Nº d'ordre : 324

50376

1983 125

# THÈSE

50376

1983

125

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

# **DOCTEUR-INGENIEUR**

(Science des Matériaux)

par

Jacques PELERIN

Ingénieur Civil Physicien

Ingénieur au C.R.M.

(Centre de Recherches Métallurgiques) à Liège (Belgique)



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION Fe-Zn DANS LE CAS DE LA GALVANISATION D'ACIERS EFFERVESCENTS, SEMI-CALMES ET CALMES AU SILICIUM DANS DES BAINS DE ZINC AVEC ET SANS AJOUT D'ALUMINIUM

Soutenue le 29 juin 1983 devant la Commission d'Examen

- J. FOCT
- P. PERROT
- J.C. BAVAY
- T. GREDAY
- N. DREULLE
- D. COUTSOURADIS

Président et Rapporteur Examinateurs

42

a. 11's

# THESE

# PRÉSENTÉE À

# L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE

DOCTEUR INGENIEUR

PAR

JACQUES PELERIN

INGÉNIEUR CIVIL PHYSICIEN

INGÉNIEUR AU C.R.M.

(Centre de Recherches Métallurgiques) à Liège (Belgique)

Contribution a l'étude de la réaction Fe-Zn dans le cas de la galvanisation d'aciers effervescents, semi-calmés et calmés au Silicium dans des bains de zinc avec et sans ajout d'aluminium.

#### REMERCIEMENTS.

Cette étude a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur FOCT à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude pour ses réflexions, ses conseils judicieux et son intérêt continuel.

Je tiens également à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur L. HABRAKEN décédé inopinément et qui n'a pu voir l'accomplissement d'un travail qu'il avait orienté dans la bonne voie.

Je désire exprimer mes plus vifs remerciements à Madame P. DREULLE et à Monsieur N. DREULLE, respectivement, Chef du Laboratoire et Directeur des Recherches et Développement à la Compagnie Royale Asturienne des Mines, pour les encouragements qu'ils m'ont prodigués dans la préparation de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur P. COHEUR et Monsieur A. DECKER, respectivement Président et Directeur Général du Centre de Recherches Métallurgiques d'avoir rendu possible l'accomplissement du travail effectué.

Je remercie Monsieur le Professeur BAVAY de l'Université de Picardie Monsieur le Professeur P. PERROT et Monsieur J.Y. DAUPHIN, de l'Université de Lille ainsi que Monsieur T. GREDAY, Chargé de Cours à l'Université de Liège qui me font l'honneur de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur A. HANNICK, Directeur Conseil à la Société des Mines de la Vieille Montagne, Monsieur A. FENEAU, Directeur des Recherches et Développement de la Société Metallurgie Hoboken-Overpelt et Monsieur N. DREULLE, Directeur des Recherches et Développement de la Compagnie Royale Asturienne des Mines de me permettre de présenter ce travail, effectué dans le cadre du Comité du Zinc du C.R.M. et du Groupe Polygalva. En raison de la complexité actuelle de la Science et de la Technologie, il devient impensable qu'un individu seul puisse accomplir un travail scientifique important en profondeur et assumer le passage des connaissances du laboratoire vers la réalisation industrielle.

Cette étude n'échappe pas à la règle : elle est aussi le résultat du travail et des efforts d'une équipe.

Je tiens à remercier toute cette équipe et en particulier :

- Monsieur D. COUTSOURADIS, Directeur au C.R.M. pour ses conseils précieux.
- Monsieur V. LEROY, Ingénieur en Chef au C.R.M. pour son inestimable contribution.
- Monsieur J.C. VACHER de la Compagnie Royale Asturienne des Mines,
   Monsieur M. MEEUS, de la Société Métallurgie Hoboken-Overpelt,
   Monsieur A. PICCININ et Monsieur J. WEGRIA de la Société des Mines de la Vieille Montagne, ainsi que Messieurs C. EMOND et J. HOFFMAN, anciennement Ingénieurs au C.R.M.
- Madame MARECHAL, Secrétaire au C.R.M. pour le soin habituel apporté à la présentation de ce mémoire.
- Messieurs J. YPERMAN, S. DAIGNEUX, J.C. VANGRAMBEREN, J. BEUCKX, Techniciens au C.R.M.

Je souhaite également remercier de tout coeur mon épouse, Michèle, et mes parents pour les encouragements prodigués au cours de la préparation de ce mémoire.

## TABLE DES MATIERES

i -

Page

# CHAPITRE I -

1.2. Caractéristiques des revêtements de zinc. Raisons techniques de leurs utilisations.       I.2         1.3. Intérêt économique de l'utilisation des revêtements à base de zinc.       I.3         1.4. Considérations économiques. Place de la galvanisation dans l'industrie du zinc.       I.4         1.5. Galvanisation. Principe et description du procédé.       I.6         5.1. Galvanisation à façon.       I.6         5.2. Galvanisation en continu.       I.7         5.3. Galvanisation des fils.       I.9         5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       II.1         2.1. Introduction.       II.2         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.2.1. Structure des dépôts de galvanisation.       II.2         2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de roissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.6. Réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.7. Réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.8. Cinétique de réaction fe-Zn.       II.6         2.2.9. Réaction Fe-Zn.       II.6 <th>1.1.</th> <th>Introduction générale : Le zinc dans la protection contre la corrosion.</th> <th>I.1</th>	1.1.	Introduction générale : Le zinc dans la protection contre la corrosion.	I.1		
<ul> <li>1.3. Intérêt économique de l'utilisation des revêtements à base de zinc.</li> <li>1.4. Considérations économiques. Place de la galvanisation dans l'industrie du zinc.</li> <li>1.5. Galvanisation ans l'industrie du zinc.</li> <li>1.5. Galvanisation. Principe et description du procédé.</li> <li>5.1. Galvanisation à façon.</li> <li>5.2. Galvanisation en continu.</li> <li>5.3. Galvanisation des fils.</li> <li>5.4. Tubes galvanisés.</li> <li>1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.</li> <li>Bibliographie du chapitre I.</li> <li>CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.</li> <li>2.1. Introduction.</li> <li>2.2. Réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.</li> <li>2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.</li> <li>2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.</li> <li>2.4. Mécanisme de formation et de iroissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.</li> </ul>	1.2. Caractéristiques des revêtements de zinc. Raisons techniques de leurs utilisations.				
1.4. Considérations économiques. Place de la galvanisation dans l'industrie du zinc.       I.4         1.5. Galvanisation dans l'industrie du zinc.       I.5         1.5. Galvanisation. Principe et description du procédé.       I.5         5.1. Galvanisation à façon.       I.6         5.2. Galvanisation en continu.       I.7         5.3. Galvanisation des fils.       I.9         5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium :       I.11         Position du problème.       I.11         Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       II.1         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Introduction.       II.2         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.2. Cinstique des dépôts de galvanisation.       II.2         2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.5. Réaction Fe-Zn :       Coissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn :       Coissance des couches.       II.19	1.3.	Intérêt économique de l'utilisation des revêtements à base de zinc.	I.3		
1.5. Galvanisation. Principe et description du procédé.       I.5         5.1. Galvanisation à façon.       I.6         5.2. Galvanisation en continu.       I.7         5.3. Galvanisation des fils.       I.9         5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.       I.11         Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       II.17         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.       II.2         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.       II.19	1.4.	Considérations économiques. Place de la galvanisation dans l'industrie du zinc.	I.4		
5.1. Galvanisation à façon.       I.6         5.2. Galvanisation en continu.       I.7         5.3. Galvanisation des fils.       I.9         5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.       I.11         Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       II.17         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.       II.4         2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.4         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.       II.19	1.5.	Galvanisation. Principe et description du procédé.	I.5		
5.2. Galvanisation en continu.       I.7         5.3. Galvanisation des fils.       I.9         5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.       I.11         Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       I.17         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.       II.2         2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.4         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.       II.19		5.1. Galvanisation à façon.	I.6		
5.3. Galvanisation des fils.       I.9         5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium :       I.11         Position du problème.       I.11         Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       II.17         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Structure des dépôts de galva-       II.2         nisation.       II.4         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de        II.9         croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu-       II.19		5.2. Galvanisation en continu.	I.7		
5.4. Tubes galvanisés.       I.10         1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.       I.11         Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       I.17         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.       II.2         2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.4         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.       II.19		5.3. Galvanisation des fils.	I.9		
<ul> <li>1.6. Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.</li> <li>Bibliographie du chapitre I.</li> <li>I.17</li> <li>CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.</li> <li>2.1. Introduction.</li> <li>2.2. Réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.</li> <li>2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.</li> </ul>		5.4. Tubes galvanisés.	I.10		
Bibliographie du chapitre I.       I.17         CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.       II.1         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.       II.2         2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.4         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.       II.19	1.6.	Galvanisation des aciers au silicium : Position du problème.	I.11		
CHAPITRE II       : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.         2.1. Introduction.       II.1         2.2. Réaction Fe-Zn.       II.2         2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.       II.2         2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.       II.4         2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.       II.6         2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.       II.9         2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.       II.19	Bik	oliographie du chapitre I.	I.17		
<ul> <li>2.1. Introduction.</li> <li>2.2. Réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.</li> <li>2.2.2. Aspect thermodynamique de la II.4 réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de II.9 croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.</li> </ul>	<u>CHAPITRI</u>	E II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.			
<ul> <li>2.2. Réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.1. Structure des dépôts de galva-</li> <li>nisation.</li> <li>2.2.2. Aspect thermodynamique de la II.4 réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de II.9 croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.</li> </ul>	2.1.	Introduction.	II.l		
<ul> <li>2.2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.</li> <li>2.2.2. Aspect thermodynamique de la II.4 réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn. II.6</li> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de II.9 croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.</li> </ul>	2.2.	Réaction Fe-Zn.	II.2		
<ul> <li>2.2.2. Aspect thermodynamique de la II.4 réaction Fe-Zn.</li> <li>2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn. II.6</li> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de II.9 croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- II.19 sion à l'état solide.</li> </ul>		2.2.1. Structure des dépôts de galva- nisation.	II.2		
<ul> <li>2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn. II.6</li> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de II.9 croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- II.19 sion à l'état solide.</li> </ul>		2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.	II.4		
<ul> <li>2.2.4. Mécanisme de formation et de II.9 croissance des couches.</li> <li>2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- II.19 sion à l'état solide.</li> </ul>		2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.	II.6		
2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.		2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.	II.9		
		2.2.5. Réaction Fe-Zn : couple de diffu- sion à l'état solide.	II.19		

			Page
2.3.	Réacti	on Fe-Zn-Al.	II.22
	2.3.1.	Etude des structures de gal- vanisation.	II.22
	2.3.2.	Interprétation de la réaction de galvanisation dans des bains de zinc aluminiés.	II.26
	2.3.3.	Cinétique de réaction Fe-Zn-Al.	II.34
		2.3.3.l. Croissance des intermétal- liques et phases d'alliage.	II.34
		2.3.3.2. Réaction de dissolution du fer.	II.37
2.4.	Réacti	on Fe-Si-Zn.	II.42
	Influe sur la	nce du silicium présent dans l'acier galvanisation.	
	2.4.1.	Cinétique de formation des revêtements de galvanisation des aciers au sili- cium.	II.43
	2.4.2.	Mécanisme d'influence du silicium.	II.47
2.5.	Influe l'acie	nce des éléments d'addition dans r autre que le silicium.	II.61
	2.5.1.	Influence du phosphore.	II.61
	2.5.2.	Effet conjugué du silicium et du phosphore.	II.64
	2.5.3.	Influence du carbone.	II.68
	2.5.4.	Influence du manganèse.	II.70
	2.5.5.	Influence d'autres éléments dans le	11./1 TT 71
	2.5.0.	fer.	11./1
	2.5.7.	Influence des gaz.	II.71
2.6.	Influe bain de	nce d'éléments d'addition dans le e galvanisation autre que l'aluminium.	II.72
	2.6.1. 2.6.2.	Influence du fer dans le zinc. Influence du plomb présent dans le	II.72 II.73
	2 6 2	zinc.	TT 73
	2.6.3.	Influence du cadmium dans le zinc.	11./3 TT 7/
	2.6.5.	Influence d'autres éléments dans le zinc.	II.75
2.7	Influe	nce du traitement de surface de l'acier	TT 75

- ii -

	Page
2.8. Effet de la géométrie des matériaux et de leur état de tension.	II.78
2.9. Influence de la vitesse de chauffage.	II.79
2.10.Influence de la vitesse de retrait.	II.80
Bibliographie du chapitre II.	II.81
CHAPITRE III - REMEDES PROPOSES AU PROBLEME DE LA GALVANISATION DES ACIERS SEMI-CALMES OU CALMES AU SILICIUM.	
3.1. Spécification de la composition de l'acier.	III.l
3.2. Modification de la préparation de surface avant galvanisation.	III.2
<ul> <li>3.2.1. Modification du flux et prétraitement.</li> <li>3.2.2. Dépôts d'éléments.</li> <li>3.2.3. Traitement thermique.</li> <li>3.2.4. Préchauffage en bain métallique fondu ou en bain de sel fondu.</li> </ul>	III.2 III.5 III.7 III.12
3.3. Galvanisation à haute température.	III.17
3.4. Modification de la composition du bain. Bains aluminiés. Procédé Polygalva.	III.22
Bibliographie du chapitre III.	III.29
CHAPITRE IV - CARACTERISATION DU SILICIUM A LA SUR- FACE DES ACIERS ET MORPHOLOGIE DES DEPOTS DE GALVANISATION.	
4.1. Introduction.	IV.1
4.2. Matériaux utilisés et études préliminaires.	IV.2
4.3. Influence de la surface de l'acier sur la galvanisation.	IV.3
4.4. Essais de galvanisation et procédure expé- rimentale.	IV.9
4.5. Description de la structure des couches de galvanisation des aciers étudiés.	IV.13
4.6. Conclusions.	IV.25
Bibliographie du chapitre IV.	IV.27

		Page
<u>CHAPITRE V</u> - IN SA	FLUENCE DU FLUXAGE SUR LA GALVANI- TION DES ACIERS AU SILICIUM.	
5.1. Introdu	ction	V.l
5.2. Apparei	llage.	V.2
5.3. Mode op	pératoire.	V.2
5.4. Résulta	ts.	V.3
Bibliograp	bhie du chapitre V.	V.5
<u>CHAPITRE VI</u> - C M	CINETIQUE DE FORMATION DES REVÊTE- MENTS DE GALVANISATION.	
6.1. Etude d premier dans le	de la réaction fer-zinc au cours des es instants de l'immersion de la pièce e métal fondu.	VI.1
6.2. Etude d	le la cinétique de galvanisation.	VI.6
Bibliograp	bhie du chapitre VI.	VI.12
CHAPITRE VII -	CINETIQUE DE FORMATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES Fe-Zn A L'ETAT SOLIDE.	
7.1. Introdu	action.	VII.l
7.2. Réalisa tat des	ation du couple de diffusion et résul- s essais.	VII.l :
7.3. Essais sation.	combinés de diffusion et de galvani-	VII.8
Bibliograp	phie du chapitre VII.	VII.9
<u>CHAPITRE VIII</u> -	- MECANISME D'INFLUENCE DU SILICIUM SUR LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM.	
8.1. Introdu	action.	VIII.l
8.2. Mécanis galvani	sme d'influence du silicium sur la isation.	VIII.2

-i.IV-

		Page
8.3.	Conclusions.	VIII.6
Bib	liographie du chapitre VIII.	VIII.7
<u>CHAPITRE</u>	IX - MECANISME D'INFLUENCE DU SILICIUM ET DE L'ALUMINIUM SUR LA GALVANI- SATION SUIVANT LE PROCEDE POLYGALVA.	
9.1.	Introduction.	IX.1
9.2.	Etude préliminaire. Résultats.	IX.3
9.3.	Conclusions de l'étude préliminaire.	IX.8
9.4.	Caractérisation des aciers SAMIM.	IX.10
	9.4.1. Analyses chimiques des aciers SAMIM. 9.4.2. Caractérisation des aciers SAMIM dans	IX.10 IX.11
	9.4.3. Caractérisation des aciers SAMIM dans	IX.12
	9.4.4. Hypothèse de la phase $\delta$ haute tempéra- ture.	IX.19
	9.4.5. Résultats des examens complémentaires.	IX.21
9.5.	Conclusions.	IX.21
Bib	liographie du chapitre IX.	IX.26

:

CONCLUSIONS.

#### CHAPITRE I

# I. <u>INTRODUCTION GENERALE</u> : LE ZINC DANS LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION.

Pour des raisons de nature essentiellement économique, la lutte contre la corrosion de l'acier prend une importance considérable. Les pertes imputées à la corrosion sont énormes et les chiffres à cet égard sont éloquents comme en témoigne le tableau I qui rapporte ces pertes au produit national brut dans différents pays. En fonction de l'importance de ces chiffres et de manière générale des nombreux problèmes et inconvénients qui sont liés à la corrosion en ce qui concerne notamment la stabilité et la durée de vie des constructions ou plus simplement la dégradation de l'aspect esthétique des ouvrages, on conçoit que des efforts importants ont été et sont encore consentis dans le domaine de la lutte contre la corrosion à une époque où l'économie des matériaux et de l'énergie est devenue primordiale.

Le zinc intervient dans ce contexte pour de nombreuses applications, grâce à sa propre résistance à l'agressivité du milieu extérieur et surtout grâce à l'excellente protection contre la corrosion qu'il confère à l'acier lorsqu'il lui est associé sous les aspects les plus divers (galvanisation, métallisation, peintures riches en zinc, ...). (1)(2)(3)(4).

# 2. <u>CARACTERISTIQUES DES REVETEMENTS DE ZINC</u>. RAISONS TECHNIQUES DE LEURS UTILISATIONS.

En présence de nombreux milieux extérieurs, la résistance intrinsèque élevée du zinc vis-à-vis de la corrosion résulte de la formation en surface de couches protectrices et notamment de carbonates basiques insolubles dans l'eau (fig. l).

La réalisation à la surface de l'acier d'un dépôt de zinc de faible épaisseur permet d'assurer à l'ouvrage ou au produit une plus grande longévité, le zinc constituant un écran physique protecteur isolant l'acier du milieu environnant. De plus , les propriétés électrochimiques confèrent au zinc une propriété originale : le zinc présente la protection sacrificielle vis-à-vis de l'acier puisque cet élément est plus électronégatif que le fer dans l'échelle des tensions (fig. 2).

La protection se trouve donc assurée même en cas de discontinuités dans le revêtement sous forme de fissures, porosités, blessures par chocs, bords et tranches coupés, ce qui constitue un des avantages majeurs des revêtements de zinc vis-à-vis d'autres types de dépôts (Fig. 3 et 4).

Aux endroits des défauts, on observe également une autoprotection du métal de base par les produits de corrosion du revêtement qui colmatent les discontinuités (Fig. 1).

Le pouvoir de protection contre la corrosion assuré par le zinc étant le fait fondamental de sa position anodique vis-àvis des métaux ferreux, permet d'appliquer tous les procédés courants d'exécution de revêtements métalliques :

par immersion : métal en fusion (galvanisation à chaud)
par projection : métal en fil suivi de fusion (métallisation)
par diffusion : métal en poudre et chaleur (shérardisation)
par électrolyse : métal en plaques anodes (zingage électrolytique)
par peinture : métal en poussière (peintures riches en zinc)
par "Mechanical Plating" : métal en poussière et compactage par billes de verre.

En revanche le revêtement réalisé avec un métal cathodique (cuivre, nickel,...) exige une telle perfection de continuité que seule, pratiquement, la voie électrolytique permet d'obtenir

Les différents procédés de recouvrement par le zinc conduisent à des dépôts qui se différencient suivant leurs caractéristiques propres par exemple leur structure métallographique ou leur épaisseur comme l'illustre la figure 5 et en général suivant leur domaine d'application.(5)

# 3. INTERET ECONOMIQUE DE L'UTILISATION DES REVETEMENTS A BASE DE ZINC.

Le choix d'un système de protection de l'acier contre la corrosion repose sur un certain nombre de critères à caractère techniques et économiques.

En ce qui concerne l'aspect technique, divers facteurs doivent être pris en considération : la nature et l'épaisseur des systèmes de protection en fonction de la nature et de l'agressivité du milieu, la possibilité de réaliser le revêtement protecteur en atelier ou sur chantier ...

Le facteur économique est toutefois également de la plus grande importance. La figure 6 résume une étude réalisée par la Sulphide Corporation. Elle compare les coûts d'investissement pour la réalisation de différents revêtements protecteurs: galvanisation, métallisation, peintures riches en zinc, systèmes traditionnels de peinture. Les coûts au m<sup>2</sup> sont exprimés en fonction du rapport surface/poids de la pièce à protéger ou plus simplement de son épaisseur.(6)

D'emblée, il apparaît que la galvanisation constitue un des moyens parmi les plus économiques de protection contre la corrosion pour des produits d'épaisseur inférieure à environ l0mm (tôle galvanisée, profilés légers et moyens,...), les autres systèmes de protection lui opposant une concurrence croissante au-dessus de cette épaisseur. Toutefois l'intérêt économique des revêtements à base de zinc prend son entière signification dans l'optique d'une protection à longue durée.

La norme anglaise BSI 5493 relative à la protection des ouvrages métalliques contre la corrosion, classe différents systèmes de protection en fonction d'une part de la nature du milieu et de l'atmosphère et d'autre part de la durée de première maintenance, qui représente la durée de vie du dépôt avant les premiers entretiens et restaurations. Cette norme fait clairement ressortir que pour chaque type de milieu (atmosphère industrielle, marine,..., immersion,...) les revêtements à base de zinc se caractérisent par des durées de vie très importantes.

Dès lors, comme l'illustre la fig. 7, si l'on rapporte les coûts de protection à une durée de 25 ans, longévité qui n'a donc rien d'exceptionnel pour des revêtements de zinc d'épaisseurs adéquates, l'intérêt économique des systèmes à base de zinc apparaît évident par rapport à d'autres systèmes parfois moins coûteux au départ mais également moins performants. Dans l'évaluation de ce coût sur 25 ans, il a été tenu compte des frais relatifs à l'entretien, à la diminution de la production consécutive aux arrêts éventuels des installations, ...

# 4. <u>CONSIDERATIONS ECONOMIQUES</u>. <u>PLACE DE LA GALVANISATION DANS</u> L'INDUSTRIE DU ZINC.

Du point de vue économique la protection de l'acier contre la corrosion constitue pour l'industrie du zinc le domaine d'application le plus important. A titre d'exemple, signalons qu'en 1981, la consommation mondiale de zinc dans le secteur de la galvanisation s'élevait à elle seul à plus de 50% de la production annuelle totale de zinc pour l'ensemble du Japon, de l'Amérique du Nord et de l'Europe.

- I.4 -

Les autres applications du zinc en anti-corrosion (fil pour métallisation, poussière pour peinture,...) demeurent marginales vis-à-vis de la galvanisation. En fonction de l'évolution des différentes technologies et des prix des matériaux concurrents (aluminium, matières plastiques,...) il est fort probable que le secteur de la galvanisation prenne dans l'avenir une part encore plus grande sur le marché du zinc par rapport aux autres applications : fonderie, zinc laminé, ...

Afin d'apprécier encore mieux l'importance de la galvanisation dans les pays industrialisés, nous présentons au tableau II la répartition par applications des consommations mondiales de zinc exprimées en tonnes pour l'année 1982. Ces données permettent également de mieux percevoir, l'importance relative de la galvanisation vis-à-vis des autres utilisations du zinc.

Il est certain que le développement de la galvanisation est parallèle à celui de l'acier. En dépit de la crise économique qui a quelque peu perturbé l'évolution normale des données statistiques, la galvanisation tend à prendre une importance de plus en plus grande dans le domaine de la lutte contre la corrosion.

A titre d'exemple, signalons dans le secteur automobile, l'introduction des aciers à haute résistance (HSLA, dual phase,...) qui permet de diminuer l'épaisseur des tôles utilisées, donc de réduire le poids du véhicule et la consommation énergétique. Toutefois, une telle pratique accroît les risques de corrosion et de perforation des carrosseries à un point tel que les constructeurs d'automobiles ont été amenés à se pencher sur ce problème. De plus en plus, il est fait usage actuellement de tôles prérevêtues de dépôts à base de zinc (galvanisation, peinture riche en zinc,...).

#### 5. GALVANISATION. PRINCIPE ET DESCRIPTION DU PROCEDE.

La galvanisation consiste à recouvrir de zinc l'acier ou la fonte par immersion dans un bain de zinc fondu. Deux procédés sont utilisés : la galvanisation à façon et la galvanisation en continu. La galvanisation à façon s'applique aux produits finis de fabrication et à des éléments de construction prêts au montage définitif.

La galvanisation en continu est utilisée pour les demiproduits destinés aux industries de transformation et pour lesquels les opérations de galvanisation sont fortement automatisées (tôles, fils, tubes,...).

#### 5.1. Galvanisation à façon.

Au cours de l'immersion dans le bain de galvanisation, la réaction fer-zinc conduit à 460°C à la formation de différents composés intermétalliques Fe-Zn ( $\zeta$ ,  $\delta_{1P}$ ,  $\delta_{1K}$ ,  $\Gamma$ ) de caractéristiques connues (fig. 8). La couche externe  $\eta$  de composition identique à celle du bain donne la brillance au revêtement et est obtenue par solidification d'un film de liquide au sortir du bain (7).

La préparation de la surface avant la galvanisation est de la plus grande importance car il est indispensable, pour que la réaction fer-zinc se développe dans de bonnes conditions, que la surface de l'acier soit au préalable débarrassée de toute trace de calamine, oxydes, huiles, graisses,... Généralement après un dégraissage en solution alcaline à chaud, la pièce sera rincée puis plongée dans une solution de décapage (HCl ou  $H_2SO_4$ ); un nouveau rinçage soigné des surfaces précédera les opérations de fluxage à chaud, d'étuvage et de galvanisation proprement dite dans le cas du procédé dit "à sec" (le plus employé) ou l'immersion dans le zinc au travers d'une couche de sels appliquée à la surface du bain dans le cas du procédé par voie humide (fig. 9).

Les flux utilisés sont généralement à base de chlorures mixtes Zn Cl $_2$  - N H $_4$  Cl.

Le rôle du flux est multiple; il protège la surface décapée de l'oxydation ; il réduit à l'endroit d'immersion des pièces la couche d'oxyde formée à la surface du bain de galvanisation et finalement, il "active" la surface de l'acier vis-à-vis du métal fondu au cours de l'immersion. A la sortie du bain de galvanisation, les pièces sont refroidies à l'air ou éventuellement trempées dans de l'eau qui peut contenir par exemple un agent de chromatation afin d'atermoyer ou d'éviter la formation de la rouille blanche sur les pièces galvanisées.

L'épaisseur du revêtement galvanisé à chaud sera fonction de :

- la durée d'immersion (souvent de 5 à 15 min.)
- la nature de l'acier (effervescent, semi-calmé ou calmé au silicium)
- la température du zinc en fusion (souvent de l'ordre de 450-460°C)
- la vitesse d'extraction de la pièce hors du bain
- l'angle ou de la position d'extraction de la pièce.

Des normes à l'échelle nationale ou internationale caractérisent le revêtement au point de vue épaisseur, régularité du dépôt, adhérence à l'acier, résistance à la corrosion,...

Les applications de la galvanisation sont nombreuses : tire-fond, ronds à béton, citernes, matériels et véhicules agricoles, charpentes, candélabres d'éclairage, pylônes de transport de charges,...

:

5.2. <u>Galvanisation en continu</u>. (8)

Dans les premiers stades du développement la galvanisation de la tôle se faisait feuille à feuille et la préparation de surface était analogue à celle qui vient d'être décrite pour la galvanisation à façon. Au début des années 1930, la technique de galvanisation des tôles a connu un bouleversement profond en relation avec l'apparition et la mise au point du procédé Sendzimir qui donna une impulsion nouvelle à l'industrie de la galvanisation des tôles. Le procédé Sendzimir combine les avantages du prétraitement et du recuit en atmosphère gazeuse avec l'utilisation du bain aluminié , les opérations se faisant en continu.

- I.7 -

Pour satisfaire les exigences imposées à la galvanisation en continu, on a cherché à obtenir un revêtement plus malléable que celui réalisé à partir du zinc pur, afin de permettre à la tôle galvanisée de subir les mêmes déformations mécaniques que celles de l'acier de base. L'addition d'aluminium au bain de zinc, en concentrations inférieures à 0,300% a permis de bloquer le développement des couches fragiles Delta et Dzéta, ne laissant subsister qu'une couche d'intermétallique de très faible épaisseur à l'interface entre l'acier et le dépôt de zinc.

L'utilisation de tels bains aluminiés est incompatible avec le fluxage en raison de la réaction entre l'Al du bain et certains constituants du flux (N H<sub>4</sub> Cl) qui conduit à la formation de Al Cl<sub>3</sub> volatil et de défauts ("manques") dans le revêtement de galvanisation. La préparation de surface sous atmosphère s'imposait alors. En pratique, la tôle laminée à froid est recouverte d'un film d'huile plus ou moins important et est caractérisée par une structure métallurgique perturbée correspondant à l'état écroui.

Elle est préchauffée dans une atmosphère oxydante afin de volatiliser et oxyder les résidus d'huile de laminage et d'oxyder la surface au bleu, la tôle passant ensuite dans un four de recuit sous atmosphère réductrice hydrogénée afin de compléter et de parfaire la préparation de surface de la bande avant son passage dans le bain de galvanisation.

Le procédé Sendzimir permet ainsi le traitement à des vitesses irréalisables avec l'ancien système et conduit à un produit caractérisé par un dépôt uniforme dont la structure assure une adhésion remarquable au support de base, un état de surface parfait et des propriétés uniformes de l'acier de base.

Le procédé Sendzimir jette ainsi les bases des lignes modernes de galvanisation qui doivent assurer les 3 opérations principales suivantes :

- le nettoyage et la préparation de la surface ;
- la restructuration de l'acier soit par normalisation, soit par recuit ;
- la galvanisation proprement dite dans ses diverses variantes.

Le procédé Sendzimir a connu une certaine évolution notamment au niveau de l'atmosphère.

En effet, on dispose par exemple à l'heure actuelle du procédé Selas qui réalise le nettoyage de la surface et une partie du recuit dans un four vertical en atmosphère non oxydante, au moyen de brûleurs à radiation, assurant une propreté idéale de la bande, ce qui permet de réduire la teneur en hydrogène à 5%, éliminant ainsi les risques d'explosions. D'autres procédés non oxydants sont également utilisés (Heurtey, ...).

Les lignes modernes permettent de galvaniser en continu des tôles laminées à froid ou à chaud d'épaisseur allant environ de 0,15 à 6mm à des vitesses pouvant monter suivant les épaisseurs à 170-200 m/min. La fig. 10 présente le schéma d'une ligne de type Selas.

Le tableau III résume le processus de principe des principaux procédés de galvanisation de tôles actuellement utilisés.

#### 5.3. Galvanisation des fils.

Bien que les opérations se fassent également en continu, la préparation de surface des fils se rapprochent de celle utilisée en galvanisation à façon.

En principe, le dégraissage chimique est également possible ; les résidus d'huile et de graisse sont toutefois éliminés par "chauffage". Le moyen le plus utilisé est le chauffage et le brûlage des graisses par passage des fils dans un bain de plomb maintenu à une température de l'ordre de 500°C.

Ensuite, le fil passe dans un bain de décapage afin de débarraeser la pièce de tout produit oxydé puis successivement dans des bains de rinçage, fluxage et de galvanisation. La galvanisation courante sur fil est essentiellement utilisée pour les applications où une protection limitée du métal de base est souhaitée, le produit étant en cours d'utilisation normale, protégé contre la corrosion et ne devant être soumis à l'agressivité du milieu extérieur que pendant une courte durée : fil pour récipients, containers, caisses, vrilles, portemanteaux, clous, fil pour plastification,...

La galvanisation lourde est destinée à des produits devant présenter une résistance élevée à la corrosion et une grande longévité : fils de fer barbelé et clôtures, fils pour vignobles, tendeurs pour installation de chemin de fer et tramway, câbles souterrains, ...

#### 5.4. Tubes galvanisés.

Le procédé de traitement est souvent analogue à celui qui est utilisé pour la galvanisation à façon (dégraissage, rinçage, décapage, rinçage, fluxage, séchage, galvanisation) ; on observe toutefois fréquemment une plus grande automatisation en ce qui concerne la manipulation des tubes et l'utilisation d'opérations spécifiques aux tubes (soufflage, redressage, ...).

Les applications des tubes galvanisés sont nombreuses : transport des fluides (gaz, sanitaire,...), construction tubulaire, ...

#### 6. GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM : POSITION DU PROBLEME.

Dans la pratique courante, la galvanisation à façon, généralement réalisée entre 440°C et 460°C conduit, le plus souvent, à la formation à la surface de l'acier de revêtements continus, compacts, homogènes, d'aspect brillant et d'épaisseur acceptable en fabrication industrielle.

Au cours de ces dernières années, l'apparition sur le marché d'aciers semi-calmés ou calmés au silicium est venue modifier quelque peu la situation. L'implantation de ces nuances est liées essentiellement :

- à l'évolution de l'aciérie et des modes de coulée entraînant le remplacement d'anciens procédés par d'autres techniques faisant appel notamment aux méthodes de calmage ;
- aux progrès réalisés dans le domaine de la coulée continue ;
- à l'utilisation de plus en plus répandue dans le secteur des constructions métalliques d'aciers à résistance mécanique améliorée dont les nuances les moins onéreuses sont celles au silicium.

Parmi ces différents facteurs, le développement de la coulée continue est particulièrement important. En effet, en 1960, moins de 0.2% de l'acier produit dans le monde était coulé en continu et l'acier effervescent était de loin le plus : répandu : il y a vingt ans près de 80% de l'acier coulé par le monde entrait dans cette catégorie (9).

Depuis lors la coulée en continu a connu un développement considérable pour des raisons techniques et économiques et en 1975 déjà, elle concernait à peu près 20% de la production du monde occidental comme le montre la figure 11. Les figures 12a et b montrent par ailleurs que tant les produits longs que les produits plats sont concernés par la croissance de la coulée continue.

De la figure 13, il résulte que l'Asie, c'est-à-dire essentiellement le Japon précède à l'heure actuelle les autres pays en ce qui concerne l'acceptation de cette nouvelle technique, alors que l'Amérique du Nord est restée à la traîne.

La figure 14 traduit les prévisions faites par l'Institut International du fer et de l'acier selon lesquelles la quantité d'acier coulé en continu passerait dans le monde occidental de 76 millions de tonnes en 1975 à 343 millions (croissance lente) ou 413 millons (croissance rapide) en 1990 !

D'un point de vue technique, dans le cadre du procédé de coulée en continu, il n'est ni possible, ni opportun d'accepter un dégagement gazeux lors de la solidification de l'acier de sorte que tout l'acier coulé en continu est de l'acier calmé<sup>(\*)</sup>.

Si du point de vue qualité du produit ,on peut être amené à donner la préférence aux aciers calmés à l'Al, il n'en est cependant pas de même pour ce qui est du point de vue économique. D'abord le Si est un moyen aisé et rentable d'augmenter la charge de rupture et la limite élastique des aciers et il procure à l'aciériste de nombreuses facilités lors de l'élaboration.

acier calmé : soit à l'Al seul (0.030-0.070%).
 soit au Si seul ( 0.20%).
 soit une combinaison de ces deux éléments
 (par exemple 0.15% Si et 0.020% Al).

 <sup>(\*)</sup> acier effervescent : en principe contient uniquement du C et du Mn, et sa teneur en Si est inférieure à 0.02%.

<sup>.</sup> acier semi-calmé : contient le plus souvent entre 0.04 et 0.10% de Si.

A l'état actuel de la technique, les aciers calmés au Si prennent donc une importance croissante.

En ce qui concerne le secteur de la galvanisation à façon, l'utilisation de ces aciers soulève, dans la pratique courante, un certain nombre de difficultés. L'expérience a en effet montré que la galvanisation de ces nuances conduisait, toutes autres choses étant maintenues constantes, à la formation d'un revêtement très épais: présentant un aspect de surface défectueux de couleur grisâtre et une moins bonne adhérence au support de base (10).

Il est habituel de traduire cette influence du silicium sur la galvanisation proprement dite en présentant la dépendance de la prise de zinc par unité de surface en fonction de la teneur en silicium à durée égale de galvanisation ainsi que le montre la figure 15 reprenant les résultats de plusieurs recherches réalisées à ce sujet. (11)

Ces courbes montrent l'existence d'une prise de zinc maximum traduite par le pic de Sandelin pour des teneurs en silicium correspondant au domaine des aciers semi-calmés. Pour des teneurs en silicium plus importantes, relatives notamment aux aciers de résistance calmés Al-Si, l'épaisseur du dépôt est également très importante.

Quant à la cinétique de galvanisation, elle se caractérise essentiellement par une relation de type linéaire pour les aciers au silicium par opposition à la loi parabolique caractéristique des aciers effervescents.

L'influence du silicium se manifeste non seulement sur la prise de zinc au cours de la galvanisation, mais également sur l'aspect des microstructures formées ainsi que le montre la figure 16 relative à un acier LD effervescent, à un acier semi-calmé(0,055%Si) et à deux aciers à haute teneur en silicium (0,228 et 0,370% Si). (10) Ces micrographies montrent que, en ce qui concerne l'acier effervescent, le revêtement compact de zinc se caractérise par la succession classique des composés intermétalliques, c'est-à-dire des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_{1K}$ ,  $\delta_{1P}$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ , la sous-couche  $\zeta$  occupant sensiblement les 2/3 du dépôt de galvanisation.

Pour des teneurs en silicium (0.055%) correspondant au pic de Sandelin, le revêtement blus épais est formé d'une couche mixte de phase  $\zeta + \eta$ ; on ne distingue plus de couche externe  $\eta$ , la disparition de cette phase expliquant l'aspect grisâtre associé au revêtement de galvanisation d'un acier semi-calmé.

A forte teneur en silicium, l'ordre normal de formation des phases est également perturbé ; on observe une réduction de la phase  $\delta_1$ , une croissance exagérée de la phase  $\zeta$  et l'apparition d'une nouvelle phase appelée "diffuse  $\Delta$ " par NIESSEN et GUTTMANN(12).

Telle est l'influence du Si sur la galvanisation à façon des aciers semi-calmés et calmés en cet élément.

A ce stade de la discussion, il convient de faire une remarque importante. En effet, les influences sur la galvanisation de différents éléments, silicium et phosphore en particulier, peuvent être bénéfiques ou néfastes suivant le paramètre choisi pour caractériser le dépôt (épaisseur, adhérence,...) et selon le type de produit traité et le procédé de galvanisation utilisé.

Certains auteurs ont par exemple mis en évidence l'influence positive du silicium sur l'adhérence des revêtements de galvanisation de fils alors que l'inverse est observé dans le cas de la galvanisation à façon.(13)

- I.14 -

En ce qui concerne la galvanisation en continu des tôles, la présence d'éléments tels que le Si, l'Al, le Ti,... peuvent également exercer suivant les conditions de préparation de surface utilisées une influence néfaste sur l'adhérence des dépôts de galvanisation. (14)

Ces observations n'ont cependant rien d'étonnant, car les procédés continus relatifs aux fils ou aux tôles et les techniques à façon sont radicalement différents tant au point de vue paramètres de la galvanisation (durée d'immersion, température, composition du bain de galvanisation) que de la préparation de surface, par traitement thermique sous gaz ou par voie chimique (dégraissage, décapage, fluxage).

Il n'est dès lors pas surprenant non plus que les approches de la solution des problèmes rencontrés aient été également différentes :-modification des paramètres du traitement de surface dans le cas de problèmes posés par la galvanisation de tôles en acier provenant de coulée continue

-modification de la composition du bain de galvanisation (procédé Polygalva), de sa température ou de la durée d'immersion (préchauffage en bain de sels fondus) pour la galvanisation à façon.

En raison de l'importance croissante du problème technologique posé par la galvanisation des aciers contenant du silicium, l'intérêt et l'utilité des recherches consacrées à ce sujet se justifient amplement.

Afin de limiter le sujet, nous nous attacherons essentiellement à la galvanisation à façon bien qu'inévitablement certains résultats obtenus à propos de la cinétique de galvanisation, de la préparation de surface, de l'influence de la composition du bain,... puissent être extrapolés et utilisés pour d'autres procédés de galvanisation. En particulier, notre travail visera essentiellement à acquérir une meilleure compréhension des rôles respectifs des différents éléments très importants tels que Fe, Zn, Si et Al sur la cinétique de galvanisation.

Avant d'entreprendre une telle étude, la revue bibliographique des connaissances acquises en la matière s'avère indispensable.

:

#### BIBLIOGRAPHIE.

- I.17 -

- J. PELERIN : Le zinc et la protection de l'acier contre la corrosion - Publication CIMNF (Centre d'Information des Métaux Non Ferreux) (1980).
- 2. J. PELERIN : Le zinc : Applications de l'anti-corrosion. ATB Metallurgie - Vol XVIII, nº 3/4, 1978.
- 3. Zinc coatings for corrosion protection. Zinc Institute Publication (New York)
- 4. Galvanizing guide. Z.D.A. publication (London).
- 5. Galvanizing Publication Australian Hot Dip Galvanizing Association (1976).
- 6. Comparative Cost Sulphide Corporation Publications (1981).
- 7. J.PELERIN : Galvanisation à façon Termisch Verzinken-Publication PROGALVA (1982).
- 8. J. PELERIN L. SMET Sheet Galvanizing Comparison and Characteristics - INTERGALVA 1978 - Paris.
- 9. P. NILLES Evolution of steel grades for galvanizing industry. INTERGALVA 1978 - Paris.
- 10. V. LEROY, J. PELERIN, C. EMOND, L. HABRAKEN. Galvanizing of Silicon Containing Steel - CRM Metallurgical Report n° 49, 1976.
- 11. N. DREULLE, P. DREULLE, Galvanisation des aciers au Silicium -Proceedings C.R.M.-ILZRO Symposium - Galvanizing of silicon containing steels - Liège 1975.
- 12. NIESSEN et GUTTMAN Proceedings C.R.M.-ILZRO Symposium - Galvanizing of silicon containing steel - Liège 1975.
- 13. GLADMAN, HOMES, PICKERING J. Iron Steel Institute 1973, <u>211</u>, 765.
- 14. FERRIER- GALDON Etude fondamentale de la galvanisation. Convention CECA : Rapport IRSID 1979.

	Produit national brut - GNP (Billion \$ )	Corrosion (Million \$)	Corrosion %
Germany FR	121.4	750	0.62
Belgium	19.7	140	0.71
Holland	22.8	200	0.86
France	109.3	750	0.78
Denmark	11.1	100	0.89
Sweden	23.9	200	0.84
United Kingdom	109.3	1400	1.29
Spain	26.6	300	1.13
Italy	67.1	600	0.88
Hungary	12.3	160	1.30
Greece	7.1	100	1.41
Canada	53.5	400	0.74
Turkey	10.6	140	1.33
Switzerland	15.9	100	0.62
Japan	115.0	1000	0.87
USA	803.9	1000	1.18

TABLEAU I : PERTES DUES A LA CORROSION.

: ,



	Tonnes	<u>8</u>
Galvanisation et électrozingage	2.350.000	52.6
Fonderie (coulée sous pression)	630.000	14.1
Laitons	560.000	12.5
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Zinc laminé	300.000	6.7
Zinc pour pile	245.000	5.5
Poussière (peintures)	80.000	1.8
Oxyde, sels de zinc, poudres		
chimiques	200.000	4.5
divers	100.000	2.3
	4.465.000	100.0

TABLEAU II

REPARTITION DES CONSOMMATIONS MONDIALES DE ZINC SUIVANT LES SECTEURS D'APPLICATION.

:

- I.19 -

Туре	Principle	Surface	Coil products
Sendzimir Armco-Sendzimir	Oxidation/reduction	Gaseous	Unannealed
Various Selas US Steel Bethlehem National (Weirton) Granite etc.	Non-oxidising	Liquid(pickling) or gaseous (Volatilisation of rolling oils)	Unannealed or annealed
Cook-Norteman (Wheeling)	Flux type	Liquid (pickle-flux)	Annealed

## TABLEAU III

•

PRINCIPAUX PROCEDES DE GALVANISATION EN CONTINU.



- I.20 -



Arêtes de découpage, trous forés, griffes et blessures diverses sont protégés cathodiquement par le zinc environnant.

Fig. 1 - Protection de l'acier par le zinc à l'endroit des défauts dans le revêtement.



Fig. 2 - Echelle des tensions







Painted steel

Fig. 3 - Illustration de la protection contre la corrosion de l'acier par le zinc (1) et (3)





Système classique de peinture



Galvanisation et peinture

Fig. 4 : Illustration de la protection cathodique offerte par les revêtements à base de zinc (4).

/A				1	{ }
	300 1	600 2	900 3	1200	1500 5
µm mils	42 1.7	85 3.4	127 5.1	169 6.8	211 8.5
µm mils	50 2.0	100 4.0	150 6.0	200 8.0	250 10.0
	μm mils μm mils	300 1 μm 42 mils 1.7 μm 50 mils 2.0	300         600           1         2           μm         42         85           mils         1.7         3.4           μm         50         100           mils         2.0         4.0	300         600         900           1         2         3           μm         42         85         127           mils         1.7         3.4         5.1           μm         50         100         150           mils         2.0         4.0         6.0	μm         42         85         127         169           mils         1.7         3.4         5.1         6.8           μm         50         100         150         200           mils         2.0         4.0         6.0         8.0

#### Range of coating mass and equivalent thicknesses

\*Because of its porous nature a zinc sprayed coating containing a given mass of zinc is considerably thicker than an equivalent hot dip galvanized coating.

# Fig. 5 : Epaisseur des dépôts de zinc réalisés par différents procédés de revêtement.





Fig. 6 - Coût initial de différents systèmes de protection de l'acier contre la corrosion (6)(7).

 $\sim$ 

СЛ





Fig. 7 - Coût total de différents systèmes de protection contre la corrosion après une période de 25 ans (6)(7).

I.26





(Coupe métallographique : observation au microscope électronique à balayage).






Fig. 10 - Ligne de galvanisation en continu de tôles (8).





Fig. 11 - Evolution du pourcentage d'aciers coulés

en continu (9).







Répartition de la production d'aciers coulés en continu suivant les principaux produits.

n do lo -



Fig. 13 - Evolution du pourcentage d'aciers coulés en continu dans les principales régions du monde.



Fig. 14 - Evolution de la production d'acier exprimée en millier de tonnes. Cas de la coulée continue.

- I.31 -



Fig. 15 - Evolution de la prise de zinc en fonction de la teneur en silicium de l'acier (11).



- I.32 -



Acier / STEEL 0,225 % Si









Fig. 16 - Structures (microscope électronique à balayage) des verte revêtements de galvanisation réalisés sur des aciers à différentes teneurs en silicium (10).

• પ્રથવે

### CHAPITRE II

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE GALVANISATION.

#### 2.1. INTRODUCTION.

Une approche scientifique de la formation du revêtement de galvanisation semble encore à l'heure actuelle particulièrement délicate en raison notamment des nombreuses lacunes existant au niveau de la connaissance de données fondamentales :

- le diagramme Fe-Zn et a fortiori Fe-Zn-Si sont par exemple encore controversés ;
- les valeurs exactes des coefficients de diffusion des différents éléments concernés (Fe,Zn,Si,Al,...) dans les composés intermétalliques sont pratiquement inconnues, etc...

Bref, bien des données manquent encore pour établir les bases théoriques de la galvanisation au trempé. Or, ce phénomène est loin d'être d'une simple solidification isotherme dont la croissance est liée à un phénomène de diffusion stationnaire uniquement mais il y intervient comme nous allons le voir des problèmes de germination et croissance de phases, de dissolution de phases éventuellement sous contraintes, amenant de la fragmentation,...

Nous allons articuler ce chapitre essentiellement autour des connaissances bibliographiques acquises au sujet de la réaction Fe/Zn et des deux réactions Fe-Si/Zn et Fe/Zn-Al Cette dernière réaction est en effet très importante du point de vue pratique, car une des solutions les plus intéressantes actuellement proposées pour résoudre le problème de la galvanisation à façon des aciers au Si est d'ajouter quelques centièmes de % d'Al au bain de zinc fondu ! Si comme nous allons le voir les données théoriques existent en ce qui concerne l'influence de l'Al,ajouté dans le bain de zinc, sur la galvanistion des aciers effervescents, il n'en est pas de même pour les nuances semi-calmées ou calmées. Un travail important reste à faire à ce sujet en matière de cinétique de réaction Fe + Si / Zn + Al, structure des dépôts et détermination du rôle des différents éléments du système quaternaire Fe-Si-Zn-Al.

2.2. REACTION Fe-Zn.

2.2.1. Structure des dépôts de galvanisation.

Plusieurs diagrammes d'équilibre ont été proposés. Pendant longtemps le diagramme donné par SCHRAMM (Fig. 1)(0) a servi de référence. Toutefois le diagramme révisé par GELLING (Fig. 2) (1) semble le mieux rendre compte des observations expérimentales faites jusqu'à présent.(2)

Les différents intermétalliques décrits dans le diagramme d'équilibre vont avoir tendance à se former au cours de la galvanisation.

En particulier à la température usuelle de traitement (dans la pratique industrielle aux alentours de 460°C) la succession des phases intermétalliques classiques Fe-Zn ( $\zeta$ ,  $\delta_1$ ,  $\Gamma$ ) apparaît. Le tableau I reprend les principales caractéristiques physiques et les limites de composition des phases.

Les observations effectuées par microscopie montrent que la phase 8, se subdivise en deux parties :

```
\delta_{1} compact (côté r) (\delta_{1K})
\delta_{1} palissade (côté \zeta). (\delta_{1P}).
```

Des mesures effectuées à l'aide de la microsonde électronique ont montré que les teneurs en fer et en zinc varient brusquement entre les couches  $\delta_1$  palissade et  $\delta_1$  compacte : il en est de même des microduretés (0)(4).

- II.2 -

Faut-il considérer les couches  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$  comme deux phases distinctes ou comme faisant partie de la même phase  $\delta_1$ ? Les données sont encore contradictoires en la matière : GOHNIEM (3) fait apparaître ces deux phases dans son diagramme d'équilibre (fig. 3) ce qui n'est pas le cas de SCHRAMM et de GELLINGS.

Si un doute subsiste encore actuellement en ce qui concerne la différenciation de  $\delta_1$  en  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$ , il n'en n'est pas de même pour la phase  $\Gamma$ . L'ensemble des travaux récents (rayons X, analyse thermique différentielle, mesures thermodynamiques, ...) permet de mettre en évidence l'existence de deux phases bien distinctes F et  $\Gamma$  (ou  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ , ou  $\Gamma$  et  $\Gamma_2$ ) selon les auteurs (1) (4).

Quant à la phase  $\zeta$ , certaines études ont proposé des paramètres cristallographiques quelque peu différents de ceux présentés au tableau I. Par exemple, selon BROWN (4), a=1.3424mm, b= 0.7608, c= 0.5061,  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 107°18,  $\gamma$  = 90° alors que GELLINGS (5) propose a = 1.0862 mm, b = 0.7608, c = 0.5061,  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 100°32,  $\gamma$  = 90°. Dans les deux cas, la symétrie est monoclinique mais certains des paramètres sont apparemment différents. En analysant de plus près les données, on constate que les structures telles qu'elles sont proposées par BROWN et GELLINGS sont en fait identiques et que les résultats ne diffèrent que par le choix des axes.

Le diagramme récemment proposé par GELLINGS (1) nous semble donc être le plus proche de la réalité. En fonction des résultats recoupés par des techniques différentes d'observation (rayons X, A.T.D.,...) et les données d'autres chercheurs.(5')

HORTSMANN signale (6)(7)(8) qu'il y a plusieurs chemins possibles pour atteindre l'équilibre, dont 3 sont montrés à la figure 4. Sur la base de la plupart des observations, on peut supposer que la réaction de galvanisation procède le plus souvent par le chemin 2, c'est-à-dire la formation d'intermétalliques denses se formant à partir du côté zinc. Différents travaux, notamment une étude que nous avons réalisée au CRM pour des temps très courts de galvanisation (<30 secondes) ont montré que la phase ; apparaît en premier lieu.(9) Une telle constatation n'a du reste rien de surprenant car si l'on considère un bain saturé en fer par exemple, les premiers "atomes" de fer dissous de l'acier se trouveront en sursaturation dans le bain de zinc et il y aura une forte tendance d'après les diagrammes d'équilibres à former des cristaux de phase (. Pour minimiser l'énergie libre des germes apparaîtront vraisemblablement en premier lieu à la surface de l'acier en contact avec le zinc fondu (germination hétérogène).

Si le bain de galvanisation n'est pas saturé en fer, le même raisonnement prévaut mais il faudra attendre un peu plus de temps pour arriver à la sursaturation en fer, tout au moins au niveau de l'interface Fe-Zn. De là on peut expliquer les différences observées entre les cinétiques de formation des revêtements de galvanisation dans des bains saturés ou non en fer.

Une fois l'intermétallique  $\zeta$  formé, la phase  $\delta_1$  apparaît alors très rapidement suivie des intermétalliques  $r_1$  et  $\Gamma_2$  et les différentes sous-couches croffsent alors suivant des cinétiques bien définies.

# 2.2.2. Aspect thermodynamique de la réaction Fe-Zn.

Les études de J. Gellings, D. Koster, J. Kuit et J. Franssen (10) ont permis à partir de la mesure des tensions de vapeur suivant la méthode d'effusion de Knudsen de déterminer les énergies libres intégrales moyennes de Gibbs de formation des différents intermétalliques Fe-Zn- à 617°K.

 $\zeta = -3.9, \delta_1 = -5.1, \Gamma_1 = -5.5, \Gamma = -5.2 \pm 2 \text{ kJg. atom}^{-1}$ 

Ces valeurs sont en accords avec les enthalpies de formation calculées par une méthode simple semi-empirique (10).

Les figures 5 et 6 ainsi que les tableaux II, III et IV résument les résultats de l'étude effectuée.

Remarquons (Tableau IV) que les faibles valeurs des énergies libres de Gibbs de formation des composés Fe-Zn et de leurs différences respectives expliquent l'extrême difficulté d'obtenir ces phases à l'état pur et homogène.

En ce qui concerne la réaction de galvanisation elle-même, il semble très probable que des considérations fondées uniquement sur l'équilibre thermodynamique soient souvent moins importantes que les effets de cinétique eux-mêmes, tels que la diffusion, les vitesses de dissolution et de germination, ...

Dans le même cadre, un travail plus récent (12) a permis de déterminer les constantes thermodynamiques des phases d'alliages Fe-Zn à partir d'une déposition électrochimique de zinc sur du fer réalisée dans un bain de sels fondus (compositions eutectiques LiCl, NaCl, KCl + 0.01 à 3% Zn Cl<sub>2</sub>) maintenu entre 370°C et 570°C.

Les équilibres ont été mesurés pour les différentes phases du système Fe-Zn. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés (fig. 7) et tableau V à partir de leur dépendance vis-à-vis de la température. Ces mesures conduisent à séparer respectivement r et  $\delta_1$  en 2 phases distinctes  $r_1$  et  $r_2$  d'une part et  $\delta_{1P}$  et  $\delta_{1K}$  d'autre part en ne confirmant que partiellement les diagrammes d'équilibre existant (0,1,2). Nombreux sont toutefois les auteurs qui ne considèrent pas  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$ comme 2 phases distinctes en dépit de leur teneur en fer et microdureté différente :  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$  présentent en effet une structure cristallographique identique (13).

- II.5 -

Signalons enfin que des études ont également été réalisées sur la thermodynamique de la décomposition métastable de la solution solide de zinc dans le fer  $\alpha$ , équilibre  $\alpha + \Gamma$  dans le système Fer-Zinc(13').

En s'appuyant sur des considérations thermodynamiques, on pourrait résumer le processus de galvanisation de la façon suivante: le zinc liquide et le fer mis en contact tendent à produire des alliages dans lesquels les activités du zinc et du fer varient en sens inverses. Au début de la réaction les gradients d'activités sont nuls dans le fer et le zinc loin de l'interface et sont minimes aux interfaces Fe-Zn (6).

2.2.3. Cinétique de réaction Fe-Zn.

Afin de déterminer la cinétique globale de formation d'un revêtement de galvanisation, plusieurs procédés sont habituellement utilisés, à savoir les mesures de la perte en fer, de la prise en zinc ou de l'épaisseur de la couche en fonction de la durée d'immersion. La cinétique s'exprime généralement par une équation de la forme :

$$\mathbf{x} = \mathbf{A} \mathbf{t}^{\mathbf{n}} \tag{1}$$

x représentant indifféremment la perte en fer, la prise en zinc ou l'épaisseur du revêtement au temps t. Comme nous le verrons plus loin la constante de la réaction peut toutefois dépendre de la grandeur mesurée.

En ce qui concerne la croissance des différents intermétalliques Fe-Zn, l'épaisseur des sous-couches peut également être prise en considération pour la détermination des cinétiques d'évolution ... Pour les aciers effervescents ou le fer pur, la réaction globale présente un comportement parabolique pour des domaines de température respectivement compris d'une part entre le point de fusion du zinc et 490° environ et d'autre part supérieures à 520°, l'exposant n de la relation (1) se caractérisant alors par une valeur voisine de 0,5 (fig. 8 ). Entre 490° et 520°C, la cinétique est de type linéaire (n = 1). Pour des températures supérieures à 520°C environ, la vitesse de réaction associée aux pertes en fer est significativement plus importante que celle relative à la prise en zinc, ce qui ne fait que traduire la dissolution ou désagrégation continue de la surface externe de la couche au cours de la galvanisation.(14).

Le tableau VI résume certaines données techniques de la littérature relatives à la cinétique de formation des revêtements de galvanisation. En ce qui concerne les différentes sous-couches, on constate que la constante n diffère généralement de 0,5. Cette dernière valeur étant représentative d'une diffusion en volume, on peut supposer que d'autres processus physiques sont susceptibles d'influencer la cinétique de formation des différents intermétalliques constituant le dépôt de galvanisation.

A nouveau à partir de dépôts réalisés en milieu de sels fondus, REUTNER et ENGELL(15) apportent des renseignements intéressants en ce qui concerne les constantes paraboliques ( $k_p$ ) et les énergies d'activation pour la croissance des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$  (Fig. 9). Les résultats des mesures sont tirés de courbes donnant l'intensité du courant en fonction du temps. Les énergiés d'activation sont respectivement de 64.5 kJ/mole pour  $\Gamma$ , 58,4 kJ/mole pour  $\delta_{1K}$  et 23,0 kJ/mole pour  $\delta_{1P}$ .

Certains auteurs ont utilisé la croissance des couches d'intermétalliques à partir d'un transport en phase vapeur pour déterminer les coefficients d'interdiffusion (15).

Le tableau VII résume également d'autres données de la littérature concernant la thermodynamique et la diffusion dans le système Fe-Zn.

- II.7 -

Les travaux de FERRIER et GAIDON (16) ont mis en évidence dans le cas de la réaction entre le fer présentant une surface polie et le zinc fondu une cinétique de type parabolique  $e = ct^n$ , mais présentant un changement de valeur du coefficient n après une certaine durée d'immersion :  $e = 4 t^{0.3}$  pour 5 < t < 100 sec ;  $e = 1.5 t^{0.5}$  pour 100 < t < 7000 sec. L'épaisseur e du dépôt est exprimée en  $\mu$ m.

En diagramme log-log, la cinétique est représentée par 2 droites dont la pente est différente (fig. 10).

Cette particularité traduit le fait que le rôle de la phase  $\zeta$  est prépondérant aux premiers temps d'immersion,  $\zeta$  impose alors sa cinétique de croissance en x = 0.3 à l'épaisseur totale du vêtement, alors qu'après une certaine durée de réaction c'est la phase  $\delta_1$  qui devient prépondérante (n = 0.5) et règle la cinétique. Cette particularité (double pente) n'est pas observée pour des surfaces normalement rugueuses.

Comme nous l'avons signalé précédemment la saturation en fer du bain a une importance non négligeable. Ainsi, dans un bain non saturé, pour des températures supérieures à 520°C par exemple, l'attaque de l'acier est paralinéaire, les pertes en fer obéissent sensiblement à une loi du type  $\sqrt{A^2 t^2 + 2k_p t}$ (A et  $k_p$  étant deux constantes) et l'épaisseur de la couche de galvanisation tend vers une valeur constante, égale approximativement à  $k_p/A$ , pour des temps d'immersion suffisamment longs (fig. 11). La constante de la vitesse de dissolution étant plus grande dans des bains non saturés, le revêtement formé est également plus mince dans de telles conditions (17).

- II.8 -

2.2.4. Mécanisme de formation et de croissance des couches.

Divers mécanismes ont été proposés pour rendre compte des changements que subit la cinétique suivant la température de galvanisation.

Si l'on tient compte du diagramme d'équilibre de Schramm (0)(fig.l),on devrait s'attendre à rencontrer jusqu'à 530°C une succession de couches compactes identiques à celle obtenue à 460°C. Entre 490 et 515°C environ, les différentes sous-couches tendent pourtant à se désagréger.

Jusqu'à 490°C on trouve une phase  $\delta_1$  très fine et dense adhérant fermement à l'acier et surmontée par des fragments de  $\delta_1$  et de cristaux bien développés de ; "dispersés" dans une phase n provenant du zinc liquide.

Au-dessus de 490°C, la phase ç n'est plus présente dans le revêtement bien que cet intermétallique soit stable jusqu'à 530°C.

Jusqu'à 515°C environ, le dépôt est constitué par une fine couche de  $\delta_1$  contigue à l'acier et un agrégat de fins cristaux de  $\delta_1$  dispersés dans la phase n.

La plupart des anciens travaux sont cependant fondés sur le diagramme d'équilibre de Schramm (fig. l). ALLEN et MACKOWIAK (18) attribuent le caractère parabolique de l'attaque en-dessous de 490°C au contrôle exercé par la diffusion volumique du fer et du zinc dans la phase  $\zeta$ , la déstabilisation de cette sous-couche au-dessus de 490°C conduisant à la linéarité de la vitesse de réaction. Cette théorie laisse toutefois inexpliqué le retour à une loi parabolique pour des températures supérieures à 520°C. HORSTMANN (6) a proposé un mécanisme suivant lequel la diffusion volumique au sein de la phase  $\Gamma$  contrôle la cinétique endessous de 490°C et au-dessus de 520°C. Entre ces deux températures, la couches  $\Gamma$  est supposée absente et la porosité de la phase  $\delta_1$  donne lieu à une attaque linéaire. Toutefois HARVEY (19) a montré que la phase  $\Gamma$ , quoique très fine, existe aussi dans ce domaine intermédiaire de température.

Sur la base d'un diagramme de phase modifié par GOHNIEM (3) présenté à la figure 3, un tout autre mécanisme a été envisagé. L'idée repose sur le contrôle de la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de la diffusion volumique dans la phase  $\delta_{1K}$ . Entre 490° et 530°C, le zinc liquide est en contact avec la souscouche  $\delta_{1p}$  qui présente des fissures. La bonne adhérence existant entre les phases  $\delta_{1p}$  et  $\delta_{1K}$  est responsable de la propagation de ces fissures jusqu'à la phase r et à l'acier et par voie de conséquence à la pénétration profonde du zinc liquide conduisant à la linéarité de la cinétique d'attaque.

En-dessous de 490°C, la phase compacte ; empêche la propagation de fissures et au-dessus de 530°C, l'intermétallique <sup>8</sup>lp n'existe plus.

Cette interprétation des phénomènes ne semble toutefois pas correspondre aux dernières études effectuées au sujet du diagramme d'équilibre qui corroborent la présence de la phase ç jusque 530°C (1).

Sur la base du diagramme de SCHRAMM voisin de celui de GELLINGS une autre interprétation intéressante des phénomènes a encore été avancée par HORSTMANN pour expliquer la déstabilisation des phases dans le domaine linéaire de réaction (6) : Lorsque la taille et le nombre des cristaux de  $\zeta$ sont suffisants, la phase  $\zeta$  isole l'intermétallique  $\delta_1$  du zinc liquide et la formation et la croissance des couches compactes a lieu.

Si cette condition sur la morphologie des cristaux  $\zeta$ n'est pas remplie , la phase  $\delta_1$  se désagrège et les différents "fragments" ainsi constitués se développent séparément les uns des autres. Il a été vérifié expérimentalement que cette désagrégation se produit lorsque l'épaisseur de  $\delta_1$ atteint une valeur "limite".

Il est incontestable que la structure de l'intermétallique ç se modifie avec la température. Aux environs de 470°C, la sous-couche est essentiellement constituée de nombreux petits cristaux de ç qui croissent progressivement.

Entre 470°C et 500°C des cristaux de  $\zeta$  plus larges et moins nombreux ont tendance à se former (fig. 12), et ils ne peuvent plus recouvrir complètement la phase  $\delta_1$  qui conserve une épaisseur limitée.

La structure à l'endroit de coins convexes de pièces galvanisées à 460°C se caractérise également par de fines couches de  $\delta_1$  et r (fig. 13). Elle donne une bonne image de l'effet de pénétration du zinc liquide profondément entre les cristaux de  $\zeta$  non jointifs. Une image semblable pourrait être obtenue avec des surfaces rugueuses pour lesquelles les lignes de diffusion sont aussi divergentes et la pénétration du zinc liquide peut se faire jusqu'à l'interface  $\delta_1/\zeta$ .

Le rôle de la phase zinc liquide est dès lors prépondérant et sa présence apparaît indispensable pour engendrer la déstabilisation des composés intermétalliques dans le domaine linéaire d'attaque. Les études effectuées en sels fondus (15) ont également montré que lorsque la phase zinc  $(\eta)$  est absente de la réaction avec le fer, l'attaque non parabolique n'apparaît pas aux alentours de 500°C. Cette observation est également valable dans le cas des aciers au silicium (0.2-0.4%).

Une croissance normale des couches est observée à des températures supérieures au point de fusion du zinc seulement si le potentiel de déposition du zinc pur est dépassé.(15)

Dès lors, on peut conclure une fois de plus que la présence de zinc liquide est une condition nécessaire à l'anormalité de la cinétique de croissance !

Entre 530° et 620°C, des couches cohérentes plus épaisses sont formées ; elles sont constituées par une fine sous-couche de  $\Gamma$  et une phase  $\delta_1$  relativement épaisse. L'intermétallique  $\delta_1$  présente une structure compacte au voisinage de l'interface avec l'acier mais se caractérise par une configuration en palissade du côté du zinc liquide (fig. 12).

Si l'on se base sur l'équilibre des phases, trois couches devraient se former entre 620°C et 640°C :  $\Gamma$  ,  $\delta_1$  et  $\delta$ .

Néanmoins comme le montre la figure 12, 2 phases seulement apparaissent : l'une d'une épaisseur très fine pouvant être de type  $\Gamma$  et l'autre plus épaisse assimilée à l'intermétallique  $\delta$  en raison de la forme des cristaux croissant librement à l'interface avec le zinc liquide. Cette structure est caractéristique des revêtements de galvanisation formés entre 640°C et 672°C, domaine de stabilité des intermétalliques  $\Gamma$  et  $\delta$ . Entre 672°C et 782°C, seule la phase r stable à ces températures se forme mais il est impossible d'éviter l'apparition de quelques cristaux de & même par un refroidissement rapide au cours du retrait de la pièce hors du bain de galvanisation.

Au-dessus de 782°C, la dissolution du fer se poursuit et au refroidissement un mélange de cristaux de « et de composés intermétalliques Fe-Zn apparaît.

Pour des températures supérieures à 900°C, une couche constituée de cristaux mixtes et présentant une structure de type martensitique se forme sous la phase  $\alpha$ . Elle résulte de la diffusion du zinc dans le fer.(6)

Plus récemment il a été montré qu'à plus basse température une couche très fine de phase  $\alpha$  se forme également. (6)

Par ailleurs, des observations existent également en faveur d'une "double" couche de  $\Gamma$  avec une frontière bien marquée. HORSTMANN(6) suppose que la phase située du côté de l'acier est un mélange de  $\Gamma$  et  $\alpha$  plutôt qu'une autre phase de nature bien déterminée mais d'autres auteurs ont montré que ces deux sous-couches étaient des intermétalliques  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  bien distincts (20).

Notons enfin qu'en se servant de la notion d'énergie libre des phases en présence HABRAKEN donne une interprétation imagée de l'évolution de la structure des couches de galvanisation suivant la température.(21)

Hormi quelques informations ponctuelles, les données thermodynamiques complètes relatives aux phases intermétalliques font défaut. Néanmoins, l'utilisation qualitative du concept d'énergie libre minimale s'avère intéressant.

### - II.13 -

C'est notamment le cas de la phase  $\delta_1$  dont la morphologie est différente ( $\delta_{1K}$ ) du côté  $\Gamma$  et ( $\delta_{1P}$ ) du côté  $\zeta$  (fig. 14).

Ce concept d'énergie libre fait du reste bien ressortir l'influence énorme des contraintes internes dans les différentes sous-couches de galvanisation.

Il est par exemple bien admis que la phase  $\zeta$  de pre mière formation aide à maintenir  $\delta_{1P}$  sous contrainte(6).En l'absence de cette phase, ces contraintes se relâchent partiellement au moins, et il se forme de nombreuses fissures parallèlement aux joints de grains dans la couche.

L'existence de contraintes résiduelles et l'état de sursaturation en zinc sont à la base des réactions de  $\delta_{1p}$  en présence de zinc liquide. L'action des contraintes résiduelles se développe particulièrement vers 480°C lorsque les cristaux de grande taille de  $\zeta$  ne forment plus une couche continue et laissent du zinc liquide en contact avec  $\delta_{1p}$ . Une "corrosion sous tension" se développe, le zinc pénètre dans les fissures et les joints en les agrandissant, relâche les contraintes, redissout de ce fait partiellement  $\delta_{1p}$  et de toute manière fragmente la phase. Les particules ainsi créées de  $\delta_1$  flottent dans le zinc liquide ainsi que les cristaux de  $\zeta$ .

Lorsque la température s'élève, il est vraisemblable que les contraintes résiduelles sont plus faibles et ne sont plus suffisantes pour assurer cette fragmentation. Les lamelles sont fortement distordues après galvanisation, la face concave externe étant celle qui présente la croissance exagérée des cristaux. Il est normal que dans le cas d'une attaque linéaire, la pénétration du zinc liquide entre les cristaux de  $\zeta$  et la fragmentation de la phase  $\delta_1$ soient associées à un état important de mise sous tension du revêtement (fig. 15).(22)

De manière générale au cours de la réaction fer-zinc, les intermétalliques croissent et en même temps les frontières entre phases se déplacent (fig. 16) : la surface frontière entre les phases  $\alpha$  et  $\Gamma$ , et  $\Gamma$  et  $\delta_1$  se déplacent vers le fer alors que les autres se meuvent vers le zinc liquide.(22)

Les cinétiques de croissance des différentes phases présentent certaines déviations vis-à-vis de la loi parabolique simple de diffusion mais la loi globale moins sensible aux petites déviations obéit à la relation parabolique requise par la loi de Fick.

En fait, jusque 480°C, entre 530° et 620°C, et audessus de 672°C, les pertes en fer et la phase r évoluent suivant la même loi de telle sorte qu'on peut admettre qu'à ces températures la diffusion dans la phase r détermine et régule la vitesse de la réaction entière.(6)

Cette supposition est confirmée par le fait qu'entre 480 et 495°C, d'une part et 520 et 530°C d'autre part, la phase I est très fine et croît lentement et que l'attaque de l'acier est très importante. (6) N'oublions pas également qu'en plus des remarques concernant la germination de la phase z et de l'existence de contraintes internes, on peut être loin des conditions d'équilibre stable dans la zone d'attaque linéaire.

Ainsi, comme le montre la figure 17, lorsque la phase  $\delta_1$ , est en contact direct avec le zinc fondu, en-dessous de 530°C, le liquide peut dissoudre davantage de fer que ne le prévoit la condition d'équilibre Zn liquide/phase  $\zeta$  (ligne pointillées sur la figure 17) (6)(7)(8)(22).

Les cristaux de  $\delta_1$  contiennent eux-mêmes plus de zinc que prévu par l'équilibre  $\delta_1 - \zeta$ . Dans ce cas, dans le domaine d'attaque linéaire, les cristaux de  $\delta_1$  sursaturés en fer sont dissous et des cristaux de  $\zeta$  se forment à partir du zinc liquide sursaturé en fer. Ce procédé peut exister seulement si les cristaux de  $\zeta$  se forment suffisamment rapidement ce qui est le cas aux alentours de 500°C.

Au-dessus de 500°C, si la vitesse de réaction augmente, la différence des teneurs en fer entre les 2 liquides diminue de telle sorte que les procédés de dissolution et de séparation perdent de l'importance.

L'absence de phase  $\zeta$  au-dessus de 500°C, tend à faire penser alors que ces processus n'ont plus cours et que d'autres phénomènes tels que l'existence de contraintes internes au sein de la phase  $\delta_1$ , interviennent de façon prépondérante dans les processus de désintégration de cette dernière.(6)(7)(8).

Pour compléter cette étude de la réaction Fe-Zn, donnons quelques informations complémentaires en ce qui concerne l'influence de la température sur la cinétique de croissance des intermétalliques Fe-Zn. Comme l'illustre la figure 18, présentant quelques données concernant les phases  $\delta_1$  et  $\Gamma(23)$ , une augmentation de la température ne conduit pas toujours à un accroissement de la vitesse de croissance des intermétalliques.

Ainsi, l'évolution au cours du temps de l'épaisseur des couches  $\delta_1$  et  $\Gamma$  est accélérée jusqu'à 480°C, mais à plus haute température (540°C par exemple) la cinétique de croissance de la phase  $\Gamma$  connaît un ralentissement.

La figure 19 présente la variation avec la température du coefficient c' dans l'hypothèse où l'on considère que la croissance des intermétalliques  $\delta_1$  et <sup>r</sup> est régie par une loi du type parabolique :

> d<sup>2</sup> = C't (7)(8) (d est l'épaisseur des phases et t le temps d'immersion).

L'étude globale de la perte en fer au cours de la galvanisation est également du plus grand intérêt. Ce dernier paramètre est obtenu par différence entre les poids de la pièce avant galvanisation et après galvanisation, mais après décapage du revêtement de zinc.

La perte en fer est particulièrement grande aux alentours de 500°C, domaine de température où se forme la structure "désagrégée" décrite précédemment (fig. 20) (23).

De manière plus précise, pour les temps courts de galvanisation, la cinétique est de type parabolique et ne devient linéaire qu'à partir du moment où la structure"s'effrite" et "se déstabilise".

La figure 21 illustre la variation avec la température du coefficient a de l'équation  $m^2$  = at où m représente la perte en fer et t le temps de galvanisation (23). Le coefficient a obéit à une relation du type  $a = A e^{-U/RT}$  où A est une constante, U l'énergie d'activation thermique, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température absolue.

Pour des domaines de températures allant jusqu'à 480°C, entre 530 et 620°C, et au-dessus de 672°C, l'énergie d'activation U est de l'ordre de 14400 cal/mole alors que pour des températures comprises entre 620 et 672°C elle s'élève à 41200 cal/mole.<sup>(23)</sup>

Dans le domaine d'attaque linéaire, la relation devient m = bt, le coefficient b variant avec la température suivant la loi définie à la figure 22.

La figure <sup>23</sup> illustre quant à elle la variation de l'excès de fer en fonction de la température de galvanisation, ce paramètre mesurant la quantité de fer de l'acier réagissant au cours de la réaction mais qui n'est pas"retenue dans le revêtement.<sup>(24)</sup>

Ce paramètre est aussi très important car il est en relation directe avec la quantité de mattes formées dans le bain de zinc.

A titre d'exemple, signalons qu'en moyenne la répartition de la consommation de zinc dans la galvanisation à façon s'établit comme suit :

- 60% de zinc se retrouvent dans le revêtement
- 20% dans les mattes et
- 20% dans les cendres (à la surface du bain).

Ces chiffres varient suivant les installations, le procédé de galvanisation utilisé et le type de pièces traitées (poutrelles, boulons,...). La figure 24 tendrait à montrer qu'il y a un ralentissement de la cinétique de réaction à haute température. Toutefois la fig. 23 rappelle que l'attaque et la dissolution du fer sont en réalité très importantes à des températures élevées de galvanisation (24).

## 2.2.5. Réactions Fe-Zn : couple de diffusion à l'état solide.

Jusqu'à présent nous avons essentiellement considéré la réaction entre l'acier ou le fer et le zinc liquide (température supérieure à 420°C). Néanmoins la réaction à plus basse température pour des couples fer solide - zinc solide n'est pas dénuée d'intérêt tant théorique que pratique.

En effet, le procédé de déposition d'un revêtement de zinc connu sous le nom de shérardization est en fait un phénomène de diffusion Fer-Zinc à l'état solide. D'autre part dans le cas de la galvanisation elle-même, une fois le revêtement solidifié, la réaction entre les deux métaux et la croissance des intermétalliques se poursuivent au cours du refroidissement de la pièce après son retrait du bain de galvanisation. L'effet est d'autant plus marqué que la pièce est plus massive.

Différents auteurs ont particulièrement étudié les phénomènes de diffusion entre le zinc et le fer à l'état solïde. (16)(25)(9).

Les études ont notamment été effectuées sur des couples formés par des disques en acier recouvert par électrodéposition d'une couche de zinc. Les échantillons ont été portés à différentes températures comprises entre 240° et 410°C et la cinétique de croissance isotherme des intermétalliques a été suivie.

- II.19 -

Dans la zone de diffusion, les études ont montré que les phases apparaissent dans l'ordre  $\zeta$ ,  $\delta_1$  puis  $\Gamma$  et croissent suivant des cinétiques définies par les figures 25, 26, 27 et 28.

La figure 28 reprend les mesures effectuées à 410°C et exprimées dans un diagramme log-log afin de déterminer les constantes K et n de la relation

 $e = K t^n$ , reliant l'épaisseur des couches et le temps de diffusion.

On remarque que l'épaisseur totale de la zone de diffusion et des différentes phases ( $\zeta$ ,  $\delta_1$  et  $\Gamma$  )sont caractérisées par des coefficients n respectivement égaux à 0.43, 0.49, 0.36 et 0.23.

En ce qui concerne  $\zeta$ , cette couche croît suivant une loi parabolique aussi longtemps qu'elle est la seule phase existant dans la zone de diffusion (temps court) mais sa croissance est considérablement perturbée par l'apparition et l'évolution de  $\delta_1$  et r.

Quant à la figure 29, elle explicite les modes de formation et de croissance des phases. Les 7 modes présentés se produisent à toutes températures mais apparaissent à des temps t différents.(25)

L'expérience montre que ces temps t obéissent à une loi de type  $t_i = Ai \exp (Bi/_T)$  où les valeurs des constantes Ai et Bi sont reprises au tableau VIII. Les durées  $t_1, t_2, t_3, t_4$ et  $t_5$  représentent respectivement le temps d'amorçage de la formation de  $\delta_1$  et  $\Gamma_1$ , de la croissance rapide de  $\delta_1$ , de la formation de  $\delta_{1K}$  et de la croissance rapide de  $\delta_{1P}$ . Les examens métallographiques par microscopie optique et microsonde électronique mettent clairement en évidence le développement de la phase  $\delta_1$  en deux parties  $\delta_1$  compacte  $(\delta_{1K})$ et  $\delta_1$  pallisade  $(\delta_{1P})$  séparée à l'interface par un saut très net de la teneur en fer.

Il en est de même de la phase  $\Gamma$  qui est composée de deux phases distinctes  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  ou $(\Gamma_1$  et  $\Gamma_2)$ .

Alors qu'il ne semble pas y avoir de différence entre les structures cristallographiques des phases  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$ , il en est autrement pour les intermétalliques  $\Gamma_1$  et  $\Gamma'$ .

Les différentes courbes de croissance montrent que la phase  $\delta_1$  devient après un certain temps la couche la plus épaisse de la zone de diffusion. La figure 30 illustre l'évolution de la teneur en fer dans les composés Fe-Zn au cours du temps à 350°C (25).

Des marqueurs <sup>Kirkendall</sup> constitués par de la poudre de molybdène de 4 µm de diamètre moyen ont été placés dans les couples de diffusion Fe-Zn au niveau de l'interface entre les deux métaux.

Après traitement thermique, on retrouve les marqueurs à l'interface ce qui signifie que les atomes de zinc diffusent dans les phases intermétalliques. La figure 31 illustre le mouvement des différents interfaces entre intermétalliques par rapport à l'interface fer du couple de diffusion (25).

Il apparaît que les frontières  $Zn-\zeta et \zeta - \delta_1$  se meuvent vers le côté zinc alors que l'interface Fe-r se déplace vers le fer, ce qui confirme les observations effectuées dans le cas de la galvanisation (température supérieure à 420°C).(16)

# En ce qui concerne la structure des couches de diffusion, FERRIER et GALDON(16) ont par ailleurs confirmé l'existence des deux phases distinctes $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$ et ont observé qu'en général après de longues durées de diffusion l'épaisseur de $\delta_{lp}$ décroît et s'annule au profit de $\delta_{lK}$ .

Comme nous le verrons par la suite  $\delta_{1P}$  semble être un composé transitoire susceptible d'être stabilisé par certains éléments tels que Si, C ou P.

### 2.3. REACTION Fe-Zn-Al.

### 2.3.1. Etude des structures de galvanisation.

Avant d'entreprendre l'étude détaillée de la galvanisation à façon des aciers au Si, nous nous attacherons à présenter l'étude bibliographique de l'influence d'additions d'Al en faible teneur (<0.5%) au bain de zinc sur la galvanisation des aciers sans Si (effervescent).

Ce sujet est de la plus haute importance pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il est à la base d'une des "révolution" les plus importantes dans le domaine de la galvanisation des tôles. En effet, pour disposer de revêtements très ductiles et adhérents, on a limité la croissance des intermétalliques Fe-Zn en ajoutant quelques dizièmes de % d'Al au bain de galvanisation. Comme l'aluminium du bain réagit avec les flux traditionnellement utilisés (Zn Cl<sub>2</sub> - NH<sub>4</sub>Cl), en conduisant à des défauts importants ("manques", absences locales de zinc,...) dans le dépôt de zinc, cette modification a nécessité le développement d'une préparation de surface complètement différente: le procédé Sendzimir (sous atmosphère protectrice).

### - II.22 -

Plus récemment, dans le domaine de la galvanisation à façon cette fois, une solution a été proposée pour le traitement des aciers au Si. Comme nous le verrons par la suite, elle est basée essentiellement sur des additions de faibles teneurs en Al (50.030-0.060%) au bain de zinc.

Jusqu'à présent, les données bibliographiques dont nous disposons concernent essentiellement la galvanisation des aciers effervescent dans des bains de zinc contenant environ entre 0.1 et 0.5% d'Al, soit le domaine de teneur en Al habituellement utilisé en galvanisation en continu.

Le diagramme d'équilibre Fe-Zn-Al est donné à la figure 32 . En raison de la très grande affinité du Fe et de l'Al et des points de fusion relativement élevés du fer et des intermétalliques Fe-Al,les régions dans lesquelles les cristaux de ces composés Fe-Al se séparent en premier lieu du liquide sont situées près du "coin" riche en zinc du système ternaire (26)(27).

La section isotherme à 500°C montre par exemple que les composés  $\operatorname{Fe}_2\operatorname{Al}_5$  et Fe Al<sub>3</sub> peuvent dissoudre de grandes quantités de zinc et la phase  $\delta_1$  des quantités importantes d'Al à l'état solide alors que les solubilités du zinc dans Fe Al<sub>2</sub> et de l'Al dans r et  $\zeta$  sont relativement faibles.

La phase  $\delta$  qui apparaît seulement à haute température dans le système binaire Fe-Zn est fortement stabilisée par l'Al et semble même pouvoir exister aux environs de 500°C.

En ce qui concerne la cinétique de réaction Fe-Zn, en-dessous de 485°C et pour des teneurs en Al comprises entre 0.03% et l%, une fine couche de cristaux individuels de  $\delta_1$  est tout d'abord formée à la surface de l'acier (fig. 33.a)(28)(28') (29). Cette couche ne croît guère mais à très vite tendance à se désagréger: des cristaux de phase  $\zeta$  vont alors apparaître "en bouquet"en certains endroits de la surface puis coalescer (fig.33.b La structure finale sera constituée par la succession classique des intermétalliques  $\delta_1$  et  $\zeta$  (fig. 33.c)(6).

La figure 34 illustre la dépendance vis-à-vis de la teneur en Al et de la température de ce temps d'inhibition ou de transition entre la structure  $\delta_1$  (type l) et la structure  $\zeta$  "en bouquet" (type 2) avant de donner naissance à la structure habituelle  $\delta_1 - \zeta$  (type 3).(6)(28)(29).

Pour des teneurs en Al comprises entre 0.1 et 4%, mais, essentiellement pour les basses teneurs en cet élément, il se forme une très fine couche de  $Fe_2^{Al_5}$  non visible au microscope optique.

Après un certain temps, cette couche se désagrège localement pour donner naissance à des cristaux de  $\delta_1$  ou de  $\zeta$ . (fig. <sup>35</sup>.a).

La réaction progressant conduit à la formation d'une structure mixte de cristaux  $\zeta$  et  $\delta_1$  dispersés dans la phase  $\eta$  (fig. 35.b).

Pour des teneurs en Al atteignant 4 à 5% le composé Fe Al<sub>3</sub> apparaît en premier lieu mais se désagrège aussi très vite pour laisser la place à des cristaux de Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub> et  $\zeta$ .

En ce qui concerne l'attaque du fer par les bains aluminiés, elle est réduite aussi longtemps que les couches très denses d'intermétalliques (6, Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, Fe Al<sub>3</sub>) sont stables. Dès que le temps d'incubation est atteint, l'attaque de l'acier se fera de façon plus intense (réaction du type linéaire) que pour les bains dépourvus d'Al (fig. 36) jusqu'au moment où de nouvelles couches compactes sont formées (6)(29)(30). La figure 37 illustre la dépendance du temps d'incubation vis-à-vis de la température et de la teneur en Al : cette relation de type parabolique peut s'exprimer sous la forme :

$$t = \frac{C^2 - Co^2}{a}$$

où t est le temps d'inhibition exprimé en min., C la teneur en Al du bain, Co la teneur critique en Al requise pour l'inhibition et a un paramètre déterminant la durée d'inhibition.

La valeur critique Co (fig. 38) ainsi que le paramètre a (fig. 39) dépendent de la température.

La figure  $4^{0}$  présente les valeurs des temps d'inhibition pour des teneurs en Al habituellement utilisées en pratique (O à <sup>O</sup>.2% Al) et des températures usuelles de galvanisation (420°-460°C).

Signalons que les additions de certains éléments au bain de galvanisation aluminié peuvent intensifier ou réduire l'action inhibitrice de l'Al. Celle-ci persiste néanmoins avec la plupart des éléments en relativement faible teneur tels que Cd, Cu, Sn, Pb, Fe, Sb, Cr, Co, Li, Mg, Mn, Ni, Au, Si, Th, Ti, U, V, Zr et terres-rares.

La présence de fer dans un bain aluminié a tendance à raccourcir la durée d'inhibition.

D'autres phénomènes physiques sont susceptibles d'influencer la cinétique de galvanisation. En effet, alors que dans un bain sans Al, le déplacement de la pièce entraîne un accroissement de la vitesse de réaction provenant sans doute de l'élimination plus rapide des intermétalliques flottants au voisinage de la surface de l'échantillon, la durée d'inhibition s'accroît dans le cas d'un bain aluminié. Dans ce cas des couches inhibitrices compactes par exemple de  $\operatorname{Fe}_2\operatorname{Al}_5$ , de plus forte épaisseur sont formées.

- II.25 -

Si l'on immerge, dans un bain de zinc aluminié, une pièce au préalable galvanisée dans un bain sans Al, les couches compactes d'intermétalliques vont se désagréger et il se forme alors des cristaux de  $Fe_2Al_5$  (cas d'un bain à 0.5% d'Al) entre les phases flottantes  $\zeta$  et  $\delta_1$ . Lorsque les couches compactes ont totalement disparu, une fine pellicule de  $Fe_2Al_5$  les a remplacée à la surface de l'acier et elle impose une période d'inhibition à la poursuite de la réaction (6).

L'influence de l'état de surface sur la réaction Fe-Zn est encore mal connue. Toutefois, des expériences ont montré que la déformation à froid (laminage à froid par exemple) entraîne une réduction du temps d'inhibition. En ce qui concerne la pression, il apparaît que la pression critique nécessaire pour former des couches denses d'intermétalliques aux environs de 500°C est moindre que celle requise par les bains dépourvus d'Al (6).

# 2.3.2. <u>Interprétation de la réaction de galvanisation</u> dans des bains de zinc aluminiés.

La difficulté de l'interprétation de la réaction de galvanisation du fer dans des bains de zinc aluminiés réside dans l'opposition et le contraste existant entre cette période d'inhibition et la grande rapidité de l'attaque ultérieure. Les mécanismes proposés sont nombreux : formation temporaire d'une couche d'alumine à la surface de l'acier au moment de l'immersion,... Toutefois, l'analyse du diagramme d'équilibre permet d'avoir une idée plus claire des phénomènes mis en jeu(6).

La figure <sup>41</sup> illustre l'évolution de la teneur en Al à la surface de l'acier au cours de la réaction Fe-Zn. Au départ, on peut supposer que la teneur en Al est relativement constante au voisinage de l'interface ("time O"). Dès que la couche de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> est formée ("time l"), il y a appauvrissement en Al à la surface de l'acier, dépression qui a tendance à s'accentuer au cours du temps ("time 3").

A l'instant  $t_1$ , la teneur en Al du bain de zinc a l'interface a diminué à un tel point que la phase  $Fe_2Al_5$  n'est plus en équilibre avec le bain. L'intermétallique  $Fe_2Al_5$  se transforme alors en  $\delta$  puis pour les mêmes raisons que précédemment en  $\delta_1$ . Devant cette réaction, le zinc liquide peut pénétrer au sein des cristaux de  $\delta$  et  $\delta$  et accélérer la réaction. Ensuite la phase  $\zeta$  se forme : elle se caractérise à l'inverse de la phase  $\delta_1$  par une teneur en Al inférieure à celle du bain de zinc. Un phénomène "d'auto-compensation" entre les teneurs en Al apparaît et conduit à la formation de couches  $\delta_1$  et  $\Gamma$  cohérentes.(6)

Sur la base de la coupe idéalisée du diagramme ternaire (fig. 42), on peut avancer que l'équilibre final entre le fer et le zinc aluminié est matérialisé par une ligne droite reliant le "coin Fe" et le point correspondant à la composition du bain sur le côté Zn-Al.(6)

Suivant les teneurs en Al la ligne intercepte des régions d'état différents qui seront traversées successivement durant la réaction du fer avec le zinc fondu avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pour les faibles teneurs en Al du bain, la cinétique de formation des différents intermétalliques compactes  $\Gamma$ ,  $\delta_1$ ,  $\zeta$  n'est pas modifiée vis-à-vis de la galvanisation dans des bains sans Al (ligne l, fig. 42).

Toutefois, en raison des difficultés de germination de  $\zeta$  à ces températures la structure constituée par des cristaux de  $\delta_1$ , entourés de zinc liquide prévaudra durant toute la réaction et des couches denses et compactes ne pourront se former.

A plus basse température, la phase  $\delta$  apparaît en premier lieu car elle est en équilibre avec le liquide : ensuite vient  $\zeta$  comme résultant de l'équilibre  $\delta-\zeta$  -Zn liquide, puis  $\delta_1$  et  $\Gamma$ .

Aux environs de 485°C et à des teneurs en Al, correspondant aux conditions d'équilibre matérialisées par la ligne 3 (fig. 42), la phase  $\delta$  apparaît en premier lieu puis se convertit en  $\delta_1$  si la réaction procède de l'équilibre  $\delta - \delta_1 - Zn$ liquide. Dans ce cas il se forme des couches désagrégées qui ne se transformeront jamais en couches compactes comme cela a été expliqué précédemment.

Dès que la teneur en Al est suffisante, le liquide est en équilibre avec  $\operatorname{Fe}_2\operatorname{Al}_5$  (ligne 4 -fig. 42) et cet intermétallique apparaît en premier lieu. En raison de l'appauvrissement en Al au voisinage de l'interface, le système entre dans la zone à 3 phases  $\operatorname{Fe}_2\operatorname{Al}_5 - \delta$  -Zn liquide, la phase  $\delta$  se forme, suivie de  $\delta$ , et  $\zeta$ .

Pour des teneurs en Al suffisamment hautes, la capacité de  $\delta$  de dissoudre de l'Al n'est plus suffisante pour "accepter" cet élément non soluble dans  $\zeta$ . Une couche continue de  $\zeta$  ne peut donc se former dans ces conditions. Après de longues durées de galvanisation, la structure se caractérise par une couche  $\delta_1$  épaisse "enchâssant" des cristaux de  $\zeta$ . Par contre la transformation  $\delta$  en  $\delta_1$ , est plus rapide dans ce cas que la transformation  $\delta$  en  $\zeta$  en raison des possibilités de ces différentes phases de dissoudre l'Al.

Des couches encore plus épaisses de  $Fe_2Al_5$  peuvent réagir avec le fer de l'autre côté du revêtement pour former un mélange de  $\alpha$  et de cristaux saturés en Al et en Zn qui réagissent à leur tour avec le zinc pénétrant au travers des porosités de  $Fe_2Al_5$ : en ces endroits  $\delta$  peut se former.

Lorsque la teneur en Al est encore plus élevée (> 4% Al),  $Fe_2Al_3$  se forme en premier lieu, puis se transforme en  $Fe_2Al_5$  et ensuite en  $\delta$ .

La stabilité et durée de vie des différentes phases dépendent donc essentiellement de la façon dont la concentration en Al évolue aux interfaces. En particulier la teneur en Al dans le liquide est prépondérante ; elle est généralement faible vis-à-vis de celle des intermétalliques et de légères fluctuations dans le liquide modifie les conditions d'équilibre et les structures.

Si les pièces se déplacent dans le liquide, par exemple, la stabilité des phases  $\delta_1$ , Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et Fe Al<sub>3</sub> est accrue, les écarts dans la distribution en Al au sein du liquide étant compensée plus rapidement par le mouvement que par les phénomènes de diffusion et convection naturelle.

On conçoit également que les substances qui réagissent avec l'Al et peuvent modifier (abaisser) la concentration dans le liquide ont une grande importance : sels de flux adhérents, oxydes, petites particules de fer,...

- II.29 -

Inversement des éléments qui réagissent avec ces substances tels que le Si avec le Fe, contrecarrent un tel affaiblissement de l'Al actif et accroissent la stabilité des phases initialement formées.

La diffusion dans les intermétalliques situés du côté du fer joue un rôle important : elle conditionne la cinétique globale et la vitesse d'attaque du fer par le zinc. En particulier, la diffusion est très lente au sein des phases Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et Fe Al<sub>3</sub> et ces intermétalliques ont une action inhibitrice marquée sur la réaction. La phase dense diminue également de façon appréciable la vitesse de réaction, elle réduit cette dernière à 1/50 de la valeur de la vitesse à 460°C dans les conditions classiques de galvanisation.

Lorsque les alliages se désagrègent, la réaction est rapide : cela se passe notamment lorsque la réaction à 2 phases devient une réaction à 3 phases.

Récemment différents auteurs (31) ont donné une interprétation particulièrement intéressante de la réaction Fe-Zn-Al pour les faibles teneurs en Al (< 0.30%) et ils ont apporté des compléments d'information particulièrement utiles en ce qui concerne les cinétiques de diffusion.

L'étude réalisée a porté essentiellement sur un acier à bas carbone (C : 0.04%, Mn = 0.28%, S = 0.02%, P = 0.014%). Les échantillons étaient préparés par la méthode classique du fluxage (procédé sec).

Les auteurs se sont particulièrement attachés à déterminer en cours de galvanisation la quantité de fer restant dans le revêtement sans former d'intermétalliques Fe-Zn et celle passant dans le bain fondu.
Cette dernière donnée est particulièrement importante car elle est à relier à la quantité de mattes formées. Le praticien sait en effet, que lorsqu'on augmente la teneur en Al du zinc liquide, ces mattes ont tendance à flotter à la surface du bain ce qui facilite leur élimination. Le calcul de la teneur optimale en Al semble donc fondamental.

Pour ce qui est de la réaction de galvanisation, les auteurs(31)se basent également sur l'hypothèse de UREDNICEK et KIRKALDY(32)suivant laquelle un procédé de diffusion multiphase est mis en jeu et que l'équilibre local est atteint à tous les interfaces.

Il est possible de classer les différentes structures rencontrées en l2 types différents correspondant chacun à un chemin de diffusion bien déterminé. Le diagramme ternaire de départ adopté est celui de GÖDECKE et KÖSTER(26);il est présenté à la figure <sup>43</sup>, qui permet de visualiser également les l2 chemins de diffusion considérés.

Les n° (1) à (26) (fig. 43) correspondent aux frontières de phases dans la coupe isotherme (à 500°C) du diagramme d'équilibre à l'exception des points d'intersection de frontières de phases représentés par (3) (14) (2) (24) et (26) : (3) est le point d'intersection de (2) (4) (6) (7), (14) celui de (10) (15) (16) (17), (22) celui de (9) (21) (23) et (26) celui de (7) (8) (9) (10). Le tableau IX explicite les chemins de diffusion alors que la figure 44 donne une illustration schématique des microstructures formées suivant les 12 chemins de diffusion. Les lignes horizontales repérées dans cette figure (11) (5),...) correspondent aux points d'intersection des chemins de diffusion avec les frontières de phase du diagramme d'équilibre.

Toutes ces structures ont en fait été confirmées par des observations faites par microscopie.

Toutefois, la distinction entre les structures de type (l) et (2-1) est malaisée expérimentalement en raison de la finesse des phases (l $\mu$  ou moins).

Au cours de la réaction les structures vont évoluer et se modifier en raison du changement des chemins de diffusion au cours de la durée de galvanisation.

### Bain Zn O à 0.03% Al.

Dans ce cas, il se forme la succession classique des intermétalliques Fe-Zn correspondant au chemin de diffusion (6).

## Bain Zn de 0.03% à 0.06% Al.

La structure des couches d'alliages évolue comme suit :  $(4-2) \rightarrow (4-3) \rightarrow (4-2) \rightarrow (5-1) \rightarrow (5-2) \rightarrow (5-3)$ . L'explication repose sur la modification de la composition du liquide à l'interface avec les phases solides autour du point 24 pour lequel la teneur en Al est estimée à 0.07%.

Lorsque ; germe et croît, la teneur en Al à l'interface tend tout d'abord à croître dans la phase liquide. Ensuite les phases pouvant tenir des teneurs importantes en Al, se forment entraînant la diminution de la concentration en Al. Ainsi en fonction de l'évolution du chemin de diffusion avec le temps, la composition de la phase solide à l'interface avec le liquide varie comme suit : 10 + 10 + 10 + 16 + 16+ 16. Bain  $Zn = 0.09 \ge 0.15\%$  Al.

La structure se modifie suivant le schéma suivant : (2-2) + (3-2) + (4-2) + (5-1) + (5-2) ce qui signifie que la composition de la phase liquide à l'interface solide-liquide change suivant (23) + (23) + (24) + (23) + (24) et celle de la phase solide qui est en contact avec une région à deux phases solide-liquide (3) + (3), (26) + (10) + (16) + (16).

Il y a donc germination de  $Fe_2Al_5$  et chute de la teneur en Al dans le liquide à l'interface. Cette diminution peut être attribuée à la formation de composés à haute teneur en Al. Dès lors les chemins de diffusion (2-2) ou (3-2) représentent la "nucléation" de  $Fe_2Al_5$  dans un bain contenant environ 0.12% d'Al. Cependant la teneur en Al à l'interface ne peut être maintenue et en conséquence  $\zeta$  germe dans la phase  $Fe_2Al_5$ . L'évolution de (4-2) vers (5-1) suggère que les concentrations en Al augmentent avec le temps d'immersion de (24) à (23) comme résultat de la décroissance de la solubilité de l'Al dans  $\delta$  ou de la germination et croissance de  $\zeta$  caractérisé par de plus faibles solubilités de l'Al que  $\delta$  à l'interface solide-liquide.

## Bain Zn - 0.15 à 0.30% d'Al.

Lorsque la teneur en Al dans le bain est de 0,18% par exemple, la structure suivra en fonction du temps les changements (1) + (2-1) + (3-1) + (4-1) + (5-1) et la composition de la phase liquide à l'interface évoluera suivant le schéma (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) +

A nouveau cette évolution s'explique par une diminution de la teneur en Al dans le bain au voisinage de l'interface. Lorsque cette dernière avoisine 0.12% (point 22),  $\delta$  apparaît par germination et la structure passe du type Fe-Al au type Fe-Zn. La raison de cette chute en Al est certainement la dissolution du Fe et la formation successive de composés intermétalliques à partir du Fe dissous et de l'Al au voisinage de l'interface.

D'un autre côté, la composition de la phase solide qui est en contact avec une région à 2 phases (solide-liquide) évolue suivant 1 + 2 + 3, 26 + 10 + 16. La première phase solide à se former est certainement celle qui se caractérise par une composition interfaciale représentée par l. Les changements de composition subséquent résultent de ceux apparaissant dans le liquide au voisinage de l'interface.

2.3.3. Cinétique de réaction Fe-Zn-Al.

2.3.3.1. Croissance des intermétalliques et phases d'alliage.(31)

La croissance des intermétalliques a été généralement considérée comme un phénomène contrôlé par la diffusion et les cinétiques de croissance comme étant de type parabolique. Toutefois, dans les systèmes Fe-Al et Fe-Zn et dans certains domaines de température la cinétique peut être de type linéaire. Dans le cas du système plus complexe Fe-Zn-Al, on est amené pour rendre compte des différentes réactions rencontrées à considérer d'autres types de loi de cinétique comme le montre la figure 45(45)(31)(58)(59).

1. Loi logarithmique réciproque.

Elle s'exprime par une équation du type

 $\frac{1}{e} = A - B lnt$ 

où e est l'épaisseur de la couche et t le temps.

Elle s'applique surtout à des couches extrêmement protectrices très fines et à faible croissance (comme les oxydes d'Al, de Ni, de Cr).

Elle caractérise également la cinétique de croissance de la couche d'alliage dans un bain contenant plus de 0.09% d'Al pendant les premiers instants de la galvanisation. La quantité de fer contenue dans le revêtement est souvent prise par les auteurs japonais comme valeur indicative de l'importance des phases d'alliage (fig. 46).

Les couches d'alliages (1), (2-1) et 2-2) obéissent au point de vue croissance à une cinétique logarithmique inverse.

Dans le cas du bain à 0.3% d'Al, 2 lignes droites ont été obtenues expérimentalement. La pente de la première ligne indique l'effet d'inhibition important de la couche d'alliage au début de la réaction.

#### 2. Loi parabólique.

Caractéristique des processus contrôlés par diffusion, elle s'applique aux bains à 0%, de 0.03% d'Al ou aux bains à plus fortes teneurs en Al mais pour des temps d'immersion longs. Les structures du type (6) et (5) suivent une loi de ce type.

#### 3. Loi linéaire.

Lorsque la couche contient de nombreuses lacunes, porosités ou fissures, la vitesse de réaction est accélérée : elle est surtout contrôlée par la réaction à la surface. Dans le cas des bains aluminiés, la linéarité est le fait de temps d'immersion relativement courts et de teneurs en Al aux environs de 0.06 à 0.09%. Elle correspond à des structures de type (4) où la phase  $\delta$  fortement fissurée est pénétrée de zinc liquide.

4. Réaction sigmoidale (réaction auto-catalytique).

La réaction auto-catalytique est caractéristique de processus de décomposition ou réduction d'oxydes à basse température et de certaines transformations de phases. La réaction procède à l'interface et sa vitesse s'accroît rapidement avec la quantité de phase réactive. Le type de structure associé à la réaction "sigmoîdale" se présente sous la forme d'ilots de la phase transformée ou réactive dispersés au sein de la phase de départ. Elle est observée lorsqu'une phase "mange" l'autre à l'interface.

La formulation de la réaction sigmoîdale est complexe. D'aucuns ont proposé :  $\frac{dy}{dt} = k t^n (1-y)$  (1)

et  $y = 1 - \exp(-kt^n)$  (2)

où k et n sont constants et où y représente la quantité de phase transformée.(33)

L'apparition d'ilôts de  $\delta_1$  au sein de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> est certainement une réaction de type sigmoîdale. La quantité de phase transformée en  $\delta_1$  pour les structures (3-1) et (3-2) est représentée à la figure 47.

Dans ce cas l'équation (3) dérivée de (2) est d'application :

 $\log \log \frac{1}{1-y} = n \log t + \log k - \log 2.3$  (3).

La relation entre log  $\frac{1}{1-y}$  et t est donc linéaire dans un diagramme log-log (fig. 48).

La valeur n déterminée est de l'ordre de 2.6 et coîncide presque avec la valeur théorique de 2.5 caractéristique des phénomènes de germination et croissance à vitesse constante contrôlée par diffusion.

## 2.3.3.2. Réaction de dissolution du fer.

Les études expérimentales montrent qu'à 465°C pour un bain contenant de O à 0.03% d'Al, la quantité de fer dissous dans le bain passe de 0.2 à 0.5 gr/cm<sup>2</sup> pour 10 sec d'immersion à 5 à 80 gr/cm<sup>2</sup> pour 1500 sec. La quantité de fer dissous diminue lorsqu'on augmente la teneur en Al du bain mais à ce moment l'effet de désagrégation des couches entraîne le détachement de particules dans le bain et ce mécanisme devient de loin la raison la plus importante de l'apport de fer dans le bain de galvanisation.

La loi régissant la vitesse de dissolution peut s'écrire :

 $\frac{dn}{dt} = KS (n_s - n) / V$ (4)

où K est une constante

S la surface de l'interface

- V le volume de la solution
- n la concentration de saturation (limite de solubilité) du soluté dans le liquide ;
- n la concentration volumique instantannée du soluté dans la solution au temps t.

Les données expérimentales qui ont été proposées par certains concernent essentiellement les bains non saturés en fer (34). 1. Phénomène ordinaire de dissolution du fer.

Si l'on suppose que K, S et n<sub>s</sub> sont indépendant du temps, l'équation (4) devient :

- II.38 -

 $Kt = \frac{V}{S} \ln \left(\frac{n_s - n_o}{n_s - n}\right) (5) \text{ où } n_o \text{ est la concentration}$ volumique du fer dans le bain à l'instant initial (t=o).

Dès lors, la relation entre t et ln  $(\frac{n_s-n_o}{n_s-n})$  est linéaire !

Si l'on se base sur la figure 49 donnant les valeurs de n<sub>s</sub> en fonction de la teneur en Al du bain, la relation décrivant la cinétique de dissolution classique du fer peut se représenter par les courbes de la figure <sup>50</sup>

La déviation des courbes expérimentales par rapport à la linéarité résulte de ce que les différentes courbes ne sont pas parallèles et montre que K dépend en réalité du temps d'immersion et de la teneur en Al du bain.

Une telle observation peut paraître étonnante si l'on considère que la dissolution est réglée par un processus de diffusion dans le liquide et que les échantillons ne sont pas déplacés. La vitesse devrait être constante sous l'influence de la convection naturelle jouant le rôle de "force motrice" de la réaction.

Dans ce cas en effet

$$K = 0.505 \left(\frac{g \cdot \Delta \rho}{v_{i} x}\right)^{1/4} D^{3/4}$$
(5) (35)

où  $\Delta \rho = 1$ e rapport (pourcentage) caractérisant la variation de densité  $\frac{\rho_i - \rho_{\infty}}{\rho_i - \rho_{\infty}}$ 

- ensité du liquide
  ensité du liqu
- "i et ∞ : conditions à l'interface solide-liquide et au sein du liquide respectivement.
  - x : distance de l'interface
  - v, : viscosité cinématique.

Les termes  $\Delta \rho, \rho$  et  $v_i$  ne varient guère lorsque la teneur en Al du bain varie de O à O.3%. Quant à D, il devrait varier relativement peu dans la mesure où le changement de composition est négligeable dans le domaine d'Al étudié.

En estimant que  $\Delta \rho \approx 3 \times 10^{-5}$ ,  $\nu_{i} \approx 4.8 \times 10^{-3} \text{cm}^{2}/\text{sec}$ x = 2,5 cm (moitié de la longueur des échantillons traités dans le travail considéré , = position moyenne) et D = 2,5 x  $10^{-5} \text{ cm}^{2}/\text{sec}$ , alors K devrait être constant et valoir suivant (5) 2.6 x  $10^{-4}$  cm /sec (31).

Par contre, si l'on suppose que la réaction de surface contrôle la vitesse de dissolution, K devrait suivre la relation :

$$K = k \frac{n_a}{n_s} \quad (6)$$

où k est la fréquence de dissolution des atomes de fer ;

n<sub>a</sub> le nombre d'atome soluté par unité de surface à l'interface et

n<sub>s</sub> la concentration de saturation du soluté.

Lorsque les immersions se font dans un bain où la teneur en Al est maintenue constante, n<sub>s</sub> est constant. Le facteur k n<sub>a</sub> peut dépendre de la nature de la phase présente à l'interface. La variation de K pourrait ainsi s'expliquer par le changement de phase à l'interface mais cette variation devrait être plus petite que celle correspondant au cas où la diffusion dans le liquide contrôle la réaction.

Il est cependant incontestable comme nous l'avons vu précédemment que le changement de phase à l'interface entraîne une modification de la concentration de saturation en fer dans le liquide au voisinage de l'interface.

Cette variation peut être prise en considération (fig. 49) en cours de galvanisation en fonction de l'évolution des structures et en s'appuyant sur le diagramme ternaire d'équilibre Fe-Al-Zn.

Le calcul de K peut alors être effectué à partir de l'équation (5) en y introduisant les données expérimentales relevées (fig. 51).

Cette figure montre que K dépend du temps d'immersion et de la teneur en Al dans le bain. Pour les lignes droites parallèles à l'axe des abscisses la valeur de K varie entre 2,5 et 7  $\mu$ /sec et correspond relativement bien à la valeur théorique de k calculée précédemment. Dans ces conditions, la réaction procède en accord avec la relation (4).

Comme K dépend de la teneur en Al du bain, il est plus acceptable d'admettre que la vitesse de réaction est davantage contrôlée par une réaction de surface que par une diffusion au sein du liquide.

Néanmoins excepté le cas qui vient d'être cité, la valeur de K est nettement plus élevée que la valeur théorique et ne correspond nullement aux constantes de vitesse variant de 1.5 à 12  $\mu$ /sec obtenues au cours d'études de dissolution d'autres métaux en régime stationnaire. Lorsque la vitesse excède  $10\mu$ /sec, la dissolution fait intervenir des processus supplémentaires.(36)

......

Parmi ceux-ci on peut en relever de deux types différents :

1) - détachement de cristaux d'alliage du dépôt.

Ce phénomène a déjà été présenté au cours de la discussion des structures de galvanisation. Il est certain que la "dissolution" du fer par ce mécanisme apporte davantage de cet élément dans le bain que la dissolution au sens classique du terme.

C'est le cas pour les structures du type (3) ou (4) ou dans les conditions d'attaque linéaire ou autocatylitique. La constante de vitesse K dépasse alors lOµ/sec.

2) - Accroissement de la concentration de saturation résultant de la formation d'une phase métastable.

Des valeurs élevées de K calculées essentiellement pour des temps d'immersion inférieurs à 30 sec peuvent être affectés par des changements de n<sub>s</sub> ou S. En particulier la valeur réelle de la surface peut différer de la valeur théorique en fonction de la rugosité de la surface.

De plus, un accroissement de n<sub>s</sub> pendant des immersions courtes peut s'expliquer par le fait que la solubilité d'une phase métastable peut être sensiblement plus élevée que ne le prédit le diagramme d'équilibre.

<u>En conclusion</u> en ce qui concerne la cinétique dans les bains de zinc aluminiés, il apparaît que : (31)

 la couche d'alliage inhibitrice suit une loi logarithmique réciproque (inverse) mais que cette phase se transforme par la suite suivant une réaction auto-catalytique ;

- II.41 -

- la croissance de la couche épaisse  $\delta_1$  suit une loi parabolique;
- la phase 8, se désintègre suivant une loi linéaire.

Pour ce qui est de la dissolution du fer, trois mécanismes interviennent :

- pour les temps courts d'immersion, la couche d'alliage étant dans un état métastable, la solubilité du fer dans le liquide à l'interface avec l'acier est supérieure à la solubilité prévue par les diagrammes d'équilibre. Le fer peut ainsi se dissoudre dans le bain à vitesse accélérée (K > 10 µ/sec);
- dans le cas d'une structure caractérisée par une phase  $\delta_1$ qui se désagrège, la dissolution est essentiellement le résultat de cristaux de  $\delta_1$  qui se détachent du revêtement ;
- à l'exception des deux cas qui viennent d'être mentionnés, le fer se dissout en proportion de la différence de concentration entre la solubilité à l'équilibre et le fer dissous dans le bain.

# 2.4. <u>REACTION Fe-Si-Zn</u>. <u>INFLUENCE DU SI PRESENT</u> DANS L'ACIER SUR LA GALVANISATION.

Revenons maintenant sur l'étude des bains de galvanisation ne contenant pas ou très peu (<0.01%) d'Al. A l'heure actuelle, ce type de bain reste le plus largement répandu dans la pratique industrielle.

Dans le paragraphe 2.1, notre attention s'est essentiellement portée sur les aciers effervescents.Comme nous l'avons vu précédemment l'évolution technologique de l'aciérie est responsable de l'apparition sur le marché de nouvelles nuances d'acier en particulier les nuances semi-calmées et calmées au Si. A l'heure actuelle, si l'influence néfaste du silicium en galvanisation discontinue au trempé est pleinement admise, maints aspects des modes d'action de cet élément sur la formation des couches intermétalliques demeurent en grande partie méconnus. L'étude de ces problèmes a fait l'objet de séminaires organisés en mai 1975 à Liège et en 1976 à St.Louis, conjointement par l'ILZRO et le CRM. Les travaux peuvent être groupés en deux ensembles distincts, le premier étant lié à l'identification des mécanismes d'action du silicium sur la galvanisation et le second visant la recherche d'une solution pragmatique au problème posé en apportant diverses modifications au procédé conventionnel de galvanisation.

# 2.4.1. <u>Cinétique de formation des revêtements de galvanisa-</u> tion des aciers au silicium.

Les figures 52 à 55 résument les résultats de la cinétique de réaction d'aciers contenant des teneurs différentes en silicium. Pour des concentrations en silicium comprises entre environ 0.04 et 0.5%, la vitesse d'attaque est accrue par rapport à un acier effervescent dans la région parabolique du diagramme. Le domaine d'attaque linéaire, s'étend ainsi davantage vers les basses températures pour les aciers au silicium (37)(51).

L'accélération de la réactivité de l'acier vis-à-vis du zinc liquide, en fonction d'une augmentation de la teneur en silicium, semble toutefois atteindre un maximum pour une concentration de l'ordre de 1.5% ; la cinétique diminue même pour des teneurs plus élevées en cet élément de telle sorte que pour une nuance à 4,5% Si, la vitesse de réaction est inférieure à celle qui caractérise la réaction entre le zinc liquide et lo fer pur. La figure 56 illustre la dépendance de l'ordre de la réaction vis-à-vis de la teneur en silicum de l'acier.(37)

- II.43 -

Une concentration élevée en silicium conduit donc à une modification de la structure des couches de galvanisation caractérisées alors par la présence de gros cristaux de  $\zeta$ ; toutefois des teneurs très élevées en silicium conduisent à un retour vers une plus grande compacité des phases intermétalliques même à des températures de l'ordre de 500°C.(37)

Des aciers à relativement basse teneur en silicium (0,03 à 0,12% environ) entraînent également la formation de structures inhabituelles de galvanisation, comme l'a montré Sandelin pour la première fois, un tel comportement dépendant de la température  $(3^R)$ . L'apparition de couches de forte épaisseur résulte une nouvelle fois de la déstabilisation des phases constituant le dépôt. La présence de petits cristaux de  $\zeta$  est représentative d'une vitesse élevée de germination, la croissance normale de la phase  $\zeta$  étant continuellement empêchée par la pénétration du zinc liquide entre les cristaux qui sont incapables de coalescer.

La phase  $\delta_1$  joue toutefois également un rôle important dans ces phénomènes de déstabilisation de couche. En effet, certains auteurs, par exemple FERRIER et GALDON,(16) ont étudié l'influence du Si (C, P et Al) présent dans le fer sur la diffusion à l'état solide des couples Fe-Zn.

Il apparaît que certaines additions tels que C (= 0.2%) Si (= 0.2%), P (= 0.09%) ont principalement pour effet de favoriser le développement de  $\delta_{1P}$  alors que les ajouts de P tendent aussi à inhiber la formation de  $\delta_{1K}$ .

En particulier, l'épaisseur de la couche  $\delta_1$  croît sensiblement avec la teneur en Si mais n'est pas affectée par les autres éléments.

L'existence d'une couche r continue n'est plus possibles pour une teneur en Si dépassant 0.2%. En partant de couples Fe-O.39% Si/Zn traités à 400°C pendant plus de 200 heures, les essais ont montré que 0.32% de Si se retrouve dans les couches d'alliages formées ce qui signifie que le Si diffuse en grande partie sinon en totalité (suivant la précision des mesures) dans les composés Fe-Zn.

On n'observe à l'état solide aucun effet spectaculaire de ces éléments sur la phase  $\zeta$  si ce n'est la présence d'ilots de  $\zeta$  dans  $\delta_{1P}$ . En présence de C, Si ou P, l'interface  $\zeta - \delta_1$  est également perturbé.

Des examens réalisés par spectrométrie à décharge luminescente sur les mêmes couples traités à 400°C pendant l heure ont confirmé la présence de Si dans toutes les phases traversées. Néanmoins, on remarque que le rapport de l'intensité de la raie du Si à l'intensité de la raie du fer augmente près des interfaces  $Zn/\zeta$ ,  $\zeta/\delta$  et  $\delta_1/\Gamma$  ou Fe.

Par contre des images ioniques du <sup>28</sup>Si<sup>+</sup> prises dans les intermétalliques Fe-Zn montrent que cet élément trace un réseau différent de ceux du Fe et du Zn qui eux coîncident.

Le Si est donc présent dans tous les intermétalliques mais les signaux caractéristiques de cet élément sont préférentiellement émis par les interfaces entre phases ou grains.

En ce qui concerne la cinétique, le fait que la couche r n'apparaît pas pour des teneurs en Si > 0.015% (ou P > 0.05%) indique que le régime stationnaire ne s'établit pas comme dans le cas de l'acier effervescent ou du fer pur.

De plus, les examens montrent que Si et P fragilisent considérablement le composé  $\delta_1$  et perturbe l'interface  $\zeta/\delta_1$ .

L'étude réalisée par GLADMAN, HOLMES et PICKERING pour la galvanisation en continu des fils (temps courts d'immersion entre l et 100 sec) a mis en évidence la complexité de l'influence du Si sur l'épaisseur des intermétalliques Fe-Zn entre 430 et 460°C.(39)

Une augmentation de la teneur en Si jusqu'à 0.14% accroît la couche d'alliage à toutes températures et durées d'immersion. Par contre, la vitesse de croissance de l'alliage Fe-Zn est plus faible avec une teneur en Si de l'ordre de 0.5% que pour l'acier de base sans Si pour les temps courts d'immersion (= 10 sec). Mais on assiste à une accélération importante de la vitesse de croissance des intermétalliques pour les durées plus longues de galvanisation (fig. 57).

En ce qui concerne la structure, en-dessous de 0.14% de Si, la formation de phase ; apparaît être largement favorisée par la présence de Si.

Pour une augmentation de la teneur en Si (0.9%), on assiste à la formation d'une structure de type haut Si (diffuse  $\Delta$  + gros cristaux colonaires de  $\zeta$  dirigés vers l'extérieur du dépôt). Cette structure est typique des plus hautes températures de galvanisation (460°C) et des temps d'immersion longs.

La présence de Si ne supprime pas la phase  $\delta_1$  mais cette dernière ne croît pas aussi vite que  $\zeta$ . Le silicium provoque également, comme d'autres études l'ont déjà signalé( $k^{\epsilon_1}(40)$ , la formation d'une interface  $\delta_1 - \zeta$  perturbée dans le cas des fils galvanisés.

Dans ce contexte, les auteurs retiennent essentiellement l'effet marqué du Si sur l'adhérence des dépôts de zinc sur fil. Une augmentation de la teneur en Si jusqu'à 0.30-0.35% améliore considérablement l'adhérence des revêtements de galvanisation, l'effet étant davantage marqué pour des prises en poids inférieures à 300gr/m<sup>2</sup>. L'amélioration s'explique dans ce domaine de teneur en Si, par la réduction de l'épaisseur des phases intermétalliques pour les durées d'immersion courtes et à la suppression de la phase fragile r à l'interface acierdépôt. Cet effet inhibiteur du Si est toutefois transitoire et après 20 sec, le même élément accroît l'épaisseur des composés d'alliages.

Toujours dans ce domaine des courtes durées d'immersion, la quantification de l'effet du Si sur la cinétique de croissance des couches n'est pas simple. L'épaisseur de la couche d'intermétalliques ne varie pas proportionnellement à t<sup>n</sup>. Il semble que le coefficient n augmente de façon continue avec le temps de galvanisation, traduisant sans doute le passage d'une cinétique parabolique à une autre de type linéaire.

### 2.4.2. Mécanisme d'influence du Si.

Divers auteurs ont tenté d'expliquer l'influence du silicium sur la cinétique de galvanisation : SENDZIMIR, SZYMANN (41) et BABLICK (42) pensaient que la diffusion volumique au sein de la phase ç est déterminante pour le contrôle de la vitesse de réaction, la présence de silicium ou de SiO<sub>2</sub> étant susceptibles également de modifier la morphologie de cette phase la rendant poreuse et non adhérente. Cependant le retour à une loi parabolique aux températures élevées restait sans explication.

C'est essentiellement aux travaux de DEVILLERS, GUTTMAN et NIESSEN (43) et surtout à ceux de PEARCE (24) que revient le mérite d'avoir proposé un mécanisme structuré expliquant l'action du silicium au cours de la galvanisation des aciers à relativement haute teneur en cet élément.

Selon les premiers auteurs cités,(43) au cours de la galvanisation d'un acier au silicium cet élément est rengagé dans la réaction avec le zinc liquide en même temps que l'acier est dissous et que se forment les diverses sous-couches du revêtement. En supposant que les intermétalliques se caractérisent par une très faible solubilité pour le silicium, les auteurs pensent que le zinc liquide, phase susceptible de présenter une solubilité suffisante vis-à-vis du silicium, s'intercale entre les cristaux de croissant. La formation de ces cristaux indépendants, orientés perpendiculairement à la surface de l'acier, permet donc l'écoulement du zinc jusqu'à l'interface 8, -c. Cela provoque la dissolution partielle de la couche  $\delta_1$  et la formation d'une couche continue de zinc liquide entre les phases δ, et ζ qui donnera naissance à la phase diffuse Δ au refroidissement après galvanisation. La croissance des cristaux de ζ se poursuit alors"en retour" c'est-à-dire en direction de la surface de l'acier, dans le zinc liquide saturé en fer. La structure de la partie inférieure des cristaux de dans les échantillons trempés immédiatement après avoir été retirés du bain de galvanisation, semble en effet indiquer qu'ils croissent dans cette direction.

Cette interprétation permet d'expliquer la croissance linéaire de l'épaisseur du revêtement en fonction du temps puisque le fer diffuse à travers une fine couche  $\varepsilon_1$  d'épaisseur à peu près constante. Diverses expériences ont été réalisées afin de prouver l'écoulement du zinc liquide entre les cristaux de  $\zeta$ . Par exemple, une épaisse couche de plomb a été réalisée au fond du bain de galvanisation. Des échantillons ont été galvanisés dans la couche de zinc puis introduits ensuite dans la couche de plomb. L'examen de la structure de ces échantillons a révélé la présence de plomb dans les canaux délimitant les cristaux de  $\zeta$ . Toute l'explication du mécanisme repose donc sur la naissance d'une instabilité résultant de la faible solubilité du silicium dans les intermétalliques et sur le fait que l'accommodation de cet élément ne peut se faire que si des poches de zinc liquide se forment au sein du dépôt. Selon PEARCE (26) cette instabilité se déroule essentiellement dans la phase  $\zeta$ , ce qui peut se comprendre si l'on fait appel au diagramme de phase ternaire Fe-Zn-Si développé par KOSTER (44). La figure 58 illustre une coupe de ce diagramme réalisée pour 95% de Zn, composition correspondant sensiblement à la composition de la phase  $\zeta$  au niveau de son interface avec le zinc liquide. Ce diagramme montre qu'une augmentation de la teneur en silicium au-dessus de 0,07% dans un domaine de températures compris entre 420 et 520°C entraîne la formation

liquide +  $\zeta$  + liquide +  $\zeta$  + Fe Si favorisant l'appauvrissement de la phase  $\zeta$  en fer en raison de la formation du précipité de Fe Si.

d'un composé Fe Si suivant la réaction :

La teneur en silicium dans l'acier étant de l'ordre de 0,5%, pour la coupe citée du diagramme ternaire Fe-Zn-Si, puisque  $\zeta$  est supposée à 5%, 5 x 0,005 = 0,025% Si seulement sont disponibles au cours de la réaction de telle sorte que le niveau de 0,07% Si requis pour induire la précipitation de Fe Si n'est apparemment jamais réalisé à moins qu'il n'y ait enrichissement local de silicium en certains endroits bien déterminés du revêtement tels qu'aux imperfections cristallines (joints de grains, frontières entre phases, ...). Il est fort probable que des régions de concentration élevée soient localisées à l'interface entre la phase  $\zeta$  et le zinc liquide et ainsi de préférence aux alentours des frontières entre les cristaux de  $\zeta$ .

La dissolution de cette dernière phase se déroule conformément à la réaction citée précédemment : il y a pénétration du zinc au sein de la sous-couche le long des joints de grains,qui gagne l'interface  $\zeta - \delta_1$  et brise la continuité et la compacité de l'intermétallique  $\zeta$ . Il semble raisonnable d'admettre qu'un tel processus nécessite une certaine période d'incubation nécessaire à l'établissement du niveau critique de la teneur en silicium déterminant la précipitation de Fe Si : certains travaux tentent à montrer effectivement que l'attaque linéaire du fer par le zinc fondu est précédée dans les premiers temps de la réaction par une cinétique de type parabolique. Certains auteurs ont prétendu(24)toutefois que ce caractère parabolique résulte essentjellement d'un effet de chauffage de l'éprouvette jusqu'à la température de galvanisation, un préchauffage de l'échantillon dans un bain de sel KC1-ZnCl<sub>2</sub> par exemple suffisant à supprimer la concavité de cette partie de la courbe. De telles considérations n'excluent toutefois pas que ce temps d'incubation soit réellement très court et par voie de conséquence que son étude soit particulièrement délicate à entreprendre expérimentalement.

Certaines expériences(26)s'efforcent également de montrer que la déstabilisation se fait bien dans la phase  $\zeta$ . Par exemple, si l'on galvanise un acier effervescent et un acier à 0,4% Si à une température de l'ordre de 530°C, il se forme dans dans les deux cas un revêtement dans lequel la phase  $\zeta$  est absente. Un traitement de diffusion réalisé sur ce dépôt à une température inférieure au point de fusion du zinc entraîne la formation d'une phase  $\zeta$  entre l'intermétallique  $\delta_1$  et n. Dans le cas du fer pur, l'interface entre les phases  $\zeta$  et  $\delta_1$  est parfaitement lisse alors que l'acier calmé se caractérise par un interface très déchiqueté traduisant des difficultés d'accommodation d'un composé (le silicium) au sein de la phase en croissance.

De même, après la réalisation de la séquence normale des phases  $\delta_1 - \zeta - \eta$  à relativement basse température (en-dessous du point de fusion du zinc). les échantillons sont chauffés jusqu'à 450°C pendant 2 minutes (26). On peut constater que les couches d'alliages restent stables dans le cas du fer pur alors que pour un acier calmé au silicium, l'intermétallique  $\zeta$  est pénétré par du zinc liquide, processus qui traduit la faible solubilité de cette phase visà-vis du silicium.

Afin de confirmer la validité du modèle proposé, il importait de déterminer la distribution du silicium dans le revêtement. Toutefois, les faibles teneurs étudiées rendent cette étude particulièrement délicate : par exemple le signal de la radiation caractéristique du silicium est de l'ordre du bruit de fond pour la microsonde électronique. Une étude statistique, réalisée par DEVILLERS, GUTTMAN et NIESSEN (43) semble néanmoins montrer que le silicium se concentre essentiellement dans la phase diffuse  $\Delta$ . Toutefois, la taille très fine des précipités de FeSi formés rend leur détection impossible à l'aide de la microsonde électronique.

AMISTADI, KONECNY et YOUNG (45) ont également essayé de déterminer la distribution du silicium dans le revêtement de galvanisation. Un échantillon à 0,30% Si galvanisé, pendant 30 secondes à 450°C, se caractérise par une succession de couches compactes  $\delta_1, \zeta$  et n et non pas par un "éclatement" des cristaux de ç et par une pénétration de liquide entre eux. Afin d'obtenir des phases intermétalliques de plus grande épaisseur, un traitement de diffusion a été réalisé à 380°C pendant 41 heures. Après un tel traitement, le dépôt est constitué d'une phase  $\delta_1,$  relativement épaisse et d'une sous-couche ζ. Les essais à la microsonde électronique ont conduit à l'observation d'une distribution relativement uniforme du silicium dans les intermétalliques. Les auteurs pensent donc que le silicium est ainsi présent dans le revêtement sous forme de solution solide et non à l'état de ségrégation aux joints de grains et défauts cristallins, conception s'opposant ainsi au mécanisme précité.

Les auteurs suggèrent alors que le mécanisme d'action du silicium dans la galvanisation serait plutôt lié à la modification que peut apporter le troisième élément d'un diagramme ternaire sur les cinétiques de diffusion : en raison de la modification des potentiels chimiques ou activités des éléments impliqués dans le couple de diffusion.

AMISTADI et al(45)pensent que la formation excessive d'alliage fer-zinc dans le cas du silicium semble provenir d'une transformation des cristaux de  $\delta_1$  en  $\zeta$ . Ces auteurs suggèrent que le silicium dissous dans les intermétalliques du revêtement de galvanisation affecte les potentiels chimiques du fer et du zinc dans les alliages et modifie ainsi leur activité vis-à-vis de la réaction acier-métal fondu. La transformation rapide de la phase  $\delta_1$  en  $\zeta$  indique que cette réaction résulte d'un abaissement du potentiel chimique de δ<sub>1</sub>. La similitude entre les cinétiques de galvanisation des aciers au silicium pour des températures supérieures à 530°C, et pour lesquelles la phase  $\delta_1$  ne peut diminuer son potentiel chimique via la transition  $\delta_1 + \zeta$  car cette dernière est absente aux températures élevées, abonde dans le sens du mécanisme proposé par AMISTADI. Afin de vérifier davantage la validité d'une telle théorie, il importe de déterminer avec précision les diverses données thermodynamiques (potentiel chimique) relatives aux composés intermétalliques Fe-Zn.

Certains auteurs ont fait un parallélisme entre les structures et cinétiques des aciers effervescents immergés dans un bain de galvanisation classique(46)(47)entre 490 et 530°C et des aciers au silicium dans un bain identique maintenu aux alentours de 460°C. non réactive (on peut en faire la supposition pour  $\zeta$  ), l'angle de contact  $\theta$  à l'équilibre obéit à la relation

$$\cos_{\theta} = = \frac{\sigma_{\alpha} \mathbf{E} - \sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\beta} \mathbf{L}}$$

où  $\sigma$  est l'énergie interfaciale. (fig. 59)

L'énergie libre nécessaire à la formation du germe critique sera :

$$\Delta G^{\star} = \frac{16\pi \sigma_{\beta L}^{3}}{3 \Delta G_{V}^{2}} \qquad \frac{2-3 \cos \theta + \cos^{3} \theta}{4}$$

où  $\Delta G_V$  est l'énergie libre volumique nécessaire à la transformation de  $\beta$  liquide  $\neq \beta$  solide.

Pour la germination homogène la valeur critique de l'enthalpie libre est :

$$\Delta G^{\star} = \frac{16 \pi \alpha_{\beta L}}{3 \Delta G_{V}^{2}}$$

Les cas limites suivant peuvent être considérés : cas I :  $\theta = 0^{\circ} \sigma_{\alpha L} > \sigma_{\alpha \beta} + \sigma_{\beta L}, \Delta G^{\ddagger} = 0$ pas de barrière à la germination ; cas II :  $\theta = 180^{\circ}C \sigma_{\alpha \beta} > \sigma_{\alpha} \pm \sigma_{\beta}$ 

> et la germination hétérogène n'est pas favorisée du point de vue énergétique.

La vitesse de germination est proportionnelle à la quantité exp ( $-\frac{\Delta G^{*}}{kT}$ ). Dès lors les difficultés de germination de  $\zeta$  pour les aciers sans Si au-dessus de 490°C sont dues à un accroissement de  $\Delta G^{*}$  qui est soit la conséquence d'un diminution de  $\Delta G_{V}$ , soit d'un accroissement de l'angle de contact  $\theta$ .

Un échantillon d'acier effervescent galvanisé quelques minutes à 460°C dans un bain Z7 puis trempé se caractérise par une structure formée de couches compactes d'intermétalliques Fe-Zn. Réimmergé dans le même bain, mais à 490°C, il y a pénétration de zinc liquide entre les cristaux de  $\zeta$  et si la même opération est réalisée à 510°C, l'interface  $\delta_1 - \zeta$  est perturbé.

La phase & étant thermodynamiquement stable à ces températures:, on doit en conclure que les effets observés résultent de modifications des énergies interfaciales.

La solubilité du fer dans le zinc dépend fortement de la température : elle passe de 0.03% à 450°C à 0,10% à 500°C. Le zinc liquide adjacent à & sera donc plus riche en fer aux températures élevées.

Lorsque les compositions de 2 phases sont proches l'énergie interfaciale tend à se réduire, ce qui est normal car elle résulte des différences chimiques et structurales entre les deux phases.

Dans le système Fe-Zn, la réduction de  $\sigma_{\zeta L}$  peut donc être une cause majeure de la difficulté de germination hétérogène de  $\zeta$  au-dessus de 490°C. D'un autre côté, le silicium présent dans le zinc liquide adjacent à l'interface pourrait diminuer les énergies interfaciales liquide-solide. Silicium et fer ont une forte tendance à former des intermétalliques ce qui rend impossible le maintien d'un niveau important de fer dans le zinc liquide à l'interface avec l'acier.

Dans le cas de la galvanisation d'aciers au silicium, il y a une forte tendance à former des composés Fe-Si dans le zinc liquide au voisinage de la surface de la pièce.

Le liquide adjacent va alors "se charger" d'une teneur en fer plus importante que dans le cas où le silicium est absent en raison de la forte interaction entre fer et silicium. Les énergies des interfaces entre les phases solides et liquides vont donc décroître.

Ce phénomène peut se traduire par la pénétration de phase liquide entre les cristaux de  $\zeta$  si  $\sigma_{\delta \tau}$  > 2  $\sigma_{\ell \tau}$ .

A de plus hautes teneurs en Si, il y a perturbation de l'interface  $\delta_1 - \zeta$  lorsque  $\sigma_{\delta_1 \zeta} > \sigma_{\zeta L} + \sigma_{\delta_1 L}$ .

Bien que cette interprétation des phénomènes soit intéressante, il faut bien convenir que sa vérification expérimentale directe est particulièrement délicate.

En ce qui concerne l'influence de la température sur la cinétique de galvanisation des aciers semi-calmés ou calmés au Si dans les bains classiques sans Al, les travaux de PEARCE (26) et de AMISTADI (45) ont montré qu'à une température supérieure à 530°C, les aciers effervescents et calmés au silicium avaient la même réactivité vis-à-vis du bain de zinc.

Au-dessus de 530°C environ, la cinétique d'attaque d'un acier au silicium redevient sensiblement parabolique (fig. 60) en raison de la modification structurale du revêtement, la phase étant absente aux hautes températures. Dans les conditions Ζ habituelles de galvanisation, la sensibilité de l'épaisseur du à la teneur en silicium de l'acier est revêtement formé très importante alors que dans le cas où le processus se déroule à haute température (> 530°C), la prise en zinc n'est pas une fonction croissante de cette teneur (fig. 61). Une telle constatation est un argument favorable à la galvanisation à haute température, le développement du dépôt étant prévisible même si le praticien ne connaît pas la composition chimique de l'acier qu'il traite. Remarquons toutefois que pour les hautes températures, les dépôts de galvanisation des aciers effervescents ou à très basse teneur en silicium (0,02, 0,03% par exemple), se caractérisent par une épaisseur plus importante que ceux réalisés à 460°C. Toutefois, les prises en zinc obtenues restent bien inférieures à celles des aciers au silicium traités à 460°C.

AMISTADI (45)a proposé les équations suivantes décrivant la cinétique d'attaque :

e = 19,6  $\sqrt{t}$  à 460°C et e = 25,2  $\sqrt{t}$  à 550°C pour un acier effervescent où à très basse teneur en silicium e et t représentant respectivement l'épaisseur du dépôt et le temps d'immersion (e en  $\mu$ m et t en min).

et

e = 39,6 t à 460°C e = 56  $\sqrt{t}$  à 550°C pour un acier calmé au silicium. D'autres auteurs (17) ont montré que la croissance de l'épaisseur du dépôt sur des aciers Si au cours du temps d'immersion est relativement lente à 550°C Ces travaux proposent quelle que soit la teneur en Si de l'acier une relation du type :

 $e = A t^n$  avec  $n \ge 0.3$ 

Il semble de plus que la prise en poids soit surtout affectée à ces températures par la quantité de zinc entraînée mécaniquement.

En ce qui concerne la structure du revêtement elle est identique quelle que soit la teneur en Si (<0.4%) ; elle est constituée d'une couche compacte résolue en 2 sous-couches à l'aide du microscope électronique à balayage :

 $\delta_{1K}$  ( $\sim$  13,5% Fe) et  $\delta_{1P}$  (7,5-9,5% Fe) structure en accord, pæ diffraction X, avec le diagramme d'équilibre de Schramm.

Dans les bains classiques à 550°C, une augmentation de la teneur en fer (O à 0,3%) double pratiquement la prise en poids à temps identiques d'immersion. Les études montrent qu'il s'agit davantage d'une augmentation de la quantité de zinc entraîné que de la réactivité de la réaction Fe-Zn elle-même.(17)

A 550°C, des ajouts d'Al jusqu'à 0.5%, au zinc fondu n'entraîne aucune modification notoire de la cinétique de formation des dépôts de galvanisation, mais augmente leur brillance. Toutefois, au-dessus de 0.3%, l'apparition de mattes flottantes Fe-Al est susceptible, par entraînement, de provoquer des défauts dans les revêtements.(49) La figure 62 illustre la dépendance de la prise en zinc en fonction de la température pour différents aciers (0.02 à 0.42% Si) dans un bain saturé en fer.(49)

L'épaisseur des dépôts excède 150  $\mu$ m pour 3 minutes d'immersion, ce qui paraît prohibitif du point de vue économique. Des essais ont été réalisés pour voir s'il n'y avait pas moyen d'un point de vue pratique de réduire quelque peu ces valeurs. Un ajustement de la teneur en fer semble particulièrement efficace à cet égart.

En réduisant la teneur en fer de 0,3% à 0,1%, il a été montré que la prise en zinc décroît fortement avec la température de 530° à 570°C (49).

Un moyen simple pour réduire périodiquement la teneur -en fer du bain est d'abaisser la température de ce dernier à 450°C : le fer en excès précipite mais il y a alors formation importante de mattes !

Dans le cas d'un acier à 0.28% de Si contenant moins de 0.030% de P, certains auteurs ont présenté l'évolution des pertes en fer, de la quantité de fer dissoute et de celle restant dans le dépôt en fonction de la température.(24)

Alors que cette dernière décroît entre 440°C et 600°C, les deux premières grandeurs ont tendance à croître de façon importante, notamment pour des durées d'immersion importantes, dans ce même domaine de températures. Signalons que récemment K. OSINSKI et G.F. BASTIN ont étudié l'influence du Si dans des couples de diffusion Fe(Si)/Zn soumis à des traitements thermiques de longues durées à 668°K. Les auteurs ont mis en évidence une croissance parabolique des couches d'intermétalliques témoignant de la prépondérance des phénomènes de diffusion.(50)

L'épaisseur totale des couches exprimée en fonction de la teneur en silicium de l'élément Fe(Si) du couple de diffusion présente un maximum aux alentours de 0.1%.

Jusque 1.0% environ de Si, la composition de la couche formée est identique à celle qui apparaît avec le fer pur en présence du zinc  $(\Gamma/\Gamma_1/\delta/\zeta)$ .

Les couples Fe (1.2% Si) / Zn et Fe(3.5% Si)/Zn donnent par contre uniquement naissance aux intermétalliques  $\delta_1/\zeta$  dont le Si perturbe très nettement l'interface. A cet endroit des îlots de  $\delta_1$  se dispersent dans  $\zeta$  : on peut penser que le Si retarde la transformation de la phase  $\delta_1$  en  $\zeta$  en raison de sa faible solubilité dans  $\zeta$ . La phase  $\zeta$  est d'ailleurs de faible épaisseur dans ces couples de diffusion.

Pour des teneurs de l'ordre de 4,7% de si dans le fer, le composé  $Fe_{36}Zn_{50}Si_{14}$  précipite dans la zone de diffusion à l'interface entre l'acier et la phase  $\delta$  (50).

On peut penser que ce composé FeZn apparaît dès le début de la diffusion entre Fe(4.7% Si) (Fe<sub>10</sub>Si formule atomique) et Zn : 14 Fe<sub>10</sub>Si + 1402 Zn + Fe<sub>36</sub>  $Zn_{50}$   $Si_{14}$  + 104 Fe  $Zn_{13}(\xi)$ soit 14 Fe<sub>10</sub>Si + 50 Zn + Fe<sub>36</sub>  $Zn_{50}$   $Si_{14}$  + 104 Fe (1) 104 Fe + 1352 Zn + 104 Fe  $Zn_{13}(\zeta)$  (2)

La réaction (2) se passe à l'interface  $Fe_{10}^{Si/Fe}_{35}$  $Zn_{50}^{Si}_{14}$  et conduit au développement de ce composé tandis que la réaction (2) apparaît à l'interface  $Fe_{36}^{Sn}_{50}^{Si}_{14}/Fe_{2n}_{13}(\zeta)$  et conduit au développement de  $\zeta$ . Une fine précipitation de Fe Si est également observée dans la phase  $\zeta$  située près de l'interface  $\zeta/n$ .

paraît en contact avec le composé ternaire Fe Si Zn.

Les précipités Fe Si se situent donc dans la zone de ç qui s'est formée en premier lieu. Il est possible que l'état métastable dont il vient d'être question ait été replacé dans les conditions d'équilibre pour cette précipitation.

# 2.5. <u>INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS L'ACIER</u> AUTRE QUE LE Si.

La vitesse d'attaque et la nature du dépôt peuvent être plus au moins affectées par la présence d'éléments d'alliage dans le fer.

On se trouve alors en présence de diagramme ternaire ou quaternaire et certaines phases spécifiques peuvent apparaître. Toutefois, dans de nombreux cas, de faibles additions conduisent à la formation de phases peu différentes des intermétalliques classiques du système binaire Fe-Zn.(52)(6).

De manière générale, les éléments d'addition influencent les valeurs de l'énergie d'activation Q et du paramètre A de l'équation C = A exp -Q/RT où C est la constante de la vitesse d'attaque e= Ct<sup>n</sup>.

Si l'élément est présent sous la forme d'un précipité hétérogène dans le fer, A et Q décroissent de façon linéaire avec la teneur en cet élément.(52)(6)

Lorsqu'il est une solution solide dans le fer  $\alpha$ , la valeur de  $(1/_A)^{1/2}$  augmente et celle de Q décroît linéairement à la concentration pourvu que cette dernière soit faible.

Les croissances et décroissances de ces valeurs dépendent des structures atomiques des éléments et de leur solubilité dans le fer  $\alpha$  .

#### 2.5.1. Influence du phosphore.

Mis à part le Si, le P apparaît avoir une des influences parmi les plus importantes sur la cinétique de galvanisation dans le domaine des teneurs habituellement utilisées dans les aciers courants. Un certain nombre de travaux ont d'ailleurs été consacrés à cet élément.

GLADMAN (39) étudie l'influence bénéfique du phosphore et du carbone sur l'adhérence des dépôts de galvanisation avec des aciers dont la concentration en silicium est comprise entre 0.040 et 0.090%, ces travaux s'appliquant davantage aux fils galvanisés.

Les auteurs montrent que la vitesse de croissance des couches d'alliage est accrue aux températures comprises entre 430° et 460°C par la présence de phosphore dans l'acier (étude jusque 0.12% P), l'effet étant surtout marqué pour les faibles teneurs.

Le P conduit à un accroissement de l'exposant n de la relation bien connue régissant la cinétique de croissance. De manière générale dans les conditions de galvanisation des fils (temps court d'immersion), l'effet de la composition de l'acier sur l'épaisseur des couches est donné par la relation : e (épaisseur de la couche Fe-Zn en mm)=0.0059 + 0.00056 t + 0.007(%C) + 0.019 (% P) - 0.0058 (% Si) + 0.16(% N)par % Si < 0.4%.

Comme dans le cas du C, le P tend à supprimer la formation de  $\delta_1$  et à favoriser la croissance  $\zeta$  en longs cristaux colonnaires ainsi que la discontinuité de  $\Gamma$ .

Le phosphore améliore donc l'adhérence des revêtements des fils galvanisés.

D'aucuns (53) ont également montré les effets favorables du phosphore sur l'adhérence de revêtements de galvanisation réalisés sur des tubes en acier à faible teneur en Si (< 0,01%). Les auteurs s'accordent à penser que l'effet du phosphore au niveau de l'adhérence s'explique par la disparition de la couche ſ, intermétallique fragile,ou tout au moins la formation d'une couche fine discontinue de ce composé à l'interface entre l'acier et le dépôt de zinc. Plus récemment FERRIER (54) a remis en évidence l'influence du phosphore par une étude systématique des phénomènes d'interdiffusion à l'état solide dans le système Fe-P. FERRIER et GALDON ont en particulier, remarqué que l'interface  $\delta_1/\zeta$  est perturbée aux fortes teneurs en phosphore. De plus, l'existence d'une couche  $\delta_1$ n'est pas possible pour une teneur en phosphore de 0.09%.

Le phosphore semble de plus se concentrer préférentiellement dans la phase  $\delta_{1P}$ ; la concentration de cet élément est nulle dans le zinc, très faible dans  $\zeta$  et faible dans  $\delta_{1K}$ .

Dans le cas qui nous préoccupe pour l'instant à savoir celui du procédé à façon, nous retiendrons que l'on s'accorde généralement pour reconnaître au phosphore un rôle accélérateur de la réaction fer-zinc.

Afin de mettre en évidence l'action spécifique du phosphore, le comportement d'aciers synthétiques dont la concentration en phosphore variait de O à 0,200% a été étudié en galvanisation dans le cadre d'une recherche effectuée au CRM sous l'égide de la CECA.(55)

La figure <sup>63</sup> illustre l'évolution de l'épaisseur du revêtement obtenu sur les aciers en fonction de leur concentration en phosphore.

On constate que l'addition de 0,058% de P entraîne un accroissement de l'épaisseur du revêtement d'environ 50% par rapport aux aciers contenant moins de 0.020% de phosphore.

La courbe présente une particularité pour les aciers à 0,080% et 0,100% de phosphore qui présentent une épaisseur de dépôt nettement plus élevée (entre 200 et 400  $\mu$ ). Pour les concentrations en phosphore plus élevées (jusque 0,2%), on obtient un revêtement ayant une épaisseur d'environ 150 microns.

Ainsi que le montre la figure 63, la dépendance de l'épaisseur des couches galvanisées vis-à-vis de la teneur en phosphore a une allure assez semblable à celle observée dans le cas des aciers au silicium (pic de Sandelin).

En ce qui concerne l'influence du phosphore sur la structure des revêtements de galvanisation, nous retiendrons essentiellement la tendance à la disparition de la phase r lorsque la teneur en P s'accroît notamment lorsqu'elle atteint des valeurs de l'ordre de 0,058%, comme le montre la figure 63.

Pour des teneurs en p correspondant à la singularité de la courbe donnant l'épaisseur du revêtement en fonction de la teneur en P, soit entre environ 0.080 et 0.1% de P, la structure est essentiellement constituée par un mélange de phase  $\zeta$  et n rappelant la structure de Sandelin. La phase  $\delta_1$ est relativement limitée en épaisseur.

Lorsque la teneur en P est supérieure à 0.1%, la phase  $\delta_1$  qui perd de sa régularité à mesure que la teneur en P augmente est surmontée d'un intermétallique ç qui présente une croissance exagérée.

Pour la galvanisation à haute température, aux alentours de 550°C, il semble qu'une augmentation de la teneur en P de 0.008% à 0.030% accroît la prise de l'ordre de 50%.

### 2.5.2. Effet conjugué du silicium et du phosphore(55).

Deux types d'aciers ont été sélectionnés. Les aciers de la famille "J" se caractérisent par une teneur en silicium relativement constante comprise entre 0,018 et 0,025% et une teneur en phosphore variant de 0,008 à 0,035%. Ces aciers ont été galvanisés selon la procédure classique. En ce qui concerne la série I (P constant, Si variable), les résultats sont repris à la figure 64. La courbe à l'allure classique de Sandelin. Trois de ces aciers galvanisés ont un aspect grisâtre. Ils se caractérisent également par les plus fortes épaisseurs et correspondent logiquement aux teneurs en silicium les plus élevées (> 0,04% Si).

Pour la famille "J", quelques échantillons présentent un revêtement anormal, ils ont un aspect granuleux qui laisse supposer une épaisseur de revêtement très irrégulière. Dans le tableau X , l'épaisseur moyenne du revêtement obtenu sur les différents aciers après 5 minutes de galvanisation à 460° a été reportée en face de leur analyse chimique.

L'examen de ce tableau montre que les irrégularités ne peuvent être expliquées par la teneur en silicium de l'acier, pas plus d'ailleurs que par les concentrations en carbone, soufre ou manganèse. En examinant les concentrations en phosphore, on s'aperçoit que les aciers causant des problèmes sont ceux qui ont les teneurs en phosphore les plus élevées. L'épaisseur du revêtement en fonction de la teneur en phosphore de l'acier est donnée également à la figure 65.

En ce qui concerne la structure des dépôts de galvanisation il convient de signaler que pour les aciers de la famille J, tant que la teneur en P reste en-dessous de 0.020% P pour une teneur en Si située aux environs de 0.028%, la structure demeure caractéristique de celle des aciers effervescents soit la succession classique des couches compactes d'intermétalliques.

Par contre, dès que la teneur en phosphore atteint des valeurs de l'ordre de 0.020, 0.025, 0.030% associées à une teneur en silicium avoisinant 0.025, 0.30%, on observe des éclatements locaux des couches compactes en une structure du type Sandelin, donc un mélange de phases  $\zeta$  et  $\eta$ , dont le développement anormal explique les surépaisseurs locales du revêtement de galvanisation.

- II.65 -

Si l'on essaie de rendre compte des phénomènes observés en reportant sur un diagramme l'épaisseur des dépôts de zinc réalisés sur les aciers des familles I et J en fonction de la teneur en Si ou en P, on est forcé de se rendre à l'évidence que les points ainsi reportés peuvent s'écarter considérablement des courbes idéales bien connues et présentées précédemment. En d'autres termes, certains aciers conduisent à une galvanisation à cinétique de croissance accélérée pour une teneur en Si nettement inférieure à 0.040%.

Pour exprimer l'influence des teneurs en éléments Si et P sur l'épaisseur des couches de galvanisation, il apparaît qu'il est possible de rendre compte de l'ensemble de ces résultats en introduisant une variable réduite définie comme étant égale à % Si + 2.5% P.<sup>(55)</sup>

La figure 66 montre la dépendance observée, pour les deux familles d'aciers étudiés, de l'épaisseur totale du revêtement vis-à-vis de cette nouvelle variable réduite.(55)

Sur la base de ces résultats, il est possible de définir un critère <u>additionnel</u> permettant d'assurer la formation correcte des couches galvanisées à 460°C. Ce critère correspond à la relation :

% Si + 2.5% P < 90 
$$10^{-3}$$
%

dans le cas d'un bain de zinc saturé en fer. Ce critère vient donc s'ajouter à celui défini antérieurement selon lequel une galvanisation correcte pourrait être obtenue à condition de vérifier la relation

$$\% \text{ si} < 40 \ 10^{-3}\%$$
WARNECKE (56) a toutefois observé dans le cas d'aciers de coulée continue que des nuances présentant une teneur en P pouvant aller jusque 0,070% avec des teneurs en Si de 0,035% ne présentaient pas l'"aspect Sandelin" après galvanisation. Il est probable en effectuant la correlation sur un plus grand nombre d'aciers de provenances diverses (coulée continue calmé Al, calmé Si,...) que les relations proposées ci-dessus doivent être modifiées. Certains écarts observés s'expliquent peut être par le fait que les relations qui ont été établies au C.R.M. se basent sur des aciers ne possédant pas de teneurs en P supérieure à 0.07%.

Il n'en reste pas moins que tous les auteurs confirment l'influence conjointe du Si et du P sur la galvanisation et WARNECKE conseille de limiter la valeur en Si à 0,040% et en P à 0,035%.

Selon HANSEL (57), il conviendrait de limiter la valeur du paramètre Si + 2.5 P à 0.050%. Même dans ce cas des aciers ayant une teneur du paramètre réduit nettement inférieure à cette valeur critique, des épaisseurs importantes de revêtements de galvanisation ont été observées. Dans ce cas toutefois l'acier présentait un état de surface poli.

Pour terminer, il y a lieu de faire remarquer que ces critères s'appliquent actuellement à des aciers à l'état laminé à chaud; rien ne permet de dire qu'une extension puisse être faite sans précaution au cas des produits laminés à froid pour lesquels un traitement thermique de recristallisation effectué sous atmosphère de protection  $N_2$ -  $H_2$  pourrait modifier la chimie de surface et donc la réactivité du produit ; ce point fait l'objet d'une étude actuellement en cours au C.R.M.

- II.67-

2.5.3. Influence du carbone. (52)(60)(61)(39)(42)(62)(63)

La nature des phases intermétalliques Fe-Zn est relativement peu affectée par le carbone bien qu'il soit rapporté que la phase fragile  $\Gamma$  puisse devenir discontinue en présence de C, l'adhérence du dépôt s'en trouvant améliorée.(52)

La vitesse d'attaque dépend de la quantité de C et davantage de la forme sous laquelle il est présent : graphite ou cémentite Fe<sub>3</sub>C qui à son tour peut se trouver sous forme de perlite, cémentite sphérofdale ou grosses particules de carbures.

Le fer ARMCO carburé étant plus résistant à l'attaque du zinc liquide, la cémentite semble donc "se corroder" plus lentement que la ferrite. De grosses particules de carbures à la surface de l'acier ne sont pas attaquées par le zinc ni même mouillées ce qui peut conduire à l'apparition de défauts ("manques") dans le dépôt de galvanisation.

Apparemment, il semble que la vitesse de réaction soit peu affectée en présence de cémentite alors qu'elle augmente dans le cas de cémentite sphéroîdale et de perlite lamellairé. A 0.9% de C, sous forme de perlite lamellaire, le domaine d'attaque linéaire est élargi à 480°-525°C contre 495-515°C pour le fer pur. Par contre, pour des teneurs plus importantes en C, ce domaine de températures se rétre et la vitesse d'attaque décroît.

Pour le C présent sous forme de cémentite sphéroidale, la même observation est faite mais il n'y a pas de rétrécissement du domaine linéaire lorsque la teneur en C est élevée et la vitesse de réaction continue à croître jusqu'à un maximum situé aux environs de l.4% avant de décroître.

On peut expliquer cet accroissement de la vitesse d'attaque dans le cas de la perlite lamellaire, par la formation de nombreuses surfaces concaves augmentant la surface de réaction. La formation de particules Fe<sub>3</sub> Zn C où la présence de Fe<sub>3</sub>C peut également créer une rupture dans les couches d'alliages favorisant une plus grande vitesse de réaction, ce qui n'est pas le cas avec des structures d'acier plus homogènes telles que la martensite par exemple.

En ce qui concerne le C, FERRIER et GALDON(16) remarquent en métallographie la présence de trainées ponctuées qui correspondent certainement à des carbures de type Fe<sub>3</sub> Zn C, et dont le nombre décroît lorsqu'on passe du fer vers le zinc au travers des intermétalliques.

En ce qui concerne la réaction fer-zinc fondu, les mêmes auteurs ont montré qu'il n'y a pas d'effet visible du C, Al, Mn, Cu, S et N<sub>2</sub> sur la cinétique de croissance et la structure des couches. Toutefois, d'après ces auteurs, si le C seul n'a pas d'action directe il semble que son effet sur la dureté a un effet sur la rugosité ce qui peut suivant le mode de préparation de surface adopté entraîner des modifications de l'épaisseur du dépôt. Par contre, dans le cadre d'une étude réalisée par GLADMAN,HOLMES et PICKERING(39)sur l'adhérence des revêtements de zinc sur fil, il a été montré qu'une augmentation de la teneur en C de O.l à O.5% accroît la vitesse de croissance des alliages Fe-Zn à toutes températures (comprises entre 430 et 460°C) et surtout à 460°C dans le domaine de durée d'immersion de l à 100 sec.

Si on tient compte de la relation  $D = At^n$  (où log  $D = B + n \log t$ ) où D représente l'épaisseur de la couche d'alliage Fe-Zn, t le temps d'immersion, A et B des constantes, il apparaît que l'effet principal du C est d'augmenter le coefficient n. (39)

Dans le cas de l'acier à 0.5% de C, la structure du dépôt de galvanisation se caractérise pour le fil par une couche  $\delta_1$ très limitée de telle sorte que la couche d'alliage est pratiquement constituée uniquement de  $\zeta$ . En fait, il semble que le rapport des épaisseurs de  $\zeta$  et  $\delta_1$  augmente avec la température de galvanisation en présence de C. Il semble en plus que le C favorise la formation de la phase  $\delta_1$  discontinue, ce qui explique l'amélioration de l'adhérence des dépôts de galvanisation avec la teneur en C de l'acier.

Aux plus hautes températures de réaction, des composés plus complexes peuvent être formés et on observe alors la présence de carbures mixtes (Fe<sub>2</sub> Zn C).

#### 2.5.4. Influence du manganèse.(64)(65)

Le manganèse jusqu'à des teneurs de l'ordre de 2% a relativement peu d'influence sur la perte en poids et la structure des revêtements de galvanisation. Toutefois pour des teneurs comprises entre 3 et 5% le domaine de température correspondant à l'attaque linéaire disparaît complètement alors qu'à partir de 8%, il réapparaît et couvre l'entièreté de la zone comprise entre 420 et 550°C.

## 2.5.5. Influence du soufre (39)(64)

Jusqu'à des teneurs de l'ordre de 0.1%, le soufre a relativement peu d'influence sur la réaction Fer-Zinc fondu.

### 2.5.6. Influence d'autres éléments dans le fer.(6)

La présence de dispersoîdes tels que Ti, Nb ou V semble n'avoir aucun effet sur les phénomènes de galvanisation.

L'addition d'Al au fer ou à l'acier réduit légèrement la vitesse d'attaque pourvu que la teneur soit suffisamment importante.

Des ajouts de Cr ou de Ni élargissent le domaine de température caractéristique de l'attaque lente à 465°-520°C pour ll% de Cr et à 440°-550°C pour des teneurs en Ni supérieure à 5%.

De faibles additions de Mo accroissent la vitesse d'attaque mais pour des teneurs suffisantes, cette dernière diminue de telle sorte qu'à 5% de Mo l'attaque est moins sévère que pour un acier sans Mo.

#### 2.5.7. Influence des gaz. (6)

Jusqu'à 0.02% de N<sub>2</sub> dans l'acier, on n'observe aucune différence dans la cinétique de galvanisation. Toutefois la nitruration diminue l'agressivité du zinc fondu bien que dans ce cas l'épaisseur de la phase  $\zeta$  soit augmentée par rapport aux autres intermétalliques. a forme d'aurides est sussentible dans

. ایر م مرب

L'oxygène sous forme d'oxydes est susceptible dans certains cas de donner lieu à la formation de dépôts épais.

L'hydrogène résultant le plus souvent du décapage peut provoquer une turbulence au moment de sa libération de l'acier au cours de la galvanisation et accroître la vitesse d'attaque.

## 2.6. INFLUENCE D'ELEMENTS D'ADDITION DANS LE BAIN DE GALVANISATION AUTRE QUE L'AL.

Dans la pratique courante le bain de galvanisation est rarement pur. Certains ajouts sont effectués délibérement en vue d'améliorer les caractéristiques des dépôts alors que d'autres impuretés pouvant nuire au revêtement sont évitées dans la mesure du possible.

## 2.6.1. Influence du fer dans le zinc. (51)(62)(66)

Nous avons déjà eu l'occasion précédemment de soulever ce problème.

La solubilité du fer dans le zinc est très faible à  $450^{\circ}$ C, de l'ordre de 0,054% en poids et passe à 0,139% à  $500^{\circ}$ C(66). Le tracé du log de la solubilité du fer en fonction de  $\frac{1}{T}$  conduit à 2 lignes droites de pentes différentes dont l'intersection se situe aux alentours de 525°C, température correspondant à la transformation de  $\zeta$  en  $\delta$ . Ceci confirme d'ailleurs que  $\zeta$  est en équilibre avec le zinc liquide jusqu'à 525°C.

Le fer présent dans le bain conduit à la formation de mattes qui se déposent le plus souvent au fond de la cuve. Ce phénomène peut conduire à une augmentation de la viscosité du bain et ainsi à une réduction de la mouillabilité de l'acier. Le contrôle de la composition du bain permet de garder relativement basse la quantité de mattes formées.

La composition des mattes dépend de celle de l'acier et du bain et est géneralement plus complexe qu'un simple composé Fe-Zn.

La vitesse d'attaque est plus grande dans les bains saturés en fer mais l'effet est surtout marqué pour des températures supérieures à 520°C.

### 2.6.2. Influence du plomb présent dans le zinc (67)(68)(69)(70).

Le plomb est souvent présent comme "impureté" normale et traditionnelle dans les lingots de zinc et est de plus ajouté souvent intentionnellement dans les bains jusqu'à des teneurs de l'ordre de 2%.

En fonction des solubilités mutuelles limitées du zinc et du plomb (à 450°C, 1,2% pour le Pb dans le Zn et 7% pour le zinc dans le Pb), tout excès de plomb se traduit par la formation d'une couche liquide en cet élément au fond de la cuve, ce qui en facilite le "démattage" (enlèvement des mattes).

Le plomb est généralement emprisonné sous la forme de nodule dans le dépôt de zinc mais il a peu d'effet sur la qualité, l'épaisseur, la ductilité et la résistance à la corrosion en l'absence d'Al des revêtements de galvanisation.

## 2.6.3. Influence du cuivre dans le zinc (71)(72).

Des additions de cuivre jusqu'à 0.8-1% augmentent l'épaisseur du dépôt de zinc et accroissent sa résistance à la corrosion mais augmentent également la quantité de mattes formées. Au-delà de ces teneurs, l'influence est plus mitigée sur la prise en zinc.

Au début de la réaction, la structure classique constituée des couches compactes apparait. Le cuivre par diffusion conduit alors à la formation de cristaux mixtes à l'interface et de là au détachement de la phase  $\zeta$ , qui se reformera par après pour croître à nouveau rapidement. Durant cette période la perte en fer est accélérée mais dès que la nouvelle phase  $\zeta$  est stabilisée, la cinétique redevient normale.

Ainsi si pour des durées courtes d'immersion, l'épaisseur du dépôt est accrue on n'observe plus aucune différence pour des temps longs de galvanisation.

La présence simultanée de Cu et d'Al semble conduire à une neutralisation réciproque des effets des éléments.

2.6.4. Influence du cadmium dans le zinc (73)(74)(6).

En raison de la formation d'une couche  $\Gamma$  discontinue, des additions de Q.5 à 10% de Cd dans le zinc accroissent la vitesse de réaction Fe-Zn et déplacent le domaine d'attaque linéaire vers les basses températures.

Au-dessus de 45% de Cd, la phase  $\zeta$  disparaît et seuls de gros cristaux de  $\delta_1$  subsistent dans le dépôt.

Pour des teneurs supérieures à 90%, le fer se dissous directement dans le zinc sans plus former d'intermétallique Fe-Zn.

## 2.6.5.Influence d'autres éléments dans le zinc (51)(75)(76)(77)(6).

Le silicium ajouté dans le bain de zinc a tendance à se combiner avec le fer pour former des intermétalliques Fe-Si qui s'accumulent dans le métal fondu sous la forme de mattes.

Jusqu'à 0.6% en poids, le Mg accroît la vitesse de réaction. Au-delà de cette teneur ,l'attaque diminue en intensité.

Le manganèse (0.5%) favorise la formation de couches  $\delta_1$  et  $\zeta$  compactes et affecte le procédé de diffusion à l'interface  $\zeta - \delta_1$ . De plus grandes quantités (1.5-5%) améliorent la résistance à la corrosion, l'adhérence et la formabilité du dépôt.

L'étain et l'antimoine influencent la cristallisation de la phase externe  $\eta$ . Chacun de ces éléments forment des eutectiques avec le zinc qui provoquent durant la solidification le développement de larges fleurs.

L'argent accélère la croissance du dépôt alors qu'à l'inverse le Cr, Ni, Ti, V et Zr sont des inhibiteurs efficaces de la réaction Fe-Zn. Ces derniers éléments ont tendance à former des composés ternaires à l'interface  $\zeta - \eta$  et à réduire l'épaisseur de la phase  $\zeta$ .

## 2.7. INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE DE L'ACIER. (78) (79) (80) (81)

L'état de la surface de l'acier, par exemple, la rugosité ou l'état de contrainte influence la cinétique de galvanisation, la structure et l'aspect des revêtements de zinc. La littérature est toutefois quelque peu contradictoire à ce sujet. Il semble que l'état superficiel de l'acier contrecarre l'influence de certains éléments présents dans le fer ou le zinc fondu.

Dans le cas des aciers au silicium par exemple, le fait de grenailler la surface diminue la vitesse de réaction fer-zinc et conduit à la formation de structures compactes de type de celles rencontrées avec les aciers effervescents.

En ce qui concerne les bains aluminiés, le grenaillage supprime l'effet inhibiteur de l'Al existant pour les aciers qui auraient été uniquement décapés à l'acide.

Il est encore très difficile de déterminer la part respective de la rugosité et de l'état de contrainte dans l'influence exercée sur la galvanisation.

Des monocristaux de fer traités par décapage chimique, polissage mécanique et grenaillage puis galvanisés sous une atmosphère d'hydrogène conduisent à une réaction de galvanisation plus vive.

D'un autre côté, une surface limée ou rabottée par opposition à une surface décapée, conduit à une attaque accrue. Par contre, après de longues durées d'immersion (6h) ou un traitement thermique (recuit) préalable des surfaces limées ou rabottées la structure du dépôt redevient normale.

La formation "en barbe" ne résulte toutefois pas uniquement de la déformation à froid car si le dépôt de galvanisation réalisé sur une surface rabottée et recuite est enlevé par décapage et galvanisation répétée, l'effet "en barbe" apparaît de la même façon. Il est incontestable que la rugosité joue un rôle très important sur la prise en zinc. Dans le cas de fils galvanisés, par exemple. GLADMAN et al (39) ont montré que l'épaisseur de la couche de galvanisation augmente considérablement avec la rugosité du produit et que cela provient également en partie du fait que sur les zones convexes, il y a éclatement de la phase ( et croissance accélérée de cette dernière.

L'accroissement de rugosité améliore l'adhérence du revêtement.

Des effets "en barbe" identiques ont été observés également au-dessus de "marqueurs" inertes (oxydes, nitrures, ...) placés à la surface de fer ARMCO.

Le skin-pass produit une surface plus lisse mais requiert un travail de déformation important sur les joints durs en saillie. Cela conduit à la formation de dépôts de zinc plus épais résultant davantage de la déformation superficielle que de la rugosité.

En matière d'influence de l'état de surface de l'acier avant galvanisation, le travail effectué par HANSEL (57)(82) paraît particulièrement intéressant car il tient compte également de la composition des aciers et en particulier des teneurs en Si et en P.

En se basant sur la galvanisation (450° - 8 min) de différents aciers dans un bain de zinc classique (99.5% Zn), HANSEL remarque que la fonction reliant la prise en zinc au paramètre Si + P dépend de l'état de surface de l'acier

- à l'état laminé à chaud, la fonction à l'allure de Sandelin auquelle nous sommes familier<sup>s</sup> (le pic de Sandelin se situant entre 0,06 et 0,12% de Si + 8%);
- à l'état poli, il y a déjà un accroissement extrêmement important de l'épaisseur du dépôt pour une valeur du paramètre Si + P en moyenne de l'ordre de 0,04%. Des aciers polis avec des teneurs aussi faibles que 0,005% de Si ont conduit

à des dépôts très épais de zinc. Pour des teneurs en Si+P supérieures à 0,18% la prise en zinc sur échantillons polis suit une évolution identique à celle des aciers laminés à chaud ;

- à l'état grenaillé (avec corindon 125-250 µm), le pic de Sandelin disparaît mais la prise en zinc devient plus importante que pour les produits laminés à chaud au-delà de 0,18% (Si+P%).

En ce qui concerne la structure, le polissage tend à conduire pour des teneurs faibles du paramètres Si+P à des structures du type Sandelin constituées par de fins cristaux de  $\zeta$  noyés dans la phase  $\eta$ .

Le laminage à froid sur des aciers à faibles teneurs en Si et en P qui à l'état laminé à chaud se galvanisent avec formation d'un dépôt identique à celui des nuances effervescentes peut conduire à la formation de dépôts très irréguliers et épais.

Le laminage à froid tend donc comme le polissage mais dans une moindre mesure à abaisser la valeur minimale du paramètre Si+P correspondant au pic de Sandelin.

Il est en pratique souvent admis que la réalisation de plusieurs décapages et galvanisations successifs de pièces présentant des dépôts épais à la première galvanisation est susceptible de solutionner les problèmes. HANSEL a montré que cette observation n'est guère confirmée par l'étude et que dans le cas de surface polie, plusieurs galvanisations successives conduisent le plus souvent à des dépôts de galvanisation encore plus épais et irréguliers.

## 2.8. EFFETS DE LA GEOMETRIE DES MATERIAUX ET DE LEUR ETAT DE TENSION.

Des états de contraintes de traction ou de compression peuvent apparaître dans les couches de galvanisation en raison de différences volumiques dans les produits de réaction ou de la géométrie des matériaux (coins convexes ou concaves par exemple ). Durant un refroidissement rapide, des fissures peuvent apparaître en raison de la différence entre les coefficients de dilatation thermique des divers constituants.

En ce qui concerne l'effet des différences volumiques, comme il a déjà été mentionné précédemment, la galvanisation sur une face de fins feuillards de fer courbe les échantillons.

Une pression extérieure peut également être volontairement appliquée (6). Une pression externe suffisante appliquée à la surface de la couche en croissance conduit à une structure de type compacte et une attaque parabolique même à des températures où la cinétique de réaction est normalement linéaire.

Des coins convexes peuvent conduire à une déstabilisation de la phase ( et à l'établissement d'une cinétique linéaire même à 450°C.

## 2.9 . INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE. (52)

La vitesse de chauffage <u>a</u> certainement une grande influence sur la réaction fer-zinc car le dépôt se forme dès que le gradient de températures est suffisant pour que de l'énergie soit communiquée à la transformation endothermique. Le préchauffage des échantillons peut donc modifier quelque peu la galvanisation.

Une vitesse lente de chauffage jusqu'à 500°C conduit à la formation initiale de ( qui disparaît graduellement au cours du maintien à cette température.

Une vitesse rapide ne s'accompagne pas de la germina-tion de la phase  $\zeta$  .

2.10. INFLUENCE DE LA VITESSE DE RETRAIT.

La vitesse de retrait de la pièce du bain de galvanisation est très importante.

Elle conditionne en grande partie l'épaisseur totale du revêtement essentiellement dans le cas des courtes durées d'immersion pour lesquelles les intermétalliques n'ont pu avoir qu'une croissance limitée.

La figure 67 montre que la prise en zinc augmente avec la vitesse du produit, la galvanisation du fil étant ici prise en exemple (39).

Des courbes identiques existent dans le cas de la galvanisation en continu des tôles pour lesquelles les vitesses de lignes peuvent atteindre pour les installations les plus récentes près de 200 m/min (fig. 58)(83)

Dans le cas de la galvanisation en continu des tôles ou des fils, l'épaisseur finale du revêtement de zinc est ajustée et contrôlée au moyen de dispositifs d'essorage adéquats : - rouleaux essoreurs ou couteaux d'air ou à gaz pour les tôles, - charbon de bois, essorage sous gaz, ... pour les fils.

Dans le cas de la galvanisation à façon, aucun dispositif d'essorage n'est utilisé. La prise en zinc finale sera réglée par l'épaisseur de la couche d'intermétallique et par la quantité de zinc entraîné mécaniquement à la sortie du bain, dont une partie pourra elle aussi s'être transformée en composés Fe-Zn au cours du refroidissement des pièces à leur retrait du bain de zinc.

## - II.81 -

-----

• -

## BIBLIOGRAPHIE

(0)	SCHRAMM J Z. Metallk. <u>28</u> (1937) 222, <u>36</u> (1944) 203.
(1)	GELLINGS, GIERMAN, KOSTER et KUIT, Z. Metallk. 71(1980)70.
(2)	DAUPHIN, FOCT - Rapport interne Université de Lille. Diffusion.
(3)	GHONIEM, LÖHBERG, Metall <u>10</u> (1972) 1026.
(4)	BROWN, Acta Cryst., <u>15</u> (1962), 608.
(4')	DAUPHIN, FOCT - Spectrométrie Mösbauer des phases Γ <sub>l</sub> et Γ Mém. Scient.
(5)	GELLINGS, de BREE, GIERMAN - Z. Metallk. 70 (1979) 315.
(5')	PERROT,FOCT, DAUPHIN - Communication interne Université de Lille, 1983.
(6)	HORSTMANN - Reaction between iron and molten zinc, Published by Zinc Development Association (1978).
(7)	HORSTMANN, PETERS - Die Reaktionen zwischen Eisen und Zink Stahl und Eisen 1970, 90, 1106-1114, 1161-1164.
(8)	HORSTMANN, PETERS - The reactions between iron and zinc, 9th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing. Düsseldorf, June 1970, London, 1971, 75-106.
(9)	PELERIN, EMOND - Galvanisation des aciers au silicium, NF 15/77 - Zn 165 - décembre 1977.
(10)	GELLINGS, KOSTER, KUIT, FRANSEN ; Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds. Z. Metallk, <u>71</u> , (1980) 150.
(11)	CIGAN - Thèse Carnegie Institute of Technology (1960).
(12)	REUTNER, ENGELL - Elektrochemische Untersuchungen über die Thermodynamik der Intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink ; Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980), 11, 457.
(13)	GELLINGS, de BREE, GIERMAN - Synthesis and characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn compounds ; Z. Metallk. 70 (1979) 312.
(13')	DAUPHIN, PERROT - Thermodynamique de la décomposition méta- stable de la solution solide de zinc dans le Fer $\alpha$ : équi- libre $\alpha + \Gamma$ dans le système Fe-Zn ; Annales de chimie. Fr., 1982, 7, 681-688.

- (14) PELERIN Galvanisation des aciers au silicium -Revue bibliographique - NF 1/77 - Zn 151 - 1977.
- (15) REUTNER, ENGELL Elektrochemische Untersuchungen über die Bildungskinetik der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink und Eisen-Zink-Silicium ; Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980) 11, 463.
- (16) FERRIER, GALDON Etude fondamentale de la galvanisation. Convention CECA : Rapport IRSID 1979.
- (17) GELLINGS Mechanisms of the reaction between iron and liquid zinc : questions and problems. Proceedings du Symposium CRM-ILZRO - Liège 1975.
- (18) ALLEN, MACKOVIAK Corrosion Sci. 3, 87, 1963.
- (19) HARVEY J. Aust. Inst. Metals, 7, 17, 1962.
- (20) BASTIN, VAN LOO, RIECK : A new compound in the FE-Zn system -Z. Metallk. 68 (1977), n° 5, 359-361.
- (21) HABRAKEN Contribution to the knowledge of the mechanism of reaction of galvanizing INTERGALVA Paris 1979.
- (22) BABLIK, GOTZE, NELE Auftreken von Boertgefüge und Besonder heiten der Diffusions vorgänge bei der Bildung der Eisen -Zink - Legierungsschickten beim Fenerverzinken, Arch. Eisen hüttenwes. 1960, 31, 331-336.
- (23) HORSTMANN, PETERS : Der Augriff von Eisengersättigten Zinkschmelzers auf Eisen im Temperaturbereich von 540 bis 740°C. Arch. Eisenhüttenwes 1969, 40, 621-626.
- (24) PEARCE Galvanizing of silicon steels. Past-Present and Future. - Proceedings Symposium CRM-ILZRO - Liège 1975.
- (25) ONISHI, WAKAMATSU, MIURA Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Fe-Zn Diffusion Couples. Trans. J.I.M. 1974 - Vol. 15.
- (26) KOSTER, GODECKE Z. Metallk. 1970, 61, 649-658.
- (27) KOSTER, GODECKE 9th Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, June 1970, London (Proceedings).
- (28) HORSTMANN Stahl und Eisen. 1963, 83, 1467-1477.
- (28') HORSTMANN 7th Intern. Conference on Hot Dip Galvanizing, Paris, Une 1964, (Proceedings).
- (29) HORSTMANN Arch. Eisenhüttenwes. 1956, 27, 297-309.
- (30) HORSTMANN MOLISSA Arch. Eisenhüttenwes. 1956, 27, 413-418.

- (31) YAMAGUCHI, HISAMATSU Reaction Mechanism of the sheet Galvanizing - Trans. ISIJ, Vol. 19, 1979.
- (32) UREDNICEK, KIRKALDY Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminium to Liquid Zn (Fe) During Galvanizing at 450°C. Z. Metallk. Bd 64 (1973) Z.12.
- (33) BURKE The kinetics of phase transformations in metals. Pergamon Press, New York(1965).
- (34) YAMAGUCHI HISAMATSU Tetsu-to-Hagané, 59 (1973), 1944.
- (35) COOPER KINGERY J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964), 37.
- (36) ISHIDA Prints of symposium on brazing of metals; Japan Institute of Metals, tokyo (1973) 10.
- (37) HORSTMAN Reaction between liquid zinc and silicon free and silicon containing steels. Symposium CRM-ILZRO (1975) Liège.
- (38) SANDELIN, ROBERT Wire and Wire Products, <u>15</u> (11)655-676, 15 (2) 721-749, 16 (1) 28-35, 1940, 1941.
- (39) GALDMAN, HOLMES et PICKERING J. Iron Steel Institute 1973, 211,765.
- (40) FERRIER, GALDON, Influence de tiers éléments dans le fer sur la constitution des couches formées par des couples de diffusion Zn-Fe. Acad. Science Paris, t. 283 (1976).
- (41) SENDZIMIR, SZYMANN Neue Hütte, 14, 1976, 1962.
- (42) BABLIK Hot dip galvanizing, 3rd Edition New York, John Wiley and Sons Inc. 256, 1950.
- (43) DEVILLERS, NIESSEN Etude de la galvanisation des aciers au silicium, Mém. Scient. Rev. Met. LXX 1, nº 11, 1974.
- (44) KOSTER Metallurgie, dec. 1969, 215-229.
- (45) AMISTADI, KONECNY, YOUNG Very high temperature galvanizing 39th Annual Meeting of the AHDGA at Phoenix, Arizona, April 1974.
- (46) KREPSKI, LAUGHLIN The effect of bath and substrate additions on interface behavior during galvanizing. Met. Society of AIME (TMS paper selector F 80-1 (1980).
- (47) KREPSKI LAUGHLIN The role of interface energies in galvanized coating development - Paper presented at the International Conference on Metallurgical Coatings -San Diego - USA, April 1980.

- (48) GUTTMAN, NIESSEN Galvanizing silicon steels in aluminium containing baths. Proceeding of the Symposium CRM-ILZRO (Liège 1975).
- (49) HERRSCHAFT High Galvanizing Temperature ILZRO Publication 1981.
- (50) OSINSKI, BASTIN The reaction between Fe(Si) alloys and zinc at 668°K. Paper presented at INTERGALVA, London 1982.
- (51) KOGA, UCHIYAMA, AKI Reaction between carbon steel and liquid zinc - Journal of Japan Inst. Metals - vol. 44, n° 9 (1980), 1012-1018.
- (52) MACKOWIAK, SHORT Metallurgy of galvanized coatings -International Metals Reviews, 1979, n° 1.
- (53) David JONES Adhesion of galvanized coatings on tubes. British Steel Report.
- (54) FERRIER Répartion du phosphore dans les composés Fe-Zn formés à 400°C. Conséquence de cette répartition pour la galvanisation à chaud de l'acier. Mémoires et Etudes Scientifiques - Revue de Métallurgie - Mai 1980.
- (55) PELERIN, HOFFMANN, LEROY The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steels. Metall. Heft 9, 35, 1981, Seite 870.
- (56) WARNECKE, MEYER, SELIGE Hot dip galvanizing of hotrolled strip made from continuously cast steel -Paper presented at INTERGALVA - London 1982.
- (57) HANSEL Thick and irregular galvanized coatings Paper presented at INTERGALVA London 1982.
- (58) SZYMANSKA, BORZYNSKA, PASIERB The effect of an addition of aluminium to zinc on phase composition and morphology of the products of Fe-Zn reactions. Part I- rimming steel Archiwum Hutnictwa Tom XXII.
- (59) SZYMANSKA, BURZYNSKA, PASIERB The effect of an addition of aluminium to zinc on phase composition and morphology of the products of Fe-Zn reaction Part II - Silicon killed steels. Archiwum Hutnictwa, Tom XXIII, 1978, ZESZYT 1.
- (60) PRICE : Ph. D. Thesis University of Cambridge 1971.
- (61) SEBISTY : Proceeding of the 5th international hot dip galvanizing conference - Holland and Belgium 1958 - 241.
- (62) BABLIK, GOTZE, KUKACZKA Sheet Metal Ind. 1952, 29, 173.
- (63) JACKEL, BUHLER, MEYER Proceeding of the 9th International hot dip galvanizing Conference. Dusseldorf 1970, 107.

- (64) SEBISTY, RUDDLE Research Report N° R 255, Dept. of Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa 1972.
- (65) WEISTER, HORSTMANN Arch. Eisenhüttenwesen 1955, 26, 199.
- (66) SEREBRYAKOVA, SMIRNOV : Stal in English, 1965, 422.
- (67) HANSEN, ANDERKO Constitution of linary alloys, 737, 1958, New York, Mac Graw Hill.
- (68) AINSWORTH Metal Finishing 1975, 73, 83.
- (69) PEARCE Lead in the galvanizing spelter, Annual Meeting American Hot Dip Galvanizing Association, Houston Texas, 1973.
- (70) PALMER, THRESH, SEBISTY Proceeding of the 9th International Hot dip Galvanizing Conference - Düsseldorf 1970, 152.
- (71) RADEKER, FRIEHE : Bänder-Blecherohre 1967, 8, 13.
- (72) NELL Proceedings of the 9th International Hot Dip Galvanizing Conference, Düsseldorf 1970, 140.
- (73) LAMERON, HARVEY Lysaght Research Report n° 338, 1965, Australia.
- (74) HORSTMAN : Arch. Eisenhüttenwesen 1957, 28, 195.
- (75) RADEKER, FRIEHE Stal Eisen 1964, 84, 713
- (76) US Patent 3.505.042, 1970.
- (77) RYABOV, GRATSIANSKY UKR KHIM, ZH. 1964, 30, 883.
- (78) RUDDLE, SEBISTY Further surface treatment aspects in galvanizing Fe single crystals : Research Report n° R 271, Dpt of Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa ISF 3.
- (79) RUDDLE, SEBISTY Exploratory study on galvanizing iron single crystals, Technical Bulletin, n° R 247, Dpt of Energy Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa 1972.
- (80) RUDDLE, SEBISTY Study of surface treatment effects in galvanizing iron single crystals : Research Report n° R 258, Dept. of Energy Mines and Resources, Mines Branch Ottawa, 1972.
- (81) BALDWIN, PASSAULT Wire Products 1954, 29, 632.
- (82) HANSEL Zur Ursache von extrem dicken und ungleichmässigen Schichten bei der Feuerverzinkung - Metall. <u>34</u>, Jahrgang Heft 9, Sept. 1980.
- (83) THORNTON-GRAFF : An analytical description of the jet finishing. Process for hot Dip Metallic Coating on strip. Met. Trans., Vol. 7B, December 76.

(84) P. DREULLE et N. DREULLE - Galvanizing behavior of constructional steels - Symposium galvanizing Si containing steels. Liège 1975.

•

## TABLEAU I.

# CARACTERISTIQUES DES COMPOSES INTERMETALLIQUES Fe-Zn.

Phase Phase Phase (*)	Composé Compound Verbindung	⁰₀ Fe	S	ystème cristallin Crystal system Kristallstruktur		Densitë Density Dichte	Durete Hardness Härte (MPa)
Eta	Zn	0.03 0.03	Hexagonal Hexagonal Hexagonal	$a = 2.66 \overset{\circ}{A}$ , $a = 2.66 \overset{\circ}{A}$ ,	$c = 4.95 \stackrel{\circ}{\text{A}} \\ c = 4.95 \stackrel{\circ}{\text{A}} $	7.14 7.14	300 - 500
Zeta	FeZnia	5à 6 5to 6 5bis 6	Monoclinique Monoclinic Monoklinisch	a = 13.65  Å.c = 5.10  Å.a = 13.65  Å,c = 5.10  Å.	b = 7.61  Å $\beta = 128^{\circ}44$ b = 7.61  Å $\beta = 128^{\circ}44$	7.18 7.18	1800 - 2700
Delta	FeZn- FeZn:o	7 a 12 7 to 12 7 bis 12	Hexagonal Hexagonal Hexagonal	$a = 12.8 \stackrel{\text{A}}{\text{A}},$ $a = 12.8 \stackrel{\text{A}}{\text{A}},$	c = 57.6  Å c = 57.6  Å	7.25 7.25	2500 - 4500
Gamma	FeZna FeZnao FesZnaa	21 à 28 21 to 28 21 bis 28	Cubique Cubic Kubisch	a = 9Å		7.36 7.36	4500 - 5500

•• •\_ • II. 87

TABLEAU	I	I
---------	---	---

# CALCUL DE L'ACTIVATION DU FER $a_{Fe}$ A PARTIR DE CELLE DU ZINC $a_{Zn}$ SUIVANT LA RELATION DE GIBBS-DUHEM (10).

Phase	×Fe	(in 10-1 N · m <sup>-2</sup> )	8 <sub>Zn</sub>	a In	j	11	iny <sub>Fe</sub>	8 <sub>50</sub>
a*	1			1.08			0	1
- a	0.980	0.692	0.06	1.14	0.022	0.022	-0.0001	0.980
a	0.918	2.810	0.25	1.32	0.099	-0.098	-0.0001	0.917
Ē.	0.313	2.810	0.25	- 10.32			1.075	0.917
r	0.270	3.189	0.28	-13.14	-0.371	0.504	0.941	0.692
r	0.236	3.580	0.31	- 16.19	-0.700	1.021	0.754	0,502
Ċt.	0.235	3.580	0.31	- 16.36			0.754	0.502
r.	0.200	4.017	0.35	-20.67	~0.366	0.648	0.472	0.321
Ē.	0.185	4.205	0.37	-23.07	-0.537	0.968	0.306	0.251
ð.	0.138	4.205	0.37	44.4	_		0.598	0.251
d.	0.100	6.079	0.53	52.95	0.516	1.850	1.768	0.017
۵.	0.086	7.393	0.65	- 46.1	1.658	2.543	-3.603	0.0023
₹.	0.072	7.393	0.65	68.68	-			0.0023
ξ	0.067	11.451	1.00	15.45	5.637	0.136	9.217	6.7 x 10 <sup>-4</sup>

II.88

L

# TABLEAU III

Energie libre partielle  $g_{i}^{M}$  et intégrale  $g^{M}$  de Gibbs de formation (en KJ.g.atom<sup>-1</sup>) des composés intermétalliques Fe-Zn à 617°K.(10)

Phase	X <sub>Fe</sub>	ð <sub>fe</sub>	$-g_{\rm Fe}^{\rm M}$	a25	-gm	-g <sup>M</sup>
ζ	0.067	6.7 x 10 <sup>-6</sup>	61.1	1.00	0	3.7
	0.072	0.0023	31.1	0.05	2.2	4.1
d,	0.086	0.0023	31.1	0.65	2.2	4.7
	0.100	0.017	20.9	0.53	3.3	5.1
	0.132	0.251	7.1	0.37	5.1	5.4
٢,	0.185	0.251	7.1	0.37	5.1	5.5
•	0.200	0.321	5.8	0.35	5.4	5.5
	0.235	0.502	3.5	0.31	6.0	5.4
Г	0.236	0.502	3.5	0.31	6.0	5.4
	0.270	0.692	1.9	0.28	6.5	5.3
	0.313	0.917	0.4	0.25	7.1	5.0
a	0.918	0.917	0.4	0.25	7.1	0.9

- II.89 -

## TABLEAU IV

# COMPARAISON DE L'ENTHALPIE DE FORMATION $\Delta$ Hf D'ALLIAGES SOLIDES BINAIRES. (10)

Alloy	f (C <sub>A</sub> 3)	g (x)	-ΔH <sup>†</sup> (calc) kJ · g-atom <sup>-1</sup>	–Δ <i>H</i> <sup>f</sup> (exp) kJ : g-atom <sup>-1</sup>
FeZn <sub>13</sub> (ζ) FeZn <sub>10</sub> (ό <sub>1</sub> ) FeZn <sub>7</sub> (ό <sub>1</sub> ) FeZn <sub>4</sub> (Γ <sub>1</sub> ) FeZn <sub>3</sub> (Γ)	0.0687 0.0872 0.1198 0.1672 0.240	1.074 1.071 1.065 1.052 1.04	1.12 1.42 1.94 2.67 3.80	
Fe <sub>0.3</sub> Żn <sub>0</sub> , (Г) FeAl <sub>3</sub> FeAl <sub>2</sub>	0.256 0.240 0.310	1.03 1.05 1.04	4.00 22.2 28.4	28.0 27.2
CuZn <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> CuZn	0.375 0.240 0.351 0.375	1.04 1.02 1.00	5.51 7.91 8.30	25.5 8.4 12.1 9.2
AgZn <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> AgZn	0.240 0.351 0.375	0,.98 9.99 1	6.85 10.10 10.96	5.0 7.9 6.7

:

-

\*\* \*\*. . .

## TABLEAU V

Entropie et enthalpie du zinc pour les phases en équilibre du système Fe-Zn au-dessus de 420°C.(12)

Fe/Zn Phase	AŠ (3a) J/K mol	AH(3a) kJ/mol
$ \begin{array}{c} \alpha/\Gamma_{j} \\ \Gamma_{1}/\Gamma_{2} \\ \Gamma_{2}/\delta_{k} \\ \delta_{k}/\delta_{p} \\ \delta_{p}/\zeta \end{array} $	- 16,6 - 24,5 - 15,6 - 15,8 - 15,7	- 17,6 - 22,2 - 14,6 - 14,2 - 12,6

:

- II.91 -

TABLEAU VI

			r			\$	1	1	1 10	A1
Auteur I'						5		AL		
Allen 0,2					_			-		
Blickwede			0,1 - 0	),2		0.62	0.1	i – 0.28	-	
Bablik			-			-		-	0	5
Herschmann			0,2	2		0,66		-	-	
Horstmann			0,5			0,5		-		
Rowland			0,13	3		0,53		0,31	-	
Onishi			0,21			0,55		0,42	0,	44
			Г		δ <sub>1K</sub>	δ <sub>1p</sub>		ζ	1	IOTAL
Acier doux			0,17		0,62	0,53		0,23	0,4	- 0,5
Fer Armco 10/0	6		0,36		0,46			0,30		0,4
Fer Armco 90µ	ł		0,33		0,50		0,52		0,40 0,4	
Fer Armco 200#	/*		0,36		0,49	0,44		0,43	0,4	
* Essais sur f	<sup>2</sup> er Armco a	avec ur	ne taille moyenne	e de grain respe	ectivemnt de 10µ	, 90 <sup>44</sup> et 200 <sup>44</sup> .				
b. Constante silicium	es des vite en fonctio	esses p on de l	paraboliques (g <sup>2</sup> la température.	.m <sup>-4</sup> .min <sup>-1</sup> ) et 1	linéaires (g.m <sup>-2</sup>	.min <sup>-1</sup> )(repérées	par un astéri:	sque) our le fer	à diverses tener	irs en
Teneur					ang da kanan sa kanan kanan sa kanan s	Températu	re °C			
en Si % poids	450		470	480	490	500	510	520	530	540
0	87		117	144	363	7.3*	5.4*	626	236	257
0.20	99		171	462	7.7*	12.5*	9.2	-	266	277
0.31	-		164	588	12.3*	16.3*	13.6*	5.9*	270	282
0.54	131		4.3*	13*	17.6*	19.6*	17.2*	8.5*	306	316
0.75	7.2	2*	18.6*	24.9*	24.4*	24.9*	23.5*	19.4*	338	358
4.86	82		100	. 107	125	132	152	220	167	183

.

Valeurs expérimentales de l'exposant n de l'équation décrivant la cinétique de galvanisation pour des températures comprises entre 450°C et 480°C.(14)

- II.92

1

## TABLEAU VII

DONNEES DE LA LITTERATURE POUR LA DIFFUSION DU SYSTEME Fe-Zn. (15)

Verfasser	Untersuchungs- verfahren	Temperaturbereich °C	Phase -	Vorwiegende Diffusion	<i>∆H</i> ™ kJ/mol	D <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> /s	Fe %
H. Suzuki v. a. <sup>6</sup> )	a)	700 bis 1000	a-(Fe, Zn)		213	1,86 (700°C)	88.7
S. Budurov u. a. <sup>7</sup> )	1)	950 bis 1151	a-(Fc, Zn)	-	226	2,61 (1000°C)	\$7,6
H. Suzuki u. a. <sup>8</sup> )	· 2)	500 bis 600	Γ.	Zn	-	-	<b>-</b>
D. Horstmann <sup>2</sup> )	b)	bis 480; 530 bis 620	Γ - · · δ <sub>1</sub>	-	60,3 95,4	-	-
Y. Wakamatsu u. a. <sup>9</sup> )	b)	468 bis 525	Γ Γ <sub>1</sub> δ <sub>1</sub>	- Zn	92.1 80.4 77.9	1,05 · 10 <sup>-3</sup> 2,04 · 10 <sup>-4</sup> 1,02 · 10 <sup>-3</sup>	28 ~ 29 ~ 20 10
M. Onishi u. a. <sup>10</sup> )	c)	240 bis 410	δ1 ζ	Zn	94,1 62,3		-
M. Onishi u. a. <sup>11</sup> )	c)	240 bis 320	Z	-	74,9	4,25 · 10 <sup>-3</sup>	6,1

a) Diffusionspaar Eisen-Zinkdampf, b) Diffusionspaar Eisen-Zinkschmelze, c) Zink auf Eisen elektrolytisch abgeschieden und geglüht

٠.



1I.9

ω ι - II.94 -

## TABLEAU VIII

# VALEURS DE A<sub>i</sub> ET B<sub>i</sub>.

tt	A i	Bi
t <sub>1</sub>	$4.79 \times 10^{-14}$	2.35 x $10^{4}$
t <sub>2</sub>	2.95 × 10 <sup>-15</sup>	2.59 x $10^{4}$
t <sub>3</sub>	2.95 × 10 <sup>-16</sup>	2.68 x $10^{4}$
t <sub>4</sub>	7.24 × 10 <sup>-17</sup>	3.09 x $10^{4}$
t <sub>5</sub>	5.50 × 10 <sup>-20</sup>	3.80 x $10^{4}$

.

## TABLEAU IX

## DIFFUSION PATHS ON THE ISOTHERM.

Number	Diffusion path
1	1-5-21
2-1	- 2-21
2-2	3-9-23
3-1	3-22
-	13-12-11-26-23
3-2	3-9-23
	13-12-11-26-23
4-1	13-12-11-10-23
4-2	13-12-11-10-24
4-3	13-12-11-10-15-18-25
5-1	13-12-11-17-16-15-23
5-2	13-12-11-17-16-24
5-3	13-12-11-17-16-18-25
6	13-12-11-17-20-19-25



:

## TABLEAU X.

# ANALYSE CHIMIQUE $10^{-3}$ % (SUR PRODUIT).

Repère	с	S	Mn	Si	P	Epaisseur moyenne µ	Si +2.5 P
J 1	47	26	230	7	25	60	70
J 2	44	17	215	19	33	135	102
J 3	72	15	230	19	32	120	99
J 4	50	20	272	24	29	135	97
J 5	72	16	250	18	29	100	91
J 6	47	22	247	25	14	70	60
J 7	62	14	305	25	11	60	53
J 8	-	-	-	24	10	60	49
J 9	-	-	-	20	11	55	48
J 10	-	-	-	24	9	65	47
J 11	-		-	22	12	65	52
J 12	50	19.	253	25	13	66	58
J 13	-	-	-	22	28	60	92 .
J 14	-	-	-	21	24	70	81
J 15	-	-	-	21	23	60	79
J 16	-	-	-	21	17	60	64
J 17	50	16	220	23	6	60	38
J 18	-	-	-	20	21	60	: 73

TABLEAU VII

DONNEES DE LA LITTERATURE POUR LA DIFFUSION DU SYSTEME Fe-Zn.

1

							-
Verfasser	Untersuchungs-	Temperaturbereich	Phase -	Vorviegende	AH'	8	æ
		ာ	•	Diffusioa	kJ/mol	cm <sup>2</sup> /s	×
H. Suzuki u. a. <sup>6</sup> )	â	700 bis 1000	a-(Fe, Zn)	1.	213	1 \$6 (700°C)	1 40
S. Budurov u. a. <sup>7</sup> )	1	950 bis 1151	a-(Fe, Zn)	e	226		80./
H. Suzuki u. a. <sup>1</sup> )	(	500 bis 600	~	Zn	}		0, 10
D. Horstmann <sup>2</sup> )	(q	bis 480;		ļ •			;
		530 bis 620	۰ م ا	. •	95.4	8 8	•
Y. Wakamatsu u. a. <sup>9</sup> )	(q	468 bis 525	۲,	•	92.1	1.05 - 10 <sup>-3</sup>	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
		•		1	80.4	2.04 - 10-4	
9	•		¢1	Zn Z	6.11	1,02 · 10 <sup>-1</sup>	0
M. Uaishi u. a. ")	Û	240 bis 410	٩٢	Zn	<b>R.</b> 1	1	•
		•	~	1	62,3	•	1
M. Onisri u. A.	c)	240 bis 320	2	1	74.9	4,25 - 10 <sup>-3</sup>	- 6.1

a) Diffusionspaar Eisen-Zinkdampf, b) Diffusionspaar Eisen-Zinkschmelze, c) Zink auf Eisen elektrolytisch abgeschieden und geglüht

BUS

: ,

· II.97 -







Fig. 2 - Diagramme de phaase proposé par Gellings (1)







Fig. 4 - Réactions possibles pour atteindre l'équilibre (6)(7)(8).



Fig. 5 - Activités du fer  $a_{Fe}$  et du zinc  $a_{Zn}$  en fonction de la composition  $X_{Fe}$  du système Fe-Zn (10).

- II.101 -

- II.102 -



Fig. 6 - Energie libre intégrale de Gibbs de formation  $g^M$  des phases Fe-Zn.

étude de Gelling et al (10)

---- étude de Cigan (ll) ---- étude de Gelling mais avec les valeurs  $a_{Zn}$  de Cigan pour  $X_{Fe} > 0.34^{-1}$ 



Fig. 7 - Activité du zinc dans le système Fe-Zn (12)




BUS

- IL103-



Fig. 9 - Dépendance vis à vis de la température des constants  $k_p$  de vitesse de croissance parabolique de phases  $\Gamma_1$ ,  $\delta_k$  et  $\delta_p$ .

- II.105 -



Fig. 10 - Croissance des composés Fe-Zn. Cas du fer pur ou allié de certains éléments (16).



Fig. ll - Evolution de la perte en fer en fonction de la durée d'immersion (17).

- II.106 -



- II.107 -



Fig. 13 - Formation des couches d'alliages au voisinage d'un coin (6)





Fig. 14.a - Application de la règle des tangentes au diagramme Fe-Zn (21).



Fig. 14.b - Application de la règle des tangentes au diagramme Fe-Zn (21)

- II.110 -



- II.111 -

Fig. 15 - Fer laminé distordu après galvanisation (22).



Fig. 16 - Déplacement des frontières de phases durant la réaction Fe-Zn (22).

- II. 112 -



Fig. 17 - Equilibre stable et métastable entre les phases  $\zeta$  et  $\delta_1$  et le zinc fondu contenant du fer (22)



. Fig. 18 - Cinétiques de croissance de  $\Gamma$  et  $\delta_1$  à différentes températures (23).

t,

- II.113 -



Fig. 19 - Influence de la température sur les paramètres c' de croissance des phases  $\Gamma$  et  $\delta_1$  (7).



Fig. 20 - Variation de la perte en fer en fonction de la durée d'immersion et de la température de galvanisation (23)

Fig. 22 1 Dépendance vis-à-vis d pour la réaction : linéaire (23). s de la Fe-Zn . ไล inb température lui suit un loi coefficient de type



Fig. 21 1 Dépendance des Fe-Zn suivant une paramèt: ine loi d de type ρ ወ rt relatifs à parabolique la réaction (23)



1

HI.

114

1



Fig. 23 - Evolution de l'excès de fer en fonction de la température de galvanisation (24).



Fig. 24 - Evolution de la prise en zinc en fonction de la température de galvanisation (24).

BUG

- II.115 -

- II.116 -



Fig. 25 - Evolution de l'épaisseur des phases  $\zeta$ ,  $\delta_1$  et  $\delta$  et de la couche totale en fonction de la raciñe carrée de la durée de diffusion ( 300°C) (25)



Fig. 26 - Evolution de l'épaisseur des phases  $\zeta, \delta_1$  et  $\delta$  et de la couche totale en fonction de la raciñe carrée de la durée de diffusion (340°C) (25).

- II117 -



Fig. 27 - Evolution de l'épaisseur des phases  $\zeta, \delta_1$  et  $\delta$  et de la couche totale en fonction de la raciñe carrée de la durée de diffusion (380°C) (25).



Fig. 28 - Logarithmes de l'épaisseur des couches  $\langle , \delta_1, \sigma$  et de la couche totale en fonction du logarithme de la durée de diffusion (410°C) (25).

- II.118 -

- Fe ( Zn ) Formation, Parabalical Growth
  Fe ( ) 1, ( Zn ) 4, Formation
  Fe ( 4, ( Zn ) Formation
  A paped Growth at 1,
  Fe ( 4, ( Zn ) Formation of Thin Double Layer (Double F Layer)
  Fe ( c, 1, 2, 1, ( Zn ) Formation of Compact 4,
  Rapid Growth of Paliesde 4,
- Fig. 29 Mode de formation et de croissance des phases intermédiaires. Du second au 5eme processus la phase  $\delta_1$  peut être detype palissade (25).



Fig. 30 - Evolution de la teneur en fer dans la zone de diffusion à 350°C, durée de diffusion A) 4 heures - B) 16 heures (25)



Fig. 31 - Mouvement des interfaces entre phases dans un couple de diffusion Fe-Zn à 300°C.

- II.119 -





Fig. 32 - Section isotherme à 500°C du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Zn-Al (26, 27).

- II.121 -



Fig. 33 - Structure des couches d'alliages formées dans un bain de zinc à 0.08% d'Al à 435°C après différentes durées d'immersion a) 15 sec, b) 30 sec, C) 90 sec (28)(29)





Fig. 34 - Durée d'inhibition pour la transition l- à différentes températures et teneurs en Al du bain de galvanisation (28)(29).



- II.122-

e) 0.1% AI, 440°C, 1 h (according to Bablik) 310:1.



Fig. 35 - Structure des couches d'alliages pour des teneurs en Al comprises entre 0,10 et 4% dans le bain de zinc (6).



Fig. 35(suite) - Structure des couches d'alliages pour des teneurs en Al comprises entre 0,10 et 4% dans le bain de zinc (6).

- II.124 -



Fig. 36 - Evolution de la perte en fer en fonction de la durée de galvanisation pour différentes teneurs en Al dans le bain de zinc maintenu à 480°C (29) (30).

. . - II.125 -



Fig. 37 - Dépendance de la durée d'inhibition en fonction de la teneur en Al du bain à différentes températures de galvanisation (29)(30).



Fig. 38 - Teneur critique en Al à différentes températures de galvanisation (29)(30).

- II.126 -



Fig. 39 - Coefficient a relatif à la durée d'inhibition en fonc-Lion de la température de galvanisation (29)(30).



Fig. 40 - Dépendance de la durée d'inhibition en fonction de la teneur en Al du bain et de la température (6).

- II.127 -



Fig. 41 - Variation de la teneur en Al à la surface du fer au cours de la réaction de galvanisation (6).



Fig. 42 - Chemin de réaction dans les bains de zinc contenant de l'Al.



Fig. 43 - Coupe isotherme schématique du système Fe-Zn-Al à 500°C avec les chemins de diffusion proposés.

- II.128 -

- II.129 -



Fig. 44 - Structures des couches d'alliage Fe Zn suivant les chemins de diffusion dans un bain de galvanisation contenant de l'Al (31).

Alls



Fig. 45 - Relation entre la teneur en Fe dans les couches d'alliage et la durée d'immersion pour différentes teneurs en Al.(31)



Fig. 46 - Relation entre l'inverse de la teneur en Fe dans les couches d'alliage et le logarithme du temps d'immersion pour différentes teneurs en Al. (31)

- II.132 -

, F



Fig. 47 - Pourcentage de transformation de Fe $_2$  Al $_5$  en  $\delta$  pour différente teneur en Al du bain.



Fig. 48 - Relation entre ln (1/ -y) et le temps d'immersion en échelle bilogarithmique.

. .





- II.133 -

- II.134 -



Fig. 50 - Relation entre  $ln(n_s-n_o)(n_s-n)$  et le temps d'immersion pour différentes teneurs en Al.(31)



Fig. 51 - Valeur de la constante K en fonction des conditions de galvanisation. (31)



- II.136 -

ь.



Fig. 53 - Epaisseur du revêtement en fonction de la teneur en Si.(37)







-1

II.137 -

1

- II.138 -

,



Fig. 56 - Dépendance de l'ordre de la réaction fer-zinc en fonction de la température et de la teneur en silicium de l'acier (37).


Fig. 57- Epaisseur du revêtement de galvanisation en fonction du temps d'immersion pour différents aciers à teneur en Si variable (39).





Fig. 58 - Coupe du diagramme ternaire Fe Zn Si pour 25% de Zn.

- II.139 -



Fig. 59 - Germe de solidification. Angle de contact et énergies interfaciales.

 $r \in \frac{x_1}{y_1}$ 



Fig. 60 - Epaisseur des couches d'alliage Fe-Zn en fonction du temps d'immersion et de la température de galvanisation.(45)

- II.141 -

- II.142 -



Fig.61 - Epaisseur des couches d'alliage Fe-Zn en fonction de la teneur en Si. (45)

- II.143 -



Fig. 62 - Prise en zinc en fonction de la température de galvanisation pour différents aciers à teneur en Si variable (49).

BUS



Fig. 63 - Influence du phosphore sur l'épaisseur des revêtements de galvanisation (55).



Fig. 64 - Influence du silicium sur l'épaisseur des revêtements de galvanisation (55).



Fig. 65 - Influence du phosphore sur l'épaisseur des revêtements de galvanisation (55).



- II.145 -







Fig. 67 - Influence de la vitesse de ligne (vitesse de retrait) sur l'épaisseur des revêtements de galvanisation du fil (39).



Fig. 68 - Influence de la vitesse de ligne sur l'épaisseur des revêtements de galvanisation de tôles (83).

- II.147 -

#### CHAPITRE III

REMEDES PROPOSES AU PROBLEME DE LA GALVANISATION DES ACIERS SEMI-CALMES OU CALMES AU SILICIUM.

#### 3.1. SPECIFICATION DE LA COMPOSITION DE L'ACIER.

En résumé du chapitre précédant il ressort que se trouvant à un certain moment en présence de revêtements de galvanisation de qualité médiocre, on pouvait au départ se poser la question de savoir si l'apparition de nouveaux modes d'élaboration de l'acier et en particulier les diverses techniques de calmage n'étaient pas responsables des difficultés rencontrées. Afin de répondre à cette question, des aciers, qui au point de vue aciérie, se caractérisaient par des histoires différentes ont été examinés. Il est apparu que l'ensemble des nuances conduisant à un dépôt de galvanisation anormal se caractérisait par un dénominateur commun, à savoir la teneur en silicium qui est donc bien le facteur essentiel responsable du problème posé.

Un compromis fut adopté entre sidérurgistes et galvanisateurs de certains pays, les intéressés gardant toutefois en mémoire que les difficultés d'application que ce compromis suscitait, lui imposait inévitablement un caractère provisoire. Une teneur critique en silicium à ne pas dépasser dans l'acier, Fut établie à titre temporaire afin de définir une classe "d'aciers galvanisables" : ce niveau fut fixé à 0,04% de Si.

En toute logique, en fonction des travaux plus récents on serait amené à imposer une condition supplémentaire quant à la teneur en P : Si + 2.5 P < 0.09% (1).

### - III.2 -

D'un point de vue pratique,il est incontestable que ces restrictions entraînent chez le sidérurgiste des contraintes au niveau de l'élaboration qui ne sont pas toujours admisssibles en fonction de l'évolution des techniques d'aciérie et des qualités d'acier (caractéristiques mécaniques) demandées : ces contraintes s'accompagnent généralement d'un surcoût de l'acier à galvaniser.

D'autre part, il est certain que la plupart des galvanisateurs voire des clients eux-mêmes qui se seront approvisionnés, par des intermédiaires ne connaissent pas la composition chimique de leurs aciers.

Bien que certaines méthodes analytiques aient été développées pour déterminer de façon relativement simple le niveau de Si dans l'acier, elles sont d'un usage peu courant et à la limite peu utiles (2).

Les aciers utilisés pour une pièce peuvent provenir de lots et de coulées fort différentes ce qui rend le contrôle analytique sur l'ensemble des pièces fastidieux et coûteux. Ce sera donc le plus souvent a posteriori une fois les pièces galvanisées que les défauts se manifesteront.

## 3.2. MODIFICATION DE LA PREPARATION DE SURFACE AVANT GALVANISATION.

## 3.2.1. Modification du flux et prétraitement.

Une idée directrice dans la recherche d'une solution au problème du silicium est la réalisation d'un prétraitement de surface en vue d'inhiber la croissance anormale des couches d'intermétalliques ou tout au moins de la modifier favorablement dans le cas de la galvanisation des aciers semi-calmés ou calmés.

:

De tels changements pourraient être obtenus par exemple en raison de la formation d'un composé stable avec le silicium qui extrairait cet élément de la réaction acier-zinc fondu. La modification du processus de préparation de la surface avant galvanisation réside en l'utilisation en tant que préflux ou flux de couvert (en galvanisation humide) de composés de sels chimiques contenant des métaux dont l'influence bénéfique a été mise en évidence par AMISTADI et al (3) dans une étude sur les éléments d'alliage dans le bain de zinc. Les sels choisis se caractérisaient par des propriétés satisfaisantes en fonction des points de fusion et d'ébullition, la solubilité dans l'eau, le prix et la manutention. Les sels utilisés sont les suivants :

1. nitrate de nickel hexahydraté : Ni  $(NO_3)_2 \ {}^{6H_2O}_2$ 2. chlorure de nickel hexahydraté : NiCl<sub>2</sub>,  ${}^{6H_2O}_2$ 3. sulfate de nickel hexahydraté : NiSO<sub>4</sub>.  ${}^{6H_2O}_4$ 4. sulfate de nickel ammoniaqué :  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ .  ${}^{6H_2O}_2$ 5. dichromate d'ammonium :  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 6. chlorure de chrome hexahydraté :  $CrCl_2$ .  ${}^{6H_2O}_2$ 7. nitrate de chrome :  $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ 8. trichlorure de titane :  $TiCl_3$ 9. tétrachlorure de titane :  $TiCl_4$ 10. dichlorure de manganèse :  $MnCl_2$ .  ${}^{4H_2O}_2$ .

Des solutions aqueuses comportant de 15 à 30% poids d'un de ces sels avec du chlorure de zinc ammoniaqué ont été étudiées en tant que préflux en galvanisation sèche, ou préflux en addition avec un couvert de flux ZnCl<sub>2</sub>.NH<sub>4</sub>Cl ou inversement en galvanisation humide. Les examens réalisés sur les échantillons ainsi traités et galvanisés n'ont montré aucune amélioration importante au point de vue de la prise en zinc des aciers au silicium.

- III.3 -

ration de la galvanisation des aciers au Si. (4)

Un dépôt de Ni sur l'acier réalisé par voie électrolytique ou voie chimique (solution à 70°C contenant 5% NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 10% NaCl, 10% glucose, 75% H<sub>2</sub>O ou 5% NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 5% NaCl, 30% glucose, 60% H<sub>2</sub>O) entraîne une diminution très nette de la prise en zinc (100  $\mu$ m à la place de 250/4m ou plus) et à la formation de couches compactes d'intermétalliques pour les aciers du type Sandelin mais n'a aucun effet sur les aciers à haut Si (>0.2%).

Dans le cadre de la modification des flux de galvanisation, d'autres voies ont été suivies sans succès au C.R.M.(4)

Par exemple, une idée directrice a priori intéressante était de soustraire le silicium de la réaction fer-zinc en formant un composé stable entre le silicium et un autre élément. Les tables d'énergie libre de formation des siliciures mettent en évidence notamment la grande affinité du fluor pour le silicium. Nous avons donc pensé qu'il était intéressant de déterminer l'influence du fluor sur la galvanisation.

Des essais ont été réalisés(4) en traitant les aciers étudiés dans des solutions de fluorure de soude à 10% ou de fluorure d'ammonium à 5, 10 et 20%, l'immersion étant éventuellement suivie par un fluxage classique. Les résultats des essais ne montrent aucune amélioration importante de la galvanisation des aciers de type Sandelin et "à haut silicium".

L'incorporation de  $NH_4F$  directement au flux ou l'utilisation de compositions du type  $NH_4F - NH_4Cl$ ,  $NH_4F-ZnCl_2$  conduisent aux mêmes conclusions.

- III.4 -

D'autres essais de traitements avant fluxage dans des solutions "passivantes" (sels de Pb) ou oxydantes (chlorates, perchlorates, nitrates, sulfates, perborates, eau oxygènée, nitrates, eau bouillante) n'apportent aucun changement de la cinétique de galvanisation des aciers au silicium.

#### 3.2.2. Dépôt d'éléments.

Des dépôts par voie électrolytique de différents éléments tels que Sn, Cr, Ni, Fe, V, Cd, et Cu avant fluxage ont également été étudiés. Si l'intérêt pratique de l'utilisation de certains éléments n'est pas évident en fonction de leur prix notamment, on ne pouvait a priori les rejeter, l'expérience ayant montré que quelquefois l'addition d'éléments même en très faible quantité au bain de zinc, est susceptible de modifier complètement le comportement d'un acier vis-à-vis de la galvanisation.

Des dépôts de différentes épaisseurs (de l à quelques microns) ont été ainsi réalisés. L'expérience a permis de déterminer l'épaisseur maximum des dépôts que l'on pouvait préparer pour qu'une immersion de 5 minutes dans le zinc à 460°C suffise à dissoudre le dépôt formé et n'entraîne dès lors aucun problème même local, d'adhérence et de formation du revêtement de galvanisation. Signalons de plus que dans chaque cas, certains des échantillons recouverts de leur dépôt ont subi avant galvanisation, un fluxage classique dans une solution de chlorures de zinc et d'ammonium alors que d'autres ont été immergés dans le zinc fondu sans fluxage préalable. (4)

Seul le Ni et le Co conduisent à une légère diminution de la prise en zinc pour les aciers de type Sandelin.

- III.5 -

Les résultats des essais relatifs au dépôt électrolytique de fer ne sont pas dénués d'intérêt. Des dépôts de fer de diverses épaisseurs et notamment 24m ont été réalisés sur des aciers au silicium créant ainsi en surface une couche de fer dépourvue de silicium. La galvanisation de ces échantillons ainsi préparés conduit à la formation de revêtements de galvanisation de 80 à 100 µm d'épaisseur dont la structure compacte est tout à fait caractéristique de celle d'un acier effervescent. En fonction de l'épaisseur des revêtements ainsi formés et de l'importance relative des différents intermétalliques en leur sein, on est amené à penser que pour former un dépôt de galvanisation d'une centaine de microns et de teneur moyenne en fer de l'ordre de 7 à 8%, la surface de l'acier a reculé de plus de 5/4m au cours de l'immersion, c'est-à-dire d'une valeur supérieure à l'épaisseur du dépôt électrolytique de fer préalablement déposé (2 µm).

Il etait raisonnable au départ de supposer qu'une fois le dépôt de fer consommé, le silicium libéré au sein de la réaction avec le zinc fondu conduirait à une déstabilisation des couches compactes d'intermétalliques formées. L'expérience a montré que dans les conditions définies précédemment et en particulier pour une durée d'immersion de 5 minutes dans le métal fondu, le silicium ne perturbait plus la croissance des revêtements et des phases déjà formées.(4)

On rejoint en cela les conclusions de certains auteurs (5) qui ont réalisé en surface de l'acier une zone d'oxydation interne où le silicium piégé sous la forme de particules de SiO<sub>2</sub> dispersées au sein d'une matrice d'æier devient inactif vis-à-vis de la galvanisation. Les auteurs ont ainsi montré qu'une fois formée la couche d'oxydation interne assure l'existence stable d'une surface de faible réactivité vis-à-vis du zinc. De plus, ils ont remarqué que le piégeage du silicium et son retrait de la réaction ne doit se faire que jusqu'à ce qu'un dépôt de galvanisation compact soit formé. A titre d'exemple, la galvanisation à 455°C pendant 7 heures d'un échantillon en acier au silicium oxydé et recuit sous vide présente encore un revêtement compact ! Pourtant le dépôt représente approximativement une attaque de l'acier sur une profondeur de l'ordre de 18µm, distance supérieure à la largeur de la bande d'oxydation interne qui est de l'ordre de 13µm.

En conclusion, il semble donc se confirmer qu'il suffit pour résoudre le problème des aciers au silicium de réaliser à la surface de l'acier une zone dépourvue en silicium (ou en silicium "actif" comme c'est le cas de l'oxydation interne) dont l'épaisseur est juste suffisante pour assurer la formation au début de l'immersion dans le zinc fondu d'un revêtement de galvanisation présentant des couches compactes d'intermétalliques.

Des dépôts d'Al (par poudrage électrostatique ou peinture riche en Al) à la surface de l'acier avant fluxage et galvanisation n'entraînent aucune amélioration des dépôts de zinc des aciers au Si.(4)

## 3.2.3. Traitement thermique.

Dans une autre optique, les travaux de SEBISTY et RUDDLE(5) confirmés d'ailleurs par d'autres (FERRIER et GALDON (IRSID) (6).,PELERIN, LEROY et EMOND (C.R.M.) (7)) ouvrent de nouvelles voies dans cette recherche pragmatique et permettent également d'aboutir à une meilleure connaissance des phénomènes qui entrent en jeu au cours de la galvanisation. En effet, les auteurs ont montré que la galvanisation des aciers au silicium est améliorée lorsque les échantillons à l'état brut de laminage, encore recouverts d'une couche de calamine, subissent au préalable un traitement thermique sous vide par exemple 1/2h à 940°C. Un tel traitement thermique conduit à la formation d'une oxydation interne caractérisée par la présence de particules d'oxyde de fer distribuées uniformément dans le grain ou le long des joints de grains jusqu'à une profondeur d'une dizaine de microns.

- III.7 -

- III.8 -

Certaines mesures tendent à montrer que le silicium ségràge dans ces particules oxydées de telle sorte que le silicium piégé ne participe pas aussi directement à la réaction fer-zinc fondu. La calamine de laminage subsistant sur la surface de la tôle après le traitement sous vide doit être éliminée avant galvanisation par un procédé adéquat de nettoyage, par exemple un décapage dans une solution aqueuse à 50% de HCl. Différents essais montrent que c'est bien l'oxydation interne qui est responsable de l'amélioration de la galvanisation des aciers au silicium. L'enlèvement par polissage de la couche d'oxydation interne supprime l'effet bénéfique du piégeage superficiel du silicium (fig.1). Dès lors, il apparaît que les modifications structurales que subit l'acier au cours du traitement thermique ne semblent pas intervenir dans le processus d'amélioration de la qualité du revêtement de galvanisation.

Les auteurs ont également montré comme nous l'avons signalé précédemment qu'une fois formée, la couche d'oxydation interne assure l'existence stable d'une surface de faible réactivité vis-à-vis du zinc.

Bien que loin encore d'une application pratique immédiate les résultats de SEBISTY et RUDDLE(5) sont d'un grand intérêt car ils proposent un remède au problème posé par les aciers au silicium et orientent ainsi la recherche vers l'adaptation de ce traitement à l'industrie. De plus, ces travaux permettent d'aboutir à une meilleure compréhension de la cinétique de galvanisation des aciers semi-calmés ou calmés au silicium. Des traitements thermiques d'oxydation à l'air à différentes températures (400 à 900°C pendant 15min à 48 heures), suivis d'un décapage, rinçage, fluxage ont été réalisés sur des aciers à teneur en Si variable ( $\leq$  0.4%). Ils n'améliorent nullement la galvanisation de ces nuances.(7)

Le traitement de ces mêmes aciers sous vide ou gaz neutre (argon) (800°-1000°C pendant 30 min à 2 h) ou préalablement oxydés (450°C- 30 min -air) puis réduits (700°C - 2 heures - N<sub>2</sub> - 9% H<sub>2</sub> ou Ar - 5% H<sub>2</sub>) suivi de la préparation classique (décapage HCl, rinçage, fluxage) de surface avant galvanisation conduit à une oxydation interne du Si à la surface des aciers de type Sandelin ou à "haut Si" (Fig. 2 et 3) et résout le problème de leur galvanisation (fig. 4 et 5).

Lorsque l'étude des différents traitements thermiques de conditionnement de la surface a été commencée, notre but était d'appauvrir la surface de l'acier en silicium, mais pas nécessairement en oxydant le silicium de façon interne. L'étude des traitements effectués à l'air a montré en effet que l'interface entre l'acier et l'oxyde pouvait être fortement enrichi en silicium, on pouvait donc penser que cet enrichissement s'accompagnait d'un appauvrissement en peau dans l'acier . Les mesures effectuées à la microsonde électronique ont montré que ce n'était pas le cas et les traitements effectués à l'air n'ont pas donné de résultats satisfaisants en galvanisation.

Les traitements ayant donné des résultats satisfaisants en galvanisation sont ceux qui ont eu pour effet d'oxyder le silicium de façon interne. Cette oxydation interne a pour conséquence un appauvrissement de la matrice environnante en silicium dissous.

- III.9 -

- III.10 -

L'oxydation interne d'un alliage binaire AB est définie par l'apparition de particules d'oxyde BO dans la zone métallique superficielle de l'alliage. Ce processus se produit en particulier lorsque l'énergie de formation de l'oxyde allié  $(\Delta G^{\circ}_{BO})$  a une valeur négative plus grande que celle de l'élément de base  $(\Delta G_{AO})$ . Cette condition est remplie dans le cas d'un alliage fer-silicium. L'oxydation interne du silicium dans une matrice fer est donc possible moyennant certaines conditions de température et de pression d'oxygène. La concentration en silicium dans le fer est également un paramètre important ; dans des conditions de température et de pression fixées, il y a une concentration en silicium critique au-delà de laquelle il ne saurait y avoir oxydation interne du silicium.

Les courbes de la figure 6 nous montrent, selon ARNOLD (8),l'évolution de la concentration critique en silicium en fonction de la pression d'oxygène, pour des températures fixées à 700 et 900°C et en l'absence de toute couche d'oxydation externe. On remarque que l'oxydation interne du silicium est favorisée par une augmentation de la pression d'oxygène et par une diminution de la température.

Sur la figure 7, nous donnons l'évolution de la pression de dissociation de l'oxyde de fer  $(2 \text{ Fe} + 0_2 = 2 \text{ FeO})$  en fonction de la température, d'après le diagramme de variation de l'énergie libre de formation des oxydes en fonction de la température. Sur la même figure, nous donnons la courbe marquant la limite des domaines d'oxydation externe et d'oxydation interne pour un alliage Fe - 0.1% Si. - III.11 -

Sur ce diagramme, la zone hachurée est celle où il y aura oxydation interne du silicium, sans qu'il y ait oxydation du fer.

Pour un alliage Fe-O.1% Si, il y aura oxydation interne du silicium uniquement,

à 700°C si 5  $10^{-29} < P_{O_2} < 10^{-22}$  atm. à 900°C si  $10^{-23} < P_{O_2} < 5 10^{-18}$  atm.

De même, pour un alliage Fe - 0.35% Si, il y aura oxydation interne uniquement à 700°C si  $10^{-26} < P_{0_2} < 10^{-22}$  atm. à 900°C si 2  $10^{-21} < P_0 < 5.10^{-18}$ . atm.

Ces pressions d'oxygène ne peuvent être réalisées aisément que sous atmosphère. Ainsi, pour nos traitements sous mélange N2/9% H2, le point de rosée est d'environ -50°C, c'est-à-dire que la pression d'oxygène est de 10<sup>-27</sup> atm. Nous nous trouvons donc dans les conditions favorables pour obtenir une oxydation interne du silicium dans les aciers de Sandelin.

Si la pression d'oxygène est supérieure à la tension de dissociation de chacun des oxydes, les deux éléments de l'alliage s'oxydent simultanément. L'alliage se recouvre d'une couche d'oxyde externe, une oxydation interne du silicium est néanmoins encore possible pour autant que la vitesse de croissance de cette couche d'oxyde interne soit supérieure à la vitesse de croissance de la couche d'oxyde externe. C'est le cas des traitements effectués sous vide ou sous gaz neutre.

Pour chaque acier, en s'appuyant sur la théorie de l'oxydation interne, il est possible de trouver des conditions favorables à l'oxydation interne du silicum dans l'acier.

Ces conditions peuvent être réalisées dans un traitement thermique sous atmosphère. De tels traitements, s'ils peuvent être intéressants en galvanisation continue, laissent peu d'espoir en galvanisation discontinue. Pour une telle galvanisation, il serait néanmoins intéressant de voir si le potentiel oxygène nécessaire peut être apporté par un bain de sel fondu. Les résultats d'une étude effectuée dans cet ordre d'idées ont toutefois été négatifs (9).

# 3.2.4. <u>Préchauffage en bain métallique fondu ou en bain de sel</u> <u>fondu</u>.

Certains auteurs ont préconisé des modifications des processus habituels de galvanisation tels que les préchauffages en bain de plomb ou de sels en vue de résoudre le problème posé. De tels changements s'inscrivent d'ailleurs dans un domaine plus large d'amélioration des procédés de galvanisation et ne se limitent pas uniquement aux nuances au silicium.(10)

La galvanisation des pièces massives, c'est-à-dire celles qui sont caractérisées par un rapport élevé entre le volume et la surface, posent souvent un certain nombre de problèmes. En particulier, de telles pièces nécessitent parfois un temps d'immersion relativement important dans le bain liquide, durée pouvant atteindre quelquefois la demi-heure. La majeure partie de ce temps sert d'ailleurs simplement à élever la température de la surface du matériau de l'ambiante à la température de galvanisation dont le domaine se situe généralement aux alentours de 460°C. L'immersion d'une telle masse nécessite évidemment un apport calorifique suffisant pour maintenir sensiblement constante la température du bain. De la sorte, il faut veiller à ne pas provoquer en certains endroits de la cuve des surchauffes locales qui risqueraient d'en limiter la durée de vie. - III.13 -

La galvanisation d'assemblage de pièces de sections différentes engendre également certaines difficultés. En effet, les parties légères et fines de l'ensemble s'échauffent plus rapidement et la galvanisation y démarre plus tôt que pour les parties plus massives. Les assemblages se caractérisent alors par un revêtement d'épaisseur non uniforme.

Dans le cas des aciers semi-calmés au silicium comme nous l'avons remarqué précédemment certains travaux semblent montrer qu'il existe un laps de temps pendant lequel se développe un revêtement normal de galvanisation. Il existerait donc un temps d'incubation avant l'apparition de l'instabilité au sein du dépôt et il serait intéressant de limiter la durée de galvanisation à cette période. Dans les conditions habituelles du traitement de galvanisation, les pièces massives en acier au silicium ne pourront jamais satisfaire à une telle condition.

Le problème déjà posé par la galvanisation d'assemblages de pièces de sections différentes est exacerbé dans le cas d'aciers semi-calmés ou calmés au silicium. Dans ce cas, les épaisseurs des revêtements des diverses parties du matériau sont quelquefois tellement importantes qu'elles peuvent conduire à une hétérogénéité inacceptable du dépôt.

Pour l'ensemble des raisons qui viennent d'être citées, un préchauffage de la pièce avant la galvanisation s'avère particulièrement intéressant. Il conduit à une réduction du temps de galvanisation et à une meilleure homogénéité de l'épaisseur du revêtement de pièces à section droite variable ; il permet aussi d'éviter la surchauffe locale de la cuve apparaissant essentiellement lors de la galvanisation des pièces massives. Une solution prometteuse consiste à réaliser le préchauffage dans un bain de sels fondus, le simple chauffage à l'air de la pièce n'étant guère souhaitable en raison de l'oxydation superficielle susceptible de générer des défauts après galvanisation.

En ce qui concerne ce problème , PEARCE (10) a fait l'étude du mélange mixte de sels fondus ZnCl<sub>2</sub> - KCl. Un tel bain se caractérise par un eutectique à 230°C pour 35% poids de KCl. La composition chimique du mélange de sels fondus reste stable pendant une période relativement longue et même chauffé jusqu'à 450°C, le bain dégage peu de fumée. Aucune différence n'a pu être décelée entre les revêtements de galvanisation d'une pièce fluxée par les techniques classiques et d'une autre préchauffée en milieu salin fondu, constatation démontrant l'action fluxante du bain de sels ZnCl<sub>2</sub> -KCl.

L'intérêt technique du mélange de sels fondus en tant que milieu préchauffant existe néanmoins en dépit de ce facteur économique. Pratiquement un tel bain doit nécessairement présenter un certain nombre de caractéristiques bien déterminées :

- III.14 -

- son point de fusion doit être inférieur à celui du bain de galvanisation ;
- sa viscosité doit être relativement faible à la température d'utilisation afin de réduire la quantité de sel entraînée
  au cours du retrait de la pièce hors du bain ;
- il ne doit pas s'en dégager trop de fumée à la température de travail ;
- sa stabilité doit être suffisante afin de réduire les imprévus qui peuvent survenir quant à l'action du sel ;
- le sel doit être non déliquescent à l'ambiante afin de faciliter son stockage et sa manipulation ainsi que de réduire toute corrosion éventuelle des alentours du bain ;
- le sel doit être également compatible avec le zinc puisque l'immersion dans le bain de galvanisation prend place directement après le passage de la pièce dans le sel fondu ;
- le sel doit protéger de l'oxydation la surface du métal au cours du transfert du bain de sel à la cuve de zinc liquide ;
- une légère action fluxante est également souhaitable afin de réduire les oxydes de la surface du bain de zinc et aider le mouillage initial de l'acier.

De telles conditions technologiques, notamment les dernières qui viennent d'être citées, apportent des arguments de nature économique venant quelque peu apaiser les craintes que l'on peut avoir quant aux frais d'installation et de fonctionnement d'un bain de sel fondu. Utilisé en tant que préchauffeur, le mélange de sels ne constituera pas en soi une opération supplémentaire ; un tel bain remplacera celui de fluxage classique réalisé généralement dans une solution aqueuse de chlorure de zinc et d'ammonium. La plus-value dans les coûts de fonctionnement proviendra donc essentiellement a priori du chauffage de la cuve du bain de sels fondus dont il faudra toutefois défalquer la diminution de la consommation d'énergie thermique du bain de galvanisation associée notamment à un abaissement du temps de séjour de la pièce dans le bain de zinc.

- III.15 -

Les résultats de PEARCE montrent toutefois que l'utilisation du bain de sels fondus n'est justifiable économiquement que si le préchauffage de la pièce se fait relativement rapidement. En d'autres termes, il importe que le coefficient de transfert calorifique du film formé à l'interface entre l'acier et le fluide chauffant soit suffisamment élevé. Pour fixer les idées PEARCE propose un rapport à ne pas dépasser entre les coefficients de transfert h du bain de zinc et celui du bain de sel allant de 2 ou 3 à l afin de ne pas trop perturber la cadence de production. Il est donc souhaitable de disposer d'un sel ou

d'un mélange de sels caractérisé par un coefficient h suffisamment élevé. On peut toutefois également diminuer la durée de préchauffage et favoriser ainsi les échanges thermiques par d'autres moyens, par exemple en agitant le bain mécaniquement ou en portant sa température d'utilisation à une valeur suffisament élevée.

En ce qui concerne les aciers semi-calmés ou calmés au silicium, le bain de sels fondus est également susceptible de constituer une solution possible au problème posé par la galvanisation de ce type de matériaux. On peut profiter de l'action préchauffage du sel fondu afin de réduire la durée : d'immersion de la pièce dans le bain de zinc liquide et de limiter ainsi cette période à un laps de temps où les aciers au silicium se galvanisent de la même manière que les effervescents.

D'autres sels préchauffant (NaCl-ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>-ZnSO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>-KCl, KCl - PbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>,...) ont été testés dans le cadre d'une étude effectuée au C.R.M. mais la plupart d'entre eux ont posé un certain nombre de problèmes importants (encrassement des bains, fumées, mauvais effet fluxant et qualité de revêtement de galvanisation médiocre (défauts, manques, ...) (9).

- III.16 -

En vue d'obtenir une oxydation interne du Si à la surface des aciers (9), des traitements dans des mélanges de sels fondus oxydants (NaNO<sub>3</sub> - NaNO<sub>2</sub>) sur des nuances de différentes teneurs en Si ont également été essayés mais en vain.

### 3.3. GALVANISATION A HAUTE TEMPERATURE.

Il a été montré précédemment que la prise en zinc est indépendante de la teneur en Si (<0.4%) lorsque la galvanisation est effectuée aux alentours de 550°C. (Chapitre II).

La solution proposée par AMISTADI(3) et PEARCE(10)présente cependant un certain nombre d'inconvénients. En effet à de telles températures de travail, il est nécessaire d'utiliser des creusets en céramique en lieu et place de creusets en acier. De plus d'aucuns prétendent que les pertes thermiques du bain augmentent de 70% par rapport à celles d'un bain travaillant à 450°C. Finalement, les flux conventionnels de chlorures de zinc et d'ammonium ne peuvent plus être utilisés.

Reprenons ces différents points :

En ce qui concerne la cuve, il a été montré (cf. chapitre II) que l'acier ARMCO se caractérise par une cinétique d'attaque accélérée entre 490 et 520°C et ne convient pas pour l'usage à haute température. Actuellement bien que les cuves en acier ARMCO soient encore le plus largement utilisées dans le monde, les cuves en céramique commencent à se répandre également.

Pour ce qui est du fluxage, les essais de galvanisation à 550°C ont été réalisés avec succès sur des pièces fluxées dans une solution aqueuse (315 gr/l) de chlorure de zinc et d'ammonium maintenue à 80°C.

- III.17 -

Ce préfluxage (procédé sec) remplace actuellement le procédé humide. Les galvanisateurs emploient toutefois encore souvent un couvert de flux à la surface du bain qui agit comme agent nettoyant et empêche les projections pouvant résulter de l'immersion de pièces encore humides dans le bain de zinc.

Le chlorure d'ammonium n'est toutefois pas stable à de telles températures de galvanisation et ne peut être utilisé dans ce cas. Des recherches sont en cours actuellement en vue de développer de nouveaux flux appropriés à la nouvelle méthode de zingage.

Les études de l'ILZRO ont également montré que le préchauffage en bain de sels fondus KCL-ZnCl<sub>2</sub> maintenu à 550°C convenait également très bien pour la galvanisation à haute température.

En ce qui concerne la formation de mattes à haute température, les résultats de PEARCE (10) ont montré que la plupart du fer participant à la réaction avec le zinc fondu sert en grande partie à la formation des mattes. AMISTADI, KONECNY et YOUNG (3) ont repris le calcul de la quantité de mattes formées. Après avoir déterminé le pourcentage de fer dans le revêtement réalisé à haute température et le poids total (CW) du dépôt, les auteurs calculent la quantité de fer dans le revêtement. En soustrayant cette dernière valeur de la perte totale en fer (TIL), ils aboutissent à la relation

## EI = TIL - (% Fe) CW

et déterminent ainsi l'excès de fer EI. Cette dernière grandeur représente la quantité de fer qui réagit avec le zinc pour former les alliages fer-zinc ne demeurant pas au sein du revêtement et par conséquent constituant les mattes. La figure 8 illustre les résultats obtenus sur deux aciers à niveau de silicium différent.

- III.18 -

- III.19 -

Il est bien entendu que la composition chimique des mattes conditionne la quantité formée. Ainsi à  $450 \,^{\circ}$ C, les mattes sont essentiellement constituées de cristaux de  $\zeta$  à 6% de fer environ et à  $550 \,^{\circ}$ C de phase  $\delta$  à 10% de fer. La figure 9 illustre le calcul de la quantité de mattes produites par unité de surface de l'acier galvanisé. Cette évaluation est fondée sur l'hypothèse de l'existence de 50% de zinc et 50% d'alliage fer-zinc dans les mattes. Dans de telles conditions, la composition chimique des mattes se caractérise par 3% de fer à  $450 \,^{\circ}$ C et 5% à 550  $\,^{\circ}$ C. D'après ces résultats, en raison de leur plus forte teneur en fer, la quantité de mattes produites à haute température n'est pas plus élevée que celles formées à  $460 \,^{\circ}$ C.

Les études de l'ILZRO ont confirmé ces observations en montrant que les pertes en fer relatives à la galvanisation à 550°C d'aciers à différentes teneurs en Si n'étaient dans l'ensemble que très légèrement supérieures à celles obtenues à 450°C. Selon les auteurs la diminution de la réactivité des aciers au Si à 550°C compense l'augmentation naturelle de la perte en poids en fonction de la température (11).

Toutefois en ce qui concerne les mattes les résultats expérimentaux montrent qu'en moyenne suivant le type de produit galvanisé, elles représentent de 34 à 48% du zinc total consommé alors que les cendres s'élèvent à 12 ou 14%, valeurs plus comparables à ce que l'on trouve habituellement à 460°C.

Nous avons vu également au chapitre précédent que pour limiter les prises en zinc à 550°C, on était amené à contrôler la teneur en fer du bain au-dessous de 0.2% notamment par des abaissements réguliers de la température du bain à 460°C entrainant une élimination du fer par formation de mattes. Cette pratique est un inconvénient important de l'utilisation des bains à haute température et augmente fortement la fréquence des "démattages". Sur la base d'un bain d'une capacité de 100 tonnes et d'une production de l'ordre de l tonne d'acier (de rapport surface poids égal à  $40m^2/_T$ )galvanisé par heure, on peut estimer qu'un démattage par semaine est nécessaire avec un travail à 2 postes.

En ce qui concerne les aspects économiques du problème de galvanisation à haute température et leurs comparaisons avec les méthodes classiques à 460°C, un ensemble de facteurs doivent être pris en considération :

- coût énergétique
- manipulation
- zinc consommé
- mattes/cendres.

Du point de vue coûts énergétiques, leurs évaluations dépendront essentiellement du type d'installation utilisée au niveau cuve et système de chauffage (extérieur, par la voute, thermoplongeurs) et combustibles utilisés (électricité, fuel, gaz, charbon,...).

En ce qui concerne l'installation, la galvanisation à haute température impose l'usage de cuves en céramique. Différents auteurs (GREEDY, HANSEN et CARTHCART, ILZRO) ont montré toutefois en 1978 les avantages économiques de l'utilisation à 460°C de cuves en céramique avec chauffage par la voûte par rapport aux cuves conventionnelles en aciæ.(11)

Sur la base des chiffres donnés au tableau I et des prix du zinc, mattes et cendres de 1979, les études montrent une économie de 70% sur la quantité de zinc consommée lorsqu'on travaille à 460°C. Le chauffage par la voûte œnsiste à chauffer une partie de la surface du bain de zinc (inutilisable la plupart du temps pour la galvanisation), la chaleur se propageant par conduction dans le bain entier. La durée de vie moyenne d'une cuve céramique est de 3 à 7 fois plus grande que celle d'une cuve en acier.

Actuellement les chauffages par thermoplongeurs se développent tant pour les cuves en acier qu'en céramique et les avantages économiques de ce procédé se dégagent clairement par rapport aux autres modes de chauffage. On estime à 25% l'économie de fuel réalisée avec les thermoplongeurs par rapport au chauffage par la voûte. Les études du B.N.F. (British Non Ferrous) ont par exemple conduit à la mise au point de thermoplongeurs (gaz ou électricité) en carbure de silicium-nitrure qui semblent présenter une excellente résistance à la corrosion du zinc liquide (problème particulièrement important !).

Les tableaux II et III illustrent la comparaison des coûts de galvanisation à 460° et 550°C, de boulons dans une installation à cuvecéramique-chauffage par la voûte et mettent en évidence une économie de l'ordre de 20% pour le traitement à 560°C par rapport à celui effectué à 460°C. L'auteur (El ASCHIM), considère que l'augmentation de la quantité de mattes formés est largement compensée par la réduction de la quantité de zinc consommé à 560°C, surtout dans le cas des aciers au silicium.(11)

On concluera que la galvanisation à haute température présente des avantages et des inconvénients.

Les études de l'ILZRO ont montré également que la galvanisation à haute température ne réduit pas de façon importante les caractéristiques mécaniques des pièces galvanisées (allongement, limite élastique, charge de rupture, fatigue, résilience) et que la résistance à la corrosion (tests sur site ou accéléré)

- III.21 -

des produits traités à 560°C ne diffère pas de celle des pièces galvanisées à 460°C. Le procédé à haute température peut s'appliquer également aux fontes et aux boulons.

## 3.4. MODIFICATION DE LA COMPOSITION DU BAIN. BAINS ALUMINIES - PROCEDE POLYGALVA.

la recherche d'une solution à la galvanisa-Dans tion des aciers au silicium, certains auteurs ont essentiellement porté leur attention sur l'addition volontaire d'un élément au bain de zinc. Dans le cas des aciers faiblement alliés à haute résistance, des travaux ont montré que la galvanisation de telles nuances pouvait être modifiée favorablement par une modification adéquate de la composition du bain -(12). Dans les conditions étudiées, l'addition au métal fondu d'éléments tels que Cr, Ni, Mn ou V se révèle être assez bénéfique, l'efficacité allant en décroissant lorsqu'on passe de 0.1% de V, à 0,2% de Cr, 0,2% de . Ni, et 0,5% Mn. Il semble que l'amélioration observée soit en relation avec la formation de siliciure dans le cas du vanadium et du chrome. L'utilité des bains alliés est toutefois réduite selon les auteurs à la température normale de galvanisation pour les aciers présentant une réactivité particulièrement élevée et ils restent efficaces jusqu'à 430°C.

Parmi les éléments d'addition au bain de zinc, l'aluminium semble posséder une action particulièrement efficace. L'influence de cet élément sur la galvanisation des aciers au silicium a été notamment étudiée par DREULLE et DREULLE(13)(14). cette étude portait sur des bains aluminés obtenus par l'addition à un zinc de qualité Z 7 de diverses quantités d'aluminium (0.03 à 0.1% d'Al). L'examen des échantillons après galvanisation a montré d'une manière générale que les aciers effervescents peuvent présenter un aspect de surface plus grisâtre lorsque de l'aluminium est ajouté au bain de galvanisation, alors que la brillance des revêtements sur des nuances au silicium

- III.22 -

- III.23 -

s'amplifie à mesure que cette même teneur s'accroît. Les modifications structurales des dépôts à savoir d'une part, dans le cas des aciers effervescents l'apparition anormale d'un mélange de composés intermétalliques pouvant subsister jusqu'en surface, et d'autre part, pour les aciers semi-calmés ou calmés, l'obtention d'une phase  $\eta$  en extrême surface, expliquent aisément les aspects de surface observés. Les courbes de la figure 10 illustrent le gain de poids obtenu après galvanisation des diverses nuances étudiées. L'addition d'aluminium au bain diminue donc l'épaisseur du dépôt de galvanisation formé sur des aciers au silicium, l'effet présentant un maximum pour une teneur en aluminium de l'ordre de 0,06 à 0,07%. De plus, il semblerait qu'au point de vue prise de zinc, la présence d'aluminium dans le bain n'a qu'une influence très limitée sur la galvanisation des aciers effervescents. Par contre, un bain de zinc contenant 0,03% d'aluminium conduit déjà à une diminution significative de l'épaisseur du revêtement de zinc d'un acier au silicium. En certains endroits, la surface semble toutefois présenter un aspect grisâtre légèrement granuleux, résultant de l'effleurement en surface des couches d'intermétalliques. Dans un tel bain, la galvanisation des nuances effervescentes reste normale. Lorsque la teneur en aluminium est ajustée à 0,06%, les aciers au silicium se caractérisent par un dépôt d'épaisseur et d'as- : pect équivalents à ceux d'une nuance effervescente galvanisée dans un bain sans aluminium. Toutefois, dans les premières phases de l'étude, dans ces conditions les aciers peuvent présenter des manques de l'ordre de 1mm.

Les auteurs avaient recommandé donc dans un premier temps de ne pas dépasser 0,03% d'Al afin de réaliser un compromis valable entre la galvanisation d'un acier effervescent et celle d'une nuance au silicium dont l'épaisseur serait de cette façon diminuée de moitié ou d'un tiers. - III.24 -

Certains résultats de PEARCE (10) sont également présentés à la figure ll sous la forme de courbes de niveau relatives à l'épaisseur du revêtement en fonction des teneurs en silicium de l'acier et en aluminium du bain. Selon l'auteur, l'effet de l'aluminium est essentiellement marqué pour des teneurs en cet élément de l'ordre de 0,1% et cette solution pourrait être valable à la condition de développer des flux adaptés à ce genre de bain. On conçoit très bien en effet que s'il est aisé d'introduire quelques centièmes de pourcent d'Al dans le bain de zinc, il est plus malaisé de conserver constante cette concentration. En effet, l'aluminium et le fer forment un composé intermétallique Al<sub>3</sub>Fe qui, plus léger que le zinc, gagne la surface du bain, de même que l'aluminium et le chlore du flux peuvent réagir pour former Al Cl<sub>3</sub> qui en s'échappant du bain de galvanisation en diminue ainsi la teneur en aluminium. Il importe donc que la composition du bain soit vérifiée régulièrement et réajustée en conséquence.

L'effet inhibiteur de l'aluminium dans les réactions de galvanisation a été étudié par divers auteurs et notamment KIRKALDY et UREDNICEK (15) (16). Après avoir établi la coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-Zn-Al à 450°C, les auteurs ont confirmé que l'action inhibitrice résulte de la formation d'une couche de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> ou FeAl<sub>3</sub> à l'interface entre l'acier et le revêtement. En établissant une corrélation entre les différents résultats obtenus, les auteurs ont apporté une explication rationnelle au problème de l'aluminium en se basant essentiellement sur les chemins de diffusion tracés sur la coupe isotherme du diagramme ternaire déjà mentionné (chapitre II). - III.25 -

L'expérience acquise au sujet des bains aluminés dans le domaine de la galvanisation de la tôle en continu, a permis de suggérer que dans le cas des aciers à très basse teneur en silicium ou effervescents et pour les teneurs en Al habituellement utilisées dans ce genre d'installation (0,1 à 0,3%) l'inhibition persiste pour des temps comparables à ceux de la galvanisation en continu (quelques secondes). Pour des durées d'immersion plus importantes, la couche protectrice se désagrège et la réaction procède alors à une vitesse accélérée si on la compare à celle qui caractérise un bain sans aluminium. Les travaux effectués ont également montré comme nous l'avons constaté précédemment que la présence de silicium dans l'acier est susceptible de prolonger l'action inhibitrice de l'aluminium dans le bain de galvanisation. Selon certains auteurs (GUTTMANN et NIESSEN) (17), le silicium intervient dans la formation du composé FegAl, avec pour effet un blocage partiel du transport des éléments diffusant à travers l'intermétallique inhibiteur. Des études réalisées à l'aide du microscope à balayage sur un acier Corten (0,42% Si) ont mis en évidence la présence d'enrichissements en silicium et en aluminium à l'interface acierrevêtement, le silicium venant enrichir le composé Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.

Signalons enfin que la teneur en fer du bain de galvanisation influence également les mécanismes observés au cours de l'attaque. Ainsi, le fer introduit dans le système peut diminuer l'action inhibitrice de l'aluminium par l'intermédiaire de la formation avec l'aluminium d'intermétalliques insolubles qui "neutralisent" ce dernier élément et en diminuent la teneur "active" dans le bain. Selon GUTTMAN et NIESSEN (17) le silicium ajouté au bain de galvanisation ne se combine pas préférentiellement avec le fer, mais des composés Fe-Al-Si sont formés entraînant également une diminution de la concentration en - III.26 -

aluminium dans le métal fondu. Dès lors, le silicium en tant qu'élément d'alliage volontaire dans le zinc semble se caractériser par le même aspect négatif sur l'effet inhibiteur de l'aluminium.

D'un point de vue pratique, les travaux sur les bains aluminisés ont été poursuivis par DREULLE et al.(18).

Les problèmes de manques observés dans le cas des bains à teneur en Al relativement élevée ( > 0.03%) ont été attribués à la réaction entre le flux (et en particulier le chlorure d'ammonium) et l'Al du bain donnant naissance à la formation de chlorure d'Al et de défauts dans le revêtement.

Les auteurs proposent une solution à ce problème en préconisant une plus grande attention au niveau de la préparation de surfacet en exigeant un dégraissage alcalin suivi d'un rinçage avant la préparation classique (décapage, rinçage,...), en modifiant la composition du flux (diminution de la teneur en  $NH_4Cl$  pour arriver à une solution aqueuse à 280 gr/l de  $ZnCl_2$  et 220 gr/l  $NH_4$  Cl), et surtout en modifiant la composition du bain par des ajouts de Mg et de Sn qui augmentent semble-t-il le pouvoir couvrant du bain.

Les auteurs arrivent ainsi à la composition chimique suivante du bain de galvanisation :

Al	Sn	Mg	Pb
0.035-0.040%	0.030%	0.007%	0.30%

On remarquera que des teneurs en Al de l'ordre de 0.05% permettent de résoudre complètement le problème de galvanisation des aciers de type Sandelin en conduisant à des revêtements de zinc de même épaisseur ( $100 \ \mu$  m) que sur acier effervescent mais tendent à "surcorriger" le phénomène pour les aciers à haut Si (au-dessus de 0.2% environ).(fig. 12)

Dans ce dernier cas en effet, l'épaisseur obtenue est inférieure à 40  $\mu$  m pour les durées usuelles de galvanisation et ne satisfait plus aux spécifications et normes en vigueur en la matière qui préconisent au minimum 50 à 60  $\mu$ m ou plus suivant les épaisseurs des produits à galvaniser. Dans ce cas aussi, la surface des dépôts est légèrement granuleuse mais cela ne constitue pas une cause de refus des pièces galvanisées.

DREULLE et al ont donc proposé de limiter la teneur en Al à 0.035-0.040% de façon à obtenir une solution de compromis pour les aciers effervescents, de type Sandelin et à teneur en Si allant jusqu'à 0.35% ce qui permet de couvrir la gamme des aciers les plus souvent galvanisés. Dans ce cas toutefois, bien que nettement améliorés par rapport à un bain classique sans Al, les revêtements sur aciers de type Sandelin: sont un peu plus épais que sur nuances effervescentes (150- $200 \mu$  m), mais restent brillants et adhérents (13).

De plus en ce qui concerne les aciers à haut Si, entre 0.25 et 0.35%, les prises en zinc obtenues sont conformes aux normes existantes.

A l'heure actuelle un certain nombre d'installations industrielles en France et en Belgique travaillent avec le procédé Polygalva.

- III.27 -
La pratique industrielle a montré que ce procédé s'avere intéressant pour résoudre les problèmes rencontrés avec les aciers qui contiennent jusqu'à 0.35% Si environ, tant du point de vue technique qu'économique (bilan de zinc consommé, quantité de mattes et cendres formées, ...).

:

#### - III.29 -

#### BIBLIOGRAPHIE.

- J. PELERIN, V. LEROY, J. HOFFMAN : Influence of Si and P on the commercial galvanizing of mild steels. Metall Heft 9, 35, Jahrgang 1981, Seite 870.
- (2) M.MEEUS Détermination de la teneur en Si des aciers. Rapport interne M.H.-O. 1978.
- (3) R.I. AMISTADI, KONECNY R.C., C.S. YOUNG Experiments in galvanizing silicon killed steels. Proceeding Symposium C.R.M.-ILZRO 1975.
- (4) J. PELERIN C. EMOND N.F. 19/77 Zn 169 Rapport interne C.R.M. Oct. 1977.
- (5) SEBISTY RUDDLE Pretreatment effects in galvanizing silicon containing steels. CRM-ILZRO Proceedings Symposium 1975.
- (6) FERRIER GALDON Etude fondamentale de la galvanisation Rapport CEE 1978.
- (7) J. PELERIN V. LEROY, C. EMOND, Rapport interne NF 4/79 Zn 181 juin 1979.
- (8) ARNOLD, FLINCHUM Demande de brevet US nº 473142.
- J. PELERIN Etude des bains de sels fondus en galvanisation.
  Rapport interne C.R.M. NF 5/79 Zn 182
- (10) PEARCE Galvanizing of silicon steels research ; past, present en future. Proceedings CRM-ILZRO Symposium 1975.
- (11) High temperature galvanizing Published by ILZRO July 1980
- (12) SELISTY PALMER Hot dip galvanizing with less common bath additions - 7th International Conference on Hot Dip Galvanizing -Paris 1964.
- (13) DREULLE, VACHER, SOKOLOWSKI Galvanisation des aciers au Si -Etude comparative des prises de zinc dans un bain de zinc classique et dans un bain Polygalva - Rapport interne C.R.M. NF 1/82-Zn 206, 1982.
- (14) N. DREULLE P. DREULLE Proceedings Seminar CRM-ILZRO 1975.
- (15) UREDNICEK KIRKALDY An investigation on the phase constitution of iron-zin-aluminium at 450°C Z. Metallkunde 64, 419, 1973.

- (16) UREDNICEK KIRKALDY Mechanisms of iron attack inhibition arising from addition of aluminum to liquid zinc (Fe) during galvanizing at 450°C. Z. Metallkunde 6', 899, 1973.
- (17) GUTTMAN NIESSEN Galvanizing of silicon steels in aluminium containing bath - proceedings C.R.M. - ILZRO Symposium - Liège 1975.
- (18) La galvanisation avec le Polygalva Brochure publiée en 1980.

: .

Ash/prod %	0.80	0.80
Dross/prod %	1.00	0.38
Zinc/prod %	7.15	5.03
A sh/mo tons	47.0	20.50
Dross/mo tons	56.9	10.02
Zinc/mo tons	411.4	129.0
Prod/mo tons	5762	2533
	Conv. Bath	Top Ht. Bath

TABLEAU I

Comparaison des systèmes conventiels de galvanisation et le chauffage par thermoplongeurs

mo = mois dross = mattes

ash = cendres

:

8// 5 ULLE

- III.31 -

# - III.32 -

.

:

## TABLEAU II

# COUT DE GALVANISATION. (11)

1970 (460°C)		1972 (560°C)	
Production	2054 tonnes	Production 204	l tonnes
Coût fuel (184.000 l. à 0036/	1 \$) 6.178	Coût fuel (303.000 l. à 0336/l \$)	10.181
Manutention	19.389	Manutention	24.973
Zinc (388 tonnes à \$ 363.64/tonne)	141.092	Zinc (336 tonnes à \$ 363.64/tonne)	122.183
Mattes (64 tonnes à \$ 265.73 tonne)	-17.007	Mattes (145 tonnes à \$ 265.73/tonne)	-38.531
Total	\$ 149.652	Total \$	118.806
$\frac{149\ 652}{2054}$ = \$ 72.86/tonne produite		$\frac{118.806}{2041} = \$ 58.21/tonn produite$	e

•

- III.33 -

### TABLEAU III

# ANALYSE COMPARATIVE DES COUTS DE GALVANISATION (11)

Galvanisation à 560°C	Galvanisation à 460°C	
<u>Coût du fuel</u> <u>10.181</u> x 79.9 118.806 = 6.8 %	<u>Coût du fuel</u> <u>6.178 x 100</u> = 4,1 % 149.652	
$\frac{Manutention}{\frac{24.973}{118.806}} \times 79,9 = 16,8 \%$	<u>Manutention</u> <u>19.389</u> × 100 149.652 = 13,0 %	
$\frac{122.183}{118.806} \times 19,9 = 82,2 \%$	<u>Zinc</u> <u>141.092</u> × 100 = 94,3 %	
$\frac{-38.531}{118.806} \times 79,9 = -25.9\%$	$\frac{\text{Mattes}}{149.652} \times 100 = -11.4\%$	
Total 79.9%	Total 100 %	



Figure 1 - Acier CORTEN recuit sous vide 4 heures, poli mécaniquement sur la face B, galvanisé dans un bain de zinc saturé en fer pendant 10 min à 455°C.

Suppression de la croissance des couches d'alliage sur la face A (oxydation interne du Si) et croissance rapide sur la face B polie après le traitement thermique sous vide.





- III.35 -

an (Aus



électronique sur l'acier G 28 traité à 900°C pendant 1 heure sous vide avec sa calamine. G 28 - acier de type haut Si.

- III.36 -



- III.37 -



Figure 5 . Microscopies optiques des couches de galvanisation obtenues sur l'acier G 28 galvanisé 460°C/5 minutes après un pré-traitement à 900°C pendant trente minutes sous vide ou sans pré-traitement.

G 28 - Acier de type haut Si.

- III.38 -



Figure 6 : Evolution de la concentration critique en silicium en fonction de la pression d'oxygène pour un alliage fer-silicium.



Figure 7 - Limite des domaines d'oxydation interne et externe du silicium dans un alliage Fe-0.1% Si. Evolution de la pression de dissociation de l'oxyde de fer en fonction de la température.

مرجمة



Figure 8 - Evolution de l'excès de fer (EI) en fonction de la température de galvanisation pour différents aciers.

- III.41 -

- III.42 -



(JUS)

Ģ

Figure 9 : Evolution de la quantité de mattes formées en fonction de la température pour différents aciers.





Fig. 10 - Prise en zinc en fonction de la teneur en Al du bain de galvanisation pour différents aciers à teneur en Si variable (14).



Figure 11 : Epaisseur du revêtement en fonction des teneurs en aluminium du bain et en silicium de l'acier pour une immersion de 240 sec à 460°C.







Evolution de l'épaisseur du revêtement de zinc en fonction de la teneur en Si de l'acier dans un bain de galvanisation classique et le Polygalva (18)

### CHAPITRE IV.

CARACTERISATION DU SILICIUM A LA SURFACE DES ACIERS ET MORPHOLOGIE DES DEPOTS DE GALVANISATION.

#### 4.1. INTRODUCTION.

L'ensemble des chapitres précédents a permis de faire la synthèse des connaissances existantes en matière de galvanisation et de réaction Fe-Zn fondu en général, de poser le problème soulevé par l'utilisation d'aciers semi-calmés et calmés au Si et de présenter les solutions pratiques actuellement proposées pour résoudre les problèmes rencontrés.

Les chapitres suivants reprendront la démarche et l'étude systématiques entreprises pour déterminer le rôle exact du Si dans la cinétique de galvanisation dans les bains classiques en écartant pas à pas les hypothèses sur l'action directe du Si au niveau de la préparation de surface (flux,...), d'enrichissements éventuels à la surface de l'acier,...

Ces travaux conduiront à l'établissement d'un mécanisme d'action du Si sur la réaction Fe-Zn.

En fonction de l'intérêt pratique des ajouts d'Al au bain de galvanisation (procédé Polygalva) pour résoudre le problème posé par les aciers au Si, les efforts seront portés alors sur l'étude de l'influence simultanée de l'Al et du Si sur la réaction (Fe-Si)-(Zn-Al) en essayant de dégager un mécanisme d'action de ces différents éléments.

### - IV.2 -

#### 4.2. MATERIAUX UTILISES ET ETUDES PRELIMINAIRES

En vue de comparer le comportement en galvanisation d'aciers effervescents et au silicium, nous avons rassemblé une série de nuances dont la composition chimique est reprise au tableau I.Les aciers repérés G 0 à G 4 ont été réalisés à partir de coulées de laboratoire effectuées sous vide. Les autres nuances ont été prélevées sur des bobines de bande à chaud industrielle laminée jusqu'à 3 ou 5 mm. Les échantillons de plus fortes épaisseurs ont été ramenés à 3 mm par rectification d'une des faces afin de placer toutes les nuances dans les mêmes conditions de galvanisation et de ne pas introduire dans l'étude de paramètre supplémentaire telle que par exemple la vitesse de refroidissement de la pièce à la sortie du bain de zinc fondu. La surface galvanisée observée est évidemment dans ce cas la face non rectifiée.

L'analyse du tableau I montre que la teneur en silicium des aciers semi-calmés ou calmés étudiés varie de 0.010 à 0,370%.

En raison de la demande croissante sur le marché d'aciers à résistance mécanique améliorée, nous avons également inclu dans la série, des nuances connues sous le nom d'aciers à dispersoides qui contiennent notamment du niobium.

Afin d'être complet dans la caractérisation des aciers le tableau II présente l'évolution de la taille du grain ferritique en fonction de certaines nuances étudiées. La plupart des aciers possèdent un grain dont la grosseur est de l'ordre de 8 à  $12\mu$  à l'exception toutefois comme on pouvait s'y attendre d'une part des nuances G15 et G26(diamètre du grain d'environ  $5\mu$ )pour lesquels l'aluminium et le niobium ont un effet d'affinement du grain au cours du laminage à chaud et d'autre part, de l'acier effervescent G0 dépourvu d'élément d'alliage susceptible de contrôler la taille de son grain  $(20\mu)$ . Signalons d'emblée que certains auteurs ont montré que la taille du grain ferritique n'influence guère les caractéristiques de la galvanisation, les essais réalisés au C.R.M. confirmant d'ailleurs ce comportement dans les limites observées de variation de la taille du grain pour les aciers analysés.(1)

#### 4.3. INFLUENCE DE LA SURFACE DE L'ACIER SUR LA GALVANISATION.

Comme nous .'avons déjà eu l'occasion de le signaler précédemment, des études entreprises (2) sur de vastes lots d'aciers au silicium élaborés notamment à partir de divers procédés de calmage et traités dans différentes conditions de laminage ou de préparation de la surface, ont montré que les anomalies observées au cours de la galvanisation de ces aciers tant au point de vue épaisseur et structure, qu'aspect de surface et propriétés mécaniques du revêtement doivent être attribuées à la présence dans l'acier d'une certaine quantité de silicium.

Analysant la manière dont le silicium modifie la réaction acier-zinc fondu, on est en droit de se poser la question de savoir si la présence de cet élément dans l'acier n'induit pas déjà avant galvanisation au sein du matériau des distorsions du réseau ou autres perturbations responsables directement des changements apportés par le silicium au cours du processus de recouvrement, l'acier de base présenté au zinc liquide étant dès le départ "structuralement" différent suivant la teneur en silicium.

En raison de la grande aptitude de la technique du frottement intérieur à déceler la moindre perturbation structurale d'un matériau, ce procédé expérimental a été adopté dans l'espoir de mettre en évidence certaines modifications éventuelles du spectre de frottement interne en fonction de la teneur en silicium de l'acier étudiée. L'étude entreprise a porté sur des aciers Elaborés en laboratoire et dont l'analyse chimique couvre un large domaine de teneur en silicium.

- IV.3 -

Elle a conduit à la détermination au chauffage de l'amortissement du matériau à l'état laminé à chaud et préparé ainsi pour une galvanisation ultérieure éventuelle. Certains auteurs (3) avaient mis en évidence dans le cas d'aciers à relativement haute teneur en silicium ( $\sim 3\%$ ) la présence d'un pic caractéristique de cet élément ("Si sites peak") correspondant au saut possible des interstitiels tel que le carbone à partir ou vers un site ayant un atome de silicium comme plus proche voisin.

Les essais réalisés n'ont pas mis en évidence de pic qui serait dépendant et caractéristique du silicium autre que les pics classiques de solution solide (C, N, ...) ce qui laisse déjà présager la similitude "structurale" de tous les aciers étudiés lorsqu'ils sont présentés à la galvanisation. De la même manière, la détermination des spectres sur les aciers ayant subi un traitement thermique à 460° C pendant 5 minutes simulant une galvanisation normale susceptible de modifier structuralement l'acier n'a conduit à aucune différenciation entre les matériaux étudiés. L'influence du silicium sur la galvanisation semble donc être directe, en accord avec les mécanismes proposés par certains auteurs, en ce sens que cet élément agit dès qu'il est mis en présence des éléments de la réaction fer-zinc liquide et que c'est la cinétique de galvanisation elle-même qu'il modifie et non pas la structure du matériau de base.

La galvanisation consistant en une réaction qui prend place à l'interface acier-zinc fondu, il nous a paru intéressant de chercher à définir au mieux la surface de l'acier telle qu'elle est présentée au bain liquide et en définitive de déterminer la répartition du silicium au sein des matériaux étudiés. Dans ce but, des examens ont été faits sur des aciers à teneurs variables en silicium à l'état décapé.

En vue d'effectuer l'étude de surface des divers aciers, nous avons utilisé d'une part la microanalyse par sonde ionique et d'autre part la spectrométrie de photoélectrons (ESCA). Ces techniques permettent d'obtenir une analyse chimique des couches superficielles ayant une épaisseur comprise entre quelques À et quelques milliers d'À; elles permettent donc bien d'obtenir une analyse des couches d'extrême surface qui seront affectées par la réaction de galvanisation.

Les problemes posés par l'utilisation de ces techniques ayant été largement décrits par ailleurs, nous nous bornerons à en rappeler très brièvement le principe.

- En microanalyse ionique, la surface étudiée est bombardée par un faisceau d'ions primaires; sous ce bombarzement la cible est pulvérisée à vitesse contrôlée.

Les ions secondaires, caractéristiques des éléments constituant la surface, sont filtrés en masse et en énergie par un spectromètre de masse; l'enregistrement de l'intensité filtrée en fonction du temps permet, moyennant calibration de déterminer la concentration en fonction de la distance sous la surface. De plus, le spectromètre ayant des propriétés de focalisation transverse et radiale, permet de construire des images de distribution chimique avec une résolution transversale de l'ordre du micron dans un champ de 250 microns. De telles images sont caractérisées par deux paramètres, à savoir Z, la distance sous la surface à laquelle est construite cette image et  $\Delta Z$  qui représente l'épaisseur de matière pulvérisée pendant le temps de construction de cette image; dans la pratique,  $\Delta Z$  est de l'ordre de quelques monocouches à quelques dizaines de monocouches si bien que la résolution en profondeur est particulièrement élevée.

- En spectrométrie de photoélectrons, on observe l'émission d'électrons donnés par la surface sous un bombardement d'un faisceau monochromatique de RX.

La mesure expérimentale des énergies diémission des photoélectrons permet d'obtenir une analyse chimique d'une couche ayant une épaisseur voisine de 50 Å. Dans le cas où l'élément analysé est engagé dans une liaison de valence, la valeur absolue des divers niveaux énergétiques (K, L, M) se trouve modifiée; une mesure précise de l'énergie d'émission du photoélectron à l'aide d'un spectromètre à haute résolution énergétique permet donc d'obtenir une information sur la nature du complexe dans lequel se trouve engagé l'élément chimique détecté.

En ce qui concerne l'analyse de surface des aciers étudiés nous avons cherché à caractériser les couches superficielles de la bande à chaud décapée suivant la procédure expérimentale rappelée antérieurement en effectuant des essais par microanalyse ionique.

La figure 1 donne les profils des concentrations en silicium, fer et manganèse dans le cas de l'acier G 13 (0.228% Si) après décapage chlorhydrique. La zone analysée dans ces essais est un cercle de 250 microns de diamètre et la concentration mesurée est une concentration moyenne rapportée au cercle. Ces profils montrent une ségrégation du silicium en surface dans des couches d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines d'Å. L'enrichissement en silicium pouvant atteindre 8%. De même, on observe que la teneur en manganèse est réduite de moitié sur une épaisseur voisine de 1000 Å. Ce dernier résultat laisse supposer que, au cours du laminage à chaud, la calamine formée s'est enrichie en manganèse, laissant dans le substrat une couche sous-jacente appauvrie en cet élément et qui est mise à nu lors du décapage effectué avant galvanisation.

Nous avons repris aux figures 2 à 6 les profils des concentrations en silicium pour les aciers G l1, G l2, G l3, G l4 et G l5. De plus, les images ioniques reprises à ces mêmes figures donnent la distribution transversale des éléments silicium, aluminium et manganèse à différentes distances sous la surface (paramètre Z); ces distances sont repérées dans le profil de concentration du silicium. Tous les profils montrent un enrichissement superficiel en silicium dans des couches d'une épaisseur de l'ordre de 500 Å; cet enrichissement est également visible sur les images ioniques donnant la distribution du silicium. Cette conclusion est d'ailleurs valable également pour l'élément aluminium présent dans ces aciers.

La distribution transversale des éléments n'est cependant pas homogène; ces éléments sont vraisemblablement présents sous forme de particules d'oxydes ainsi que le suggèrent les images ioniques relatives à l'ion O<sup>-</sup> présentées à la figure 7 dans le cas de l'acier G 13. Ces résidus d'oxydes formés au cours du laminage à chaud de la bande d'acier ne sont pas complètement éliminés lors du décapage de la bande à chaud en milieu HC1.

Si sur les images de distribution du silicium des figures 2 à 6, on compare l'évolution de la distribution de l'élément silicium en fonction de la distance sous la surface, on remarque que pour les aciers G 13 et G 15, les particules enrichies en silicium qui se trouvaient en extrême surface disparaissent à grande distance sous la surface (Z = 2500 Å). La distribution du silicium devient plus homogène dans ce cas, il s'agit de silicium en solution solide dans la ferrite. Dans le cas des aciers G 11, G 12 et G 14, le silicium en solution dans la ferrite n'est plus visible pour les conditions expérimentales adoptées en raison de la faible teneur moyenne en cet élément (tableau I).

La figure 8 nous montre l'ensemble des courbes donnant la variation de la concentration moyenne en fonction de la distance sous la surface. On observe que la teneur en extrême surface est une fonction croissante de la teneur nominale de l'acier.

La surface des aciers a aussi été examinée par spectrométrie de photoélectrons. Les spectres de photoélectrons enregistrés dans la fenêtre d'énergie du silicium sont donnés figure 9

- IV.7 -

pour un acier contenant 0, 370 % Si dans différentes conditions; les spectres ont été pris après décapage chlorhydrique, après décapage chlorhydrique suivi d'un décapage à l'acide fluorhydrique, après polissage mécanique suivi d'un décapage dans HCl puis dans HF. Le spectre de photoélectrons du silicium pur pris comme référence est aussi reporté sur cette figure. L'épaisseur de la couche examinée est de l'ordre de 50 Å. En comparant les spectres obtenus sur les aciers décapés et sur acier poli, on observe que le silicium a ségrégé à la surface de l'acier, mais l'énergie de liaison n'est pas égale à celle observée pour le silicium pur.

La variation de l'énergie de liaison observée pour le pic silicium dans l'acier décapé à l'acide chlorhydrique confirme que le silicium n'est pas en solution solide dans la ferrite superficielle, mais qu'il est sous forme de composé, tel qu'un oxyde avec un état d'oxydation égal à Si<sup>4+</sup>.

Des spectres ont également été pris sur les aciers G 11 et G 12, mais les teneurs en silicium de ces aciers sont trop faibles que pour obtenir des pics suffisamment importants.

En conclusion, il apparaît que pour les aciers contenant du silicium décapés dans des solutions d'acide chlorhydrique, le silicium est présent en surface sur une couche de quelques centaines d'A, sous forme de particules dispersées d'oxyde. Ces particules d'oxydes sont formées durant le laminage à chaud et ne sont pas enlevées par un décapage dans une solution d'HCl.

Si ces couches sont bien plus minces que la couche d'acier qui réagit pendant la galvanisation, les particules d'oxydes pourraient néanmoins influencer dans une certaine mesure la nucléation des phases qui apparaissent lors de l'immersion dans le bain de zinc.

### - IV.9 -

#### 4.4. ESSAIS DE GALVANISATION ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

En vue de définir la réactivité des aciers étudiés vis-àvis de la réaction acier-zinc fondu, les différentes nuances envisagées ont été galvanisées.

Afin de limiter les paramètres susceptibles d'influencer les résultats après galvanisation, nous avons adopté une procédure de préparation de surface identique pour toutes nos éprouvettes. Cette préparation comprend les étapes suivantes :

- <u>dégraissage</u>: l'éprouvette est dégraissée dans une solution de soude (50 g/l) et de carbonate de soude (50 g/l) pendant 15 minutes à une température de 80°C. L'éprouvette est ensuite rincée dans l'eau distillée.
- <u>décapage</u>: les éprouvettes sont décapées dans un bain d'acide chlorhydrique à 50 % additionné d'un inhibiteur (5 % de Socospar C 5); le décapage se fait à la température ambiante et pendant 45 minutes. L'échantillon est ensuite rincé et séché dans l'acool éthylique.
- <u>fluxage</u>: les échantillons ont été fluxés dans une solution contenant 200 g/l de ZnCl<sub>2</sub> et 200 g/l de NH<sub>4</sub>Cl. à une température de 80° C et pendant 2 minutes. Les éprouvettes fluxées sont ensuite séchées pendant 3 minutes dans une étuve portée à 150° C.

Les essais de galvanisation ont été réalisés dans un bain de zinc maintenu à 460° C. Dans un premier temps, les durées de traitement étaient de 5 min, et la vitesse de retrait de l'échantillon de 1 m/min. - IV.10 -

Il est coutumier de caractériser l'influence du silicium sur la galvanisation en reportant sur un diagramme l'évolution de la prise en zinc en fonction de la teneur en silicium, cette dernière valeur étant le résultat de l'analyse chimique par voie spectrale et représentant ainsi le silicium total de l'acier. Selon certains auteurs (4), la réactivité vis-à-vis du zinc fondu des aciers semi-calmés ou calmés diminue lorsque le silicium est piégé sous forme de SiO<sub>2</sub> de telle sorte que c'est réellement le silicium présent en solution solide dans le matériau qui influence la cinétique de galvanisation. Au vu de ces résultats, il conviendrait à première vue de modifier quelque peu la présentation des diagrammes mentionnés préalablement en considérant en abscisse non plus la teneur totale en silicium de l'acier, mais celle relative à la fraction volumique de l'élément présent en solution solide. Le tableau III caractérise la teneur en oxygène de certains des aciers étudiés; les analyses réalisées par voie chimique diffèrent peu de celles déterminées par activation neutronique. Les corrections évaluées conformément aux schémas de calcul proposés par certains auteurs (5) et qui tiennent compte notamment des affinités relatives de divers éléments (Mn, Fe, Si, Al) pour l'oxygène, montrent en fait que la part de silicium présent sous forme d'oxyde dans les aciers étudiés est très faible, en moyenne au ma mum de l'ordre de quelques deux à trois p. p. m. de telle sorte qu'il n'y a pas lieu de différencier dans le tracé habituel des diagrammes représentant la prise en zinc en fonction de la composition chimique de l'acier, la teneur totale en silicium et celle afférent au silicium présent sous forme de solution solide.

Dans un certain nombre de cas, les mesures de l'épaisseur du revêtement ont été effectuées à l'aide du permascope, ce dispositif de mesure magnétique ayant été adopté en raison de la rapidité de la mesure, de son caractère non destructif et du bon accord des résultats avec les déterminations de la prise en zinc réalisée par l'intermédiaire de la microscopie optique. Rappelons que le principe de mesure du permascope repose sur la détermination de la reluctance d'un circuit magnétique traversant la couche de galvanisation. La jauge Tinsley, basée sur une mesure de l'équilibre entre une force magnétique d'attraction et la force de rappel d'un ressort permet également de déterminer les épaisseurs du dépôt de galvanisation en bon accord avec les évaluations au microscope qui restent évidemment les plus précises.

Les épaisseurs des revêtements pour un bain de galvanisation non saturé en fer sont données à la figure 10 pour un certain nombre d'aciers étudiés. Ce diagramme rassemble les résultats des mesures réalisées par microscopie optique et à l'aide du permascope, ce qui rend possible ainsi la comparaison entre ces deux techniques de mesure. On peut remarquer que les prises en zinc déterminées par observation au microscope sont quasi systématiquement supérieures à celles évaluées à la sonde magnétique, ce qui se conçoit aisément car les mesures au permascope sont fonction du caractère non magnétique des sous-couches, en l'occurrence de la phase  $\eta$ , la contribution des intermétalliques Fe - Zn devant être logiquement plus limitée .

La figure 11 illustre la variation de l'épaisseur du revêtement, mesurée au permascope, en fonction de la teneur en silicium des aciers étudiés, le bain de galvanisation de composition Z7 (tableau IV) étant saturé en fer. Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui ont déjà été publiés antérieurement.

Ils montrent une prise de zinc anormalement élevée pour les aciers semi-calmés au silicium (0,050 à 0,100% Si).

- IV.11 -

- IV.12 -

La prise de zinc diminue ensuite avec la teneur en silicium pour augmenter à nouveau lorsque la concentration en cet élément dépasse 0, 2%. La galvanisation d'un acier à plus haute teneur en silicium encore (3% Si) semble montrer que l'épaisseur du revêtement diminue à nouveau et peut même devenir inférieure à celle caractéristique d'un acier effervescept.

La comparaison entre les figures 10 et 11 montre que dans le cas d'un bain de zinc saturé en fer, les phénomènes de Sandelin et des aciers à haute teneur en silicium sont exacerbés. Un tel comportement s'explique facilement si on se rappelle que la croissance du revêtement de galvanisation et en particulier la formation de la phase  $\zeta$  dépend du transfert des atomes de fer entre l'intermétallique  $\zeta$  et le zinc fondu et dès lors du temps mis pour saturer la phase liquide. Un zinc saturé en  $\epsilon$  favorise donc la formation de phase  $\zeta$ ; en principe, chaque atome de fer qui passe dans le bain le sursature.

En ce qui concerne les diagrammes précités, on notera que le comportement anormal de certains des aciers élaborés en laboratoire par rapport aux nuances industrielles s'explique en grande partie par des différences dans l'état de surface des échantillons (6). En particulier certains paramètres, la rugosité par exemple, caractérisant le fini de surface de la tôle sont meilleurs dans le cas des . coulées industrielles en raison de la plus grande qualité du laminage qu'elles ont subi. Pour fixer les idées, signalons qu'une éprouvette d'acier G l rectifiée et polie conduit, après galvanisation, à un revêtement dont l'épaisseur est de l'ordre de 50  $\mu$  ce qui logiquement, en comparaison avec les caractéristiques du dépôt obtenu sur éprouvette brute de laminage, rapproche davantage la nuance d'un acier effervescent. La standardisation du fini de surface des aciers permet dès lors de resituer les nuances de laboratoire sur la . courbe normale de l'évolution de la prise en zinc en fonction de la teneur en silicium des aciers étudiés.

)

Nous remarquerons également toujours en relation avec cette courbe que, en ce qui concerne les aciers à dispersoïdes (G 25 et G 26), la présence de niobium notamment n'entraine aucune anomalie particulière au cours de la galvanisation.

Les évolutions de la perte en fer en fonction de la concentration en silicium sont reprises à la figure l2 pour les durées d'immersion de 5 et l5 min. dans un bain saturé en fer. Ce diagramme montre que les courbes sont analogues à celles relatives à la prise en zinc ou à l'épaisseur du revêtement.

L'agitation modérée des échantillons dans le bain ne modifie ni la prise en zinc, ni les structures des dépôts réalisés.

4.5.

# DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES COUCHES DE GALVANISATION DES ACIERS ETUDIES.

Avant de définir les cinétiques de formation des revêtements de galvanisation des différents aciers analysés et de proposer un mécanisme d'influence du silicium au cours de ce processus, il importe au départ de bien connaître les structures des dépôts formés. Dans ce but, l'utilisation de diverses techniques d'investigation (microscopies optique et électronique "microsondes, ...) ont permis d'acquérir à ce sujet, une connaissance relativement complète. Les micrographies optiques de la figure 13 illustrent les structures des dépôts de galvanisation dans le cas des aciers G 12; G 13, G 14 et G 15, nuances présentant un large éventail représentatif des teneurs en silicium étudiées.

Dans le cas de l'acier effervescent, la microstructure se caractérise par la séquence compacte classique des sous-couches du revêtement de galvanisation, à savoir :

- IV.13 -

- la phase  $\Gamma$  que l'on distingue à peine en microscopie optique et que le microscope électronique à balayage (figure 14.a) révèle non sous la forme d'un film continu mais de "nodules" localisés de manière assez erratique à l'interface acier-revêtement
- à la phase  $\Gamma$  succède l'intermétallique  $\delta_1$  qui se subdivise en  $\delta_{1K}$  compacte et  $\delta_{1P}$  palissade; la teneur en fer évaluée à l'aide de la microsonde électronique (tableau V) et les différences observées entre les sensibilités relatives de ces deux phases à l'attaque métallographique permettent de réaliser une distinction nette entre ces deux sous-couches;
- la phase ζ la plus importante en épaisseur occupe sensiblement
  les 2/3 du revêtement ; elle se décompose enpetitsnodules se
  dispersant dans le zinc liquide à l'interface ζ métal fondu;
- la phase  $\eta$  constitue la dernière sous-couche du revêtement compact, sa présence correspondant au zinc liquide qui est entraîné au retrait de la pièce du bain de galvanisation et qui ne s'est pas transformée en phase  $\zeta$  au cours du refroidissement ultérieur. C'est la sous-couche externe  $\eta$  qui est responsable de la brillance du revêtement de l'acier effervescent.

Les analyses par microsonde électronique ont été effectuées en vue d'identifier et de confirmer la nature des différentes phases présentes. Les résultats de ces analyses sont repris dans le tableau V. Pour l'acier G 12, la phase  $\Gamma$  située à l'interface acier-revêtement n'a pu faire l'objet de cette analyse en raison de son épaisseur qui est de l'ordre de l micron.

La microsonde électronique couplée au microscope à balayage a notamment permis de mettre en évidence, au sein du revêtement, de fines particules enrichies en plomb et en manganèse. Un grossissement suffisant révèle aussi la présence de chapelets de particules''précipitant''essentiellement dans la phase  $\delta_1$ et dont le rapport stoéchiométrique Fe/Zn se rapproche de la phase  $\Gamma$ . La morphologie de cette "précipitation" et notamment la disposition relative des particules et des nodules de  $\Gamma$  situés à l'interface acier-dépôt font penser à des "arrachements" localisés de cet intermétallique au cours de la galvanisation.

Afin de pousser davantage l'étude du revêtement, des observations à plus fort grossissement ont été réalisées à l'aide de la microscopie électronique par transmission. Des lames minces sur le dépôt ont été obtenues sur différents aciers et notamment la nuance effervescente Go. Les structures observées correspondent à la section droite de cristaux de (, le plan de la lame mince en tant que surface sécante étant perpendiculaire à l'axe de croissance des cristaux allongés de cet intermétallique. Les micrographies 14.b et c illustrent la structure observée qui se caractérise par un ensemble de cristaux de phase ( maclés, le plus souvent jointifs suivant leurs faces planes mais laissant néanmoins apparaître des espaces remplis de phase  $\eta$  en certains endroits, notamment aux zones de jonction multiples de plusieurs joints de grains. Une telle morphologie témoigne de la présence d'une infiltration de zinc liquide jusqu'à une certaine profondeur au sein de la phase  $\zeta$  , comme on peut le voir sur la figure 14. a relative à une coupe du dépôt perpendiculaire à la surface de l'acier. Dès lors, on peut situer le plan de coupe de la lame mince comme passant au sein de la phase  $\zeta$  mais situé près de l'interface  $\zeta$  -  $\eta$  , la profondeur de pénétration du zinc liquide au  $\dot{\gamma}$ sein de la phase ( étant relativement limitée. La diffraction électronique confirme la nature des phases  $\zeta$  et  $\eta$  , les distances réticulaires étant comparées aux valeurs calculées par ordinateur à partir de données de la littérature. Les spectres de diffraction associés aux cristaux de  $\zeta$  ne permettent pas de façon sûre de trancher la question de savoir s'il existe une orientation cristallographique préférentielle de croissance de ces cristaux. Des études de détermination de texture sur les diverses sous-couches  $\eta$  ,  $\zeta$  et  $\delta_1$  du revêtement de galvanisation, ainsi que de la surface de l'acier revêtu permettront sans doute d'acquérir des renseignements supplémentaires concernant la cristallographie du dépôt et d'établir éventuellement des relations texturales entre le dépôt et le substrat d'acier.

Afin de déterminer les caractéristiques réticulaires des phases du revêtement, des clichés de rayons X de Debbye-Scherrer ont mis en évidence les raies correspondant aux diverses sous-couches  $\eta$ ,  $\zeta$  et  $\delta_1$ . La même étude a été entreprise sur un revêtement pour lequel la couche  $\eta$  a été dissoute par une méthode potentiométrique. Le tableau VI résume les résultats obtenus. En dépit de la dissolution de la phase  $\eta$  jugée complète au regard de la courbe potentiométrique, le diffractogramme témoigne encore de la présence d'une certaine quantité de zinc pur. Comme nous l'avions déjà signalé précédemment à propos des lames minces, c'est l'infiltration de zinc pur dans des canaux au sein de la phase  $\zeta$  qui est responsable de l'apparition de raies caractéristiques de la phase  $\eta$  dans la figure de diffraction.

Pour des teneurs en silicium correspondant au pic de Sandelin, le revêtement plus épais se caractérise par un mélange des phases  $\zeta$  et  $\eta$ , et une sous-couche constituée par l'intermétallique  $\delta_1$  palissade dont l'épaisseur est très réduite par rapport à celle relative à un acier effervescent. La phase  $\delta_1$  compacte est absente du dépôt (fig. 13. b et 15. a). La sous-couche externe  $\eta$  disparaît complètement ce qui explique l'aspect mat et grisâtre du revêtement de type Sandelin. La micrographie de la fig. 15. b illustre, à un grossissement plus important le mélange des phases  $\zeta$  et  $\eta$  caractérisant la majeure partie du dépôt : la phase blanchâtre ravinée est constituée de zinc pratiquement pur ( $\eta$ ) comme en témoigne l'analyse en dispersion d'énergie lors de l'examen en microscopie à balayage, alors que l'autre phase ( $\zeta$ ) contient une teneur en fer plus importante. Les spectres de Debye-Scherrer réalisés aux rayons X dont les résultats du dépouillement sont repris au tableau VII ont permis de mettre en évidence la présence des phases  $\zeta$  et  $\eta$ . Les études en cours permettront sans doute de préciser les examens effectués et de lever l'indétermination quant à la nature de certaines raies inexpliquées, la plupart de très faible intensité.

Afin d'examiner la microstructure à des grossissements plus importants, la technique de microscopie par transmission a été à nouveau utilisée. Les caractéristiques mécaniques de ce type de revêtement et notamment son adhérence médiocre, sa fragilité et sa faible compacité rendent l'élaboration des lames minces particulièrement délicate, le dépôt se désagrégeant au cours des polissages successifs. Il est néanmoins possible d'observer des revêtements de "Sandelin" à l'aide de la microscopie par transmission en partant d'une structure qui se caractérise sur une grande partie de l'interface fer-dépôt par une succession relativement compacte des intermétalliques classiques, cette couche étant toutefois perturbée en de nombreux endroits par des éclatements de la phase  $\zeta$  en structure de Sandelin. (figure 16.a). La succession de plages "normales" et "anormales" rend l'étude de cette structure particulièrement intéressante. L'acier G 27 choisi pour cette caractéristique est une nuance semi-calmée dont l'épaisseur du dépôt de galvanisation se situe en fait sur l'un des versants du pic de Sandelin. La préparation d'une lame mince de cet acier pose alors beaucoup moins de difficultés que celle d'un acier "entièrement" Sandelin.

électronique.

- IV.18 -

Les études de microscopie électronique mettent en Evidence la présence de deux phases distinctes apparaissant sous la forme de nombreux cristaux de  $\zeta$  présentant de nombreuses macles et noyés dans une matrice de phase  $\eta$  (figure 16. b). La diffraction électronique permet de déterminer la structure cristallographique des phases en présence, dont les réseaux correspondent bien au zinc pur pour la phase  $\eta$  et à la phase monoclinique  $\zeta$ La figure 17 illustre un spectre de diffraction associé à un cristal de  $\zeta$ l'indexation des taches étant reprise sur la même planche. Le passage de la lame mince au microscope électronique à balayage fait apparaître une structure mixte  $\zeta - \eta$  particulièrement contrastée par l'amincissement électrolytique (fig. 18), la microsonde associée à cet appareil corroborant à nouveau l'analyse chimique des phases.

En ce qui concerne les aciers G 13 et G 23 par exemple pour lesquels la teneur en silicium est intermédiaire entre les valeurs caractéristiques des pics de Sandelin et des nuances à haut silicium, la structure métallographique observée est différente de celles rencontrées précédemment (fig.1.3 c et 19.a). La présence de la phase  $\Gamma$  à l'interface entre l'acier et le dépôt est encore plus erratique que dans le cas de la nuance effervescente; cette phase apparaît d'ailleurs souvent sous la forme de fines particules dispersées dans l'intermétallique  $\delta_{1K}$  compacte d'épaisseur réduite. De gros cristaux de  $\zeta$  se développent en s'appuyant sur la phase  $\delta_{1K}$ la croissance se caractérisant par une directionnalité marquée perpendiculaire à la surâce de l'acier.

Au sein de cette phase  $\delta_{1\mathrm{K}}$ , on observe en certains endroits de petites particules dont la composition chimique correspond à l'intermétallique  $\delta_{1\mathrm{P}}$ . Des poches de phase  $\eta$ , aisément identifiables par l'aspect piquré que prend cette phase en microscopie à balayage, se trouvent emprisonnées entre les cristaux de  $\zeta$  et certaines d'entre elles sont localisées très près de la sous-couche  $\delta_{1\mathrm{K}}$  comme l'illustre la figure 19. b. Le tableau V résume les analyses des phases constitutives du revêtement de galvanisation de l'acier G 13.
Pour des teneurs en silicium encore plus élevées, la structure du dépôt est le siège d'une nouvelle évolution (fig. l.3. d et 20.a). La sous-couche  $\delta_1$  est relativement mince et mal définie; elle est constituée essentiellement par la phase en palissade  $\delta_{1P}$  (fig. 20. b). La phase  $\zeta$  se caractérise par des cristaux de forme géométrique bien définie (fig. 20. d) dont la direction de croissance est matérialisée par l'existence de chenaux perpendiculaires à l'interface acier-dépôt et au sein desquels on observe du zinc pratiquement pur et un certain nombre de particules enrichies en silicium, ou à la fois en silicium et en plomb, ce dernier élément provenant du bain de zinc. La figure 21 illustre la nature de ces particules en associant à la micrographie les spectres énergétiques obtenus à l'aide de la microsonde électronique couplée au microscope à balayage.

Entre les phases  $\delta_1$  et  $\zeta$  apparaît une nouvelle phase que nous n'avions pas encore rencontrée précédemment pour les aciers à plus basse teneur en silicium : il s'agit de la diffuse  $\Delta$  (fig. 20.c) ainsi appelée par NIESSEN et GUTTMAN. Les spectres énergétiques associés à cette phase montrent qu'elle se caractérise par des petits cristaux nodulaires de  $\zeta$  dispersés au sein de la phase  $\eta$  (fig.22). La phase diffuse  $\Delta$  provient vraisemblablement des grandes poches de zinc liquide au cours de la galvanisation, contenant une quantité importante de fer en raison de leur proximité avec l'acier et qui donnent naissance à un mélange à structure fine  $\zeta - \eta$  au cours du refroidissement lors du retrait de l'échantillon du bain de zinc.

La figure 23 illustre les microstructures telles qu'elles apparaissent au microscope électronique par transmission. On observe à nouveau des cristaux de phase  $\zeta$  caractérisés par de nombreuses macles, délimitant en certains endroits des plages de zinc pur qui ne sont rien d'autre que les sections droites des chenaux, ce qui permet de situer à nouveau le plan de coupe de la lame mince par rapport au revêtement.

- IV.19 -

Les résultats des essais de détermination des diverses phases du revêtement de galvanisation d'un "haut" silicium (G28) par les rayons X sont repris au tableau VIII. Les études ultérieures permettront certainement de lever l'incertitude relative à certaines raies de faible intensité.

Le chapitre II synthétise les travaux qui ont été consacrés à l'étude du mécanisme d'action du silicium au cours de la galvanisation des acters semi-calmés ou calmés en cet élément. L'étude de la cinétique reste cependant délicate en raison de la difficulté de mettre en évidence les enrichissements en silicium par les techniques classiques de laboratoire. La microanalyse par sonde électronique e'est avérée impuissante à détecter de manière certaine la présence de silicium au sein des dépôts. Toutefois, en raison de sa sensibilité, le microanalyseur ionique rend possible l'observation d'enrichissements de silicium ainsi que le montrent les images ioniques donnant la répartition du zinc et du silicium dans une coupe du revêtement de galvanisation des aciers G 13, G 14 et G 15 (figures 24 et 25). En particulier, la figure 25 illustre l'existence d'enrichissements en fer, manganèse et silicium, le plus souvent localisés au sein du mélange des phases ( et  $\eta$  .

En dépit de ces images ioniques et de la mise en évidence au microscope à balayage de certaines particules enrichies en silicium, on n'était pas parvenu jusqu'à présent à visualiser et à repérer de façon certai ne les enrichissements par observation métallographique (microscopie optique ou électronique) d'une plage du revêtement.

Afin d'affiner davantage l'étude, nous avons pensé coupler deux techniques d'investigation, chacune très sensible dans un domaine d'analyse bien déterminé :

 d'une part la microanalyse ionique choisie pour la faculté qu'elle possède de dresser des cartes de distribution des éléments au sein d'un matériau (images ioniques) et de détecter la présence de faibles quantités d'un constituant  d'autre part le microscope électronique à balayage utilisé dans le but de tirer parti des grossissements importants que l'appareil permet de réaliser.

La procédure expérimentale s'élabore en plusieurs étapes successives. Tout d'abord, après sélection d'une plage intéressante du revêtement de galvanisation, des images ioniques fer, zinc, manganèse et silicium sont réalisées à l'aide du microanalyseur ionique. En ce faisant, la surface de la pièce est érodée par le faisceau ionique incident, ce qui révèle la structure métallographique du dépôt exactement comme le ferait une attaque chimique classique. Les micrographies des images ioniques sont dévèloppées aussitôt; elles mettent en évidence non seulement les enrichissements en silicium mais aussi la structure des diverses sous-couches, la distribution du fer et du zinc matérialisant les cristaux enchevêtrés de ( (fig. 26). S'aidant ainsi des cartes de distribution des divers éléments au sein du revêtement, il est possible à l'aide du microscope électronique à balayage de repérer les plages où existent les enrichissements (fig.26.e) puis de les cerner de mieux en mieux en augmentant le grossissement, pour en définitive localiser avec précision les particules de FeSi dont la nature chimique est confirmée par les spectres énergétiques des précipités obtenus par la microsonde électronique couplée au microscope(fig. 26). On remarquera qu'il est relativement difficile de distinguer ces particules du milieu qui les entoure, ce qui explique pourquoi même une étude soignée au microscope électronique n'avait pas permis de repérér ces précipités au préalable.

La figure 26f montre de plus que les particules de FeSi sont généralement accompagnées d'une phase blanchâtre dont l'aspect en barbe de plume s'explique par la directionnalité de l'attaque ionique. L'analyse de cette phase montre qu'elle est constituée essentiellement de zinc pur, constatation qui n'est pas sans rappeler l'existence de poches liquides de zinc déjà mises en évidence par certains auteurs.

- IV.21 -

- IV.22 -

La microscopie électronique par transmission rend possible la localisation au sein de la phase  $\eta$  entre les cristaux de  $\zeta$ des particules de FeSi de forme tétraédrique (fig. 27. a). La relative opacité de ces précipités en rend l'étude par diffraction électronique particulièrement délicate. Parmi les formes cristallographiques possibles du composé à base de fer et de silicium, les spectres de diffraction obtenus montrent que les particules sont du type FeSi ( $\epsilon$ ) système cubique dont le paramètre cristallin A proposé par Pearson est de 4.4891 Å.

Le passage de la lame mince observée au microscope à balayage montre que l'amincissement électrolytique constitue une méthode d'attaque métallographique convenant particulièrement bien à la mise en évidence des particules de FeSi (fig. 27. b) la nature de la phase pouvant être confirmée par la microsonde électronique.

Cette étude relative à la localisation des particules de FeSi a été réalisée sur un acier à haute teneur en silicium. Dans le cas d'un acier de type Sandelin, la structure du revêtement est caractérisée essentiellement par de petits cristaux isotropes de  $\zeta$ . Dès lors l'absence de cristaux dont la forme géométrique bien déterminée les rendaisément reconnaissablescomplique singulièrement le processus opératoire. Toutefois, on peut dire aussi que pour les aciers à basse teneur en silicium, la précipitation semble nettement plus fine et même moins abondante.

L'acier G 27 est quant à lui particulièrement intéressant car comme nous l'avons signalé précédemment, certaines plages du revêtement dont la structure est caractéristique d'un acier effervescent cotoient d'autres zones où il yaune véritable explosion de la phase  $\zeta$  en structure de Sandelin (fig. 28.a). Le phénomène de Sandelin apparaissant dans un domaine de concentration en silicium relativement limité et bien déterminé, des variations superficielles de la teneur en cet élément sont dès lors susceptibles de conduire à la formation de structure de Sandelin en certains endroits alors que des régions voisines présentent une teneur trop faible en silicium pour donner lieu à un tel phénomène. En raison des difficultés de la microsonde électronique de déterminer quantitativement les faibles teneurs en silicium (< 0.1%) rencontrées dans le cas du pic de Sandelin et a fortiori les différences de concentrations entre un acier ayant une réactivité normale, comme c'est le cas de la nuance 21 par exemple à 0.03% Si et un acier de type Sandelin (G 14 à 0.06% Si), on conçoit aisément les difficultés de prouver expérimentalement que l'existence dans l'acier G 27 de la succession de structures de type différent est liée à des hétérogénéités locales de la concentration superficielle en silicium, quoique cette hypothèse apparaisse fort vraisemblable.On remarquera aussi sur les figures 28. a et b la réduction très nette de l'épaisseur de la phase  $\delta_1$  à l'endroit où l'intermétallique ( s'épaissit et se désagrège.

Le microanalyseur ionique nous a également permis de dresser des cartes de distribution des divers éléments au sein du revêtement de galvanisation de l'acier G 27. Les images ioniques de la figure 28 donnent la répartition chimique du zinc et du fer au niveau de l'interface entre l'acier et le dépôt. Dans le cas de la masse 28 il peut y avoir interférence entre les ions  ${}^{28}Si^+$  et  ${}^{28}Fe^+$ , mais les nodules visibles sur l'image sont vraisemblablement dus à la présence d'enrichissements enfer et silicium. Quant à l'image  ${}^{60}SiO_2^-$  prise dans une autre plage de l'interface acier-revêtement, elle confirme la présence de silicium au sein du revêtement et montre de plus un enrichissement en cet élément vraisemblablement localisé à l'interface entre les phases  $\zeta$  et  $\eta$ .

De telles observations nous conduisent à nouveau à penser à une précipitation de particules de type FeSi au sein du dépôt. L'échantillon attaqué ioniquement a également fait l'objet d'un examen au microscope à balayage dans l'espoir de visualiser une telle précipitation, la structure de l'acier G 27 de type Sandelin en certains endroits offrant plus de points de repère que celle d'un acier pour lequel la structure est entièrement dégénérée comme c'est le cas pour la nuance G 22 par exemple. - IV.24 -

Toutefois en dépit d'une observation très attentive, aucune particule de FeSi n'a pu être mise en évidence à l'aide du microscope à balayage et de la microsonde électronique qui lui est associée. L'impossibilité de repérer ces particules pourrait s'expliquer éventuellement par la finesse de la précipitation qui se développe au sein des dépôts. observés. On remarquera dans le cas de l'image ionique  ${}^{60}SiO_2$  de la plage analysée (fig. 28), la grande densité de particules enrichies en fer et silicium qui se localisent dans la région proche de l'interface entre la phase  $\zeta$  compacte et le zinc pur et cela dans les régions où la structure du revêtement se rapproche de celle d'un acier effervescent.

Les aciers qui ont été étudiés jusqu'à présent se répartissent au point de vue de leur teneur en silicium entre les aciers effervescents et les nuances à 0,350% Si environ. Pour ces plus hautes teneurs envisagées, le dépôt se caractérise également par une augmentation assez nette de la prise en zinc. Il est toutefois possible de montrer que pour des aciers à plus haute teneur en silicium encore, l'épaisseur du revêtement de galvanisation rediminue à nouveau vers une valeur qui est même inférieure à celle qui caractérise un effervescent galvanisé dans les mêmes conditions. C'est le cas notamment de la nuance G 30 contenant près de 4% de silicium et se présentant sous la forme d'une tôle laminée à froid de 1 mm d'épaisseur. Après décapage à l'acide fluorhydrique afin d'enlever la couche de fayalite recouvrant la surface de la tôle, fluxage classique et galvanisation de 5 min. à 460° C, le revêtement se caractérise par une épaisseur de 30  $\mu$  environ dont la faible valeur comparée aux autres nuances étudiées ne peut s'expliquer entièrement par un effet d'état de surface ou d'épaisseur du produit, mais résulte essentiellement de la composition de l'acier. En ce qui concerne la structure du dépôt, elle est essentiellement caractérisée par les sous-couches  $\delta_1$ , un intermétallique de type  $\zeta$  contenant 7,4% de fer et la phase  $\eta$  à 0,23% de fer (fig. 29). La microsonde électronique a montré que la phase ( contient près de 0,25% Si ce qui peut sembler relativement important en fonction de la faible solubilité généralement admise pour cet intermétallique.

Afin de vérifier si la phase sursaturée en silicium n'accommode pas cet élément de façon métastable dans son réseau, un traitement thermique à 300° C pendant 4 h. a été réalisé en vue de "relâcher" éventuellement cet accommodement par exemple par l'intermédiaire d'une précipitation departicules enrichies en silicium. Un tel traitement entraîne la croissance des intermétalliques et essentiellement de la phase  $\delta_1$  mais ne semble pas modifier la répartition du silicium dans les diverses phases en présence. De la même façon, une galvanisation de 15 min. à 460° C suivie par le traitement thermique mentionné au préalable ne modifie pas les conclusions précédentes. Tout comme un accommodement métastable du silicium dans le réseau de l'intermétallique  $\zeta$ , l'hypothèse de l'existence d'une précipitation submicroscopique de particules enrichies en silicium n'est vérifiable que très difficilement dans ces couches très minces.

Une caractéristique des revêtements de galvanisation d'un acier à très haut silicium comme la nuance G 30 est la présence de particules de FeSi, de taille relativement importante par rapport aux précipités déjà rencontrés, et qui se localisent au sein de la phase  $\eta$  le plus souvent à l'interface  $\zeta - \eta$ . La figure 29 illustre la distribution du fer et du silicium le long d'une ligne coupant les diverses sous-couches du revêtement de galvanisation et une particule de FeSi.

:

## 4.6. CONCLUSIONS.

Le présent chapitre synthétise les résultats relatifs à la caractérisation des aciers étudiés d'une part au point de vue de leur surface et d'autre part de la réactivité de ces nuances vis-à-vis du zinc fondu. L'utilisation d'un certain nombre de techniques expérimentales a permis notamment de réaliser une étude relativement complète des structures des revêtements de galvanisation. De manière plus précise, les observations métallographiques ont conduit à la mise en évidence des précipités de FeSi au sein des dépôts, particules accompagnées de la phase  $\eta$  vraisemblablement présente au cours de la galvanisation sous la forme de poches de zinc liquide.

- IV.25 -

Cette association particules de FeSi-zincliquide se révèle être d'une importance particulière en fonction de l'établissement d'un mécanisme expliquant l'influence du silicium au cours du processus d'attaque de l'acier par le zinc en fusion.

Toutefois avant de passer à la description d'un tel mécanisme, et afin de suivre un chemin plus logique, il était intéressant de récolter au préalable quelques données concernant la cinétique de formation et de croissance du dépôt et des sous-couches qui la constituent. Par la même occasion, cette étude permet de regarder de plus près le rôle du flux au cours de la galvanisation et notamment pendant les premiers temps de l'immersion dans le métal fondu. Le prochain chapitre sera consacré à ces aspects du problème ainsi qu'à la description du mécanisme d'influence du silicium sur le processus de réaction entre l'acier et le zinc'liquide.

## BIBLIOGRAPHIE

- PELERIN Galvanisation des aciers au silicium. Revue bibliographique Rapport interne Zn 151. C.R.M.
- 2. Proceedings seminar on galvanizing of silicon containing steels. Liège (Belgium), May 1975.
- 3. LEAK, LEAK Solubility and diffusion of carbon in a silicon-iron alloy. JISI, July 1958.
- SEBISTY, RUDDLE
  Pretreatment effects on galvanizing silicon containing steels
  Symposium, Liège May 1975.

## 5. DEFAYS, NILLES Einfluss der Zusammensetzung von Ferrolegierungen auf die Desoxidation von Stahlschmelzen. Stahl und Eisen 95, n° 26, 1975.

6. PETTER

Der Einfluss einer mechanischen Oberflächen Vorbehandlung durch Strahlen auf das Verzinkungsverhalten siliziumhaltiger Stähle. Metallwissenschaft und Technik 30 Jahrgang April 1976, Heft 4.

1	بسمعنه"

Tableau I - Analyse chimique (10<sup>-3</sup> % poids)

Aciers	C	Mn	Si	S	Ь	N <sub>2</sub>	Al	Cu	Autres
G0 (effervescent)	49	294	i	30	17	3. 6	2	1	I
G1	74	480	8	14	10	ı	1	I	1
G2	86	450	90	14	10	ł	ı	1	1
G3	88	480	01	15	6	ł	I	I	1
G4	95	490	280	18	.18	ı	ı	1	1
G11 (CRAM - A)	85	450	83	28	6	t .	<b>&lt;</b> 5	85	ł
G12 (CRAM - B)	100	455	10	11	6	I	< 5	15	I
G13 (CRAM - C)	145	1025	228	19	13	r	33	130	4
G14 (CRAM - D)	165	940	56	24	16	ı	<b>&lt;</b> 5	33	1
G15 (CRAM - E)	185	1205	370	23	30	8	06	21	ſ
G21 (TR 53/3A)	74	470	30	19	6	4.2	2	1	1.
G22 (TR 52/3B)	87	580	104	15	19	5.8	22	ŧ	1
G23 (TR 52/3C)	89	7 65	190	12	10	6.2	87	1	1
G24	40	276	11	11	6	6	1	i	42Nb <b>&lt;</b> 10Ti
G25	154	836	48	24	17	ł	ł	I	22Nb
G26	148	1100	16	16	18		87	ı	36Nb
G27	88	530	67	18	24	I	<8 	ı	t
G28	87	960	350	11	23	ŝ	68	1	1

. . .

- IV.28 -

Tableau II - Evolution de la taille du grain ferritique avec la nuance d'acier

Acier	G0	Gl	G2	G3	G4	G11	G12	G13	G14	G15	G22	G26	G27	G28
taille du grain(en μm)	20	11.3	10.1	11.7	10.0	10.1	8.8	8.0	9.9	5.5	107	4.9	12	10.1

Tableau III - Teneur en O2 exprimée en p. p. m. de certaines nuances étudiées

Acier	O <sub>2</sub> (p. p. m. )
G0	225
G1	115
G2	106
G3	98
G4	93
G22	78
G23	78
G28	65



IV.29

<u>Tableau IV</u> - <u>Composition du bain de galvanisation Z7</u>

1

Repère	Zn	Pb	Cd	Fe	Sn	Cu
27	99.5	0.50	0.15	0.02	0.002	0.002

:

Tableau V. Analyse microsonde électronique du fer ( $\% \ p^{c}$ ids).

ì

φ					5.5-6 5	
Pha s						
Liq.			2.2			
Phase {		6.5	6.0	6.4	6.4	
Phase $\delta_{1P}$		8.0	8.2	. 7.6	. 8. 9	
` Phase $\delta_{1\mathrm{K}}$	~	11.9		12.4		
Teneur en Si		0.010	0.056	0.228	0.370	
Acier		G 12	G 14	G 13	G 15	

- IV.31 -

: .

BUS

Intensité relative I	Distance réticulaire d (Å)	Phase
ti	2.456	η,ζ
f '	2.308	η
i	2.143	δ
ti	2.108	η
mi	1.698	η,ζ
ttf	1.542	ζ
i	1.385	ζ
mf	1.305	η
ttf	1.277	
mi	1.271	ζ
tf	1.207	η
f	1.161	η
ttf	1.018	Fe $lpha$
tf	0.964	

Tableau VI. Acier G 0. Spectre de Debbye-Scherrer.

ti : très intense i : intense mi : moyennement intense f : faible tf : très faible ttf : extrêmement faible

r

r'

Intensité relative I	Distance réticulaire d (Å)	Phase
ti	2.467	η.ζ
f	2.298	η
i	2.149	•
mi	2.084	η, ζ
ttf	1.741	u g
ttf	1.682	η,ζ
ttf	1.673	
ttf	1.558	
tf	1.5387	-
ttf	1.479	
mf	1.340	η
f	1.264	
tf	1.247	
i	1.235	η
tf	1.121	η
ťf	1.115	
ttf	1.014	Fe $lpha$

Tableau VII. Acier G 22. Spectre de Debbye-Scherrer.

÷



Intensité relative I	Distance réticulaire d (Å)	Phase
ti ,	2.498	η
f	2.338	η,ζ
tf	2.183	δ
ti	2.107	ζ
i	2.063	η,ζ
f	1.706	η,ζ
ttf	1.578	
ttf	1.550	,
f	1.353	
f	1.344	η
f	1.283	·
tf	1.270	
tſ	1.259	
i	1.245	
tf	1,181	
f	1.144	
ttf	1.097	η
ttf	1.049	η
ttf	1.021	Fe $lpha$
ttf	0.932	η

: .

Tableau VIII. Acier G 28. Spectre de Debbye-Scherrer





- IV.35 -



- IV.36 -

IV.37 -\_



571/56



271/56



681/52



981/92



971/52



871/56

Acier G12



071/52







IV.39 -—



Images ioniques de distribution chimique de l'aluminium et du manganèse acier G 14 à l'état décapé. Fig. 3.b.





188/52

27A1 \*



- IV.40 -

- IV.41 -

Z=2917Å DZ=26Å

55Mnt

<sup>55</sup>Mn⁺

 $_{25}Mn^{+}$ 

DZ=13Å

Z=20Å

55 Mn<sup>+</sup>

Fig. 4.b.

Images ioniques de distribution chimique de l'aluminium et du manganèse acier G 11 à l'état décapé.





- IV.43 -



ZE1/51



671/52



971/52



221152



221/32



081/52

Acier G13



221/52









Z68/SL

- IV. 45 -



Images ioniques de distribution chimique de l'aluminium et du manganèse acier G 15 à l'état décapé. Fig. 6.b.



- IV.46 -



Fig. 8.

Variation de la concentration moyenne en silicium en fonction de la distance sous la surface pour divers aciers étudiés à l'état décapé en milieu HCl.



<u>Fig. 9</u>. Spectres partiels de photoélectrons obtenus dans le cas de l'acier G 15 dans différents états de préparation. Epaisseur du revêtement.



Fig. 10. Mesure de l'épaisseur du revêtement de galvanisation pour certains des aciers étudiés par microscopie optique et sonde magnétique (bain non saturé en fer).

IV.49

1

I



Fig. 11. Epaisseur de revêtements obtenus sur nos aciers en fonction de la teneur en silicium (460° C - 5 minutes d'immersion).



Fig. 12. Perte en fer en fonction de la teneur en silicium.

- IV.51 -





500 x





400 x

400 x

Fig. 13. Microstructures des couches de galvanisation formées sur des aciers à diverses teneurs en silicium.



500 x





IV.53

IV.54



Fig. 15. Structure de Sandelin.(Acier G 14 ou G 22).


400 x (a)



21.000 x (b)

Fig. 16. Structure du revêtement de l'acier G 27 observée par microscopie électronique par transmission.









Spectre de diffraction sur un cristal de phase  $\zeta$  dans le revêtement de galvanisation de l'acier G 27.



Fig. 18. Observation au microscope à balayage d'une lame mince du revêtement de l'acier G 27. (% Si)



Fig. 19. Revêtement de galvanisation de l'acier G 13. (% Si)







4000 x



Particules Si - Pb

## Particules Si





8000 x



Fig. 22. Illustration de la diffuse  $\Delta$  dans un dépôt de galvanisation réalisé sur l'acier G 15.



Fig. 23. Structure du revêtement de galvanisation d'un acier à haut Si observé par microscopie électronique par transmission.

- IV.62 -

Acier G 14 (0,056% Si)



Acier G 13 (0,228% Si)











56<sub>Fe</sub>+

 $200 \times$ 



°۲  $\mathbf{Z} = \mathbf{I} \mathbf{0} \mathbf{0} \mathbf{0}$  $\Delta \mathbf{Z} = \mathbf{65} \mathbf{A}$  $^{55}$ Mn<sup>+</sup>

~

 $\mathbf{Z} = 1000 \ A$  $\mathbf{\Delta}\mathbf{Z} = 65 \ \mathbf{A}$ 

28<sub>Si</sub>+

Images ioniques de distribution du Fe, Mn, Si dans les couches galvanisées formées sur un acier à 0, 370% Si. Fig. 25.



IV.64



Fe

Mn

(c)

400 x

(e)



Si d



Détection et observation des particules de Fe Si au sein du revêtement Fig. 26. de galvanisation de l'acier G 15 à haut silicium.



20 000 x (a)



8000 x



Fig. 27. Observation des particules de Fe Si a) par microscopie électronique par transmission b) par microscopie électronique à balayage d'une lame mince.





 $64_{Zn}^{+}\Delta t = 100 \text{ sec}$ 



 $56_{\rm Fe}^+ \Delta t = 1$  sec.

Plage 1



 $\frac{\Delta 8}{M^+}$   $\Delta t = 50$  sec.



 ${}^{60}\text{SiO}_2^- \Delta t = 10 \text{ min.}$ autre plage

Fig. 28. Microanalyseur ionique : image de répartition chimique du zinc, du fer et du silicium dans l'acier galvanisé G 27.

ilicium dans

IV.67





Ligne scan AA' du fer

Ligne scan AA' du silicium



#### CHAPITRE V

## INFLUENCE DU FLUXAGE SUR LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM.

#### 5. 1. Introduction.

Dans le cas de la galvanisation des aciers au silicium, certains auteurs (1) ont émis l'hypothèse suivant laquelle la prise anormale de zinc pouvait résulter de la formation de SiCl<sub>4</sub> à partir du silicium de l'acier et du chlore provenant du flux, l'apparition de ce composé gazeux étant susceptible d'activer la réaction entre le fer et le zinc et de perturber la formation des couches Pour ce type d'acier. Cette explication se devait d'ailleurs d'être analysée de plus près, des examens réalisés au CRM à l'aide du microanalyseur ionique ayant mis en évidence la présence de chlore au sein du revêtement de galvanisation comme en témoigne la figure l relative à une image ionique du chlore dans le cas du dépôt de galvanisation d'un acier à haute teneur en silicium.

De plus, certains éléments tels que l'azote ou le phosphore sont suspectés d'avoir une influence analogue à celle du silicium sur la galvanisation. L'azote et le chlore étant tous deux présents dans le flux qui est le plus souvent composé d'un mélange de chlorures de zinc et d'ammonium, on ne pouvait a priori rejeter l'idée suivant laquelle le fluxage est responsable des différences de comportement observées visà-vis de la galvanisation des aciers effervescents et des nuances contenant du silicium.

Nous avons donc supprimé l'influence éventuelle de ce paramètre en modifiant la préparation de surface des échantillons, les diverses nuances étudiées ayant été traitées sous gaz réducteur  $N_2$ , 10% H<sub>2</sub> à la place du fluxage aqueux habituel.

#### 5. 2. Appareillage.

Les essais de galvanisation ont été faits à Cockerill dans un appareillage de laboratoire mis au point chez eux. Cet appareillage est constitué d'une enceinte hermétique contenant deux bains de zinc et un four qui permet un traitement de réduction des échantillons ou une préchauffe avant l'entrée dans le bain.

## 5. 3. Mode opératoire.

Le mode opératoire utilisé est donc différent du mode opératoire habituel. Les aciers sont d'abord dégraissés et décapés selon le processus normal. Ils sont ensuite introduits dans l'enceinte. L'enceinte est alors purgée pendant 48 heures de façon à ce que, lors du traitement, la teneur en oxygène soit relativement faible. Lors de nos essais elle était de 28 ppm.

Après 48 heures, les échantillons ont subi un traitement de réduction à la température de 600° C pendant 15 minutes et ont ensuite été refroidis. Avant galvanisation, ils ont été réchauffés à la température de galvanisation, c'est-à-dire 460° et ont été immergés dans le bain de zinc pendant des temps de 15 secondes, 5 minutes ou 15 minutes. Le bain de galvanisation était un bain de zinc électrolytique ; la teneur en fer à la fin de nos essais était de 0.008%. La vitesse de retrait des échantillons était de lm/min.

Les nuances choisies pour cette étude sont les aciers G l, G 2, G 3 et G 4 qui sont issus de coulées réalisées en laboratoire, et les aciers G 0 (effervescent) et G 22 (calmé au silicium) qui sont des nuances industrielles. Les compositions chimiques de ces divers aciers sont reprises au tableau I.

## 5.4. Résultats.

Le diagramme de la figure 2 illustre l'évolution de l'épaisseur des revêtements obtenus en fonction de la teneur en silicium des aciers. L'allure générale de la courbe est bien celle que nous connaissons.

La structure du revêtement de trois de ces aciers nous est montrée à la figure 3 pour un temps d'immersion de 15 secondes. On remarque que l'échantillon GO est caractérisé par l'épaisseur la plus faible, mais les couches intermétalliques occupent quand même une grande partie du revêtement. Le revêtement de l'échantillon G 22 ressemble fortement à celui de la nuance GO mais il est un peu plus épais. L'échantillon G4 est quelque peu différent; il est déjà composé de cristaux plus grossiers qui occupent pratiquement l'entièreté du revêtement.

La figure 4 nous montre le revêtement de ces mêmes aciers après 5 minutes d'immersion. Pour l'acier GO, on observe les couches normales de galvanisation  $\delta$ ,  $\xi$ ,  $\eta$ . La nuance G 22 présente l'allure caractéristique du Sandelin c'est-à-dire de petits cristaux de  $\xi$ qui occupent tout le revêtement. L'acier G 4 présente des cristaux de  $\xi$ fort développés et de morphologie relativement plus grossière avec entre les cristaux la phase appelée  $\Delta$  diffuse. On retrouve donc bien les mêmes structures que celles obtenues au cours d'une galvanisation normale avec flux.

Sur la figure 5, nous avons reporté la prise en zinc de la couche de galvanisation en fonction du temps pour les aciers GO, Gl, G2 et G 4. Les mesures obtenues l'ont été par dissolution électrochimique du revêtement dans une solution contenant 100 g de Zn Cl<sub>2</sub> et 65 g de Na Cl par litre.

Pour l'acier GO, l'épaisseur de la couche n'augmente pratiquement plus lorsqu'on passe de 5 minutes à 15 minutes d'immersion (de 50 à 60 microns). Par contre, dans les mêmes conditions la croissance de la nuance G2 continue de façon pratiquement linéaire.

#### - V.3 -

Pour l'échantillon G 2, il est très difficile de distinguer les différentes phases; la structure étant caractéristique de celle d'un Sandelin, donc le revêtement étant constitué d'un mélange de phase  $\zeta$  et  $\eta$ .

La croissance des phases  $\delta + \Gamma$  est presque linéaire, même pour l'échantillon GO, la différence apparaissant davantage dans la croissance de  $\zeta$  qui semble beaucoup plus rapide dans le cas des aciers au silicium.

Le tableau II permet de comparer les épaisseurs mesurées dans le cas de la galvanisation réalisée avec le fluxage classique et celles relatives au prétraitement dans une atmosphère réductrice.

Nous remarquerons que la prise en zinc est supérieure dans le cas de la galvanisation sous gaz des aciers ayant une teneur en silicium de 60 à 100 10<sup>-3</sup>% correspondant au pic de Sandelin. Il faut néanmoins remarquer que si le temps d'immersion est le même dans les deux cas, pour la galvanisation sous gaz l'échantillon est préchauffé jusqu'à 460° C et est ainsi immergé dans le bain avec une température égale à celle du zinc fondu. Il semble toutefois que cette remarque ne puisse s'appliquer aux nuances G l et G 4, dont la prise est néanmoins largement tributaire de l'état de surface des échantillons et en particulier de la rugosité comme nous l'avions signalé dans le chapitre précédent (2) à propos des coulées de laboratoire.

L'allure de la courbe représentant l'épaisseur du revêtement en fonction de la teneur en silicium (fig. 2) dans le cas d'un traitement sous atmosphère étant toutefois analogue à celle rencontrée préalablement, nous pouvons en conclure que l'influence du flux sur le comportement vis-à-vis de la galvanisation des aciers au silicium est relativement faible et que en tout état de cause, le fluxage ne peut expliquer à lui seul la haute réactivité des aciers semi-calmés ou calmés au silicium.

- v.4 -

## BIBLIOGRAPHIE.

: ;

1. GELLINGS - Progress report n) 1 - ILZRO - jan.-june 1973.

2. PELERIN - EMOND - Rapport interne Zn 158 CRM.



Tableau I - Analyse chimique (10<sup>-3</sup> % poids)

Aciers	С	Mn	Si	S	Р	N <sub>2</sub>	Al	Cu	Autres
G0	49	294	-	30	17	3.6	-	-	-
Gl	74	480	8	14	10		-	-	
G2	86	450	90	14	10	-	<u> </u>		-
G3	88	- 480	<b>7</b> 0	15	9	-	-	-	-
G4	95	490	280	18	.18	-	-	· <b>_</b>	· ·
G11	85	450	83	28	9	<b>,</b>	< 5	85	. <b>.</b>
G12	100	455	10	11.	9	-	<b>&lt;</b> 5	15.	-
G13	145	1025	228	19	13	-	33	130	·· •
G14	165	940	56	24	16		<b>&lt;</b> 5	33	
G15	185	1205	370	23	30	-	90	21	
G21	74	470	30	19	9	4.2	2	: <b>_</b>	-
G22	87	580	104	15	19	5.8	. 22	-	<u> </u>
G23	89	765	190	12	10	6.2	87		-
G24	40	276	71	11	9	6	-	-	42Nb <b>√</b> 10Ti
G25	154	836	48	24	17	<b>-</b> .	-	-	22Nb
G26	1 48	1100	16	16	18	-	87	-	36Nb
G27	88	530	67	18	24	-	₹8	-	- '
G28	87	960	350	11	23	-	68	-	-

√.6

Tableau II. Epaisseur du revêtement de galvanisation (en /4m)

	CRM	COCKERILL
GO	58	58
G 1	145	90(face 1) 140(face 2)
G 2	130	280
G 3	115	350
G 4	230	175
G 22	185	270
	·	

- V.7 -



Figure 1. Image ionique <sup>35</sup>Cl<sup>-</sup> relative au revêtement de galvanisation d'un acier à haute teneur en silicium.





Figure 2.

- Epaisseur des revêtements obtenus sur les divers aciers étudiés en fonction de la teneur en silicium
- Préparation de surface 600°C-l5 min. dans une atmosphère réductrice N<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>
  Galvanisation : 460° C 5 min.

GALVANISATION SOUS GAZ (temps d'immersion : 15 sec).



G 0









Figure 3. Structures des revêtements de galvanisation des aciers G 0, G 22, G 4.



G 0



G 22



G 4



Figure 4. Structures des revêtements de galvanisation des aciers G 0, G 22, G 4.



## CHAPITRE VI

## CINETIQUE DE FORMATION DES REVETEMENTS DE GALVANISATION.

# 6.1. Etude de la réaction fer-zinc au cours des premiers instants de l'immersion de la pièce dans le métal fondu.

Si le fluxage ne peut expliquer les différences de comportement observées entre les aciers effervescents et les nuances calmées au silicium vis-à-vis de la galvanisation, il est incontestable que le flux joue un rôle très important au cours de la réaction fer-zinc et en particulier pendant les premiers instants de l'immersion au cours desquels il s'échappe de la surface de l'échantillon. En dehors de ses actions de protection de la surface contre l'oxydation entre le décapage et la galvanisation d'une part et de désoxydant de la couche d'oxyde de zinc existant à la surface du bain au moment de l'immersion de la pièce, il est maintenant communément reconnu (1)(2) que le sel double généralement utilisé Zn Cl<sub>2</sub> - NH<sub>4</sub>Cl libère au cours de la galvanisation des molécules acides notamment de HCl qui imposent à la pièce un décapage supplémentaire.

L'élimination du flux de la surface de la pièce semble également engendrer une turbulence importante du zinc à l'interface acier-métal fondu.

Il est dès lors intéressant de se poser la question de savoir ce qui se passe à la surface de l'acier lorsqu'on plonge une pièce fluxée et séchée dans le bain de galvanisation maintenu à 460° C par exemple.

En raison de la valeur élevée du coefficient de transfert calorifique entre l'acier et le zinc liquide, la température de la surface de l'acier augmente très rapidement. Afin de quantifier le chauffage de la pièce, nous avons réalisé une sonde thermique (figure 1) à partir d'une plaque en acier dont les dimensions sont respectivement 40, 100 et 3 mm. Un trou de 2 mm de diamètre est foré perpendiculairement aux faces principales de la pièce et à une profondeur telle qu'un thermocouple soudé au fond du trou par décharge capacitive soit situé le plus près possible de la face opposée au forage. Les opérations de forage et de soudage ne doivent modifier en rien l'état de surface de cette dernière face. Les essais ont montré que de telles conditions pouvaient être respectées si le fond du trou se situe à environ 0.4mm de la surface concernée de la pièce. En ce faisant, la région de la surface localisée aux alentours de la soudure du thermocouple n'est pas altérée et peut être présentée sans perturbation à la galvanisation. La micrographie de la figure 2 illustre le montage réalisé et plus particulièrement l'endroit de la soudure du thermocouple et la face "opposée"galvanisée. Un tube est soudé à l'argent à la plaque d'acier et permet le passage des fils du thermocouple au sein du zinc fondu.

La sonde thermique ainsi construite est au préalable traitée suivant la préparation de surface classique à savoir :

- dégraissage dans une solution de soude (50 g/l) et de carbonate de soude (50 gr/l) pendant 15 min. à une température de 80° C suivi d'un rinçage à l'eau distillée
- décapage dans un bain d'acide chlorhydrique à 50% additionné d'un inhibiteur (5% de Socospar C 5) à la température ambiante et pendant 45 min.
   L'échantillon est ensuite rincé et séché dans l'alcool éthylique
- fluxage dans une solution contenant 200 gr/l de Zn Cl<sub>2</sub> et 200gr/l de NH<sub>4</sub>Cl à une température de 50° C pendant 2 minutes. Les éprouvettes fluxées sont ensuite séchées pendant 3 minutes dans une étuve portée à 150° C.

La sonde thermique a été immergée dans diverses conditions dans un bain de zinc de qualité Z 7 saturé en fer.

Le thermocouple associé à un enregistreur à réponse "rapide" température-temps a rendu possible la détermination de l'évolution de la température de la sonde au cours de l'immersion dans le méfal fondu.

La figure 3 présente une des courbes de chauffage ainsi enregistrée. Elle illustre la rapidité de l'élévation de la température de la "surface" de la pièce. Pour fixer les idées, signalons qu'il faut 7 secondes pour atteindre 420° C alors que l'établissement de l'équilibre thermique impose à la vitesse de chauffage un certain ralentissement pour les derniers degrés de telle sorte que 12 secondes sont nécessaires pour atteindre 450° C. Ces résultats confirment bien l'idée que l'on se faisait au départ de l'importance du coefficient de transfert entre l'acier et le zinc fondu.

La sonde thermique utilisée permet non seulement de déterminer le comportement thermique global du matériau, mais également de réaliser une véritable analyse thermique en étant à même de détecter d'éventuels phénomènes à caractère endo ou exothermique d'amplitude suffisante susceptibles d'apparaître en surface par exemple en raison de la formation du revêtement de galvanisation.

La courbe de chauffage d'un échantillon fluxé, séché et immergé dans le bain de zinc se caractérise par un certain nombre d'irrégularités (figure 3). Une première anomalie apparaît généralement entre 370 et 400° C. Elle est à mettre en relation avec la fusion et la libération de la couche de fluxcristalliséde la surface de l'acier. En effet, un échantillon non fluxé ne présente pas une telle irrégularité dans la courbe de chauffage (figure 4)

Il semble également que l'utilisation d'un flux de composition différente (sels doubles, triples, sans fumées, ...) ou qu'un modification des paramètres du séchage (température et durée) après le fluxage qui entraîne d'ailleurs un changement du degré d'hydratation déplace dans une certaine mesure la température correspondant à l'irrégularité mentionnée, constatation en parfait accord avec le diagramme d'équilibre du système "tern**e**ire" Zn  $Cl_2 - NH_4Cl - H_2O$ .

L'existence d'une telle irrégularité dans la courbe de chauffage n'est pas sans rappeler les observations faites au cours d'essais réalisés en plongeant les échantillons froids dans un bain de sel fondu, ce milieu présentant l'avantage d'être transparent. Dès le début de l'immersion, on observe, à la surface de l'éprouvette, l'apparition d'une pellicule blanchâtre qui correspond à la cristallisation du sel sur l'acier au contact du métal froid.

- VI.3 -

Le matériau s'échauffe et à la température de fusion du sel, la pellicule blanchâtre disparaît, ce phénomène s'accompagnant d'ailleurs d'une irrégularité dans la courbe de chauffage de l'échantillon.

En ce qui concerne la galvanisation, d'autres irrégularités apparaiseent également au cours de l'échauffement de l'acier. La figure 3 met en évidence un point d'inflexion dans la courbe qui se situe aux alentours de 420° C, température correspondant d'ailleurs au point de fusion du zinc, de telle sorte que l'analogie préalable avec le bain de sel fondu pourrait s'appliquer non seulement aux flux mais également au zinc lui-même.

Afin d'étudier davantage les phénomènes physiques se déroulant à la surface de l'acier au cours des premiers instants de l'immersion dans le zinc fondu, nous avons réalisé des essais de galvanisation interrompus par des trempes à l'eau faites à des températures encadrant les irrégularités de la courbe de chauffage (soient 230, 330, 360, 390, 410, 440), Les examens métallographiques ont été réalisés sur les échantillons en acier G O, G 22 ou G 28 ainsi préparés.

Pour les trempes effectuées aux plus basses températures (230, 330, 360° C), la surface de l'acier est exempte de zinc. Toutefois, une fine pellicule de flux adhérant encore à l'acier pendant les premiers instants de l'immersion a été mise en évidence à l'aide de la microsonde électronique associée au microscope à balayage. La figure 5 témoigne de la présence au sein du spectre énergétique des pics chlore et zinc cæractéristiques du flux, mais également du pic fer de l'acier provenant de l'intégration du signal reçu pour une plage d'analyse centrée sur la très fine pellicule de sel mais débordant quelque peu sur le substrat métallique. En ce qui concerne la trempe réalisée aux environs de 390 °C, juste avant la première irrégularité de la courbe de chauffage, le zinc apparaît en certains endroits de la surface de l'acier sous forme de petites plaquettes ne présentant aucune adhérence au substrat, le flux demeurant "visible" à la surface de l'acier (figure 6). Des particules d'oxyde de fer témoignant d'un décapage imparfait subsistent en certains endroits (figure 7).

Dès que la température de trempe excède celle qui est caractéristique de la première anomalie, les échantillons immergés présentent alors une couche de zinc de quelques microns d'épaisseur. La figure 8 illustre la structure du dépôt ainsi formé et la courbe de chauffage correspond au traitement réalisé.

Le dépôt essentiellement constitué de zinc pur ( de phase  $\eta$  ) provenant du bain de galvanisation se caractérise par l'absence totale d'intermétallique à l'interface avec l'acier. On observe la présence de petites particules Fe - Zn dispersées contenant environ 6% de fer (fig. 9) qui devaient vraisemblablement se trouver en suspension dans le bain lui-même.

La figure <sup>9</sup> met également en évidence la présence de cratères ou de particules riches en chlore. Physiquement on conçoit d'ailleurs que l'évacuation du flux de la surface de la tôle ne peut se faire sans turbulence au voisinage de l'interface entre le zinc et l'acier. Le sel fondant entraine une agitation de zinc liquide avoisinant et laisse ainsi au sein du revêtement pour les faibles durées de galvanisation des cavités et "particules" enrichies en chlore.

Pour des trempes effectuées à plus haute température (432° C et 437° C) au-dessus de la seconde irrégularité marquante de la courbe de chauffage (420° C) (fig. 10 . c), le revêtement se caractérise par la présence d'intermétalliques Fe - Zn formant une couche discontinue le long de l'interface entre l'acier et le zinc (fig. 10.a et b). Le spectre énergétique déterminé à l'aide de la microsonde électronique met en évidence l'existence de la phase  $\zeta$  (fig. 10. d), observation confirmant que c'est ce intermétallique qui apparaît en premier lieu au cours de la galvanisation. Le point d'inflexion situé dans la courbe de chauffage aux environs de 420°C semble donc ég lement être à mettre en relation avec l'apparition de la phase  $\zeta$ .

Par comparaison entre les différentes courbes de chauffage enregistrées, nous n'avons constaté aucune différence notable entre les comportements thermiques des aciers effervescents et des nuances au silicium si ce n'est dans le cas de l'acier G 28, un très léger retard dans l'apparition des intermétalliques.

Afin de mettre en évidence d'une autre manière, l'agitation du zinc liquide au voisinage de la surface de l'acier au moment de l'évacuation du flux, des échantillons ont été à moitié immergés dans le bain de galvanisation pendant des temps différents. Les particules gazeuses de flux s'échappant de la pièce immergée ont tendance à gagner la surface du bain de zinc provoquant en cet endroit un bouillonnement important. Les micrographies de la figure 11 présentent pour les temps courts d'immersion les cavités enrichies en chlore qui apparaissent au sein du revêtement et qui témoignent de l'emprisonnenement dans le dépôt de zinc des bulles gazeuses de flux. La turbulence du zinc liquide à la surface du bain est telle que les cavités sont encore visibles pour des durées de galvanisation supérieures à la minute, ce qui n'est pas le cas pour les pièces plus profondément immergées au sein du bain de zinc fondu.

#### 6. 2. Etude de la cinétique de galvanisation.

L'analyse des premiers instants de la galvanisation telle qu'elle vient d'être faite dans le précédent paragraphe s'avérait intéressante en fonction de l'influence qu'exerce un certain nombre de facteurs tels que le fluxage, l'élévation de la température du matériau, ... sur la formation des revêtements de galvanisation. Néanmoins, les opérations de galvanisation conduisent généralement en pratique courante à des temps d'immersion plus importants que ceux qui ont été envisagés antérieurement ce qui justifie l'étude de la cinétique dans les conditions habituelles de galvanisation.

Remarquons tout d'abord qu'il semble se confirmer que le problème de la galvanisation des aciers au silicium n'apparaît réellement que pour des durées d'immersion suffisamment longues. La figure 12 illustre les structures des revêtements des nuances G O (effervescent), G 22 ( de type Sandelin),G 23 et G 28 (haut silicium)., fles aciers ayant été préparés dans les conditions décrites précédemment et galvanisés pendant 15 secondes. Les micrographies montrent en fait que les épaisseurs et les structures métallographiques des différents revêtements sont pratiquement identiques.

Les diverses phases intermétalliques rencontrées se caractériser par une certaine compacité, typique d'ailleurs en général de l'acier effervescent et qui semble donc être également usuelle des aciers au silicium pour les faibles durées d'immersion comme le confirme d'ailleurs, dans . le cas del'acier G 22, le microscope à balayage qui permet l'utilisation de grossissements plus importants (fig. 13).

Il est à noter également que la phase externe  $\eta$  apparait dans tous les dépôts observés, ce qui confère aux différentes éprouvettes revêtues, quelle que soit la teneur en silicium, l'aspect de brillance caractéristique de l'acier effervescent galvanisé.

Des essais en "vraie grandeur" ont également été réalisés dans un atelier de galvanisation. Le traitement de surface était le suivant : décapage à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique(ll°B), rinçage, fluxage dans une solution de  $ZnCl_2$ -NH<sub>4</sub>Cl (34°B, pH=7.5), séchage puis galvanisation à 455° C pendant 75 secondes, la vitesse d'immersion des pièces étant de 5.5m/min et la vitesse de retrait de 0.74 m/min.

- VI.7 -

La composition chimique du bain de galvanisation était la suivante : Fe = 0.02%

Pb = 0.75 % A1 = 0.0099%

Sn = 0.13%.

Les épaisseurs des revêtements des aciers traités sont reprises au tableau I. A l'exception peut-être de la nuance G 27, on notera que les aciers se différencient relativement peu les uns des autres par rapport aux prises en zinc. Néanmoins, pour cette durée de 75 secondes, l'acier effervescent conduit déjà à la plus faible Épaisseur de galvanisation.

Au point de vue métallographique, la phase  $\zeta$  de la nuance G 22 est plus épaisse et présente une moins grande compacité que celle relative à l'acier G O effervescent, l'intermétallique  $\zeta$  se désagrégeant même en certains endroits. Il ne s'agit toutefois que d'un début d'effritement de telle sorte que ces essais confirment à nouveau l'idée suivant laquelle pour les courtes durées d'immersion, les structures de ces divers aciers ne sont pas encore caractéristiques du problème des nuances au silicium.

La réduction du temps d'immersion pourrait donc constituer en soi une solution à la galvanisation des aciers semi-calmés ou calmés au silicium. Toutefois, une telle pratique n'est pas toujours concevable et réalisable notamment dans le cas des assemblages de pièces massives ou à section variable, pour lesquels l'équilibre thermique n'est réalisé que difficilement. Néanmoins la mise au point et l'utilisation de bains de sels fondus préchauffant et fluxant permettraient sans aucun doute de réduire le temps d'immersion des pièces dans la cuve de galvanisation et d'apporter dès lors éventuellement une solution au problème des aciers au silicium. La détermination des cinétiques de galvanisation des différents aciers nous a conduit à réaliser divers essais consistant en des immersions de durées différentes dans le bain de zinc maintenu à 460° C. Afin de figer la structure des revêtements à la sortie du bain et dès lors de ne pas permettre aux intermétalliques de croître au cours d'un refroidissement trop lent des pièces, certains échantillons ont été trempés à l'eau immédiatement après leur retrait du zinc fondu. Dans ce cas, la vitesse de retrait des pièces était de 5 m/min. environ.

Les résultats des mesures des épaisseurs des dépôts et des divers intermétalliques sont repris aux figures 14 à 18.

En ce qui concerne les aciers G 22 (de type Sandelin) et G 28 (à "haut" silicium) dans le cas d'une trempe à l'eau après galvanisation, la figure 14 montre que l'épaisseur de l'intermétallique  $\zeta$ , phase principale du revêtement, obéit bien à une loi de type linéaire, l'exposant n de la relation e = Kt<sup>n</sup> reliant l'épaisseur de la couche au temps étant égal à l'unité. L'épaisseur totale du revêtement suit par contre une loi qui s'écarte de la linéarité pour les durées d'immersion les plus courtes. En fait, l'épaisseur du dépôt semble essentiellement conditionnée par la vitesse de retrait des pièces du bain de zinc dans le cas des faibles durées d'immersion, vitesse qui détermine ainsi la quantité de zinc entraînée "mécaniquement ". Les micrographies des figures 19 et 20 montrent d'ailleurs que dans de telles conditions, l'épaisseur de la phase  $\zeta$  est relativement faible par rapport à l'épaisseur totale du revêtement.

Par contre, dans le cas des durées d'immersion plus longues, c'est la croissance de l'intermétallique  $\zeta$  qui conditionne et détermine essentiellement l'épaisseur totale du dépôt. Dans ce cas, la phase  $\zeta$  occupe la presque totalité du revêtement (figures <sup>19</sup> et <sup>20</sup>).

Les micrographies des figures 19 et 20 illustrant l'évolution structurale des couches au cours de la galvanisation pour les aciers G 22 et G 28 nous permettent de tirer encore un certain nombre de conclusions.

- VI.9 -

Il apparaît en effet que les intermétalliques, et essentiellement la phase  $\zeta$ restent compactes pour les temps d'immersion les plus faibles et que l'éclatement de la phase  $\zeta$  caractéristique du phénomène de Sandelin d'une part et la naissance de gros cristaux orientés et de phase diffuse  $\Delta$  typiques des nuances à haute teneur en silicium n'apparaissent qu'à partir d'une certaine durée de galvanisation de l'ordre de 45 secondes à l minute.

Dans le cas d'un refroidissement à l'air de la pièce après galvanisation, la croissance des intermétalliques est telle que ceux-ci atteignent pratiquement toujours la surface des dépôts formés sur les aciers au silicium. Pour ces nuances, il n'y a lieu pratiquement que de déterminer l'épaisseur totale du dépôt. Les figures 15 à 21 illustrent les résultats de ces mesures. Les exposants n de la relation  $e = Kt^n$  décrivant les cinétiques de galvanisation des différents aciers sont repris également au tableau II.

De l'analyse de ce tableau se dégage d'emblée un certain nombre de remarques. En effet, les valeurs mesurées de certains des exposants n sont différentes de celles auxquelles on pouvait s'attendre. Dans le cas de l'acier effervescent G O, il est couramment admis que la cinétique d'attaque qui lui est associée est de type parabolique (n = 0.5) alors que la valeur trouvée est de 0.19. De même, les aciers G 22, G 28 et G 27, cette dernière nuance présentant en certains endroits de la surface un caractère Sandelin, devraient à première vue se caractériser par un exposant n de valeur plus élevée que celles qui ont été déterminées à savoir 0.65 et 0.49. Les valeurs prédites étant caractéristiques d'une diffusion volumique, les résultats expérimentaux semblent montrer que d'autres processus influencent également la cinétique de manière significative et par là nous rejoignons les résultats des travaux réalisés pour certains auteurs (3 conclusions qui ont d'ailleurs déjà été mentionnées dans le chapitre IV.

- VI.10 -

En dépit de notre étonnement vis-à-vis des valeurs absolues de certains des exposants n mesurés, nous devons néanmoins remarquer que si l'on compare les aciers entre eux (fig. 21) les coefficients n évoluent en toute logique suivant la teneur en silicium de l'acier et les réactivités reconnues des diverses nuances.

La figure 21 illustre également à nouveau la similitude de comportement des divers aciers en dessous de 45 sec - l minute, temps en dessous duquel l'épaisseur des revêtements est pour tous les aciers étudiés de l'ordre de 50-60  $\mu$ . Pour cette même durée d'immersion, les échantillons trempés à l'eau après galvanisation conduisaient à une épaisseur de l'ordre d'une centaine de microns. Néanmoins la vitesse de retrait des pièces est dans ce cas de 5 m/min. c'est-à-dire 5 fois plus grande que dans le cas des refroidissements à l'air. En accord avec ce que nous avions signalé précédemment, c'est la vitesse de retrait des échantillons du bain de galvanisation qui semble conditionner l'épaisseur du revêtement pour les courtes durées d'immersion. La croissance des intermétalliques ne devient dès lors prépondérante et n'influence l'épaisseur totale du dépôt que pour des temps de galvanisation suffisants soit dans notre cas environ 45 secondes.(4)

- VI.11 -

#### BIBLIOGRAPHIE.

(1) BABLIK - Hot dip galvanizing - Spon Ltd 1970.

.

- (2) S.A. FLORIDIENNE Les flux pour galvanisation, plombage, étamage.
- (3) GELLINGS proceedings "Seminar of galvanizing of silicon containing steels", Liège, May 1975.

: ;

(4) PELERIN - EMOND - Rapport interne Zn 158 - C.R.M.
<u>Tableau</u> I

Acier	GO	G 27	G 3	G 22	G 23	G 28
épaisseur en $\mu$	45	70	55	60	45	55

- VI.13 -

Tableau II

Valeurs de l'exposant n de la relation

e = Kt<sup>n</sup>, e désignant l'épaisseur totale du revêtement

e en  $\mu$ , ten sec.

Acier	n
GO	0.19
G 27	0.49
G 22	0.94
G 23	0.5
G 28	0.65



Fig. 1 Schéma de la sonde thermique utilisée





Fig. 2 Coupe métallographique de la sonde thermique au niveau du trou où le thermocouple est soudé.







# Figure 4.

Evolution de la température de la sonde thermique au cours de la galvanisation dans un bain maintenu à 465°C. Echantillon non fluxé. Acier G0



Flux





Fig. 5 Illustration de la pellicule de flux subsistant à la surface de l'acier au cours des premières secondes de la galvanisation.



Fig. 6 Illustration de la présence de flux à l'interface entre l'acier et les plaquettes de zinc sans adhérence au substrat.



VI.17



Fig. 7 Particules d'oxydes de fer et pellicule de flux à la surface de l'acier





Fig. 8 Illustration du dépôt de zinc formé à la surface de l'acier pour une trempe à partir de 410°C.







Fig. 9 Particules Fe-Zn, cratères et particules enrichies en chlore au sein du dépôt de zinc pour une trempe à partir de 410°C.



Fig. 10 Illustration des intermétalliques apparaissant au sein du dépôt de galvanisation pour un échantillon trempé à l'eau à partir de 432° C.

VI.21





200 x 10 secondes d'immersion





3 min. d'immersion

Fig. 11 Illustration des cavités enrichies en chlore pour les temps d'immersion relativement faibles. Echantillons partiellement immergés ; galvanisation : 460° C.

100 x

1 min. d'immersion





Fig. 12 Structure des revêtements dans le cas d'une galvanisation de 15 secondes à 460° C.



1600 x

Fig. 13 Structure du revêtement dans le cas d'une galvanisation à 460° C pendant 15 secondes. Acier G 22.











Evolution de l'épaisseur des couches au cours de la galvanisation à 460° C. Acier G 23 refroidissement à l'air.



VI.27 ----- VI.28 Acier G22 (460°C/. /trempe H<sub>2</sub>0)



Fig. 19 Microstructures optiques de couches de galvanisation obtenues sur l'acier G 22 (Si = 0,104%) pour différents temps d'immersion, les éprouvettes étant trempées à l'eau à leur sortie du bain. VI.29 Acier G28 (460°C/. / trempe H<sub>2</sub>0)



200X 15" 76/5792



200 X 30" 76/5**780** 



Fig. 20 Microstructures optiques de couches de galvanisation obtenues sur l'acier G 28 (Si = 0,350%) pour différents temps d'immersion, les éprouvettes étant trempées à l'eau à leur sortie du bain.





VI.30

Evolution des épaisseurs des couches au oours de la galvanisation - refroidissement à l'air.

# CHAPITRE VII

# CINETIQUE DE FORMATION DES INTERMETALLIQUES Fe-Zn A L'ETAT SOLIDE.

#### 7. 1. Introduction.

Les différentes études qui ont été réalisées jusqu'à présent concernaient la réaction entre l'acier et le zinc porté à l'état liquide. Il s'avère toutefois intéressant de déterminer le comportement des aciers au silicium dans le cas d'une diffusion entre les éléments fer et zinc présents cette fois tous deux à l'état solide.

De tels essais se justifient aisément si l'on désire établir un mécanisme d'influence du silicium sur la réaction fer-zinc et de voir ainsi si certains facteurs affectent la cinétique quel. que soit l'état physique du zinc.

D'autre part, d'un point de vue plus pratique, la pièce galvanisée se refroidit au cours du retrait du bain suivant une loi qui est déterminée par l'épaisseur et plus généralement par les dimensions du produit et dont les caractéristiques conditionnent la diffusion à l'état solide du fer et du zinc dès que la phase  $\eta$  est solidifiée. Les essais réalisés permettent ainsi également de donner une idée de l'évolution de la croissance des intermétalliques au cours du refroidissement qui s'opère au retrait de la pièce du bain de galvanisation.

#### 7. 2. Réalisation du couple de diffusion et résultats des essais.

Le couple de diffusion Fe - Zn a été réalisé en déposant, par voie électrolytique, à la surface de l'acier une couche de zinc de l'ordre de 400 à 500  $\mu$ . Pour cette étude, un certain nombre d'aciers ont été choisis suivant leur teneur en silicium : GO, Gl, G3, G2, G22, G4 et G28. Les compositions chimiques de ces nuances sont reprises au tableau I. Afin de déterminer la cinétique de formation et de croissance des divers intermétalliques, les échantillons ainsi préparés ont été portés à l'air à différentes températures (350, 375, 400° C) pendant des temps différents s'échelonnant de 5 min. à 18 heures. Certains de ces traitements ont dû être répétés plusieurs fois, notamment ceux qui correspondent aux températures et durées les plus élevées, en raison de l'apparition au sein du dépôt de zinc de fissures importantes.

En accord avec certains travaux (1), les essais ont montré que c'est l'intermétallique  $\zeta$  qui apparaît en premier lieu. Néanmoins, la figure 1 relative à un traitement de diffusion de 5 minutes à 350° C sur un couple de diffusion formé par le zinc et l'acier G l montre que même pour les courtes durées, des nodules de phase  $\delta_1$  sont déjà visibles en certains endroits de l'interface zinc-acier. Notons que pour chaque micrographie présentée, les parties supérieure et inférieure du couple de diffusion correspondent respectivement au zinc et au fer.

Les micrographies de la figure 2 illustrent l'évolution des différentes phases dans le cas du couple zinc-acier G l traité à 375° C. A cette température, un maintien de 5 minutes conduit déjà à la formation de deux phases bien marquées  $\delta_1$  et  $\zeta$ . Pour des durées plus longues (15 min. par exemple), une troisième phase fait son apparition sous la forme de petités particules localisées à l'interface acier-phase  $\delta_1$ . Il s'agit de l'intermétallique  $\Gamma$ . La figure 3 illustre les différentes phases présentes  $\zeta$ ,  $\delta_1$ , et  $\Gamma$  observées à des grossissements plus importants à l'aide du microscope électronique à balayage pour un traitement de diffusion de l heure à 350° C dans le cas de l'acier G l.

Nous remarquons également que pour des traitements thermiques de durée suffisante (par exemple 9 h à 375° C), il est possible de distinguer aisément les deux phases  $\delta_1$  palissade et  $\delta_1$  compacte (fig. 2).

- VII.2 -

L'observation des différentes micrographies permet non seulement de mettre en évidence, au sein du revêtement, l'existence d'un certain nombre de petites fissures, mais également d'irrégularités dans la croissance des différents intermétalliques et plus particulièrement, en certains endroits de l'interface zinc-acier, d'un retard de l'apparition de la phase  $\delta_1$  (figure 4).

La microsonde électronique a permis de déterminer ou de confirmer la nature des différentes phases présentes. Des exemples d'analyses des phases sont données à la figure 5. La faible épaisseur de la phase  $\Gamma$ pour l'acier G 2 en rend l'étude particulièrement délicate. Pour l'acier G 4, la phase  $\Gamma$  est absente de la plage présentée. De plus, pour cette nuance à haute teneur en silicium, les dosages réalisés dans les différents intermétalliques témoignent de la faible solubilité du silicium dans les diverses phases; en particulier l'intermétallique  $\zeta$  se caractérise par une teneur de 0.01% en silicium.

Le microanalyseur ionique a été utilisé afin de dresser des cartes de distribution de certains éléments, Fe, Mn, Si, Al, ... au sein des intermétalliques.

Dans le cas d'un acier à faible teneur en silicium, caractéristique du phénomène de Sandelin par exemple, l'image ionique du silicium ne met en évidence aucun enrichissement en cet élément au sein des intermétalliques (fig. 6). Par contre, en ce qui concerne les nuances à haute teneur en silicium (acier G 15 par exemple), la sonde ionique révèle la présence d'enrichissements en aluminium et silicium, essentiellement localisés au sein de l'intermétallique  $\zeta$  (fig. 7), phase reconnue d'ailleurs comme présentant, par rapport aux autres intermétalliques Fe - Zn, la plus faible des solubilités vis-à-vis du silicium. La comparaison entre les images ioniques Fe, Mn et Si montre, contrairement à ce qui se passait dans le cas des revêtements de galvanisation proprement dits qu'il n'y a pas de correspondance quant aux emplacements des enrichissements en ces différents éléments ce qui semble exclure, dans le cadre des temps et des températures étudiés pour la diffusion à l'état solide, l'existence d'une précipitation du composé (Fe, Mn)Si.(2)

Nous ferons également une remarque générale sur le développement des différents intermétalliques au sein du couple diffusion, valable quelle que soit la teneur en silicium de l'acier concerné. La figure 8 illustrant dans le cas de la nuance G l, l'évolution des épaisseurs des diverses phases en fonction de la racine carrée du temps de diffusion montre que la phase  $\delta_1$  n'apparaît qu'après un certain temps d'incubation, mais que la croissance de cet intermétallique est plus rapide que celle de la phase  $\zeta$ . Il est d'ailleurs bien connu que dans une zone de diffusion entre deux métaux dont le diagramme d'équil ibre se caractérise par plusieurs phases intermédiaires, tous les intermétalliques ne se forment pas au même moment. Si la phase qui apparaît avec un certain retard présente une diffusivité plus grande que celle qui est apparue antérieurement, l'épaisseur de la première phase formée peut même diminuer et dans de telles conditions la vitesse de croissance n'obéira plus à une loi de type parabolique.

En ce qui concerne la comparaison entre les couples de diffusion relatifs aux divers aciers étudiés, il apparaît que les différences structurales observées sont nettement moins marquées que dans le cas de la galvanisation. Toutefois, les interfaces entre phases, notamment entre les intermétalliques  $\zeta$  et  $\delta_1$ , sont nettement plus irréguliers pour les aciers au silicium ce qui traduit la difficulté d'accommodation du silicium dans les intermétalliques Fe - Zn.

Le silicium semble également retarder le moment d'apparition de la phase  $\Gamma$ . Dans le cas de l'acier à haut silicium, G 4 par exemple, il faut atteindre 400° C et des temps de diffusion supérieurs à 3 heures pour voir apparaître les premiers nodules de phase  $\Gamma$ . Certains auteurs (3) ont également mis en évidence ce retard dans l'apparition de l'intermétallique  $\Gamma$  avec des couples de diffusion formés d'un alliage Fe - 0.2% Si et de zinc électrolytique. Ils ont montré que la phase  $\Gamma$  est absente même pour des durées de 72 heures à 400° C et en ont conclu que le silicium, tout comme le phosphore d'ailleurs, inhibe la formation de ce composé Ayant mis en évidence des nodules de phase  $\Gamma$  dans le cas de l'acier G 4, nous dirons plutôt que le silicium atermoie l'apparition de  $\Gamma$ , constatation que nous avions déjà faite dans le cas de la galvanisation proprement dite des aciers au silicium.

En accord avec les mêmes auteurs (3), les essais montrent que dans le cas des aciers au silicium les intermétalliques  $\delta_{1K}$  et  $\delta_{1P}$  sont présents aux courtes durées de diffusion et que l'épaisseur de ces phases croit avec le temps. L'acier effervescent par contre se caractérise par l'absence de la phase  $\delta_{1K}$  pour des traitements de courte durée à 400° C alors que la phase  $\delta_{1P}$  est présente dans les mêmes conditions. Néanmoins dès son apparition l'intermétallique  $\delta_{1K}$  croit, tandis que l'épaisseur de  $\delta_{1P}$  diminue pour des temps de diffusion supérieurs à 3h.

Il semble donc que le silicium, tout comme le carbone et le phosphore, favorise également la formation de la phase  $\delta_{1P}$ . Dès lors en fonction de la disparition progressive de  $\delta_{1P}$  au profit de  $\delta_{1K}$  dans le cas de l'acier effervescent ou du fer pur et au contraire du développement continu de la phase  $\delta_{1P}$  dans le cas des nuances au silicium, il semble que l'intermétallique  $\delta_{1P}$  soit un composé transitoire susceptible d'être stabilisé par certains éléments et notamment le silicium, le carbone et le phosphore.

En ce qui concerne la phase  $\zeta$ , on n'observe pas de différences structurales notables entre les aciers effervescents et les nuances au silicium si ce n'est au niveau de l'interface entre cette phase et l'intermétallique  $\delta_1$  comme nous l'avons déjà signalé précédemment. Quant à l'évolution des épaisseurs des différentes phases présentes au sein des couples de diffusion étudiés et plus particulièrement des intermétalliques  $\zeta$  et  $\delta_1$  ( $\delta_{1P} + \delta_{1K}$ ), il ressort qu'il y a relativement peu de différences entre les divers aciers étudiés(comme c'était d'ailleurs déjà le cas au point de vue structural) et que les écarts observés sont nettement moins spectaculaires que pour la galvanisation proprement dite. Les figures <sup>9</sup> à 15 reprennent les résultats des mesures en présentant en diagramme bilogarithmique, les épaisseurs en fonction du temps de maintien aux différentes températures de diffusion.

Il est dès lors aisé de déterminer l'exposant n de la relation  $e = Kt^n$  décrivant la cinétique de formation des intermétalliques. Les résultats des mesures sont repris au tableau I qui se rapporte à la cinétique des phases  $\zeta$  et  $\delta_1$  et à l'épaisseur totale de la zone de diffusion.

Nous remarquerons d'emblée que l'irrégularité de l'interface entre les phases  $\zeta$  et  $\delta_1$  complique la mesure des épaisseurs des couches et entraîne l'existence d'une certaine erreur sur les valeurs du coefficient n.

Le tableau II montre que si les valeurs des exposants n mesurés sont souvent proches de 0.5, caractéristique d'un mécanisme classique de diffusion, elles semblent toutefois être le plus souvent systématiquement quelque peu inférieures à cette valeur. Par exemple, en ce qui concerne la phase  $\zeta$ , l'exposant n est généralement de l'ordre de 0.3 à 0.4, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'intermétallique  $\delta_1$ , ce qui ne traduit rien d'autre que la croissance plus rapide de cette dernière phase. La variation de n avec la température est le plus souvent faible et relativement erratique.

En ce qui concerne la comparaison entre les comportements des aciers étudiés, il n'y a pas de distinctions nettes entre la croissance des différentes phases  $\zeta$  et  $\delta_1$ , l'exposant n relatif à l'épaisseur totale de la zone de diffusion semblant toutefois être systématiquement un peu plus élevé dans le cas des aciers à haute teneur en silicium. Nous remarquerons également certaines légères différences dans le comportement de l'acier effervescent G l élaboré en laboratoire, constatation que nous avions déjà eu l'occasion de faire dans un précédent rapport (2).

Il est possible de quantifier la dépendance de la cinétique par rapport à la température, en exprimant que la constante K obéit à une loi du type K = K<sub>o</sub> exp  $\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  où K<sub>o</sub> est une constante, R la constante des gaz parfaits, T la température exprimée en ° Kelvin et Q l'énergie d'activation.

Les figures 16 et 17 illustrent l'évolution de la constante K avec la température dans le cas d'un acier effervescent et d'une nuance semi-calmée au silicium. Ces graphiques représentant le logarithme du coefficient K en fonction de l'inverse de la température absolue de diffusion permettent de déterminer aisément les énergies d'activation relatives à la croissance des phases.

Les résultats semblent montrer que l'énergie d'activation relative à l'épaisseur totale de la zone de diffusion est de l'ordre de 15000 à 16000 cal/°C at-gr dans le cas de l'acier effervescent, alors qu'elle est d'environ 24 000 à 26 000 cal/°C at-gr pour les nuances au silicium. En ce qui concerne la phase  $\delta_1$ , l'acier G l conduit à une valeur de Q de l'ordre de 12 000 cal/°C at-gr alors qu'à la nuance G 2 est associée, pour ce même intermétallique, une énergie d'activation de 14 000 cal/°C at-gr. Ces valeurs sont d'ailleurs en accord avec l'énergie d'activation relative à la croissance de  $\delta_1$  mesurée par certains auteurs (4) et qui varie selon eux de 11 000 à 16 000 cal/°C at-gr.

Ces valeurs révèlent certaines différences dans le comportement des aciers au silicium au point de vue de l'activation thermique relative à la formation et à la croissance de divers intermétalliques. Néanmoins, comme nous l'avons déjà signalé précédemment, les écarts observés dans le cas des traitements de diffusion sont nettement moins importants que pour la galvanisation proprement dite

# 7.3. Essais combinés de diffusion et de galvanisation.

Afin de mieux comprendre la déstabilisation des phases au cours de la galvanisation, nous avons pensé qu'il était intéressant de réaliser des couches compactes d'intermétalliques d'une certaine épaisseur par un traitement de diffusion (par exemple 375° pendant l h.) sur un couple Fe-Zn électrodéposé et puis de porter les échantillons à la température de galvanisation dans un four. Ce traitement liquéfie évidemment le zinc électrodéposé qui ne s'est pas transformé en intermétallique.

Les micrographies de la figure <sup>18</sup> illustrent ces essais dans le cas des nuances G 22 et G 28. On notera non seulement la croissance naturelle des phases en raison du traitement à 460° C, mais également une véritable déstabilisation et modification structurale de l'intermétallique  $\zeta$ qui consomme de plus la phase  $\delta_1$ . Après un traitement d'une heure à 460°C dans le cas de la nuance G 28 le dépôt présente la structure classique de l'acier à haute teneur en silicium.

Inversément des échantillons ont été galvanisés à 460° C pendant 5 minutes puis ont subi un traitement de diffusion à 375° C ou 400° C pendant 5 min. ou l heure. La figure <sup>19</sup> montre une légère croissance de l'intermétallique  $\delta_1$ , mais pas de modification importante de la structure du revêtement de galvanisation.

Ces essais témoignent de l'importance de la température et par voie de conséquence de l'état physique du zinc dans l'explication de la déstabilisation des phases et particulièrement de l'intermétallique caractéristique-des structures des aciers semi-calmés ou calmés au silicium.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- 1. ONISHI WAKANATSER MIVRA Trans, JIM 1974 Vol. 15 331-336.
- 2. PELERIN EMOND Rapport interne Zn 158 C.R.M.
- 3. FERRIER GALDON C.R. Acad. Sci. Paris, t. 283, 1976, 659-662.

4. DEVILLERS - NIESSEN - Mém. Scient. Rev. Mét. LXXI, nº 11, 1974, 727-733.

:

Aciers	С	Mn	Si	S	Р	N <sub>2</sub>	Al	Cu	Autres
G0 (effervescent)	49	294	-	30	17	3.6		-	-
G1	74	480	8	14	10	-	-	-	-
G2	86	450	90	14	10	-	-		-
G3	88	480	170	15	9	-	-	-	-
G4	95	490	280	18	.18	-	-	-	. –
G11 (CRAM - A)	85	450	83	28	9	-	<b>&lt;</b> 5	85	-
G12 (CRAM - B)	100	455	10	11	9	-	<b>&lt;</b> 5	15	-
G13 (CRAM - C)	145	1025	228	19	13	-	33	130	· -
G14 (CRAM - D)	165	940	56	24	16	-	<b>&lt;</b> 5	33	-
G15 (CRAM - E)	185	1205	370	23	30	-	90	21	-
G21 (TR 53/3A)	74	470	30	19	9	4.2	2	-	-
G22 (TR 52/3B)	87	580	104	15	19	5.8	22	-	-
G23 (TR 52/3C)	89	765	190	12	10	6.2	87	-	-
G24	40	276	71	11	9	6	-	-	42Nb <b>√</b> 10Ti
G25	154	836	48	24	17	-	-	-	22Nb
G26	1 48	1100	16	16	18		87	-	36Nb
G27	88	530	67	18	24	-	₹8	-	-
G28	87	960	350	11	23	-	68	-	-

••

# Tableau I - Analyse chimique (10<sup>-3</sup> % poids)

- VII.10

I

Tableau II Cinétique de formation des couches au cours de diffusions à différentes températures. Valeurs du coefficient n de la relation e = Kt<sup>n</sup>.

Acier		δ	ζ	Epaisseur totale
G 0	350°	0.37	0.36	0.38
	375°	0.41	0.26	0.53
	400°	0.37	0.33	0.43
G 1	350°	0.40	0.39	0.38
	375°	0.55	0.24	0.41
	400°	0.50	0.27	0.42
G 3	350°	0.42	0.42	0.41
	375°	0.50	0.25	0.37
	400°	0.78	0.36	0.54
G 2	350°	0.42	0.46	0.44
	375°	0.57	0.24	0.45
	400°	0.47	0.29	0.35
G 22	350°	0.56	0.53	0.55
	375°	0.47	0.29	0.38
	400°	0.60	0.51	0.57
G 4	350°	0.48	0.48	0.50
	375°	0.47	0.29	0.45
	400°	0.55	0.53	0.58
G 28	350°	0.54	0.39	0.42
	375°	0.55	0.30	0.47
	400°	0.59	0.56	0.59



500 x

Fig. 1 Illustration de la diffusion. Acier G l 350° C - 5 min.



•



Fig. 2 Illustration de la diffusion à 375° C - Acier G l

VII.13



x 5000

Fig. 3 Illustration de la diffusion 350° C - 1 H. Acier G l



x 2000







350° C - 3H Acier G 2 350°**C -** 18 H Acier G 4

### Fig. 4 Illustration de la diffusion

VII.15



350°C - 9 h.  $\mathbf{x}$  200 Acier G 2



Acier G 3





Acier G 4

Fig. 5 Illustration de la diffusion.





<sup>55</sup> Mn<sup>+</sup>

Fig. 6 Images ioniques Mn, Zn et Si - Acier G 11.



Fig. 7 Images ioniques Mn, Al et Si - Acier G 15





VII.17

- VII.18 -



Evolution de l'épaisseur des intermétalliques au cours d'une diffusion.

- - -






2 10





Evolution de l'épaisseur des intermétalliques au cours d'une diffusion.

nrr BNZ



ь.

a.





Figure 11 Evolution de l'épaisseur des intermétalliques au cours d'une diffusion.





BUS

ъ.

- VII.21 -

- VII.22 -





c.

a.

ь.





Evolution de l'épaisseur des intermétalliques au cours d'une diffusion. BUS

c.

Ъ.

a

- VII.24 -



a.

ъ.

c.



2. 2. 2.



Figure 17 Evolution de la constante K en fonction de la température Acier G 2.

1

Т

 $\frac{1}{623}$ 

-1)

°κ

1

648

2

1

1 673





Fig. 18 Illustration d'un traitement de diffusion à 375° C pendant l heure suivi par un traitement à 460° C.



 $375^\circ$  C - 5 min.

x 200 375° C. - 1h. Acier G 22

 $\mathbf{x}$  200



Fig. 19 Illustration d'un traitement de galvanisation à 460° C pendant 5 min suivi d'une diffusion à 375° C

VII.27

## CHAPITRE VIII

### MECANISME D'INFLUENCE DU SILICIUM SUR LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM.

### 8. 1. Introduction.

Le chapitre IV (1) avait montré que la réactivité anormale des aciers au silicium vis-à-vis de la galvanisation ne pouvait s'expliquer entièrement par des différences structurales volumiques, ou de compositions chimiques superficielles entre les nuances à teneur en silicium différente. De plus, l'étude entreprise, si elle a mis en évidence l'importance considérable du flux sur la galvanisation, a également prouvé que le fluxage ne pouvait en lui-même être responsable par l'intermédiaire d'une réaction avec le silicium de l'acier, du comportement des aciers semicalmés ou calmés au silicium.

Nous sommes donc amenés à penser que la formation des revêtements de galvanisation sur les aciers au silicium est influencée par des phénomènes physiques qui se développent au cours de la réaction fer-zinc elle-même. Le fait que la température soit telle que le zinc pur soit à l'état liquide a une importance considérable. sur la déstabilisation des phases.

Les observations minutieuses des dépôts de galvanisation réalisées à l'aide des différentes techniques d'investigation et en particulier le microscope électronique à balayage et le microanalyseur ionique ont mis en évidence l'existence d'une précipitation de particules de Fe Si qui entraine la formation de poches de zinc liquide au sein du revêtement et qui semble donc être responsable de la déstabilisation des intermétalliques et de la croissance anormale des couches au cours de la galvanisation des aciers au silicium. C'est sur la base de ces observations, que nous avons proposé un mécanisme d'influence du silicium sur la réaction entre le zinc fondu et l'acier.

### 8.2. Mécanisme d'influence du silicium sur la galvanisation.

Comme l'ont fait remarquer certains auteurs (2), la galvanisation est essentiellement un processus de solidification isotherme. De plus, l'utilisation de la technique des marqueurs inertes a permis d'étudier les mécanismes d'interaction entre plusieurs métaux à l'état solide ou liquide de telle sorte que d'aucuns (3) ont montré que le coefficient de diffusion du zinc  $D_{Zn}$  est nettement supérieur à celui de l'acier  $D_{Fe}$  à la température de galvanisation.

Par ailleurs, HORSTMANN et PETERS <sup>(4)</sup> ont suggéré que l'intermétallique Gapparaît en premier lieu, ce qui est en accord avec nos propres observations.

Dans le cas del'acier effervescent, le processus d'interdiffusion à plusieurs phases conduit à la formation et au développement des intermétalliques classiques  $\zeta$ ,  $\delta_{1K}$ ,  $\delta_{1P}$  et  $\Gamma$  séparés par des frontières planes.

Selon KIRKALDY <sup>(2)</sup> des structures irrégulières caractérisées par des interfaces non planaires sont susceptibles d'apparaître au cours de la galvanisation. De telles morphologies reflètent des instabilités de diffusion isotherme résultant de l'addition d'un degré de liberté supplémentaire dans la composition si un troisième élément en l'occurrence ici le silicium est ajouté au système Fe-Zn.

Dans un tel système ternaire, de grandes différences entre les coefficients de diffusion des divers éléments en présence peuvent entraîner des instabilités de diffusion, toute sursaturation induite de cette manière étant "relaxée" par l'apparition de régions où plusieurs phases coexistent et sont limitées par des interfaces non planaires.

De telles structures sont observables dans le cas de la galvanisation des aciers semi-calmés au silicium typiques du phénomène de Sandelin. En supposant la faible solubilité et la diffusivité élevée du silicium vis-à-vis des composés intermétalliques Fe-Zn, on est amené à admettre que la sursaturation en silicium engendrée dans les cristaux de  $\zeta$ est relachée par l'intermédiaire d'une précipitation du composé Fe-Si suivant la relation proposée par PEARCE : (6)

> $\zeta_{\text{sat Si}} + \text{liq.} \Longrightarrow \text{Fe Si} + \zeta + \text{liq}_{\text{sursaturé Fe}}$  $\Longrightarrow \text{Fe Si} + \zeta + \zeta_{\text{préc.}} + \text{liq}$  [1]

PEARCE propose d'ailleurs de rendre compte de ce phénomène à partir du diagramme ternaire Fe - Zn - Si établi par KOSTER. (fig. 1) L'examen de la section pseudo-binaire à 95% Zn montre en effet que pour des teneurs en silicium supérieures à 0.07% et des températures comprises entre 417 et 520° C la réaction décrite précédemment peut se dérouler. Dans cette relation, nous admettons que la sursaturation en silicium s'effectue uniquement dans la phase  $\zeta$  par diffusion du silicium à l'état solide.

Dans l'hypothèse où le fer et le silicium diffusent à la même vitesse, on ne saurait atteindre la limite de 0.07% permettant à la réaction [1] d'apparaître. On calculerait en effet que, pour l'acier le plus chargé en silicium et a fortiori pour les nuances correspondant au pic de Sandelin, la concentration prévisible dans une section à 5% Fe serait de 0.370 x 0.05 = 0.018% Si. Par contre, si on admet que la diffusivité du silicium est plus grande que celle du fer dans la phase  $\zeta$ , la limite de solubilité de 0.07% peut être atteinte ce qui justifie pleinement l'hypothèse faite sur la valeur élevée de la diffusivité du silicium dans les composés intermétalliques.

Le premier membre de la réaction montre de plus que dans le cas du phénomène de Sandelin, le processus se déroule à l'interface entre le zinc liquide et les cristaux de  $\zeta$ . En vue de relaxer la sursaturation en silicium, le bain de zinc saturé en fer dissout une grande quantité de la phase qui a été formée par un processus d'interdiffusion. La précipitation du composé Fe Si à partir de la phase zinc liquide ne consomme pas l'entièreté de la quantité de fer présente dans cette phase; en conséquence, le bain est sursaturé en fer et attaque plus rapidement la phase  $\zeta$  formée par un mécanisme d'interdiffusion. Dès lors il apparaît que si un troisième élément tel que le silicium induit une instabilité de diffusion au sein de la phase  $\zeta$ , la microstructure résultante est conditionnée essentiellement par la sursaturation au sein de la phase zinc liquide.

Si la teneur en silicium de l'acier augmente, la sursaturation en cet élément peut se produire au sein de la phase  $\delta_1$  en raison du retard apporté à la diffusion du silicium par cet intermétallique. Le diagramme de phase ternaire (fig. 1) montre alors que l'on peut se trouver en présence d'un réaction gouvernée par la relation suivante :

 $\delta_{1 \text{ sat Si}} \longrightarrow \text{Fe Si} + \delta_1 + \zeta \quad [2]$ 

En pompant du système une quantité importante de silicium précipité sous la forme de Fe Si, cette réaction permet de relacher la sursaturation en silicium et de retarder l'instabilité de diffusion au sein de la phase  $\zeta$ . Dès lors, aussi longtemps que ce dernier intermétallique n'est pas saturé par le silicium par exemple en raison de la teneur limitée en silicium de l'acier ou de l'insuffisance du temps de diffusion. la phase croit avec un interface planaire et protège le substrat du zinc liquide du bain. Dans ces conditions, nous nous trouvons en présence d'un acier qui correspond à la vallée située entre les pics de Sandelin et des nuances à haut silicium dans la courbe donnant la prise en zinc fonction de la teneur en silicium de l'acier. Nous remarquerons également que dans ce cas, le zinc liquide ne participe pas à la réaction  $\begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}$  décrite ci-dessus. Lorsque la limite de solubilité est atteinte à la fois dans les phases  $\zeta$  et  $\delta_1$ , l'intermétallique  $\zeta$  peut donner lieu à une nouvelle réaction :

3

$$\zeta_{\text{sat Si}} \rightleftharpoons \text{Fe Si} + \zeta_{\text{sursaturé Fe}}$$
  
 $\Rightarrow \text{Fe Si} + \zeta + \text{liq}_{\text{poches}}$ 

Dans ce cas, la teneur en fer nécessaire pour permettre la précipitation de Fe Si est fournie uniquement par les cristaux de  $\zeta$ ; comme le fer diffuse à partir de l'acier, cet élément peut être également présent simultanément avec le manganèse comme l'ont montré les images ioniques réalisées à l'aide du microanalyseur ionique pour les aciers à hautes teneurs en silicium (1): le précipité formé dans ces conditions est un composé intermétallique du type (Fe, Mn) Si. (Chapitre IV.)

En raison de la grande quantité de fer et de manganèse consommée par cette précipitation, la phase  $\zeta$  restante est localement désaturée en fer et peut induire la germination de poches de zinc liquide qui ne sont pas nécessairement en contact direct avec le zinc du bain lui-même. Ces poches "internes" liquides peuvent attaquer la phase  $\delta_1$  planaire et limiter son épaisseur.

De cette façon, les flux de diffusion relatifs au fer, au manganèse et au silicium augmentent de telle sorte que lespoches liquides de zinc sont rapidement sursaturées et capables ainsi de fournir la quantité de fer nécessaire à la croissance en retour de la phase  $\zeta$  vers le substrat d'acier comme certains auteurs l'ont suggéré (5.)

Finalement, le zinc liquide "externe" du bain et celui des poches liquides "internes" sont susceptibles d'entrer en contact par corrosion intergranulaire. La présence de court-circuits de diffusion ainsi créés explique la possibilité de sursaturation du zinc liquide externe du bain et la croissance normale des cristaux de phase  $\zeta$  vers l'extérieur. La présence de la phase diffuse  $\Delta$  au sein du revêtement de galvanisation des aciers à haute teneur en silicium s'explique également par l'existence de ces poches liquides de zinc sursaturé en fer qui subissent au cours du refroidissement de la pièce à la sortie du bain une solidification conduisant à une structure de type eutectique composée d'un mélange de fins cristaux de (et de phase  $\eta$ .

### 8.3.CONCLUSIONS.

Le but de ce travail était tout d'abord d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de galvanisation en vue d'expliquer la réactivité élevée des aciers semi-calmés ou calmés au silicium.

Nous avons montré que les différences dans la composition chimique superficielle des aciers suivant leur teneur en silicium, pas plus du reste que l'influence du fluxage ne pouvaient expliquer le comportement des aciers au silicium vis-à-vis de la réaction entre l'acier et le zinc fondu.

Une étude minutieuse de la structure des divers revêtements et de la cinétique de formation des intermétalliques dans diverses conditions (galvanisation ou diffusion à l'état solide) a permis de dégager un mécanisme d'influence du silicium sur la galvanisation. En particulier la précipitation de Fe Si associée à la formation de zinc liquide est véritablement responsable des phénomènes de Sandelin et de ceux caractéristiques des nuances à haut silicium.

### - VIII.7 -

#### BIBLIOGRAPHIE.

1. J. PELERIN, C. EMOND Rapport interne Zn 158.

:

- M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY
   Z. Metallkunde Bd 64, H. 12, 1973, 1899.
- 3. C. ALLEN, J. MAC KOWIAK Jl. Inst. of Metals vol. 9, 1962, 369.
- 4. D. HORSTMANN, F.K. PETERS 9th Int. Confer. on Hot Dip Galvanizing.
- DEVILLERS, NIESSEN. Mém. Scient. Rev. Met. LXXI, nº 11, 1974, 727-733.
- PEARCE Proceedings Symposium ILZRO-CRM -Galvanizing of Si steel - Liège 1975.





- a Section isotherme à 400° C du diagramme Fe Zn Si (selon Koster)
- b Coupe pseudo-binaire à 95% Zn.



#### CHAPITRE IX

# MECANISME D'INFLUENCE DU SI ET DE L'AI SUR LA GALVANISATION SUIVANT LE PROCEDE POLYGALVA.

#### 9.1. INTRODUCTION.

Les chapitres précédents ont essentiellement traité de la galvanisation des aciers semi-calmés ou calmés au silicium dans un bain de zinc traditionnel(teneur en Al inférieure à 0.01% en poids).

Comme nous l'avons signalé au chapitre "Remèdes pour la galvanisation des aciers au Si", différents travaux récents menés par certains producteurs de zinc européens ont conduit à la mise au point et au développement du procédé Polygalva qui permet de résoudre les problèmes de surépaisseur, aspect de surface et croissance exagérée des composés intermétalliques tout au moins pour les aciers avec une teneur en Si jusqu'environ 0,25-0,3%.

Le procédé Polygalva se caractérise essentiellement par une préparation de surface poussée (dégraissage alcalin, rinçage, décapage, rinçage, fluxage, séchage) et l'ajout au bain de galvanisation d'aluminium avec une teneur comprise entre 0,035 et 0,050% en poids environ.

Une teneur en magnésium aux alentours de 0,007% et dans une moindre mesure d'étain entre 0,02 et 0,04% permettent d'éviter l'apparition de défauts (absence localisée de zinc et taches noirâtres) résultant généralement de la réaction entre le flux et l'aluminium présent dans le bain de zinc lorsque sa teneur dépasse environ 0,02%. Remarquons également qu'un flux sans fumée (réduction de la teneur en chlorure d'ammonium) est conseillé avec le procédé Polygalva afin de réduire la réaction Al du bain-flux.

Le procédé Polygalva est maintenant utilisé par différents galvanisateurs en Europe, en France et en Belgique en particulier.

L'utilisation de cet alliage a donc atteint un certain dévelopement, mais il est souhaitable d'en acquérir la connaissance la plus étendue possible en ce qui concerne son mode d'action et la caractérisation des revêtements auxquels il conduit.

Le présent chapitre présente les résultats de l'étude entreprise en ce qui concerne l'influence de l'Al sur la galvanisation des aciers au Si dans le bain Polygalva.

Les travaux menés visent à établir le mécanisme par lequel les différents éléments interviennent au cours de la réaction (Fe-Si) - (Zn-Al).

Cette démarche nécessite une étude détaillée de la structure et de la composition chimique des phases formées et dès lors de la distribution des éléments dans les phases constitutives du dépôt.

:

### 9.2. ETUDE PRELIMINAIRE - RESULTATS.

Les données thermodynamiques mettent en évidence l'affinité très grande entre le Fe et le Si d'une part et le Fe et l'Al d'autre part et expliquent ainsi la tendance à la formation entre ces éléments de composés intermétalliques divers du type Fe-Al ( $Fe_2Al_5$ , Fe  $Al_3$ ,...) ou Fe Si, voire de nature ternaire plus complexe (Fe Al Si).

D'aucuns ont montré dans le cas d'aciers effervescents et de bains à teneur en Al supérieure à 0.1% que l'effet inhibiteur à l'égard de la cinétique de croissance des phases résultait essentiellement de la formation à l'interface de composés  $Fe_2Al_5$ ou Fe Al<sub>3</sub>, phases particulièrement denses et imperméables visà-vis de la diffusion du Fe et du Zn (1).

L'évolution de la structure et l'apparition de phases  $\zeta$ ,  $\delta_1$  ... au cours de la galvanisation sont conditionnées fortement par l'évolution de la teneur en Al dans le Zn liquide au voisinage de l'interface solide-liquide.

Il apparaît donc que cet interface joue un rôle particulièrement important tout au moins au début de la réaction de galvanisation et qu'une étude précise des phases à son voisinage s'avère particulièrement importante.

Dans un premier temps, nous avons essentiellement porté nos efforts sur la mise au point d'un procédé permettant l'étude métallographique des intermétalliques de très faible épaisseur notamment au niveau de l'interface acier-dépôt.

Cette étude préliminaire a été entreprise sur des aciers à teneurs en Si diverses :

- nuance O effervescente
- nuance 1 à 0,1% Si (Sandelin)
- nuance 2 à 0.36% Si ("haut Si").

La composition chimique plus détaillée des aciers est reprise au tableau I. L'acier est à l'état laminé à chaud et se présente sous la forme de plats de 3mm d'épaisseur.

- IX.3 -

Des éprouvettes de 40 x 100  $mm^2$  ont été galvanisées en laboratoire (bain de zinc de 60 kgs) suivant la procédure suivante :

- dégraissage alcalin 15 min. à 50°C ;

- rinçage ;

- décapage HCl+ inhibiteur SOCOSPAR - 30 minutes à l'ambiante ;

- rinçage ;
- fluxage Zn Cl<sub>2</sub> N H<sub>4</sub> Cl (5 min à l'ambiante) ;
- séchage  $120^{\circ}C 1/2$  heure ;
- galvanisation ;
- refroidissement à l'air.

La galvanisation a été faite à 460°C pendant des temps différents (15 sec, 30 sec, 1 min, 3 min, 5 min, 15 min et 30min).

L'analyse chimique du bain de galvanisation est présentée au tableau II.

La teneur en Al choisie de l'ordre de 0.031% peut paraître basse par rapport à la pratique industrielle pour le Polygalva.

Toutefois le tracé des courbes donnant l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps d'immersion pour les différents aciers considérés montre que la cinétique de croissance des revêtements est fortement ralentie par rapport au comportement de ces mêmes nuances dans un bain de galvanisation classique (sansAl) (fig. 1).

De plus le but essentiel de cette étude préliminaire était de mettre au point une méthode d'examen suffisamment fine pour l'observation et l'analyse des phases du revêtement et il nous a semblé intéressant de nous placer dans des conditions difficiles "de limite de détection" de la distribution d'Al c'està-dire travailler avec des teneurs en Al faibles mais néanmoins efficaces au niveau de l'"action inhibitrice". L'examen réalisé à l'aide du microscope optique est illustré à la figure 2. Les structures compactes des différentes couches formées sur les aciers étudiés sont représentatives des bains de zinc à faible teneur en Al.

Pour référence, la figure 3 présente les structures obtenues avec les 3 aciers dans un bain de zinc sans Al maintenu à 460°C. Elles sont typiques des nuances effervescentes du type Sandelin et à "Haut Si".

Afin d'étudier la distribution des différents éléments et en praticulier du Si et de l'Al, dans les revêtements, nous avons pensé utiliser le microanalyseur ionique comme nous l'avions fait pour mettre en évidence les particules de Fe-Si dans le dépôt dans le cas des bains sans Al. La possibilité de réaliser avec cet appareil les "images ioniques" des éléments est particulièrement utile car elle permet de dresser et visualiser les cartes de répartition des éléments au sein des différentes phases. L'intérêt de cette technique est augmenté par le "couplage" avec le microscope électronique à balayage (2).

A l'inverse des couches épaisses de galvanisation obtenues avec des "aciers au silicum" dans des bains classiques, les bains aluminiés\_ donnent lieu à la formation de couches de zinc très minces, Ce qui complique singulièrement les examens même ceux réalisés au microanalyseur ionique. En effet, le diamètre moyen d'une "image ionique" est de l'ordre d'une centaine de" microns "alors que l'épaisseur maximum des intermétalliques de type  $Fe_2Al_5$  ou Fe  $Al_3$  dépasse à peine l micron dans les bains à 0.18% d'Al (l) De plus certains intermétalliques du type (Fe Al),... ou éventuellement de forme plus complexe (Fe Al Si) devraient se former en principe à l'interface acier-dépôt.

- IX.5 -

Or lorsqu'on réalise une "image ionique d'un élément tel que l'Al par exemple", l'interface en fonction de sa configuration typologique est visible sur l'image même si cet interface n'est pas souligné par la présence d'une couche d'intermétallique faisant intervenir l'élément considéré (l'Al par exemple).

En d'autres termes, l'interface est susceptible d'entraîner une source d'erreurs au moment de l'interprétation quantitative de l'image ionique de distribution des éléments car le "rendement ionique" est amplifié à cet endroit.

En fonction de cette remarque et de manière à tenir compte de la faible épaisseur des couches de galvanisation avec les bains aluminiés, nous avons essayé d'exacerber les surfaces d'examen dans les revêtements.

Les examens effectués tant à l'aide du microscope électronique à balayage et de la microsonde associée que du microanalyseur ionique ont montré que les "coupes transversales" que l'on fait habituellement ne pouvaient suffire pour une analyse fine particulièrement au niveau de l'interface acier-dépôt.

Nous avons donc réalisé des coupes diagonales (fig.4), le plan de polissage et d'examen, n'étant plus perpendiculaire à la surface de l'acier mais faisant avec elle un angle le plus petit possible pratiquement.

Les figures 5 et 6 illustrent les examens effectués au microscope optique sur les différents aciers au niveau de l'interface. Elles mettent en évidence les différences de structures très nettes entre les 3 aciers. On remarquera en particulier les nombreuses fissurations existant dans les couches d'intermétalliques des aciers contenant du Si.

- IX.6 -

Les figures 7 à 14 présentent les résultats des observations faites par l'intermédiaire du microscope électronique à balayage et de la microsonde électronique qui lui est couplée.

L'examen des pics des spectres énergétiques montre qu'il est très difficile de mettre en évidence et de localiser avec cette technique d'analyse les enrichissements éventuels en Al et Si au sein du dépôt à l'exception peut être de l'acier 2 ("haut Si").

Certaines mesures montrent  $\sigma$ 'il  $\bar{\gamma}$  a une tendance de l'Al à se concentrer dans certaines phases (fig. 12 à 14) situées très près de l'interface Fe-Zn. Néanmoins la hauteur des pics Al, Fe et Zn observés ne nous pousse guère à conclure à l'existence d'intermétalliques bien définis de type Fe Al (Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, Fe Al<sub>3</sub>,...) par exemple, sous réserve de l'effet de dilution due à la faible épaisseur des couches par rapport au diamètre du faisceau d'électrons.

Quant au Si, même si son pic énergétique caractéristique est visible sur les spectres obtenus à l'aide de la microsonde électronique on n'observe aucun enrichissement particulier de cet élément dans les différentes phases constitutives du revêtement.

En fonction des phénomènes d'interface (rendement ionique), l'étude par microanalyseur ionique a été effectuée sur coupe bisautée pour les <sup>3</sup> aciers de départ.

Les figures 15 et 16 illustrent les examens réalisés sur les échantillons des aciers O (efferv.), 1 (0.11% Si) et 2 (0.36% Si) galvanisés 15 sec et 5 min dans le bain à 0.031% Al . Les images ioniques des éléments Fe, Si, Zn et Al ont été prises en chevauchant l'interface acier-dépôt.

- IX.7 -

On remarque d'emblée les différences de répartition des éléments, essentiellement Al et Si, suivant la nature des aciers. Les aciers effervescent et "à haut Si" conduisent à un enrichissement d'Al à l'interface acier-dépôt. Aucun enrichissement en Si n'est visible à cet interface tout au moins pour 30 sec d'immersion, de sorte que la présence simultanée de l'Al et du Si au sein d'un même intermétallique de type Fe-Al-Si, Fe-Zn-Al-Si ou Al-Si semble à exclure. Remarquons de plus que les rayons X n'ont pas mis en évidence de composés Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub> ou Fe Al<sub>3</sub>.

En dépit de ces enrichissements à l'interface, l'Al semble également présent dans l'entièreté du dépôt.

En ce qui concerne le Si, il est davantage visible sous la forme d'agglomérats (taches blanches dans l'image ionique) dont la nature n'a pu être précisée par des examens complémentaires à la sonde ionique et au microscope à balayage. Toutefois pour 5 minutes d'immersion il semble exister une certaine tendance du Si à se concentrer le long de l'interface acier-dépôt dans le cas de l'acier à haut Si.

Quant à l'acier à 0.11% de Si, l'absence de signal Al à l'interface acier-dépôt constitue une particularité qui nécessite également des examens complémentaires.

### 9. 3. CONCLUSIONS DE L'ETUDE PRELIMINAIRE.

En fonction de la difficulté de mettre en évidence des composés intermétalliques stables et denses de type Fe Al, Fe Si, Fe Si Al,... qui pourraient expliquer l'inhibition de la cinétique de galvanisation dans les bains aluminiés, une autre interprétation des phénomènes pourrait être avancée. La présence d'Al dans les bains de zinc semble stabiliser, dans les diagrammes d'équilibre, la phase appelée  $\delta(\text{ou} \in \text{suivant} \text{ les auteurs})$  et qui se caractérise par une composition proche de  $\delta_1$ . Cette phase  $\delta$  qui apparaît uniquement à haute température (entre 620 et 672°C) dans le diagramme d'équilibre binaire Fe-Zn (fig. 17), semble exister dans les bains de zinc aluminiés aux températures habituelles de galvanisation comme le montre le diagramme d'équilibre ternaire Fe-Zn-Al (coupe à 500°, fig. 18).

Les études des cinétiques à haute température dans les bains de galvanisation sans Al avec des aciers effervescents ont montré que cette phase compacte avait tendance à ralentir fortement la réaction entre le fer et le zinc et se caractérisait donc par une fable vitesse de croissance.

D'un autre côté, dans certaines publications nous avons expliqué l'influence du Si sur la galvanisation dans les bains normaux (sans Al) par une précipitation de Fe Si dans la phase ( s'accompagnant de la formation de poches liquides.

Dans la mesure où cette précipitation se fait dans la phase  $\delta_1$ , il y a formation de Fe Si et de  $\zeta$  et pas de déstabilisation des couches (cas des aciers dont la teneur en Si est située entre celles caractéristiques du pic de sandelin et des nuances à haut Si).

Dans le cas des bains aluminiés, de type Polygalva, la précipitation éventuelle de Fe Si dans la phase  $\delta$  (de composition chimique proche de  $\delta_1$ ) s'accompagnerait tout au plus de la formation de phase  $\hat{\delta}$  (et non de zinc liquide) non déstabilisante vis-à-vis de la structure qui conserverait sa compacité.

- IX.9 -

En fonction de cette nouvelle hypothèse, une étude complémentaire de la nature et de la composition chimique des phases présentes dans les revêtements Polygalva s'avérait intéressante.

Cette étude a été poursuivie sur les aciers SAMIM choisis au départ.

## 9.4. CARACTERISATION DES ACIERS SAMIM.

# 9.4.1. Analyses chimiques des aciers SAMIM.

L'analyse chimique des 5 aciers SAMIM repérés S l à S 5 est en assez bon accord (Tableau III) avec les compositions avancées par la SAMIM (Tableau IV).

Les aciers se présentent sous la forme de tôles laminées à chaud de 5mm d'épaisseur.

Ils se caractérisent également par une rugosité de surface relativement importante (avant et après décapage).

# 9.4.2. Caractérisation des aciers SAMIM dans un bain Z 7.

Des éprouvettes de 40 x 100mm des différents aciers SAMIM ont été galvanisées en laboratoire dans un bain de zinc Z 7 de 60 kgs selon la procédure suivante :

- dégraissage alcalin 15 min à 50°C
- rinçage
- décapage HCl + inhibiteur SOCOSPAR 30 minutes à l'ambiante
- rinçage
- fluxage Zn Cl<sub>2</sub> N H<sub>4</sub> Cl (5 min. à l'ambiante)
- séchage 120°C 1/2 heure
- galvanisation à 460°C pendant 30", 1', 3', 5', 15' et 30'
- refroidissement à l'air.

La figure <sup>19</sup> illustre la variation de l'épaisseur totale des revêtements de zinc (mesurée par sondes magnétiques de type ELCOMETRE et PERMASCOPE) pour différentes durées d'immersion en fonction de la teneur en Si des aciers SAMIM.

On remarquera d'emblée que les comportements de l'acier S2 à 0.06% de Si et à la limite de l'acier Sl(0.04% de Si) sont inhabituels dans un bain Z 7 à 460°C car on pouvait s'attendre à ce que ces aciers se comportent davantage comme des nuances de type Sandelin.

En ce qui concerne les aciers à plus haute teneur en Si et en particulier les nuances S 4 et S 5, la prise en zinc n'est guère élevée pour des temps d'immersion de 5 min, la différence de comportement s'amplifiant pour les durées plus longues d'immersion. 9.4.3. Caractérisation des aciers SAMIM dans le bain POLYGALVA.

Des échantillons des divers aciers ont également été galvanisés dans des bains de type Polygalva.

La composition chimique d'un premier bain est reprise au tableau V (analyses réalisées au début, milieu et fin des essais).

La préparation de surface est identique à celle décrite au paragraphe 9.4.2.

La galvanisation a été effectuée pour des durées d'immersion différentes (30 sec à 30 min) mais également à des températures différentes (430°, 460°, 500°, 560° et 650°C). En ce qui concerne les températures de galvanisation, nous les avons choisies de façon à ce qu'elles soient caractéristiques du diagramme d'équilibre Fe-Zn, c'est-à-dire qu'elles correspondent aux domaines de stabilité des différentes phases et en particulier de  $\zeta$ , $\delta_1$  et éventuellement  $\delta$ .

Comme nous l'avons, en effet, indiqué précédemment (§ 9.4.2.) parmi les hypothèses plausibles expliquant l'influence de l'Al sur la cinétique de galvanisation des aciers contenant du Si, on ne doit pas exclure a priori la stabilisation à basse tempé-: rature par l'Al ou le Si de phases ( $\delta$  par exemple) qui n'apparaissent en principe pour les systèmes binaires purs Fe-Zn qu'à haute température (> 600°C). Certains intermétalliques semblent en effet particulièrement "peu perméables" à la diffusion et se caractérisent donc par une faible vitesse de croissance.

Les figures 20 à 24 présentent l'évolution de l'épaisseur totale des revêtements en fonction de la teneur en Si des aciers pour les différentes durées et températures de galvanisation. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par sonde magnétique. Toutefois,elles ont été complétées par des examens au microscope optique et des mesures de prise en poids et perte en poids afin de dresser le bilan global de la réaction Fe-Si/ Zn-Al.

Les figures  $\mathcal{Z} \stackrel{>}{\rightarrow} \mathcal{A}$  présentent les résultats des prises en zinc et des pertes en fer.

Si l'on calcule les épaisseurs des revêtements à partir des prises en zinc, on observe certaines divergences par rapport aux mesures effectuées par sonde magnétique et aux épaisseurs mesurées par microscopie optique (cf. ci-après). Les différences sont essentiellements marquées pour les courtes durées d'immersion qui correspondent aux épaisseurs les plus faibles.

Les observations métallographiques et les mesures effectuées par sonde magnétique sur les tranches des éprouvettes ont montré que les épaisseurs des revêtements de galvanisation en ces endroits sont très importantes (supérieures à 200 / ), même pour les courtes durées d'immersion.

Comme l'épaisseur des tôles est grande (5mm) et que la surface des tranches est non négligeable vis-à-vis de la surface totale des éprouvettes, l'effet de bord (surépaisseur) est important et entraînera une erreur pour les faibles épaisseurs de dépôt mesurées sur les faces principales des échantillons.

- IX.13 -

Nous préférons, par conséquent, nous baser davantage sur les mesures locales effectuées par sonde magnétique ou par examen métallographique.

Les figures 35 à 39 illustrent les résultats des mesures d'épaisseur totale des revêtements déduites des examens effectués au microscope optique. Les résultats sont exprimés dans un diagramme log. (épaisseur) - log. (temps). Ils confirment les résultats obtenus par sonde magnétique :

- la cinétique est ralentie à 430 et 460°C pour les aciers à haute teneur en Si (0.3 et 0.35%). Toutefois à 430°C, pour des durées d'immersion supérieures à 5 min., l'acier à 0.3% de Si conduit à une nette accélération de la cinétique ;
- la cinétique de croissance est pratiquement équivalente pour tous les aciers à 500°, 560° et 650°C:
  elle est rapide à 500°C
  - elle est lente à 560° et 650°C.

Les figures 40 à 64 illustrent les structures obtenues par microscopie optique pour les revêtements de galvanisation sur les différents aciers, à différents temps et températures de galvanisation.

Pour les températures de 430 et 460°C, les dépôts sur aciers au Si se caractérisent par une croissance très limitée des intermétalliques essentiellement pour des durées d'immersion inférieures à 5 minutes. Pour des temps plus longs de galvanisation, et surtout à 460°C les aciers à haut Si ont tendance à conduire à des structures caractérisées par un "éclatement" des composés intermétalliques. A 500°C, les structures des dépôts sont identiques pour tous les aciers ; elles se caractérisent par un éclatement des intermétalliques qui rappelle la structure de type Sandelin.

A 560°C et 650°C, les structures sont également les mêmes pour tous les aciers mais elles se présentent sous la forme d'une couche unique du composé  $\delta_1$  caractérisé par de nombreuses fissures.

Les différents aciers CRM 0,1,2 (tableau I) et SAMIM (tableau III) ont également été galvanisés dans un bain de type Polygalva mais à plus haute teneur en Al (0.06%) que le précédent. La composition chimique de ce bain est reprise au tableau VI.

Les figures 65 à 69 illustrent les cinétiques de galvanisation des aciers C.R.M. aux températures de 430°, 460°, 500°, 550° et 650°C.

Les épaisseurs telles qu'elles apparaissent sur ces figures résultent de mesures effectuées par examen métallographique. Ces résultats ont été confirmés par des mesures réalisées à l'aide d'une sonde magnétique de type Permascope.

L'examen de ces figures montrent que :

- à 430°C, la cinétique de réaction est fortement ralentie pour les aciers à haute teneur en Si (> 0.3%) : l'épaisseur des dépôts reste limitée à environ 50<sup>µ</sup>m même pour des temps d'immersion de 30 minutes. La cinétique de galvanisation des aciers de type Sandelin reste supérieure à celle des aciers effervescents et à haut Si à 430°C.
- à 460°C, les conclusions sont identiques mais pour des durées d'immersion supérieures à 15 minutes, les aciers de type Sandelin et surtout à haut Si conduisent à nouveau, comme pour le bain à 0.039% d'Al, à une nette accélération de la réaction Fe-Zn.

 La cinétique de galvanisation est pratiquement identique pour tous les aciers au-dessus de 490°C : elle est rapide à 500°C et lente à 50°C et 650°C.
 On remarquera toutefois que pour des durées longues d'immersion (30 minutes) l'épaisseur des revêtements sur l'acier effervescent SAMIM (1) est légèrement supérieure à celle des autres aciers.

Les figures 70 à 79 présentent les résultats de croissance des couches mais exprimés en termes de prise en zinc. Cette dernière a été déterminée suivant la méthode de pesée normalisée (ASTM 123 A). Ces résultats ne font que confirmer les conclusions des mesures effectuées par sonde magnétique ou microscopie, même si quelque fois la précision de la méthode et la reproductibilité des essais engendrent certaines anormalités essentiellement dans le cas de longues durées d'immersion associées à de fortes prises en zinc.

Des mesures de perte en poids (perte en fer) ont également été effectuées. Elles représentent la différence de poids de l'échantillon avant galvanisation et après galvanisation et décapage. Le rapport entre l'épaisseur des tôles et la surface des éprouvettes traitées étant élevé, nous pensons qu'il ne faut pas accorder aux résultats obtenus une signification quantitative mais on peut néanmoins les examiner de manière qualitative.

Pour les aciers effervescents, la cinétique de perte en fer est modérée à toute température excepté à 500°C (attaque linéaire). La perte en fer peut être élevée à 650°C pour les longues durées d'immersion.

En ce qui concerne les nuances de Sandelin et à haut Si, à 430, 460 et 550°C, les pertes en fer restent limitées quoique légèrement supérieures à celles obtenues sur les aciers effervescents. A 50°C la cinétique est plus rapide qu'à plus basse température mais les valeurs de pertes en fer sont cette fois inférieures à celles relatives aux nuances à très bas silicium. A 650°C, et pour des durées d'immersion suffisantes, les pertes en fer sont très importantes. La structure des revêtements de galvanisation a été examinée par microscopie optique plus spécialement pour les aciers CRM 0,1 et 2.

A 430°C, la structure du dépôt relative à l'acier effervescent (acier 0)est caractérisée quelle que soit la durée d'immersion par la succession de couches compactes d'intermétalliques Fe-Zn :  $\delta_1$ ,  $\zeta$  et 7 couche externe(figure 80 ). A cette température, l'acier de type Sandelin (nuance 2) conduit à la formation de couches davantage perturbées constituées notamment de gros cristaux de  $\zeta$  et du composé  $\Delta$  diffus ( $\zeta + \eta$ ) reposant sur une fine couche de  $\delta_1$  (figure 81 ). Cette structure est pourtant typique d'un acier à haut Si galvanisé dans un bain de zinc classique (sans Al). L'acier à haut Si (nuance 2) pour sa part présente à 430°C et même pour des temps longs d'immersion (30') une couche extrêmement mince d'intermétallique dont nous préciserons la nature par la suite (figure 82).

A 460°C, la structure n'est pas modifiée fondamentalement pour les différents aciers par rapport à 430°C (figures 83 à 85), excepté pour l'acier 2 (haut Si) qui conduit pour des durées longues d'immersion à la formation d'une couche épaisse présentant une structure de "haut Si" dans un bain sans Al (diffuse  $\Delta$ , cristaux, colonaires de  $\zeta$ ,...) (figure 85).

A 500°C, les dépots épais présentent la même structure (fins globules de  $\zeta$  dispersés dans une phase  $\eta$  ) quelle que soit la teneur en Si de l'acier. (Fig. 86 à 88).

A 560°C, les couches sont relativement minces pour tous les aciers et présentent également la même structure (phase  $\delta_1$ ) (figures 89 à  $\mathfrak{A}$ ).

Il en est de même à 650°C (figures 92 à 94 ). Toutefois en fonction de la valeur élevée des pertes en fer à cette température et des nombreuses fissures existant dans la couche d'intermétallique, on a tout lieu de penser que l'épaisseur des couches n'est limitée qu'artificiellement dans le sens que le dépot se désagrège continuellement en fins cristaux qui passent en suspension dans le bain fondu.

- IX.17 -

En conclusion de ces études de cinétique de formation des couches à différentes températures et des examens métallographiques de la structure des dépots, on est amené à observer qu'en faible teneur dans le bain (0.03-0.06%) et pour des températures supérieures à 500°C,l'aluminium ne modifie guère le comportement de galvanisation des différents aciers (effervescent, Sandelin, haut Si)par rapport à ce qui se passe dans un bain de zinc sans Al.

Par contre en-dessous de 500°C, les ajouts d'Al étudiés influencent considérablement la cinétique et la structure tout au moins pour les aciers contenant du silicium :

- la structure de Sandelin pour les nuances à 0.05-0.1% de Si est remplacée par une structure à "haut Si" pour des durées d'immersion suffisantes ;
- la structure du "haut Si" est remplacée par une couche fine et compacte qui se déstabilise après un certain temps d'immersion d'autant plus court que la température de galvanisation est élevée.

En fonction du domaine de stabilité des phases (en particulier  $\zeta$  et  $\delta_1$ ) et du rôle de ces dernières dans les mécanismes d'action du Si sur la galvanisation dans les bains de zinc classiques (précipitation de Fe Si, formation de poches de  $\eta$  liquide,...), les observations qui viennent d'être faites mettent en évidence l'influence marquée de l'Al sur la galvanisation par l'intermédiaire de son action sur le composé  $\xi$ .

Des analyses complémentaires s'avéraient nécessaires à ce sujet mais avant il convenait tout d'abord de vérifier le bien fondé de l'hypothèse de l'influence de la phase  $\delta$  "haute température".

### 9.4.4. Hypothèse de la phase $\delta$ haute température.

Comme nous l'avions signalé précédemment (paragraphe 3), , la phase  $\delta$  apparaissant à haute température (620-670°C) dans les bains sans Al est responsable des cinétiques lentes de galvanisation à haute température.

D'aucuns (Köster et Gödecke) avaient observé que l'Al stabilise cette phase à plus basse température (500°C cf. fig. 18.)

En l'absence de données précises dans la littérature pour caractériser cette phase  $\delta$ , nous avons procédé à la galvanisation d'un acier ARMCO(sans Si) dans un bain de Zn électrolytique à 550 et 650°C pendant des durées longues d'immersion (24 heures).

Les phases  $\delta$  et  $\delta_1$  ne se différencient pas par sonde électronique car leur composition,tout au moins en <del>c</del>e qui concerne la teneur en fer est identique.

La caractérisation des phases par rayons X a donc été entreprise. Les tableaux VII à VIII présentent les résultats obtenus avec l'acier ARMCO galvanisé 24h dans le bain de Zn électrolytique puis refroidi par trempe à l'eau. A priori, les spectres à 550° et 650°C sont peu différents ce qui nous amène à mettre en doute, comme l'avait d'ailleurs fait précédemment Gellings (3,4,5),l'existence entre 620° et 670°C d'une phase  $\delta$  à structure bien définie différente de la  $\delta_1$ .

Dans ces spectres, la présence de phase  $\eta$  et  $\delta_1$ est certaine si l'on se base sur les caractéristiques données par Bastin et al (6).

Ces résultats montrent combien à l'heure actuelle il convient encore d'être prudent dans l'exploitation des données existantes en matière de diagramme Fe-Zn !
Nous avons également caractérisé par rayons X la structure des revêtements de galvanisation des aciers S 3 et S 5 galvanisés à 460°C dans des bains Z 7 et Polygalva à 0.039% d'Al.

Les tableaux IX et X présentent les résultats de cette étude.

Si l'on se base sur les valeurs de Bastin (6); le tableau IX montre que l'on peut sans problème discerner les intermétalliques n,  $\zeta$  et  $\delta_1$ , les raies 1.89 et 2.16 étant en particulier caractéristiques respectivement de  $\zeta$  et  $\delta_1$ .

Dans le cas du bain Polygalva (Tableau X), la présence de phase n et  $\zeta$  est certaine. Quant à la phase  $\delta_1$ , la raie caractéristique 2.16 n'est pas nette et les autres raies possibles pour  $\delta_1$  sont également communes à  $\zeta$  !

Ces différences entre les spectres des revêtements "Z 7 et Polygalva" se doivent d'être expliquées. Des études complémentaires à la sonde électronique ont été entreprises à ce sujet mais d'emblée il apparaît qu'aucune phase par exemple  $\delta$ , présentant une structure cristallographique spécifique différente de  $\zeta$ ,  $\delta_1$  ou  $\eta$  n'a pu être mise en évidence.

En ce qui concerne l'hypothèse de la stabilisation de la phase  $\delta$  à basse température (430-460°C) par l'aluminium, on remarquera également qu'une teneur en Al de 0.030% à 0.06% dans le bain de galvanisation ne supprime pas pour les aciers semi-calmés ou calmés au Si le domaine d'attaque linéaire (490-520°C) bien connu des aciers effervescents galvanisés dans le bain Z 7. Cette constatation semble également mettre en cause l'hypothèse de la stabilisation à basse température de la phase  $\delta$ .

Si cela était, on comprend mal "la lacune" dans l'évolution des cinétiques de galvanisation en fonction de la température et de la subsistance entre 490 et 520°C d'un domaine linéaire d'attaque.

- IX.20 -

#### - IX.21 -

Dès lors, il semble que les résultats d'une part des cinétiques de galvanisation à différentes températures et d'autre part de la caractérisation des phases par rayons X permettent d'écarter certaines hypothèses et en particulier celle de la stabilisation par l'Al et/ou le Si, à basse température (460°C) de la phase (hypothétique ?) §.

#### 9.4.5. Résultats des examens complémentaires.

Des examens complémentaires ont été réalisés par microsonde électronique sur les nuances CRM 0, l et 2 galvanisées pendant 30 secondes dans le bain Polygalva à 0.039%.

Les figures 95 a et b présentent les résultats obtenus.

Des essais de dissolution électrochimiques des phases ont confirmé les observations métallographiques et mis en évidence l'existence de trois phases (n,  $\zeta$  et  $\delta_1$ ), deux phases ( $\zeta$  et  $\delta_1$ ), deux phases (n et  $\zeta$ ) respectivement pour les aciers 0, l et 2, la nature des intermétalliques étant confirmée par les examens aux rayons X effectués successivement sur les couches partiellement dissoutes par attaque électrochimique (tableau XI).

Remarquons que les teneurs en Al mesurées dans les composés Fe-Zn par microsonde électronique sont en parfait accord avec les valeurs avancées par BAVAY, LEROY, MAGUER, DREULLE et VACHER (9) dans leur article qui constitue la synthèse d'un des rares travaux sur la réaction Fe-Zn dans des bains de galvanisation à faible teneur en Al.

#### 9.5. CONCLUSIONS.

Les différentes études de cinétique de réaction à diverses températures et les examens métallographiques (microscopies optique et électronique à balayage, microsonde, microanalyseur ionique, rayons X,...) n'ont pas mis en évidence la présence de composés intermétalliques de type FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, ... ni confirmé l'existence de la phase  $\delta$  (stabilisation à basse température).

On est donc amené à écarter les deux hypothèses a priori plausibles de formation temporaire de phases ou composés inhibiteurs  $Fe_2-Al_5$ ,  $Fe-Al_3$ ,

- IX.22 -

La micrographie de la figure 95a relative à la galvanisation d'un acier effervescent (nuance 0) à 460°C pendant 30 secondes dans un bain à 0.04% d'Al montre clairement que la présence de faible teneur en Al dans le bain ne modifie guère la structure et la cinétique des aciers à basse teneur en Si ( < 0.04%).

Certains auteurs (7) ont montré que dans le cas des aciers effervescents, une certaine inhibition de la cinétique de galvanisation peut apparaître en-dessous de 485°C pour des teneurs en Al comprises entre 0.03 et 0.1%. Cette inhibition résulte de la formation du composé  $\delta$  à faible vitesse de croissance qui se déstabiliserait après un certain temps en  $\zeta$ . A 430°C, et pour 0.05% d'Al dans le bain, ce temps d'inhibition devrait être de l'ordre de 10 à 15 sec. A nouveau nous n'avons pas observé un tel phénomène dans le cadre de notre étude.

Selon les données de ces auteurs, il n'y aurait pas d'inhibition donc de formation de composé & au-dessus de 450°C pour une teneur en Al de 0.05%.

Pour revenir aux résultats des examens toutefois réalisés à la microsonde, nous sommes amenés à constater que les teneurs en Fe et Zn des phases présentes correspondent assez bien dans le cas des aciers effervescents, aux composés intermétalliques  $\delta_1$  et  $\zeta$ . La phase  $\zeta$  dont la structure a été vérifiée par rayons X présente toutefois une teneur en Fe un peu supérieure à celle que l'on rencontre dans les bains de zinc sans Al. Cette observation est aussi valable pour tous les aciers étudiés. De même la teneur en Al dans les composés  $\delta_1$  et  $\zeta$  est plus élevée (0.1-0.2%) que celle que l'on trouve dans le bain de galvanisation.

Les ajouts d'Al entre 0.03 et 0.06% dans le bain influencent davantage la structure et la cinétique de galvanisation des aciers au Si, Sandelin ou à haut Si.

La micrographie de la figure 95a relative à un acier de type Sandelin (nuance 2) montre clairement la présence des phases  $\pi$ ,  $\zeta$  et  $\delta_1$  (de type  $\delta_1$  palissade).

- IX.23 -

L'interface  $\zeta/\delta_1$  est toutefois relativement perturbée. Comme pour l'acier effervescent les phases présentes se caractérisent par une teneur en Al élevée (0.2%) par rapport à la teneur en cet élément dans le bain (0.04%).

En ce qui concerne l'acier à haut Si (nuance 2), seul le composé intermétallique de type ζ apparaît en faible épaisseur et cette fois avec une teneur en Al encore plus élevée que précédemment (0.7%).

On admet suivant les données de la littérature(8) que la phase  $\delta_1$  peut admettre en solution une teneur en Al relativement élevée. Généralement on considère toutefois que la solubilité de l'Al dans la phase  $\zeta$  est très faible et certainement nettement inférieure à 0.7%.

On remarquera également que les composés intermétalliques formés contiennent peu de Si (en-dessous de 0.1%) ce qui peut s'admettre pour la nuance de type Sandelin (0.1%) mais apparaît plus surprenant pour l'acier à Si élevé (0.3%). Le fait que l'Al empêche ou tout au moins freine la diffusion du Si dans les intermétalliques devrait entraîner logiquement un enrichissement en ce dernier élément à l'interface acierdépot. En fonction de l'épaisseur des couches intermétalliques formées et par voie de conséquence de la faible érosion de la . surface de l'acier (léger recul de l'interface acier/dépot) cette enrichissement devrait être très faible et limité en épaisseur donc difficilement détectable même à l'aide du microanalyseur ionique et des coupes bisautées. Une certaine tendance du Si à se concentrer à l'interface acierdépôt a toutefois été observée pour l'acier à haut Si galvanisé 5 minutes dans un bain de zinc à 0.03% d'Al (Fig. 16).

Toutefois, de manière générale, les résultats de microsonde confirment les observations effectuées par microanalyseur ionique (figures 15 et 16):

- Dans une certaine mesure, à l'exception de l'acier à haut Si galvanisé pendant un temps suffisant, aucun enrichissement visible en Si ce qui est assez en contradiction avec ce à quoi on pouvait s'attendre a priori : le Si et l'Al sont souvent présents ensemble dans ce type de dépôt au moins pour les plus fortes teneurs en Al dans le bain
- "enrichissement" d'Al dans les phases intermétalliques en particulier dans le cas de l'acier à haut Si.

Nous pensons que la bande noire étroite observée à l'aide de la sonde ionique (figure 16) sur le revêtement relatif à l'acier Sandelin résulte davantage d'un artéfact d'interface que d'un appauvrissement en Al.

Sur la base de ces différents résultats, le mécanisme suivant d'influence de l'Al dans le bain de zinc sur la galvanisation des aciers au Si pourrait être proposé.

La déstabilisation des couches dans le cas des aciers au silicium galvanisés dans les bains sans Al résulte de la précipitation au sein de la phase  $\zeta$  de composés de type Fe Si associés à la formation de poches  $\eta$  liquide (2).

La présence d'Al en quantité non négligeable dans les phases intermétalliques et en particulier la phase  $\zeta$  semble limiter tout au moins de façon temporaire la teneur en Si dans ces phases ce qui peut empêcher la précipitation des composés de type FeSi dont la formation n'est possible que par la création d'enrichissement en Si locaux suffisamment importants. Empêcher la formation de composés Fe Si revient à empêcher la déstabilisation des phases intermétalliques. Pour corroborer ce mécanisme, il serait intéressant de déterminer expérimentalement dans quelle mesure la présence d'Al dans les phases intermétalliques et en particulier le composé  $\zeta$  peut ralentir la diffusion du Si et certainement du Fe.

Cette action régulatrice de l'Al ne peut être que temporaire dans la mesure où le silicium doit finir par s'enrichir de façon suffisamment importante à l'interface acier-dépôt pour provoquer la précipitation de Fe Si et la formation de poches liquides  $\eta$  donc conduire à la déstabilitation bien connue des couches ce qui se passe pour des durées d'immersion suffisamment longues dans les bains de type Polygalva.

### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) UREDNICEK et KIRKALDY Z. Metallkunde Bd 64 (1973). p. 899-910.
- (2) Galvanizing of silicon containing steels -LEROY, PELERIN, EMOND, HABRAKEN, C.RM. Met. Report n° 49. Dec. 1976.
- (3) GELLINGS, de BREE, GIERMAN Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-2n compounds. Part I. The  $\delta$  phase. Z. Metallkde 1978, p. 312.
- (4) GELLINGS, de BREE, GIERMAN Synthesis and characterieztion of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds. Part II. The δ phase. Z. Metallkde 1979, p. 315.
- (5) GELLINGS, de Bree, GIERMAN Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds. Part III. Phase. Diagram 1979, p.70.
- (6) BASTIN, VAN LOO, RIECK On the Texture in the  $\delta$  (Fe-Zn) layer formed during hot dip galvanizing. Z. Metallkde (1976) 694.
- (7) HORTSMAN Reaction between iron and molten zinc. Publication ZDA.
- (8) KÖSTER GÖDECKE Das Dreistoffsystem Eisen-Aluminium-Zinc Z. Metallkunde 1970, 61, 649-688
- (9) BAVAY, LEROY, LE MAGUER, DREULLE, VACHER. Galvanizing of silicon semi-killed steels : Microstructure investigation of a galvanized coating obtained with a Zn-Pb-Al-Mg-Sn alloy - I & SM, April 1980.

- IX.27 -

## TABLEAU I

Composition chimique des aciers choisis pour l'étude Acier CRM (en  $10^{-3}$  % poids)

Repère	С	Mn	Si	P	Al	Cu
0	54	261	<10	9	4	
1	75	335	110	16	68	24
2	202	1320	360	12	78	310

## TABLEAU II

Analyse chimique du bain de galvanisation (en %)

Al	Fe	Pb	Mg	Cđ	Zn	Cu
0.031	0.010	0.005	0.0065	0.0002	Solde	0.0005

- IX.28 -

TABLEAU H	I	
-----------	---	--

.

٠.

	P %	Mn F	Si %	C %	S H
S 1	0.012	0.303	0.040	0.055	0.013
S 2	0.015	0.697	0.056	0.195	0.020
S 3	0.015	0.58	0.140	0.150	0.015
S 4	0.027	1.45	0.308	0.180	0.023
S 5	0.022	1.46	0.348	0.205	0.034

- IX.29 -

## TABLEAU IV

.

Acier	C %	Si g	S 8	Ъş	Al %	Mn 3
S 1 S 2 S 3 S 4 S 5	0.056 0.24 0.16 0.18	0.032 0.060 0.145 0.32	0.020 0.031 0.021 0.030	0.010 0.011 0.010 0.020 0.015	0.04 Traces 0.04 0.04 Traces	0.30 0.64 0.53 1.58

ТΑ	BL	ΕA	U	V

Polygalva I	Fe	Pb	Sn	Mg	Al
1-3	0.021	0.31	0.035	0.007	0.039
1-5	0.020	0.32	0.035	0.007	0.039
1224	0.031	0.30	0.030	0.007	0.039

80 40

TABLEAU VI

COMPOSITION CHIMIQUE DU SECOND BAIN POLYGALVA ETUDIE.(en % poids).AlFePbSnMgFe0.0590.0420.270.020.007solde

### TABLEAU VII

A Acier ARMCO Galvanisé 24 h à 550°C - Zn electro.

	20	đ		
1	16.4 16.8875	2.4863 2.4151	n	δ <u>ι</u> δ,
3	17.3875	2.3461		۲ ۵۱
4 5	18.55	2.2003		
6 7	18.9375 19.1375	2.15567 2.1333		٥l
8 9	19.50 19.8121	2.0940 2.06136	n	
10 11	20.5625 21.2625	1.98694 1.9222		δ <sub>1</sub> \$,
12	22.1625	1.84510		δl
		2.0075		

# TABLEAU VIII

Acier ARMCO Galvanisé 24h à 650°C - Zn électro.

	20	d		
1 2	16.1625 16.500	2.5226 2/4714	η	δl
3	16.9500 17.2625 17.4375	2.40626 2.3630 2.3394		<sup>5</sup> 1 <sup>5</sup> 1
6 7	17.6625	2.3099 2.19883	n	
8 9 10	19.1250 19.55 20.5500	2.13473 2.08876 1.9881	η	δl
	22.5125	1.81677 1.7740		δ 1 δ 1
13	24.2375	1.6892	Π	

:

BUS

- IX.33 -

# TABLEAU IX

Acier S 5 Galvanisé 5 min à 460°C. BAin Zn 7.

	20	đ	×		
1	14.7375	2.7650		ζ	<sup>8</sup> 1
2	15.4000	2.64676			1
3	16.50	2.4714	η		δ <sub>1</sub>
4	17.7125	2.30345	η		
5	18.800	2.1713		ζ	
6	18.9150	2.15822			<sup>5</sup> 1
7	19.55	2.0887	η		
8	19.8100	2.06162		ζ	
9	20.5875	1.9845		ζ	δ1
10	21.5500	1.8969		ζ	
11	22.9250	1.78451		ζ	
12	24.2750	1.6866	η		

( Aller

# TABLEAU X

Acier S 5 galvanisé 5 min à 460° dans Bain Polygalva.

	20	đ			
1	14.3250	2.8442			
2	14.7125	2.7697	1	ζ	·5 7
3	16.5250	2.4677	n		<b>–</b>
4	18.8000	2.1713		ζ	
5	19.525	2.091416	п		
б	20.5750	1.9857		ζ	٥ <sub>1</sub>
7	21.5375	1.89798		Ę	_
8	24.2750	1.6866	п		
9	30.6625	1.39126	n		

- IX.35 -

## TABLEAU XI

ACIER 2 - Bain Polygalva 0,039% Al - 460°C - 30"

	Angle 2 0	d(Å)	Phase n	Phase ζ	Fe a	Aluminium
1	14.7750	2.758				
2	16.4500	2.478	η			
3	16.8000	2.427		ζ		
4	17.4250	2.34	-			A1(?)
5	18.875	2.1627		ζ		
6	19.3250	2.1128		ζ		
7	19.500	2.0940		ζ		
8	19.6250	2.0800	n			
9	19.800	2.0626		ζ		
10	20.1600	2.02719			Fe a	
11	20.6500	1.9786		ζ		
12	21.5250	1.8990		ζ		
13	22.9250	1.7845		ζ		
	L					





Fig. l : Cinétique de galvanisation.

Mesures effectuées au permascope.







Acier 2



200 x

200 x



Fig. 2 - Structure des revêtements de galvanisation dans un bain à 0.03% d'Al. (Aciers CRM)











- TX.39 -



Acier O

250 x











Acier 2

250 x

Fig. 5 - Examen au microscope optique de l'interface acier-dépôt (coupe en biseau). Galvanisation : 460°C - 15 sec. Aciers CRM - Bain 0.08% Al





Acier 2

250 x

Fig. 6 - Examen au microscope optique (coupe biseautée) Galvanisation : 460°C - 5 min. Aciers C.R.M. - Bain à 0.03% Al



800 x

Acier O





800 x

Acier 1





800 x

Acier 2

2000 x

Fig. 7 : Examen au microscope éléctronique à balayage (coupe biseautée) Etude de l'interface. Galvanisation : 460°C - 15 sec. Aciers C.R.M. - Bain à 0.03% Al



800 x

Acier O

2000 '**x** 



800 x

Acier l

2000 x



800 x



2000 x

Fig. 8 : Examen au microscope électronique à balayage (coupe biseautée). Etude de l'interface Galvanisation : 460°C - 5 min. Aciers C.R.M. - Bain 0.03% Al. IX.44



400 x



2000 x Spectre global

Fig. 9 : Structure des couches. SCAN et microsonde électronique Acier O - Galvanisation : 460°C - 30 sec. Bain à 0.03% Al.

IX.45



400 x



2000 x Spect

Spectre global

Fig. 10 : Acier O - Galvanisation : 460°C - 1 min. SCAN et microsonde électronique. Bain à 0.03% Al



Spectre 9

2**4**00 x







Spectre global

Fig. ll : Structure des couches -SCAN et microsonde électronique Acier 1 - 460°C - 15 sec. Bain à 0.03% Al



Spectre 5678 2000 x



Spectre 5





Spectre 8

Spectre 6

Fig.12 - Structure et composition des couches. SCAN et microsonde élec- tronique. Acier 1. Galvanisation : 460°C-lmin. Bain à 0.03% Al



Spectre 7



Spectre 234



Spectre 2





Spectre 3





IX.49



400 x



2000 x

Spectre énergétique

Fig. 14 : Acier 2 - Galvanisation 460°C - 30 sec. SCAN et microsonde électronique. Bain à 0.03% Al

IX	•	50	)

Ech.: 942	Ech.: 943	Ech.: 944
Dég. 3' US	Dég. 3' US	Dég. 3' US





.





Si = 360 acier 2

Fig. 15 - Microanalyseur ionique.

Ech.	954	4
Dég.	3'	US

IX.51 Ech. 955 Dég. 3' US

# Ech. 956 Dég. 3' US



28**5;** +

64<sub>2n</sub>+

27<sub>A1</sub>+



















US

Si = 360 Acier 2



Fig.17 - Diagrammes d'équilibre Fe-Zn.



The (a-Fe) phase boundaries were taken from Speich, Zweil and Wriedt (1); the  $\gamma$  loop was taken from Stadelmaier and Bridgers (2). The remainder of the diagram is from Hansen (Gen Ref 3) and Elliott (Gen Ref 4), except that the complicated vapor phase equilibria shown by Elliott have been omitted. Crystal-structure data are from Pearson (Gen Ref 2):

1. O. R. Speich, L. Zwell and H. A. Wriedt, Trans Met Soc AIME, Vol 230, 1964, p 939-940 2. H. H. Stadelmaier, R. K. Bridgers, Metall, Vol 15, 1961, p 761-763



Fig. 58. Section isotherme à 500°C du diagramme ternaire Fe Zn Al (coin riche en zinc) d'après Köster et Gödecke.

- IX.53 -



Fig. 19 - Evolution de l'épaisseur des revêtements de galvanisation (permascope)



Fig. 20 - Epaisseur des revêtements de galvanisation.

- IX. 55 -


Fig. 21 - Epaisseur des revêtements de galvanisation.

IX.56 -



Fig. 22 - Epaisseur des revêtements de galvanisation.

- - -har



Fig. 23 - Epaisseur des revêtements de galvanisation.



Fig. 24 - Epaisseur des revêtements de galvanisation.

2:



Fig. 25 - Evolution de la prise en zinc en fonction de la teneur en Si. Aciers SAMIM - T° 430°C - Bain Polygalva 0.039% AL.



Fig. 26 - Evolution de la prise en zinc en fonction de la teneur en Si. Aciers SAMIM - T° 460°C - Bain Polygalva 0.039% Al.



Fig. 27 - Evolution de la prise en zinc en fonction de la teneur en Si. Aciers SAMIM - T° : 500°C - Bain Polygalva 0.039% Al.

- IX.62 -





- IX.64 -



Fig. 30 - Evolution de la perte en fer en fonction de la teneur en Si des aciers - T°.: 430°C





7.4































Fig. 40 - Microscopie optique - Polygalva 0.039% Al Acier S 1 - 430°C - Aciers SAMIM

30'









Fig. 41 - Polygalva 0.039% A1 - Acier S 2 - 430°C Aciers SAMIM



250 x

250 x



51

30' 100 x

Fig. 42- Polygalva 0.039% Al - Acier S 3-430°C. Aciers SAMIM









Fig. 43 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 4 - 430°C Aciers SAMIM











Fig.44 - Polygalva 0.039% Al- Acier S 5 - 430°C. ACIERS SAMIM



30 sec.



30 min

500 x

FIG. 45. ACIER S 1 - GALVANISATION POLYGALVA - 460°C. Bain à 0.039% Al



30 sec.

5 min.

30 min.

FIG. 46 - Acier S 2 - Polygalva 460°C. Bain à 0.039% Al



30 sec

## 5 min.

30 min

Fig. 47 - Acier S 3 - Polygalva 460°C



FIG. <sup>48</sup> - Acier S 4 - Polygalva : 460°C

500 x



30 sec.

5 min.



30 min





250 x



Fig. 50 - Polygalva 0.039% Al - Acier Sl- 500°C



30" 250 x





30' 100 x

Fig. 51 - Acier S 2 - 500°C - Polygalva 0.039% Al.

IX.87



30"

250 x





Fig. 52 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 3 - 500°C





250 x



100 x

Fig. 53 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 4 - 500°C







Fig. 54 - Polygalva Al 0.039% - Acier S1-500°C





5'



30'

250 x

Fig. 55 - Polygalva 0.039% Al - Acier S1- 560°C





5 I



250 x

Fig. 56 - Acier S1 - 560°C - Polygalva 0.039% Al


30"



51



30'

250 x

Fig. 57 - Folygalva 0,039% Al-Acier S1 - 560°C





51



250 x

Fig. 58 - Polygalva 0,039% Al - Acier S 4 - 560°C





5'



30'

250 x

Fig. 59 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 5 - 560°C





51



250 x

Fig. 60 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 1 - 650°C



30"



**5'** 



30' 250 x

Fig. 61 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 2 - 650°C







51



30'

250 x

Fig. 62 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 3 - 650°C



30"



51



250 x Fig. 63 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 4 - 650°C

,





BUS

51



30' 250 x

Fig. 64 - Polygalva 0.039% Al - Acier S 5 - 650°C



- IX.100 -















Fig. 71 - Evolution des prises en zinc en fonction de la teneur en Si dans les aciers. Aciers SAMIM - T° :460°C



Fig. 72'- Evolution des prises en zinc en fonction de la teneur en Si dans les aciers Aciers SAMIM - T° : 500°C



Aciers SAMIM - T° : 560°C

IX.108



Fig. 74 - Evolution des prises en zinc en fonction de la teneur en Si dans les aciers Aciers SAMIM - T° : 650°C.



Fig. 75 - Aciers C.R.M. - Bain Polygalva à 0.06% d'Al - 430°C.



Fig. 76 - Bain Polygalva à 0.06% d'Al - 460°C. - Aciers CRM.

- IX.112 -



Fig. 77 - AciersC.R.M. - Bain polygalva à 0.06% d'Al - 500°C



Fig. 78 - Aciers C.R.M. - Polygalva à 0.06% Al - 550°C



Fig. 79 - Aciers C.R.M. - Polygalva à 0.06% Al - 650°C



500x



51

500 x



Fig. 80 - Acier 0 - 430°C - Polygalva 0.06% Al



30"

500 x





100 x

Fig. 81 - Acier 1 - 430°C - Polygalva 0.06% Al.



500 x



500 x 5' 500 x

30'

Fig. 82 - Acier 2 - 430°C - Polygalva 0.06% AI



30 "

500 x



**5** I



30'

250 x

Fig. 83 - Acier 0 - 460°C - Polygalva 0.06% Al



500 x

500 x



5 · 500 x

30'

Fig. 84 - Acier 1 - 460°C - Polygalva 0.06% Al



500 x



5'

500 x



Fig.85 - Acier 2 - 460°C - Polygalva 0.06% Al





500 x



5'



Fig. 86 - Acier 0 - 500°C - Pol**y**galva 0.06% Al



Fig. 87 - Acier 1 - 500°C - Polygalva 0.06% Al



Fig. 88 - Acier 2 - 500°C - Polygalva 0.06% Al

30'

100 x

IX.123



500 x



5.'



30' 500 x Fig. 89 - Acier O - 560°C - Polygalva 0.06% Al



30"

500 ×



5'

500 x



Fig. 90 - Acier 1 - 550°C - Polygalva 0.06% Al



30"

500 x



5'



Fig. 91 - Acier 2 - 560°C - Polygalva 0.06% Al



30"

500 x



5'

500 ×



30'

Fig. 92 - Acier 0 - 650°C - Polygalva &.06% Al
IX.128



30"

500 x



5'



Fig. 93 - Acier 1 - 650°C - Polygalva 0.06% Al

IX.129



30"

500 x







Fig. 94 - Acier 2 - 650°C - Polygalva 0.06% Al



Acier CRM 0



130 Acier CRM 1



Fig. 95.a. Structure des revêtements - Bain à 0.039% Al - 460°C - 30".

- IX.131 -

	Zn	Fe	A1	Si	Σ
phase a	88.2	9.9	0.2	< 0.1	98.3
phase a <sup>2</sup>	85.6	11.5	0.2	< 0.i	97.3
phase b	90.8	7.1	0.3	< 0.1	98.2
phase c	98.1	0.2	< 0.1	< 0.1	98.3

030

	Zn	Fe	A1	Si	total
ase a	91.7	9.2	0.2	< 0.1	101.1
ase b	94.6	7.1	0.2	< 0.1	101.9
ase d	94.2	6.7	0.1	< 0.1	-101.0
ase d	94.2	6.7	0.1	< 0.1	

130

	Zn	Fe	A1	Si	total
phase a	93.1	7.0	0.7	< 0.1	100.8
phase b	98.7	0.3	< 0.1	< 0.1	99.0

Fig. 95.b. Microsonde. Composition des Phases (voir fig. 95.a)

....

230

## CONCLUSIONS

Le présent travail met tout d'abord en évidence l'importance de la galvanisation à chaud en tant que principale application de l'industrie du zinc (Chapitre I).

Nous montrons ensuite que l'utilisation croissante d'aciers semi-calmés et calmés au silicium est susceptible de compromettre le développement de la galvanisation à façon en raison de la formation de revêtements de zinc plus épais, d'aspect de surface grisâtre et le plus souvent d'adhérence médiocre (Chapitre I).

La prise en considération des problèmes posés par les aciers au silicium s'avère donc indispensable et les études ont été entreprises dans deux voies bien définies :

- acquérir une meilleure compréhension des phénomènes responsables de la modification de la cinétique de galvanisation dans le cas des aciers au silicium ;
- développer des solutions pratiques aux problèmes rencontrés.

Sur la base d'une étude bibliographique détaillée des réactions Fe-Zn, Fe-Si-Zn et Fe-Zn-Al (Chapitre II), nous avons réalisé nos propres essais et examens en vue d'étudier et de reprendre pas à pas les différents paramètres susceptibles d'expliquer les anomalies de formation et de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn. L'étude de caractérisation de la chimie de la surface des aciers effervescents, semi-calmés et calmés au silicium, ainsi que la détermination de l'influence sur la galvanisation de différents modes de décapage ont permis de rejeter l'hypothèse selon laquelle les enrichissements en silicium présents à la surface des aciers au silicium sont responsables des phénomènes observés (Chapitre IV).

Une étude des premiers instants de la réaction Fe-Zn et les essais de galvanisation avec préparation de surface sous atmosphère contrôlée ont montré que le fluxage n'est pas la cause des différences de comportement observées entre les aciers (Chapitre V).

Les études de cinétique de diffusion à l'état solide de couples constitués par des aciers à teneur en Si variable et du zinc ont mis en évidence quelques différences au niveau de la structure des phases d'alliage suivant les aciers étudiés mais la déstabilisation des composés intermétalliques telle qu'elle apparaît au cours de la réaction de galvanisation pour les aciers au Si n'a pas été observée endessous de 420°C. La présence de la phase  $\eta$  (zinc) à l'état liquide est donc indispensable pour provoquer les modifications structurales rencontrées (Chapitre VII).

La cinétique de réaction Fe-Zn des différentes nuances d'acier dans un bain de zinc classique (Z 7) a également permis de mieux "quantifier" l'influence du silicium au cours de la galvanisation. Une certaine durée d'immersion semble effectivement nécessaire avant que ne se manifeste la "décohésion" de certains des composés intermétalliques et la croissance accélérée du dépôt (Chapitre VII).

- 2 -

Une étude poussée des structures des différentes couches du revêtement de galvanisation a également été entreprise à l'aide de diverses techniques d'examen : microscopies optique et électronique à balayage, microsonde électronique, rayons X, dissolution électrochimique,...

La microscopie électronique par transmission et le couplage de techniques fines d'observation, en particulier le microanalyseur ionique, la microsonde électronique et le microscope à balayage ont mis en évidence l'existence d'une précipitation de composés de type FeSi au sein de certaines phases intermétalliques associées le plus souvent à la présence de zinc (phase  $\eta$ ).

Sur la base de ces observations, un mécanisme d'influence du silicium sur la galvanisation des aciers semicalmés et calmés a pu être avancé (Chapitre VIII).

En supposant la faible solubilité et la diffusivité élevée du silicium vis-à-vis des composés intermétalliques Fe-Zn, on est amené à admettre que la sursaturation en silicium engendrée dans les cristaux de  $\zeta$  est relachée par l'intermédiaire d'une précipitation du composé Fe-Si suivant une relation de type :

 $\zeta$  sat Si + liq  $\implies$  Fe Si +  $\zeta$  + liq sursaturé Fe  $\implies$  Fe Si +  $\zeta$  +  $\zeta$  préc. + liq.

Dans le cas du pic de Sandelin, le processus se déroule à l'interface entre le zinc liquide et les cristaux de  $\zeta$ . En vue de relaxer la sursaturation en silicium, le bain de zinc saturé en fer dissout une grande quantité de la phase qui a été formée par un processus d'interdiffusion.

- 3. -

La précipitation du composé Fe Si à partir de la phase zinc liquide ne consomme pas l'entièreté de la quantité de fer présente dans cette phase ; en conséquence, le bain est sursaturé en fer et attaque plus rapidement la phase  $\zeta$  formée par un mécanisme d'interdiffusion.

Si la teneur en silicium de l'acier augmente, la sursaturation en cet élément peut se produire au sein de la phase  $\delta_1$  en raison du retard apporté à la diffusion du silicium par cet intermétallique :

 $\delta_{1 \text{ sat Si}} \rightarrow \text{Fe Si} + \delta_{1} + \zeta$ 

En pompant du système une quantité importante de silicium précipité sous la forme de Fe Si, cette réaction permet de relacher la sursaturation en silicium et de retarder l'instabilité de diffusion au sein de la phase  $\langle$  . Dès lors, aussi longtemps que ce dernier intermétallique n'est pas saturé par le silicium par exemple en raison de la teneur limitée en silicium de l'acier ou de l'insuffisance du temps de diffusion, la phase croît avec un interface planaire et protège le substrat du zinc liquide du bain. Dans ces conditions, nous nous trouvons en présence d'un acier qui correspond à la vallée située entre les pics de Sandelin et des nuances à haut silicium dans la courbe donnant la prise en zinc en fonction de la teneur en silicium de l'acier. Nous remarquerons également que dans ce cas, le zinc liquide ne participe pas à la réaction décrite ci-dessus.

Lorsque la limite de solubilité est atteinte à la fois dans les phases  $\zeta$  et  $\delta_1$ , l'intermétallique  $\zeta$  peut donner lieu à une nouvelle réaction :

- 4 -

 $\zeta$ sat Si  $\rightleftharpoons$  Fe Si +  $\zeta$  sursaturé Fe  $\rightleftharpoons$  Fe Si +  $\zeta$  + liq<sub>poches</sub>

Dans ce cas, la teneur en fer nécessaire pour permettre la précipitation de Fe Si est fournie uniquement par les cristaux de  $\zeta$  ; comme le fer diffuse à partir de l'acier, cet élément peut être également présent simultanément avec le manganèse comme l'ont montré les images ioniques réalisées à l'aide du microanalyseur ionique pour les aciers à hautes teneurs en silicium : le précipité formé dans ces conditions est un composé intermétallique du type (Fe, Mn) Si.

En raison de la grande quantité de fer et de manganèse consommée par cette précipitation, la phase  $\zeta$  restante est localement désaturée en fer et peut induire la germination de poches de zinc liquide qui ne sont pas nécessairement en contact direct avec le zinc du bain lui-même. Ces poches "internes" liquides peuvent attaquer la phase  $\delta_1$  planaire et limiter son épaisseur.

De cette façon, les flux de diffusion relatifs au fer, au manganèse et au silicium augmentent de telle sorte que les poches liquides de zinc sont rapidement sursaturées et capables ainsi de fournir la quantité de fer nécessaire à la croissance en retour de la phase ( vers le substrat d'acier comme certains auteurs l'ont suggéré.

La présence de la phase diffuse  $\Delta$  au sein du revêtement de galvanisation des aciers à haute teneur en silicium s'explique également par l'existence de ces poches liquides de zinc sursaturé en fer qui subissent au cours du refroidissement de la pièce à la sortie du bain une solidification conduisant à une structure caractéristique composée d'un mélange de fins cristaux de  $\zeta$  et de phase  $\eta$ .

- 5 -

A côté de l'approche visant à acquérir une meilleur compréhension des phénomènes en cause pendant la galvanisation, différents travaux ont été effectués en vue de trouver des solutions pratiques aux problèmes posés par les aciers au silicium (Chapitre III).

Parmi l'ensemble des essais effectués (modification de la composition du flux, préchauffage en bain de sel fondu, galvanisation à haute température), l'ajout de faibles teneurs d'aluminium au bain de zinc accompagné d'une augmentation du soin apporté à la préparation de surface de l'acier semble donner les résultats les plus intéressants à l'heure actuelle : il s'agit du procédé Polygalva.

A nouveau la compréhension des prœessus intervenant au cours de la galvanisation d'aciers au silicium dans les bains aluminiés s'avérait indispensable.

Des études de cinétique de galvanisation d'aciers à teneur en silicium variable dans des bains à teneur en aluminium comprise entre 0,03 et 0,06% ont été effectuées à différentes températures comprises entre 430 et 650°C (Chapitre IX).

Des examens poussés ont à nouveau été réalisés sur ces revêtements de galvanisation à l'aide du microanalyseur ionique, de la microsonde électronique, du microscope électronique à balayage et des rayons X.

Sur la base de ces observations, le mécanisme d'interaction entre les différents éléments Fe-Si/Zn-Al a été déterminé.

- 6 -

Dans le cas de faibles teneurs en Al dans le bain de zinc l'inhibition temporaire de la réaction d'une part par la formation de composés stables de types "Fe Al" ou "Fe Al Si" ou d'autre part par la stabilisation à basse température de la phase  $\delta$  semble à exclure.

L'aluminium présent dans les composés intermétalliques et en particulier dans la phase  $\zeta$  a tendance à freiner la diffusion du silicium au sein des alliages Fe-Zn et dès lors à retarder la sursaturation en silicium, même aux joints de grain, qui conduira normalement par après à la précipitation des composés de type Fe Si et à la déstabilisation finale des couches de galvanisation.

