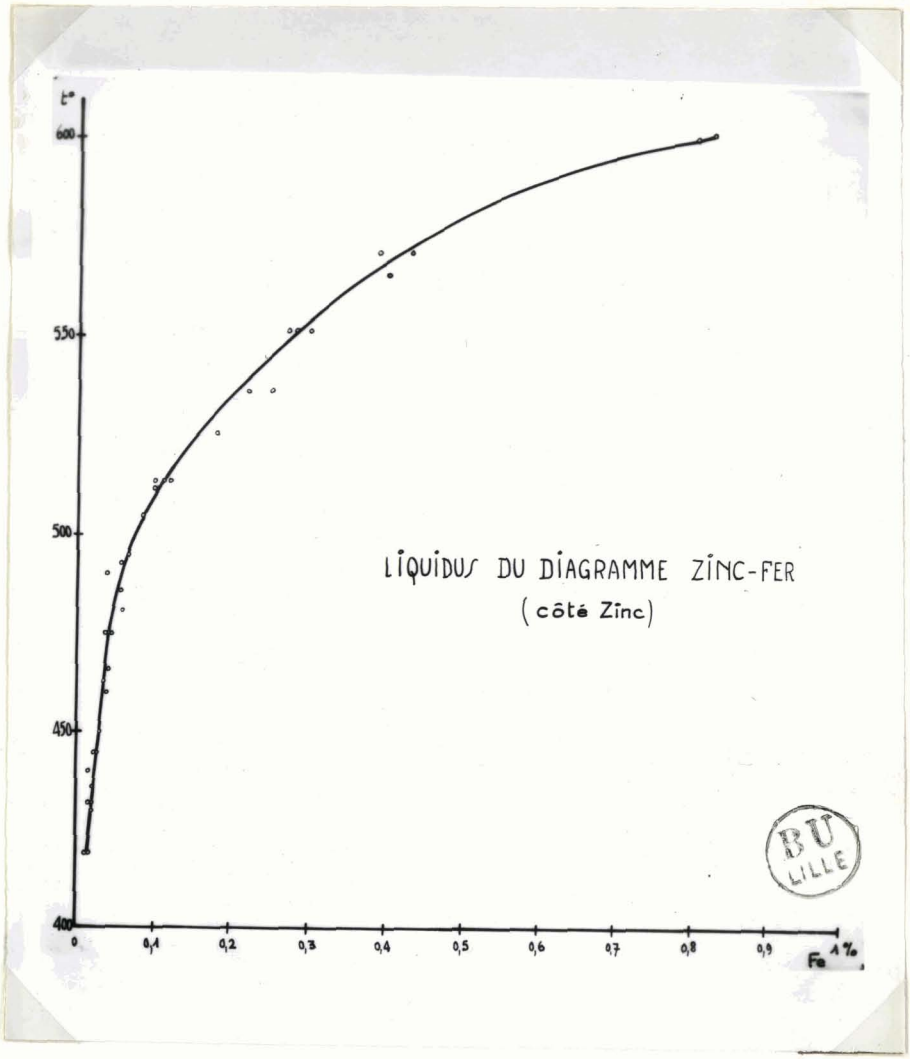


Figure n° 40 - Liquidus du diagramme zinc-fer

a) La formation et liquation de cristaux θ pour des zincs contenant moins de 0.09 % de fer.

b) L'obtention de zinc à 0.02 % de fer par appauvrissement d'un alliage Zn-Fe par liquation des cristaux .

B - De déterminer la teneur de l'eutectique U - La teneur à 419° obtenue par le dosage des copeaux prélevés sur la partie supérieure du culot correspond à celle de l'eutectique :

U = 0.012 %.

La teneur eutectique U est très proche de celle trouvée par TRUESDALE (0.018 %) et identique à celle reportée par ANDERSON dans le diagramme d'équilibre Zn-Fe. Cependant, étant donné qu'il est possible que les copeaux prélevés contiennent des cristaux θ, la teneur réelle peut être encore inférieure à celle que nous avons obtenue, si bien que 0.012 % apparaît comme une limite supérieure.

o

o o

2°/ ETUDE MICROGRAPHIQUE DES ALLIAGES Zn-Fe A FAIBLE TENEUR.-

Nous avons utilisé du zinc très pur et du fil de fer clavecin pour préparer deux séries d'échantillons dans les conditions indiquées au premier chapître : l'examen micrographique sera fait, selon les cas, après attaque Finkeldey ou après attaque électrochimique.

1) ALLIAGES SOLIDIFIES RAPIDEMENT -

A - FACES LATERALES.

L'addition de fer provoque l'apparition d'une part d'un faciès en réseau, d'autre part de cristaux du composé θ.

a) Réseau -

De très faibles additions de fer, de l'ordre de quelques millièmes pour cent ne modifient pas l'aspect du zinc extra-pur.

Pour 0.009 %, apparaît un réseau difficilement perceptible entourant les lamelles ou les cellules dendritiques. Nous ne reviendrons pas sur les caractéristiques des branches dendritiques que nous avons examinées dans le cas du plomb au chapître II. Ce réseau devient de plus en plus visible lorsque la teneur en fer augmente, jusque 0.03 % Fe environ. L'ensemble de ce réseau est d'une grande régularité; un examen à fort grossissement montre que ce réseau s'élargit parfois pour former de petits renflements (figure n° 41).

Ce réseau est révélé par les deux modes d'attaques, bien plus faiblement cependant avec l'attaque électrochimique. Pour l'obtenir avec une grande netteté, nous laissons l'échantillon poli électrolytiquement pendant 3 secondes au contact du liquide de polissage avant d'opérer le lavage à l'eau; l'électrolyte a joué le rôle d'un réactif d'attaque très lent qui colore le centre des cellules (figure n° 42).

Bien que visible dans tous les cristaux, ce réseau apparaît plus ou moins selon les grains d'un même échantillon. Une cellule fait parfois partie de plusieurs cristaux, même pour des additions de fer assez élevées, car il peut y avoir un léger déplacement de limites (figure n° 46).

Un recuit de 40 heures à 380° fait disparaître ce réseau, il se produit alors une fine précipitation. Elle est constituée par un composé clair sous forme de petits nodules ou de bâtonnets (figures 43-44-45). Elle est très nette mais

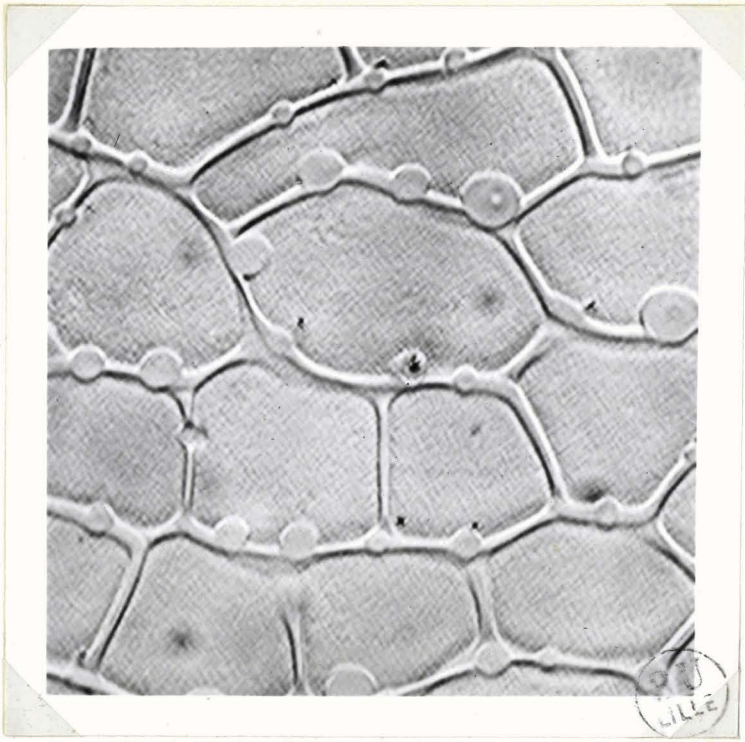


Figure nº 41 - Zinc + 0.025 % Fe
Attaque électrochimique - Gros. 1.500

Figure nº 42 - Zinc + 0.025 % Fe
Attaque électrochimique - Gros. 1.500

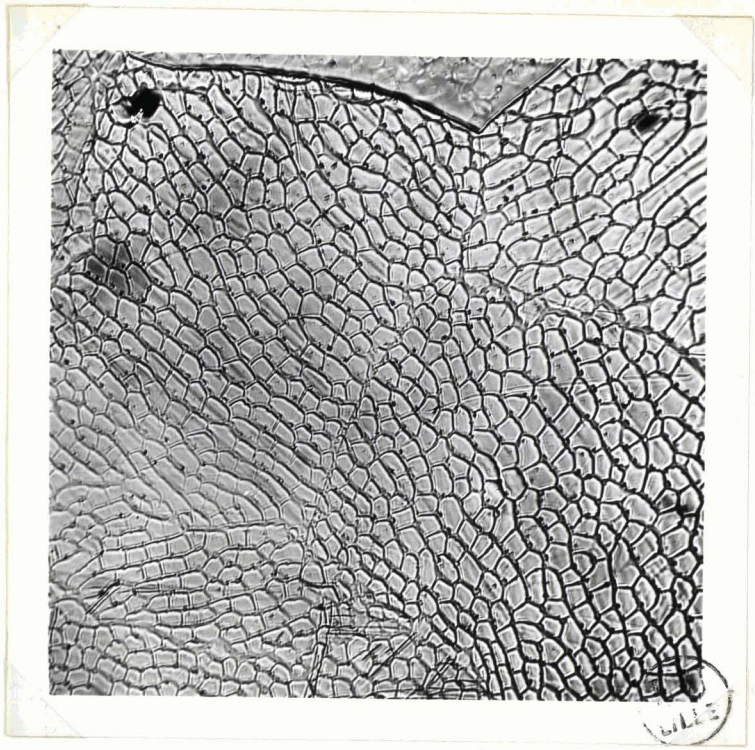


Figure n° 43 - Zinc + 0.025 % Fe - Brut de coulée
Attaque électrochimique - Gros. 200 (Plage repérée)

Figure n° 44 - Zinc + 0.025 % Fe - Recuit 40 h. à 380°
Attaque électrochimique - Gros. 200 (Même plage que figure n° 43)

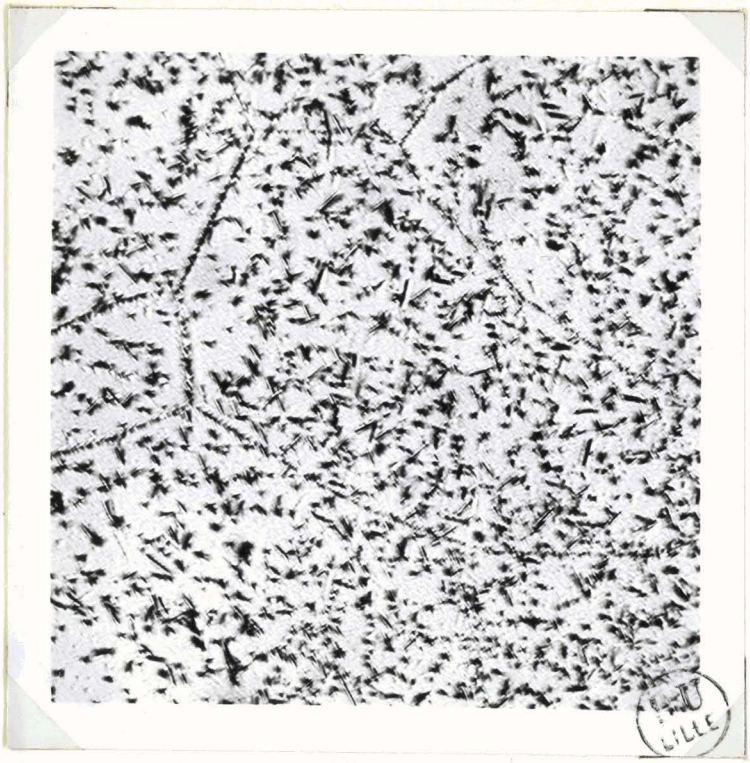


Figure n° 45 - Zinc + 0.025 % Fe - Recuit 40 h. à 380°
Attaque Finkeldey - Gros. 500

Figure n° 46 - Zinc + 0.08 % Fe
Attaque électrochimique - Gros. 200

peu abondante dans un échantillon à 0.009 %, recuit 5 jours à 410°, son importance croît avec la teneur, ceci jusque 0.03 % Fe environ, toutes conditions de recuit égales d'ailleurs.

L'attaque Finkeldey révèle de petites taches noires dans ce réseau.

b) Composé Zn-Fe -

Lorsque la teneur en fer augmente, pour 0.08 % par exemple, il s'ajoute au réseau que nous venons de décrire des cristaux θ aux contours géométriques caractéristiques (figure n° 46). Ces cristaux clairs sont mis en évidence par les deux modes d'attaque. Cependant, avec l'attaque Finkeldey, il se crée rapidement autour de l'inclusion un relief gênant. L'attaque électrochimique donne de meilleurs résultats. Ces cristaux sont d'autant plus nombreux que la teneur en fer est plus élevée. Pour de fortes teneurs, par exemple 1.40 % de fer, de gros cristaux se distinguent à côté d'autres cristaux plus petits (figure n° 47). Les gros cristaux noircissent par l'attaque électrochimique qui les rend mats et rugueux.

Par contre, l'attaque Finkeldey donne un très bel aspect de ces gros cristaux, elle montre qu'ils sont striés de cavités parallèles entre elles dans un même cristal. Pour éviter le relief gênant provoqué par plusieurs minutes d'attaque, on a poli préalablement l'échantillon à la meule avant de lui faire subir une rapide attaque Finkeldey.

B - SECTION TRANSVERSALE.

Comme sur la face latérale, la présence du fer est révélée par la présence d'un réseau et de cristaux θ. Le réseau entoure des lamelles très allongées dans le sens de développement du cristal, c'est-à-dire dirigées perpendiculairement aux parois vers le centre.

2) ALLIAGES SOLIDIFIES TRES LENTEMENT -

De même que pour les alliages solidifiés rapidement, de faibles additions de fer (quelques millièmes) ne modifient pas l'aspect micrographique du zinc.

Pour 0.009 %, on remarque de rares et petits cristallites aux contours des branches de dendrites. Lorsque la teneur en fer augmente jusque 0.05 %, ils deviennent de plus en plus abondants, toujours rejetés aux contours dendritiques (figure n° 48). Pour des teneurs supérieures, 0.08-0.10-0.12 % Fe par exemple, le coeur de l'échantillon conserve le même aspect que pour 0.05 %. La partie périphérique et la partie inférieure de l'éprouvette présentent cependant un autre aspect. De gros cristaux θ ont liquaté. D'autres cristaux, le plus souvent sous forme d'aiguilles ou d'étoiles, se trouvent dans la partie périphérique et sont entourées de nombreuses petites inclusions (figures n° 49 et 50).

o

o o

Figure nº 47 - Zinc + 1.40 % Fe
Attaque Pinkeldey - Gros. 200

Figure nº 48 - Zinc + 0.05 % Fe
Attaque électrochimique - Gros. 200

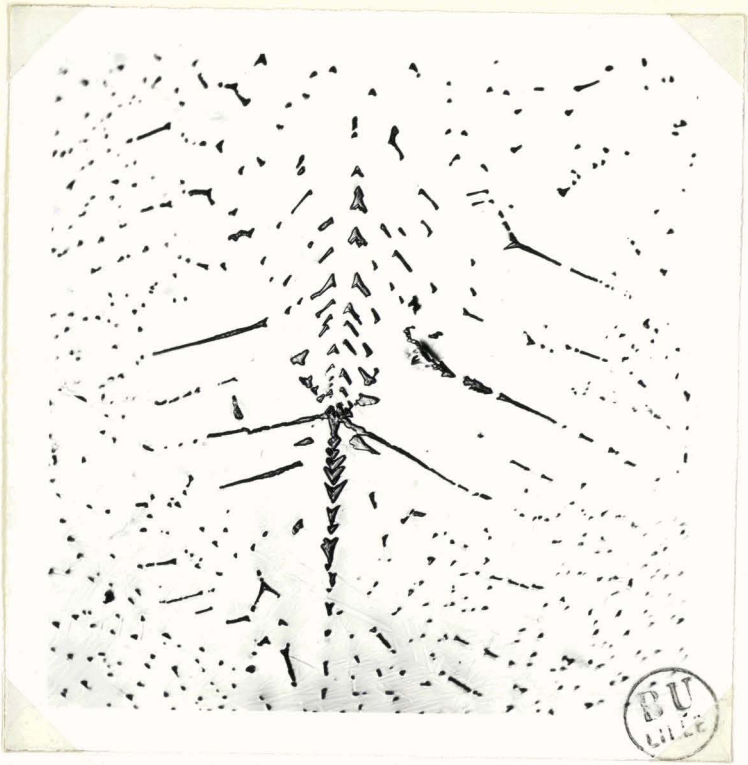


Figure n° 49 - Zinc + 0.12 % Fe
Attaque électrochimique - Gros. 200

Figure n° 50 - Zinc + 0.12 % Fe
Attaque électrochimique - Gros. 75

3°/ INTERPRETATION.-

1) ECHANTILLONS REFROIDIS RAPIDEMENT -

Nous voulons donner une interprétation des faciès micrographiques des alliages Zn-Fe.

a) Pour des teneurs en fer supérieures à 0.009 %, apparaît un réseau dessinant les branches dendritiques.

Nous attribuons ce réseau au fait que le refroidissement rapide des alliages liquides hypereutectiques empêche le développement des cristaux du composé θ . Ceux-ci restant de très faible dimension, submicroscopiques, sont rejetés aux contours des dendrites au cours de la solidification de l'eutectique. Le coeur des dendrites serait constitué par un eutectique très fin à 99.99 % de zinc où l'on ne peut distinguer les deux constituants.

b) Un recuit à 380° permet la coalescence des cristallites du composé θ qui sont d'autant plus abondants que la teneur en fer est plus forte.

D'après cette interprétation, le réseau serait caractéristique des alliages hypereutectiques. Il en résulte que la teneur eutectique serait :

$$V \angle \quad 0.009\ \%.$$

Lorsque la teneur en fer augmente, il se forme des cristaux de plus en plus nombreux.

c) D'apèrs notre courbe liquidus, la réaction péritectique de

530° se produit pour des alliages supérieurs à 0.20 % de fer environ. Soit un alliage B qui se trouve dans ces conditions : au début du refroidissement, il se forme des cristaux du composé $Fe\ Zn^7$ (ζ) qui, à 530°, réagissent avec le liquide pour former le composé θ.

Le refroidissement étant rapide, il n'est pas certain que tous les cristaux ζ aient le temps de réagir. Pour les fortes teneurs (0.80 et 1.40 % Fe), nous avons constaté que les gros cristaux ont une surface rugueuse, terne et noirâtre après l'attaque électrochimique. Il paraît possible que cette différence d'aspect soit due à une différence de nature, les gros nodules seraient alors constitués par $Fe\ Zn^7$ non transformés.

2) ECHANTILLONS REFROIDIS TRES LENTEMENT -

Nous pensons que les cristallites que nous avons examinés sont de petits cristaux θ solidifiés les premiers dans les alliages hypereutectiques et renvoyés aux contours dendritiques lors de la solidification totale à 419°. En effet, si ces cristallites étaient le constituant θ de l'eutectique coalescé, le nombre maximum de ces cristallites aurait lieu pour une teneur en fer inférieure ou égale à 0.012 %; ils seraient de plus répartis dans tout le cristal.

Or, nous avons constaté que ces cristallites existent même pour de faibles teneurs et deviennent de plus en plus nombreux lorsque la teneur en fer augmente à partir de 0.009 %.

Leur répartition prouve qu'ils ont été rejetés à la solidification de la phase liquide à la température eutectique aux contours dendritiques.

Pour des teneurs de l'ordre de 0.08 %, il se forme de gros cristaux θ qui "liquatent" pendant le refroidissement lent de l'alliage. Dans la zone externe, des tensions superficielles empêchent la liquation de ces cristaux. Cette étude semble prouver que la teneur eutectique est inférieure ou égale à 0.009 %.

Un examen micrographique de la section d'un culot de liquation montre que la partie supérieure du culot contient aussi de nombreux petits cristallites renvoyés aux contours des cristaux à la solidification, ce qui confirme notre hypothèse (figure n° 51).

Figure n° 51
Attaque électrochimique - Gros. 30

o

o o

CONCLUSION.-

Notre étude a apporté une contribution à la connaissance du diagramme Zn-Fe : elle est en accord avec les travaux de TRUESDALE et d'ANDERSON qui ont modifié le diagramme - côté zinc - admis par SCHRAMM. La technique que nous avons utilisée pour la détermination du point eutectique et l'interprétation que nous donnons à la texture micrographique des alliages à faible teneur en fer semble montrer que la teneur trouvée : 0.012 % Fe doit être une détermination par excès. L'examen micrographique révèle des aspects nouveaux tels que le réseau de maille pour les alliages refroidis rapidement et les fins cristallites du composé θ rejetés aux contours dendritiques pour les alliages refroidis très lentement.

o

o o

C O N C L U S I O N S

1°/ Dans cette étude, nous avons mis au point un mode de polissage chimique qui dissout la couche superficielle de zinc fortement perturbée par la préparation mécanique.

2°/ Nous avons observé dans le zinc extra-pur des figures de corrosion réparties aux contours des cristaux de solidification et de leurs branches dendritiques. Ces figures sont dues au plomb, impureté insoluble.

3°/ Cette étude a une portée d'ordre général car elle montre :

a) Que des figures de corrosion peuvent être dues à des impuretés insolubles.

b) Que de grandes quantités de figures de corrosion dues aux impuretés peuvent exister dans les métaux extra-purs.

c) Que la structure dendritique peut, dans des cas favorables, être révélée même dans les métaux extra-purs, alors que jusqu'ici, elle avait été seulement mise en évidence pour les allia-

ges à faible teneur.

4°/ La migration du plomb qui, dans le zinc extra-pur ou dans des alliages à faible teneur, se produit à une température supérieure à la température de fusion du plomb, est provoquée par le déplacement des limites intergranulaires qui balayent le plomb sur leur passage. Dans les grands cristaux de zinc extra-pur obtenus par recuit, la disposition relative de zones ayant conservé leur plomb et de zones "déplombées" a été interprétée par une forte variation de la vitesse du déplacement de la limite intergranulaire : ce fait semble apporter un sérieux appui à la théorie du déplacement discontinu des limites.

5°/ L'étude des alliages Zn-Fe nous a permis de préciser la courbe liquidus du diagramme d'équilibre (côté zinc), et en particulier la position du point eutectique. Elle a mis en évidence des aspects micrographiques nouveaux de ces alliages grâce à l'emploi d'une nouvelle technique de préparation d'échantillons que nous avons mise au point.

o

o o

- B I B L I O G R A P H I E -

- CHAPITRE I -

(1) BUREAU OF STANDARDS - "Zinc and its Alloys" (U.S. Gouvernment Printing Office - Washington - 1931)

(2) MORIZE -"Métaux et Corrosion" - Vol. 22 n° 262 - p. 101 (1947)

(3) J.S. BOWLES et W. BOAS - "The Journal of the Institute of Metals" - Vol. 74 - Part. 10 - p. 501 (1948)

G. BRINSON et A.J.W. MOORE - "The Journal of the Institute of Metals" - Vol. 79, Part 6 - p. 429 (1951)

R.W. CAHN - "The Journal of the Institute of Metals - Vol. 76, Part. 2 - p. 121 (1949)

J.A. RAMSEY - "The Journal of the Institute of Metals" - Vol. 80 - Part 4 - p. 167 (1951)

(4) P.A. JACQUET - "Métaux-Corrosion-Usure" - Vol. 19 - n° 227.228 - p. 71 (1944)

(5) M. SMIALOWSKI - "Zeitschrift fur Metallkunde" - 29, p. 133 - (1937)

(6) M. SMIALOWSKI - "Wiadomosci Inst. Met. n° 1 - p. 30 (1938)

- "Revue de Métallurgie" n° 5-36e A. - Extraits p. 166 (1939)

(7) W.M. PIERCE - "Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - Vol. 68, p. 767 (1923)

(8) L. CAPDECOMME, R. DARGENT et M. ORLIAC - "Métaux-Corrosion-Usure" - Vol. 17 - n° 200 - p. 53 (1942)

(9) P.A. JACQUET - "Métaux-Corrosion-Usure" - Vol. 18 - N° 209 p. 1 (1943)

(10) SMID, BOAS et WASSERMANN - Cités par LAURENT, VALEUR et BOGROFF - "Les bases de la résistance mécanique des métaux et alliages" (Dunod-Paris 1947) p. 268

(11) LACOMBE et BEAUJARD - "The Journal of the Institute of Metals" - Vol. 74 - Part 1 - p. 1 (1947)

- CHAPITRE II -

(1) A. BURKHARDT - "Technologie der Zinklegierungen" (Verlag von Julius Springer Berlin 1940) - p. 28

(2) W. HOFMANN - "Blei und Bleilegierungen" (Verlag von Julius Springer - Berlin 1941) - p. 60

(3) ANDERSON - Cité par Metals Handbook (Edition 1948) p. 1239

(4) HEYCOCK et NEVILLE -"J. Chem. Soc." 61 (1892) p. 888

(5) PIERCE - "Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - p. 767 (1923)

(6) RODDA - "Mining and Metallurgy - 19, p. 367 (1938)

(7) M. SMIALOWSKI - "Zeitschrift fur Metallkunde, 29 p. 133 (1937)

(8) P.A. JACQUET - "Métaux-Corrosion-Usure" - Vol. 20 n° 243 p. 137 (1945)

(9) LACOMBE et BEAUJARD - "The Journal of the Institute of Metals" - Vol. 74 - Part 1 - page 1 (1947)

(10) BOAS - "The Journal of the Institute of Metals" - Vol. 74, Part 12 - p. 621 (1948)

- CHAPITRE III -

(1) BUREAU OF STANDARDS - "Zinc and its Alloys" - (U.S. Gouvernment Printing Office - Washington 1931) p. 157

(2) SCHRAMM - "Zeitschrift fur Metallkunde" - 29, p. 222 (1937)

(3) SCHRAMM - "Zeitschrift fur Metallkunde" - 28, p. 203 (1936)

(4) BABLIK - "Galvanizing" (Engineers Book Shop, 168 East 46 Th. Street 1936) p. 106

(5) TRUESDALE, WILCOX et RODDA -"Amer. Inst. Min. Min. Metallurg. Engr. Tech. Publ. Nr 651" (1935)

(6) ANDERSON - Cité par "Metals Handbook" (Edition 1948) p. 1.220

(7) PIERCE - "Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - p. 767 (1923)

BIBLIOTHÈQUE U.I.L.E. UNIVERSITAIRE

o

o o