

50376
1986
79

50376
1986
79

N° d'ordre : 44

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Michel BRETEZ



ROLE DU SILICIUM ET DE L'ALUMINIUM DANS LA REACTION FER-ZINC APPLICATION A LA GALVANISATION DES ACIERS

Soutenue le 2 Juillet 1986 devant la Commission d'Examen

MM.	J.	FOCT	Président
	J.Y.	DAUPHIN	Examineurs
	J.C.	DOUKHAN	
	P.	PERROT	
	J.C.	VACHER	
	J.	WEGRIA	

I N T R O D U C T I O N

La galvanisation est une technique bien connue de protection des aciers contre la corrosion, mais l'épaisseur de la couche de zinc obtenue dépend de nombreux paramètres qui ne sont pas tous parfaitement maîtrisés. C'est ainsi par exemple qu'une faible teneur en silicium dans l'acier provoque une sur épaisseur connue sous le nom de "pic de Sandelin". Il est possible de remédier à ce phénomène gênant par addition de faibles quantités d'aluminium dans le zinc, mais le risque est alors d'obtenir, sous certaines conditions, des sous épaisseurs tout aussi gênantes que les sur épaisseurs que l'on cherche à éliminer.

Le présent travail apporte donc une contribution à l'étude des conditions d'apparition de ces épaisseurs anormales et propose un mécanisme de croissance des couches de zinc prenant en considération ces phénomènes.

Le premier chapitre débute par une étude critique des travaux antérieurs sur la croissance du revêtement associée à l'attaque du substrat par le zinc. Devant les nombreuses incertitudes et contradictions que nous avons rencontrées, nous avons été amenés à effectuer nos propres mesures cinétiques.

Le deuxième chapitre étudie la réactivité des alliages Fe-Si en bain de zinc pur pour des teneurs atteignant 12 % en masse de Si. En effet, toutes les études disponibles sont relatives aux teneurs très basses en Si, rencontrées généralement dans les aciers calmés ou semi calmés avec cet élément. Ce travail concerne aussi bien l'étude détaillée des morphologies que la détermination des différents chemins de diffusion associés aux revêtements et propose un mécanisme d'apparition du pic de Sandelin.

Le troisième chapitre, s'appuyant sur un exemple industriel, s'attaque au mécanisme d'apparition des sous épaisseurs que l'on observe sur certains aciers lorsque l'on tente de

supprimer le pic de Sandelin par des ajouts d'aluminium dans le bain de zinc.

Enfin nous avons rassemblé dans plusieurs annexes les détails expérimentaux des techniques utilisées ainsi qu'une étude thermodynamique des diagrammes ternaires que nous avons rencontrés.

C H A P I T R E I

INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX,
CHIMIQUES, CINETIQUES ET THERMODYNAMIQUES

DISCUSSION DES RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

PLAN DU CHAPITRE I

I.1. ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE RÉACTION

- I.1.1. Croissance du revêtement fer-zinc
- I.1.2. Dissolution de l'acier traité dans le bain de zinc
- I.1.3. Cinétique de la réaction
- I.1.4. Cinétique de la réaction fer-zinc
- I.1.5. Cinétique de réaction entre les aciers au silicium et le zinc

I.2. MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DES REVETEMENTS

- I.2.1. Morphologies relatives au système Fer-Zinc en bain saturé
- I.2.2. Morphologie du système Fer-Zinc en bain non saturé
- I.2.3. Morphologies relatives aux aciers au silicium en bain saturé

I.3. INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ADDITION DANS L'ACIER

- I.3.1. Le carbone
- I.3.2. Le phosphore
- I.3.3. Le manganèse
- I.3.4. Le soufre
- I.3.5. L'aluminium
- I.3.6. Les éléments interstitiels N et H et l'oxygène
- I.3.7. Effet conjugué du silicium et du phosphore

I.4. INFLUENCE DE LA TENEUR EN ALUMINIUM DU BAIN DE ZINC

- I.4.1. Les aciers effervescents
- I.4.2. Interprétation de la période d'inhibition
- I.4.3. Cinétique de la réaction : aciers effervescents - zinc aluminé
- I.4.4. Comportement du fer lors de ces différentes réactions
- I.4.5. Réactions avec les aciers au silicium

I.5. LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES MIS EN JEU DANS LA REACTION ZINC-ACIER

- I.5.1. Les diagrammes binaires
 - I.5.1.1. Diagramme Zn-Si
 - I.5.1.2. Diagramme Fe-Si
 - I.5.1.3. Diagramme Fe-Zn
 - I.5.1.4. Le diagramme Fe-Al |35|
 - I.5.1.5. Le diagramme Zn-Al |48|
 - I.5.1.6. Le diagramme Al-Si |49|
- I.5.2. Les diagrammes ternaires
 - I.5.2.1. Le diagramme Fe-Zn-Si
 - I.5.2.2. Le diagramme Fe-Zn-Al
 - I.5.2.3. Le diagramme Fe-Al-Si
 - I.5.2.4. Le diagramme Zn-Al-Si

BIBLIOGRAPHIE

I.1. ETUDE DE LA CINETIQUE DE REACTION

La cinétique de réaction peut être établie à partir de différentes mesures physiques que nous allons examiner.

I.1.1. CROISSANCE DU REVETEMENT FER-ZINC

- Mesure de l'épaisseur du revêtement par microscopie optique

Cette mesure s'applique plus précisément aux études relatives à la croissance des couches intermétalliques. Elle s'effectue après une préparation métallographique qui permet d'observer la morphologie donc de suivre non seulement l'évolution du revêtement global mais également celle de chacune des phases au cours du temps. Cette méthode est précise lorsqu'il s'agit de couches compactes et régulières. Lorsque la structure devient complexe il est difficile d'obtenir des mesures représentatives de l'essai. Les limites des différents composés intermétalliques formant le revêtement sont souvent très mal définies comme nous le verrons plus loin.

- La prise en poids de zinc

Cette mesure intéresse plus particulièrement les industriels confrontés aux nombreux problèmes techniques soulevés par la galvanisation. Elle s'estime par une pesée de l'échantillon avant et après traitement. Bien que la morphologie ne soit plus observée, cette méthode est à l'origine d'erreurs du même type que précédemment. En effet pour une morphologie tourmentée la couche éclatée de surface entraîne, selon la vitesse de sortie de l'échantillon du bain, un agrégat de zinc et de cristaux ζ formés dans le liquide au voisinage de la pièce. Cette "pâte" de surface vient fausser la mesure de prise de poids du zinc.

I.1.2. DISSOLUTION DE L'ACIER TRAITE DANS LE BAIN DE ZINC

La perte en poids de fer se mesure par une pesée de l'échantillon avant traitement et après décapage chimique du revêtement seul. On évalue ainsi globalement la quantité de fer qui est entraînée :

- par diffusion dans les différentes phases formées
- par dissolution dans le bain de zinc liquide.

Il est évident que ce type de mesure intéresse plus particulièrement les travaux liés, par exemple, à la tenue en service des cuves de galvanisation.

L'ambiguïté relative à ces deux types de mesure vient du fait qu'une même quantité de fer dissoute peut correspondre à différentes épaisseurs de revêtement selon la nature et la morphologie des phases ce qui sous entend une différence de teneur globale en fer du revêtement.

I.1.3. CINETIQUE DE LA REACTION

La loi cinétique globale s'exprime généralement par l'expression analytique en loi puissance :

$$e = ct^n \quad (1)$$

La valeur de l'exposant n caractérise le type d'attaque parabolique ou linéaire

e exprime l'épaisseur du revêtement, la prise de poids en zinc ou la perte en poids de fer selon la méthode utilisée

c est une constante qui dépend de la température du bain, de la nature de l'acier traité et du type de mesure effectué.

Expérimentalement on constate que la cinétique est régie par deux lois d'attaque :

- L'attaque dite parabolique, dont la loi est caractérisée par $n = 0,5$, traduit la croissance du revêtement par une diffusion en volume puisque le déplacement quadratique moyen varie comme Dt (où D est le coefficient de diffusion). Son

intensité peut varier de façon importante selon la réactivité (caractérisée par c) plus ou moins forte de l'acier avec le zinc liquide.

- L'attaque linéaire ($n = 1$) donne lieu à une dissolution directe du substrat dans le liquide. Elle peut avoir des effets catastrophiques sur les pièces traitées (tôles fines) ou les cuves de galvanisation pour des temps importants.

Il faut également noter que pour les durées habituelles de galvanisation (≈ 15 mn) il est possible d'obtenir des lois globales d'attaque caractérisées par un exposant compris entre 0,5 et 1 qui seraient en fait la combinaison des deux comportements décrits ci-dessus; on parle alors de comportement paralinéaire.

Dans le cas de l'attaque linéaire, si l'on s'intéresse aux premiers instants de la réaction, on observe un comportement d'abord parabolique. En effet dans les premiers temps de la réaction se forment des composés intermétalliques sous forme de couches compactes qui freinent la dissolution du fer dans le zinc liquide. Nous pensons que l'attaque devient linéaire dès que les sauts des potentiels chimiques correspondant au fer pur et au zinc liquide s'estompent par l'établissement des couches de diffusion. La quantité de fer migrant dans le zinc liquide correspond alors à celle mise en jeu lors de la croissance du revêtement.

I.1.4. CINETIQUE DE LA REACTION FER-ZINC

Hersmann [1] illustre (figure 1) ce phénomène en suivant la perte de fer subie par un échantillon de fer pur plongé dans le zinc liquide à une température comprise entre 490°C et 515°C . Remarquons toutefois que la courbe tracée semble annoncer un comportement parabolique plus étendu dans le temps que celui indiqué par les points de mesure.

Il faut également tenir compte du fait qu'il est difficile de définir la cinétique du début de la réaction puisque l'échantillon n'est pas instantanément à la température du

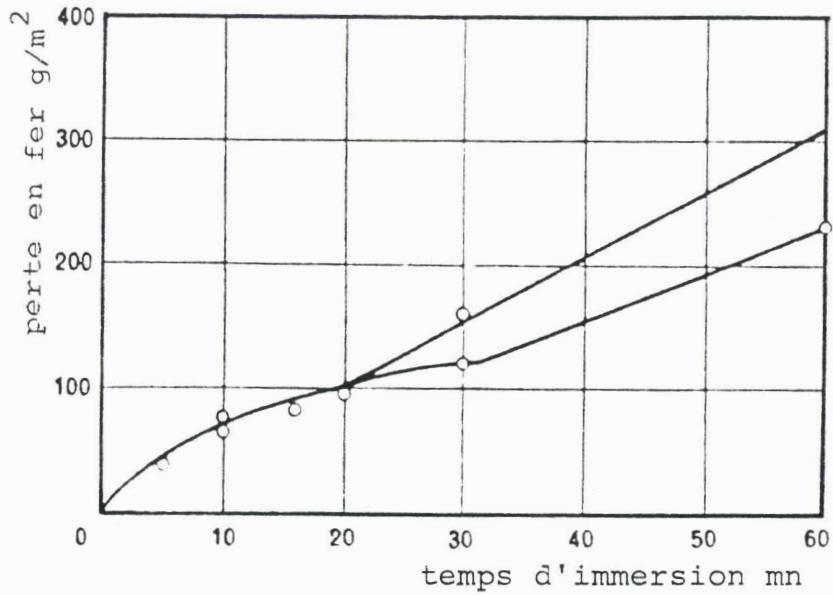


figure 1

perte en fer dans le domaine d'attaque linéaire pour des temps d'immersion courts d'après Hershman | 1 |

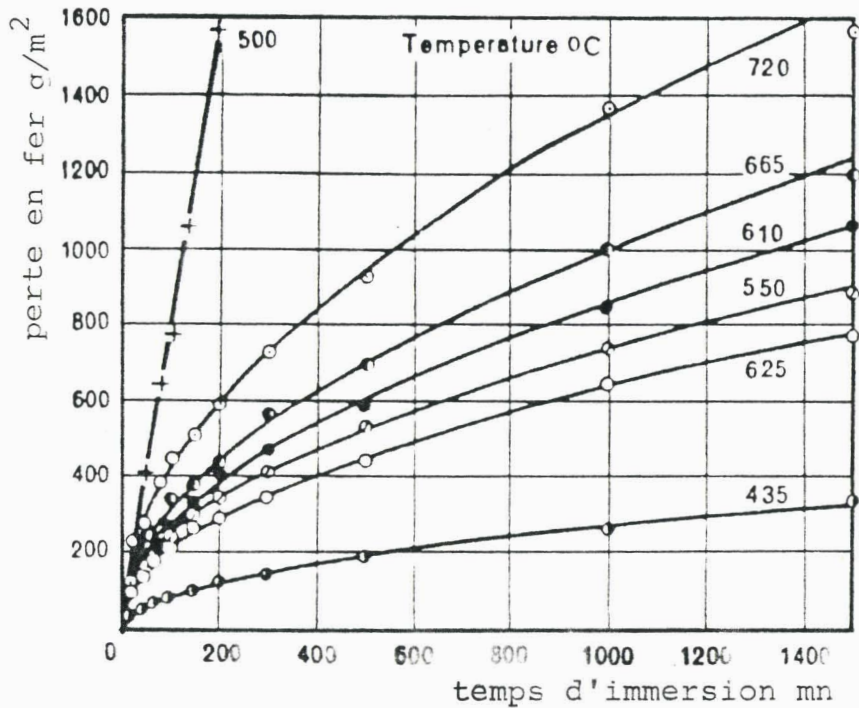


figure 2

perte en fer en fonction du temps d'immersion pour différentes températures de traitement d'après Horstmann et al | 3 |

bain. Pélerin [2] a suivi l'évolution de la température de surface de l'acier dans les conditions expérimentales classiques de la galvanisation (460°C). Il a montré que pour une plaque d'acier de dimension 40 x 100 x 3 mm le temps nécessaire pour atteindre en surface une température de 450°C était de 12 secondes. Quelques essais du même type ont été réalisés dans le cadre de notre travail. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Pélerin et confirment l'importance du coefficient de transfert de chaleur entre l'acier et le zinc fondu.

La nature de l'attaque dépend à la fois de la température et de la composition de l'acier.

La figure 2 [3] résume bien l'effet de la température sur la réaction entre le fer pur et le zinc liquide. On peut également se reporter à la figure 3 montrant que pour le fer pur on distingue trois intervalles de températures caractéristiques :

- En-dessous de 473°C et au-dessus de 518°C l'attaque est parabolique.
- Entre 473°C et 490°C l'attaque est définie comme parabolique à croissance rapide.
- Entre 490°C et 518°C l'attaque est linéaire.

I.1.5. CINÉTIQUE DE RÉACTION ENTRE LES ACIERS AU SILICIUM ET LE ZINC

Dans les paragraphes qui suivent les concentrations sont exprimées en pourcentages massiques, comme dans la majorité des références bibliographiques.

La cinétique de réaction des aciers contenant des teneurs différentes en silicium est illustrée sur la figure 4 [4]. Pour des concentrations intermédiaires la vitesse d'attaque est accrue par rapport à un acier effervescent tant dans la région parabolique que linéaire. L'accélération de la réactivité de l'acier vis-à-vis du zinc liquide, en fonction de la teneur croissante en silicium, atteint cependant un maximum pour une

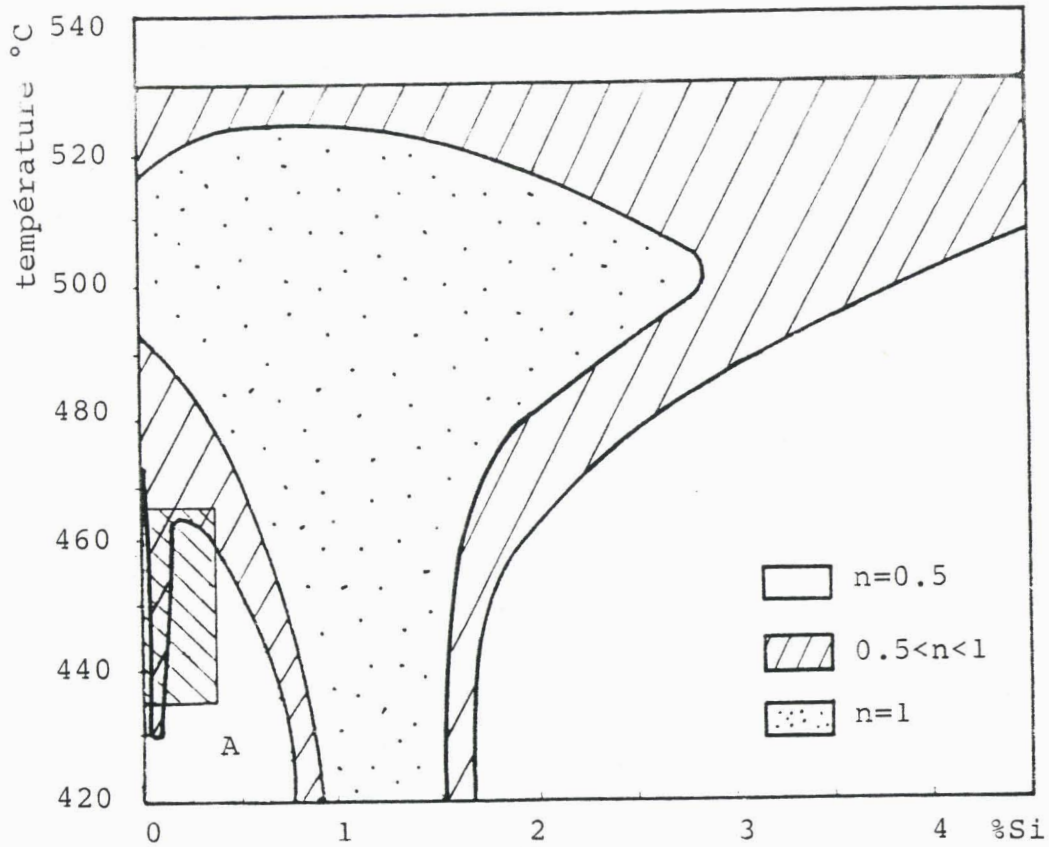


figure 3

étendue des différents types d'attaque du fer en fonction de la température et du silicium d'après Horstmann [7]

la zone hachurée A correspond au domaine de la galvanisation.

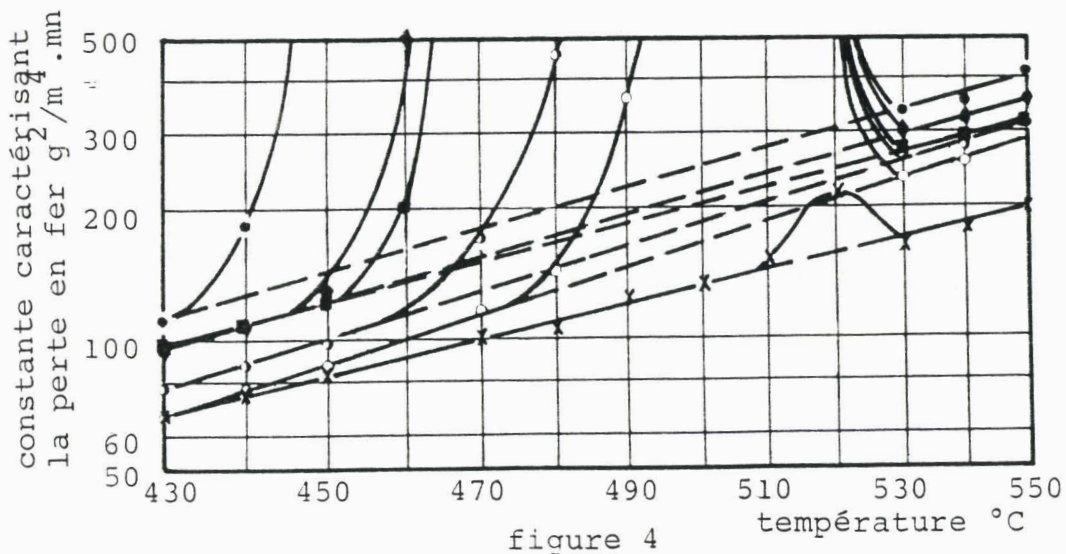


figure 4

évolution de la constante C de vitesse d'attaque parabolique en fonction de la température pour divers teneurs en silicium d'après Horstmann [4]

concentration de l'ordre de 1,5 % silicium puis diminue jusqu'à atteindre même, pour un acier à 4,5 % de silicium, une vitesse de réaction inférieure à celle qui est observée pour le fer pur. Nous pouvons préciser qu'à une quantité donnée de fer perdu, pour une teneur en silicium donnée, il y a une transition du comportement parabolique à une attaque plus intense qui correspond plutôt à un comportement linéaire. En revanche pour une plus forte concentration en silicium, vers 500°C, la transition est moins franche et il est même difficile de parler d'attaque régie par une loi linéaire. Enfin, remarquons que les concentrations caractéristiques du phénomène de Sandelin ne sont pas considérées sur cette figure.

Il semble que la plupart des problèmes rencontrés dans la galvanisation industrielle soient différents de ceux liés à l'attaque linéaire (0,8 % à 1,5 % Si à 460°C) puisque les aciers dits courants contiennent en général moins de 0,3 % de silicium.

Sandelin le premier en 1940 a montré l'influence du silicium sur la croissance des couches intermétalliques lors de la galvanisation [5]. Il a mis en évidence, pour des températures habituelles de galvanisation (figure 5, [6]), une prise en zinc beaucoup plus importante que dans le cas des aciers effervescents et qui correspond à une consommation en zinc plus importante. Pour des teneurs croissantes en silicium dans l'acier, la courbe présente un pic très net vers 0,07 %, un minimum vers 0,2 % Si assez marqué mais correspondant toutefois à des épaisseurs supérieures à celles qui se forment sur le fer pur, enfin une croissance plus ou moins accentuée pour les fortes teneurs en silicium. Ce phénomène de surcroissance est lié à une morphologie complexe que nous étudierons plus en détail par la suite (chapitre II).

Les caractéristiques de ces revêtements sont :

- Une irrégularité de surface et une couleur gris mat qui donne un aspect grossier et terne dommageable à l'esthétique des pièces traitées

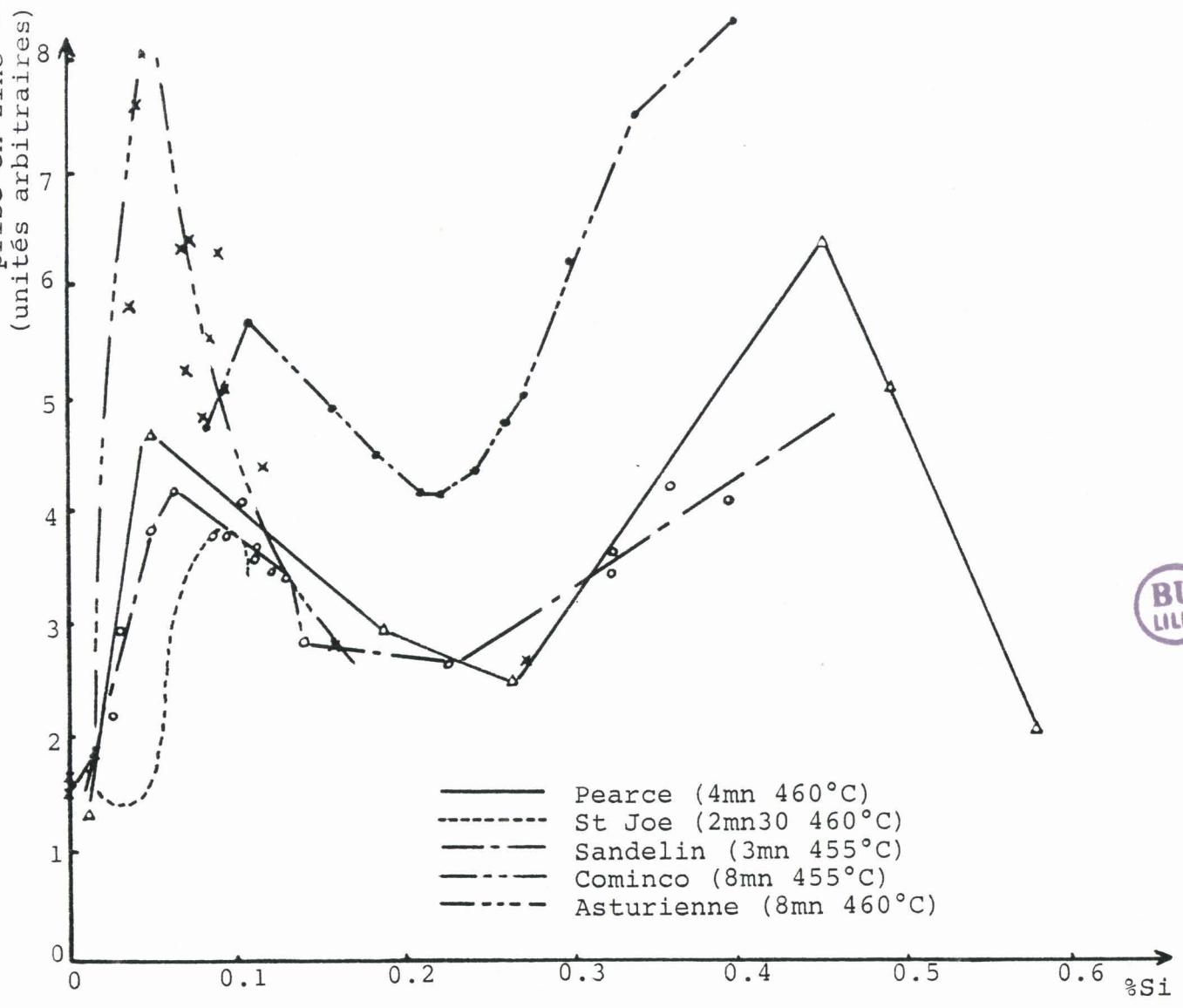


figure 5

effet du silicium sur la prise en zinc pou différents temps et températures de traitement | 5 |

- une mauvaise tenue mécanique du fait de leur mauvaise adhérence

- enfin la nature polyphasée du métal de surface (Zn_{η} + composé ζ) conduit souvent à une protection de l'acier contre la corrosion moins performante que celle procurée par un revêtement classique.

Horstmann [7] montre que le phénomène s'étend à d'autres teneurs en silicium et à d'autres températures (figure 3). Il précise sur la figure 3 le comportement cinétique des différents alliages en fonction de la température en représentant le domaine d'attaque parabolique à croissance rapide et correspondant à un type de morphologie donné.

On notera que :

- sa limite supérieure correspond à la température de disparition de ζ

- comme pour le domaine d'attaque linéaire on observe un rétrécissement vers les fortes teneurs en silicium

- la zone mise en évidence par Sandelin apparaît sous la forme particulière d'une bande étroite centrée sur 0,07 % Si et limitée par la température de 430°C supérieure à la température de fusion du zinc.

La zone hachurée définit la zone des traitements de galvanisation sur les aciers dits courants. Il apparaît nettement que les problèmes rencontrés et liés au phénomène de Sandelin ne correspondent pas à l'attaque linéaire mais seulement à un phénomène d'attaque accéléré néanmoins parabolique.

L'intérêt des galvanisateurs se porte sur les teneurs voisines du pic de Sandelin en raison des concentrations rencontrées dans les aciers courants. La plupart des travaux publiés se limitent à des gammes de temps de traitement de quelques dizaines de minutes correspondant aux temps d'immersion pratiqués en galvanisation. Nous nous reporterons aux études de N. Dreulle [8] et P. Dreulle [9] pour des aciers au silicium dont les teneurs varient jusque 0,4 % Si selon la figure 6. Ces courbes ont été tracées, pour la température de 450°C et pour des temps de 1, 2, 4, 8, 10 et 15 minutes.

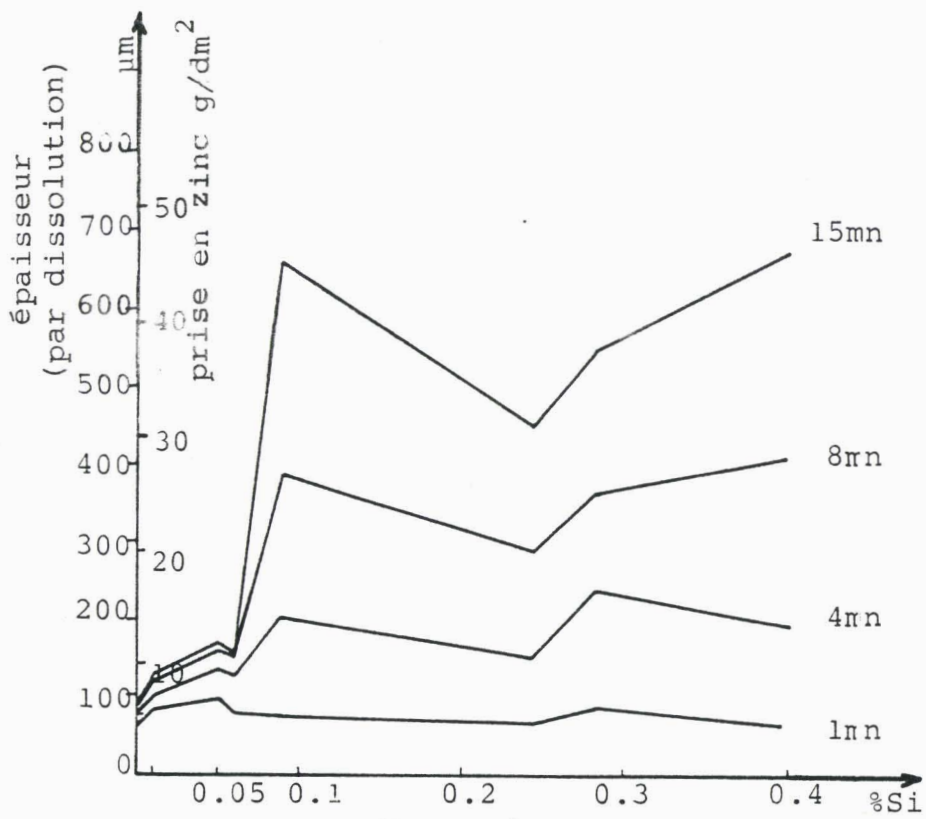


figure 6

prise en zinc en fonction de la teneur en silicium pour différents temps de traitement d'après Dreulle et al | 8 |

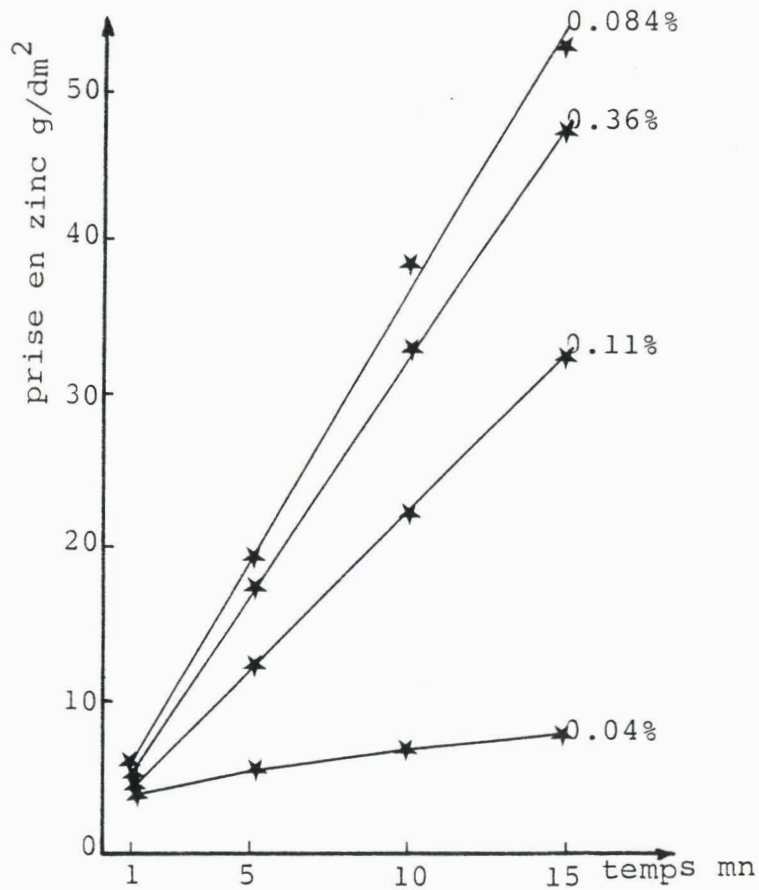


figure 7

perte en fer en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations en silicium. courbe obtenue d'après les résultats de P.Dreulle et al | 9 |



- Pour des teneurs en silicium inférieures à environ 0,055 % Si la croissance en fonction du temps est faible. En revanche pour les plus fortes concentrations les amplitudes varient assez rapidement.

- Il apparaît clairement que l'influence du silicium sur l'épaisseur du revêtement commence à se révéler dès la première minute du traitement et que l'allure globale des courbes pour les différents temps concorde avec celle tracée par Sandelin.

Compte tenu de ces résultats et de ceux qui sont rassemblés sur la figure 5 le comportement parabolique à croissance rapide caractérisé par le pic de Sandelin semble avoir le même effet catastrophique, que celui engendré par la loi cinétique linéaire observée pour les teneurs en silicium supérieures à 0,4 %. La figure 7 tracée à partir des résultats de la littérature illustre parfaitement ce fait.

Il sera donc intéressant de vérifier la validité de cette remarque pour des temps importants (chapitre II).

I.2. MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DES REVETEMENTS

Il est logique de définir les différentes phases rencontrées lors de la galvanisation à partir du système binaire fer-zinc puisque dans de nombreux cas la présence des éléments d'addition en faible concentration modifie peu la nature de ces composés intermétalliques. En surconcentration locale, ces éléments X peuvent cependant faire apparaître d'autres composés intermétalliques propres à des systèmes ternaires Fe-Zn-X ou quaternaires Fe-Zn-Si-X ou même à des systèmes plus complexes.

I.2.1. MORPHOLOGIES RELATIVES AU SYSTEME FER-ZINC EN BAIN SATURE (planche 1)

Bien que les températures classiques de la galvanisation soient comprises entre 430°C et 480°C il est intéressant pour comprendre et interpréter les phénomènes mis en jeu par la réaction fer-zinc d'étudier les morphologies et les structures rencontrées à des températures différentes. A partir de nos résultats et de ceux de la littérature nous définirons des classes de morphologie correspondant à différentes gammes de température. Nous les décrirons en détail à partir de la planche (1) qui rassemble les micrographies caractéristiques de ces classes. Notons que lorsque le substrat est homogène dans sa profondeur le temps de traitement (supérieur à une minute) n'influe pas sur la morphologie du revêtement mais seulement sur son épaisseur.

a) Pour des températures inférieures à environ 490°C les phases intermétalliques croissent sous forme de couches compactes. Le revêtement stratifié de la photo (1) consiste en :

- Une couche Γ très fine; sa très faible épaisseur pourrait résulter d'un coefficient de diffusion du zinc plus faible dans Γ que dans les autres phases.

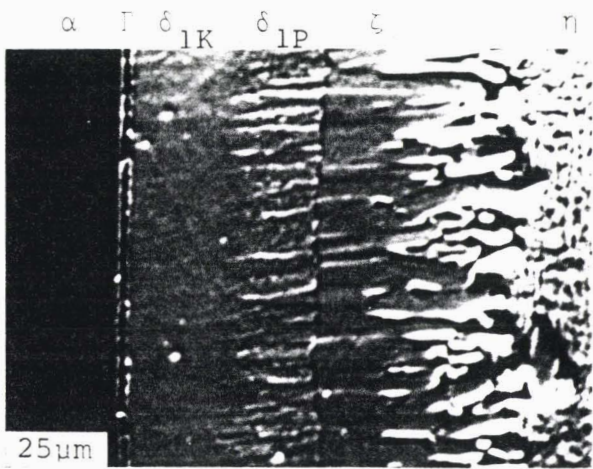


photo 1 460°C 30 mn

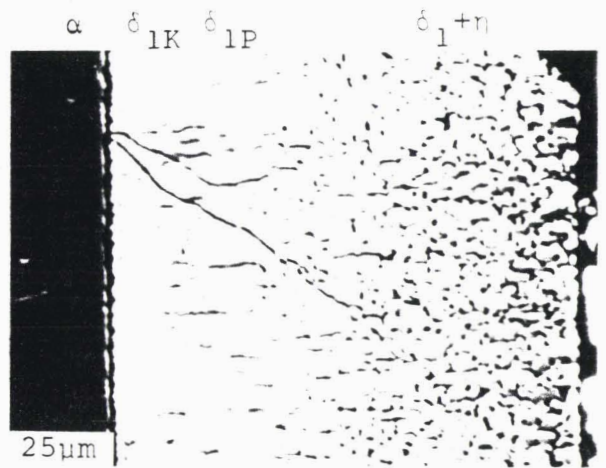


photo 2 504°C 30 mn

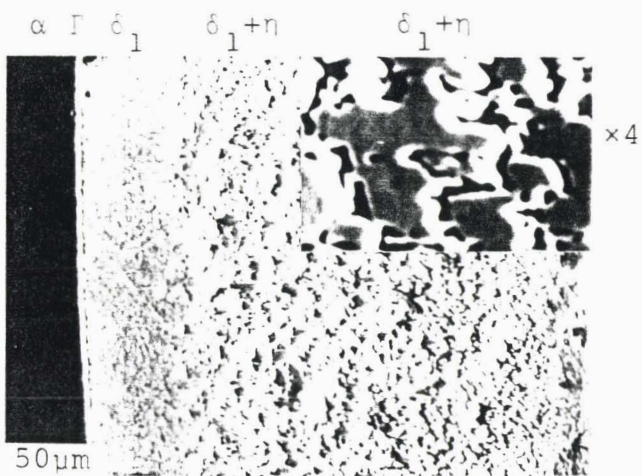


photo 3 560°C 30 mn

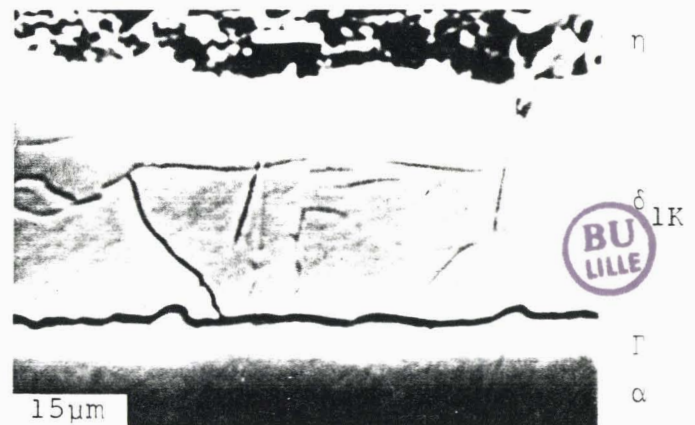


photo 4 655°C 15 mn

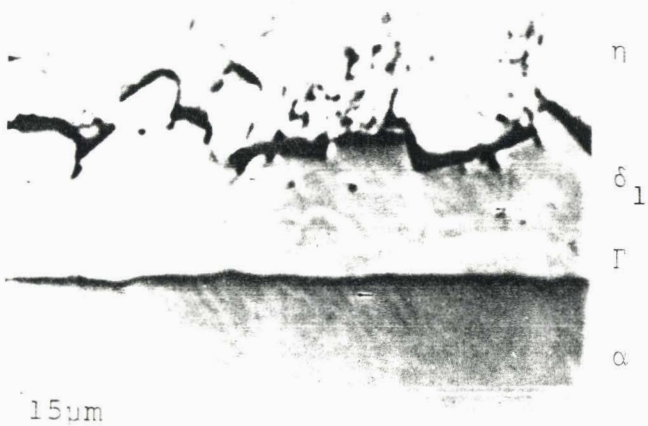


photo 5 702°C 15 mn



photo 6 752°C 15 mn

planche 1

morphologies et structures relatives au système fer-zinc
à différentes températures en bain de zinc pur

- Une couche δ_1 constituant environ la moitié du revêtement. On distingue cependant deux zones : δ_{1k} et δ_{1p} dites "compactes" et "palissade" en raison de leur aspect régulier côté riche en fer, et chevronné côté riche en zinc. Gonhiem et al. [10] considèrent que ces deux zones correspondent à deux phases distinctes. En fait les clichés de diffraction X révèlent une maille unique : hexagonale. De plus les profils de concentration en fer montrent bien un changement de pente des profils de concentration entre δ_{1k} et δ_{1p} mais pas une discontinuité. Pour distinguer cette morphologie $\delta_{1k} - \delta_{1p}$ de celles où la phase δ_1 est dispersée on qualifie parfois cette structure bicouche $\delta_{1k} - \delta_{1p}$ de compacte.

- Une couche ζ constituant pour une bonne part le reste du revêtement. Elle présente également deux zones : la première bien compacte, obtenue par diffusion en volume, possède une interface régulière avec δ_{1p} ; la seconde très tourmentée résulte à la fois de la diffusion et de la solidification. L'interface ζ/η est très découpée. De plus les formes géométriques des cristaux indentés sont liées à une sursaturation en fer du bain au voisinage de l'interface solide-liquide. En effet cette sursaturation locale favorise la germination et le développement de cristaux ζ qui sont rejoints, voire entourés, par la suite, par la couche de diffusion ζ .

- Une phase η qui résulte de la solidification du liquide entraîné par capillarité. Son épaisseur varie selon la vitesse de sortie de l'échantillon et de la fluidité du bain de galvanisation.

b) Entre 490°C et 500°C le revêtement est constitué d'une couche δ_1 bien compacte adjacente au substrat surmontée d'une couche formée de petits fragments δ_1 noyés dans une matrice η . Cet agrégat résulte du fait que le zinc liquide au contact de δ_{1p} pénètre dans les fissures de cette phase fragile et court-circuite la diffusion. En fait il est probable que le zinc liquide ne puisse arriver en tête des fissures. Cependant la pression de vapeur de zinc alors imposée dans cette fissure

permet le transport. Une diffusion du zinc par les parois des fissures implique une augmentation de volume et un effet de coin. Les fissures peuvent alors se propager, se rejoindre et isoler de petits blocs de δ_1 .

Bien que la phase ζ soit stable thermodynamiquement jusque 530°C on ne l'observe qu'en-dessous de 500°C. Elle apparaît alors sous forme de cristaux réguliers noyés dans une matrice η . Leurs formes en aiguilles indiquent une croissance à partir du liquide saturé en fer et non par diffusion à partir de δ_1 . L'absence de cette phase sous forme de couche continue étanche au zinc liquide est responsable de cette structure "éclatée".

c) Entre 500 et 530°C on observe le même type de revêtement avec toutefois l'absence de cristaux ζ .

Remarquons que dans cette gamme de température la phase Γ n'apparaît pas, bien que certains auteurs tels que Hershman [1], Harvey [11], Allen et Mackoviack [12,13] ont montré sa présence dans quelques cas sous forme d'une très fine couche. Comme nous l'avons vu précédemment son étendue est faible en présence de δ_1 . Vu l'augmentation du coefficient de diffusion du zinc dans δ_1 entre 460 et 500°C, il est logique que l'étendue de la couche Γ soit encore considérablement restreinte voire rendue invisible aux grossissements habituellement pratiqués en microscopie à balayage.

Ces morphologies de type éclaté ont sans doute un rôle important dans l'interprétation du phénomène d'attaque linéaire observée à ces températures. En effet si la phase δ_{1p} n'est plus à l'équilibre avec le zinc liquide, même sursaturé, il y a dissolution du fer à travers la phase δ_{1k} .

d) Entre 530°C et 620°C on observe à nouveau la phase Γ dont l'épaisseur est cependant toujours aussi faible. Bien que δ_1 apparaisse encore sous forme d'une couche éclatée la cinétique suit une loi parabolique. En effet dans cette gamme de température la phase δ_1 est en équilibre avec le liquide et la croissance par diffusion des phases Γ , δ_{1k} et δ_{1p} s'effectue. Cette dernière phase δ_{1p} subit comme précédemment un éclate-

ment dû à la pénétration du zinc liquide et vapeur dans les microfissures. L'aspect découpé des blocs de δ_1 (photo 3) montre bien une fragmentation à partir de fissures.

e) Entre 620°C et 665°C le revêtement croît à nouveau sous forme de couches compactes. Il présente alors une fine couche Γ et une couche plus importante δ_{1k} constituant la totalité du revêtement. Remarquons le développement de quelques cristaux δ_1 dans la couche η solidifiée en surface. La "compacité" de la couche superficielle est très probablement liée à la disparition de la phase δ_{1p} ce qui renforce l'hypothèse émise pour l'interprétation des couches éclatées à savoir à partir des fissures.

f) Entre 665°C et 782°C on observe deux couches Γ et δ_1 . Il est évident que seule Γ est la couche de diffusion se développant à ces températures. δ_1 n'apparaît que lors du refroidissement qui est cependant dans le cas présent très rapide. On retrouve l'aspect brisé de l'interface avec le liquide.

g) Au-dessus de 782°C il ne se forme aucun composé intermétallique. Au refroidissement un mélange de cristaux α et de composés intermétalliques apparaît dans la couche de zinc liquide entraînée en surface.

Il faut noter que jusque 550°C la phase δ_1 existe sur le diagramme mais qu'elle est rarement observée sauf cependant lors des traitements en phase vapeur. Son étendue doit être en effet très faible et son existence est remise en question en présence d'un tierce élément. Sa présence est révélée par une discontinuité de composition déterminée par microsonde électronique.

I.2.2. MORPHOLOGIE DU SYSTEME FER-ZINC EN BAIN NON SATURE

(planche 2)

Une série d'essais réalisés sur du fer pur dans le zinc liquide non saturé a permis de comparer les revêtements obtenus avec ceux observés précédemment. La micrographie (7) relative à une réaction de 5 minutes à 752°C présente une couche

α $\alpha+\Gamma$ Γ η

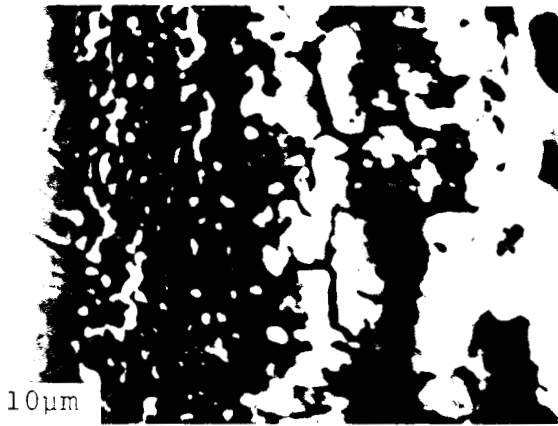


photo 7 752°C 5 mn

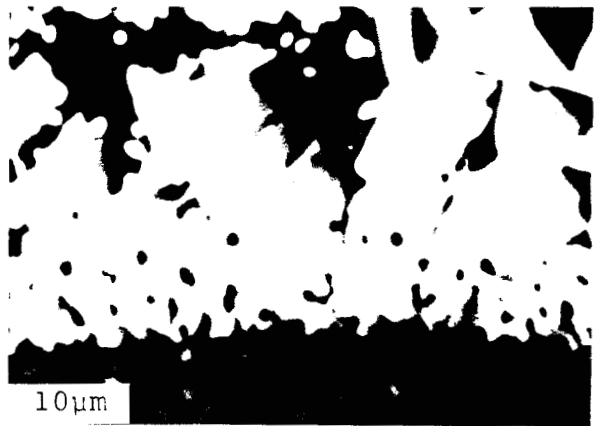


photo 8 709°C 5 mn

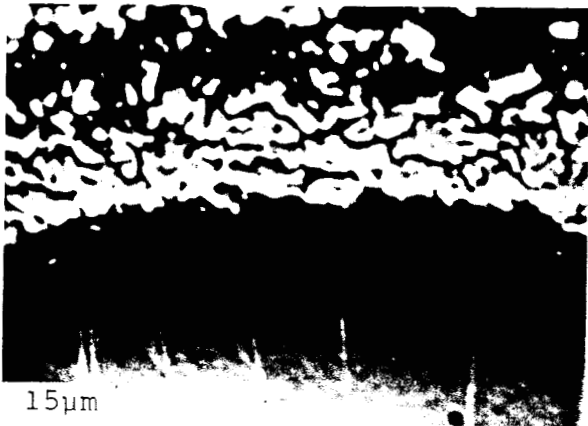


photo 9 652°C 10 mn

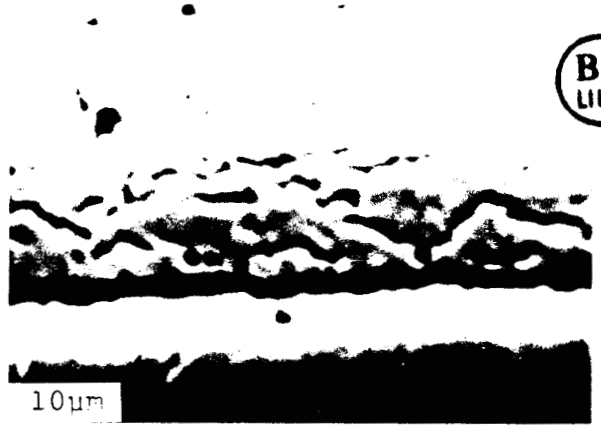


photo 10 551°C 10 mn

planche 2

morphologies et structures relatives au système fer-zinc
à différentes températures en bain de zinc pur non saturé

de structure très fine biphasée $\alpha+\Gamma$ suivie d'une couche homogène mais fissurée. A 709°C pour un même temps d'immersion la couche biphasée n'est pas observée. En revanche une couche δ_1 s'est développée lors du refroidissement à partir de la couche de réaction Γ .

Pour un traitement de 10 minutes à 652°C le dépôt obtenu est constitué d'une bande biphasée $\alpha+\Gamma$ suivie d'une très fine couche Γ puis d'une couche δ_1 non compacte qui semble plutôt s'être formée à partir du liquide qui s'est saturé au voisinage de la surface de l'échantillon. A 551°C α présente une interface assez régulière avec Γ qui est faible en étendue. La phase δ_1 se présente cette fois sous forme compacte. On remarque quelques poches de zinc solidifiés sous forme de petites "rivières" orientées parallèlement à la surface qui font penser à un compactage de blocs développés à partir du liquide.

Les épaisseurs des revêtements sont très faibles. En effet les phases rencontrées n'étant pas en équilibre avec le zinc liquide on observe une attaque linéaire à travers une dissolution rapide du fer. Les dépôts observés n'ont pu se développer qu'à partir du zinc liquide sursaturé au voisinage immédiat de l'échantillon.

I.2.3. MORPHOLOGIES RELATIVES AUX ACIERS AU SILICIUM EN BAIN SATURE (planches 3 et 4)

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe aux aciers au silicium dont les concentrations sont voisines de celles qui caractérisent le pic de Sandelin et pour une température habituelle de galvanisation : 460°C.

a) Les revêtements sur acier effervescent contenant des traces de silicium (<0,01 %) présentent des morphologies tout à fait analogues à celles qui sont obtenues sur du fer pur et discutées précédemment.

b) L'acier à 0,05 % de silicium (planche 3) caractérise parfaitement le phénomène mis en évidence par Sandelin. On observe une couche δ_1 compacte et assez régulière mais relative-

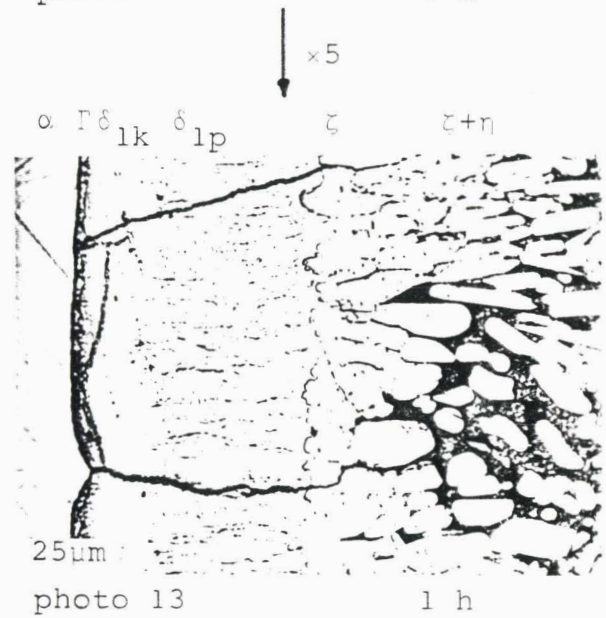
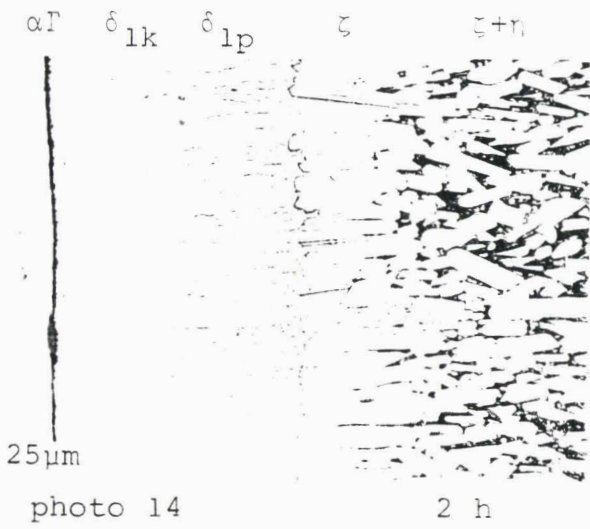
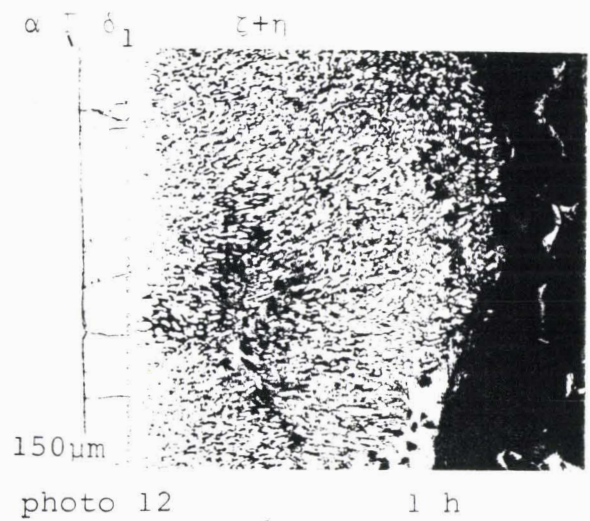
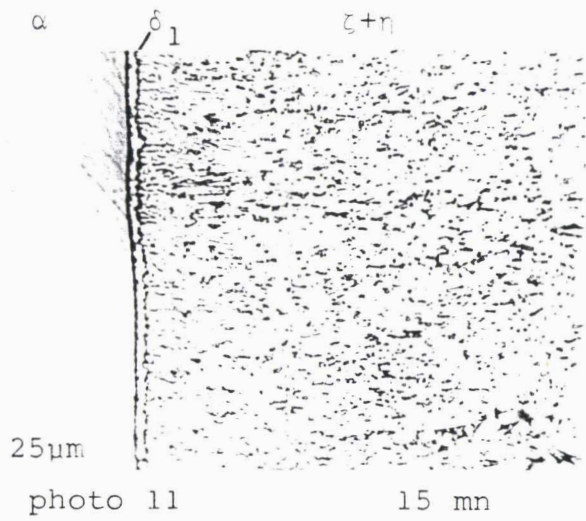


planche 3

morphologies et structures relatives à un acier à 0.05% Si
 pour différents temps de traitement à 460°C
 en bain de zinc pur saturé

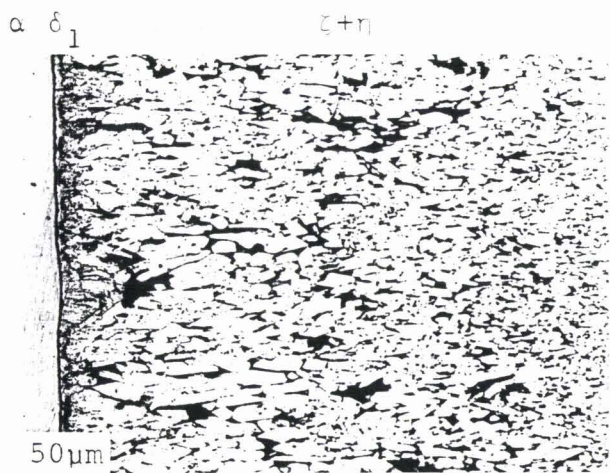


photo 15

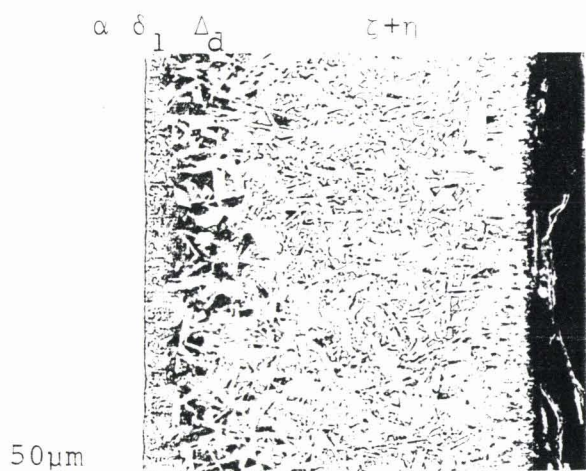
0.11% Si



50 μm

photo 16

0.23% Si



50 μm

photo 17

0.36% Si

→
×5



10 μm

photo 18

0.36% Si

BU
LILLE

planche 4

morphologies et structures observées pour différents aciers
à teneur en silicium variable, traités à 460°C
pendant 15 mn en bain de zinc pur saturé

ment peu développée, puis un agrégat de cristaux ζ noyés dans une matrice η formant la presque totalité du revêtement. Remarquons qu'il est difficile de distinguer les contours des cristaux ζ . Toutefois certains de ceux-ci possèdent une forme géométrique héritée de la croissance dans le liquide. La dissolution du substrat entraîne une sursaturation importante du liquide au voisinage de la surface et la germination cohérente interne qui en résulte est responsable de la très petite taille des cristaux. Il est visible que ces petits cristaux ont tendance à se souder par diffusion ne laissant plus apparaître que de petits îlots de η . Cette énorme couche de surface tend donc à se compacter et à former ainsi une couche ζ rendue plus étanche au zinc liquide. La réaction se stabilise donc et après un comportement d'attaque linéaire on observe une attaque parabolique (régime stationnaire). Les micrographies (12,13) représentant le même acier traité 1 h montre que la fine couche δ_1 formée dans les premiers instants de la réaction (comportement parabolique) et conservée dans son épaisseur lors de l'attaque linéaire se développe par diffusion selon une croissance redevenue parabolique. On observe alors la phase Γ plus étendue et δ_1 apparaît sous ses formes δ_{1p} et δ_{1k} . Pour des temps encore plus importants δ_1 est toujours protégée par une couche compacte ζ (Photo 14).

c) L'acier à 0,11 % de silicium présente approximativement le même aspect. On observe une fine couche δ_1 compacte peu étendue. Les cristaux ζ sont de taille plus importante. La forme géométrique irrégulière des cristaux indique une croissance à partir du liquide gênée toutefois par la croissance des cristaux voisins. En effet les cristaux les plus gros apparaissent courbés ou déformés sous l'effet de contraintes mécaniques exercées par les autres cristaux. Par déformation et compression on obtient quand même une couche ζ assez étanche au zinc et qui permet une croissance parabolique.

d) L'acier "hyper Sandelin" à 0,23 % de silicium montre une très fine couche Γ surmontée d'une couche δ_1 plus importante que celle qui est rencontrée précédemment. La diffusion en

volume semble avoir commencée bien que la couche $\zeta + \eta$ compactée soit moins épaisse. Les cristaux ζ sont de la même forme que celle qui est observée pour les aciers 0,11 % Si.

e) L'acier à 0,36 % de silicium qui correspond au début du domaine d'attaque linéaire ne présente pas de couche Γ apparente (en fait son étendue est très faible). La couche δ_1 est très tourmentée et fine. Son épaisseur est très irrégulière et sa limite côté zinc liquide est mal définie. La couche supérieure, souvent définie dans la littérature comme "couche éclatée", est constituée de cristaux ζ qui, cette fois, apparaissent avec des formes polygonales. On remarque immédiatement l'aspect anguleux et effilé de ces cristaux qui cristallisent également sous forme de petits bâtonnets. Il est évident que ces cristaux ne se développent pas de la même manière que ceux qui ont été observés pour les concentrations précédentes. On distingue également une zone sombre, appelée Δ diffus par Devillers et Niessen [14] et située entre la couche éclatée et δ_1 . A la température de galvanisation ce constituant est en fait du zinc liquide saturé en fer et contenant éventuellement d'autres éléments provenant du substrat. Lors de sa solidification il y a précipitation de différents composés fer-zinc mais également de composés fer - X tel que FeSi. Ces précipités forment un mélange très intime présentant une structure très fine. Devillers et al. [14] a montré que l'épaisseur de cette phase Δ diffuse passe par un maximum pour environ 4 minutes d'immersion sur un acier à 0,30 % de silicium et pour une température de 455°C. Cette fois la couche $\zeta + \eta$ ne protège pas la couche δ_1 qui reste donc faible, ce qui est caractéristique d'une attaque linéaire.

I.3. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS L'ACIER

Il est habituel d'étudier l'influence du silicium sur la réactivité du fer avec le zinc liquide à partir d'aciers industriels mais le rôle du silicium n'est pas complètement isolé de l'influence qu'exercent d'autres éléments rencontrés, même en faible teneur, dans les nuances "courantes" des aciers destinés à la galvanisation. Nous rappelons ainsi les résultats de la littérature concernant le carbone, le phosphore, le manganèse, le soufre, l'aluminium, les gaz.

I.3.1. LE CARBONE

La morphologie des revêtements fer-zinc est peu affectée par le carbone mise à part la phase Γ qui apparaît alors sous la forme d'une couche irrégulière. Mackoviak et Short ont montré par déformation de fils galvanisés que l'adhérence du revêtement est augmentée par la présence de carbone [16].

Le carbone intervient essentiellement par les microstructures qu'il confère au substrat lors des traitements thermiques préalables. Cette structure modifie nettement la cinétique de réaction : la cémentite semble s'attaquer moins rapidement que la ferrite, mais sa présence dans les aciers hypereutectoïdes n'a que peu d'influence sur la réaction globale. En revanche Fe_3C dans la perlite lamellaire ou sous forme globulaire est à l'origine d'une vitesse d'attaque plus importante.

Une étude faite à partir d'un acier à 0,9 % de C, [17], formé essentiellement de perlite lamellaire, a montré que le domaine d'attaque linéaire s'élargit et se situe entre 480°C et 525°C. Notons toutefois que pour des teneurs en carbone plus importantes ce même domaine rétrécit. En présence de cémentite globulaire le comportement est analogue mis à part un rétrécissement du domaine d'attaque linéaire moins marqué et un maximum de la vitesse d'attaque aux environs de 1,4 % C.

Une étude faite sur un acier à 0,8 % de carbone à 440°C [18] montre que pour une structure martensitique ou perlitique lamellaire le revêtement obtenu est identique à celui du fer pur tant au point de vue de la morphologie que de l'épaisseur. Pour une structure perlitique globulaire la croissance du revêtement est perturbée. Ainsi pour un temps de traitement de 5 minutes son épaisseur est pratiquement deux fois plus importante que dans le cas du même acier à l'état de perlite lamellaire.

Deux suggestions pour tenter d'interpréter les observations faites sur la perlite lamellaire ont été proposées : la première [18] est que la formation de nombreuses surfaces concaves augmente la surface de réaction; la seconde [17] est que la présence de particules Fe_3C ou Fe_3ZnC peut engendrer une rupture des couches et favoriser une augmentation de la vitesse de réaction.

1.3.2. LE PHOSPHORE

De nombreuses études ont montré que l'influence du phosphore est bénéfique par l'amélioration de l'adhérence du revêtement par le zinc qu'il provoque, par le fait que la phase Γ très fragile tend alors à disparaître.

Ferrier et Galdon ont montré à partir d'analyses faites à la microsonde que le phosphore se concentre dans la phase δ_{1p} dont l'aspect fissuré s'en trouve accentué. De plus ils observent une solubilité du phosphore nulle dans le zinc, très faible dans la phase ζ et faible dans δ_{1k} .

Plus récemment Pélerin, Hoffman et Leroy [19] ont étudié l'effet du phosphore sur la croissance des composés intermétalliques à partir d'alliages synthétiques dont la composition varie de 0 à 0,2 % pour des temps d'immersion de 5 mn dans un bain de zinc à 460°C. La courbe tracée (figure 8) montre que pour des concentrations comprises entre 0,08 % et 0,1 % on observe un pic analogue au pic de Sandelin. Le phénomène correspond à une morphologie du type éclatée : une faible couche δ , suivie par une couche $\zeta + \eta$. La phase F qui a tendance à disparaître

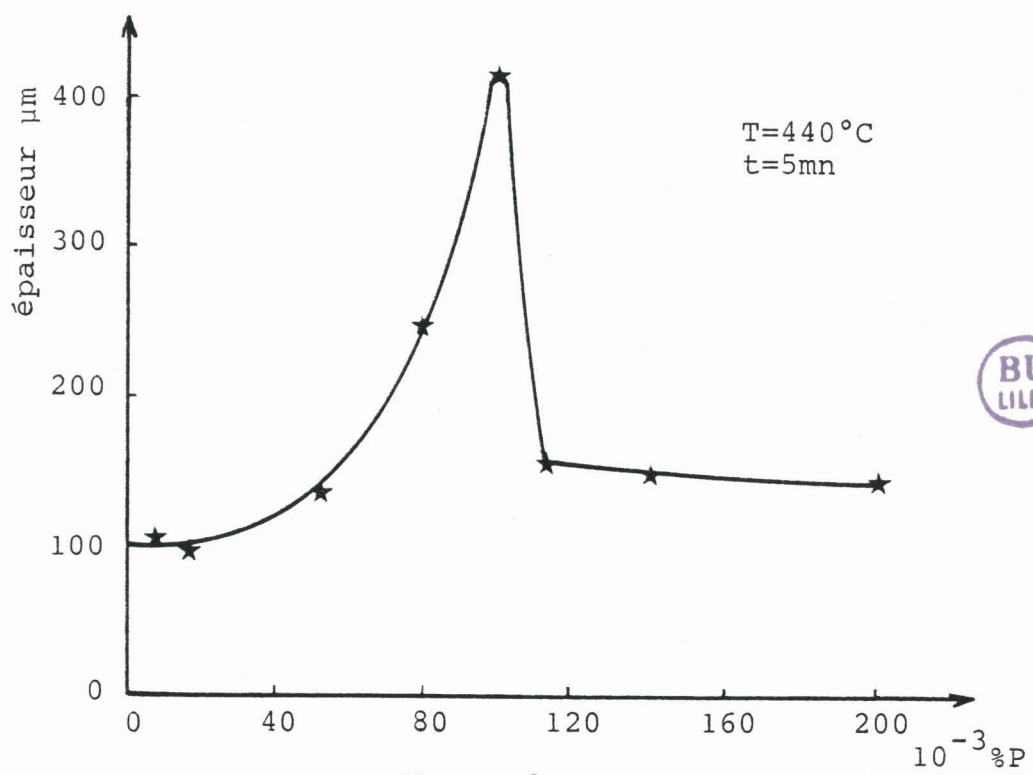


figure 8

influence du phosphore sur l'épaisseur des revêtements
de galvanisation d'après Pelerin et al [19]

n'existe plus au-dessus de la concentration critique de 0,06 % P. En-dessous de 0,06 % P les différentes phases se présentent sous forme de couches stratifiées conduisant à une morphologie assez proche de celle des aciers effervescents.

Au-dessus de 0,11 % le revêtement est presque entièrement constitué du mélange de cristaux ζ noyés dans une matrice η . La phase δ_1 devient irrégulière pour de teneurs en phosphore croissantes.

Retenons principalement que les auteurs s'accordent à reconnaître au phosphore un rôle accélérateur de la réaction fer-zinc.

I.3.3. LE MANGANESE

De nombreux auteurs sont en accord avec le fait que le manganèse a peu d'influence sur la perte en poids et la structure des aciers traités contenant moins de 2 % Mn. Toutefois il supprime le domaine d'attaque linéaire pour des concentrations variant de 3 à 5 %. Celui-ci réapparaît pour des teneurs supérieures à 8 % Mn et pour une gamme de température comprise entre 420°C et 550°C.

I.3.4. LE SOUFRE

Jusqu'à une teneur assez élevée, de l'ordre de 0,1 %, par rapport à celle qui est rencontrée dans les aciers le soufre a peu d'influence sur les réactions fer-zinc [20], [21].

I.3.5. L'ALUMINIUM

L'aluminium en tant qu'élément d'alliage des aciers semble peu étudié. Il semble réduire légèrement la vitesse d'attaque lorsque sa concentration est suffisamment importante. Nous aurons l'occasion lors des chapitres suivants de commenter quelques résultats s'y rapportant.

I.3.6. LES ELEMENTS INTERSTITIELS N ET H ET L'OXYGENE

Pour des concentrations inférieures à 0,2 % d'azote la cinétique de réaction n'est pas modifiée, bien que la nitruration diminue l'agressivité du zinc liquide et que l'épaisseur relative de la phase ζ soit augmentée.

L'oxygène sous forme d'oxyde est susceptible dans certains cas de favoriser la formation de dépôts épais.

L'hydrogène provenant souvent du décapage, peut provoquer des turbulences locales pendant la galvanisation et accroître la vitesse d'attaque.

I.3.7. EFFET CONJUGUE DU SILICIUM ET DU PHOSPHORE

Après cette étude sur l'influence de chaque élément pris séparément, il serait logique de s'intéresser aux effets conjugués et simultanés des éléments. L'étendue de ce travail est telle que seuls quelques couples sont examinés, en particulier l'effet conjugué du silicium et du phosphore. Il met en évidence que, pour des teneurs en phosphore (0,008 % et 0,035 %) dans l'acier la cinétique de croissance est accélérée même si la teneur en silicium est nettement inférieure à 0,04 %. Sur la base de résultats expérimentaux. Pélerin définit un critère [2] permettant d'assurer la formation correcte des couches galvanisées à 460°C :

$$\% \text{ Si} + 2,5 \% \text{ P} < 90.10^{-3} \% \quad (2)$$

Bien que Warnecke et al. [22] conseille de limiter la valeur en silicium à 0,04 % et en phosphore à 0,035 % et que Hänsel [23] propose de limiter le critère additionnel à 0,05 % tous les auteurs confirment l'influence conjointe du silicium et du phosphore sur la galvanisation.

I.4. INFLUENCE DE LA TENEUR EN ALUMINIUM DU BAIN DE ZINC

Nous rappellerons dans ce paragraphe le rôle que joue l'aluminium du bain de galvanisation sur les réactions fer-zinc à partir d'une étude bibliographique. Dans un premier temps nous nous intéresserons aux aciers effervescents sans silicium afin de simplifier l'étude.

I.4.1. LES ACIERS EFFERVESCENTS

L'ajout de l'aluminium dans les bains de galvanisation a été effectué pour la galvanisation des tôles. En effet cet élément, pour des concentrations de quelques dixièmes de pourcent, permet d'obtenir des revêtements de faibles épaisseurs ayant les mêmes propriétés protectrices contre la corrosion mais surtout une meilleure ductilité lors d'une déformation.

Depuis une quarantaine d'années un procédé de préparation de surface dit Sendzimir a été mis au point afin d'éviter les irrégularités du revêtement dues à la réaction du flux classique (galvanisation avec zinc pur) avec le bain de zinc aluminé (qq. 1/10 %). Des études systématiques de l'effet de l'aluminium dans le zinc sur la galvanisation du fer ont été principalement effectuées par Hortsmann [3], Urednicek et al. [24], Yamaguchi et al. [26], Ozinski [27], Pélerin [2]. Les travaux de des différents auteurs permettent de distinguer actuellement six types de réaction selon la teneur en aluminium du bain et selon la température comprise entre 435°C et 500°C.

Nous décrirons ces types de réactions à partir des résultats morphologiques obtenus par divers traitements dans des bains aluminés entre 0 et 5 % en tentant de synthétiser les différents mécanismes proposés. Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al (figure 17) facilite l'interprétation des différentes étapes des réactions. En effet les morphologies observées résultent des divers équilibres rencontrés (domaines traversés) lors des différents chemins de diffusion parcourus (§.I.5.3). L'équi-

libre final de la réaction étant matérialisé par une ligne droite reliant le point fer au point correspondant à la composition du bain en aluminium.

* Concentrations inférieures à 0,03 %

La cinétique de croissance et les morphologies observées sont identiques à celles obtenues sur les aciers effervescents traités dans un bain de zinc pur.

* Concentrations comprises entre 0,04 et 0,09 % Al

La phase Γ apparaît dès que la phase δ_1 forme une couche étanche au liquide. Les teneurs en aluminium du bain imposent la formation de cristaux δ_1 en raison de l'équilibre δ_1 -liquide. L'appauvrissement local du bain en aluminium au voisinage de la surface permet la germination de la phase ζ à l'interface δ_1 /liquide selon l'équilibre ζ - δ_1 -liquide. La croissance de ζ permet de stabiliser la concentration en aluminium à la surface et autorise de nouveau la croissance de la phase δ_1 qui enchasse partiellement les cristaux ζ . Un nouvel appauvrissement en aluminium favorisera de nouveau la croissance des cristaux de ζ et ainsi de suite. On parle alors d'un phénomène d'auto-compensation des phases ζ et δ_1 [25]. Les cristaux ζ devenant de plus en plus importants, l'interface δ_1 /liq diminue au profit de l'interface ζ /liq. Les cristaux ζ finiront par se souder et la structure finale est donc constituée des couches compactes Γ , δ_1 , ζ [25] [26].

* Concentrations comprises entre 0,1 et 0,15 %

La teneur en aluminium du bain permet la formation d'une fine couche de Fe_2Al_5 en raison de l'équilibre Fe_2Al_5 -liquide. Cette couche entraîne un appauvrissement local du bain en aluminium ce qui provoque une désagrégation de cette couche Fe_2Al_5 qui disparaît complètement par la suite. La concentration en aluminium étant plus faible à l'interface la phase δ_1 apparaît sous forme de cristaux qui coalescent. Cette phase

susceptible de dissoudre une quantité d'aluminium relativement importante engendre de nouveau un appauvrissement local du liquide permettant la germination de cristaux ζ .

Cette fois les concentrations initiales du bain en aluminium étant plus élevées, les cristaux ζ se développent moins vite. Le temps nécessaire pour obtenir une couche compacte ζ est donc plus long. Le revêtement final est toutefois constitué des couches Γ , δ_1 , ζ compactes.

* Concentrations comprises entre 0,16 et 0,30 %

Dans un premier temps on observe une couche de Fe_2Al_5 de très faible épaisseur. L'appauvrissement en aluminium du bain au voisinage de la surface entraîne l'apparition de la phase δ_1 par germination à l'interface Fe_2Al_5 /liquide. Fe_2Al_5 se déstabilise par la suite et la structure évolue comme précédemment. Il faut toutefois noter que la température a une influence importante. En effet aux environs de 470°C la phase ζ semble apparaître et croître difficilement. Ceci bouleverse la structure qui présente alors une couche de surface formée d'îlots de δ_1 et ζ noyés dans η .

* Concentrations comprises entre 0,3 et 4 %

La phase Fe_2Al_5 se présente alors sous forme d'une couche poreuse (réaction avec le flux) dont l'étendue est plus importante que précédemment. On observe alors une couche compacte de δ_1 suivie d'une couche superficielle assez complexe. Des cristaux résiduels de Fe_2Al_5 et δ_1 coalescent avec les cristaux ζ et sont parfois enchassés dans celle-ci. Pour des temps importants, δ_1 qui s'est développé dans les pores provoque une fissuration de la couche formée par Fe_2Al_5 .

* Concentrations comprises entre 4 et 5 %

La phase FeAl_3 se formerait la première en raison de l'équilibre liquide - FeAl_3 . Son épaisseur est plus importante

que celle des couches Fe_2Al_5 précédemment rencontrées. Cette couche est très poreuse et fissurée. Lorsqu'elle se fractionne entièrement on observe la formation de Fe_2Al_5 . L'importance de la couche FeAl_3 décroît alors progressivement avant de disparaître. Des cristaux ζ [25] (mais le diagramme prévoit l'existence de δ_1) se développent à la surface de l'acier parmi les fragments de la couche Fe_2Al_5 . Pour des temps très longs les résultats expérimentaux font défaut. C'est pourquoi on ne sait pas si la phase Fe_2Al_5 ne disparaît pas et si le revêtement final consiste en une seule couche δ_1 .

La stabilité des différentes phases dépend donc essentiellement de la façon dont la concentration en aluminium évolue aux interfaces, ceci en raison des différents équilibres rencontrés et représentés sur le diagramme ternaire Fe - Zn - Al. En particulier la teneur en Al dans le liquide est prépondérante puisqu'elle détermine la nature des premières phases développées. En effet pour les différentes teneurs en aluminium du bain la cinétique présente une période d'inhibition liée à la formation des phases FeAl_3 ou Fe_2Al_5 puis au développement d'une zone biphasée $\delta+\zeta$ en équilibre avec le liquide qui tend à stabiliser la réaction, δ et ζ ayant des rôles d'autocompensation vis-à-vis des teneurs en aluminium.

1.4.2. INTERPRETATION DE LA PERIODE D'INHIBITION

L'interprétation que nous exposons ci-dessous, plus complète que celle proposée par Horstman, nous semble la plus plausible en raison des observations micrographiques précédentes et compte tenu des différents équilibres présents par le diagramme ternaire Fe - Zn - Al.

- Au début de la réaction la concentration en aluminium reste constante au voisinage de la surface suivant la teneur initiale en aluminium dans le liquide une couche de FeAl_3 ou Fe_2Al_5 se forme.

- Dès que cette première couche est formée il apparaît un appauvrissement de la concentration en aluminium qui augmente en fonction du temps.

- Lorsque cet appauvrissement local est devenu suffisamment important pour que les phases FeAl_3 ou Fe_2Al_5 ne soient plus en équilibre avec le bain, δ_1 cristallise en raison de l'équilibre δ_1 -liquide.

- L'aluminium étant alors en défaut dans le liquide l'équilibre Fe_2Al_5 - δ_1 n'est plus possible. La phase Fe_2Al_5 se désagrège alors pour se dissoudre dans δ_1 .

- Les cristaux δ_1 riches en fer se développent facilement à partir de Fe_2Al_5 , ils finissent par coalescer et former une couche étanche au liquide.

- La couche δ_1 se développe. L'interface en équilibre avec le liquide a tendance à se fissurer en raison des contraintes internes (structure palissade). Le zinc liquide et vapeur pénètre alors dans ces microfissures et désagrège une partie de la couche par fissuration par effet de coin [28].

- L'attaque est alors de nouveau accélérée sous l'effet d'une diffusion court-circuitée. δ_1 dissolvant plusieurs pourcents d'aluminium il apparaît une nouvelle fois un appauvrissement en aluminium à la surface

- La phase ζ peut alors germer à l'interface et former des cristaux qui se trouvent alors indentés dans la couche δ_1 . En raison de sa très faible solubilité en aluminium par rapport à δ_1 et au liquide, la phase ζ entraîne un phénomène d'autocompensation entre les teneurs en aluminium des deux autres phases.

- Après un temps plus ou moins long, selon la concentration initiale en aluminium du bain, les cristaux ζ se rejoignent et forment une couche étanche au liquide. La réaction se stabilise et la croissance se poursuit selon une loi parabolique.

- Le revêtement est finalement constitué de couches cohérentes formées par les différentes phases fer-zinc. L'étan-

chéité de la phase ζ à l'aluminium engendre des surconcentrations locales en aluminium et la germination de particules plus ou moins petites de FeAl ou Fe₂Al₅ qui sont repoussées dans le liquide ou serties dans la couche ζ .

I.4.3. CINÉTIQUE DE LA RÉACTION : ACIERS EFFERVESCENTS - ZINC ALUMINIE

Selon les teneurs en aluminium des bains de galvanisation les cinétiques globales des réactions sont assez complexes. La figure 9 illustre les différents types de lois d'attaque en donnant la quantité de fer dissous dans les couches d'alliage en fonction du temps de traitement (inférieur à 1 h).

La cinétique de type parabolique caractéristique de la diffusion en volume est observée pour des bains aluminés à des teneurs inférieures à 0,03 %. On l'observe également pour des teneurs en aluminium comprises entre 0,09 % et 0,12 % mais pour des temps de traitement plus longs.

Pour des concentrations en aluminium intermédiaires comprises entre 0,06 et 0,09 % (selon les quelques résultats de la littérature) et pour des temps de traitement courts (quelques minutes) la réaction est régie par une cinétique du type linéaire, caractéristique de la dissolution du substrat.

Pour des concentrations supérieures à 0,12 % la formation initiale d'intermétalliques fer-aluminium est probable et la cinétique de croissance est marquée par une période d'inhibition. En effet la diffusion lente à travers ces phases $FeAl_3$ ou Fe_3Al_5 régit la cinétique du début de la réaction et la vitesse d'attaque du fer [26].

Le temps d'incubation est estimé en fonction du pourcentage en aluminium et de la température par la relation [26] :

$$t = \frac{c^2 - c_0^2}{a} \quad (3)$$

où :

c pourcentage en aluminium du bain

c_0 pourcentage critique en aluminium requis pour l'inhibition

t temps de l'inhibition en minute

a paramètre déterminant la durée de l'inhibition

c_0 et a sont représentés en fonction de la température sur la figure 10 [29] [30].

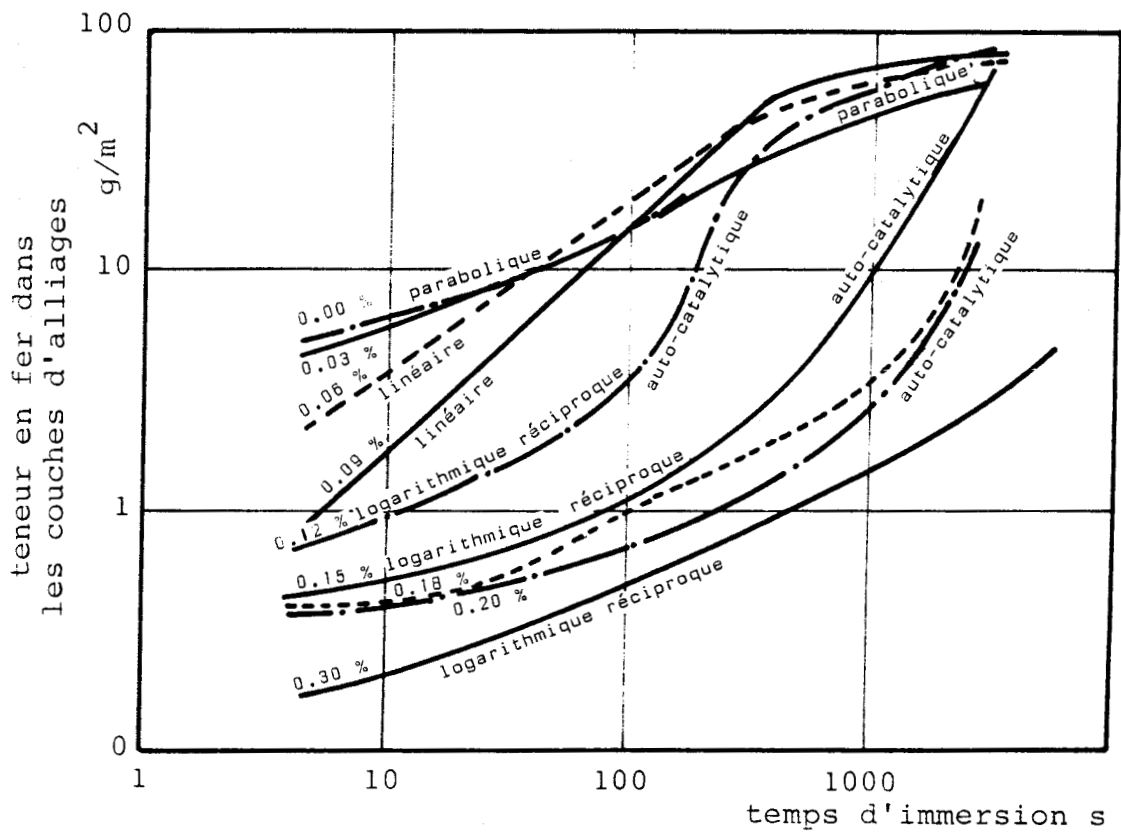
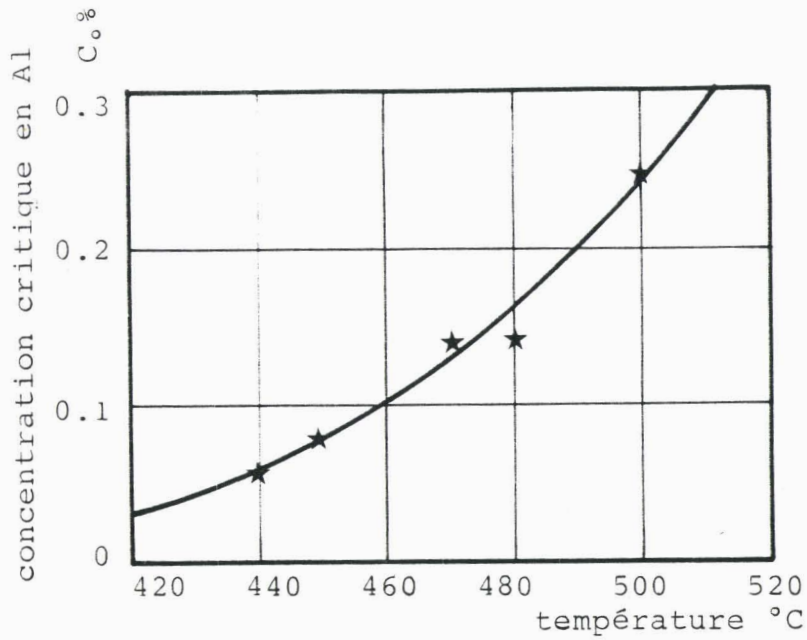
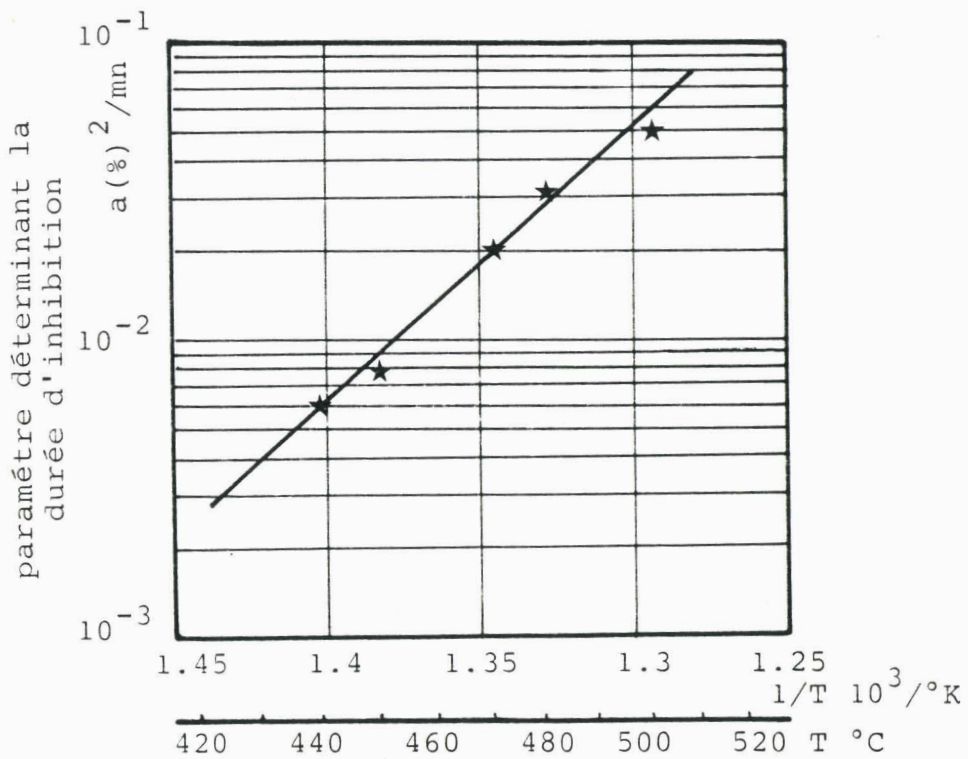


figure 9

relation entre la teneur en fer dans les couches d'alliage et la durée d'immersion pour différentes teneurs en aluminium d'après Yamaguchi et al '26



teneur critique en aluminium à différentes températures de galvanisation



coefficient a relatif à la durée d'inhibition en fonction de la température de galvanisation

Pendant la période d'incubation, la croissance se fait selon la loi logarithmique réciproque qui s'exprime par la relation [26] :

$$\frac{1}{e} = A - B \text{ Log } t \quad (4)$$

où : e : épaisseur du revêtement

t : temps de l'immersion

A, B : constantes propres à la réaction.

Cette loi caractérise la première étape de la période d'inhibition (croissance des couches FeAl(Zn)). Elle s'applique surtout à des couches continues de faible épaisseur et à faible croissance qui "protègent" l'acier du bain.

La seconde étape de l'inhibition suit une loi cinétique plus complexe. Certains auteurs [26] [2] proposent une représentation de type Johnson - Mehl - Avrami :

$$\frac{dy}{dt} = kt^n (1-y) \quad (5)$$

ou encore :

$$y = 1 - \exp (-kt^n) \quad (6)$$

y représente la fraction de phase transformée

k et n sont deux constantes.

Cette loi est caractéristique de la déstabilisation des couches originelles de l'inhibition (FeAl₃ ou Fe₂Al₅). Notons que la structure associée est un amas d'îlots de phase transformée au sein de la phase de départ. Après cette période d'inhibition la réaction suit une loi parabolique classique.

Pour des teneurs en aluminium plus importantes (limitées à 0,3 % dans la littérature) la période d'inhibition régie par les deux lois décrites précédemment augmente avec la concentration en Al. Il serait intéressant de vérifier le retour à une croissance parabolique pour des temps d'immersion plus importants.

I.4.4. COMPORTEMENT DU FER LORS DE CES DIFFERENTES REACTIONS

Dans tous les cas l'attaque du fer est réduite lorsque les phases $FeAl_3$, Fe_2Al_5 sont présentes. Elles ralentissent la diffusion du fer. En revanche leur désagrégation instaure un état métastable et accélère l'attaque.

Lorsque ces intermétalliques sont absents on observe trois mécanismes :

- Lors des temps courts, on observe une dissolution du fer dans le bain, due à l'état métastable des couches d'alliages. En effet la solubilité du fer dans le bain au voisinage immédiat de la surface est supérieure à celle indiquée par le diagramme d'équilibre binaire fer-zinc.

- Lorsque la couche de surface est constituée de la phase δ_1 l'attaque est accélérée. En effet celle-ci présente du côté riche en zinc des microfissures (structure palissade) qui sont à l'origine de la désagrégation. On assiste alors d'une part à un détachement de cristaux δ_{1p} dans le liquide et d'autre part à un court-circuit de diffusion entre le liquide et δ_{1k} .

- En plus des deux mécanismes précédents le fer se dissout d'autant plus que la différence de concentration entre la solubilité à l'équilibre et le fer dissous dans le bain est importante.

I.4.5. REACTIONS AVEC LES ACIERS AU SILICIUM

Les différents travaux relatifs à l'étude de la galvanisation en continu de la tôle dans des bains aluminés de 0,1 à 0,3 % suggèrent que, pour les aciers à très faible teneur en silicium, le temps d'inhibition est du même ordre de grandeur que celui du traitement (quelques secondes); pour les temps plus longs la couche inhibitrice se désagrège et la réaction s'accélère pour atteindre une cinétique d'attaque plus élevée que celle obtenue dans un bain sans aluminium.

En plus de son intérêt pour le traitement des tôles, l'ajout de l'aluminium offre une solution pour la galvanisation au trempé des aciers au silicium dont la concentration ne dépasse pas 0,35 % Si environ.

En effet la figure 11 proposée par N. Dreulle et al. [8] illustre la prise en zinc en fonction de la teneur en aluminium du bain. L'épaisseur diminue de façon générale, sauf dans le cas de l'acier effervescent où elle semble être constante. Sur les aciers au silicium l'effet est déjà visible à partir d'un bain à 0,03 % Al et apparaît maximal vers 0,07 % Al.

Pearce [31] complète ces données par des courbes d'épaisseurs en fonction des concentrations en silicium des aciers et des teneurs en aluminium des bains de zinc pour des temps de traitement de 1, 2 et 8 minutes (figure 12). On notera l'effet marqué pour 0,1 % Al.

En tenant compte des quelques considérations suivantes :

- La galvanisation des aciers effervescents dans des bains à 0,03 % et 0,06 % Al conduit aux mêmes revêtements que ceux obtenus dans un bain de zinc pur. Toutefois pour 0,06 % Al et plus on constate des discontinuités du revêtement attribuées aux réactions entre le flux et l'aluminium du bain.

- Les travaux de Dreulle montrent que dans des bains à 0,05 % Al les aciers de type Sandelin présentent des revêtements de même épaisseur que sur les aciers effervescents (100 μ m) mais que pour des concentrations supérieures en silicium l'effet modérateur est trop marqué (40 μ m).

- Les aciers effervescents traités dans les bains aluminés présentent un aspect grisâtre alors que la brillance des revêtements des aciers au silicium augmente avec la teneur en aluminium.

- La fluidité du bain semble augmenter avec la présence d'aluminium ce qui pourrait expliquer partiellement une réduction de l'épaisseur de ζ et une surface granuleuse liée à la proximité des cristaux ζ .

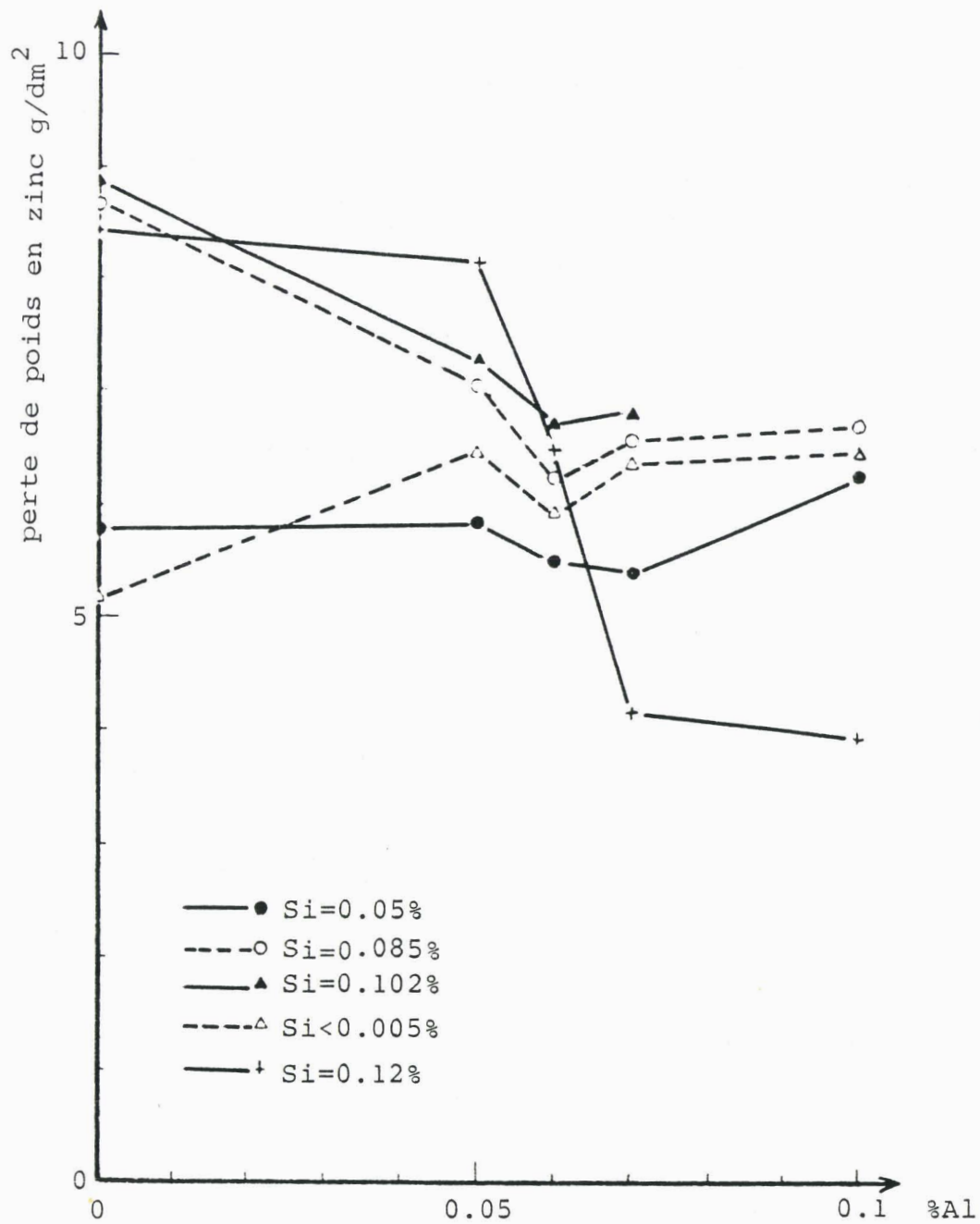
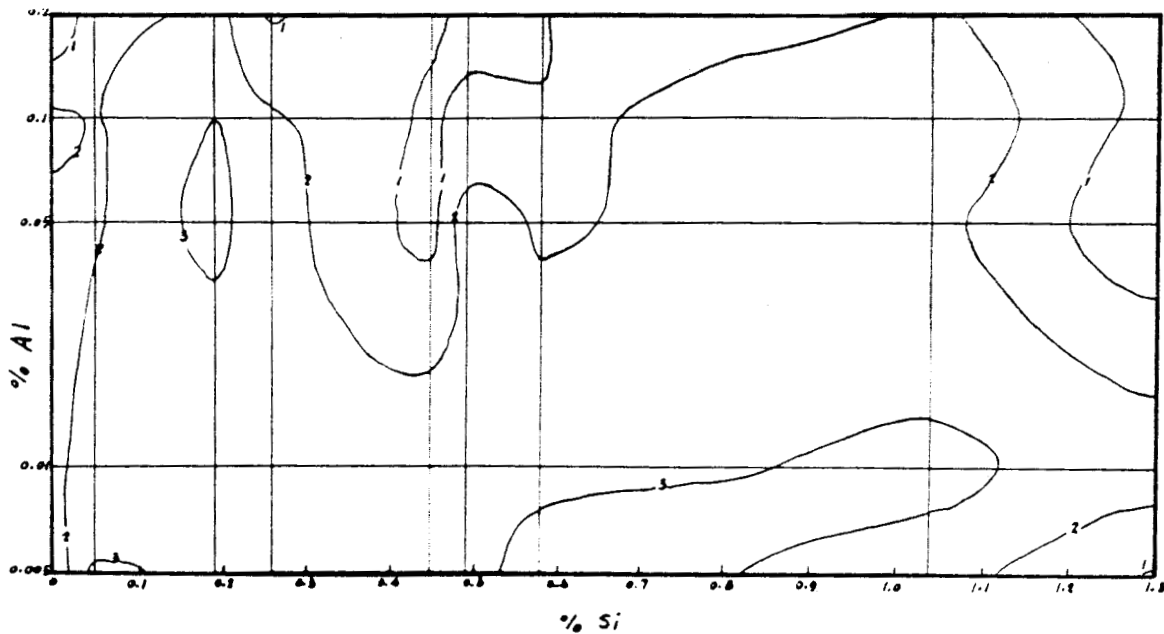
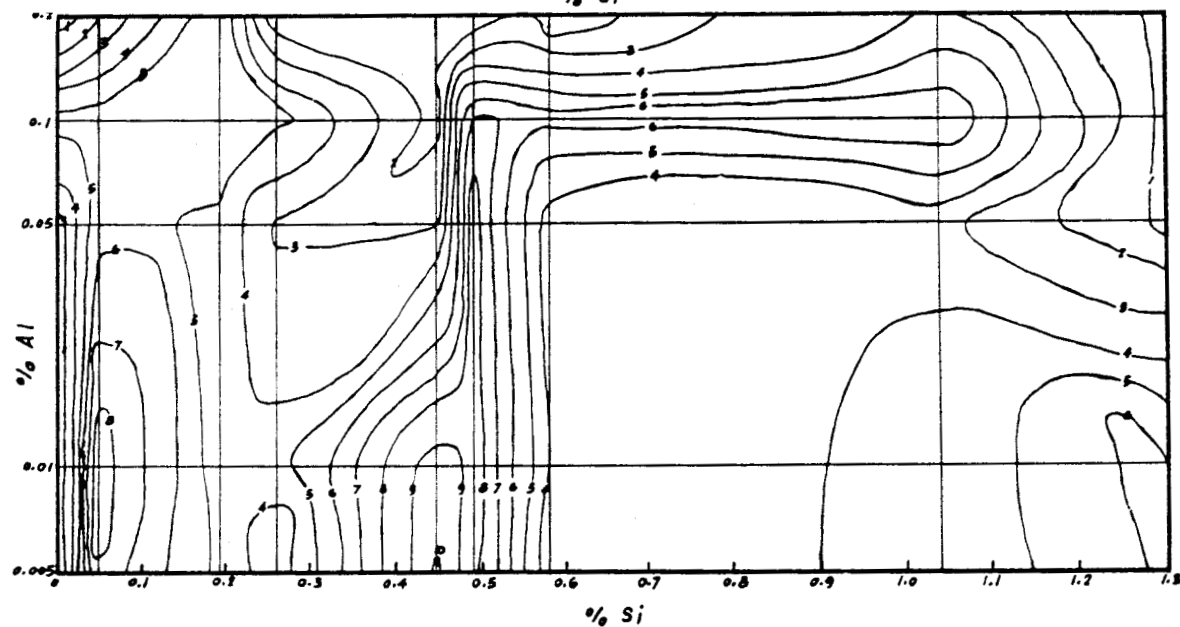


figure 11

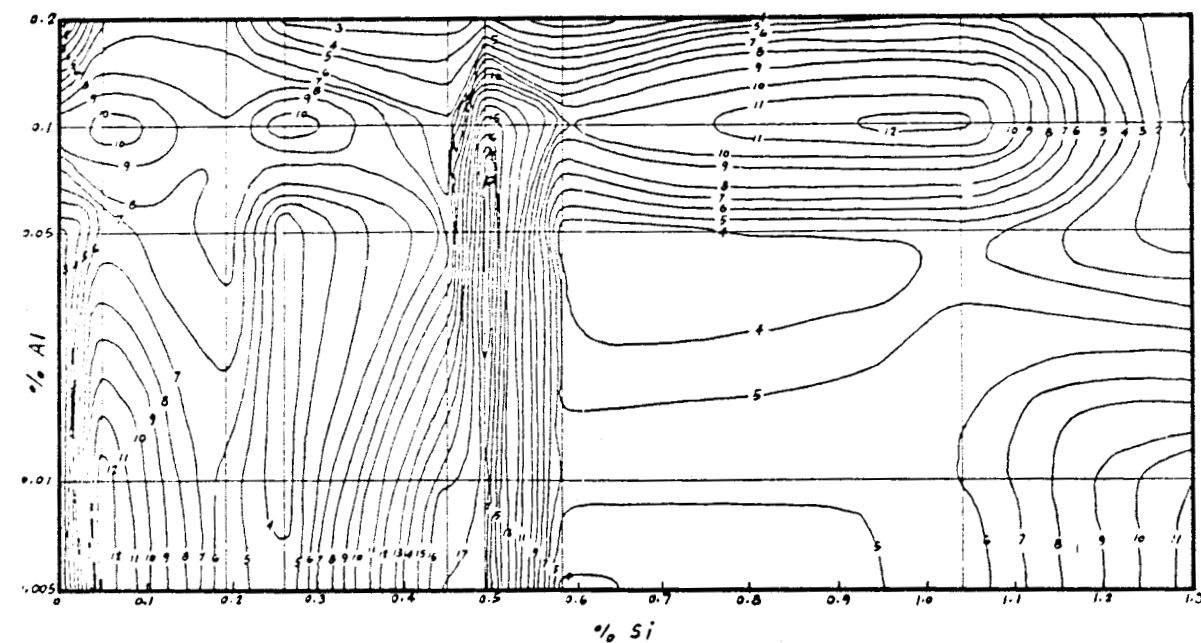
prise de poids en zinc en fonction de la teneur en aluminium du bain pour différents aciers à teneur en silicium variable d'après P.Dreulle | 8 |



1 mn



4 mn



8 mn

figure 12

épaisseur des revêtements en fonction de la teneur en aluminium du bain et de la concentration en silicium des aciers à 460°C pour différents temps de traitement d'après Pearce [31]

La teneur en aluminium des bains industriels Polygalva est aux environs de 0,035 % Al. En effet en utilisant des bains aluminés à 0,035 % et 0,04 % Al [8] on obtient un compromis entre les aciers effervescents, les aciers du type Sandelin (200 μm) et les aciers à haute teneur en silicium (0,2 % \leq Si $<$ 0,35 %) qui permet de traiter la gamme d'aciers courants destinés à la galvanisation.

Les épaisseurs obtenues restent approximativement satisfaisantes et répondent aux normes : épaisseurs minimum 50 à 60 μm , aspect brillant, revêtement adhérent. Pélerin [2] a récemment réalisé une étude cinétique sur les aciers au silicium (inférieurs à 0,38 % Si) dans des bains aluminés à 0,04 % et 0,06 % pour des températures de traitement comprises entre 430° et 650°C. Les résultats précédents sont confirmés dans l'ensemble. Aux températures supérieures à 500°C (550°C, 650°C) les bains aluminés à 0,039 % et 0,06 % modifient peu le comportement en galvanisation des aciers effervescents et des aciers au silicium (inférieur à 0,38 %) par rapport à ce qui se passe dans un bain de zinc classique. Les études à 500°C montrent également que l'aluminium dans les bains de zinc ne supprime pas la zone d'attaque linéaire (490°C - 520°C).

En-dessous de 490°C l'ajout d'aluminium (0,039 % et 0,06 % Al) influence la structure et la cinétique de galvanisation des aciers au silicium.

Pélerin a également mis en évidence des précipités riches en aluminium et/ou en silicium dans les couches intermétalliques perturbées. Malgré les nombreuses mesures à la sonde ionique il n'a pu conclure sur leur nature, compte tenu de la taille très petite de ces particules. Toutefois des études en microscopie en transmission ont permis d'identifier des particules de FeSi présentes entre des cristaux ζ . La présence de ces précipités revêt une grande importance pour l'interprétation du mécanisme de la réaction. Ainsi selon Guttmann et Niessen [29] les revêtements obtenus sur les aciers semi-calmés et calmés à partir des bains aluminés sont dus au fait que le silicium intervient d'une part dans la formation de l'intermétal-

lique Fe_2Al_5 accentuant ainsi la période d'inhibition et d'autre part dans la précipitation de composés tels que FeSi - FeAl ou plus complexes, ternaires Fe-Si-Al , entraînant un appauvrissement local en aluminium du bain.

I.5. LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES MIS EN JEU DANS

LA REACTION ZINC-ACIER

Le système sur lequel nous nous appuyons est essentiellement quaternaire : Fe - Zn - Si - Al. Il implique 6 diagrammes binaires qui sont tous bien connus et 4 diagrammes ternaires, deux n'interviennent que très peu compte tenu des compositions pratiques auxquelles nous nous intéressons. Il s'agit des diagrammes Fe - Al - Si et Zn - Al - Si. En effet, dans les deux cas, l'aluminium et le silicium n'interviennent qu'en faible concentration soit dans le métal, soit dans le bain de galvanisation.

Par contre, les deux autres diagrammes ternaires : Fe - Zn - Al et Fe - Zn - Si sont d'un intérêt beaucoup plus évident puisqu'ils doivent servir de support à l'interprétation des phénomènes de diffusion. De ces deux diagrammes ternaires, le système Fe - Zn - Al est de loin celui qui a été le plus étudié. La représentation que nous en possédons s'est révélée qualitativement en accord avec nos propres observations. Nous nous appuyerons donc, dans la suite de ce travail sur le diagramme ternaire proposé par Urednicek et Kirkaldy [24].

En revanche, le diagramme ternaire Fe - Zn - Si est beaucoup moins connu. Nous n'en possédons qu'une description très incomplète proposée par Köster et Godeke [33], description qui s'est révélée en désaccord sur de nombreux points avec nos observations. Nous nous proposons donc à l'aide de quelques considérations thermodynamiques simples, appuyées par des mesures expérimentales, d'en proposer une description plus précise (Annexe IV).

I.5.1. LES DIAGRAMMES BINAIRES

I.5.1.1. Diagramme Zn-Si

Des trois diagrammes binaires constituant le système ternaire, c'est de loin le plus simple puisqu'il ne présente qu'un seul eutectique pratiquement dégénéré à 0,1°C au-dessous de la température de fusion du zinc [34]. Les solubilités réciproques en phase solide sont infimes.

Il est possible de calculer le diagramme eutectique Zn-Si que l'on obtiendrait si la solution liquide était idéale. L'équation du liquidus issu de Si serait, dans ces conditions :

$$x_{Si} = \exp \frac{\lambda F}{R} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

ce qui la situe légèrement au-dessous de la branche expérimentale (figure 13). La solution liquide Zn-Si présente donc un léger écart positif à l'idéalité, ce qui traduit des interactions dans le liquide très légèrement répulsives. Qualitativement les interactions Zn-Si peuvent être négligées par comparaison avec les interactions Fe-Si (qui sont fortement attractives) et les interactions Fe-Zn (qui sont fortement répulsives) comme nous le verrons en donnant les expressions des activités des composants dans les alliages α des systèmes Fe-Zn et Fe-Si.

I.5.1.2. Diagramme Fe-Si

Ce diagramme est bien connu. Les dernières compilations de O. Kubaschewski [35] (figure 13) montrent que la solubilité du silicium dans le fer α est relativement importante (26 % molaire à peu près indépendante de la température). Les phases α_1 et α_2 sont des variétés ordonnées de la phase α , mais du point de vue thermodynamique, tous les auteurs s'accordent pour ne proposer qu'une seule expression pour toutes les grandeurs relatives à cette solution solide, négligeant les transitions ordre - désordre.

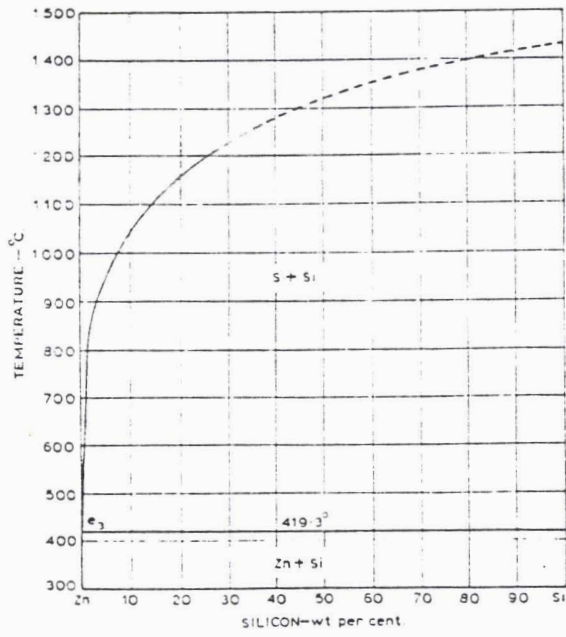


diagramme Zn-Si

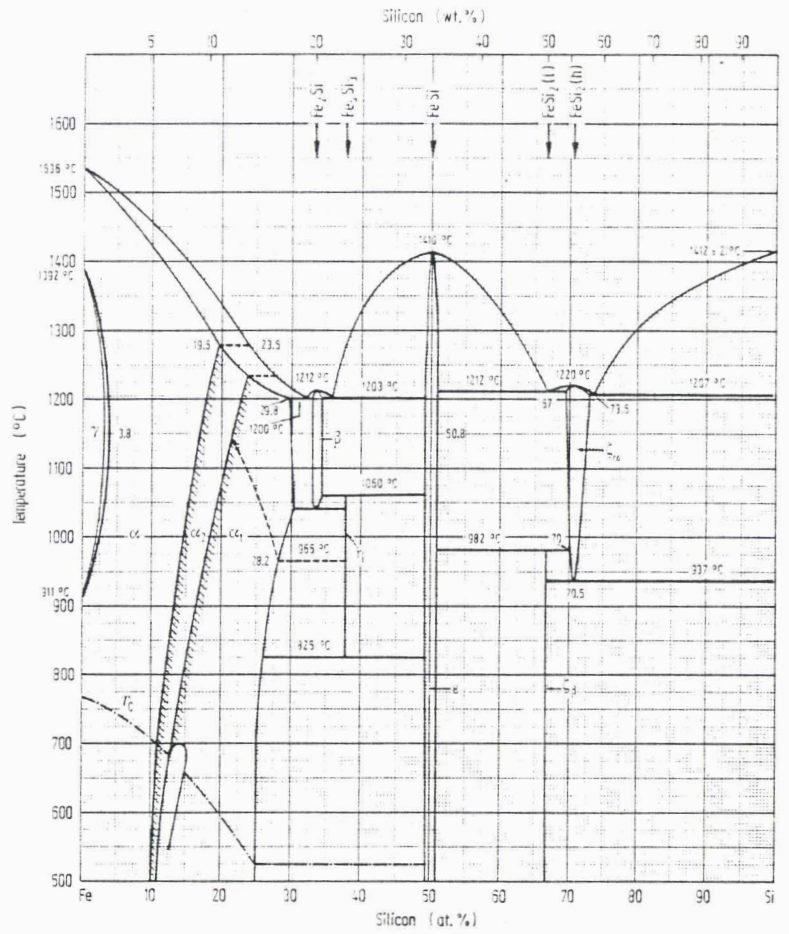


diagramme Fe-Si

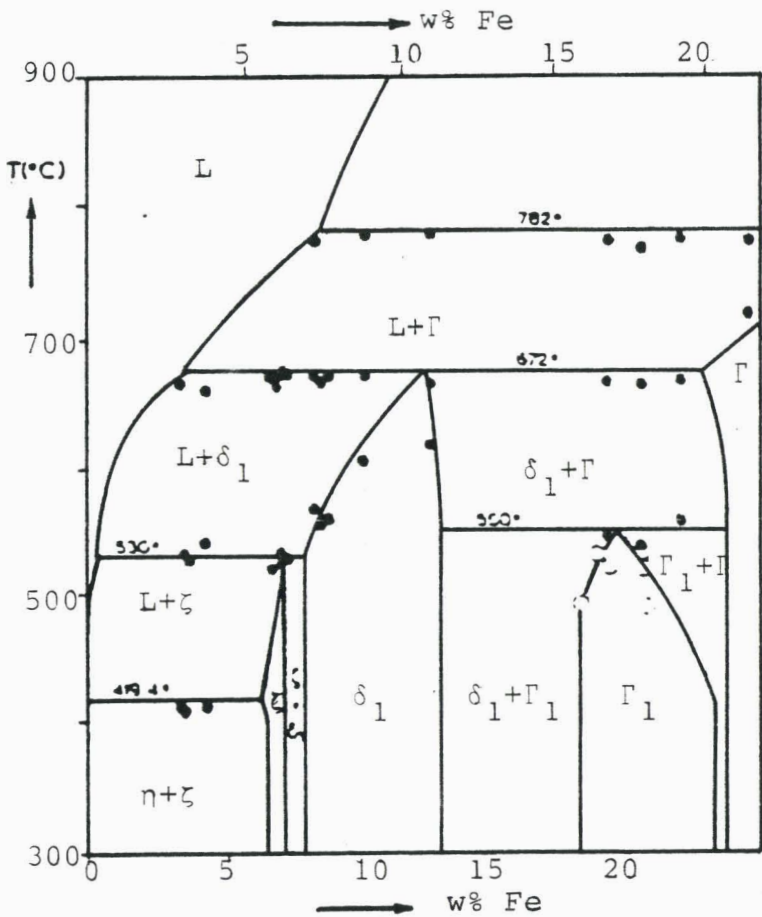


diagramme Fe-Zn

figure 13
diagrammes binaires

C'est ainsi que d'après Kaufman [36] l'enthalpie libre de formation de la solution solide α est donnée par :



$$\Delta G_{\text{m}}^{\text{XS}}/\text{J} = x_{\text{Fe}} x_{\text{Si}} [(-129704 + 7,95 T)x_{\text{Fe}} + (-297064 + 136,82 T)x_{\text{Si}}] \quad (9)$$

ce qui traduit un écart négatif très important à l'idéalité. Les interactions Fe-Si dans la solution solide α sont donc très fortement attractives.

R. Schmid [37] propose une expression plus compliquée du 4e degré en fonction de la composition, mais dont les résultats ne diffèrent pas sensiblement de la précédente.

La très grande affinité du fer pour le silicium se traduit également par l'existence de la phase FeSi, très stable, dont la fusion congruente se situe à 1410°C. Son enthalpie libre de formation est donnée par :



$$\Delta G_{\text{f}}^{\text{O}}/\text{J} = - 61505 + 13,786 T \quad (11)$$

Les deux expressions sont compatibles avec le diagramme expérimental en ce sens qu'elles permettent de prévoir une solubilité du silicium dans la ferrite de 26 % à 700°C.

Les autres phases du diagramme Fe-Si existent, bien évidemment, mais nous ne les rencontrerons pas compte tenu des conditions expérimentales dans lesquelles nous travaillons.

1.5.1.3. Diagramme Fe-Zn

Ce diagramme a fait l'objet de nombreuses études et jusqu'à ces dernières années, de nombreuses questions restaient sans solution. Les derniers travaux conduisent à proposer le diagramme (figure 19) établi par Gellings [38] et modifié sur certains points grâce aux mesures de Ferrier [39] qui concordent avec nos résultats. Il faut cependant noter que le diagramme tracé par Hansen et Anderko d'après les travaux de Schramm sert encore, à certains auteurs, à définir la structure obtenue en galvanisation.

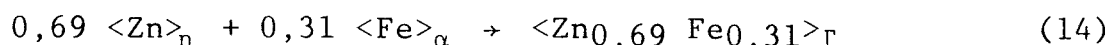
La solubilité du zinc dans le fer α varie de façon importante en fonction de la température. L'enthalpie libre de formation de cette solution solide est donnée par [40] :



$$\Delta G_m^{\text{XS}} = x_{\text{Fe}} x_{\text{Zn}} | (12562 + 1,995 T) x_{\text{Fe}} + (-15174 + 19,846 T) x_{\text{Zn}} | \quad (13)$$

ce qui se traduit par un écart positif très important à l'idéalité. Les interactions dans la solution solide Fe-Zn sont donc très fortement répulsives.

En ce qui concerne la phase Γ dont le domaine d'existence se situe entre 69 % et 81 % atomique Zn, il est maintenant acquis que la partie la plus riche en zinc possède une structure ordonnée. La transition ordre - désordre étant de première espèce il existe, à l'intérieur du domaine Γ , un domaine biphasé séparant la phase Γ_1 non ordonnée de la phase Γ_2 ordonnée. Du point de vue thermodynamique nous ne distinguerons pas, comme dans le cas des solutions solides (Fe-Si) les variétés ordonnée et désordonnée de la phase Γ . L'enthalpie libre de formation de cette phase peut être estimée d'après le diagramme à :



$$\Delta G_f^{\text{O}}(\Gamma)/\text{J} = -5059 - 13,14 T \quad (15)$$

cette estimation, faite d'après le diagramme Fe-Zn, est en bon accord avec les mesures électrochimiques de Reutner et Engell [41].

La phase δ_1 , contrairement à la phase Γ représente la plus grosse partie des couches de galvanisation. Son domaine d'existence s'étend de 87 à 92 % at. Zn. Sa morphologie est fonction de la composition, la zone riche en zinc (Photo 1) présente des microfissures (δ_{1p} ou δ_1 palissade) contrairement à la zone riche en fer (δ_{1k} ou δ_1 compacte), mais il est clair qu'il s'agit de deux variétés différentes d'une même phase δ_1 . Les clichés de diffraction de R.X pour δ_{1p} et δ_{1k} sont en effet identiques. Il est néanmoins remarquable de constater que le passage de la morphologie δ_{1p} à la morphologie δ_{1k} se traduit par un gradient de concentration important très visible sur les profils de diffusion (figure 14). Ce gradient a d'ailleurs laissé croire à plusieurs auteurs [10] à l'existence de deux phases distinctes. Cependant des expériences réalisées par J.Y. DAUPHIN confirme l'unicité de la phase δ_1 [42].

Notons que la phase δ stable à haute température (entre 620°C et 672°C) apparaît encore dans certains travaux bien qu'elle soit difficile à mettre en évidence. Lors de nos études morphologiques et analytiques nous ne l'avons jamais distinguée c'est une des raisons qui nous a conduit à choisir le diagramme de Gellings [38] (figure 13).

La phase ζ , qui répond à la formule $FeZn_{13}$ (soit 93 % Zn), peut être considérée comme stoechiométrique. Comme pour la phase δ_1 , ses propriétés thermodynamiques ne sont pas connues et ne pourrait qu'être évaluées grossièrement à partir du diagramme.

En ce qui concerne les paramètres cristallographiques des différentes phases nous nous reporterons au tableau suivant établi à partir des divers résultats de la littérature.

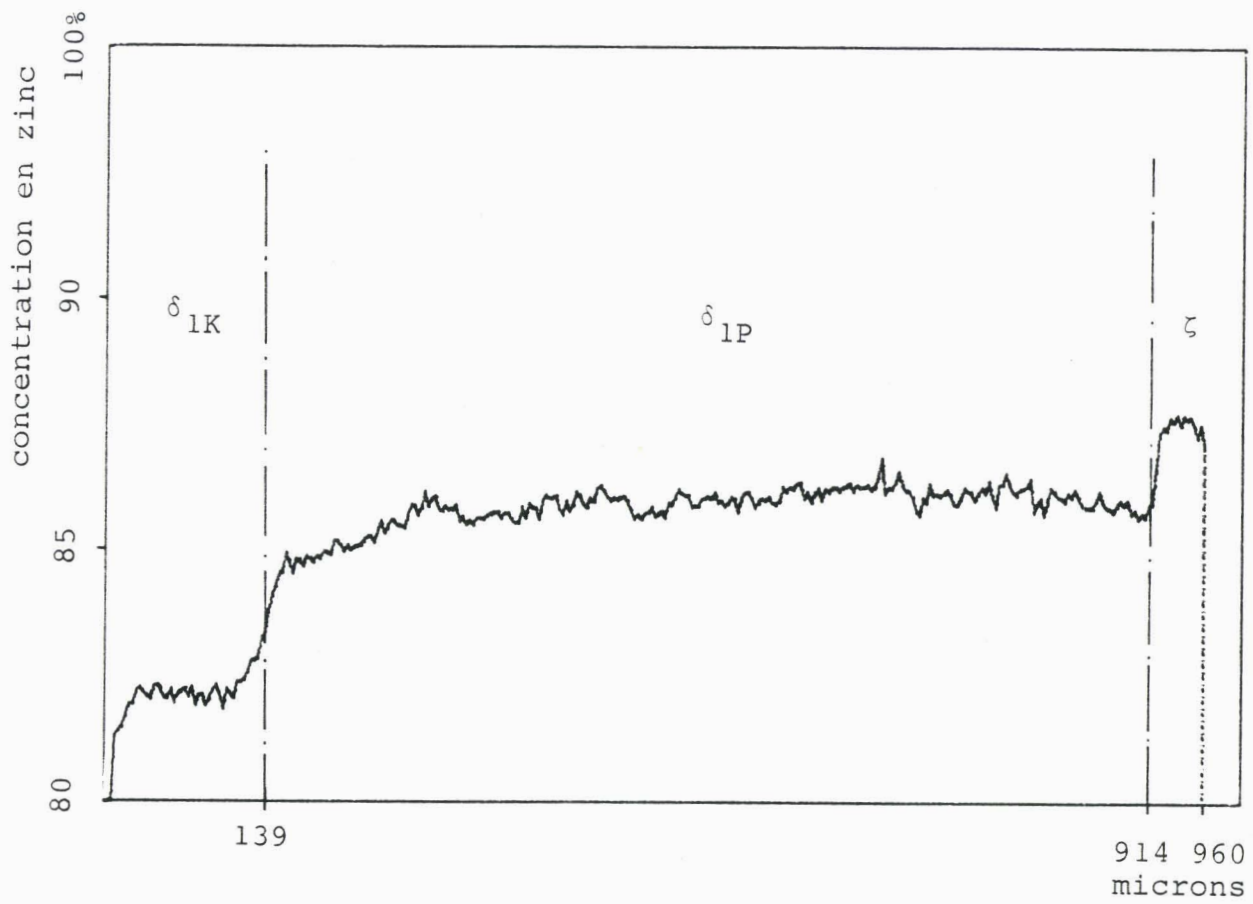


figure 14

profil de concentration en zinc
traversée des phases δ_1 et ζ
fer ARMCO traité 1 semaine à 460°C en bain de zinc électrolytique

phase	formule	structure	Paramètre de maille	Auteurs
α	Fe	cubique	$a_0 = 2,8664 \text{ \AA}$	ASTM [43]
Γ	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	cubique	$a_0 = 8,982 \text{ \AA}$	SCHRAMM [44]
Γ_1	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	cubique	$a_0 = 17,963 \text{ \AA}$	BASTIN, VAN LOO, RIECK [45]
δ_1	FeZn_{10}	hexagonale	$a = b = 12,815 \text{ \AA}$ $c = 57,35 \text{ \AA}$	BASTIN, VAN LOO, RIECK [46]
ζ	FeZn_{13}	Monoclinique	$a = 13,424 \text{ \AA}$ $b = 7,608 \text{ \AA}$ $c = 5,062 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 127,3$	BROWN [47]
Zn	Zn	Hexagonale	$a = b = 2,663 \text{ \AA}$ $c = 4,947 \text{ \AA}$	ASTM [43]

1.5.1.4. Le diagramme Fe-Al [35]

Il présente de fortes analogies avec le diagramme Fe-Si : solution solide α étendue (jusqu'à 50 % Al dans le fer, variant peu avec la température), surstructures ordonnées de cette solution solide, forts écarts négatifs à l'idéalité. Ce qui traduit, dans la solution solide des interactions Fer Aluminium fortement attractives.

Le diagramme Fe-Al comprend trois composés intermétalliques FeAl_3 , Fe_2Al_5 et FeAl_2 susceptibles de se former par réaction du zinc aluminé sur l'acier alors que, dans le cas du diagramme Fe-Si seul le composé FeSi était susceptible de se former dans les couches de galvanisation.

1.5.1.5. Le diagramme Zn-Al [48]

La solubilité du zinc dans Al est élevée puisqu'elle peut atteindre 60 % at., mais cette solution solide présente une démixion avec un point critique de 351°C au voisinage de 40 % at. Zn, ce qui traduit une interaction répulsive marquée entre le zinc et l'aluminium. Cette interaction répulsive existe naturellement dans la phase liquide qui présente un net écart positif à l'idéalité.

De la comparaison des diagrammes Fe-Al et Zn-Al, il est aisé de montrer que l'affinité de l'aluminium pour le fer est bien supérieure à son affinité pour le zinc. Il suffit donc de très peu d'aluminium dans le zinc en contact avec un acier pour obtenir des composés intermétalliques Fe-Al. En pratique, l'expérience montre qu'une teneur en aluminium supérieure à 0,12 % en masse dans un bain de zinc est suffisante pour observer, en présence de fer, la formation de Fe_2Al_5 .

I.5.1.6. Le diagramme Al-Si [49]

Il présente un eutectique simple, les solubilités réciproques de l'aluminium et du silicium à l'état solide étant négligeables. La comparaison du liquidus expérimental et du liquidus calculé dans l'hypothèse d'une solution liquide idéale montre que les interactions Al-Si dans le liquide sont légèrement attractives. Mais compte tenu de la très forte affinité Al-Fe, de la très forte répulsion Al-Zn, les interactions Al-Si peuvent qualitativement être considérées comme neutres.

I.5.2. LES DIAGRAMMES TERNAIRES

I.5.2.1. Le diagramme Fe-Zn-Si (figure 15)

Les teneurs en silicium concernées par les phénomènes de galvanisation sont relativement restreintes (<0,4 % Si) et très peu d'études ont été consacrées à la réaction zinc - alliages à forte teneur en silicium.

Le premier travail important est celui de Koster et al. [33] qui a réalisé de nombreux alliages ternaires et vérifié la nature des constituants obtenus. Aucun composé ternaire n'a été observé. Les échantillons préparés ont été trempés à partir de la phase liquide, ce qui conduit à des morphologies très éloignées de celles obtenues par diffusion.

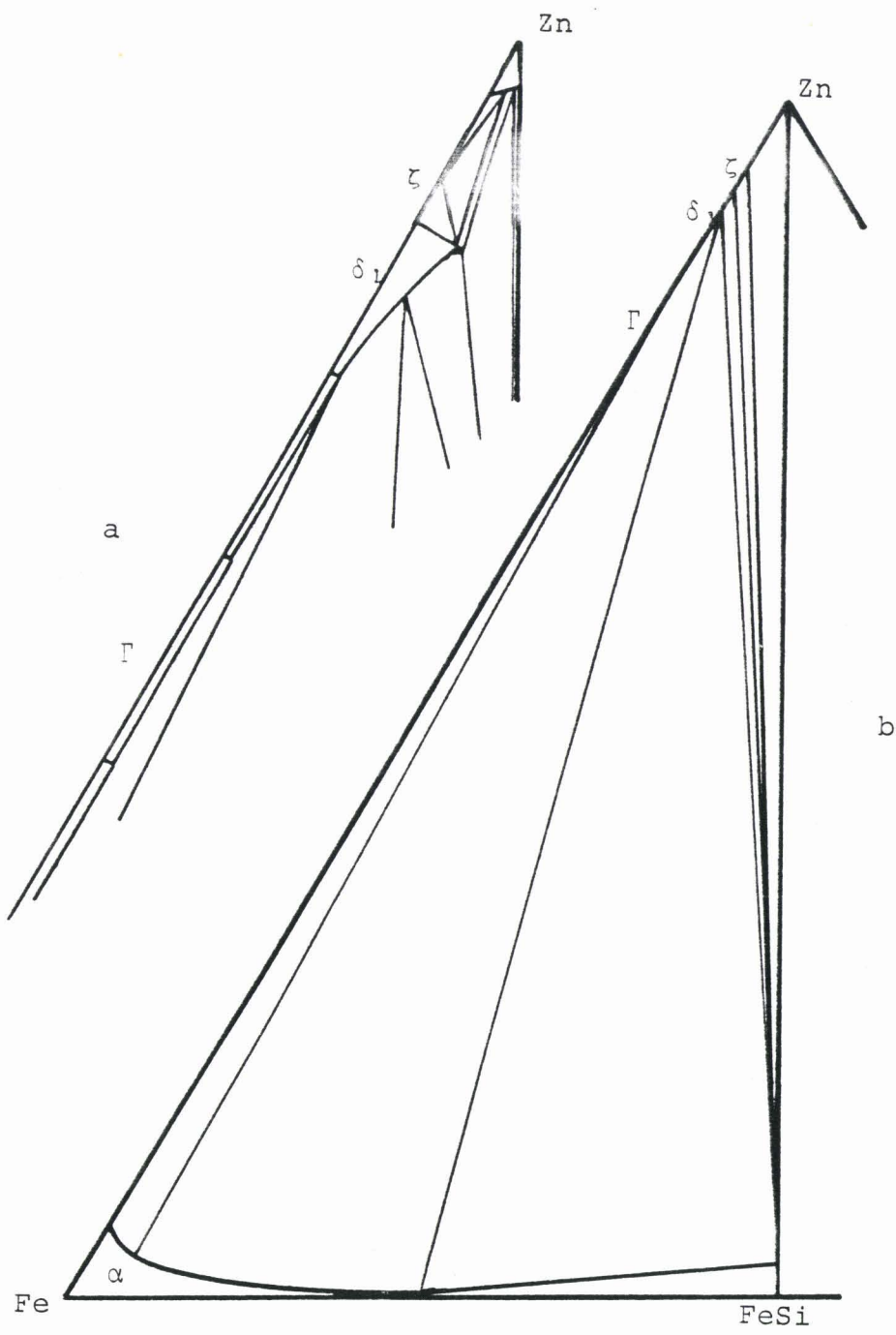


figure 15
 diagramme Fe-Zn-Si
 a-500°C (schématique)
 b-460°C (à l'échelle)

Ozinski [26] plus récemment a réalisé une étude sur les morphologies des couples de diffusion Zn/Fe-Si à l'état solide à 395°C, les teneurs en silicium des alliages Fe-Si examinés allant jusque 25 % at. Aucun composé ternaire n'a été mis en évidence.

Les diagrammes proposés ne précisent toutefois pas l'étendue des domaines monophasés en particulier celle du domaine α qui est très importante puisque les solubilités du zinc et du silicium dans le fer peuvent atteindre respectivement 42 % et 28 % en moles.

Compte tenu des données thermodynamiques dont nous disposons sur les diagrammes binaires et des renseignements qui ont été fournis par nos propres mesures expérimentales à l'intérieur de ce diagramme ternaire, il nous a été possible d'obtenir par calcul une représentation plus réaliste de ce système. Le détail des calculs a été reporté en annexe IV. La figure 16 représente l'équilibre des phases dans le diagramme Fe-Si-Zn tel que nous le proposons à la température de 460°C.

1.5.2.2. Le diagramme Fe-Zn-Al (figure 16)

Ce diagramme a été étudié de façon approfondie à 450°C par Urednicek et Kirkaldy [24] qui précisent l'étendue des différents domaines monophasés. La solubilité du fer dans les alliages Zn-Al riches en zinc est de l'ordre de 0,03 % en masse tandis que les composés définis Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ peuvent dissoudre respectivement 14 % et 7 % en masse de zinc. En revanche, le composé $FeAl_2$ ne dissout que très peu de zinc. Le zinc provoque en effet rapidement la dismutation de $FeAl_2$ en fer saturé d'aluminium et Fe_2Al_5 .

Le système Fe-Zn-Al a également fait l'objet d'une étude plus étendue de Koster et Gödecke [50], travail qui donne une meilleure idée de l'évolution des équilibres entre les phases en fonction de la température, puisque les coupes isothermes ont été tracées à 400, 500, 575 et 700°C. Le diagramme de Koster et Godecke, bien qu'en accord qualitatif avec celui

d'Urednicek et Kirkaldy, ne donne pas de limites précises des phases. Il montre également une séparation entre les domaines δ et δ_1 qui actuellement ne sont plus considérés que comme une seule et même phase.

Signalons enfin que la phase α a également un large domaine d'existence tout comme dans le diagramme Fe-Zn-Si, mais ses limites précises n'ont pas été déterminées.

Bien que l'aluminium et le silicium présentent l'un et l'autre une très grande affinité pour le fer, ces deux éléments se distinguent par leur différence de solubilité dans les alliages fer-zinc. Alors que les phases γ , δ_1 et ζ ne dissolvent que très peu de silicium les solubilités en aluminium de ces phases sont relativement élevées. De ces trois phases, la phase δ_1 est celle pour laquelle la solubilité de silicium comme celle de l'aluminium est la plus élevée.

Selon nos mesures la solubilité de ζ en aluminium est de 0,7 % at. alors que celle de δ_1 est de 8,2 % atomique.

I.5.2.3. Le diagramme Fe-Al-Si (figure 17)

Une excellente synthèse des études faites sur ce diagramme a été publiée par Rivlin et Raynor [51].

La forte solubilité de l'aluminium et du silicium dans le fer α laisse prévoir un large domaine pour cette solution solide dans le diagramme ternaire, mais ses limites n'ont jamais été précisées.

Un aspect intéressant de ce diagramme est la présence de 6 composés ternaires entre ces trois éléments. Ils ont tous une fusion non congruente, mais leur existence traduit néanmoins la forte affinité du silicium et de l'aluminium pour le fer.

Ces composés sont intéressants en ce sens qu'ils se forment certainement lors de la galvanisation, dans certaines conditions, des aciers au silicium par le zinc aluminé, puisque les analyses qualitatives ont montré la présence de ces 3 éléments dans des précipités.

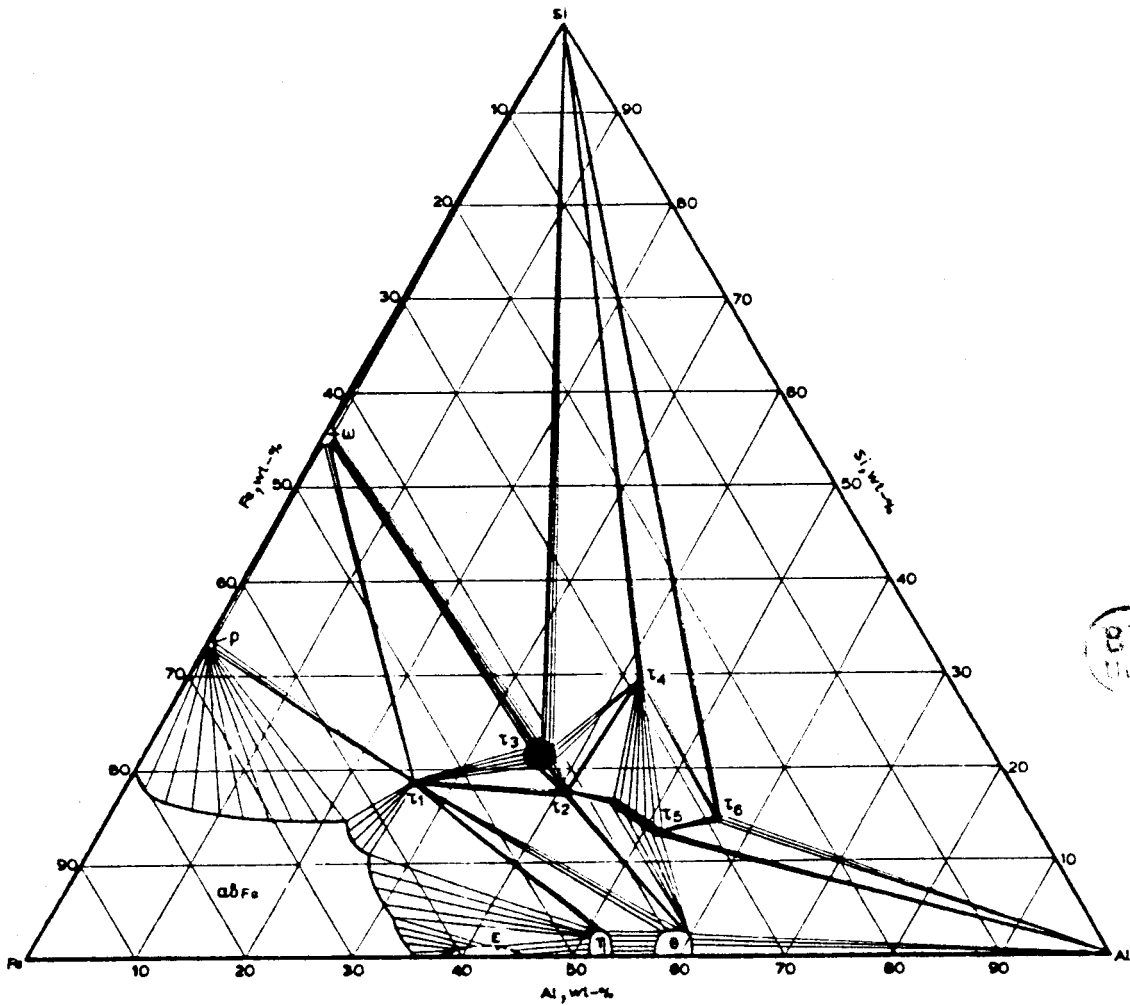


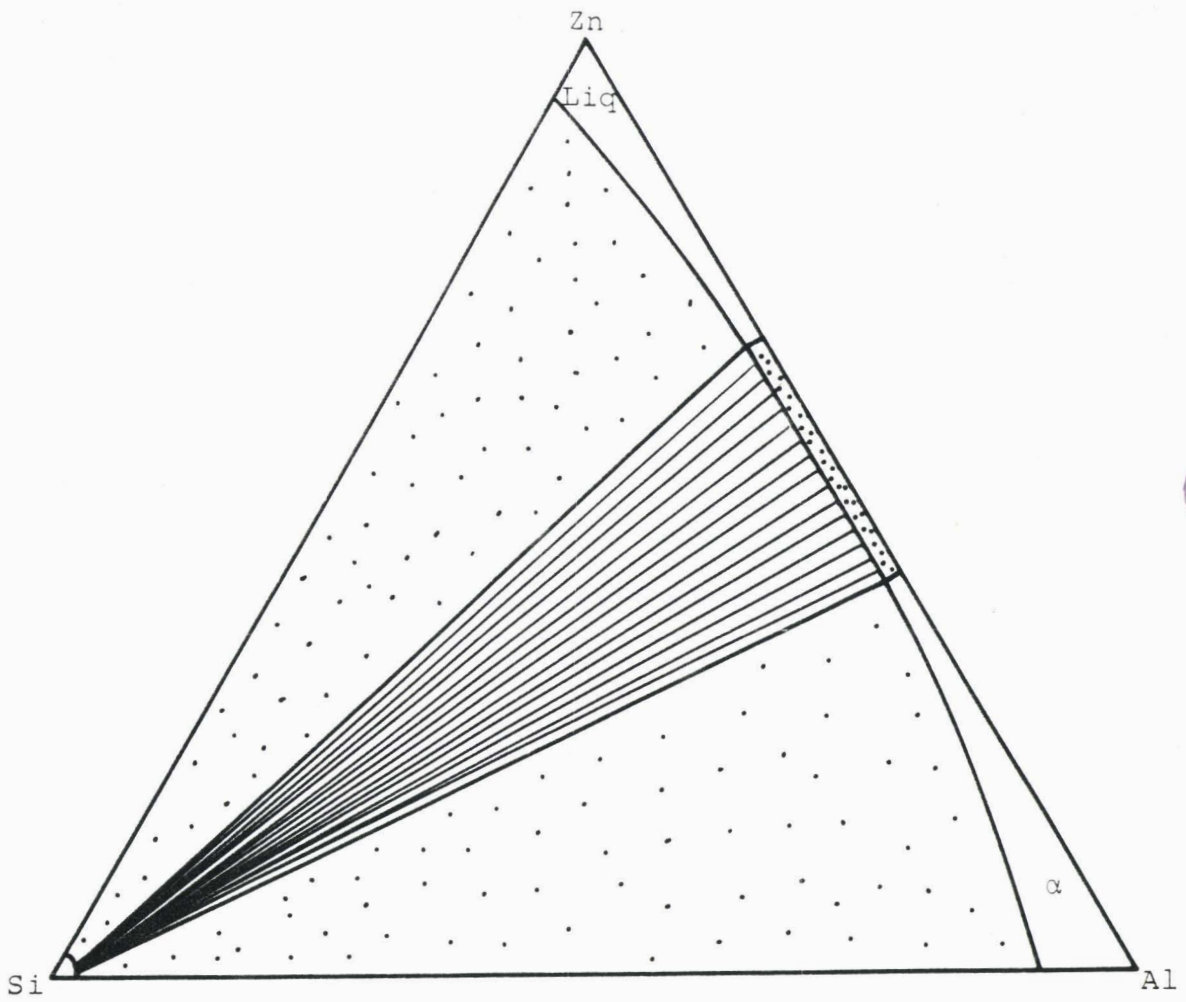
figure 17

diagramme schématique présentant les relations entre les phases solides du système ternaire Fe-Al-Si d'après Rivlin et al [51]

I.5.2.4. Le diagramme Zn-Al-Si (figure 18)

Il n'existe aucune détermination de ce diagramme dans la littérature, mais il est néanmoins possible d'en obtenir une description qualitative relativement complète à partir des données disponibles relatives aux trois systèmes binaires et de l'hypothèse, vérifiée expérimentalement, de la non existence de composés ternaires.

Le diagramme peut être représenté schématiquement à la température de 460°C sur la figure 18.



domaines:  monophasé  biphasé  triphasé

figure 18

tracé schématisé du diagramme Zn-Al-Si
coupe isotherme à 460°C

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- |1| A.A. HERSHMANN : Alloy formation in hot dip galvanizing : short review. 8 intern. Conf. on Hot dip galvanizing, London, June 1967.
Industrial newspapers Ltd, pp.3-28.
- |2| J. PELERIN : Thèse Lille 1983 (France).
- |3| D. HORSTMANN, F.K. PETERS : Der Angriff von eisengesättigten Zinkschmelzen auf Eisen im temperaturbereich von 540 bis 740°C. Arch. Eisenhüttenwes, 40, 1969, p.621-626.
- |4| D. HORSTMANN : Reaction between liquid zinc and silicon free and silicon containing steels. Symposium CRM-ILZRO (1975) Liège.
- |5| R.W. SANDELIN : Galvanizing characteristics of different types of stell. Wire Et. Wire Prod., 15, Déc.1940, p.721-749.
- |6| P. DREULLE, N. DREULLE : Galvanizing behavior of constructional steels. Symposium galvanizing Si containing steels. Liège 1975.
- |7| D. HORSTMANN : The effect of the silicon content of iron and steel on the hot dip galvanizing process. inter. galva. Madrid 4, oct.1976, p.19-26.
- |8| N. DREULLE, P. DREULLE, J.C. VACHER : Das Problem der seuerverzinkung von Silizium haltigen stählen. Rev. metal., n°9, Vol.34, Janv.80, p.834.
- |9| P. DREULLE, J.C. VACHER, R. SOKOLOWSKI : Galvanisation des aciers au silicium. Etude comparative des prises de zinc dans un bain de zinc classique et dans un bain Polygalva. 1982, p.1-24.
- |10| M.A. GHONIEM, K. LOHBERG : Uber die bei der Feuerverzinkung entstehenden l_p und l_k schichten. Metall., 26, 1972, p.1026-1030.
- |11| G.J. HARVEY : Some special Factors in hot dip galvanizing. J. Austr. inst. Metals, 7, 1962, p.17-26.

- [12] C. ALLEN, J. MACKOWIAK : The application of the inertmarker technique to solid/solid and solid/liquid, iron/zinc couples. J. inst. Metals, July 1963, 91 (11), p.369-372.
- [13] C. ALLEN, J. MACKOWIAK : A study of the influence of various intermetallic iron-zinc layers on the rates of attack of solid iron by liquid zinc. Corrosion Sci.,3(2), June 1963, p.83-97.
- [14] L.P. DEVILLERS, P. NIESSEN : Etude de la galvanisation des aciers au silicium, Mém. Scient. Rev. Met. LXXI, n°11, 1974.
- [15] L.P. DEVILLERS, H. GUTTMAN, P. NIESSEN : The mechanism of excessive coating growth on silicon steels in hot dip galvanizing. Seminar on galvanizing of silicon containing steels. Liège, 1975.
- [16] J. MACKOWIAK, N.R. SHORT : Metallurgy of galvanised coatings. International Metal Reviews, n°1, 1979.
- [17] A. FERRIER, F. GALDON : Etude fondamentale de la galvanisation. Convention CECA. Rapport IRSID 1979.
- [18] D. QUANTIN, F. GALDON : galvanizing of high carbon hard steels. 1985, p.1-8.
- [19] J. PELERIN, J. HOFFMANN, V. LEROY : The influence of silicon and Phosphorus on commercial galvanization of mild steels. Metall. Heft 9, 35, 1981, Seite 870.
- [20] GALDMAN, HOLMES, PICKERING : J. Iron steel institute. 211, 1973, 765.
- [21] J.J. SEBISTY, G.E. RUDDLE : Research Report N° R 25, Dept. of energy, Mines and Ressources, Mines Branch, Oltawa 1972.
- [22] WARNECKE, MEYER, SELIGE : Hot dip galvanizing of hot-rolled strip made from continuously cast steel-paper presented at intergalva, London 1982.
- [23] HANSEL :Thick and irregular galvanized coatings paper presented at intergalva, London 1982.
- [24] M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY : An investigation of the phase constitution of iron-zinc-aluminium at 450°C. Z. Metallkde Bd 64, 1973, H6, p.419-427.

- |25| D. HORSTMANN : Reaction between iron and molten zinc, Published by zinc development Association (1978).
- |26| H. YAMAGUCHI, Y. HISAMATZU : Reaction Mechanism of the sheet galvanizing. Trans. ISIJ, Vol. 19, 1979.
- |27| K. OZINSKI : Thèse Budel-Dorplein, April 1983.
- |28| J.Y. DAUPHIN, M. BRETEZ, J. FOCT : Phénomène de fissuration induits dans un alliage Fe-Si à 500 et 700°C par le zinc en phase vapeur, à paraître.
- |29| D. HORSTMANN : Arch. Eisenhüttenwes, 27, 1956, p.297-309.
- |30| D. HORSTMANN, MOLISSA : Arch. Eisenhüttenwes, 27, 1956, p.413-418.
- |31| D.C. PEARCE : galvanizing of silicon steels research : past, present and futur Seminar on galvanizing of silicon containing steels, Liège, Mai 1975.
- |32| H. GUTTMAN, P. NIESSEN : Galvanizing silicon steels in aluminium containing baths. Proceeding of the symposium CRM-ILZRO (Liège 1975).
- |33| W. KOSTER, T. GODEKE : Das Dreistoffsystem Eisen-silicium-zink. Z. Metallkde Db 59, 1968, H8, p.605-613.
- |34| W. KOSTER : Metallurgia, Déc. 1969, p.219-229.
- |35| O. KUBASCHEWSKI : Iron based binary diagrams, Springer Verlag, Berlin 1982.
- |36| L. KAUFMAN : Calphad 3, 1979, p.45-76.
- |37| R.SCHMID : Calphad 5, 1981, p.255-266.
- |38| P.J. GELLINGS : Mechanism of the reaction between iron and liquid zinc : questions and problems. Proceedings seminar on galvanizing silicon containing steels, Liège 1975, p.69-85.
- |39| A. FERRIER : Mem. Sci. Rev. Met., 75, 1978, p.307-326.
- |40| J.Y. DAUPHIN, P. PERROT : Thermodynamique de la décomposition métastable de la solution solide de zinc dans le fer equilibres + dans le système Fer-Zinc. Annales de chimie, 7, 1982, p.681-688.
- |41| P. REUTNER, H.J. ENGELL : Arch. Eisenhutten, 51, 1980, p.457-462.

- |42| J.Y. DAUPHIN : Communication interne.
- |43| ASTM : X Ray powder data file (inorganic volume (1967)
n° 6-696 Fer -Fe; n°4-831 Fer Zn.
- |44| J. SCHRAMM : Z. Metallkde, 30, 1938, 122.
- |45| G. BASTIN, F. VAN LOO, G. RIECK : Z. Metallkde, 65, 1974,
p.656.
- |46| G. BASTIN, F. VAN LOO, G. RIECK : Z. Metallkde, 68, 1977,
p.359.
- |47| P. BROWN : Acta cryst. 15, 1962, 608.
- |48| J.L. MURRAY : Bull alloy phase diag., 4, 1983, p.55-73.
- |49| J.L. MURRAY, A.J. Mc ALISTER : Bull. Alloy phase diag.,
5, 1984, p;74-84.
- |50| W. KOSTER, T. GODECKE : Das dreistoffsystem Eisen-Aluminium-
Zink. Z. metallkde. Bd 61, 1970, H9 p.649-658.
- |51| V.G. RIVLIN, G.V. RAYNOR : Critical evaluation of constitu-
tion of aluminium - iron - silicon system. International
metals reviews, n°3, 1981, p.133-152.
- |52| P. PERROT : Communication interne.

C H A P I T R E I I

REACTIVITE D'ALLIAGES FER-SILICIUM DANS

DES BAINS DE ZINC A 460°C

PLAN DU CHAPITRE II

INTRODUCTION

II.1. RELATION ENTRE LES CHEMINS DE DIFFUSION ET LES MORPHOLOGIES DES COUCHES DE REACTION

- II.1.1. Trajet d'analyse et chemin de diffusion
- II.1.2. Diffusion dans un système ternaire
 - II.1.2.1. Traversée d'un domaine biphasé
 - II.1.2.2. Traversée d'un domaine triphasé
 - II.1.2.3. Formation d'un constituant type diffus
 - II.1.2.4. Formation d'îlots

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- II.2.1. Elaboration des alliages Fe-Si synthétiques
- II.2.2. Traitements des échantillons
- II.2.3. Caractérisation des alliages

II.3. ESSAIS REALISES SUR LES ALLIAGES Fe-Si EN BAIN DE ZINC PUR

- II.3.1. Basses teneurs en silicium (inférieures à 2 % at. Si)
 - II.3.1.1. Alliage à 0,55 % Si
 - II.3.1.2. Alliages à 0,68 % et 1,64 % Si
- II.3.2. Fortes teneurs
 - II.3.2.1. Alliage à 5,81 % at. Si
 - II.3.2.2. Alliage à 11 % at. Si
 - II.3.2.3. Alliage à 16,45 % at. Si
 - II.3.2.4. Alliage à 21,51 % at. Si

II.4. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES MECANISMES
INTERVENANT LORS DE A REACTION

II.4.1. Attaque parabolique pour les alliages basses
teneurs en silicium

II.4.2. Zone d'attaque linéaire

II.4.3. Cinétique pour les alliages à fortes teneurs
en silicium

II.5. VERIFICATION DU MECANISME DE REACTION PRECEDEMMENT
PROPOSE PAR LES MESURES DE CINETIQUE

II.5.1. Les alliages synthétiques

II.5.2. Les aciers

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le but de cette étude était d'analyser et de comparer la réactivité d'alliages synthétiques fer/silicium dans le zinc liquide pur et dans un bain de zinc additionné d'aluminium, de teneur comparable à celle utilisée dans le procédé POLYGALVA.

De nombreux auteurs ont rapporté des résultats d'essais pratiqués dans des bains de zinc pur sur des aciers industriels (chapitre I) et l'effet du silicium sur la nature et la morphologie des revêtements produits est bien connu (courbe de Sandelin), du moins jusqu'à des teneurs en silicium de l'ordre de 0,5 %.

Cependant, la composition complexe d'un acier industriel, l'intervention parfois mal connue de composants mineurs, font que ces résultats ne peuvent, en toute rigueur, être attribués à des réactions se produisant bien en système ternaire fer/zinc/silicium.

L'effet du silicium en teneurs très élevées n'a pas été étudié dans les conditions de galvanisation [1], mais la très grande solubilité du silicium dans le fer (26 % at. Si) laissait entrevoir des possibilités de réaction contrastant fortement avec les phénomènes déjà connus. Aussi avons-nous été conduit à élaborer certains alliages fer/silicium à fortes teneurs, afin d'examiner leur réactivité avec le zinc liquide. L'effet modérateur de l'aluminium présent dans les bains de zinc méritait également d'être étudié à partir des alliages synthétiques Fe-Si situant l'étude dans un système quaternaire. Les nombreux travaux consacrés au rôle de l'aluminium dans la galvanisation des aciers au silicium (chapitre I) ont servi de base à l'interprétation de nos résultats.

II.1. RELATION ENTRE LES CHEMINS DE DIFFUSION ET LES MORPHOLOGIES DES COUCHES DE REACTION

II.1.1. TRAJET D'ANALYSE ET CHEMIN DE DIFFUSION

Il est important pour la compréhension de ce chapitre de distinguer les deux notions.

Le trajet d'analyse matérialisé sur les micrographies par une ligne blanche représente l'ensemble des points d'analyses faites par microsonde électronique à travers les couches de diffusion.

Le chemin de diffusion représente la transposition dans le domaine des concentrations de plusieurs trajets d'analyses effectués à travers une même couche de diffusion. Son caractère statistique résulte du fait que son exactitude dépend de la morphologie du revêtement. En effet lorsque l'on étudie la diffusion dans un système binaire, les interfaces sont obligatoirement planes puisque les compositions de part et d'autre de chaque interface sont fixées quel que soit l'endroit où se fait l'analyse. Dans ce cas qui est le plus simple, un chemin de diffusion est obtenu à partir d'un seul trajet d'analyse. En revanche dans un système ternaire l'interface de deux phases en équilibre n'est pas obligatoirement plane en raison du degré de liberté supplémentaire qui rend possible l'équilibre des deux phases pour des concentrations différentes. Le chemin de diffusion caractérisant la réaction ne peut donc être obtenu qu'à partir de plusieurs trajets d'analyse.

II.1.2. DIFFUSION DANS UN SYSTEME TERNAIRE

La traversée d'une interface qui, par nature, n'a pas de dimensions dans une couche de diffusion se traduit, dans le diagramme ternaire, par la traversée d'un domaine biphasé

ou triphasé. Ces traversées sont représentées en tirets sur les diagrammes. En revanche, la traversée d'une phase ou d'un mélange qui occupe un certain volume dans une couche de diffusion se traduit dans le diagramme ternaire, par la traversée d'un domaine monophasé ou biphasé. Ces traversées sont représentées en traits pleins sur les diagrammes.

Les morphologies possibles des couches de diffusion dans un système ternaire ont été décrites par Clarke [2]. Nous examinons celles que nous avons observées lors de notre étude.

II.1.2.1. Traversée d'un domaine biphasé

Nous avons schématisé sur la figure 1 les deux types de traversée de l'interface correspondant aux deux morphologies distinctes.

Lorsque l'interface est plane (figure 1a) la ligne 1-2 représente une ligne de conjugaison du diagramme. Le domaine biphasé α - β est réduit à un plan dans la couche de réaction.

Pour une interface sinueuse la ligne 1-2-3 n'est pas une ligne de conjugaison et n'a aucune raison d'être droite. Chaque point de cette ligne correspond à un plan parallèle à l'interface d'origine. La position du point correspondant, par exemple le point 2 sur la figure 1b est déterminé par la règle des moments relativement aux concentrations des phases α et β . Les points limites correspondent aux phases pures : point 1 pour le premier plan ne contenant que α , point 3 pour celui ne contenant que β .

II.1.2.2. Traversée d'un domaine triphasé

Une interface peut également se présenter sous un aspect sinueux tronqué (figure 1c) ; le chemin de diffusion correspondant est le suivant : départ du domaine monophasé α (point 1) entrée dans le domaine biphasé α - β (ligne 1-2-3) rencontre du domaine triphasé α - β - γ (point 3) et enfin arrivée dans le domaine monophasé β .

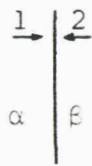
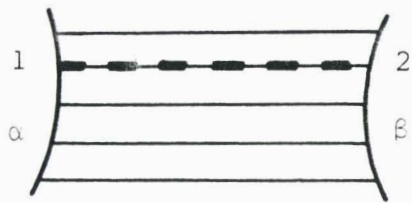


figure 1-a
interface plane

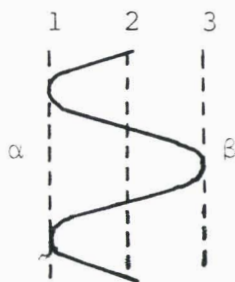
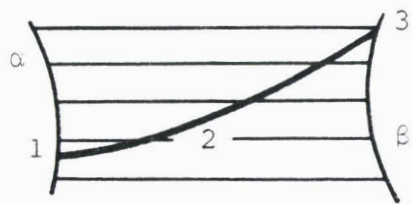


figure 1-b
interface à ondulations

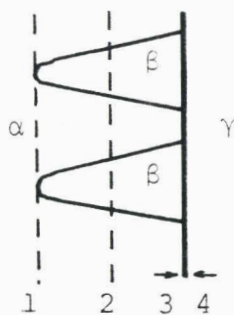
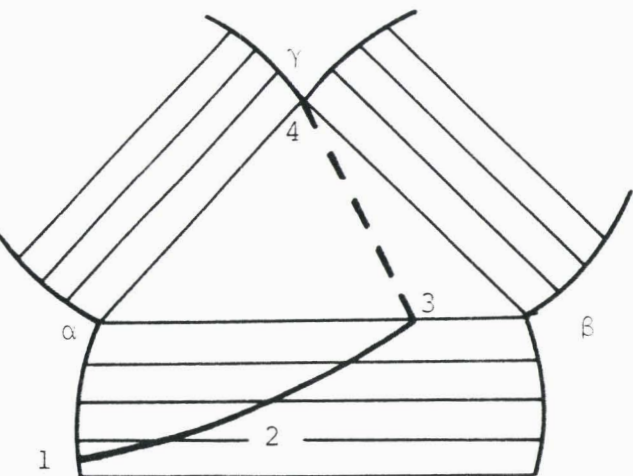


figure 1-c
ondulations tronquées

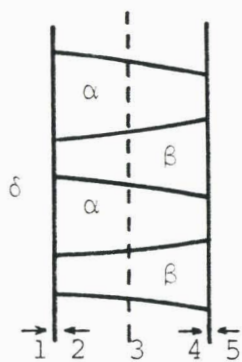
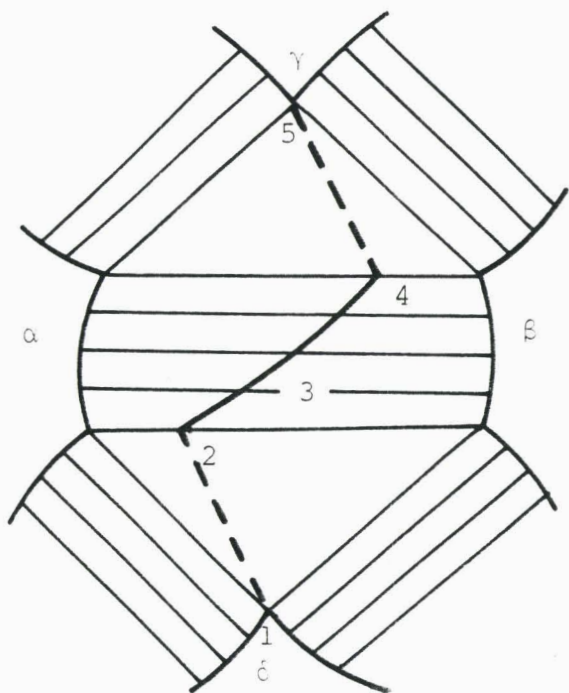


figure 1-d
double troncature



figure 1
chemins de diffusion dans un diagramme ternaire et morphologie des interfaces

Notons que lorsqu'un chemin de diffusion traverse un domaine triphasé (ligne 3-4 de la figure 1c) l'interface est toujours plane car dans un domaine triphasé, le potentiel chimique de chaque constituant ne varie pas. Il est en effet aberrant de concevoir une région ayant une étendue spatiale dans laquelle les potentiels chimiques sont tous constants, puisque le moteur de la diffusion est le gradient de potentiel chimique.

La figure 1d est une généralisation de la précédente. Les ondulations de l'interface sinueuse sont tronquées deux fois, le chemin de diffusion part de δ , traverse le domaine triphasé α - δ - β (ligne 1-2), le domaine biphasé α - β (ligne 2-3-4), de nouveau un domaine triphasé α - β - γ (ligne 4-5) et arrive dans le domaine monophasé γ .

II.1.2.3. Formation d'un constituant type Δ diffus

La traversée d'un domaine triphasé ne se fait pas obligatoirement d'un côté vers un sommet ou inversement; elle peut se faire d'un côté vers un autre côté du triangle comme le traduit la figure 2. Le chemin 3-4, qui représente un tel trajet, correspond à la traversée d'une interface plane, ce qui est normal dans un domaine triphasé, mais qui sépare deux régions biphasées.

La morphologie des régions biphasées peut présenter plusieurs aspects différents : soit une juxtaposition de cristaux bien formés, chacun pouvant être analysé séparément à la microsonde électronique, soit une juxtaposition de microcristaux qui ne sont résolubles qu'avec un grossissement plus important, par microscopie électronique [3].

La "phase" Δ diffus qui apparaît lors des expériences de diffusion du zinc dans un alliage Fe-Si est un mélange biphasé de ce genre formé de microcristaux. La figure 2 montre plusieurs morphologies pouvant correspondre à un même chemin de diffusion.

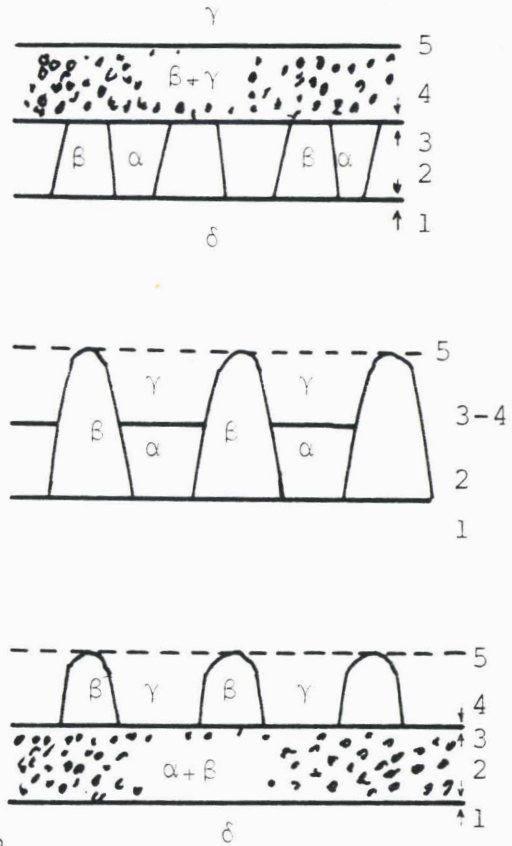
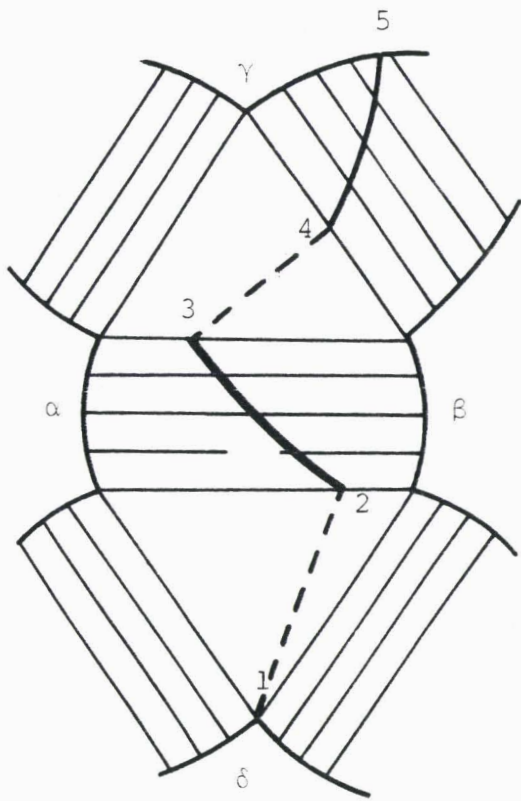


figure 2

morphologies possibles pour un chemin de diffusion donné

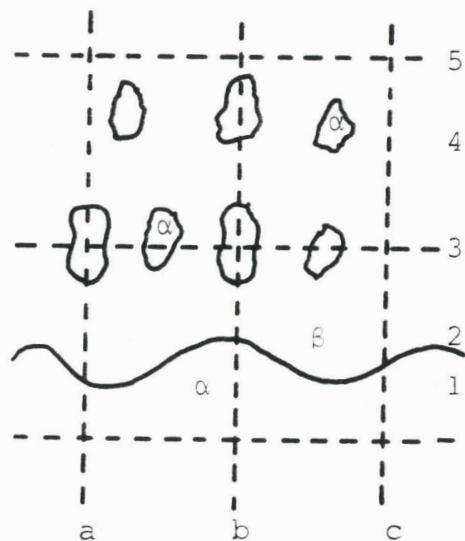
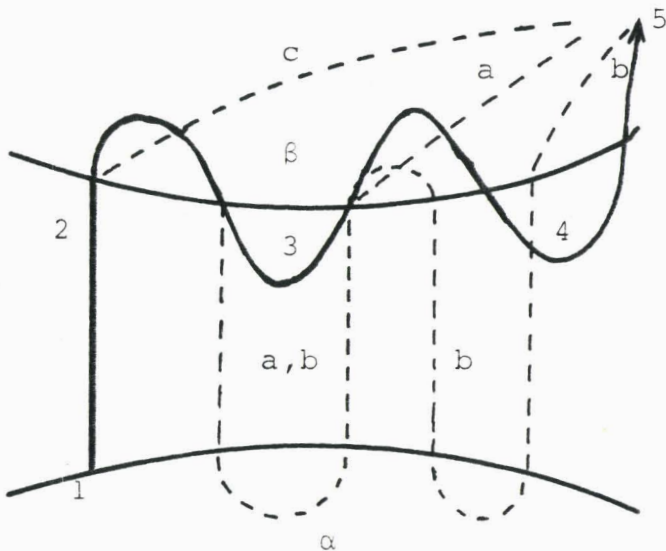


figure 3

chemin de diffusion (en traits pleins) et chemin d'analyse (en pointillés) en présence d'ilots

II.1.2.4. Formation d'îlots

Il n'y a pas de différences fondamentales entre la formation d'îlots d'une phase α noyée dans une matrice β (figure 3) et celle d'oscillations dans l'interface $\alpha-\beta$. En présence d'îlots, le chemin de diffusion part d'une phase α pénètre dans le domaine biphasé $\alpha-\beta$ puis effectue une ou plusieurs oscillations entre les domaines monophasé et biphasé.

Dans ce cas de figure, les chemins de diffusion sont différents des trajets d'analyse comme il est aisé de s'en rendre compte si l'on compare les deux chemins d'analyse a et b de la figure; le chemin c ne traversant pas d'îlots se situe entièrement dans le domaine β tandis que le chemin b, partant de α , suit en traversant l'interface matrice-îlot une ligne de conjugaison $\alpha-\beta$ dans le diagramme, décrit une boucle dans le domaine β , ce qui correspond à la traversée de l'îlot.

La traversée de plusieurs îlots disposés en chapelet se traduit sur le diagramme ternaire par des allers et retours entre les domaines monophasés α et β . Chaque traversée d'îlots ou de matrice se traduit par une boucle dans le domaine monophasé correspondant, et chaque traversée d'une interface îlot-matrice se traduit par la traversée du domaine biphasé le long d'une ligne de conjugaison entre α et β .

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1. ELABORATION DES ALLIAGES Fe-Si SYNTHETIQUES

Des alliages monophasés α , α' , du système binaire fer - silicium ont été réalisés à partir de poudres. Les éléments utilisés sont de pureté supérieure ou égale à 99,99 %. Après pesée, les poudres ont été longuement mélangées dans un mélangeur rotatif puis comprimées sous 350 MPa pendant 5 minutes. Les pastilles obtenues sont fondues par induction dans un creuset réfractaire sous un flux d'argon. Le mélange est maintenu à l'état liquide pendant une minute, refroidi à l'air jusqu'à 800°C environ puis trempé à l'eau. Le lingot est homogénéisé dans un four à atmosphère d'argon à 1250°C pendant 48 heures. Le refroidissement s'effectue four coupé. Cette méthode d'élaboration permet d'obtenir des alliages de très bonne homogénéité comme l'indique le tableau des concentrations (tableau I). Notons que l'élaboration à partir de silicium et de fer en morceaux nécessite des temps de fusion et de maintien à haute température trop importants pour éviter une oxydation. De plus l'homogénéité est nettement moins bonne que dans le cas précédent.

II.2.2. TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS

Les lingots élaborés sont tronçonnés en rondelles de 30 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, figure 4. Les faces principales sont polies au papier abrasif jusqu'au grain 1000. Les échantillons sont ensuite traités par la procédure classique de fluxage :

- Dégraissage alcalin à 50°C, 30 minutes
- rinçage
- décapage acide à température ambiante pendant 15 minutes (HCl 50 % en volume + 2g/l d'hexaméthylène-tétramine)

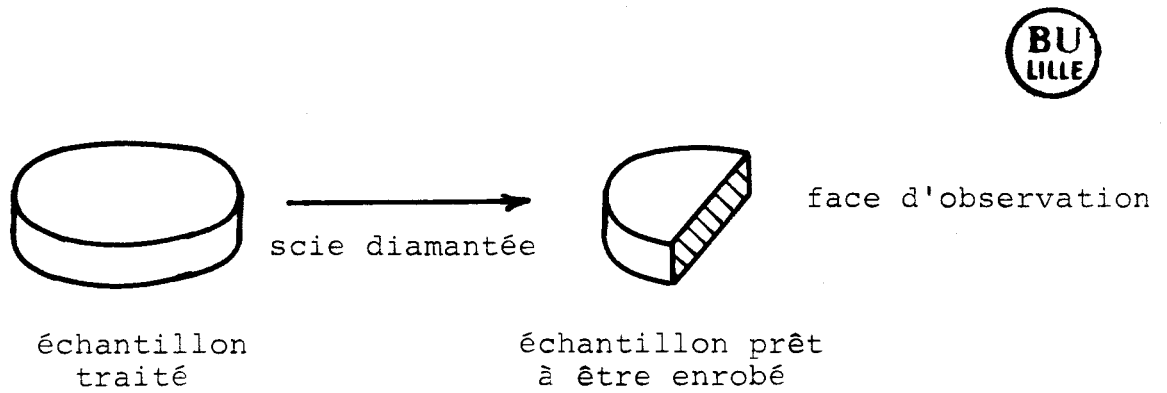
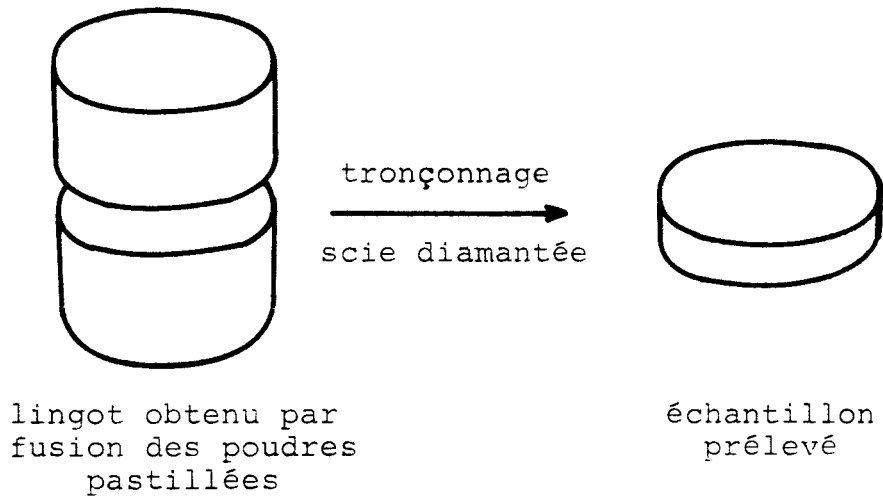


figure 4
préparation des échantillons

- rinçage à l'eau courante
- fluxage ($ZnCl_2 + NH_4Cl$) à température ambiante pendant 5 minutes
- étuvage à $120^\circ C$ pendant 30 minutes

Les traitements de galvanisation s'effectuent dans un creuset en silimanite contenant un litre de zinc pur ou allié à $460^\circ C \pm 1^\circ$ pour des durées déterminées. Les échantillons traités sont essorés lors de leur retrait.

II.2.3. CARACTERISATION DES ALLIAGES

Les différents alliages ont fait l'objet d'une étude micrographique afin de vérifier le caractère monophasé du matériau et l'absence d'oxydes ou de défauts éventuels provenant de l'oxydation superficielle du lingot lors des différents traitements thermiques d'élaboration et d'homogénéisation.

Les concentrations (*) ont été déterminées par de nombreuses analyses ponctuelles effectuées à la microsonde. L'homogénéité vérifiée sur plusieurs rondelles du lingot s'est révélée très satisfaisante. De plus des mesures complémentaires en diffraction X ont permis de confirmer l'homogénéité locale (1 mm^2) de la ferrite par la forme effilée des pics de diffraction et la concentration des alliages par le paramètre de maille en se référant aux travaux de A. Weill [4].

Nous avons également mesuré la taille de grain (tableau I) qui, de façon générale, croît avec la concentration en silicium. En effet pour les pourcentages inférieurs à environ 4 % Si at. la taille de grain est diminuée par la traversée du domaine γ du diagramme Fe-Si lors des différents traitements thermiques. En revanche pour les concentrations comprises entre 4 et 25 % Si at. nous observons des grains d'assez grande taille puisque l'alliage ne subit aucune transformation de phase à l'état solide.

** Dans la suite du texte nous exprimerons les concentrations en pourcentages atomiques.*

II.3. ESSAIS REALISES SUR LES ALLIAGES Fe-Si

EN BAIN DE ZINC PUR

Des temps de traitement de 8 à 30 minutes ont été réalisés à la température de $460^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Certains échantillons ont subi après traitement un refroidissement à l'air, d'autres ont été trempés à l'eau sans que des variations de morphologies notablement différentes soient obtenues. Les comportements observés nous ont conduit à ranger les alliages en deux classes distinctes : les basses teneurs en silicium et les fortes teneurs.

II.3.1. BASSES TENEURS EN SILICIUM (INFERIEURES A 2 % at. Si)

II.3.1.1. Alliage à 0,55 % Si

Cette concentration correspond à celle d'aciers, dont la concentration en silicium les situe au-delà du pic de Sandelin. Les morphologies obtenues pour les deux temps de traitement de 8 mn et 30 mn sont représentées sur les figures 5 et 6.

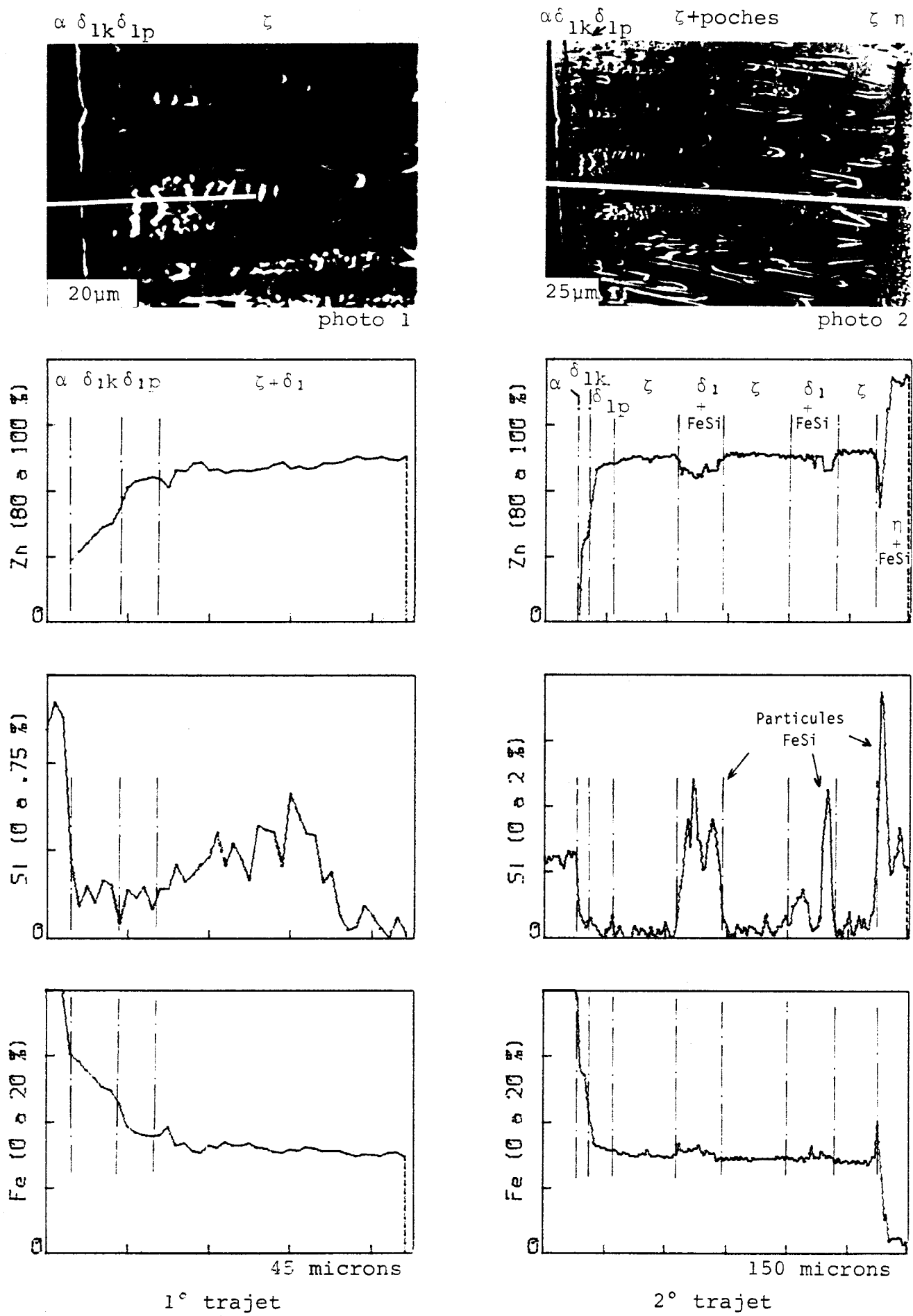
* Au bout de 8 mn, on trouve un revêtement dont la structure est en cours d'évolution du fait du changement de morphologie qui n'intéresse que le constituant ζ : en effet, les cristaux ζ viennent de se rejoindre et se souder formant une couche étanche au liquide du bain. Au bout de 8 mn, la couche δ_1 , d'aspect compact, atteint une épaisseur moyenne de $20 \mu\text{m}$. Le reste du revêtement est constitué par une couche polyphasée que nous baptisons provisoirement C_p d'environ $160 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Il est visible que cette couche est formée presque en totalité par de grands cristaux ζ orientés perpendiculairement à la surface qui se sont rejoints et soudés par croissance au cours de la réaction. Entre ces cristaux on trouve des "poches" qui, à la température de traitement, étaient remplies de liquide et de petits cristaux δ_{1p} provenant de la désagrégation de la couche δ_{1p} compacte au contact du liquide. Ces poches une fois isolées du bain continuent de s'enrichir en fer et

en silicium, favorisant le développement et donc la coalescence des petits cristaux δ_{1p} dans des conditions d'équilibre instable. Notons également que dans ces poches, ou dans les joints des cristaux ζ mal soudés, on observe quelques rares précipités FeSi de faible taille ($\approx 0,5 \mu\text{m}$ pour les plus gros). La présence ou les vestiges de ces poches donnent un aspect très découpé de l'interface δ_{1p}/C_p . La zone 1 de la photo montre une poche entièrement transformée. L'aspect granuleux est dû à la forme irrégulière et à l'hétérogénéité en concentration des cristaux δ_{1p} développés à partir du liquide. La majorité de ces poches présentent des cavités plus ou moins importantes apparues lors de la solidification finale. Ces porosités constituent une preuve supplémentaire de la présence de liquide dans le revêtement pendant le traitement.

Nous avons représenté sur la figure 5 les résultats de microanalyse concernant deux trajets d'analyse matérialisés sur les photos par un trait blanc.

- 1er trajet

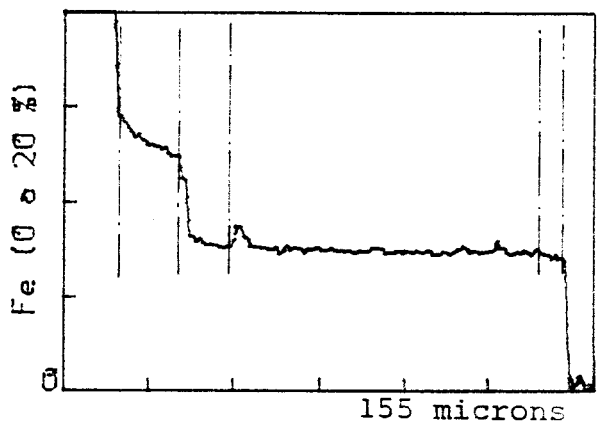
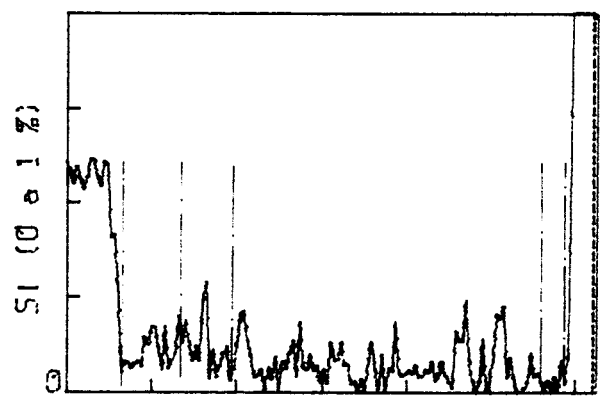
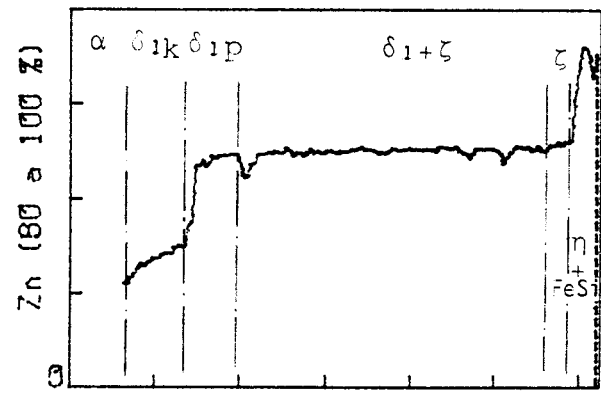
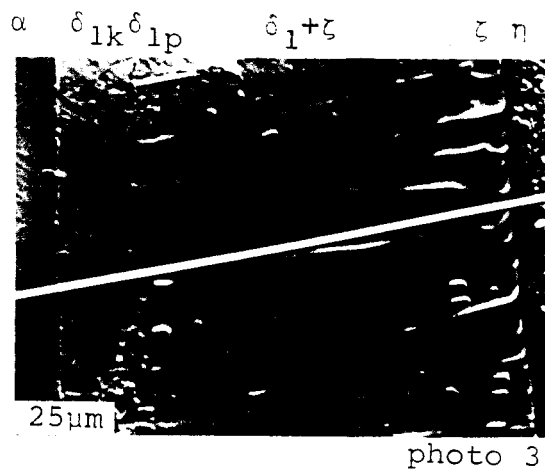
La traversée de la couche compacte δ_{1k} révèle un gradient important en zinc et en fer et une concentration moyenne en silicium de 0,15 % at. Si. Après la couche δ_{1k} compacte nous traversons un cristal δ_1 d'aspect différent. L'analyse de cette zone donne une composition moyenne de 90,8 % at. en zinc et de 0,15 % at. de silicium, ce qui peut être attribué sans équivoque à la phase δ_{1p} : ceci corrobore l'idée que les cristaux présents dans les poches résultent de la désagrégation de la phase δ_{1p} . Le trajet d'analyse traverse ensuite une poche, visible sur la photo, et montre que les cristaux émergeant des porosités correspondant également à la phase δ_{1p} subissent un enrichissement très net en silicium. Le trajet d'analyse rencontre ensuite la phase ζ mais l'interface δ_{1p}/ζ n'est pas indiquée nettement par la concentration en zinc. Il est préférable de se référer aux concentrations en fer et en silicium pour l'observer. Lors de la traversée de l'interface δ_{1p}/ζ la concentration en fer passe de 7,7 % à 7,5 % at. Les solubili-



BU
LILLE

figure 5

micrographies et profils de concentration en Zn, Si, Fe
 alliage à 0.55% at Si pour un traitement de 8 mn
 à 460°C dans un bain de zinc pur.



155 microns

figure 6

micrographie et profils de concentrations en Zn, Si, Fe
 alliage à 0.55% at Si pour un traitement de 30 mn
 à 460°C dans un bain de Zn pur

tés respectives en silicium des phases δ_1 et ζ sont de 0,5 % et 0,07 % at. environ.

- 2ème trajet

La traversée de δ_{1k} confirme bien l'importance du gradient en zinc (ou en fer) et la concentration moyenne en silicium de 0,15 % at. observée précédemment. Après la couche δ_{1k} l'analyse révèle une couche d'une dizaine de microns correspondant à la phase δ_{1p} . Un examen plus précis, à des grossissements plus importants, montre effectivement un aspect légèrement différent. La concentration en silicium est toutefois relativement faible puisque la formation de la phase δ_{1p} se fait, cette fois, par diffusion à partir de la phase ζ qui contient peu de silicium. L'enrichissement en silicium sera beaucoup plus lent.

On notera dès à présent les différences présentées par la concentration en silicium et par l'aspect morphologique de la phase δ_{1p} formée à partir d'une phase solide et celui du liquide sursaturé. Après cette couche δ_{1p} nous traversons la phase ζ avant de rencontrer une poche très étroite. La portion de profil correspondant indique qu'il s'agit de la phase δ_{1p} , cependant la concentration en silicium nous révèle qualitativement la présence de particules FeSi. Le trajet traverse de nouveau un cristal ζ et une poche, ce qui suggère les mêmes commentaires. La fin du trajet d'analyse se fait à travers un cristal ζ avant d'atteindre la phase η de surface riche en microparticules FeSi.

* Pour 30 mn la morphologie est différente. La couche δ_{1k} a une étendue plus importante (20 μm). Le reste du revêtement est constitué de longs et larges cristaux ζ soudés. On observe la présence de petits cristaux δ_1 sertis dans les cristaux ζ et donnant à la couche ainsi formée (75 μm) une constitution biphasée. Les "poches" rencontrées précédemment ont disparu; il ne reste que quelques joints épais entre les cristaux ζ mal soudés. Ces cavités, comme les poches, disparaîtront par croissance à partir de la phase Zn vapeur (si le liquide ne peut

pénétrer et si le temps de traitement est suffisamment long).

Les profils de concentration reportés sur la figure 6 montrent une couche δ_{1k} qui présente un faible gradient de concentration en fer si l'on se reporte au cas précédent (traitement 8 mn). Ces résultats de microanalyse montrent également que la couche suivante est effectivement biphasée $\delta_1+\zeta$. Il est difficile de dire si le caractère biphasé de cette couche résulte de la formation préalable des poches de liquide transformées en δ_{1p} (cas précédent). Enfin avant d'atteindre la couche η de surface nous observons une fine couche homogène ζ ($5\ \mu\text{m}$). Les fortes teneurs en silicium dans la couche η , confirment qualitativement la présence de microprécipités FeSi, que l'on retrouve d'ailleurs, très rarement, entre les anciens cristaux ζ .

Morphologie schématisée

* 8 mn

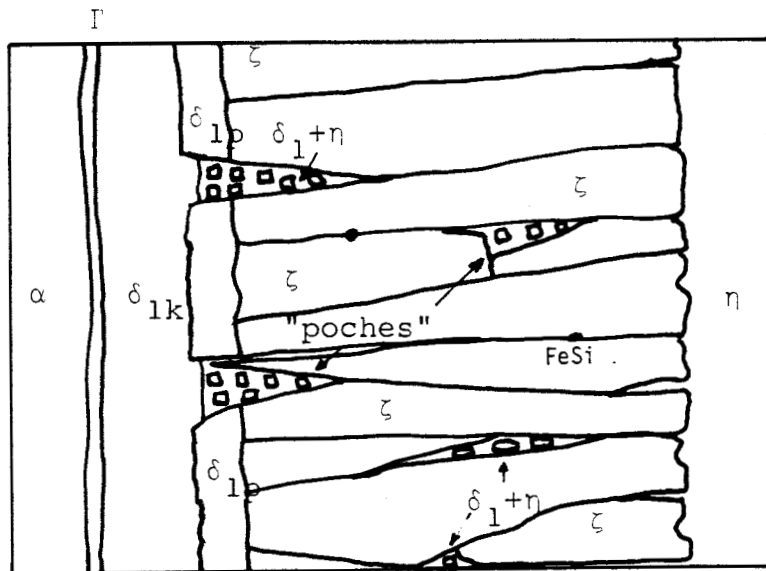


figure 7

alliage à 0.55% at Si traité 8 mn à 460°C
dans un bain de zinc pur

* 30 mn

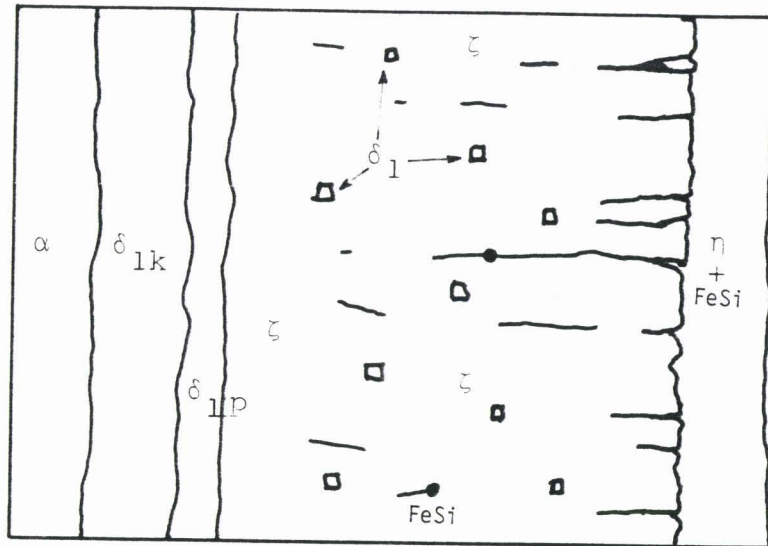


figure 8

alliage à 0.55% at Si traité 30 mn à 460°C
dans un bain de zinc pur



Chemin de diffusion

Ces deux types de morphologies du même alliage pour deux temps de traitement différents montrent que la structure au début de la réaction varie non seulement du point de vue de l'épaisseur des différentes couches mais également au niveau de la morphologie. La période durant laquelle cette variation a lieu est estimée d'après nos résultats à 10 mn (sur cet alliage). Nous essaierons plus loin d'en expliquer les raisons en proposant un mécanisme de réaction intervenant lors des traitements de fer-silicium dans le zinc pur. Nous présenterons le chemin de diffusion à partir du revêtement obtenu pour un temps de traitement de 30 mn. En effet pour ce temps on observe une couche relativement compacte qui traduit le fait que la diffusion en volume est établie. On peut alors interpréter les morphologies à partir d'un diagramme d'équilibre stable.

Chemin de diffusion sur un diagramme d'équilibre qualitatif et schématisé

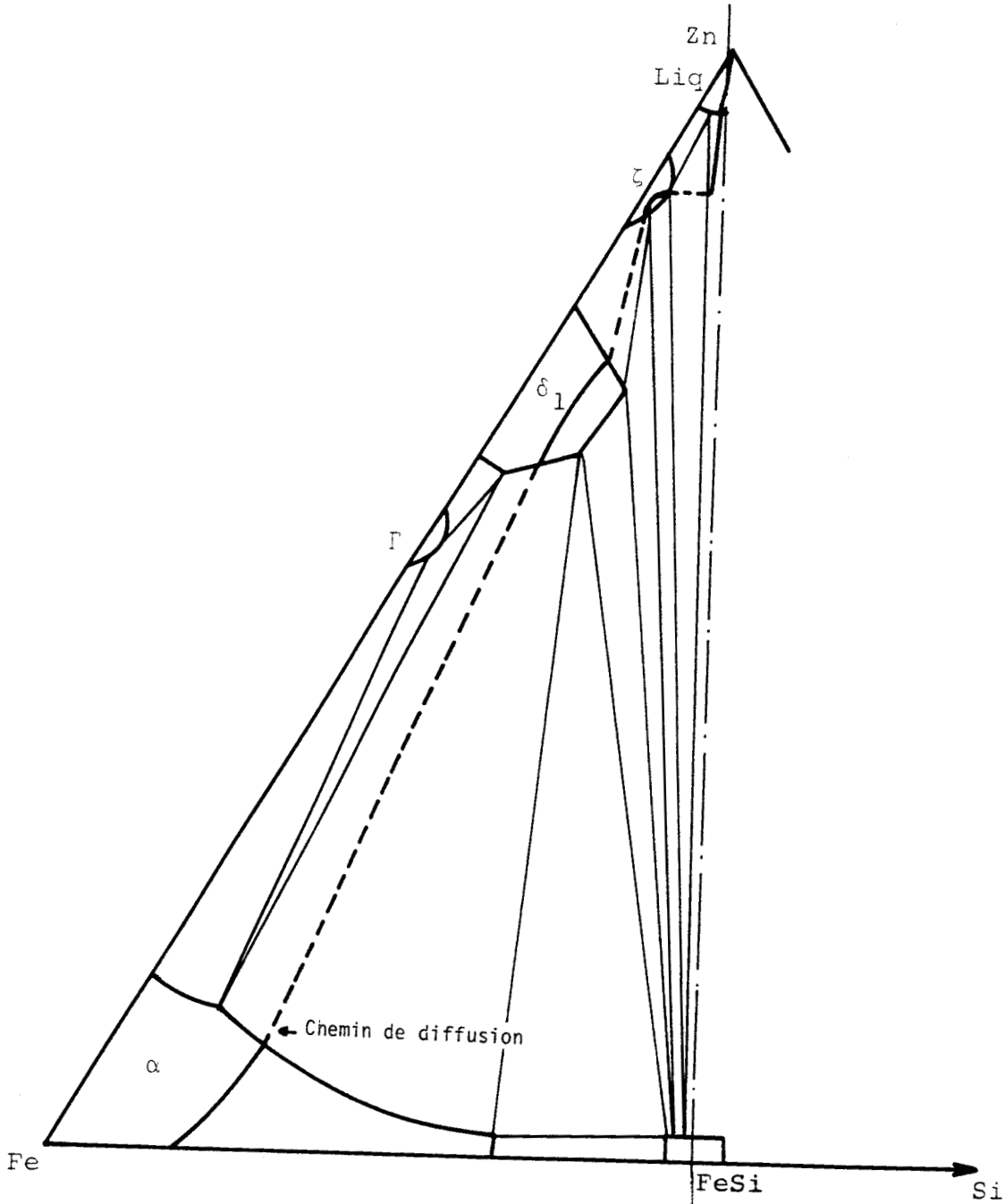
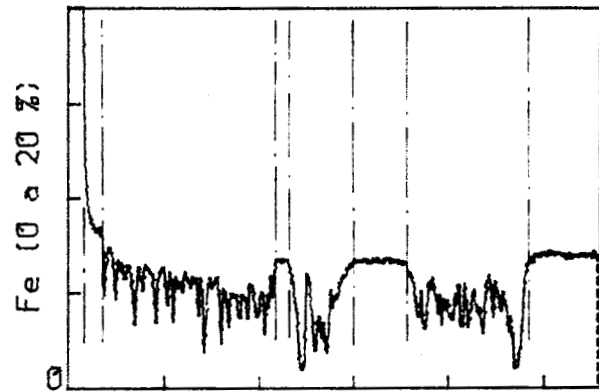
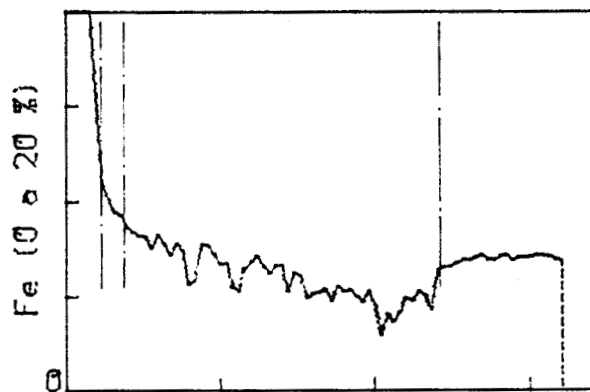
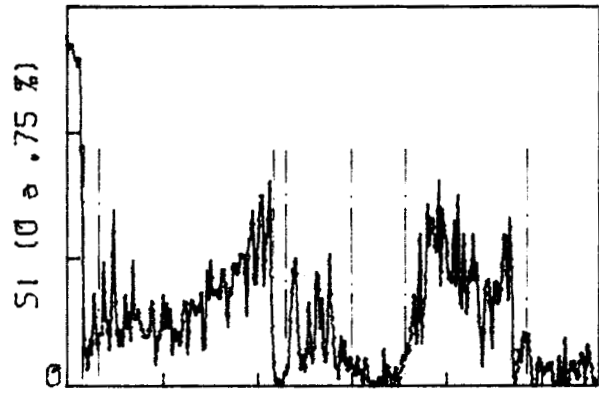
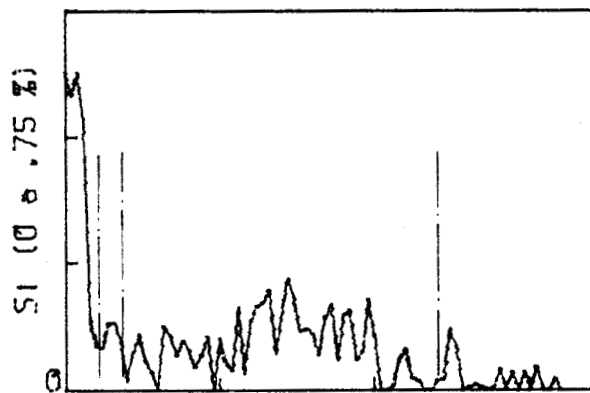
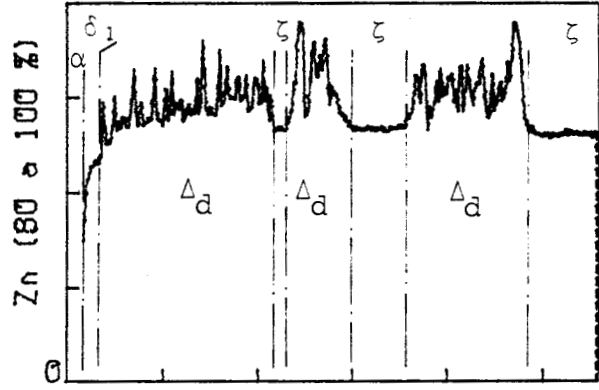
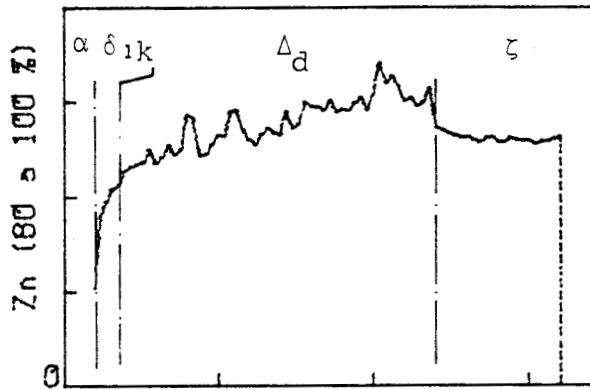
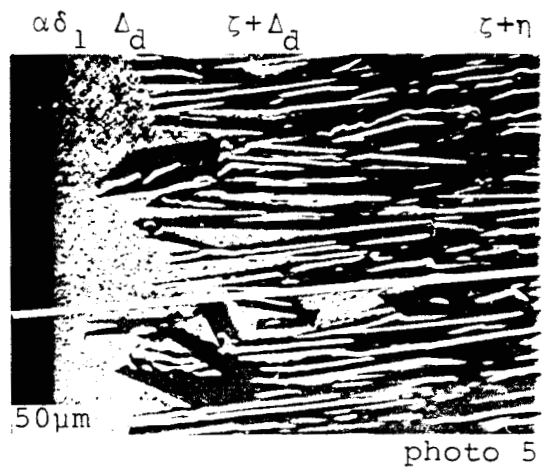
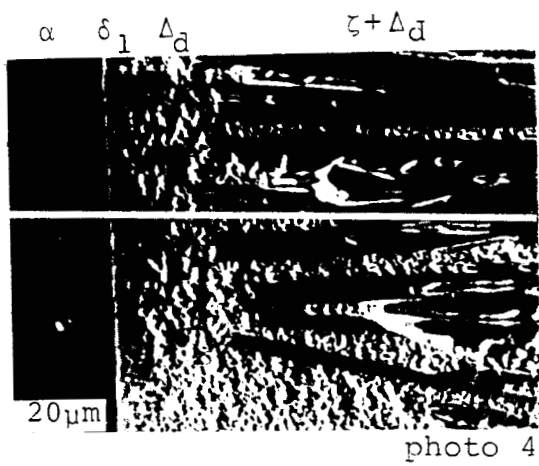


figure 9

chemin de diffusion correspondant
à un alliage à 0.55% at Si traité 30 mn à 460°C
dans un bain de zinc pur

II.3.1.2. Alliages à 0,68 % et 1,64 % Si

Ces alliages correspondent aux aciers au silicium dont la cinétique d'attaque est linéaire. Ces différentes durées de traitements à 460°C ont conduit à des structures du revêtement similaires. D'ailleurs contrairement au cas précédent la structure varie peu avec le temps de traitement. Les revêtements sont constitués d'une couche δ_1 compacte de très faible étendue (<10 μm) qui apparaît beaucoup plus fissurée pour le deuxième alliage. Cette couche δ_1 est suivie d'une bande biphasée constituée de petits cristaux δ_1 noyés dans une matrice η . L'étendue de cette bande augmente nettement plus avec la teneur en silicium du substrat qu'avec le temps de traitement. Ainsi pour les alliages à 0,68 % et 1,64 % respectivement la zone biphasée atteint une étendue moyenne de 20 à 30 μm et 80 à 100 μm pour 8 mn de traitement; 50 à 70 μm et 100 à 140 μm pour 30 mn. Ces innombrables petits cristaux, plus ou moins compactés donnent à la couche un aspect poreux ou effrité. L'interface de cette bande avec la couche δ_1 est très difficile à définir. En effet ces cristaux proviennent de la désagrégation de la couche δ_1 par effet mécanique du zinc liquide ou vapeur dans les microfissures (δ_1 de morphologie palissade). Le reste du revêtement est constitué dans les deux cas d'une épaisse couche polyphasée composée en majeure partie par de nombreux cristaux ζ noyés dans une matrice η . Les cristaux ζ sont de grande taille, allongés, anguleux et orientés perpendiculairement à la surface. On remarque d'emblée que malgré leur très grand nombre et le fait que certains d'entre eux se rejoignent et se soudent, ces cristaux ne forment pas une couche compacte. C'est pourquoi nous retrouvons des amas de petits cristaux δ_1 dans les poches et les interstices formés par les cristaux ζ . Il faut cependant noter qu'à partir d'une certaine profondeur du revêtement par rapport à α , qui croît avec le temps de traitement on ne retrouve plus ces cristaux δ_1 . La raison est assez difficile à découvrir. Nous émettons deux hypothèses : les cristaux ζ forment une couche assez imperméable pour empêcher la migration profonde des petits cristaux δ_1 ; les cristaux δ_1 se dissolvent lorsqu'ils



81 microns
8 mn

280 microns
30 mn

Figure 10

micrographies et profils de concentrations en Zn, Si, Fe
alliage à 0.68% at Si traité 8 mn et 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur

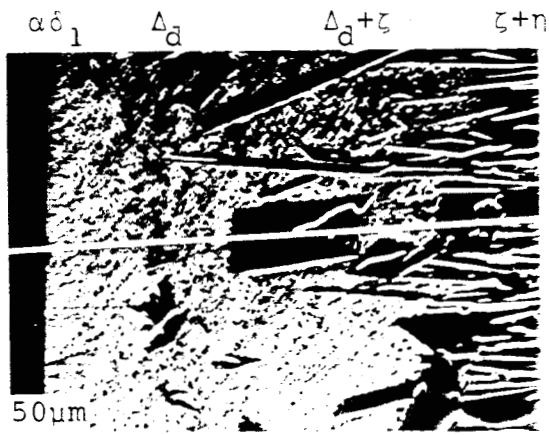


photo 6

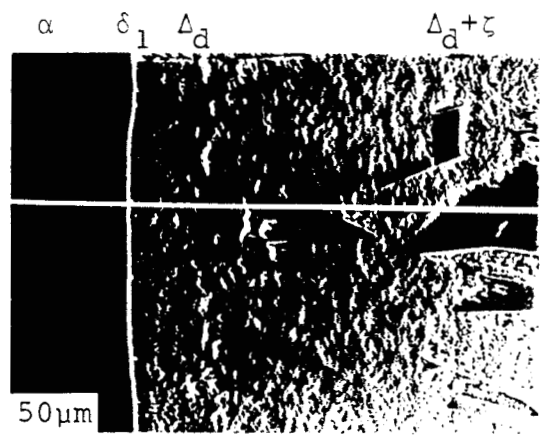
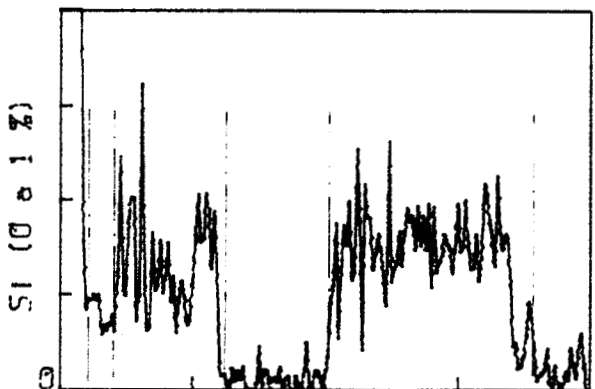
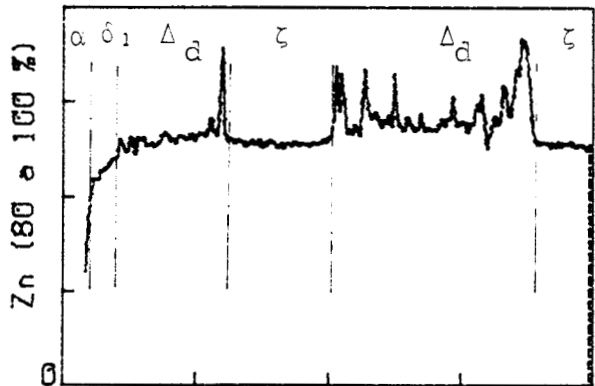
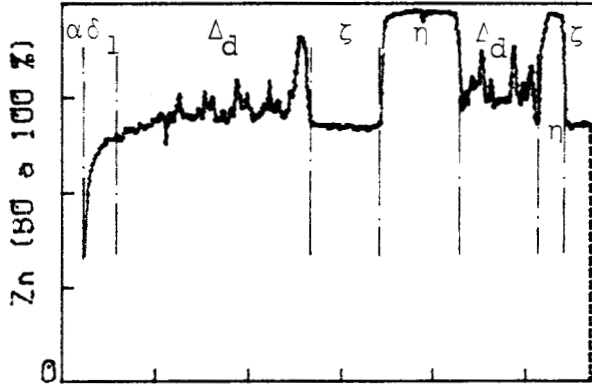
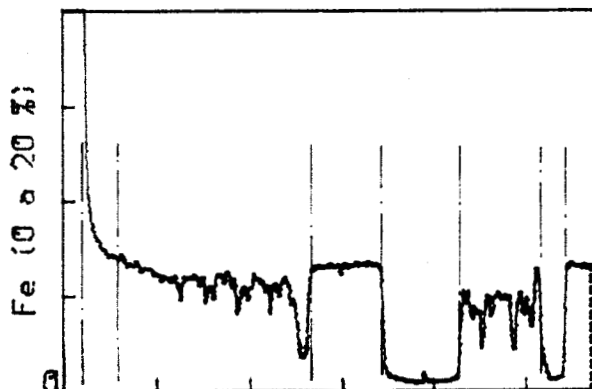


photo 7



BU
LILLE



284 microns

8 mn

200 microns

30 mn

figure 11

micrographies et profils de concentrations en Zn, Si, Fe
alliage à 1.64% at Si traité 8 mn et 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur

arrivent à une certaine profondeur du revêtement moins riche en fer du fait de leur équilibre métastable avec le liquide.

Les analyses à la microsonde sont rassemblées sur les figures 10 et 11. Les lignes blanches matérialisent les trajets d'analyse. Les profils de concentration correspondant aux quatre échantillons (deux alliages et deux temps de traitement) conduisent aux mêmes remarques. La traversée de la phase δ_1 révèle un gradient important en fer et en zinc sur une très courte étendue ($<3 \mu\text{m}$) à travers la couche δ_{1k} et une concentration moyenne en silicium de 0,1 % at. dans la couche δ_{1p} . On pénètre ensuite dans la zone biphasée δ_1+n . L'aspect très perturbé des profils est cohérent avec l'état biphasé de la couche constituée de petits cristaux δ_1 très rapprochés. L'analyse en silicium montre qualitativement que la teneur en silicium de cette zone augmente avec la profondeur et se stabilise autour de 0,5 % at. L'étude attentive de ces profils nous a amenés à vérifier par analyses ponctuelles que les cristaux ζ sont généralement enveloppés par la phase η . Des particules FeSi sont observées entre les cristaux ζ dans la partie supérieure du revêtement ($\zeta+n$) ce qui est à rapprocher des observations par microscopie électronique [3].

Morphologies schématisées (identiques pour les 4 échantillons)

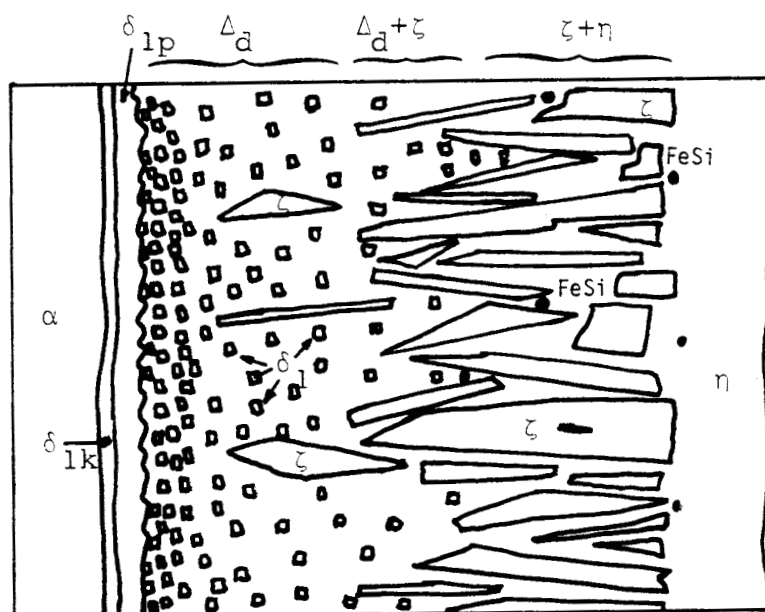


figure 12

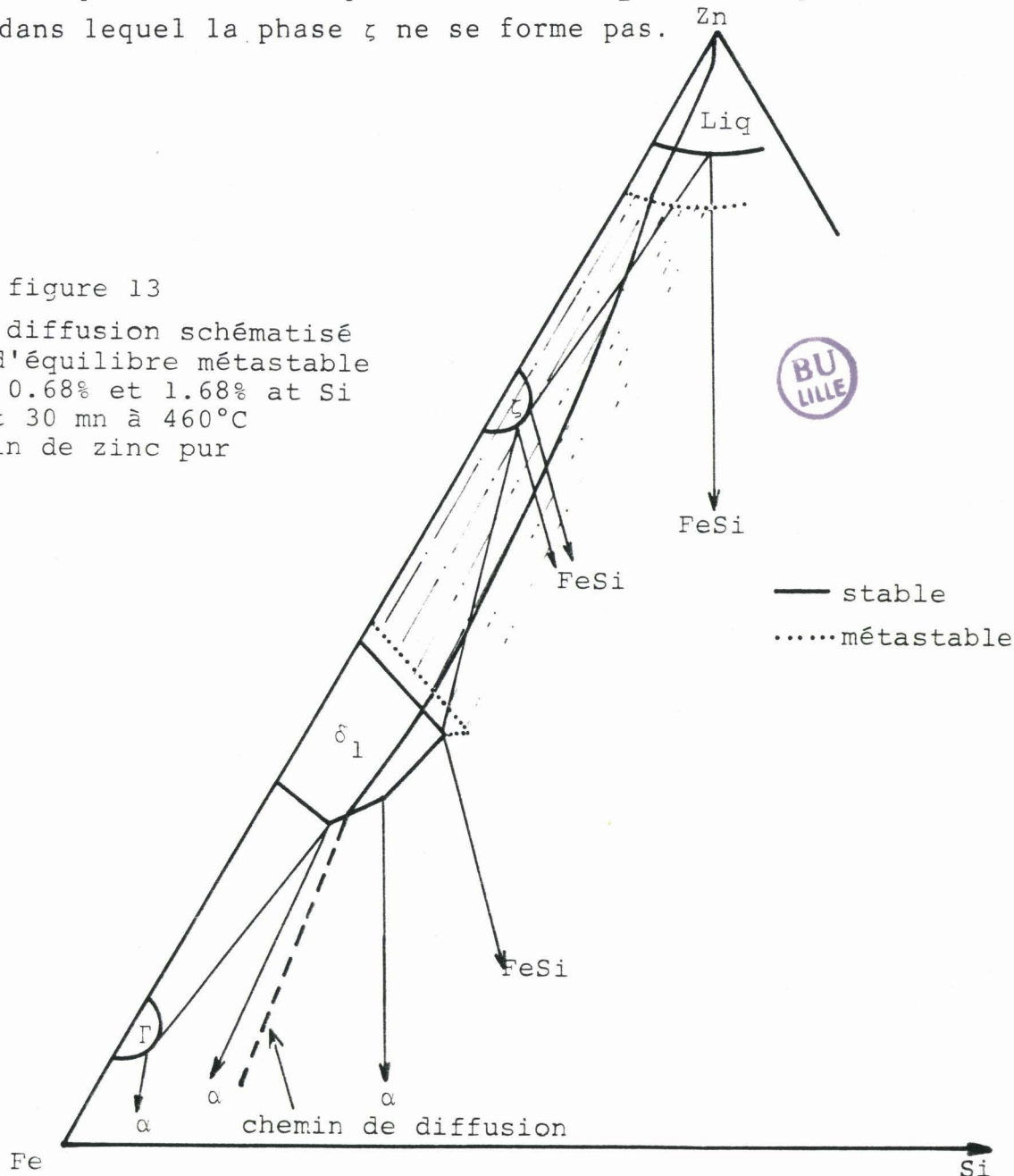
alliages à 0.68% et 1.64% at Si traités 8 et 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur

Chemin de diffusion

Les descriptions de ces deux alliages pour les deux temps de traitement montrent que la structure du revêtement varie peu en fonction du temps et de la concentration en silicium (pour des concentrations correspondant à la zone d'attaque linéaire). Il faut noter dans le cas présent que la réaction n'est pas régie par une diffusion en volume, même pour des temps très longs comme nous le verrons sur les courbes de cinétique. En effet on assiste à une dissolution linéaire et rapide du substrat qui entretient une sursaturation en fer et en silicium du liquide proche de l'échantillon. Nous sommes donc amené à considérer un diagramme d'équilibre métastable représenté sur la figure 13a qui montre un équilibre entre δ_1 et Zn liquide sursaturés et dans lequel la phase ζ ne se forme pas.

figure 13

chemin de diffusion schématisé
diagramme d'équilibre métastable
alliages à 0.68% et 1.68% at Si
8 et 30 mn à 460°C
bain de zinc pur



II.3.2. FORTES TENEURS

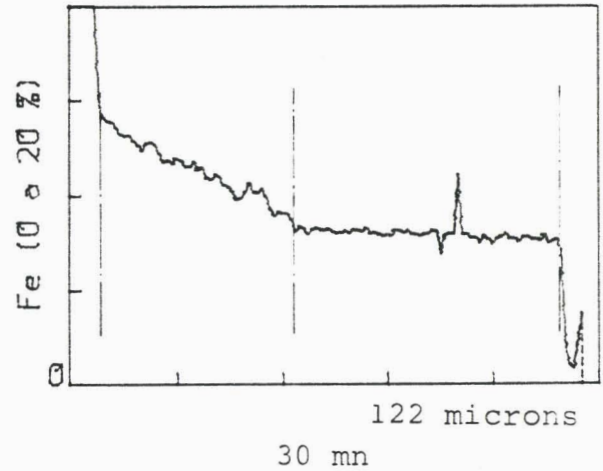
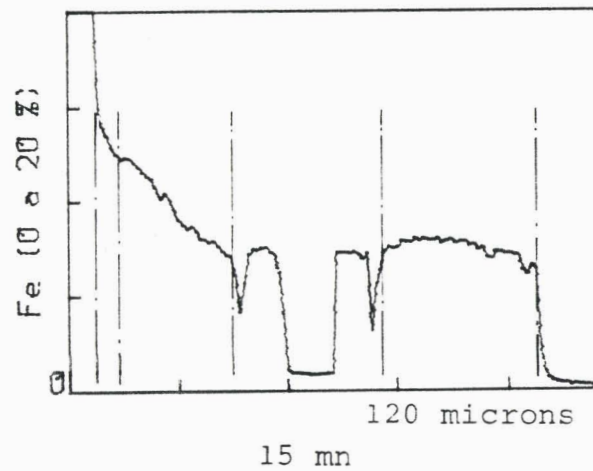
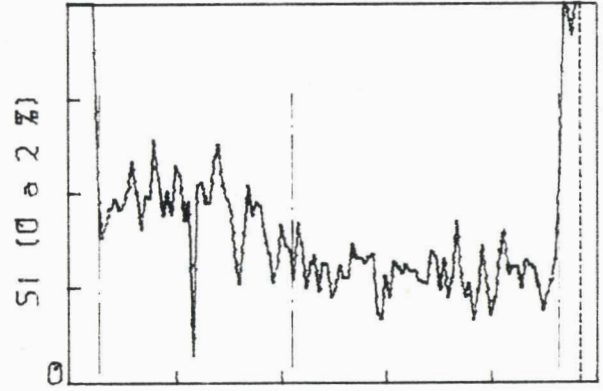
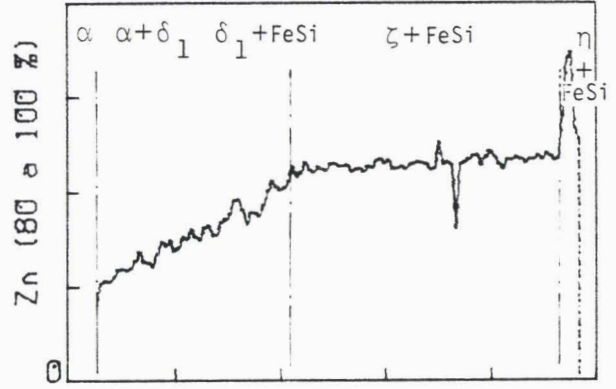
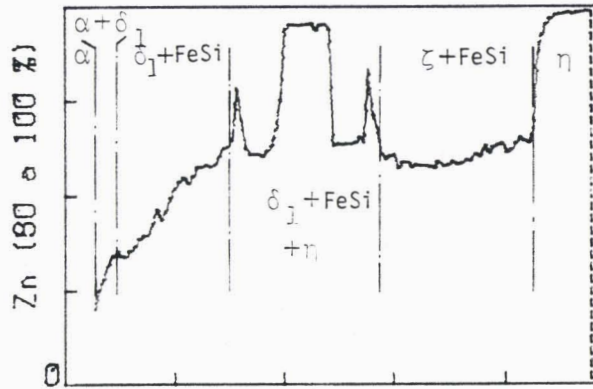
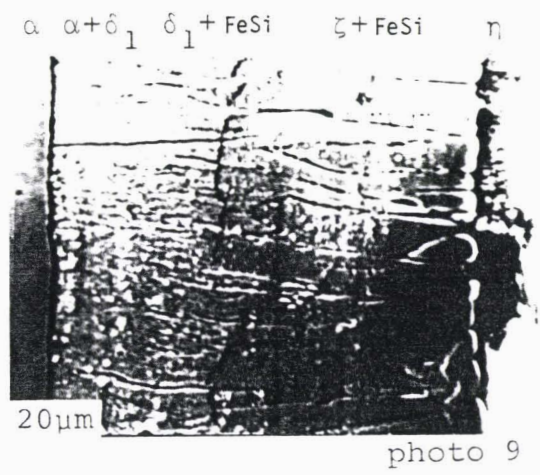
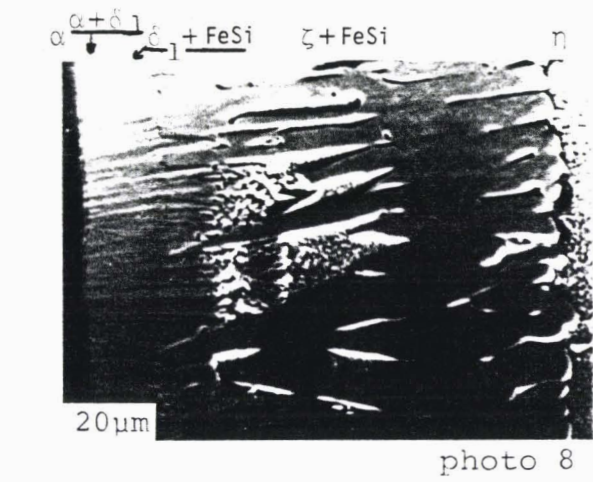
II.3.2.1. Alliage à 5,81 % at. Si

Les revêtements de cet échantillon présentent des morphologies assez différentes selon le temps de traitement : 15 mn et 30 mn (fig. 14).

* Pour 15 mn on retrouve un revêtement dont la structure est en cours d'évolution comme dans le cas de l'alliage hyper Sandelin 0,55 % at. Si. La structure y est d'ailleurs similaire, on distingue :

- une couche δ_1 d'épaisseur moyenne 20 μm
- des poches liquide (à la température de traitement) sursaturé en fer et en silicium dans lesquelles on observe de petits cristaux δ_{1p} provenant de la désagrégation de la couche δ_{1p}
- une couche, d'épaisseur moyenne 70 μm , formée par de grands cristaux ζ qui se sont rejoints et soudés au cours de la réaction isolant les poches liquide.

L'analyse apparaît ici indispensable. En effet si l'on se reporte à la figure 14 on découvre que la couche identifiée par micrographie à la phase δ_{1p} est en fait une couche biphasée. Devant la taille sub-microscopique des précipités noyés dans la matrice δ_1 , il est impossible d'établir formellement la nature des constituants de cette couche biphasée. Les résultats d'analyse, qui ne peuvent être que qualitatifs dans ce cas, annoncent un gradient décroissant et important en silicium (de 1 à 0,3 % at.) ainsi qu'une teneur en fer légèrement supérieure à celle observée dans la phase δ_1 homogène et monophasée. Cependant selon des travaux antérieurs effectués en phase vapeur [6] nous sommes en mesure de conclure que cette couche biphasée correspond au domaine $\delta_1-\alpha$ puis $\delta_1\text{-FeSi}$. Pour la couche préalablement identifiée à ζ le seul domaine biphasé possible, en tenant compte des résultats qualitatifs des teneurs en silicium est le domaine $\zeta + \text{FeSi}$.



BU
IE

figure 14
micrographies et profils de concentrations en Zn, Si, Fe
alliage à 5.81% at Si traité 15 mn et 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur

* Pour 30 mn la morphologie obtenue est présentée sur la photographie 9.

La différence entre les observations faites sur l'échantillon traité 15 mn et les analyses nous ont amenés à effectuer une attaque métallographique légèrement plus importante. Nous retrouvons une couche biphasée de $40\ \mu\text{m}$ d'épaisseur dont les constituants sont indiscernablement $\delta_1\text{-}\alpha$, puis $\delta_1\text{-FeSi}$ de $60\ \mu\text{m}$ d'étendue. On remarque la disparition des poches entre les cristaux ζ . Seuls apparaissent quelques joints formés par des cristaux mal soudés.

Les analyses montrent contrairement au cas précédent, une teneur constante en silicium dans les couches $\delta_1\text{-}\alpha$ et $\delta_1\text{-FeSi}$ ce qui tend à montrer que la réaction se stabilise alors que le gradient de composition en zinc et en fer est toujours observé.

La teneur moyenne de $0,6\ \%$ at. en silicium dans la couche $\zeta\text{-FeSi}$ révèle la très fine taille des particules FeSi par rapport au volume d'ionisation (Annexe I). Remarquons de plus, comme dans le cas précédent, que les concentrations en fer dans les couches biphasées $\delta_1\text{-}\alpha$ et $\delta_1\text{-FeSi}$ sont légèrement plus élevées que celles observées dans les phases δ_1 et ζ monophasées du diagramme ternaire Fe-Zn-Si. Ceci était prévisible puisque si l'on remplace dans un volume V (ionisation) un élément dv d'une phase telle que ζ par un volume dv d'une phase α ou FeSi la teneur en fer est augmentée.

Morphologie schématisée

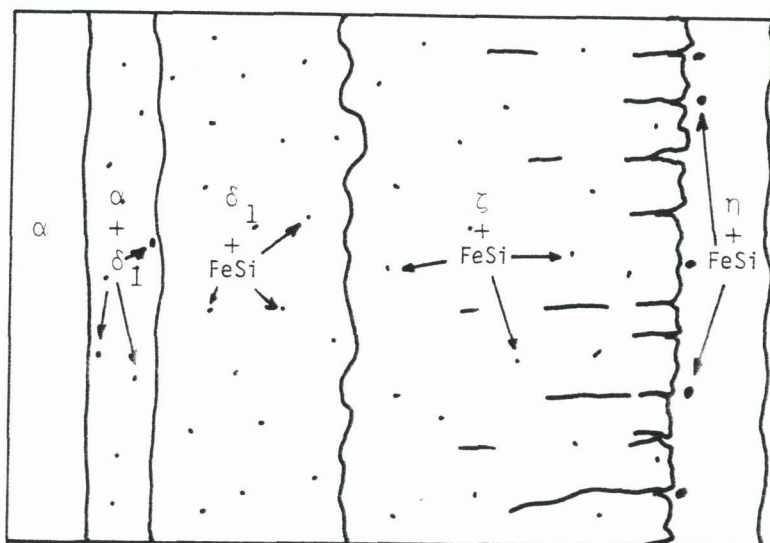
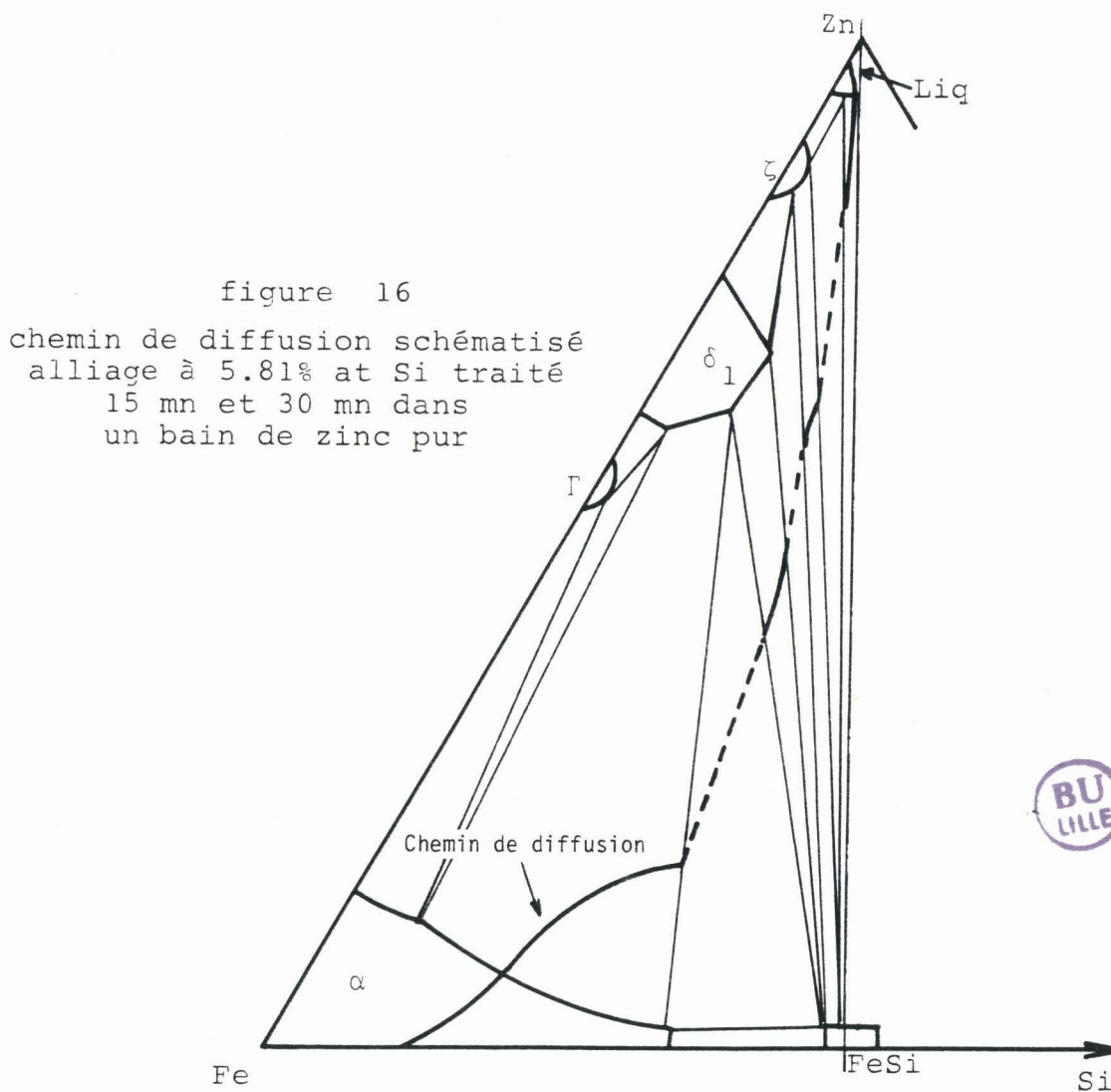


figure 15

alliage à $5.81\ \%$ at Si traité 15 mn et 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur

Chemin de diffusion



II.3.2.2. Alliage à 11 % at. Si

Les revêtements obtenus sur ces alliages pour les deux temps de traitement sont de faibles étendues (28 μm pour 8 mn et 45 μm pour 30 mn). Les morphologies sont similaires (Photo 10.) : le revêtement est constitué de couches biphasées d'aspect assez compact puis d'une bande constituée de petits cristaux de formes géométriques plus ou moins orientés perpendiculairement à la surface.

α $\alpha+\delta_1$ $\delta_1+\text{FeSi}$ $\delta_1\zeta$ $\eta+\text{FeSi}$

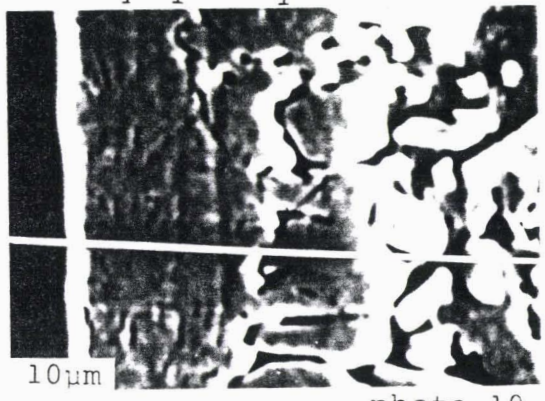


photo 10

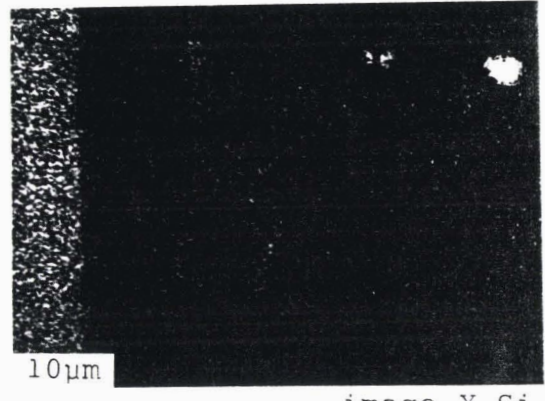
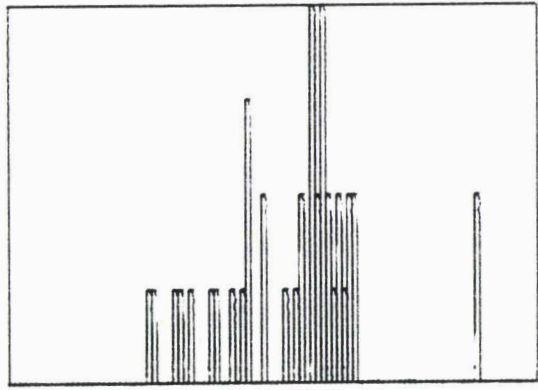
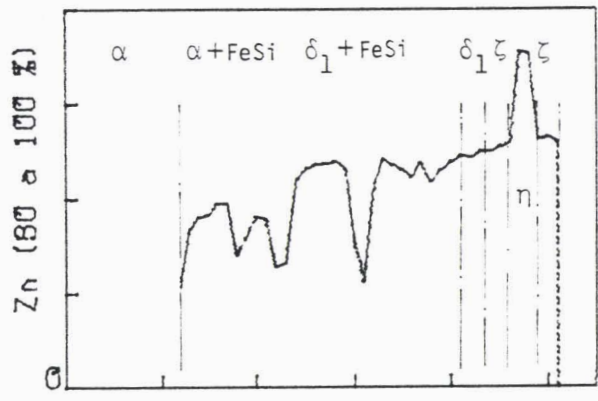
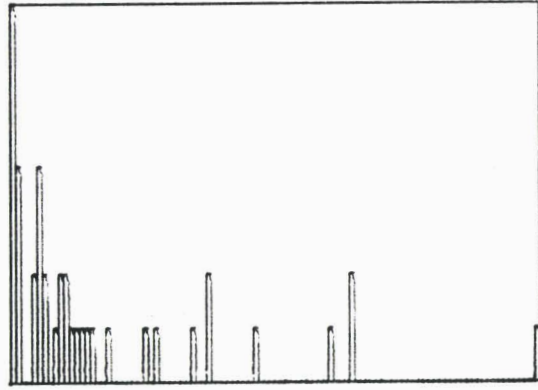
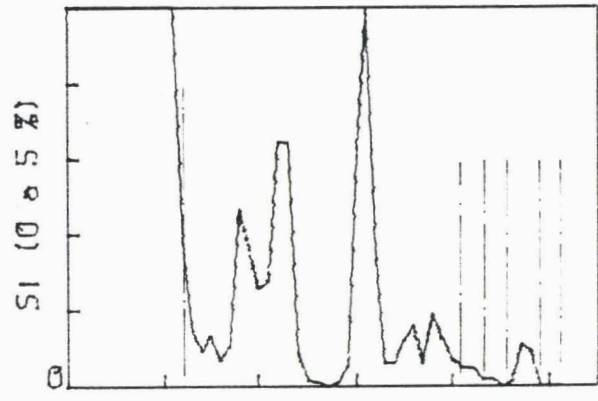


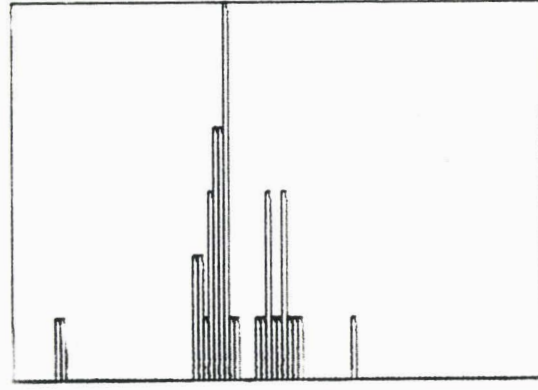
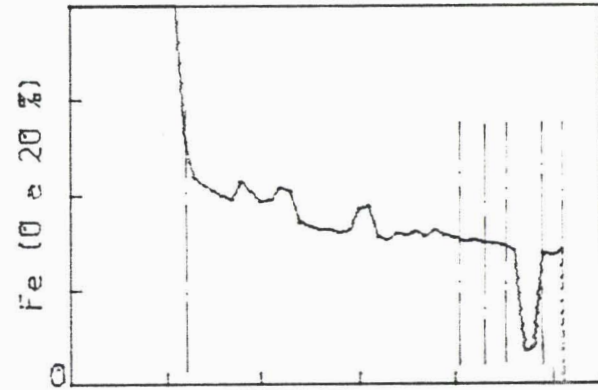
image X Si



80 a 100% PAS=.2



0 a 5% PAS=.05



0 a 20% PAS=.2

52 microns



figure 17

morphologie, image X Si, profils de concentrations en Zn, Si, Fe et histogrammes concernant l'alliage à 11% at Si traité 30 mn à 460°C dans un bain de zinc pur

Les revêtements étant peu épais nous commenterons les analyses faites sur l'échantillon traité 30 mn (figure 17). Après les zones biphasées $\delta_1 + \alpha$ et $\delta_1 + \text{FeSi}$, on traverse une très faible étendue δ_1 ($< 4 \mu\text{m}$) puis une toute aussi faible étendue ζ avant d'atteindre le liquide. Les deux derniers points d'analyse se font dans un cristal isolé dans le liquide et correspondant à la phase ζ . On remarquera, d'après les analyses ponctuelles, que tous les cristaux plus ou moins au contact de la couche $\delta_1 + \text{FeSi}$ ne sont pas des cristaux homogènes. Ces cristaux, effectivement apparus en même temps que ζ dans le liquide lors des premières minutes de la réaction, se sont développés en rejoignant la couche de diffusion. Ils ont alors subi les transformations de phase prévues par le diagramme d'équilibre. Les cavités situées entre ces cristaux et la couche de diffusion, qui font penser à des poches de liquide, correspondent au contraire à un enrichissement en fer et à un appauvrissement en Zn.

Morphologie schématisée

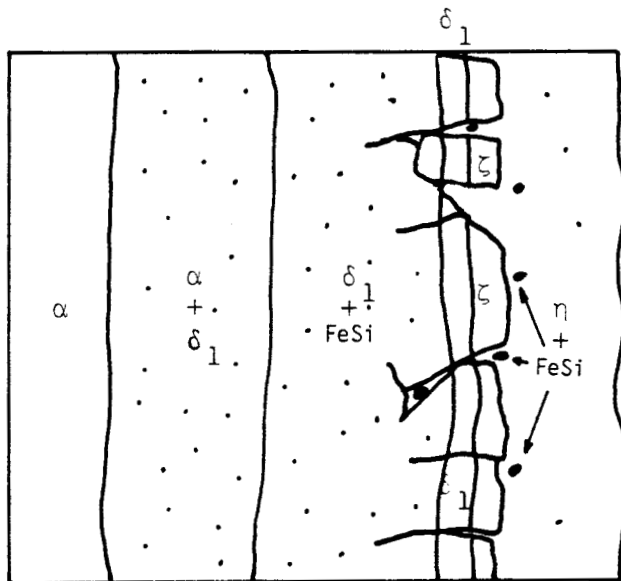
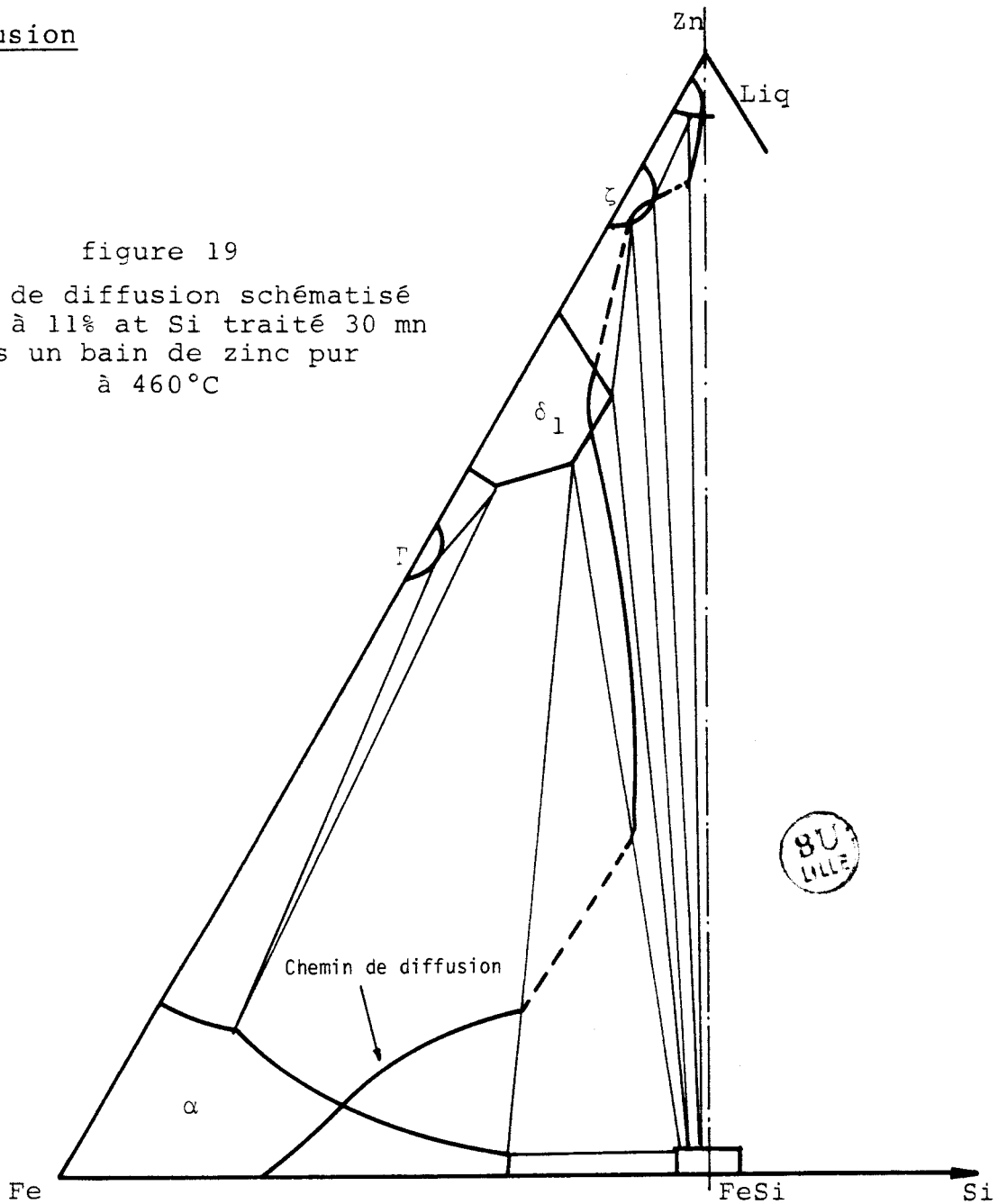


figure 18

alliage à 11% at Si traité 30 mn à 460°C
dans un bain de zinc pur

Chemin de diffusion

figure 19
chemin de diffusion schématisé
alliage à 11% at Si traité 30 mn
dans un bain de zinc pur
à 460°C



II.3.2.3. Alliage à 16,45 % at.Si

La morphologie semble de nouveau dépendre du temps de traitement (Photo 11). Ainsi pour 8 mn le revêtement est constitué presque en totalité d'une couche de 20 μm d'épaisseur puis d'une zone très perturbée de faible étendue formée en partie par des cristaux de formes irrégulières.

α $\delta_1 + \text{FeSi}$ $\zeta + \text{FeSi}$ ζ $\eta + \text{FeSi}$

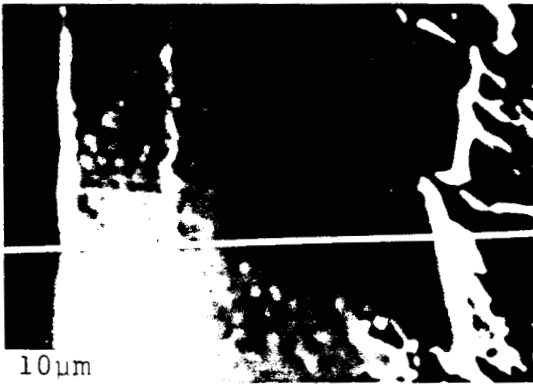


photo 11

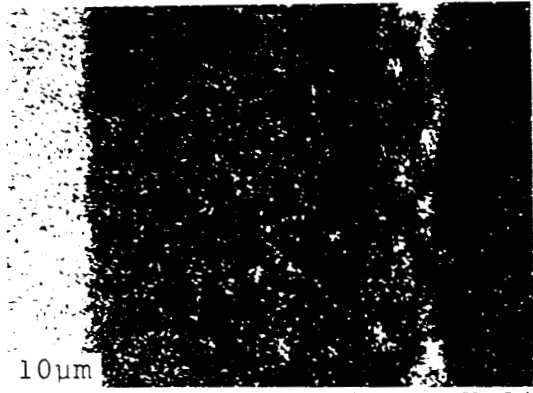
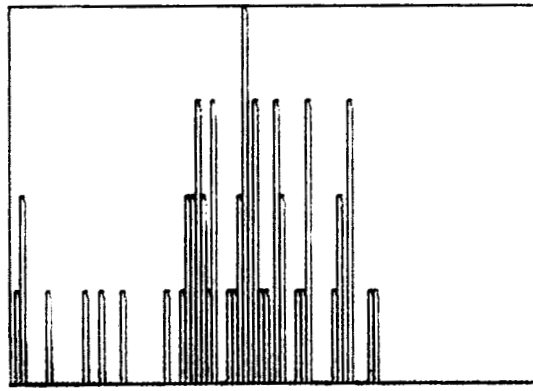
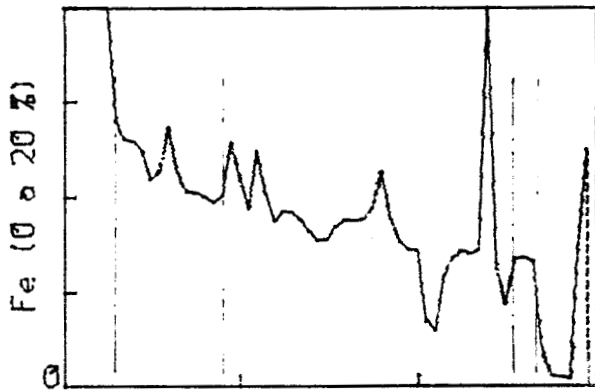
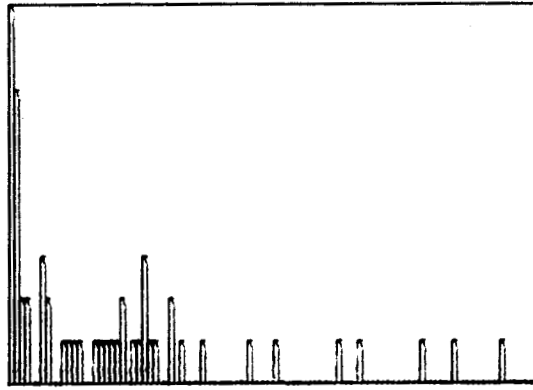
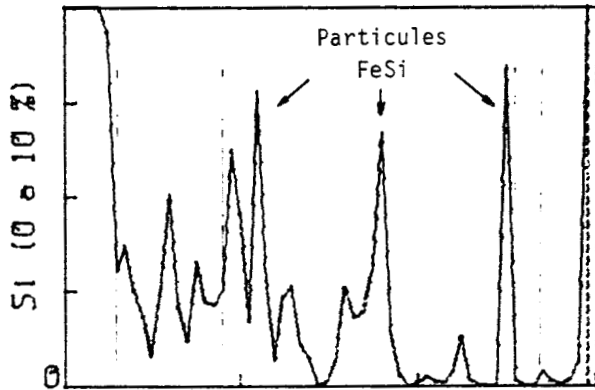
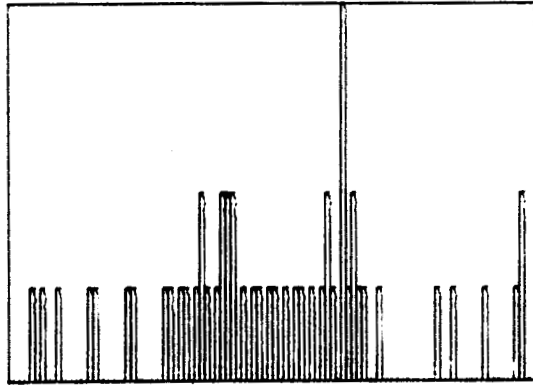
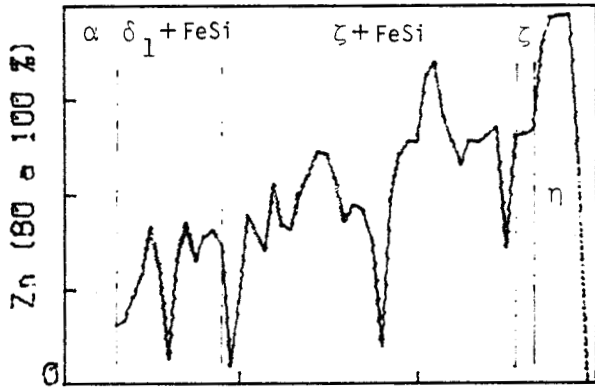


image X Si



60 microns

0 à 20% PAS=.2

figure 20

morphologie, image X Si, profils de concentrations en Zn, Si, Fe et histogrammes concernant l'alliage à 16.45% at Si traité 30 mn à 460°C dans un bain de zinc pur

Pour 30 mn le revêtement est constitué d'une couche δ_1 d'aspect chevronné et biphasé $\delta_1 + \text{FeSi}$ en tenant compte de la forte concentration en silicium.

On observe également, dans ce cas très visible, que la zone supérieure du revêtement est formée de cristaux ζ qui ont rejoint la couche de diffusion par croissance et qui subissent des transformations de phase $\zeta \rightarrow \zeta + \text{FeSi}$ tel que $\zeta \rightarrow \delta_1$, $\zeta \rightarrow \delta_1 + \text{FeSi}$ ou $\zeta \rightarrow \zeta + \text{FeSi}$ (analyses figure 20).

Morphologie schématisée

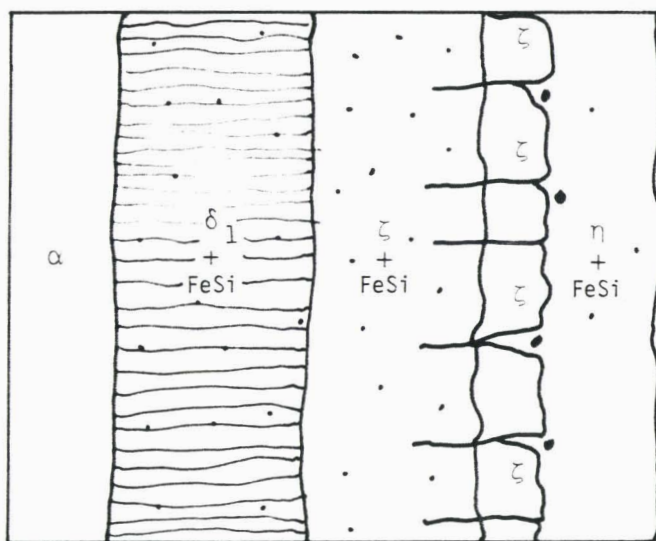


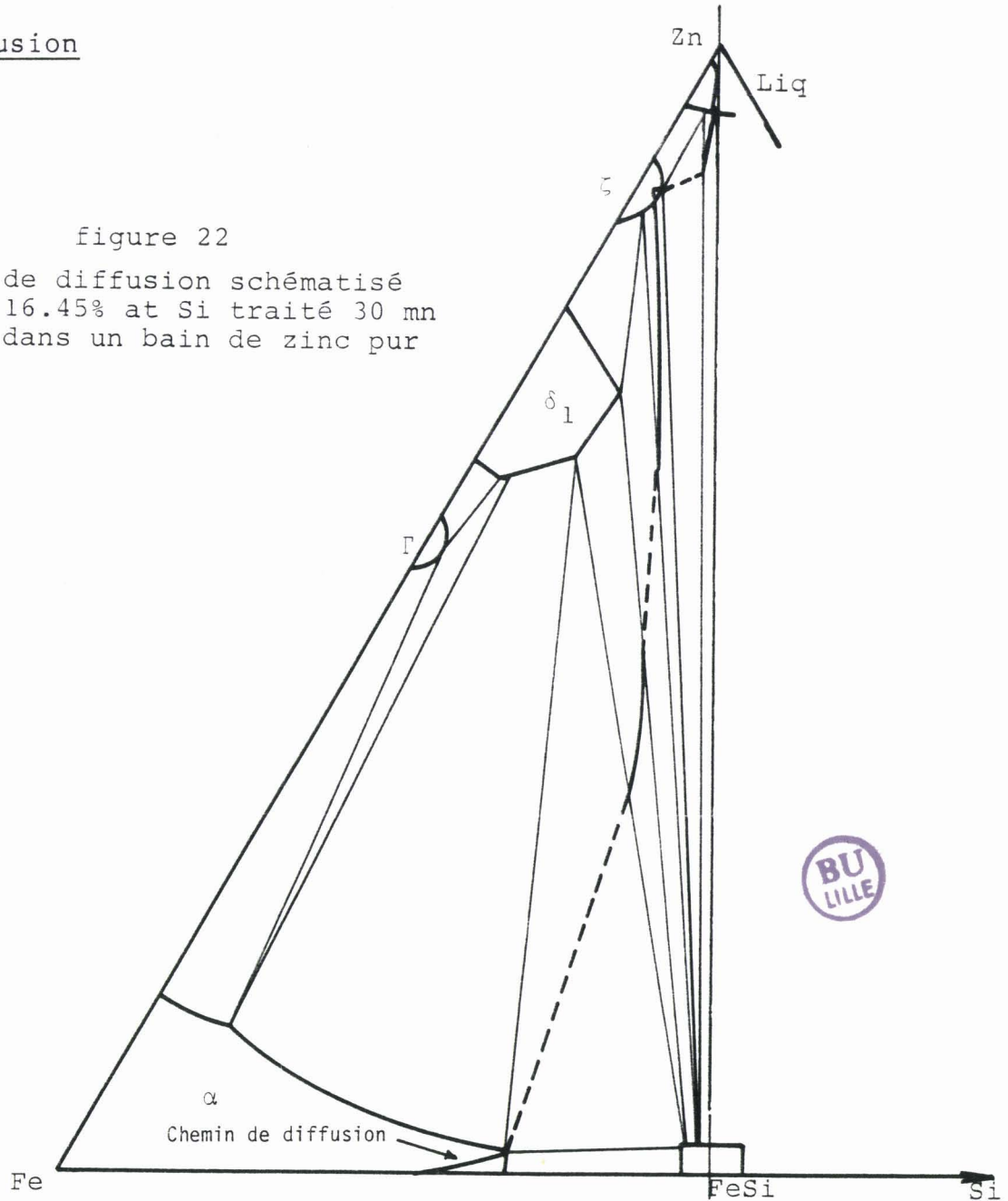
figure 21

alliage à 16.45% at Si traité 30 mn à 460°C
dans un bain de zinc pur

Chemin de diffusion

figure 22

chemin de diffusion schématisé
alliage à 16.45% at Si traité 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur



II.3.2.4. Alliage à 21,51 % at.Si

Cet alliage illustre de façon spectaculaire un phénomène de croissance périodique du revêtement. Les traitements de 8 et 30 mn conduisent à la même structure (Photo 12), c'est-à-dire à une succession de couches FeSi/ δ_1 /FeSi/Liq. La phase δ_1 apparaît sous forme de cristaux assez irréguliers plus ou moins petits. Les plus grands pouvant atteindre 10 μm de lon-

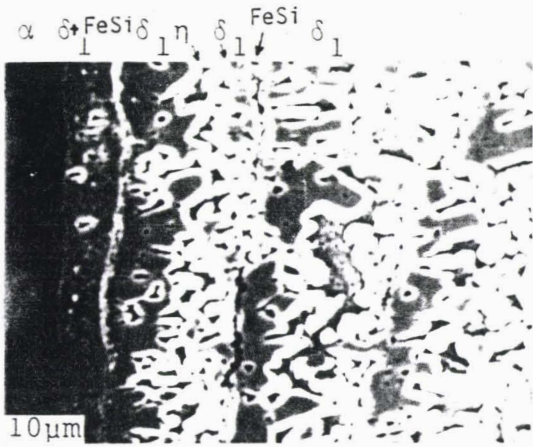


photo 12

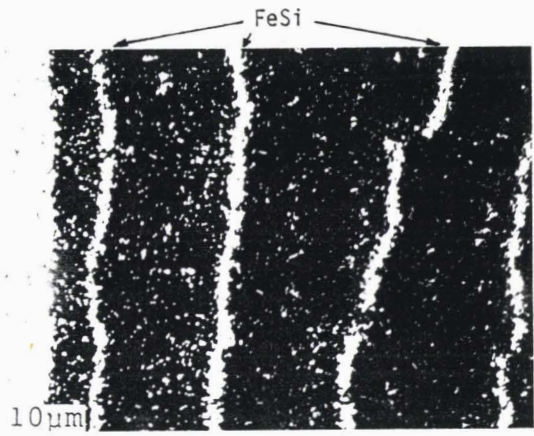
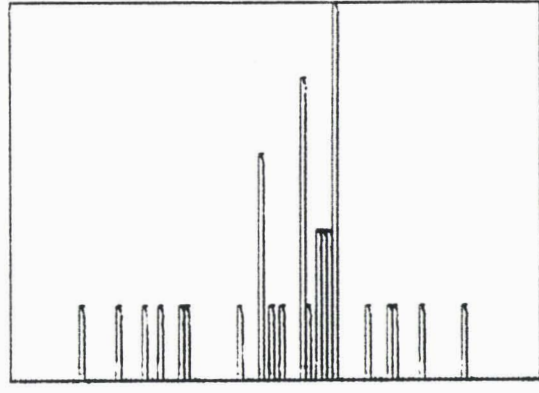
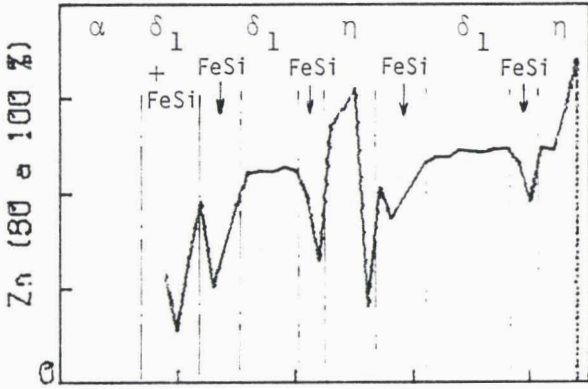
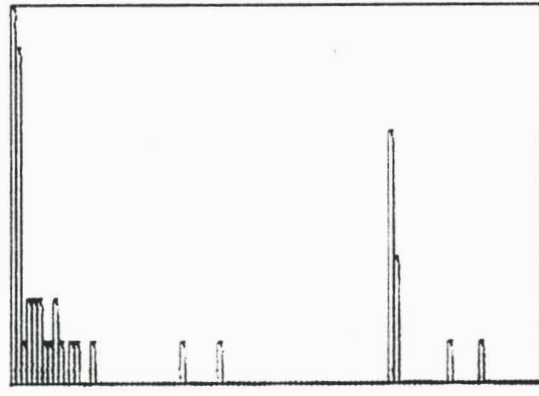
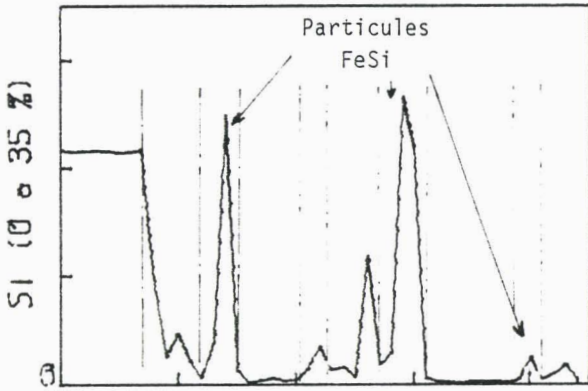


image X Si



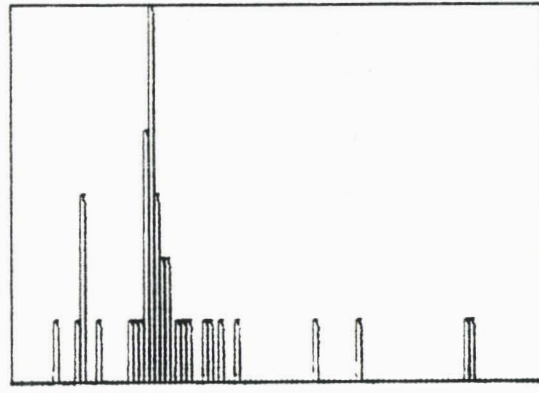
80 a 100% PAS=.2



0 a 30% PAS=.3



45 microns



0 a 30% PAS=.3

figure 23

morphologie, image X Si, profils de concentrations en Zn, Si, Fe et histogrammes concernant l'alliage à 21.51% at Si traité 30 mn à 460°C dans un bain de zinc pur



gueur. Les particules de FeSi sont adjacentes à ces cristaux disposés en bandes parallèles à la surface de l'échantillon et espacés régulièrement. Les cristaux plus anciens, à la surface du revêtement, sont approximativement de la même taille que ceux situés près de la phase α . Ceci montre que ces cristaux se développent très lentement et donc que le gradient en fer vers le zinc est très faible.

Les analyses sont rassemblées sur la figure 23. Les analyses à travers les cristaux relativement larges, près de α , donnent les concentrations moyennes de 8,4 % en fer et 0,4 % Si plus élevées que celles mesurées sur des cristaux δ_1 éloignés de α . Le profil de concentration en silicium bien que partiellement qualitatif montre une croissance des particules FeSi au cours de la réaction.

Morphologie schématisée

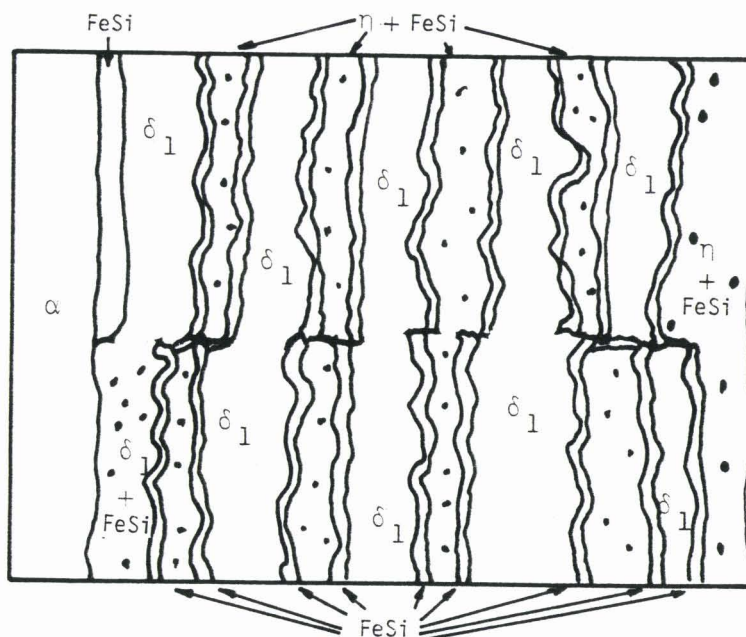


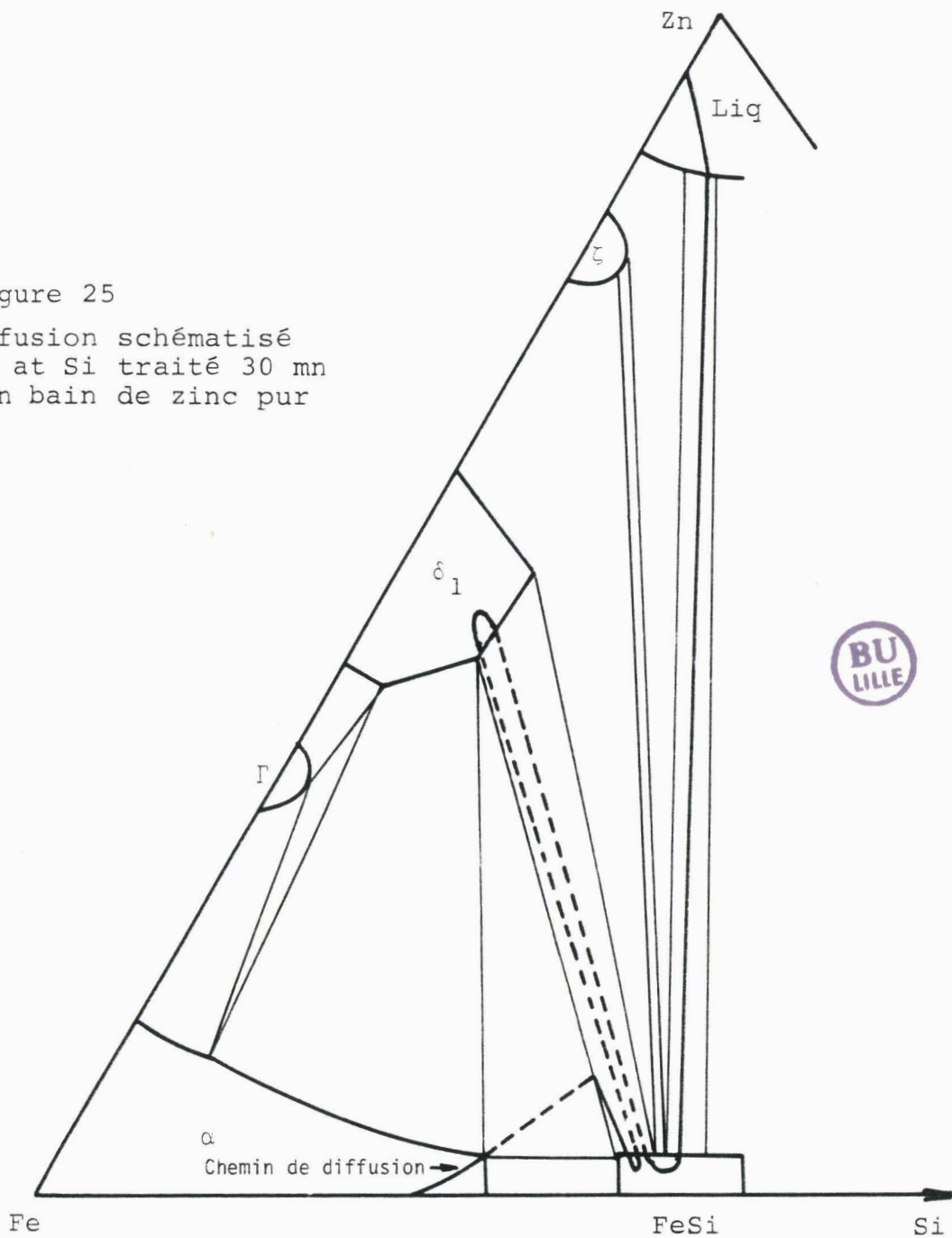
figure 24

alliage à 21.51% at Si traité 30 mn à 460°C
dans un bain de zinc pur

Chemin de diffusion

figure 25

chemin de diffusion schématisé
alliage à 21.51% at Si traité 30 mn
à 460°C dans un bain de zinc pur



II.4. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES MECANISMES

INTERVENANT LORS DE LA REACTION

Une étude faisant intervenir la cinétique, la température ainsi que la composition de l'alliage et du bain implique un très grand nombre d'observations et de mesures. Afin de faciliter la lecture et la discussion nous avons pris le parti d'un exposé schématique en nous limitant à la description d'un nombre limité de résultats nécessaires à l'interprétation des mécanismes.

II.4.1. ATTAQUE PARABOLIQUE POUR LES ALLIAGES BASSES TENEURS EN SILICIUM

L'alliage à 0,55 % at. de silicium est, à notre avis, représentatif du mécanisme de la réaction qui intervient lors de la galvanisation de tous les alliages dont la teneur en silicium est inférieure environ à 0,65 % at. Si (première frontière de la zone d'attaque linéaire). Comme nous le verrons plus loin la cinétique finale de réaction correspondant à cette teneur en silicium est régie par une loi parabolique. La structure décrite précédemment implique que pour déterminer cette loi il est nécessaire d'effectuer les mesures d'attaque ou de croissance pour des temps au moins supérieurs à 8 mn. Nous pouvons, d'après de nombreux essais différents, généraliser ce phénomène. Avant un temps t_0 , qui varie en fonction de la concentration de l'alliage et qui ne peut être déterminé qu'à partir d'études morphologiques, la cinétique suit effectivement une loi du type $c = et^n$ mais avec n fonction du temps $n(t)$. Après t_0 un régime de diffusion stable s'instaure pour des temps très longs. La réaction présente donc une période initiale pendant laquelle entrent en jeu des phénomènes physiques et des équilibres de phases métastables. On peut distinguer dans le cas présent quatre étapes :

i) La durée de la première étape est fonction de la dimension de la pièce et du volume du bain de galvanisation. Il s'agit de la période durant laquelle la température de l'échantillon rejoint celle du bain. Le zinc en contact avec le solide commence par se solidifier avant de retrouver l'état liquide.

Cette période transitoire est assez courte mais gênante lorsqu'on cherche à déterminer la cinétique pour des temps courts (ex. : 30 s) (rappelons que Pélerin [3] sur ses échantillons a estimé ce temps de montée en température à 12 s). Il est cependant facile de minimiser cette période et même de l'éliminer si l'on utilise la méthode (que nous avons appelée "la méthode du sablier") qui consiste à porter l'échantillon à la température du bain préalablement à son immersion. Il est cependant évident que cette technique ne permet d'étudier que de petits échantillons.

ii) La deuxième étape correspondant à l'équilibre thermique solide-liquide, caractérise le déséquilibre physicochimique du système alliage - bain de zinc. Au cours de cette période s'établissent des pseudo-équilibres aux interfaces formées par les différentes phases.

iii) La troisième étape dépend de la concentration en silicium des alliages. Pour un fer pur, les cristaux ζ croissent très vite au contact de δ_1 et forment rapidement une couche compacte ζ . L'attaque suit alors une loi parabolique résultant d'une diffusion à travers les phases d'équilibre du système binaire.

En présence de silicium le phénomène est un peu plus complexe. En effet la dissolution du substrat dans le zinc liquide engendre : une sursaturation du liquide en fer et en silicium, qui entraîne alors un état d'équilibre métastable (figure 26); un gradient en silicium d'autant plus intense que la concentration en silicium de l'alliage est importante. Bien que cette dissolution mette en jeu de très faibles quantités

concentration
en Si de l'acier

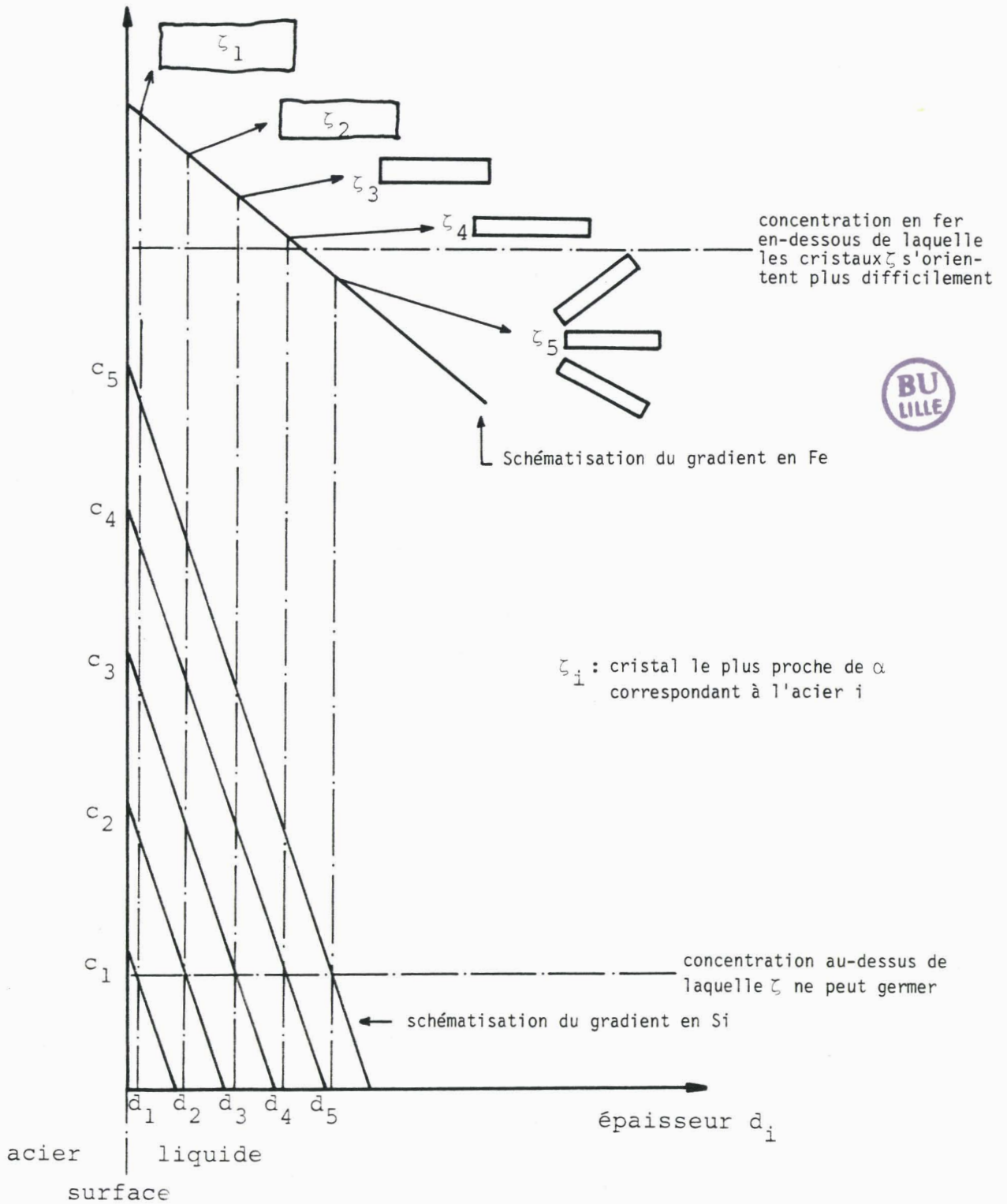


figure 26

schéma montrant la présence d'un film d'épaisseur d dans lequel l'état d'équilibre est métastable et précisant la taille (largeur) et l'orientation des cristaux ζ

de silicium au voisinage de δ_1 , à partir d'une certaine teneur en silicium de l'alliage, la concentration est suffisante pour inhiber la germination des cristaux ζ au contact de δ_1 .

En raison de l'existence du gradient en silicium il existe une distance d de l'interface δ_1 /liq au-delà de laquelle la teneur en silicium est suffisamment faible pour autoriser la germination de ζ .

Lorsque d est petit (faible teneur en silicium) les cristaux ζ apparaissent dans la partie la plus riche en fer et se développent vers le liquide (selon la direction du gradient). Dans ces conditions on trouve des cristaux ζ orientés perpendiculairement à la surface.

Lorsque d est grand (plus forte teneur en silicium) les cristaux ζ germent un peu plus loin de α . Les cristaux ζ se développent dans une partie toujours sursaturée mais moins riche en fer, donc s'orientent moins nettement et se développent plus difficilement.

iiii) Les cristaux plus ou moins nombreux vont se rejoindre et se souder par croissance en formant une couche étanche au bain. La jonction de ces cristaux ζ a donc laissé des poches mais essentiellement une couche de liquide en équilibre métastable avec δ_1 comme le suggère la présence du mélange $\eta+\delta_1$ entre la couche supérieure du revêtement constitué en majeure partie des cristaux ζ et le substrat (Photo 4).

L'étendue moyenne de la couche liquide dépend de la concentration en silicium du substrat et a une grande importance pour la suite de la réaction. Les cristaux δ_1 provenant de la désagrégation partielle de la couche δ_1 s'amassent dans les poches et dans cette zone liquide. La sursaturation en fer favorise leur développement et finalement leur coalescence à partir du liquide. Dans le cas où le développement des cristaux δ_1 et la croissance de ζ ont transformé en totalité le liquide on obtient un revêtement formé de couches plus ou moins compactes mise à part une zone de surface où l'on retrouve des cristaux ζ . Le temps t_0 est alors atteint et la réaction suit une loi d'attaque et de croissance parabolique par diffusion à l'état

solide à travers la succession de phases présentées par le diagramme d'équilibre stable. On peut également s'intéresser aux cristaux de surface. Ceux-ci continuent à se développer très lentement puisque les couches compactes empêchent une sursaturation mais pas la diffusion du fer et du silicium. En effet ces éléments migrent beaucoup plus lentement à travers les intermétalliques qu'à travers le liquide. Ces cristaux restent en équilibre avec le bain. Cependant au niveau de la couche ζ il peut apparaître des sursaturations locales qui entraînent la précipitation de FeSi. La sursaturation du liquide en fer n'étant plus entretenue à travers la couche compacte ζ cette précipitation de FeSi entraîne un appauvrissement local mais appréciable en fer et provoque l'érosion des cristaux ζ près de cette couche. C'est pourquoi on observe au niveau de la couche compacte des cristaux aux formes arrondies alors que ces mêmes cristaux se développant à partir d'un liquide ont des formes anguleuses.

Les observations précédentes permettent alors de proposer un mécanisme responsable du pic de Sandelin qui repose sur l'existence de la bande de liquide dont nous avons parlé précédemment. Cette couche augmente de façon monotone avec la teneur en silicium de l'alliage de départ. Ceci jusqu'à une concentration C_0 comprise entre 3 % et 5 % at. à partir de laquelle l'apparition des couches biphasées au contact de α , $\alpha + \delta_1$ ou $\delta_1 + \text{FeSi}$, diminue considérablement l'étendue de d.

Pour les concentrations en silicium comprises entre la concentration nécessaire pour qu'apparaisse la bande inhibitrice de ζ et la concentration caractérisant le pic de Sandelin (0,14 % at.) l'étendue de la couche liquide s'élargit (figure 26). De plus, au fur et à mesure qu'ils s'écartent de α , les cristaux ζ mettent plus de temps à se rejoindre et se souder, ce qui est logique si l'on considère le fait que la concentration en fer diminue (même faiblement). Tant que les cristaux ζ près de la bande ne forment pas une couche étanche, l'attaque est linéaire et le revêtement s'épaissit par la germination de ζ de plus en plus loin. Cette première étape

du mécanisme représente la montée du pic de Sandelin. A partir de 0,14 % at. (maximum du pic) la précipitation de FeSi dans la bande de liquide provoque un appauvrissement local en fer, peu important compte tenu de la sursaturation entretenue par la dissolution continue du substrat, mais surtout favorise le développement et la jonction des cristaux ζ par l'appauvrissement plus intense en silicium. Ce deuxième facteur est l'origine de la partie descendante du pic. La remontée pour les concentrations plus fortes correspond à la zone d'attaque linéaire que nous allons développer.

II.4.2. ZONE D'ATTAQUE LINEAIRE

Les alliages à 0,68 % et 1,64 % at. Si sont représentatifs de la réaction intervenant lors de la galvanisation des alliages correspondant à la zone d'attaque linéaire. Si l'on se reporte aux courbes de cinétique on vérifie bien ce point. Le mécanisme de la réaction est assez simple. En fait il est identique au précédent jusqu'à la 3ème étape. Dans le cas présent la teneur en silicium engendre une bande inhibitrice de la croissance de δ_1 trop importante. La majorité des cristaux ζ se développent de façon désorientée et leur développement est beaucoup moins rapide. Bien que sursaturé, le liquide, à une certaine distance de α ne permet plus la jonction des cristaux ζ qui apparaissent ici très effilés et allongés.

Deux facteurs sont pris en considération :

- la bande étant plus large la formation de petits cristaux δ_1 , à partir de la phase δ_1 , appauvrit, de manière relative, le liquide en fer et en silicium (pas de précipitation de FeSi).

- la précipitation de FeSi n'est plus assez efficace et même nuisible par le fait qu'elle intervient plus loin au milieu des cristaux ζ . En effet cette fois, à partir d'un liquide sursaturé mais relativement moins riche elle pourrait abaisser encore plus la concentration en fer.

Ces cristaux ζ étant incapables de se rejoindre par croissance et de se souder, la dissolution du fer par le zinc

ne sera pas freinée par une couche étanche ζ . Le revêtement reste perméable au liquide et l'attaque s'effectue par court-circuit de diffusion. La diffusion ne contrôle plus la cinétique. La couche δ_1 reste sous forme d'une couche compacte de faible étendue se désagrégeant sans cesse en une multitude de petits cristaux δ_1 qui migrent dans le revêtement.

II.4.3. CINETIQUE POUR LES ALLIAGES A FORTES TENEURS EN SILICIUM

Au-delà de la concentration C_0 que nous avons déterminée précédemment la cinétique n'est plus régie par une loi du type linéaire. En effet la bande de liquide que nous avons décrite dans le paragraphe 5.1.iii voit son étendue diminuer et même disparaître pour les très fortes concentrations en silicium (10 % at. Si). La raison en est assez complexe et le phénomène n'a pas encore été suffisamment étudié en détail pour proposer un mécanisme complet. En effet cette étude est très longue et de plus nous sommes confrontés à certains problèmes d'analyse. Les considérations faites précédemment, bien que qualitatives, nous semblent les plus vraisemblables puisqu'elles ont été établies à partir d'observations morphologiques et analytiques puis vérifiées sur certains points par des études complémentaires telles que celles qui ont été réalisées par transport en phase vapeur et publiées par ailleurs [6].

Du point de vue cinétique, nous avons étudié l'attaque de ces alliages à partir de la perte en fer, la prise en zinc et des mesures d'épaisseur. L'échantillon à 5,81 % at. Si a conduit à une attaque parabolique. En raison des difficultés de mise en forme de ces alliages nous avons réduit l'étude de la cinétique des fortes teneurs en silicium à celle de l'alliage à 21,51 % at. Si. L'observation de la morphologie de cet alliage nous indique une croissance périodique par la succession de ces couches intermétallique et liquide à partir de laquelle on peut établir un principe de réaction. En fait pour les très fortes teneurs (supérieures à 19 % at. Si environ) on doit considérer les deux lois d'attaque classiques, parabolique et linéaire, qui régissent la cinétique par alternance,

la diffusion se faisant périodiquement à travers un solide puis un liquide. Pour l'alliage à 21,51 % at. Si la période du cycle est très faible ce qui donne à la courbe de cinétique globale un caractère linéaire. Il reste à vérifier que, pour les teneurs en silicium décroissantes, cette période augmente; ceci rend difficile l'étude cinétique et peut fausser la loi établie à partir de mesures trop espacées (figure 27).

mesures
l'attaque du substrat
ou de croissance du
revêtement

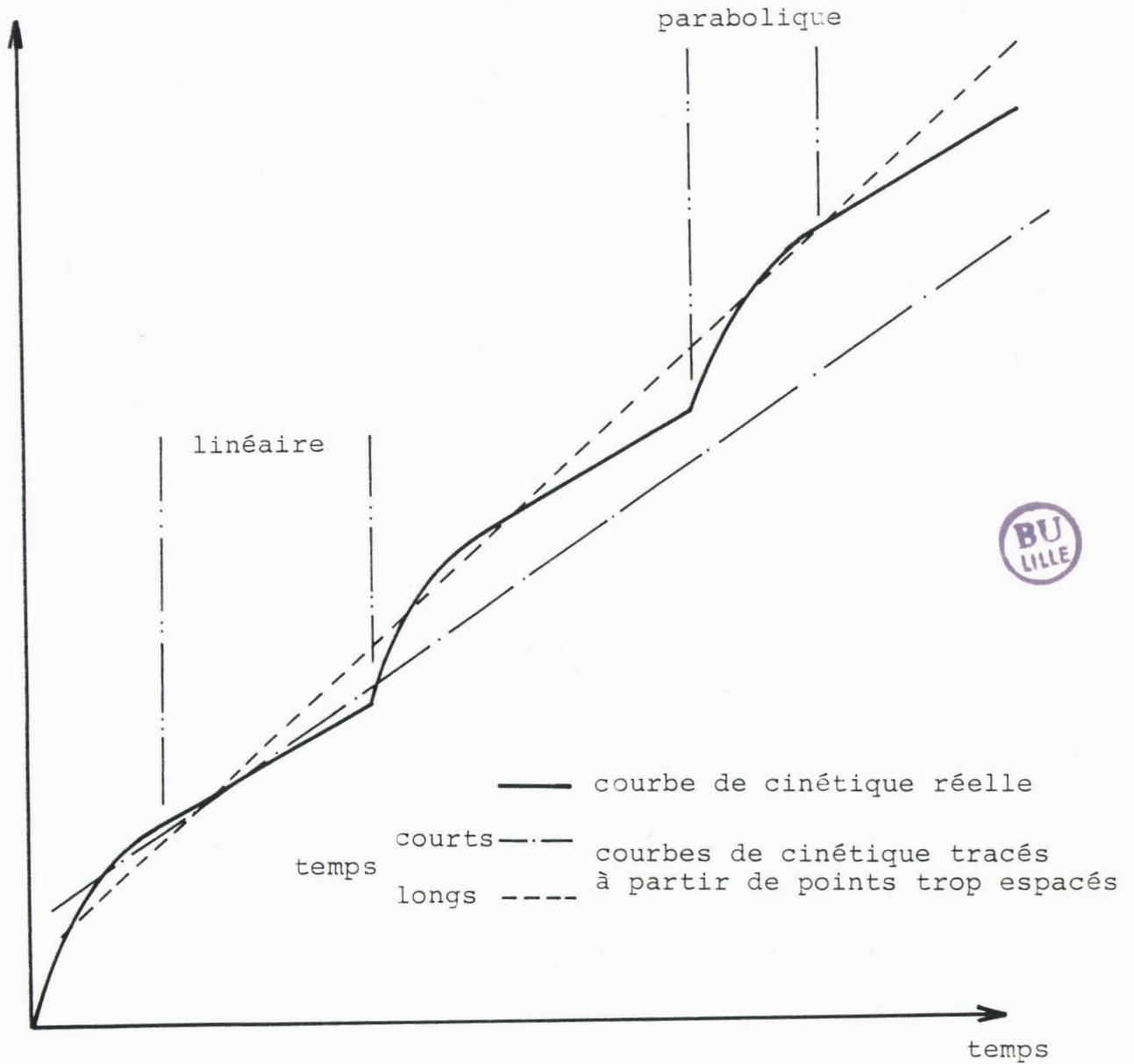


figure 27

schéma simulant l'erreur commise en déterminant
la loi cinétique par des mesures plus ou moins espacés
(lorsque la loi réelle est périodique)

II.5. VERIFICATION DU MECANISME DE REACTION

PRECEDEMMENT PROPOSE PAR LES MESURES DE CINETIQUE

Afin de vérifier le mécanisme qui précède la jonction plus ou moins rapide des cristaux ζ dans les revêtements des alliages dont la teneur en silicium est inférieure à 0,65 % at. Si, nous sommes amenés à étudier la cinétique d'attaque de ces alliages, ainsi que celle des alliages à plus fortes teneurs, pour des temps longs.

II.5.1. LES ALLIAGES SYNTHETIQUES

L'alliage à 0,1 % at. correspondant au pic de Sandelin a été traité selon des temps de 10, 30, 60 et 180 mn (figure 28). L'existence d'un seuil t_0 compris entre 60 et 90 mn apparaît nettement, pour lequel l'attaque passe de linéaire à parabolique. Les courbes tracées à partir des mesures de prise en zinc et d'épaisseur présentent chacune une discontinuité importante correspondant à la transition entre les deux régimes d'attaque observés. Cette discontinuité traduit le fait qu'après la jonction des cristaux ζ la couche supérieure, constituée en majorité de cristaux ζ non soudés, se décolle et se disperse dans le bain. En revanche la courbe tracée à partir de la perte en fer ne montre pas de discontinuité ce qui est plus conforme au fait que l'attaque du substrat est continue. Le caractère linéaire puis parabolique peut fausser la détermination des paramètres de la loi cinétique correspondante. En effet en postulant un comportement linéaire entre $\text{Log } e$ et $\text{Log } t$ on aurait pu simplement tracer une droite moyenne avec les quatre durées précédentes et trouver un exposant n compris entre 0,5 et 1.

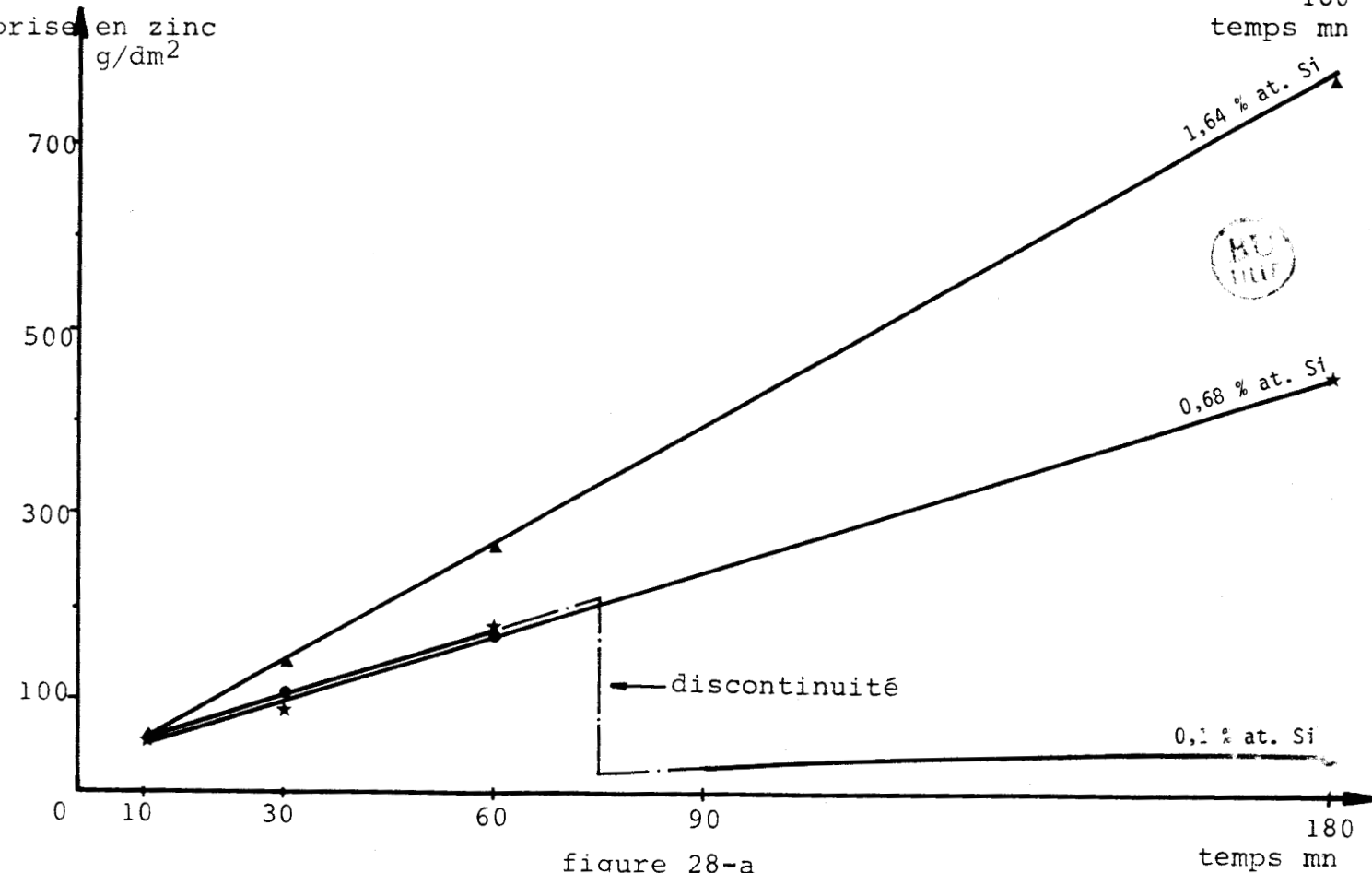
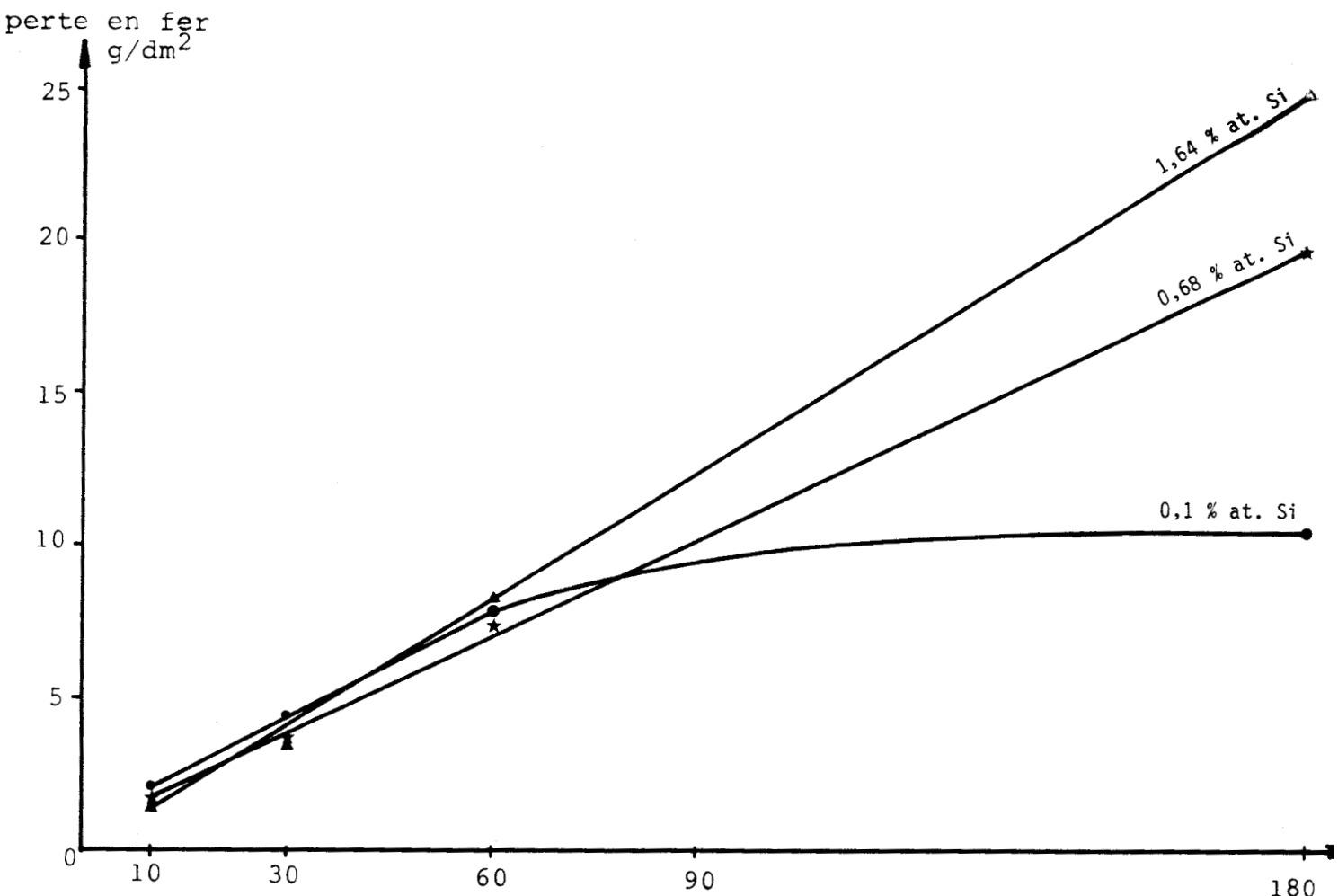


figure 28-a

variation de la perte en fer et de la prise en poids de zinc en fonction du temps de traitement pour les alliages à 0.1%, 0.68% et 1.64% at Si traité à 460°C dans un bain de zinc pur

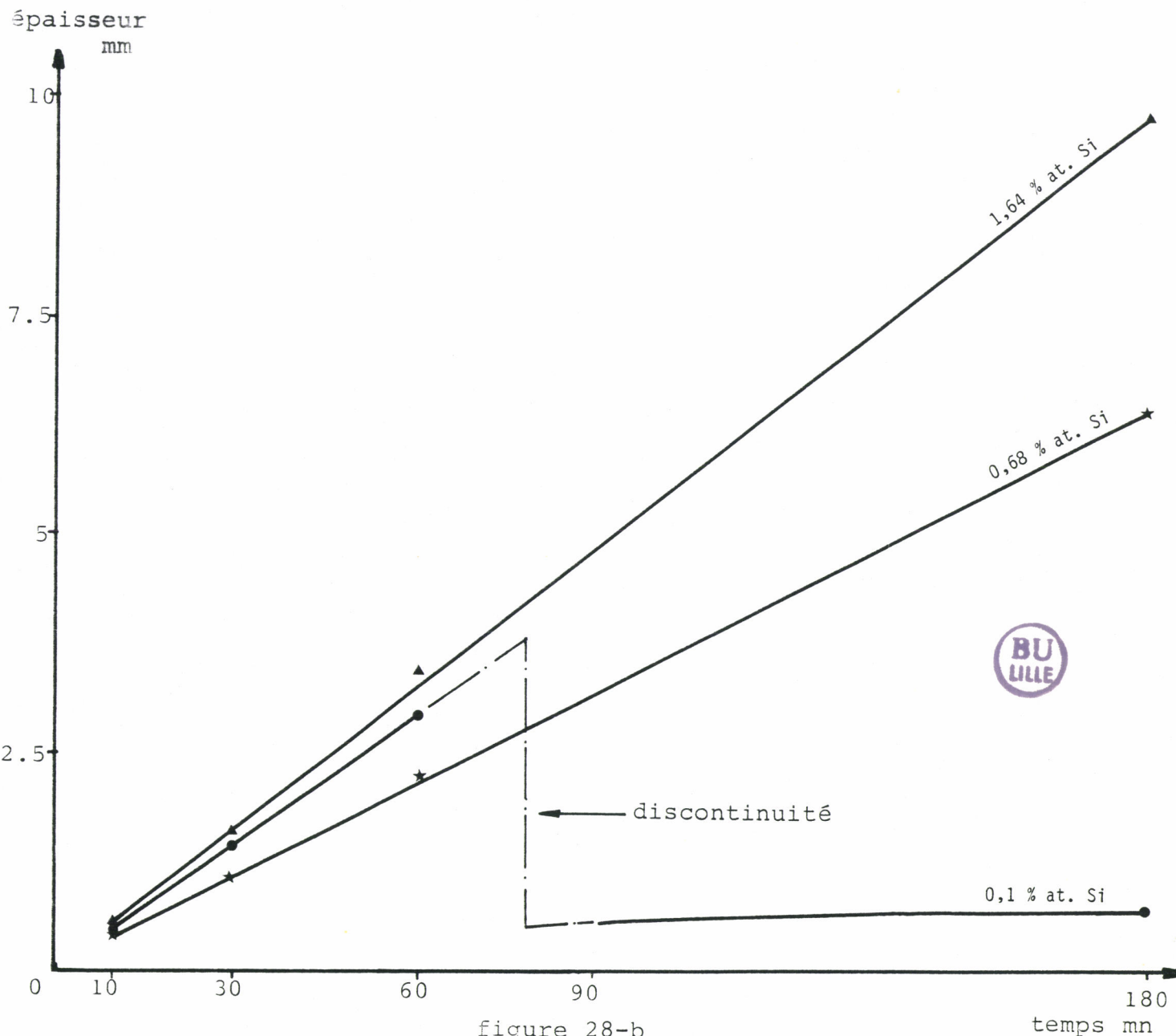


figure 28-b

variation de l'épaisseur en fonction du temps de traitement pour les alliages à 0.1%, 0.68% et 1,64% at Si traités à 460°C dans un bain de zinc pur

Les alliages à 0,68 % et 1,64 % at. Si ont été traités 10, 30, 60, 180 et 310 mn. Le caractère linéaire de la cinétique d'attaque est vérifié sans ambiguïté selon les trois types de mesures effectuées et sur toute l'échelle de temps.

Il est clair que pour les alliages à 0,68 % et 1,64 % Si la 3ème étape du mécanisme proposé ne sera pas dépassée alors que pour l'alliage à 0,1 % at. Si la quatrième étape est atteinte.

II.5.2. LES ACIERS

Nous avons complété cette vérification à partir d'aciers industriels pour les comparer avec les alliages synthétiques que nous avons étudiés.

*** Aspect cinétique**

Deux séries d'essais ont été effectuées pour des temps de traitement de 10 mn et 4 h dans un bain de zinc pur saturé en fer et en silicium à 460°C. Les cinq nuances d'acier utilisées ont été fournies par les laboratoires CRAM. Les analyses correspondantes sont rassemblées dans le tableau 2.

Les résultats présentés par les deux courbes de cinétique de la figure 29 sont très explicites. Il est clair que pour les aciers correspondant au pic de Sandelin l'attaque est régie (pour des temps longs) par une loi parabolique. Les courbes sont représentées en fonction de la perte en fer, la prise en zinc et l'épaisseur du revêtement. Certaines mesures montrent bien l'importance de la structure du revêtement lorsqu'on étudie la cinétique. Ainsi, pour déterminer la loi d'attaque de l'acier il est préférable d'effectuer des mesures de perte en fer. Prenons comme exemple les aciers à 0,22 % at. et 0,46 % at. en silicium. Pour un traitement de 10 mn, ils présentent respectivement une épaisseur plus faible alors que la prise en zinc et la perte en fer sont plus importantes. De même les aciers à 0,01 % at. et 0,72 % at. présentent des épaisseurs respectives proportionnelles à environ 1 et 4,5, la perte en fer est dans

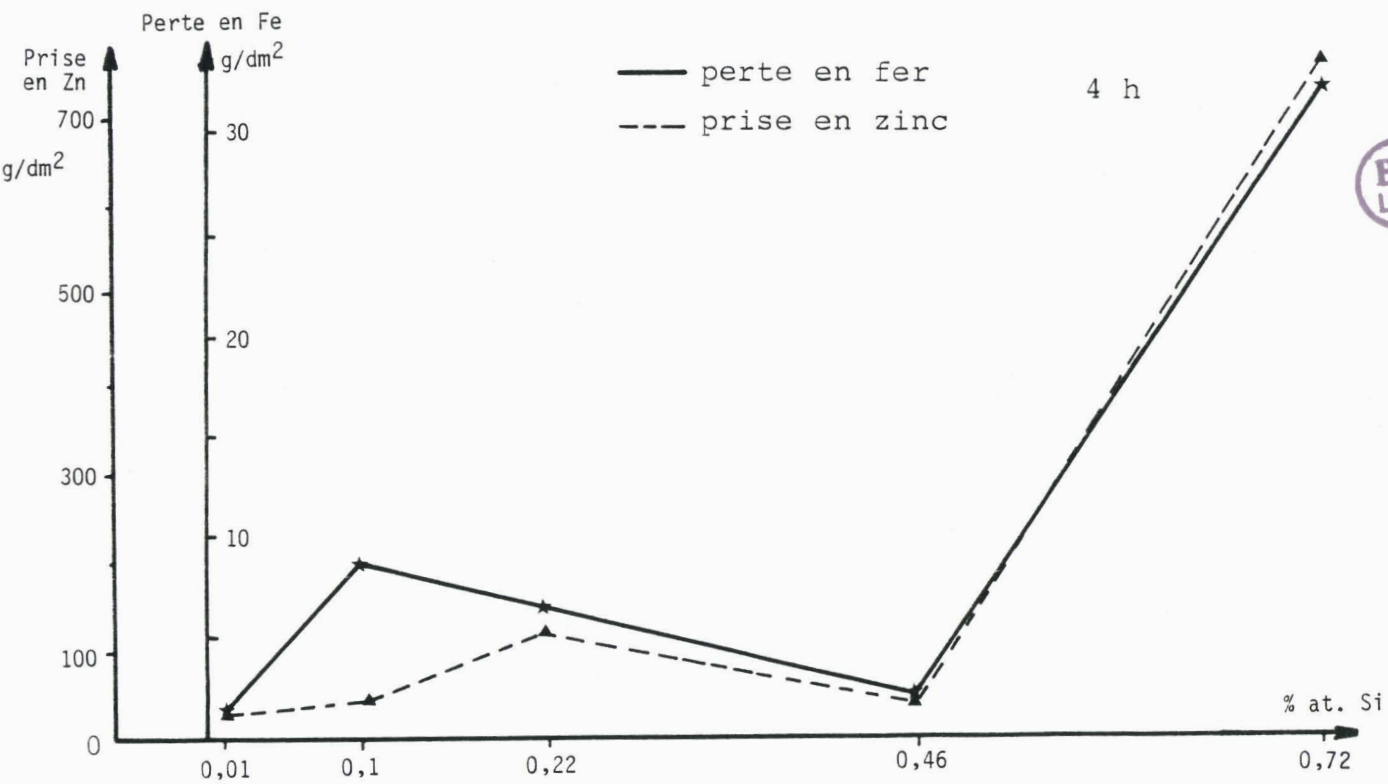
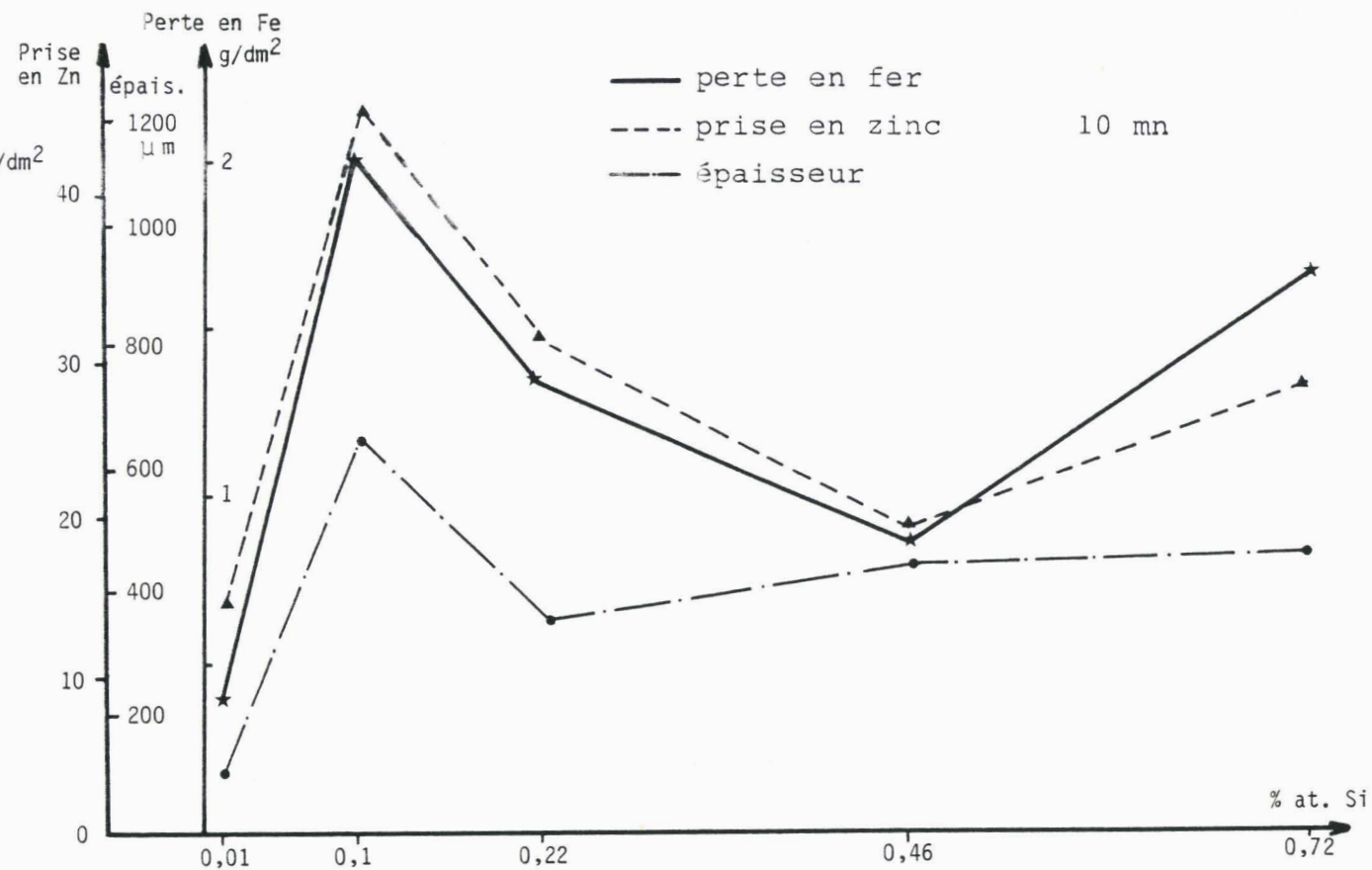


figure 29

vérification de la cinétique pour des temps de traitement longs
 et pour des aciers à teneur en Si variable
 10 mn et 4 h à 460°C dans un bain de zinc pur

le rapport 4,2 mais une prise en zinc n'est que dans le rapport 2,6. Ceci montre que pour des revêtements de même épaisseur mais de structures différentes (compacte pour 0,01 % at. Si, éclatée pour 0,72 % at. Si) l'acier effervescent a une perte en fer égale à celle présentée par l'acier calmé alors que les prises en zinc respectives sont dans un rapport de 1,75.

Nous avons complété nos résultats de cinétique en étudiant un acier à 0,1 % at. Si (Sandelin) pour des temps de traitement de 60 s, 315 s, 15 mn, 60 mn et 105 mn. Les résultats de cinétique sont exprimés en fonction des épaisseurs mesurées par microscopie optique (figure 30).

Bien que ces essais soient réalisés sur acier, les mesures correspondantes aux temps courts se placent sur la même courbe que les mesures effectuées sur l'alliage à 0,1 % at. Si. Cependant dans le cas présent à partir des observations micrographiques on peut estimer le temps t_0 entre 15 et 60 mn. Il semble donc que les éléments d'alliages des aciers industriels, autres que le silicium, jouent un rôle dans la cinétique. Par ailleurs des analyses ponctuelles à la microsonde ont révélé la présence de précipités complexes (Mn, Al, Si...) qui peuvent activer la croissance et la jonction des cristaux ζ .

* Aspect morphologique

- Dans le cas d'un acier hyper Sandelin, on constate la présence d'une couche de surface constituée de nombreux cristaux ζ de tailles relativement faibles, assez désordonnés et de formes irrégulières, alors que sur l'alliage étudié correspondant (0,55 % Si) pour le même temps de traitement, on distingue également une couche de surface constituée par des cristaux ζ qui se présentent beaucoup moins nombreux, allongés et assez réguliers. En fait, les observations faites à la microsonde sur l'acier révèlent l'existence de nombreux composés complexes riches en aluminium, manganèse et silicium. Il est très probable que la présence de ces 3 éléments en faible teneur dans l'acier et dilués dans le liquide, au-delà de la couche liquide d'étendue d , favorise la germination de ζ , ce qui augmente le nombre de cristaux ζ et diminue leur taille.

- Dans le cas d'un acier correspondant à la zone d'attaque linéaire, la différence de morphologie se situe au niveau de la couche biphasée située entre δ_1 compacte et la couche constituée en grande partie des cristaux ζ . Cette couche appelée Δ diffus par Devillers, Guttman et Niessen [7] correspond à la couche biphasée $\delta+\eta$ observée sur nos alliages. L'étude de l'acier correspondant révèle de nombreux composés complexes dus à la présence d'autres éléments même en très faible quantité dans l'acier. Ces composés sont de trop faible taille pour être caractérisés à la microsonde électronique. Seules des images X à fort grossissement révèlent leur présence. Leur existence résulte de l'équilibre métastable observé dans ce type de revêtement.

Il est donc certain que le silicium n'est pas seul responsable des structures et des morphologies observées dans les aciers.

CONCLUSION

Dans cette étude des réactions Fe-Si dans le zinc pur liquide les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Selon la teneur en silicium 4 types de chemin de diffusion ont été déterminés, dont l'un est associé à une morphologie périodique.

- La difficulté de germination de la phase ζ est à l'origine des morphologies complexes caractéristiques de la galvanisation des alliages Fe-Si.

- Cette germination difficile de ζ implique la présence d'un film liquide plus ou moins étendu, intégré dans le revêtement. Celui-ci correspond à la présence d'un gradient de concentration important en fer et en silicium dans le liquide.

- La cinétique de la réaction du zinc avec des aciers au silicium (correspondant au pic de Sandelin) souvent annoncée comme linéaire, comporte en fait deux régimes; pour des temps longs une croissance parabolique a été observée.

- Nous avons montré que la mesure de la perte de poids du substrat est la seule méthode expérimentale adaptée aux études cinétiques dans le cas de revêtements complexes.

- La comparaison entre les alliages synthétiques Fe-Si et les aciers industriels montre que les autres éléments d'addition jouent un rôle non négligeable dans la cinétique de croissance et la morphologie des revêtements.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- |1| K. OZINSKI, Thèse Budel-Dorplein, April 1983.
- |2| J.B. CLARKE, Trans. AIME, 227 (1963) 1250.
- |3| J. PELERIN, Thèse Université de Lille, 1983 (France).
- |4| A. WEILL, Rev. Met. mem. (1945) p.266-269.
- |5| J.Y. DAUPHIN, M. BRETEZ, J. FOCT, Phénomènes de fissuration induits dans un alliage α Fe-Si à 500 et 700°C par le zinc en phase vapeur. A paraître.
- |6| M. BRETEZ, J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, P. PERROT, Phase relations and diffusion paths in the system Zn-Fe-Si. Z. Metallkde. A paraître.
- |7| L.P. DEVILLIER, H. GUTTMAN, P. NIESSEN, Seminar on galvanizing of silicon containing steels, Liège 1975.

C H A P I T R E I I I

APPLICATION INDUSTRIELLE

PROBLEME POSE PAR LES SOUS-EPAISSEURS

PLAN DU CHAPITRE III

INTRODUCTION

III.1. CARACTERISATION DU MATERIAU UTILISE

III.2. ESSAIS REALISES EN BAIN ZINC CLASSIQUE ET ZINC ALUMINIE (0,05 % en poids)

III.3. RESULTATS

III.3.1. Résultats des essais réalisés en bain de zinc pur

III.3.2. Cinétique de croissance de l'acier en bain de zinc aluminé

III.3.3. Description des revêtements obtenus en bain de zinc aluminé (0,05 % en poids)

III.3.3.1. Echantillons ayant subi une préparation chimique de surface

III.3.3.2. Echantillons découpés mécaniquement

III.3.3.3. Analyse de l'acier

III.3.3.4. Essais après recuit de l'acier

III.3.4. Analyse des profils de concentration

III.4. ESSAIS REALISES SUR QUELQUES ALLIAGES Fe-Si EN BAIN DE ZINC ALUMINIE

III.4.1. Basses teneurs en silicium

III.4.1.1. Morphologie des revêtements

III.4.1.2. Analyse à la microsonde électronique

III.4.1.3. Rôle de l'aluminium dans la réaction

III.4.2. Fortes teneurs en silicium

III.4.2.1. Morphologie de revêtements

III.4.3. Interprétation

III.5. CONCLUSION

III.5.1. Morphologies des couches et chemins de diffusion

III.5.2. Conséquences pratiques

III.5.3. Mécanisme proposé

BIBLIOGRAPHIE

L'objectif industriel de cette étude nous a été fixé par le Centre Technique du Zinc et les sociétés suivantes Compagnie Royale Asturienne des Mines, Vieille Montagne, Penarroya et Minemet. Une partie de ce chapitre est extraite d'un rapport relatif au contrat Polygalva entre le C.T.Z. et le Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Lille I (*). Le traitement Polygalva est une solution technique proposée aux galvanisateurs et destinée à résoudre correctement le traitement de tous les aciers de construction [1,2].

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats des essais que nous avons entrepris, sur un acier conduisant à des revêtements de galvanisation d'épaisseur anormalement faible, en bain Polygalva.

Ce phénomène est souvent observable lors de la galvanisation d'aciers contenant 0,25 à 0,3 % Si dans des bains de zinc de teneur en aluminium élevée supérieure à 0,05 % [3]. Il faut noter que de nombreux résultats bibliographiques concernant les mesures d'épaisseurs de revêtements en fonction des teneurs en aluminium et en silicium ne font pas état d'un tel phénomène [2,4]. De plus, les résultats de nos essais sur des alliages Fe/Si ont bien montré l'absence de revêtements sous-épais, par traitement en bain Zn-(Al 0,05 %).

Parmi les hypothèses pouvant expliquer ce comportement apparemment opposé aux résultats de laboratoire, nous avons retenu :

* La présence d'un élément supplémentaire dans l'acier, sous forme de composant mineur, et dont l'influence serait très importante pour la nucléation et le développement des couches intermétalliques.

() Avec l'accord du C.T.Z. et des Sociétés contractantes.*

A part le phosphore et le manganèse, présents dans tous les aciers, et finalement peu importants dans les conditions présentes, nous n'avons pas d'indications particulières concernant cet hypothétique élément.

* La réaction à l'interface métal - bain peut se révéler inhibitrice pour la galvanisation. Cette inhibition peut être due à un ralentissement de la croissance des couches intermétalliques ou bien correspondre à la présence d'une morphologie inhabituelle [5]. Cette hypothèse conduit alors à prendre en considération les traitements subis par la surface de l'acier, préalablement à la galvanisation (oxydation, décapage, etc.).

III.1. CARACTERISATION DU MATERIAU UTILISE

Il s'agit d'un acier doux contenant 0,50 % at. Si (hyper Sandelin) qui présente des revêtements sous-épais en traitement Polygalva. Cet acier nous a été fourni par le laboratoire de la CRAM sous forme de plaquettes 100x100x4 mm. Les faces principales de ces plaquettes étaient recouvertes d'une couche d'oxyde bleuté très régulière tandis que les tranches ne révélaient qu'une fine couche de rouille.

III.2. ESSAIS REALISES EN BAIN ZINC CLASSIQUE

ET ZINC ALUMINIE (0,05 % en poids)

Les essais réalisés ont porté sur des temps de traitement variés, à la température constante de $460^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. A la sortie du bain de galvanisation, les échantillons ont été rapidement secoués pour retirer le zinc liquide adhérent en surface puis trempés à l'eau froide.

Chaque échantillon, constitué d'un petit rectangle de 10x15x4 mm, est suspendu au moyen d'un fil de fer. La préparation de surface est identique à celle qui est pratiquée pour les alliages synthétiques (chapitre II). Certains échantillons ont fait l'objet d'un décapage mécanique afin d'enlever l'épaisse couche d'oxyde susceptible de ne pas disparaître lors du décapage chimique et de gêner la réaction.

L'ensemble des conditions de traitement de ces échantillons fait l'objet du tableau 1

III.3. RESULTATS

III.3.1. RESULTATS DES ESSAIS REALISES EN BAIN DE ZINC PUR

Des essais ont été réalisés sur des échantillons décapés chimiquement, sans et avec abrasion; ils ont conduit à des épaisseurs du même ordre de grandeur et à des morphologies semblables. Les quelques essais réalisés en bain de zinc pur n'ont montré aucune différence notable avec les observations faites précédemment sur les alliages synthétiques. C'est pourquoi nous n'insisterons pas sur le traitement de cet acier en bain de zinc pur.

III.3.2. CINETIQUE DE CROISSANCE DE L'ACIER EN BAIN DE ZINC ALUMINIE

Dès le début de nos essais, nous avons observé une importante différence de réactivité entre la surface et la tranche des échantillons en bain de zinc aluminé.

Cette constatation nous a conduits à pratiquer deux séries d'essais : l'une sur l'acier ayant subi la seule préparation chimique de surface, l'autre sur des échantillons préalablement abrasés en surface sur une dizaine de microns d'épaisseur.

De plus il faut noter que dans ce cas particulier, seuls les résultats provenant de mesures d'épaisseur sont interprétables.

Ces résultats, rassemblés sur la figure (1), montrent bien que le problème posé est lié à l'état des surfaces plus qu'à la composition de l'acier. En effet la courbe continue correspondant aux échantillons abrasés, représentée figure (1) confirme une cinétique de réaction tout à fait conforme à celle attendue à la lumière de l'étude bibliographique du chapitre I. Pour les échantillons non abrasés il apparaît de façon très nette que les revêtements sous épais correspondent à une période inhibitrice de la réaction. Durant cette période la réaction est très lente et implique une croissance extrêmement faible. Après un temps estimé entre 15' et 30' la réaction s'active brutalement et engendre des revêtements importants dont l'étendue reste toutefois inférieure à la normale (courbe II). En fait les deux courbes tendent à se rejoindre pour les temps longs.

III.3.3. DESCRIPTION DES REVETEMENTS OBTENUS EN BAIN DE ZINC ALUMINIE (0,05 en poids)

III.3.3.1. Echantillons ayant subi une préparation chimique de surface (planche 1)

On observe sur ces échantillons un revêtement très mince, pour des temps de traitement allant de 1 à 15 minutes (photo 1a-1b).

Il est constitué d'une couche d'un composé intermétallique en cristaux irréguliers disjoints, d'une morphologie inhabituelle à ce type d'acier, ne permettant pas d'identifier formellement les phases δ_1 ou ζ . Son épaisseur moyenne est de 15 microns;

On trouve immédiatement au-dessus de ce composé, une couche de phase η , complétant l'ensemble du revêtement pour atteindre une épaisseur de l'ordre de 50 microns. L'épaisseur relativement élevée de zinc de surface, entraîné à l'état liquide à la sortie du bain, peut être expliquée par le fait que nous avons utilisé un bain de zinc pur, additionné seulement d'aluminium. La fluidité de ce bain n'est donc pas identique à celle des bains Polygalva.

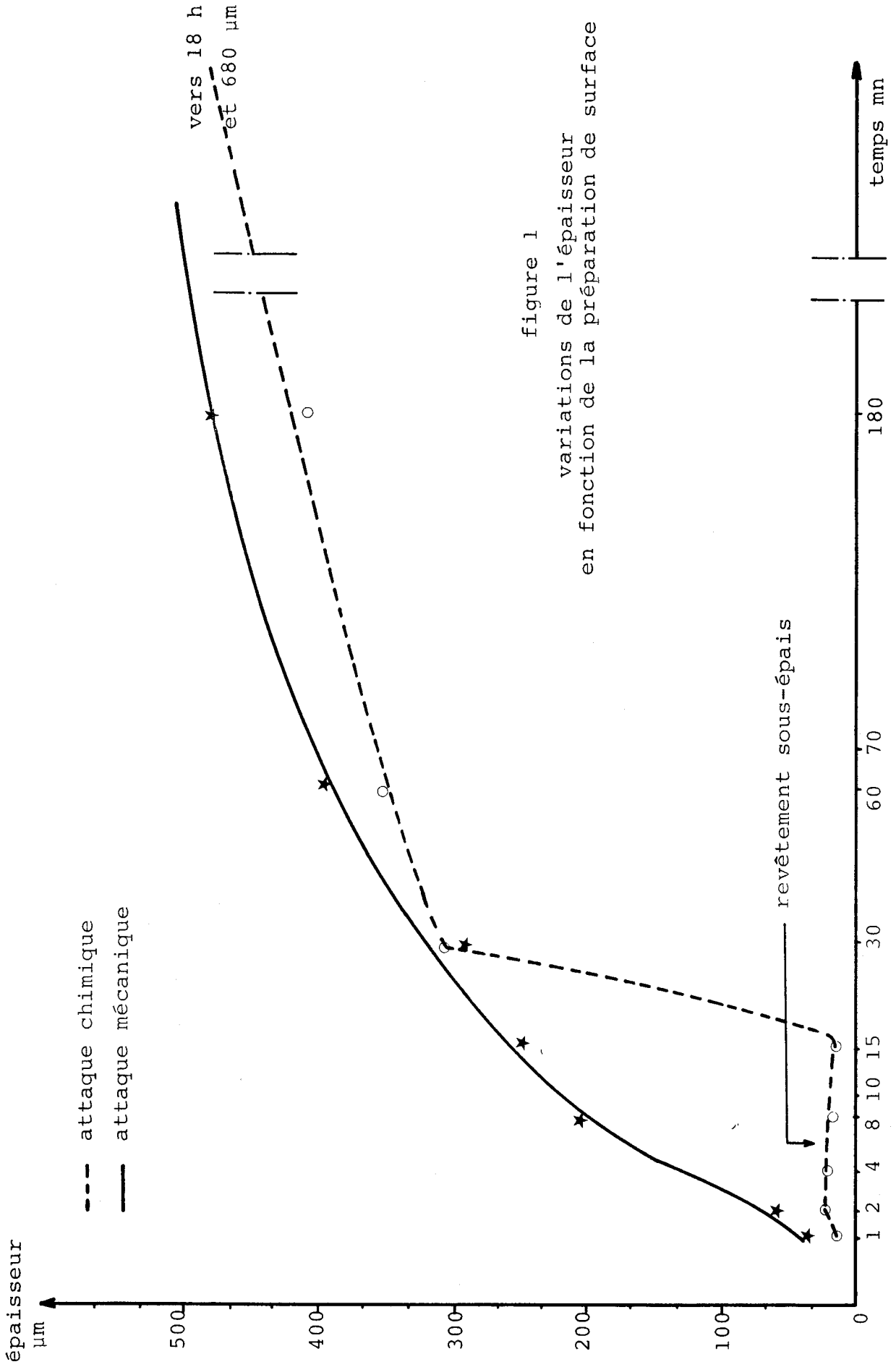


figure 1
 variations de l'épaisseur
 en fonction de la préparation de surface

Certaines zones présentent un phénomène localisé d'exaltation de la couche intermétallique (burst), pouvant alors tripler d'épaisseur. Ce phénomène est toujours associé à un léger creusement du substrat. Aucun détail métallographique de la structure de l'acier sous-jacent n'a pu être corrélé avec ce phénomène de surdéveloppement local.

Pour des temps de traitement longs (30 minutes à 18 heures), un revêtement de morphologie différente se développe (Photo 2a-2b). Il s'apparente beaucoup au revêtement attendu pour la teneur en silicium de l'acier (0,23 %) et fait apparaître les constituants ζ et Δ diffus pour des temps intermédiaires et une succession de couches compactes pour les temps longs. L'épaisseur de ces revêtements est considérable, ce qui confirme le fait que l'existence des revêtements sous-épais est un phénomène transitoire : l'inhibition du développement de la couche de galvanisation dure au moins 15 minutes et concerne donc les temps habituels d'immersion.

La photo 3-a représentant le coin d'un des échantillons illustre parfaitement la différence de réactivité entre la tranche et les faces (dans le cas des aciers non abrasés). En effet seules les faces oxydées initialement, présentaient le phénomène de sous-développement. Les tranches obtenues par la découpe des échantillons ont toujours montré un revêtement normal.

III.3.3.2. Echantillons décapés mécaniquement

Ces échantillons ont subi un décapage mécanique préalable à la préparation chimique de surface. Après 8 minutes d'immersion, les revêtements obtenus sont de constitution normale sur tout le pourtour des échantillons. Il n'y a pas de différence de revêtement entre les faces et la tranche de l'échantillon.

Seul, l'un des échantillons, dont le décapage mécanique sur une face avait tout juste fait disparaître l'oxyde sans entamer l'acier sous-jacent, a présenté un revêtement sous-épais sur cette face.

Le revêtement formé en 8 minutes (temps moyen retenu pour la galvanisation) correspond d'une façon satisfaisante aux résultats de Pearce [4] (140 microns).

La conclusion que l'on peut tirer, à ce point de notre étude, est donc la suivante :

* une inhibition de la croissance du revêtement, d'une durée d'au moins 15 minutes, est due à un phénomène de surface attaché à la présence d'une épaisse couche de calamine sur l'acier.

* Le décapage acide, bien que dissolvant cette calamine, n'empêche pas l'inhibition de se produire, alors qu'un décapage mécanique attaquant la surface de l'acier produit des revêtements normaux.

L'hypothèse que nous avons retenue était qu'il existait à l'interface acier-calamine une couche particulière qu'il convenait d'étudier.

III.3.3.3. Analyse de l'acier

L'observation micrographique d'une coupe de l'acier non abrasé montre l'épaisseur importante de l'oxyde de surface (80 microns en moyenne) (Photo 4). La calamine semble former trois couches distinctes. La première située à l'interface avec l'acier, s'étend sur quelques microns et montre, en image X, la présence importante d'aluminium et de silicium.

L'analyse systématique qualitative à la microsonde a, en effet, mis en évidence dans le métal de base outre le silicium déjà étudié, l'aluminium et le manganèse. Nos conditions d'analyse n'ont pas permis de mesurer le phosphore du fait de sa faible teneur. La composition obtenue dans la partie centrale de l'échantillon est la suivante :

Mn = 0,77±0,05 % at.	concentrations calculées sur 10 points d'analyse
Si = 0,50±0,03 % at.	
Al = 0,09±0,02 % at.	

Par contre, il est nettement apparu, sur plusieurs analyses linéaires au voisinage de l'interface acier-calamine,

qu'il existe un gradient de concentration important aussi bien en aluminium qu'en silicium. La profondeur sur laquelle s'étend ce gradient de concentration est très faible puisqu'elle n'est observable que sur un ou deux points d'analyse successifs (1 ou 2 microns).

Du fait du diamètre de spot non négligeable à cette échelle, les teneurs observées les plus intenses, ne peuvent donc être retenues comme valeurs exactes de la concentration de surface. Il y a de fortes chances pour que le point extrême le plus près de l'interface intègre, en effet, dans le volume ionisé lors de l'analyse, une part importante de l'oxyde voisin. On peut même, dans ce cas précis, supposer que l'élément mesuré provient pour une part importante de l'oxyde au contact de l'interface.

Cependant, le même type d'analyse effectuée sur un échantillon décapé à l'acide, non traité par le zinc, et donc débarrassé de sa couche d'oxyde, montre nettement que les gradients d'aluminium et de silicium sont toujours visibles à la surface du métal (figure 2).

L'origine de cette couche superficielle enrichie est restée inconnue du fait de l'absence de renseignements sur l'élaboration de cet acier, mais il est raisonnable de penser que le procédé ayant conduit à l'oxydation intense de la surface de l'acier a entraîné une ségrégation de l'aluminium et du silicium dans les premiers microns de l'acier.

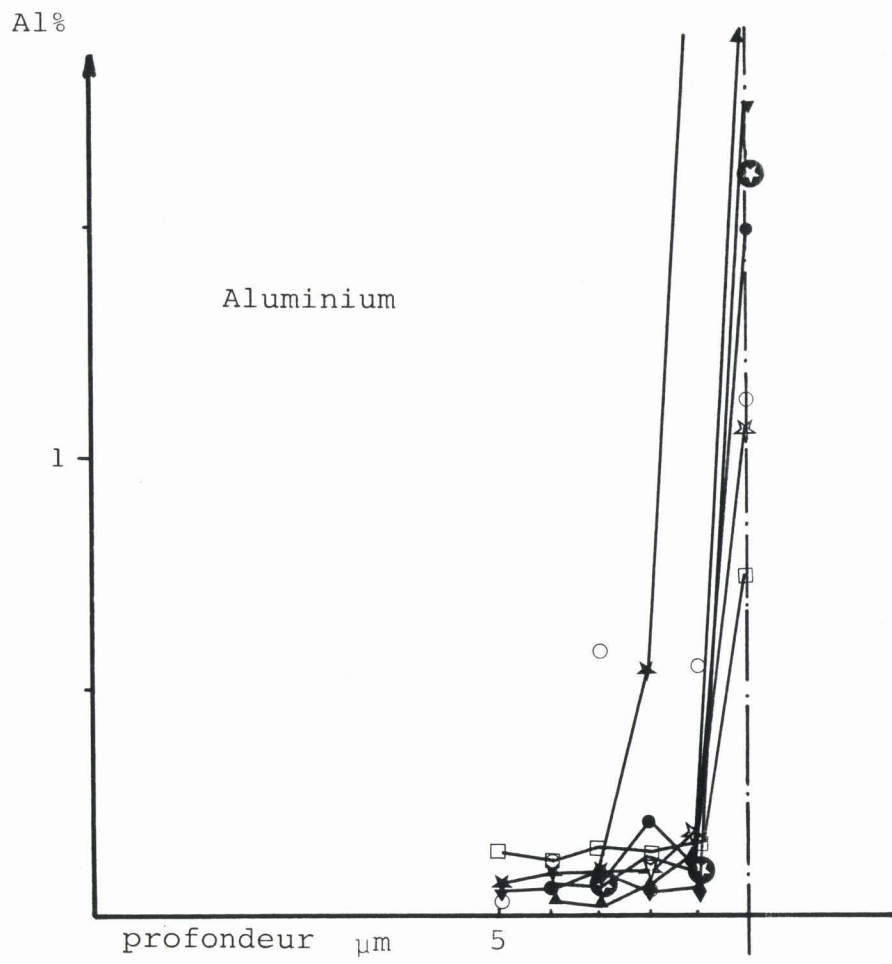
A la question de savoir sous quelle forme se trouvent les deux éléments ségrévés, deux réponses sont possibles :

* L'aluminium et le silicium restent en solution dans la ferrite, du fait des solubilités très grandes dans le fer.

* Ils forment des oxydes en couche très mince; du fait de leur caractère fortement oxydable.

Les moyens d'analyse de surface que nous avons utilisés n'ont pas permis de trancher.

La présence de manganèse n'est vraisemblablement pas un paramètre important. Toutes les études portant sur l'effet



n°éch.	symp
00	□
01	▼
13	○ et ●
23	☆ et ⊛
10	★ et ▲

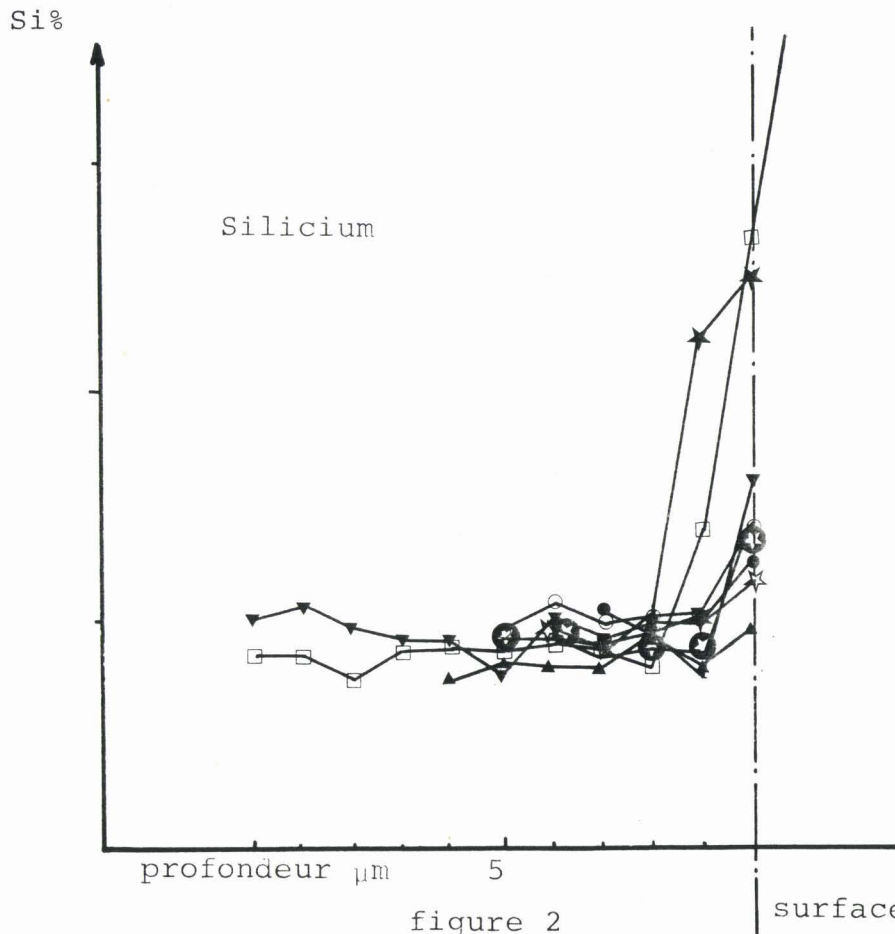


figure 2
 profils de concentration
 en surface de l'acier à 0.23% Si

de cet élément en galvanisation montre qu'il "suit le fer" dans le revêtement [2] [6].

Nous avons noté parfois une légère ségrégation de cet élément, toujours nettement à l'intérieur de l'acier, provoquée par le développement du revêtement (maximum à 1 % at.). Dans la couche intermétallique, la teneur tombe à environ 0,04 % et diminue régulièrement vers l'extérieur.

III.3.3.4. Essais après recuit de l'acier

Nous avons procédé à un recuit sous vide à 900°C, pendant une heure, d'un échantillon non abrasé qui a ensuite été traité 8 minutes dans le bain de zinc aluminium. Cet échantillon a été analysé près de la surface en même temps qu'un témoin - recuit non traité -. Le revêtement produit, bien que peu épais, présente une morphologie normale. La microanalyse a montré une disparition presque complète des gradients en aluminium et en silicium en surface. Ceci s'explique par l'effet d'homogénéisation par diffusion obtenu lors du traitement et renforce l'idée que ces éléments sont plutôt présents dans la ferrite et non sous forme combinée avec l'oxygène, bien qu'une réaction avec les oxydes de fer voisins (hercynite) puisse être envisagée dans ce cas.

III.3.4. ANALYSE DES PROFILS DE CONCENTRATION

Les analyses menées à la microsonde sur les revêtements sous-épais ont permis de mettre en évidence quelques particularités intéressantes.

Les profils de concentration en Zn, Si, Al et Fe, ainsi que les chemins d'analyse correspondants dans le diagramme quaternaire ont été reportés sur les figures 3 à 6 pour les échantillons traités 8 et 10 mn et repérés 13 et 10. L'échantillon 13 a fourni deux analyses linéaires pas-à-pas.

Une caractéristique est observée sur les profils de concentration en fer et en zinc : la couche intermétallique est bien monophasée d'après la continuité de ces profils. Il s'agit de la phase δ_1 . Les concentrations limite de cette phase

conduisent à une étendue en concentration plus importante que certaines valeurs de la littérature telles que celles de Gellings [8] ou Bastin [7]. Particulièrement, la valeur moyenne mesurée dans la partie riche en fer se situe à plus de 14 % at. en fer. Cette valeur est cependant en accord avec celle d'autres auteurs tels que Ferrier [9] et Kubaschewski [10] ainsi qu'avec certaines déterminations de limites de phases fer/zinc que nous avons réalisées récemment [12].

On peut observer également que la teneur en fer mesurée à la frontière avec le zinc est très proche de celle de la phase ζ (7,4 à 7,8 % at. fer).

Les micrographies et les profils montrent nettement que la phase δ_1 est en équilibre avec le zinc liquide à 460°C, et que la phase ζ est absente du revêtement.

Les profils de concentration en silicium et en aluminium mettent en évidence un pic de concentration s'étendant de part et d'autre de l'interface acier/revêtement. Ce phénomène a déjà été relevé par d'autres auteurs [12] [13], mais souvent sur des aciers conduisant à des revêtements normaux, observés pour des temps de traitement très courts (quelques secondes).

L'interprétation de ce phénomène donné par ces auteurs est l'existence de composés fer/aluminium contenant du zinc et persistant à l'interface avec l'acier dans une première étape de réaction (cf. Chapitre I).

L'intensité des pics visibles sur nos résultats d'analyse semble trop faible pour correspondre à ces composés.

Les images X en aluminium montrent à l'interface acier/revêtement, et à l'intérieur de la phase δ_1 , quelques zones très localisées à concentration en Fe très élevée, visibles pour les échantillons 10 et 13.

Des analyses quantitatives ponctuelles réalisées dans ces zones font apparaître des concentrations voisines de 15 % at. Al, non corrélées avec le silicium. Mais, nous ne sommes pas parvenus à associer sans ambiguïté ces particules à des composés Fe/(Al,Zn). Nous avons cependant établi l'absence d'autre élément dans ces zones.

Rappelons que Urednicek et Kirkaldy [13] ont montré, dans le cas de la réaction de fer ARMCO dans des bains de zinc, saturés en fer, et contenant de fortes teneurs en aluminium (0,24 à 2,2 % at. Al), que les composés $FeAl_2$, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ étaient susceptibles de se former, et d'être observables en surface, pour des temps de traitement pouvant atteindre plusieurs dizaines de minutes. Leur formation, qui n'est pas uniforme à l'interface, est liée à des instabilités locales de composition dans le liquide. Ces composés disparaissent ensuite au profit de la phase δ_1 .

Bien que ce mécanisme soit vraisemblable ici, aucun composé Fe/Al n'a été identifié au bout de 8 minutes, ni même 1 minute de traitement. Il faut souligner qu'ici la différence principale, par rapport aux essais de Urednicek et Kirkaldy, vient de l'origine de l'aluminium. Dans le cas de l'attaque initiale de l'acier par le zinc, l'aluminium provient de la dissolution des premiers microns et non du bain de galvanisation.

Nous pensons donc que les profils de concentration en aluminium observés à l'interface correspondent à la présence d'aluminium dans la phase δ_1 du côté riche en fer.

Les zones riches en aluminium, obtenues après 8 minutes de traitement et présentes à l'intérieur de la couche δ_1 ne sont pas des particules de phases différentes mais correspondent à des régions très riches en aluminium dans cette phase, ce qui traduit un ralentissement important de la diffusion de cet élément pour des teneurs élevées.

En dehors du pic déjà mentionné les valeurs moyennes des concentrations en silicium (0,2 % at.) et en aluminium (1 %) correspondent bien à celles observées dans la phase δ_1 , lors de nos essais sur les alliages Fe/Si traités en bain Zn (Al 0,05 %).

Les figures 7 et 8 illustrent les résultats obtenus lors d'un trajet d'analyse traversant le flanc d'une zone de développement rapide (burst), d'épaisseur plus importante que le revêtement sous-épais de l'exemple précédent.

La phase intermétallique est toujours la phase δ_1 , en équilibre avec le zinc liquide. Cependant, les pics de concentration en aluminium et en silicium ont disparu et on observe une augmentation importante de la teneur en aluminium à l'intérieur de δ_1 , en direction du zinc. A l'interface δ_1/η , des particules riches en aluminium et en silicium sont à l'origine d'un pic de concentration intense lié sans doute à la précipitation très fine du composé FeSi lors du refroidissement final du zinc liquide. Nous avons souvent observé cette formation de FeSi lors des essais sur les alliages fer-silicium. La présence d'aluminium dans FeSi est possible d'après le diagramme Fe-Al-Si (environ 2 % max) mais cependant pas avec une telle intensité.

Les figures 9 et 10 enfin, correspondent aux résultats de micro-analyse obtenus sur un échantillon traité pendant une heure. Le revêtement est conforme à la teneur en silicium de l'acier et on note la présence de grands cristaux de phase ζ formés à l'interface δ_1 /liquide.

Les profils de concentration montrent le même phénomène que dans le cas précédent. Le pic de concentration en aluminium est ici remplacé par une diminution de la concentration de cet élément dans les 10 premiers microns de phase δ_1 . La phase δ_1 présente nettement le saut de concentration en fer, particulier entre δ_{1p} et δ_{1k} , associé à la variation de teneur en aluminium. La phase δ_1 est reconnaissable à la stabilité de ses teneurs en fer et en aluminium, ainsi qu'à sa très basse solubilité en silicium.

Quelques particules riches en aluminium sont présentes dans la zone de Δ diffus (composé Fe/Al ?).

Le trajet d'analyse, rendu très dense par le grand nombre de points, montre à nouveau un trajet de diffusion entre δ_1 riche en aluminium et le zinc liquide, contenant une forte proportion de silicium et d'aluminium (précipités ultra fins). Les grands cristaux homogènes de ζ sont représentés sur le trajet d'analyse par une zone de points très proches, mais

sans relation avec les points voisins. Nous pouvons interpréter le chemin d'analyse comme la succession des zones : $\delta_1/\delta_1+\zeta/\delta_1+\zeta+L$. La trempe de l'échantillon entraînant la transformation du liquide en $\eta + \text{FeSi} +$ autres composés complexes (Fe,Al,Si) éventuels.

III.4. ESSAIS REALISES SUR QUELQUES ALLIAGES Fe-Si

EN BAIN DE ZINC ALUMINIE

Afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de la galvanisation des aciers au silicium en bain polygalva nous avons étudié les morphologies présentées par quelques alliages synthétiques fer-silicium étudiés dans le chapitre II, traités dans un bain de zinc contenant uniquement un ajout de 0,06 % en poids d'aluminium. Le système étudié est alors le système quaternaire Fe-Zn-Si-Al.

Des temps de traitement de 8 minutes à 1 heure ont été réalisés à la température de $460^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

III.4.1. BASSES TENEURS EN SILICIUM

III.4.1.1. Morphologie des revêtements

L'examen micrographique des coupes des échantillons de teneur en silicium inférieure à 2 % at. montre que tous les revêtements sont épais et de structure conforme à celles déjà connues, pour de telles teneurs en silicium, dans les aciers (Photos 5 et 6). Contrairement aux traitements en bain de zinc pur qui présentaient deux types de morphologie associés à deux types de loi d'attaque, les différents essais réalisés pour les différentes teneurs en silicium ont conduit à une structure quasiment unique.

De façon générale le revêtement est constitué tout d'abord d'une couche compacte δ_1 d'épaisseur assez faible. L'échantillon à 0,55 % at. représentatif de l'ensemble des alliages présente une couche de $10 \mu\text{m}$ d'étendue pour 8 mn et de $25 \mu\text{m}$ pour 60 mn de traitement. Cette couche se dégrade partiellement en formant de petits cristaux δ_1 conformément aux observations de nombreux auteurs [14] [15] [2]. Ces cristaux

δ_1 se trouvent isolés dans le liquide et leur taille diminue lorsqu'on s'éloigne du substrat. Entre ces cristaux on retrouve la phase η qui présente des précipités nombreux et fins comme le montrent les micrographies (Planche 2) réalisées à fort grossissement en microscopie électronique à balayage. L'ensemble formé par ces cristaux δ_1 et le liquide (à la température de réaction) est le constituant Δ diffus (Δd).

L'une des caractéristiques de ces revêtements est la présence de grands cristaux réguliers ζ . Très allongés, ces cristaux sont disposés de façon assez irrégulière. Ils semblent se développer depuis le liquide, en direction de l'échantillon, bien que certains possèdent une interface notable avec la couche δ_1 compacte. Près de la surface les grands cristaux ζ sont plus nombreux mais restent séparés par des canaux contenant du zinc et des précipités très fins. Notons que le nombre de ces cristaux ζ est inférieur à celui observé dans les revêtements du système Fe-Zn-Si étudiés dans le chapitre II et qu'une différence de forme peut aussi être observée.

La présence de la phase Γ à l'interface avec l'acier tout le long du revêtement a pu être mise en évidence sur l'alliage à 0,7 % at. Si (photo 11). La microscopie électronique à balayage à fort grossissement n'a cependant pas formellement démontré l'absence totale de cette phase sur les deux alliages les plus riches en silicium.

III.4.1.2. Analyse à la microsonde électronique

A titre d'exemple, la figure 11 montre les profils de concentration en Zn, Si, Al et Fe obtenus à partir de l'alliage à 0,55 % at. Si traité 30 minutes.

La phase δ_1 compacte, à l'interface avec l'acier, est riche en fer, tandis que les îlots au contact du Δ diffus correspondent à de fortes teneurs en zinc, voisines de la limite de concentration du domaine δ_1 (7,5 % at. Fe).

Un fait intéressant peut être observé sur les profils en Al et Si : alors que la concentration en silicium est à peu près constante dans toute l'étendue de la couche δ_1 (environ 0,1 % at. Si), la teneur en aluminium varie brutalement lorsqu'on

quitte la zone δ_1 compacte. Dans cette dernière la teneur en aluminium est pratiquement nulle, alors qu'on observe des valeurs comprises entre 2 et 1,2 % at. Al dans la couche $\delta_1 + \Delta d$.

Cet effet est mieux perçu sur la figure 12 qui représente une analyse plus détaillée d'une autre zone de cet échantillon.

Les cristaux ζ de grande taille sont de composition très homogène, surtout en fer (6,7 % at.) et en aluminium (0,55 % at.). La teneur en silicium est très faible (environ 0,05 % at.).

La présentation des résultats d'analyse sous forme de distribution des concentrations mesurées (histogrammes des figures 11 et 13) est détaillée dans l'annexe A.III. Elle fait apparaître très nettement les pics qui correspondent aux concentrations élémentaires dans la phase ζ et permet d'évaluer leur grande homogénéité.

Le caractère polyphasé du constituant Δ diffus rend l'interprétation des profils de concentration difficile dans ces zones. Le phénomène d'intégration, par le spot électronique, d'une partie du signal R.X provenant de la matrice avec celle provenant des particules de composition différente conduit à des fluctuations ne correspondant pas à une phase déterminée. On peut toutefois noter à propos de Δd les faits suivants :

- la teneur en silicium, bien que très faible, y est plus élevée que dans la phase ζ

- quelques valeurs ponctuelles font apparaître des teneurs en aluminium proches de celles observées dans la phase δ_1

- la teneur en fer, nettement inférieure à 5 % at., permet seulement de dire que ce constituant contient du zinc (liquide à 460°C) et l'une ou les deux phases ζ et δ_1 .

Le refroidissement du zinc liquide présent dans Δd , conduit de toute façon à la cristallisation de η , de ζ et du composé FeSi, étant données les très faibles solubilités en silicium de ces deux phases solides à température ambiante [17], [18].

La présentation du chemin d'analyse dans le diagramme à quatre composants (voir la description de ces tracés en Annexe A.III) représentée sur la figure 12, montre bien cette précipitation de FeSi : les points situés près du zinc η , forment un nuage nettement orienté dans la direction de ce composé (pointillé). Ce chemin d'analyse permet également d'esquisser la partie du trajet correspondant à la présence du Δ diffus, et d'avancer l'hypothèse que celui-ci est un mélange des trois phases δ_1 , ζ et liquide.

III.4.1.3. Rôle de l'aluminium dans la réaction

L'étude de ces morphologies et les mesures quantitatives et qualitatives faites à la microsonde permettent de comprendre le rôle de l'aluminium dans la réaction des aciers semi-calmés et calmés au silicium. Les images X en silicium et en aluminium dans la couche Δ d montrent la présence de nombreux précipités. Il apparaît également que la présence d'aluminium dans le bain (sursaturé en fer et en silicium) favorise au voisinage du substrat la formation de microprécipités complexes (Fe-Al-Si). La formation et le développement de ces composés empêchent alors la précipitation des cristaux ζ au voisinage immédiat du substrat et ralentissent la diffusion du fer vers le liquide.

III.4.2. FORTES TENEURS EN SILICIUM

Compte tenu du rôle que joue l'enrichissement en silicium à la surface de l'acier ou au voisinage des interfaces acier - composés du zinc, l'étude de comportement d'alliages à forte teneur en silicium dans un bain de zinc aluminié nous semble de nature à éclairer les mécanismes mis en jeu.

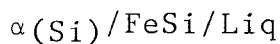
Nous avons sélectionné deux nuances d'alliage : l'alliage 4 à 5,81 % at. Si, pour ses revêtements relativement épais facilitant les mesures, et l'alliage 5 à 11 % at. Si pour ses revêtements de faible étendue ressemblant aux revêtements sous-épais présentés par les aciers.

La constatation la plus importante est la décroissance sévère de l'épaisseur moyenne de revêtements, en fonction du silicium présent dans l'alliage.

III.4.2.1. Morphologie de revêtements

III.4.2.1.1. Echantillons ayant subi une préparation chimique de surface

Nous avons observé, surtout pour l'alliage 5 (11 % Si), que la préparation chimique de surface conduit à une absence presque totale de réactivité avec le zinc (Al) liquide. Ceci peut être attribué à l'effet du décapage acide qui enrichit très fortement la surface de l'échantillon en silicium. En effet, au-delà de 22 % at. Si, l'équilibre qui peut s'établir avec le zinc liquide est le suivant :



Ce résultat avait déjà été obtenu lors de nos essais avec la vapeur de zinc sur des alliages de teneurs en silicium voisines de 19 % at. Si.

En revanche, pour l'alliage n°4, quelques zones d'attaque de la surface par le zinc étaient suffisamment étendues pour permettre une observation et une analyse. Au contact de l'alliage α Fe-Si on observe alors la phase δ_1 sur une épaisseur d'environ 4 microns pour 15 minutes de traitement.

Au contact de la surface δ_1 on a pu observer des particules assez nombreuses, de forme géométrique tétraédrique, analogues à celles identifiées par Pélerin [16] comme FeSi, dans les revêtements de galvanisation d'aciers au silicium (Planche 3).

L'analyse ponctuelle quantitative a fourni les résultats suivants pour ces particules :

$$\text{Si} = 41,8 \pm 0,5 \text{ \% at.}$$

$$\text{Al} = 4,4 \pm 0,6 \text{ \% at.}$$

$$\text{Fe} = 41,2 \pm 0,7 \text{ \% at.}$$

$$\text{Zn} = 12,6 \pm 1,6 \text{ \% at.}$$

Le rapport Fe/Si est bien le même que pour le composé FeSi; la teneur en aluminium est compatible avec celle que l'on peut estimer d'après le diagramme ternaire Fe/Al/Si [18] mais la teneur en zinc semble très élevée par rapport aux diagrammes Fe/Zn/Al et Fe/Zn/Si [19], [20], [21], [22]. Cependant aucune mesure en mélange quaternaire n'existe.

On peut supposer qu'ici, l'alliage (N°4) a été partiellement attaqué du fait de la formation discontinue de FeSi en surface. L'alliage (N°5), plus riche en silicium (11 % at.) plus fortement enrichi en surface par le décapage, se recouvre presque totalement d'une couche très fine de FeSi qui entraîne l'absence totale de réactivité vis-à-vis du zinc liquide.

III.4.2.1.2. Echantillons traités sous Argon

Nous avons ensuite réalisé quelques essais en évitant la préparation chimique de surface et en introduisant les échantillons dans le bain sous un balayage d'argon. Ces échantillons étaient préalablement décapés par voie mécanique. Les deux alliages 4, 5 présentent alors le même type de revêtement. Ces revêtements sont constitués d'une couche de phase δ_1 , d'épaisseur moyenne 15 à 20 microns, formée de cristaux irréguliers presque jointifs. Les profils de concentration font apparaître une forte teneur en aluminium à l'interface avec l'alliage, et dans une moindre mesure, une variation simultanée du silicium (figure 15).

L'analyse à la microsonde suivant un chemin perpendiculaire à l'interface n'a pas permis de mettre en évidence des particules contenant du silicium en quantité importante, bien que la présence de FeSi soit très vraisemblable.

La réactivité observée dans le cas du décapage mécanique peut s'expliquer par un chemin de diffusion faisant croître la phase δ_1 à l'interface avec l'alliage. Cette phase, du côté du liquide ne donne pas naissance à la phase ζ , ce qui est en contradiction avec le diagramme ternaire Fe/Zn/Si, mais peut se produire cependant du fait de la présence d'aluminium dans δ_1 puisqu'il existe, dans le diagramme quaternaire, un domaine δ +FeSi+Liquide.

III.4.3. INTERPRETATION

Pour les faibles teneurs en silicium ($\text{Si} < 2 \%$ at.) tous les revêtements formés sont épais, qu'il s'agisse de bain de zinc (Al) ou de zinc pur.

La présence de FeSi, dans le constituant Δ diffus, est établie par le chemin d'analyse. En présence d'aluminium dans le bain, ce constituant Δ est un mélange de $\zeta + \eta + \text{FeSi}$, alors qu'en zinc pur il s'agit du mélange $\eta + \text{FeSi} + \delta_1$.

Les essais réalisés dans le bain de zinc à 0,05 % Al montrent que l'aluminium se répartit différemment dans la phase δ_1 suivant sa teneur en fer. Lorsque la phase δ_1 forme une couche compacte, la teneur en aluminium est très faible.

Les alliages à forte teneur en silicium ont montré une perte de réactivité vis-à-vis du zinc (Al) et du zinc pur, du fait de la formation, pendant le décapage acide, d'une couche de surface riche en silicium.

Après décapage mécanique ces alliages conduisent à des revêtements de faible épaisseur, formés de phase δ_1 et de FeSi. Un phénomène de développement périodique de ces revêtements a été observé en bain de zinc.

Nous retiendrons essentiellement de ces essais l'aspect morphologique et la faiblesse des épaisseurs observées qui s'apparentent aux revêtements sous-épais. Ceci confirme l'hypothèse d'un enrichissement important en aluminium et en silicium sur une très faible couche à la surface de l'acier.

III.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre des conclusions relatives à des aspects différents on pu être tirées en particulier sur la morphologie des couches .

III.5.1. MORPHOLOGIES DES COUCHES ET CHEMINS DE DIFFUSION

Nous avons pu préciser certaines particularités des diagrammes Fe-Zn-Si et Fe-Zn-Al, explorer le diagramme quaternaire Fe-Zn-Si-Al au voisinage du domaine δ - ζ - η et enfin déterminer l'allure générale des chemins de diffusion rencontrés lors de l'attaque d'alliages synthétiques Fe-Si par les mélanges Zn-Al pauvres en aluminium.

En particulier nous avons montré l'existence d'un seul chemin de diffusion pour les faibles teneurs en silicium et l'absence de revêtements sous-épais au-dessous de 2 % Si. L'apparition de revêtements sous-épais est donc spécifique des aciers industriels. Ce résultat est conforme aux observations systématiques de Pearce qui montre qu'un alliage contenant 0,55 % Si dans le fer attaqué pendant 8 minutes par le zinc présente un revêtement sur-épais lorsque la teneur en Al varie de 0,01 à 0,2 % dans le zinc.

Enfin, l'attaque d'un alliage Fe-Si par le zinc ou par un mélange Zn-Al conduit systématiquement à la formation de " Δ diffus". S'il est clair que ce constituant est en réalité un mélange intime de 2 phases au moins, il n'est pas absolument évident que ces phases soient systématiquement $\delta_1 + \eta$. En présence d'aluminium Δ diffus est constitué de $\delta_1 + \eta$; en l'absence d'aluminium ou, pour être plus précis, dès que la teneur en aluminium descend au-dessous de 0,07 % la phase Δ diffus est constituée de $\zeta + \eta$. A 460°C, température de nos essais, la phase stable en présence de δ_1 (ou de ζ) n'est cependant pas la phase η , mais bien la phase liquide. Au refroidissement le liquide donne

naissance à la phase η avec précipitation de très fins cristaux de FeSi et sans doute de composés plus complexes en relation avec les chemins de diffusion.

III.5.2. CONSEQUENCES PRATIQUES

Nous avons pu préciser dans quelles conditions un échantillon réputé à l'origine de revêtements sous-épais se comporte effectivement de la façon attendue. Compte tenu du fait que nos essais n'ont pu être effectués que sur un seul type d'acier, les conclusions que nous en avons tirées devraient être confirmées par des essais complémentaires sur des aciers d'origines diverses si des résultats industriels n'étaient pas déjà disponibles.

Il est clair que l'acier examiné, malgré la présence de C et Mn en faible quantité relève du même système quaternaire. La principale différence observée entre les alliages synthétiques et l'acier industriel vient de la présence en surface d'une faible épaisseur enrichie en aluminium. La teneur en Al varie rapidement lorsque l'on se rapproche de la surface, sa teneur moyenne dans le premier micromètre étant de l'ordre du pourcent.

Il est vraisemblable qu'une analyse plus adaptée aux surfaces que celle réalisée par la microsonde électronique, par exemple l'ESCA ou la spectroscopie d'électrons Auger, qui permet d'accéder à la composition des premières couches superficielles fournirait une teneur en aluminium bien supérieure, de l'ordre de la dizaine de pourcent.

Cette couche d'aluminium présente en surface semble être la cause de l'inhibition de la croissance chaque fois que l'aluminium ne peut pas passer dans le bain, autrement dit, lorsque le potentiel chimique de l'aluminium dans le bain de zinc est supérieur au potentiel chimique de l'aluminium à la surface de l'acier. Cette explication se trouve confirmée par plusieurs observations expérimentales qui toutes se traduisent par la disparition des revêtements sous-épais lorsque

les traitements préalables (polissage mécanique, attaque chimique, recuit prolongé) sont suffisamment énergiques pour faire disparaître cette couche.

III.5.3. MECANISME PROPOSE

En présence de zinc pur, il est possible d'imaginer que la couche enrichie en aluminium se dissout sans difficulté dans le bain et n'a donc aucun effet perturbateur sur la nucléation du composé δ_1 et la croissance du revêtement Fe-Zn.

En présence d'un bain de zinc-aluminium, l'aluminium superficiel ne peut plus se dissoudre dans le bain en raison du trop fort potentiel chimique de Al dans le bain, ce qui oblige le composé δ_1 à se développer en l'incorporant ce qui provoque un effet inhibiteur. En effet, si l'aluminium semble rentrer facilement en solution dans δ_1 palissade, il n'en est pas de même dans δ_1 compact, morphologie observée au contact direct du fer.

N'ayant par ailleurs jamais observé directement la formation, même transitoire, d'intermétalliques Fe-Al dans les couches de diffusion, nous n'avons pas pu confirmer l'hypothèse de Kirkaldy suivant laquelle la formation de ces composés Fe_2Al_5 ou $FeAl_3$ serait cause de l'effet inhibiteur de la croissance.

Il est également possible d'avancer une autre hypothèse pour expliquer l'inhibition; la couche d'alumine, même si elle ne représente que quelques épaisseurs atomiques peut constituer une barrière de diffusion très efficace. Cette hypothèse reste à vérifier.

Il ne faut pas non plus oublier l'influence simultanée du silicium qui ressort nettement de nos essais, puisque les revêtements sont systématiquement sous-épais sur les échantillons synthétiques riches en silicium. Par ailleurs, sur l'acier, l'augmentation de la concentration superficielle en Al est accompagnée d'une augmentation de la teneur en Si. S'il y a manifestement un effet synergique du silicium, il n'en reste

pas moins vrai que l'effet prépondérant ne peut être que celui de l'aluminium puisque les échantillons pauvres en silicium ne présentent de sous épaisseur qu'en présence d'aluminium. De plus la détection qualitative de nombreux précipités complexes (Fe,Al,Si) corrobore l'idée d'une influence simultanée du silicium et de l'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] N. DREULLE, P. DREULLE, J.C. VACHER
Le problème de la galvanisation des aciers au silicium.
Rapport Compagnie Royale Asturienne des Mines
- [2] J. PELERIN
Thèse, Université de Lille I, 1983.
- [3] P. DREULLE, J.C. VACHER, R. SOKOLOWSKI
Rapport CRM, NF 1/82 -Zn206, janv.82.
- [4] D.C. PEARCE
Proceedings of Seminar on Galvanizing of Silicon containing
steels, Liège, 21-22 mai 1975.
- [5] A. FERRIER, F. GALDON
Rev. Met. CIT, Déc. 1982, p.1007.
- [6] D. HORSTMANN
6ème Conf. Intern. de la galvanisation, INTERLAKEN, 1961.
- [7] G.F. BASTIN, F.J.F. VAN LOO, G.D. RIECK
Z. Metallkde, 68 (1977) p.359.
- [8] J. GELLINGS, E.W. DEBREE, G. GIEMAN
Z. Metallkde Bd 70 (1979) HS p.312.
- [9] A. FERRIER
Mem. Scient. Rev. Met., Dec. 1979, p.777.
- [10] O. KUBASCHEWSKI
Iron based binary diagrams, Springer Verlag, Berlin (1982),
p.173.
- [11] J.Y. DAUPHIN
Rapport interne.
- [12] M. SEERAOUI, C. REILLE, B. SCHMIDT
Mem. Scient. Rev. Met., Sept. 1983, p.477.
- [13] M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY
Z. Metallkde Bd 64 (1973) H12, p.899.
- [14] P. NIESSEN, H. GUTTMANN
Can. Met. quaterly Vol. 11, n°4, 1972.
- [15] L.P. DEVILLERS, P. NIESSEN
Mem. Scient. Rev. Met., n°11, 1974.

- |16| J. PELERIN, D. COUTSOURADIS, J. FOCT
Mem. Scient. Rev. Met., n°4, 1985.
- |17| J. PELERIN, J. HOFFMANN, V. LEROY
Metall. H9, 35, Janv. 1981, S 870.
- |18| V.G. RIVLIN, G.V. RAYNOR
Internat. Met. Rev., n°3, 1981, p.133.
- |19| K. OZINSKI
Thèse Budel-Dorplein, Avril 1983.
- |20| W. KOSTER, T. GODECKE
Z. Metallkde Bd 61 (1970) H9, p.649.
- |21| M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY
Z. Metallkde Bd 64 (1973) H6, p.419.
- |22| W. KOSTER, T. GODECKE
Z. Metallkde BD 59 (1968) H8, p.605.

PLAN ANNEXE A. I

I - OPTIQUE ELECTRONIQUE

- 1.1 - Canon
- 1.2 - Lentilles électromagnétiques
 - 1.2.1 - Principe
 - 1.2.2 - Aberrations
 - 1.2.3 - Diamètre de sonde
 - 1.2.4 - Balayage

II - EMISSION ELECTRONIQUE

- 2.1 - Emission rétrodiffusée
- 2.2 - Emission secondaire
 - 2.2.1 - Excitation des électrons secondaires
 - 2.2.2 - Chemin des électrons
 - 2.2.3 - Sortie des électrons
 - 2.2.4 - Influence de l'angle d'incidence
- 2.3 - Emission Auger
- 2.4 - Courant échantillon
- 2.5 - Effet de charges
- 2.6 - Contraste des différentes émissions
- 2.7 - Images en électrons secondaires
 - 2.7.1 - Principe
 - 2.7.2 - Détection des électrons secondaires
 - 2.7.3 - Résolution
 - 2.7.4 - Bruit

III - EMISSION X

- 3.1 - Spectre continu
- 3.2 - Spectre caractéristique

3.3 - Interaction des R.X. avec la matière

3.3.1 - Absorption

a - définition

b - facteur d'absorption

3.2.2 - Fluorescence

a - fluorescence due aux raies caractéristiques

b - fluorescence due au spectre continu

IV - SPECTROSCOPIE DES R.X PAR DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE

4.1 - Cristal monochromateur

4.1.1 - Principe

4.1.2 - Focalisation

4.1.3 - Source de défocalisation

4.1.4 - Montage des spectromètres

4.2 - Compteur proportionnel à flux gazeux

4.2.1 - Description

4.2.2 - Principe

4.2.3 - Temps mort

4.3 - Chaîne de mesure électronique

V - VOLUME DES DIFFERENTES INTERACTIONS

5.1 - Volume d'ionisation primaire

5.2 - Volume d'émission secondaire de fluorescence

VI - FORMATION DES IMAGES X

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET CONDITIONS D'UTILISATION DE LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Bien que l'analyse à la microsonde électronique soit devenue une technique routinière en sciences des matériaux, dans le cas de l'étude des revêtements résultant de la réaction fer-zinc nous nous sommes vite aperçus qu'une compréhension suffisante des principes physiques mis en jeu est nécessaire à une utilisation correcte de la microsonde et à une exploitation affinée des résultats.

Cette annexe inspirée par de nombreux ouvrages et articles cités en référence vise à préciser les conditions des mesures effectuées et le choix des paramètres instrumentaux choisis.

Après des rappels sur l'optique électronique de la microsonde CAMEBAX que nous utilisons nous examinerons les principes de l'émission électronique pour terminer sur l'analyse par rayons X.

I - OPTIQUE ELECTRONIQUE

Après une description du canon de la microsonde CAMEBAX et de son fonctionnement nous examinons les caractéristiques des lentilles électromagnétiques.

1.1 - Canon

Il s'agit d'un canon type triode (figure A.I.1b) comprenant un filament de tungstène plié en V (0,1 mm de diamètre) d'un wehnelt et d'une anode. Le flux électronique est obtenu par émission thermoélectronique du filament chauffé vers 2800 K. La densité de courant alors émise suit la loi de Richardson [2].

$$J_0 = A(T-273)^2 \exp - \frac{(\phi - \Delta\phi)}{kT} \quad (1)$$

$$A = 120 \text{ A.cm}^{-2}\text{deg}^{-2}$$

ϕ = travail de sortie du filament : 4,5 eV (tungstène)

$\Delta\phi$ = réduction du travail de sortie par le champ électrique appliqué à l'extrémité de la cathode.

La cathode est constituée par l'ensemble filament - wehnelt porté à une haute tension négative de l'ordre de 300 V. Les pinceaux électroniques émis de la zone localisée par la forme en V ont un angle d'ouverture qui est fonction de la tension de polarisation. Le potentiel légèrement positif du filament par rapport au wehnelt courbe les trajectoires électroniques vers l'axe du wehnelt qui joue le rôle d'une lentille trou. Les pinceaux électroniques passent par une surface commune d'aire minimale appelée cross-over et considérée comme source d'électrons. Le rayon de cette aire ρ_c est représenté en fonction de la haute tension sur la figure A.I.lb pour une température de l'ordre de 2800 K.

Les électrons sont extirpés du filament par un champ électrostatique important et sont accélérés par l'anode au potentiel V_a ajustable entre 1 et 50 kV.

La température choisie résulte d'un compromis entre la brillance du canon β_c et la durée de vie du filament t_f exprimée empiriquement par $t_f \approx \frac{32}{J_0} |2|$.

$$\beta_c = \frac{J_c}{\pi \alpha_c^2} \quad (2)$$

J_c est donné en fonction de la densité de courant de la sonde grâce à la formule de Langmuir [2] et la loi des sinus d'Abbé (optique géométrique) :

$$J_c = J_0 \frac{eV_c}{kT} \alpha_c^2 \quad (3)$$

α_c : angle sous lequel les électrons atteignent l'objectif

V_c : potentiel au niveau du cross-over

Il est évident que la densité de courant obtenue à la surface de l'échantillon est inférieure à celle émise par le canon. En effet le flux électronique sera amoindri par la rencontre des différents diaphragmes utilisés pour limiter les aberrations. Leurs effets varient avec les distances focales des différentes lentilles qui déterminent l'ouverture du faisceau.

1.2 - Lentilles électromagnétiques

Le faisceau électronique issu du canon est focalisé par un double condenseur constitué de deux lentilles électromagnétiques identiques alimentées en série. Une troisième lentille (objectif) donne l'image définitive du cross-over considéré comme source. Cette image située dans le plan de l'échantillon est définie comme étant la sonde.

1.2.1 - Principe

Une bobine de N spires est insérée dans une armature de fer doux. Un trou pratiqué dans l'axe de la bobine permet le passage du faisceau (figure A.I.2). En appliquant le théorème d'Ampère et en considérant la conservation de l'induction de chaque côté des pièces polaires ($B = B_0 = \mu_0 H_0$) et la non saturation du fer ($1/\mu_r \ll S$) le champ dans l'entrefer H_0 est sensiblement égal à NI/S . Au niveau de l'entrefer la présence du canal perturbe le champ magnétique agissant selon la loi de Laplace. L'existence d'une composante radiale entraîne la focalisation du faisceau :

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2}{8mV_a} \int_{L_1}^{L_2} B_{oz} dz \quad (4)$$

et une rotation de celui-ci :

$$\theta = \frac{e}{8mV_a} \int_{L_1}^{L_2} B_{oz} dz \quad (5)$$

Le facteur de réduction est obtenu par les formules de conjugaison des lentilles optiques minces (figure A.I.3.a).

$$R_1 = \frac{\rho_c}{\rho_1} = \frac{\alpha_1}{\alpha_c} \quad (6)$$

Profondeur de champ

Lorsque la sonde est focalisée sur l'échantillon en S les parties comprises entre S_1 et S_2 resteront au point si l'élargissement de la sonde reste inférieur à la résolution d .

La profondeur du champ est définie par le rapport (7) :

$$S = \frac{d}{2\alpha} \quad (7)$$

On notera à titre indicatif que pour un grandissement voisin de 1000, δ est 100 fois plus important que celui du microscope optique.

1.2.2. - Aberrations

Dans le cas du canon thermoélectronique les aberrations du canon et du condenseur sont négligeables et seules vont intervenir celles de l'objectif.

Les différents types d'aberration rencontrés sont |2| :

- aberration sphérique : un faisceau incident parallèle à l'axe optique converge dans une tache focale de rayon :

$$\rho_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3 \quad (8)$$

C_s coefficient d'aberration sphérique.

- aberration chromatique : vient de la dispersion énergétique ΔV de la source.

- aberration due à la diffraction du diaphragme

- astigmatisme : résulte d'un écart à la symétrie idéale de révolution autour de l'axe optique et est considéré comme négligeable si ρ_a est inférieure à ρ_s (8).

Toutefois l'expérience montre que dans les conditions utilisées (géométriques) les aberrations chromatiques et de diffraction sont faibles devant les autres.

1.2.3. - Diamètre de sonde

Le facteur de réduction globale R de l'optique électronique en fonction de la tension d'accélération et du courant i_{12} d'excitation des lentilles est représenté sur la figure A.I.3.b dans les conditions géométriques de la colonne. Le rayon de sonde gaussien est alors $\rho = \rho_c/R$. La densité de courant vaut alors approximativement :

$$i_0 = J_0 \frac{eV}{kT} \pi \rho^2 \alpha^2 \quad (9)$$

α : demi-angle au sommet du faisceau convergent sur l'échantillon.

Le diamètre réel de sonde est :

$$d = \left(\frac{\rho_c^2}{R^2} + \rho_{ab}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ρ_{ab}^2 étant la somme quadratique des différents rayons d'aberrations considérant ainsi ceux-ci comme des variables d'erreur :

$$d = \left(4 \rho^2 + 8 \rho_s^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

d'où :

$$d = \left(\frac{4 i_0}{\pi 2 \beta} \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2} C_s^2 \alpha^6 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

i_0 : courant de sonde

β : brillance de sonde

C_s : coefficient d'aberration sphérique
(de l'ordre de la distance focale)

α : demi-angle au sommet du faisceau convergent sur l'échantillon.

Le diamètre de sonde est donc fonction de α et a fortiori fonction de la distance de travail et de la distance focale de l'objectif.

1.2.4. - Balayage

Le balayage de l'échantillon par la sonde est assuré par deux jeux de quatre bobines électromagnétiques ce qui permet de déplacer la sonde sur l'échantillon suivant deux directions x et y . Les bobines sont placées avant le stigmatiseur dans la pièce polaire supérieure de l'objectif afin que le champ ne perturbe pas les trajectoires des différentes émissions électroniques.

Le grandissement du microscope est défini comme le rapport entre la taille de l'écran de l'oscilloscope et de l'amplitude du balayage sur l'objet.

II - EMISSION ELECTRONIQUE

Le flux électronique incident d'énergie E_0 pénètre dans l'échantillon par la surface du spot. Les électrons perdent une partie de leur énergie lors de collisions avec les atomes.

A chaque collision les électrons incidents subissent une déviation et perdent progressivement leur énergie jusqu'à ce que celle-ci soit devenue insuffisante pour ioniser les atomes. Ils diffusent donc dans toutes les directions et s'immobilisent dans un volume fini appelé volume d'ionisation primaire.

Dans le cas de l'interaction électron-électron, par chocs inélastiques, il y a une grande probabilité d'ioniser l'atome. L'électron incident est dévié de sa trajectoire vers l'intérieur de l'échantillon et perd de l'énergie qui se retrouve sous forme de chaleur et de rayonnement X.

L'interaction électron noyau met en jeu le champ électrique propre de l'atome. L'électron incident subit un changement de direction important et un freinage qui est à l'origine du spectre continu. On parle alors de diffusion élastique.

Ces différentes interactions sont à l'origine d'émissions électroniques dont le spectre d'énergie est représenté sur

la figure A.I.4 et d'émissions radiatives dont le spectre caractéristique X est utilisé en microanalyse.

2.1 - Emission rétrodiffusée

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui après divers chocs élastiques ou inélastiques ressortent de l'échantillon.

Leur énergie, supérieure à 50 eV et sensiblement égale à E_0 , dépend du nombre de chocs inélastiques qu'ils ont subis au cours de leur trajet. En effet les chocs élastiques mettent en jeu peu d'énergie et entraînent une déviation importante de l'électron primaire. Il est évident que plus l'électron primaire interagit de manière inélastique plus sa probabilité de ressortir est faible. C'est pourquoi ces électrons rétrodiffusés sont en majorité représentés sur la figure A.I.4 par le pic (1) d'énergie sensiblement égale à E_0 . Ceux d'énergie plus faible sont moins nombreux puisqu'ils proviennent de zones plus profondes. Ils constituent le bruit de fond entre le pic (1) et (2).

Le coefficient de rétrodiffusion η est défini par le quotient du nombre d'électrons rétrodiffusés par le nombre d'électrons incidents. Il varie sensiblement en fonction du numéro atomique du matériau comme l'indique la figure A.I.5.a.

L'expression analytique retenue est celle de Heinrich [6] et Reuter [7] :

$$\eta = - 0,0254 + 0,016 Z - 0,000186 Z^2 + 8,31 \cdot 10^{-7} Z^3 \quad (13)$$

Les mesures expérimentales de la figure A.I.5.b rassemblées d'après divers auteurs (Seidel, Wittry, Weiryb) vérifient cette relation. Elles précisent également que l'énergie du faisceau incident a relativement peu d'influence.

Dans notre cas l'angle d'incidence du faisceau est normal à la surface de l'échantillon, sauf lors d'analyses sur des surfaces non planes ou en présence d'inclinaison. L'effet de l'angle d'incidence et d'émergence des électrons est illustré par les figures A.I.6 et A.I.7.

2.2 - Emission secondaire

Les électrons secondaires proviennent des régions voisines de la surface de l'échantillon. Ils ont été chassés des couches atomiques par les chocs élastiques avec les électrons primaires. Ils peuvent eux-mêmes, selon leur énergie, ioniser les atomes rencontrés et donc engendrer d'autres électrons secondaires. Ces électrons secondaires sortent de l'échantillon avec une énergie inférieure ou égale à 50 eV. Ils constituent le pic (2) du spectre (figure A.I.4).

2.2.1. - Excitation des électrons secondaires

En première approximation l'électron incident de grande énergie n'est pas dévié par les électrons (de faible énergie) de la cible, il lui transmet donc une impulsion dont la composante p perpendiculaire au faisceau incident leur interdit un retour vers la surface en l'absence de collisions avec les phonons de la cible.

Le nombre d'électrons secondaires excités, à la profondeur z par unité de longueur de trajectoire, est donné par la relation (14). Il augmente lorsque l'énergie de l'électron incident diminue [9].

$$n(E, z) = \frac{2,95 \cdot 10^8 E_F^{3/2}}{E_0(s) (E - E_F)^2} \quad (14)$$

$E_0(s)$: énergie du faisceau incident après un trajet s
dans la cible

E_F : énergie de Fermi du métal

E : énergie des électrons excités

Le parcours R_B des électrons incidents dans la cible est déterminé à partir de l'équation de retardement (15) de Bethe [10]. Il augmente avec l'énergie de l'électron incident.

$$-\frac{dE}{d(\rho_s)} = 2 \pi e^4 N_A \frac{Z}{E_0 A} \text{Log} \frac{1,166 E}{J} \quad (15)$$

$dE/d(\rho_s)$ représente la perte d'énergie du faisceau primaire après un parcours s dans la cible.

J est le potentiel moyen d'ionisation des atomes dont différentes expressions analytiques ont été proposées par divers auteurs. Nous retiendrons celles de :

Ducumb-Reed [11] pour $12 \leq Z \leq 19$

$$\frac{J}{Z} = 14(1 - e^{-0,1 Z}) + \frac{75,5}{Z^{7,5}} - \frac{Z}{100+Z} \quad (16)$$

et

Zeller [12] pour $Z \geq 19$

$$\frac{J}{Z} = 10,04 + 8,25 e^{-Z/11,22} \quad (17)$$

En effet ces relations donnent les résultats les plus proches des valeurs expérimentales et nous utilisons ces corrections dans les programmes que nous avons mis au point.

Les électrons rétrodiffusés sont également une source non négligeable d'électrons secondaires puisque $n(E,s)$ augmente lorsque $E_0(s)$ diminue. Ces électrons secondaires proviennent d'un volume plus étendu latéralement autour de l'impact du faisceau incident.

Le rendement d'émission secondaire total s'écrit donc :

$$\Delta = \Delta_r + \Delta_p = \Delta_p(1 + r\eta) \quad (18)$$

Δ_p : rendement d'émission secondaire dû aux électrons primaires

Δ_r : rendement d'émission secondaire dû aux électrons rétrodiffusés

r varie entre 2 et 4 [13].

2.2.2. - Chemin des électrons secondaires

Les électrons excités vont perdre leurs énergies au cours des divers chocs avec les autres électrons. Ils dévient dans toutes les directions et seuls ceux qui sont au voisinage de la surface et qui possèdent une énergie suffisante ont une probabilité de sortie non nulle. La distance entre deux chocs consécutifs est le libre parcours moyen λ . Dans le domaine des basses énergies qui concerne l'émission secondaire λ est défini par les relations suivantes [2] :

Pour des interactions électron-électron :

$$\lambda = \frac{CE}{(E-E_F)^2} \quad |14| \quad (19)$$

Lorsqu'on tient compte des interactions électron-noyau :

$$\lambda = \frac{h v_F}{kT} \approx 30 \text{ nm} \quad (20)$$

v_F : vitesse de Fermi.

La fraction d'électrons secondaires qui arrivent à parcourir la distance x dans la cible est exprimée par $\exp(-x/\lambda)$.

2.2.3. - Sortie des électrons secondaires

La traversée de la surface est régie par la condition illustrée par la figure A.I.8. k_i et k_e représentent respectivement les vecteurs d'onde de l'électron avant et après sa sortie de l'échantillon.

L'électron ne peut sortir que si θ est inférieur à une valeur critique θ_c fournie par l'expression :

$$\theta_c = \frac{k_i^2 - k_e^2}{k_i^2} = \frac{|V_0|}{E} \quad (21)$$

sinon il y a réflexion totale vers le métal. Le nombre d'électrons secondaires d'énergie E excités en z qui sortent de l'élément de surface ds (figure A.I.9) peut être évalué par :

$$n_s(E, z) = n(E, z) dz \frac{ds \cos \theta}{4 \pi (PQ)^2} \exp \left(- \frac{PQ}{\lambda} \right) \quad | 2 | \quad (22)$$

d'où le rendement d'émission des électrons secondaires.

$$\Delta_p = \frac{2,95 \cdot 10^8 C E_F^{3/2}}{E_0} \frac{E_s}{(E_s + \phi)^4} \quad (23)$$

- ϕ : travail de sortie du métal
- E_s : énergie de l'électron secondaire
- E_0 : énergie de l'électron incident
- E_F : énergie de Fermi

Δ_p est donc inversement proportionnel à l'énergie du faisceau incident et augmente lorsque le travail de sortie du métal diminue.

2.2.4. - Influence de l'angle d'incidence

Lorsque le faisceau est incliné par rapport à la normale à l'échantillon le volume d'ionisation est plus proche de la surface donc le nombre d'électrons secondaires croît. Il y a augmentation du contraste mais diminution de la résolution. Pour un échantillon à surface rugueuse l'inclinaison du faisceau varie de façon plus ou moins importante selon la zone frappée. Lorsque l'angle augmente l'émission s'accroît : les facettes à la surface de l'échantillon émettent donc plus ou moins d'électrons secondaires selon leur orientation par rapport au faisceau. C'est pourquoi les bords ou les sommets apparaissent toujours soulignés de blanc. Shatas et al [15] ont proposé pour le rendement d'émission secondaire en fonction de l'angle d'incidence α une expression simplifiée :

$$\frac{\Delta(\alpha)}{\Delta(0)} = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (24)$$

2.3 - Emission Auger

L'émission secondaire engendre également l'émission d'électrons Auger qui proviennent de la désexcitation non radiative des atomes. La lacune dans la couche interne (niveau ionisé) correspondant à l'excitation de l'atome transite sur un niveau d'une couche plus externe. L'énergie mise en jeu est réabsorbée par l'atome avec émission d'un électron peu lié en raison de sa faible énergie sensiblement égale à 50 eV. Cet électron ne peut émerger que de zones très proches de la surface ($\approx \lambda$) (ce qui est intéressant pour l'analyse en surface). La profondeur d'échappée est fonction de son énergie (figure A.I.10). Le coefficient Auger ω_a qui intervient dans les formules de correction décroît avec le numéro atomique.

2.4 - Courant échantillon

Les électrons plus ou moins profonds qui après divers chocs ont perdu une partie de leur énergie ne peuvent plus

quitter l'échantillon. Pour éviter l'accumulation de charges ils doivent s'écouler vers la masse. Un courant extérieur dit absorbé est imposé, l'échantillon est ainsi polarisé et les charges peuvent alors sortir de la cible qui garde sa neutralité électrique.

2.5 - Effet de charges

Lorsque la zone à analyser se situe près d'une zone non conductrice (résine, oxydes,...) les charges statiques qui en résultent entraînent une déviation du faisceau incident et rendent les observations difficiles. En effet dans les conducteurs le rendement d'émission $\sigma = \Delta + \eta$ varie en fonction de l'énergie primaire comme le montre la figure A.I.11. Pour les isolants le rendement σ_m est de 6 à 10 fois supérieur à celui observé pour les conducteurs pour une valeur typique d'énergie E_{Om} allant de 400 à 600 eV. Ceci est dû au fait que le libre parcours moyen λ est de quelques dizaines de nanomètres pour les isolants et de quelques nanomètres pour les métaux. Le rendement pour l'isolant devient inférieur à un pour des énergies incidentes supérieures à 3 - 4 keV. Il y a donc accumulation de charges négatives et création d'un champ qui perturbe le faisceau incident. Les remèdes les plus utilisés sont :

- emploi d'une métallisation par un métal fortement émissif
- utilisation d'une basse tension (perd en résolution)

Lors d'analyses sur un échantillon métallique il peut y avoir également accumulation de charges lorsque le contact entre l'échantillon et le support de l'appareil est mal établi. La solution d'un deuxième faisceau de déchargement est citée dans certains ouvrages mais n'est pas utilisée dans l'appareil CAMEBAX.

2.6 - Contraste des différentes émissions

Les courants résultant des différentes émissions vues précédemment sont à l'origine des contrastes de base.

- Le contraste topographique est déterminé en majorité par les électrons secondaires (95 % électrons secondaires, 5 % électrons rétrodiffusés) qui proviennent des régions voisines de la surface. Il résulte immédiatement de l'intensité collectée proportionnelle à $1/\cos \alpha$:

$$c = \frac{dI}{I} = \operatorname{tg} \alpha \, d\alpha \quad (25)$$

- Le contraste chimique est régi par l'expression :

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{9 \sin \alpha \, d\alpha}{\sqrt{Z} (1 + \cos \alpha)} \quad (26)$$

Cette expression est la différentielle de la formule approchée de Arnald et al [17] donnant le coefficient de rétrodiffusion en fonction de l'angle d'incidence et du numéro atomique du matériau :

$$\eta = (1 + \cos \alpha)^{-9/\sqrt{Z}} \quad (27)$$

Ce type de contraste est assez peu utilisé du fait des difficultés de détection des électrons rétrodiffusés et du peu d'information obtenu.

- Le contraste du courant échantillon :

$$\frac{dI_E}{I_E} = \frac{d(\eta + \Delta)}{\eta + \Delta - 1} \quad (28)$$

augmente lorsque $\eta + \Delta$ se rapproche de l'unité d'où l'intérêt de travailler aux faibles énergies et aux fortes incidences. La résolution des images est comparable à celle des électrons rétrodiffusés puisque l'expression de ce courant est directement liée à celui de la rétrodiffusion par :

$$I_E = (\eta + \Delta) I_0 - I_0 \quad (29)$$

I_0 courant du faisceau incident.

2.7 - Images en électrons secondaires

2.7.1. - Principe

L'échantillon est balayé ligne par ligne par la sonde électronique. Le faisceau d'un oscillographe balaie en synchronisme deux écrans : l'un permettant l'observation, l'autre la photographie. Leur brillance est modulée par l'intensité des électrons secondaires captés.

2.7.2. - Détection des électrons secondaires

Le signal d'intensité très faible capté par le détecteur doit être amplifié pour moduler le faisceau du tube cathodique. Le système de détection est un photomultiplicateur dont l'élément essentiel est une série de dynodes placées entre une photocathode à l'entrée, et une anode à la sortie, l'ensemble est porté à une tension en général inférieure à 1000 V. Les électrons secondaires sont attirés par un collecteur porté à une tension d'environ 200 V de façon à ne pas perturber le faisceau incident. On détecte ainsi les électrons secondaires dont la direction d'émission n'est pas sous tendue par l'angle solide défini par l'impact du faisceau et la grille collectrice (figure A.I.12) , c'est-à-dire que les trajectoires des électrons secondaires sont courbées et permettent ainsi un plus grand angle de détection.

Le scintillateur est fait d'une substance qui émet de la lumière lorsque viennent le frapper des électrons d'énergie relativement élevée (10 à 15 kV). Il est donc indispensable d'accélérer les électrons secondaires en créant un champ électrique entre le scintillateur porté à environ 12 kV et le collecteur porté à 200 V. Il est nécessaire de protéger le faisceau contre le champ créé par la tension 12 kV en entourant le détecteur par une cage de Faraday. Les photons créés par le scintillateur suivent un guide de lumière jusqu'à la photocathode d'où un électron est émis. Cet électron par le biais des dynodes induit une cascade d'électrons qui engendrent des signaux d'intensité suffisante pour être traités par le système de vidéo.

2.7.3. - Résolution

L'image de la surface examinée est la somme d'images élémentaires d'une ΔS définie par la résolution latérale de l'analyse ponctuelle. Le nombre d'impulsions issues de chaque "point" module la brillance de l'oscilloscope. Le diamètre de sonde a donc une influence considérable sur la résolution car il est indispensable que les éléments de surface échantillon ne se chevauchent pas sinon la correspondance "point" échantillon par "point" écran n'est plus respectée. Il est donc nécessaire d'obtenir le faisceau le plus fin possible pour une bonne exploration de l'image. Il faut toutefois noter que si la vitesse de balayage est trop rapide les points exploités ne couvrent pas toute la zone balayée, si elle est trop lente les informations interfèrent. La taille du spot focalisé idéale d_i est donnée par la relation (30) dans laquelle le nombre N_L de lignes définissant l'écran est fonction de la vitesse de balayage :

$$d_i = \frac{d_E}{N_L} \cdot \frac{1}{G} \quad (30)$$

d_E : dimension de l'écran

G : grossissement de la zone balayée

En résumé la résolution de l'image est donc la distance telle qu'entre deux points voisins de l'échantillon, les variations d'intensité du rayonnement analysé entraînent une modification appréciable de la brillance de l'écran vidéo.

2.7.4. - Le bruit

A ces problèmes de taille de spot et de la vitesse de balayage s'ajoute le bruit dont est entâché le signal vidéo. Il a plusieurs origines : le bruit provenant du détecteur ou de l'émission électronique du canon est relativement faible et peut être négligé. On considère en fait que l'origine essentielle du bruit dit effet de grenaille vient de l'émission secondaire. Ce bruit peut devenir gênant pour les forts grossissements. On doit alors chercher un compromis entre une bonne résolution et un rapport signal sur bruit suffisant.

III - EMISSION X

Les interactions des électrons incidents avec les atomes de la cible sont à l'origine de l'émission d'un spectre X constitué de :

- un fond continu qui limite même la sensibilité de détection dans le cas de l'analyse à la microsonde

- un spectre de raies caractéristiques de la structure de l'atome par la longueur d'onde et dont l'intensité conduit aux concentrations.

3.1 - Spectre continu

L'électron incident ralentit et se retrouve au repos après de nombreuses collisions, cette série de chocs inélastiques s'accompagne donc d'une émission X qui constitue le spectre continu.

La fréquence maximale qui est fonction de la tension d'accélération donne la longueur d'onde minimale du spectre :

$$h\nu_{\max} = dE_{\max} = E_0 = eV_0 = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \quad (31)$$

L'intensité du spectre continu dépend du numéro atomique moyen de la cible et de la tension d'accélération suivant la loi de Kramer [19] :

$$I(E) = 2,23 \cdot 10^{-6} Z \frac{E_0 - E}{E} \quad (32)$$

3.2 - Spectre caractéristique

Après le phénomène d'ionisation, due à l'interaction inélastique entre un électron incident et l'atome, le processus de désexcitation se traduit par des transitions électroniques entre niveaux profonds. Le quantum d'énergie $h\nu$ alors mis en jeu se libère soit par l'émission d'un photon X de même énergie,

soit par l'émission d'un électron d'un niveau plus externe (électron Auger). Ce type de transition se produit jusqu'à ce que l'énergie de l'atome excité soit voisine de celle due à l'agitation thermique.

La proportion des photons émis est mesurée par la rendement de fluorescence ω et de manière complémentaire la proportion d'électrons Auger par $1-\omega$. Le rendement de fluorescence pour la série K est donnée par la figure A.I.13 qui rassemble de nombreux résultats expérimentaux et théoriques.

Chaque photon est caractérisé par un symbole indiquant le niveau excité et précisant le type de transition entre les niveaux. Par convention la raie la plus intense sera prise comme référence égale à l'unité. L'intensité des autres raies sera fonction de la variable Z_i représentant le poids d'une raie i dans sa série. Pour la microanalyse seul le spectre caractéristique présente un intérêt pour l'identification des éléments présents dans le volume ionisé et pour la détermination de leur concentration.

3.3 - Interaction des rayons X avec la matière

Parmi les différentes interactions des rayons X avec la matière, en microanalyse, seul l'effet photoélectrique caractérisant l'absorption des photons doit être pris en considération. Le photon ionise un niveau de l'atome en cédant la totalité de son énergie et s'annihile [21].

3.3.1. - Absorption

a - Définition

L'intensité d'un faisceau monochromatique traversant une couche dx d'un matériau de densité ρ décroît de :

$$dI = - I \mu dx \quad (33)$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire

$\frac{\mu}{\rho}$ est appelé coefficient d'absorption massique. Il dépend de l'énergie du photon incident et du numéro atomique de la cible.

Pour une matrice complexe la section efficace est donnée par :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda}^{\pi} = \sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda}^i \quad (34)$$

C_i : concentration massique du ième élément

λ : longueur d'onde du rayonnement X

L'étude de la variation du coefficient d'absorption massique d'un photon K_{α} de l'élément A, en fonction du numéro atomique de l'absorbeur met en évidence les différents niveaux énergétiques qui pourront être excités et donner lieu à une émission parasite pour l'analyse (exemple figure A.I.14).

b - Facteur d'absorption

Pour des raisons d'analyse et de géométrie nous considérerons que toute l'émission d'une tranche $d\rho_z$ (figure A.I.15), du volume bombardé, situé à la profondeur ρ_z émane d'un point A situé dans l'axe du faisceau incident.

L'intensité I^{θ} du rayonnement émergeant à la surface de l'échantillon dans la direction du spectromètre est donnée par :

$$I^{\theta} = \int_0^{\infty} \phi(\rho_z) \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho_z \operatorname{cosec} \theta\right) d\rho_z = F(Y) \quad (35)$$

$\phi(\rho_z)$ est la répartition de l'émission X en fonction de la profondeur

$F(Y)$ sa transformée de Laplace dans laquelle $Y = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta$.

$$F(Y) = \frac{1 + |hY\phi(0)| / |4(1+h\phi(0)/4)|}{\left(1 + \frac{Y}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{Y}{\sigma}\right)} \quad (36)$$

formule utilisée dans le programme de correction.

$\phi(o)$ et donnée par Reuter [7] :

$$\phi(o) = 1 + 2,8 \left(1 - \frac{0,9}{u_o}\right)_n \quad (37)$$

Ruste et Zeller [23] proposent pour σ et h les expressions suivantes :

$$h = 0,46 \sigma_o \frac{E_o^{1,5}}{E_o^n} \sum_i C_i \frac{A_i}{Z_i^2} \quad (38)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_o \cdot 10^5}{E_o^n - E^n} \quad (39)$$

avec :

$$\sigma_o = 4,5 + 8,95 \exp(-Z^5/2/500) \quad (40)$$

et :

$$n = 1,65 + 1,08 \exp(-Z^2/100) \quad (41)$$

Ces expressions rendent valable la correction d'absorption pour tous les éléments quelle que soit l'importance de l'absorption.

Le facteur correctif d'absorption est défini par :

$$f(Y) = \frac{I^\theta}{I_o} = \frac{F(Y)}{F(o)} \quad (42)$$

I_o intensité du rayonnement total émis.

3.3.2. - Fluorescence

Le rayonnement X primaire est susceptible d'engendrer une excitation secondaire des atomes de la cible qui entraîne à son tour un rayonnement X secondaire dit de fluorescence.

Le spectromètre sélectionne une raie originelle de l'ionisation d'un niveau donné de l'atome. Cette ionisation résulte d'une interaction avec soit un électron soit un photon. L'émission X secondaire se superpose donc à l'émission X primaire

sans que le spectromètre puisse les différencier. Il est toutefois possible d'évaluer leur proportion respective et d'en tenir compte pour l'analyse.

a - Fluorescence due aux raies caractéristiques

Ce rayonnement de fluorescence intervient lorsque dans une matrice complexe les longueurs d'onde des raies caractéristiques des éléments non analysés sont inférieures à la discontinuité d'absorption correspondant à la raie de l'élément analysé.

Le rayonnement de fluorescence dû aux raies caractéristiques peut être très important et représenter jusqu'au tiers du rayonnement total émergeant.

Le calcul de ce rayonnement est assez long et complexe, nous en retiendrons l'expression finale en s'affranchissant du formalisme :

$$I_A^f = \frac{1}{2} C_A \left(\frac{r_j - 1}{r_k} \right) \omega \rho_A Z_{iA} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^A I_0 \left\{ f^B(Y_A) \frac{\ln \left(1 + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{AB} \operatorname{cosec} \theta / \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{AB} \right)}{\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{AB} \operatorname{cosec} \theta} \right. \\ \left. + \sum_k \frac{a_k}{bk + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{AB} \operatorname{cosec} \theta} \cdot \ln \frac{\left(1 + bk / \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{AB} \right)}{bk} \right\} \quad (43)$$

b - Fluorescence due au spectre continu

La bande spectrale définie par la longueur d'onde minimale λ_0 et celle de la discontinuité d'absorption du niveau K, L ou M est susceptible d'exciter ce niveau. Maurice [21] a calculé son intensité en considérant que le spectre est émis en surface.

Pour la raie K_α étudiée :

$$\begin{aligned}
I_A^{\text{FFC}} &= \frac{1}{2} k_E Z \omega_A Z_{iA} \left(\frac{r-1}{r}\right)_A \frac{C_A \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda_0}^A}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda_0}^{AB}} \\
&\times \frac{1}{\lambda_0^3 v^3} \left\{ \left| \frac{1}{3} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \right| \text{Ln} \left| 1 + \left(\frac{\lambda_0 v}{\lambda}\right)^3 \right| \right. \\
&+ \left(\frac{v^3}{3} + \frac{v^2}{2}\right) \text{Ln}(\lambda + \lambda_0 v) + \left(\frac{v^3}{3} - \frac{v^2}{4}\right) \text{Ln}(\lambda^2 - \lambda_0 \lambda v + \lambda_0^2 v^2) \\
&\left. - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) v^2 \text{artg} \frac{\lambda/\lambda_0 - v/2}{\frac{\sqrt{3}}{2} v} \right\} \quad (44)
\end{aligned}$$

avec :

$$v_3 = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{AB} \text{cosec } \theta}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda_0}^{AB}}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_\lambda^x = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda_0}^x \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^3$$

et :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda_0}^x = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\lambda_0}^x \cdot \frac{1}{r_{ix}}$$

Ce type de rayonnement peut être négligé dans la plupart des cas sauf lorsque l'on étudie des limites de phases ou de faibles concentrations.

IV - SPECTROSCOPIE DES RX PAR DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE

Les spectromètres utilisés sont à focalisation exacte. Le monochromateur courbé à course linéaire, le détecteur à circulation gazeux et l'échantillon se trouvent sur un même cercle de focalisation (cercle de Rowland) dont le centre trace un arc centré sur la source. Le principe est la sélection d'une raie de longueur d'onde λ par réflexion sélective selon la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (45)$$

n et θ sont respectivement l'ordre et l'angle de réflexion

4.1 - Cristal monochromateur

4.1.1. - Principe

La densité variable du nuage électronique constituant les centres diffusants (atomes) ainsi que la structure du cristal (maille) entraînent un facteur $f(\theta)$ propre à ce cristal, dit facteur de structure, qui exprime l'intensité diffusée dans une direction θ pour une longueur d'onde donnée.

En microanalyse il est préférable d'utiliser des cristaux dont le spectre est assez simple. On évite ainsi les réflexions d'ordre multiples qui pourraient par superposition engendrer des sources d'erreurs. La sélection se fait selon la réflexion du 1er ordre qui correspond à l'intensité diffractée maximale. L'emploi d'un cristal unique et d'un seul d_{hkl} interdit la détection de tous les éléments (loi de Bragg). La sonde dispose de quatre cristaux analyseurs qui sont chacun utilisés suivant des familles de plans réticulaires adaptés à la sélection d'une gamme précise de raies caractéristiques. Ces différentes données sont rassemblées dans le tableau suivant fourni par CAMECA.

Il est donc possible d'analyser tous les éléments depuis la raie K_{α} du Bore jusqu'à la raie M_{α} de l'Uranium.

cristal	2d Å	hkl	λ détecté Å	Domaine d'analyse pour $12 < \theta < 55^\circ$					
				K_α		L_α		M_α	
stéarate de plomb ODPB	100		21,9-83,1	5B	80	20Ca	23V		
Phtalate acide de thallium : TAP	25,745	10 $\bar{1}$ 1	5,66-21,37	9F	15P	25Mn	40Zr	57La	78Pt
Pentaerythritol PET	8,75	002	1,92-7,3	14Si	26Fe	38Sr	65Tb	73Ta	92U
LIF	4,028	200	0,89-3,35	20Ca	37Rb	52Te	92U		

4.1.2. - Focalisation

La caractéristique essentielle d'un spectromètre est son pouvoir de séparation de deux raies très voisines. L'agitation thermique (modification de d_{hkl}) et le manque de parallélisme des plans amplifient la largeur réelle d'une raie lors de la réflexion. La géométrie optique des cristaux a une importance également non négligeable. En effet, pour améliorer la sensibilité de détection il est nécessaire de contrer la divergence du faisceau des RX incidents, afin que le maximum de ceux-ci arrive sur le compteur, en utilisant des cristaux courbés et taillés. Cette forme particulière permet d'obtenir l'angle de Bragg en tout point et favoriser ainsi la focalisation très importante en microanalyse. En effet l'intensité du pic caractéristique qui est émis d'un point d'analyse, situé à la perpendiculaire de l'axe du faisceau concentrique, est maximum lorsque la surface de sonde est minimum et lorsque son centre coïncide avec le cercle de Rowland.

Le déplacement linéaire du cristal analyseur permet d'avoir un angle d'émergence constant des rayons X indépendant de λ , et de protéger ainsi, comme le montre la figure A.I.16, la fenêtre du compteur des rayonnements parasites.

Les positions angulaires des compteurs et des cristaux pour chaque longueur d'onde sont définies et régies par un programme informatique interne. Leur coïncidence avec le cercle de Rowland est établi par des réglages précis lors de la première mise en fonctionnement de l'appareil.

Par contre pour l'échantillon l'opérateur est seul juge de sa coïncidence par le biais d'une mise au point optique rendue possible par un déplacement selon z.

La minimisation de la surface de sonde est obtenue par une mise au point au niveau de l'image électronique pour le grossissement le plus important possible (balayage minimum). La focalisation est alors à son optimum. La défocalisation électronique entraîne une augmentation de la surface de sonde et une diminution de la densité de courant sonde. La source d'émission n'étant plus ponctuelle mais surfacique elle engendre une incertitude $\Delta\theta_B$ sur l'angle de réflexion de Bragg.

La défocalisation optique obtenue par une variation de hauteur Δz entraîne également l'existence d'un $\Delta\theta_B$. En général elle s'accompagne d'un élargissement de la sonde puisque le faisceau électronique reste focalisé dans le plan focal optique. Le rayonnement émis dans l'écart angulaire $\Delta\theta_B$ supérieur à l'écart angulaire permis par la géométrie du compteur (largeur de la fenêtre) n'est pas détecté par celui-ci. La défocalisation entraîne donc une baisse plus ou moins importante de l'intensité puisque celle-ci est directement proportionnelle à la densité de courant de sonde.

Pour les analyses ponctuelles il est facile d'opérer une nouvelle focalisation à chaque point d'analyse, ce qui est en revanche impossible lorsque nous faisons des analyses dites automatiques avec déplacement de l'échantillon en x ou en y. Il est alors indispensable de travailler avec des échantillons bien plans et parallèles au plan de référence du porte échantillon. Toutefois il existe un sous programme de correction linéaire rattrapant le Δz engendré par un échantillon légèrement incliné.

4.1.3. - Source de défocalisation

Il existe plusieurs sources de défocalisation :

- Sur un échantillon polyphasé et très attaqué dont les différentes phases sont assez étendues (par rapport à la surface de sonde) le passage d'une phase à l'autre implique une légère défocalisation généralement négligeable toutefois.

- Sur un échantillon présentant un relief important et tourmenté, tel qu'un faciès de rupture ou un échantillon polyphasé attaqué dont cette fois les phases sont de très faibles étendues, les plages à analyser sont rarement planes et surélevées. En fait elles se présentent généralement escarpées et en creux. L'analyse qualitative est alors difficile voire impossible car les photons émergents sont susceptibles d'être absorbés partiellement ou totalement par la matière surplombante. Pour les inclusions ou précipités les répliques s'avèrent très utiles et indispensables.

- Une autre source de défocalisation est l'analyse pratiquée par un balayage de surface (intégration selon une surface). Plus le grandissement est faible plus l'angle de balayage est important. Sachant que le faisceau électronique se défocalise lors de sa déflexion et que la surface d'émission provoque un écart angulaire d'émergence plus ou moins important il est préférable de ne pas analyser selon des surfaces de plus de $10 \mu\text{m}^2$ ($G \approx 8K$). Le phénomène est qualitativement visible sur une image X faite avec un balayage supérieur à $80 \mu\text{m}^2$ ($G < 1000$).

4.1.4. - Montage des spectromètres

La sonde utilise trois spectromètres dont deux sont disposés verticalement. Ce montage a l'avantage de réduire l'encombrement autour de la colonne. Le troisième spectromètre est monté horizontalement. Les cristaux analyseurs plus larges rendent possible l'existence de plusieurs cercles de focalisation passant par des points de hauteur différente. Le spectromètre incliné est donc moins sensible aux variations de hauteur ce qui permet l'analyse qualitative d'échantillons présentant un relief important.

4.2 - Compteur proportionnel à flux gazeux

4.2.1. - Description

Il est constitué de quatre éléments :

- Une enceinte (cathode) cylindrique recouverte d'une couche évaporée d'aluminium pour faciliter la conductibilité électrique à l'intérieur du compteur.

- Un fil de tungstène de faible rayon (10 à 100 μm) de grande régularité diamétrale et parfaitement tendu à l'aide d'un ressort. Il constitue l'anode et est porté à une haute tension positive.

- Une fenêtre transparente aux rayons X et étanche au vide. Sa nature et son épaisseur dépendent du monochromateur (ex : Mylar de 6 μm d'épaisseur pour LIF PET sous 3 bars).

- Le gaz de remplissage (Argon 90 % - Méthane 10 %) conduit à un coefficient d'amplification élevé et stable. Il assure également un bon rendement d'absorption X dans le domaine d'énergie analysé.

4.2.2. - Principe

Le photon sélectionné par le cristal monochromateur pénètre dans le compteur proportionnel et ionise un atome de gaz. Le photoélectron et les électrons Auger issus de la désexcitation de l'atome perdent progressivement leur énergie par interactions inélastiques successives. L'énergie du photon incident E_0 est donc libérée par l'ionisation du gaz. Le nombre moyen de paires ion-électron par photon est estimé par :

$$n = E_0/E_i \quad (46)$$

E_i est l'énergie moyenne nécessaire pour la formation d'une paire ion-électron.

Les électrons migrent vers l'anode sous l'action du champ radial et donnent naissance à une impulsion électrique transformée en signal logique par des dispositifs électroniques.

Les ions positifs se déplacent plus lentement vers la cathode où leur neutralisation donne naissance à une émission radiative ou électronique qui entretient la décharge. Il est donc nécessaire d'ajouter un gaz polyatomique qui par chocs moléculaires avec les ions d'argon vont s'ioniser et lors de la neutralisation se dissocier en absorbant les rayons X. La tension de polarisation appliquée entre l'anode et la cathode détermine le domaine d'utilisation du compteur. En régime proportionnel les électrons secondaires peuvent au voisinage de l'anode engendrer des ionisations secondaires. L'anode collecte alors N électrons définis par le produit : $N = A_n$, A étant le coefficient d'amplification du gaz.

Dans ce cas l'amplitude de l'impulsion est proportionnelle à l'énergie E_0 .

4.2.3. - Temps mort

L'ionisation secondaire est à l'origine d'une charge électrique $Q = Ne$. L'anode présentant une certaine capacité C par rapport à la masse, la charge Q entraîne une baisse de tension de polarisation égale à $\Delta U = \frac{Q}{C}$ qui représente l'origine du signal étudié. La collection des électrons se fait très rapidement (2 à 300 ns). La charge Q s'écoule dans la résistance R à la sortie du compteur selon la constante de temps $\tau = RC$. La forme de l'impulsion est définie par une montée brève (charge) et une descente plus ou moins longue selon la constante de temps. Il est nécessaire que l'avalanche soit limitée dans l'espace et le temps pour que le régime de fonctionnement reste proportionnel.

L'analyse quantitative n'est possible que lorsque le taux de comptage est linéaire avec l'intensité des rayons X incidents. Le domaine de linéarité est limité : aux faibles intensités par les rayonnements parasites qui empêchent la détection des très faibles concentrations; aux fortes intensités par le temps mort qui représente le temps d'existence de la charge d'espace positive autour de l'anode et qui empêche la détection d'une seconde impulsion arrivant durant ce temps.

Ce temps mort est faible (inférieur à 1 μ s) et croît avec l'énergie du photon. Il a donc une importance non négligeable lors de l'analyse quantitative.

Si le nombre N_r d'impulsions arrivant sur le compteur en une seconde est important, le nombre N d'impulsions que l'on observera effectivement pourra être très inférieur à N_r . N_r représentant le temps total inutilisable pendant chaque seconde le nombre réel d'impulsions est :

$$N_r = \frac{N}{1 - N_r} \quad (47)$$

A titre indicatif on notera que pour une intensité de 1000 coups, l'erreur est inférieure à 1 % mais peut atteindre 10 % si l'intensité dépasse 10 000 coups, ce qui n'est pas rare pour certains éléments.

4.3 - Chaîne de mesure électronique

Nous décrivons dans ce sous-paragraphe le rôle de chaque élément constituant la chaîne électronique.

Le préamplificateur sensible à la charge adapte l'impédance de l'impulsion fournie par le compteur. Son gain est voisin de 1. Les signaux d'entrée et de sortie sont de même forme et de même durée.

L'amplificateur principal permet d'obtenir à partir du signal fourni par le préamplificateur, un signal dont la forme soit à la fois facilement utilisable par un circuit électronique, traitable par le convertisseur analogique numérique et qui conduise à un rapport signal sur bruit optimal.

Le convertisseur analogique numérique fournit une information proportionnelle à l'amplitude du signal et qui définit le rang du canal dans lequel elle sera classée et comptée.

V - VOLUMES SIEGES DES DIFFERENTES INTERACTIONS

Il est important d'estimer les différents volumes impliqués dans les divers phénomènes intervenant lors de l'analyse. En effet l'analyse quantitative nécessite un volume d'interaction au moins égal à $1 \mu\text{m}^3$ pour donner des résultats satisfaisants. Il faut également insister sur le fait que la microanalyse se fait par un volume qui est en forme de poire et que la plage visée grâce à l'image en électrons secondaires est bien souvent non représentative du volume.

5.1 - Volume d'ionisation primaire

Il est impossible de quantifier ce volume par des expressions analytiques précises compte tenu du caractère statistique de la diffusion et du ralentissement des électrons.

La méthode de Monte Carlo permet de simuler les trajectoires d'un grand nombre d'électrons d'énergie E_0 . Ces électrons interagissent avec les atomes de la cible selon les différentes lois régissant les interactions électron-matière. Les simulations faites dans divers métaux purs tels que Cu, Au, Al etc par différents auteurs ont permis de préciser la forme de poire de ce volume ainsi que son augmentation avec la tension d'accélération et sa diminution avec le numéro atomique. Les électrons incidents se déplacent dans la cible en perdant progressivement la totalité de leur énergie. Ils ne pourront ioniser les niveaux atomiques K, L ou M considérés que si leur énergie E_0 est au moins égale à E_i ($i = K, L$ ou M). Le parcours effectué sans diffusion d'un électron pour une perte d'énergie $E_0 - E_i$ est donné par le parcours de Bethe R_B selon la loi :

$$R_B = \frac{J^2}{8\pi e^4 N} \frac{A}{Z} \left| \text{EI} \left(2 \log \left(\frac{1,166 E_0}{J} \right) \right) - \text{EI} \left(2 \log \left(\frac{1,166 E_p}{J} \right) \right) \right| \quad (48)$$

où
$$\text{EI}(x) = \text{Ln}(x) - x + \frac{x^2}{2, 2!} + \dots + (-1)^p \frac{x^n}{n \cdot n!} + \dots$$

Cette distance est bien évidemment supérieure à la profondeur du volume d'ionisation primaire puisque pour atteindre un tel degré de pénétration il faudrait que l'électron incident ne subisse aucune déviation ce qui est pratiquement impossible comme l'ont prouvé les simulations de Monte Carlo. En fait les trajectoires réelles dépendent du nombre de chocs inélastiques et élastiques obtenus dans la cible. Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la rétrodiffusion ces chocs sont quantifiés par σ_e et σ_i .

$$\sigma_e = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{\beta^2} Z^{3/2} \quad \text{Langmore et al [24]} \quad (49)$$

$$\sigma_i = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{2} Z^{1/2} \quad \text{Wall et al [25]} \quad (50)$$

$$\beta = \frac{V}{c} \quad \text{caractérise la vitesse des électrons}$$

d'où :

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_e} \approx \frac{20}{Z} \quad (51)$$

Bien que ce rapport puisse être différent d'un facteur multiplicatif inférieur à 2 d'un auteur à l'autre, il donne une idée précise de la forme du volume d'ionisation. En effet si le nombre de chocs inélastiques est plus grand que le nombre de chocs élastiques, comme dans le cas du silicium par exemple ($Z = 13$), le nombre de déviations est moins important et le volume d'ionisation est plus profond et peu étalé. Pour un élément plus lourd, comme l'or on a bien sûr le phénomène inverse (figure A.I.17).

Pour des alliages homogènes le volume d'ionisation est difficile à établir. Cependant si l'on considère deux cibles correspondant à l'élément le plus léger et le plus lourd de l'alliage on détermine alors respectivement la profondeur et la largeur maximales du volume d'ionisation obtenu dans l'alliage.

Ce volume d'ionisation primaire en forme de poire correspond dans son ensemble au volume d'émissions X engendrées par les électrons primaires. Il faut cependant noter qu'il inclut trois autres volumes grossièrement définis par leur profondeur:

- le volume dans lequel se forment les électrons Auger émis à une faible énergie est très voisin de la surface (profondeur de l'ordre de 10 \AA)

- le volume siège des électrons secondaires utilisés pour l'observation en image électronique correspond du fait des faibles énergies mises en jeu à des zones peu profondes (profondeur estimée à 200 \AA)

- les électrons rétrodiffusés occupent un volume beaucoup plus important. Un calcul de Monte Carlo permet de déterminer la profondeur moyenne $\langle x \rangle$ de rétrodiffusion et x_m la profondeur maximale d'échappée des électrons rétrodiffusés. Ces deux grandeurs fonction du numéro atomique de la cible sont représentées sur la figure A.I.18 pour une tension d'accélération de 30 KeV.

5.2 - Volume d'émission secondaire de fluorescence

Rappelons que le phénomène de fluorescence correspond à un rayonnement X susceptible d'ioniser à son tour les atomes de la cible. Son volume est beaucoup plus important que celui de l'émission primaire, car les rayons X qui lui donnent naissance sont plus pénétrants que les électrons. Des erreurs importantes peuvent apparaître lorsque le volume de fluorescence inclut des précipités ou ségrégations comme le montre la figure A.I.19. Il faut noter que ce type d'erreur ne peut pas être pris en compte par un programme de correction type ZAF.

VI - FORMATION DES IMAGES X

Comme pour les images électroniques l'échantillon est balayé ligne par ligne par la sonde. Le faisceau d'un oscillogra-

phé balaie en synchronisme un écran d'observation, sa brillance est modulée, cette fois, par l'intensité X reçue par le spectromètre : elle est donc, en chaque point pratiquement proportionnelle à la concentration de l'élément chimique correspondant (pour la longueur d'onde duquel a été réglé le spectromètre). On observe donc une image de la surface de l'échantillon qui montre la répartition de l'élément choisi. La comparaison de la série d'images ainsi obtenues sur une même plage fournit de précieuses informations sur les diverses phases ou les hétérogénéités présentes. Il faut cependant noter que le volume d'ionisation primaire et même de fluorescence étant beaucoup plus important que le volume siège des électrons secondaires la résolution spatiale des images électroniques sera toujours meilleure que celle des images X.

CONCLUSION

La revue des principaux phénomènes et principes mis en jeu lors de l'analyse à la microsonde électronique est destinée à mieux percevoir les conditions optimales d'analyses et les limites de la technique utilisée. Par ailleurs les principes et résultats maintenant devenus classiques que nous venons de présenter nous ont conduit à la réalisation d'un programme de correction adapté à l'analyse des revêtements de galvanisation (en cours d'étude).

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE I

- |1| J.I. GOLDSTEIN, Practical scanning electron microscopy (Plenum Press New York), 1975, p.49.
- |2| G. FONTAINE, Optique électronique. Ecole d'été de St Martin d'Hères, Sept. 1978.
- |3| J. RUSTE, Thèse Nancy 1972.
- |4| CAMEBAX, Notices techniques.
- |5| H.E. BISHOP, "Optique des rayons X et microanalyse" Hermann, Paris, 1967.
- |6| K.F.J. HEINRICH, IVe Congrès int. sur l'optique des rayons X et la microanalyse (Hermann, Paris), 1966, p.159.
- |7| W. REUTER, Proceedings of the VIth international conference on X ray optics and microanalysis, 1971, Osaka University of Tokyo Press, 1972, p.121.
- |8| L. REIMER, G. PFEFFERKORN, Rasterelektronenmikroskopie (2nd. ed.) (Springer Berlin) 1977.
- |9| E.M. BAROODY, Phys. Rev. 78, 1950, p.780.
- |10| H.A. BETHE, Ann. Phys. Lpz, 5, 1930, p.325-400.
- |11| P. DUNCUMB, S.J.B. REED, NBS Special publ. 298, 1968, p.133.
- |12| C. ZELLER, communication privée, 1968.
- |13| L. REIMER et H. DRESCHER, J. Phys. D.10, 1977, p.805.
- |14| J.P. GANACHAUD, Thèse Université de Nantes, 1977.
- |15| R.A. SHATAS, J.F. MARSHALL, M. POMERANTS, Phys. Rev., 102, 1956, p.682.
- |16| P.W. PALMBERG, Anal. chem. 45, 1973, 549A.
- |17| F. ARNALD, P. VERDIER, P.D. VINCENSINI, C.R. Hebd. Sean. Acad. Sci., 168, 1969, p.1526.
- |18| E. VICARIO, Détection et traitement des signaux électroniques. Ecole d'été de St Martin d'Hères, Sept. 1978.
- |19| H.A. KRAMERS, philos. Mag., 46, 1923, p.836.
- |20| R.W. FINK, R.C. JOPSON, H. MARK, C.D. SWIFT, Rev. Med. phys., 38, 1966, 513.

- |21| F. MAURICE, Emission X, Ecole d'été de St Martin d'Hères, Sept. 1978.
- |22| R. CASTAING, Thèse Paris 1951; publication ONERA N°55, 1952.
- |23| J. RUSTE, C. ZELLER, C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris, 284, Série B, 1977, p.507.
- |24| J.P. LANGMORE, J. WALL, M.S. ISAACSON, optik 38, 1973, p.385.
- |25| J. WALL, M. ISAACSON, J.P. LANGMORE, optik 39, 1974, p. 359.
- |26| L. CURGENVEN, P. DUNCUMB, TIRL, n°303, 1971.

A N N E X E I I

MICROANALYSE

I. INTRODUCTION

Lors de l'identification de phase, de précipités ou de composés, nous recherchons la plus grande précision sur les concentrations, donc les meilleures conditions d'analyse, compatibles avec une résolution d'image électronique permettant la localisation facile des zones intéressantes.

II. ANALYSE QUALITATIVE

Elle donne les intensités en coups par seconde des éléments présents, au point d'analyse, selon leurs raies caractéristiques. Ceci permet la détection d'éléments imprévus. Les trois spectromètres utilisent simultanément les trois cristaux LiF, TAP, PET. Tous les éléments de numéros atomiques supérieurs à 8 sont alors détectés pour une tension d'accélération de 20 KV. Pour les éléments légers inférieurs à 8, nous utilisons le cristal ODPB avec une tension plus faible de 5 KV. Sur échantillon immobile, le volume ionisé est d'environ 1 mic.³ à moins que l'on intègre un domaine plus important par balayage du faisceau. Il est conseillé, surtout pour des aciers, de balayer une plage de 10 mic.² (volume ionisé 10 mic.³) pour déjouer l'effet d'une structure très fine. Les spectromètres effectuent une exploration globale de la zone spectrale en la découpant en 600 canaux de 100 pas avec une résolution de déplacement angulaire $\Delta \sin \theta = 10^{-3}$ et d'un temps de comptage d'une seconde.

Ces conditions ne permettent pas d'éviter les effets de superposition de raies ou les erreurs de lecture du spectre. La précision n'est bonne que pour les éléments dont les intensités des pics mesurés sont supérieures à 1000 coups par seconde. Pour les faibles intensités (inférieures à 1000 cps/s) une analyse toujours qualitative, mais plus précise et plus détaillée, est nécessaire : comptage de deux secondes selon chaque raie du premier ordre des éléments annoncés.

2.1. Images électroniques

Elles complètent la micrographie optique par sa résolution plus importante. Le contraste électronique ne dépend que de l'émission électronique secondaire, des électrons rétrodiffusés du courant échantillon et peu de l'attaque métallographique de l'échantillon qui, rappelons-le, se révèle néfaste pour l'analyse. Les conditions d'analyse retenues permettent un grossissement d'environ 4000. Il est toutefois possible, en modifiant la tension d'accélération, l'intensité sonde et en utilisant les diaphragmes, d'obtenir un grossissement d'environ 10.000 qui peut être augmenté de façon considérable par un dépôt de quelques angströms de carbone ou d'or.

2.2. Images en rayons X

Elles permettent de visualiser la répartition de chaque élément et de mettre en évidence les inclusions, les gradients de concentration, les composés, les étendues, les imbrications des différentes phases.

2.3. Balayage linéaire

Il permet de superposer l'image électronique de la zone à étudier (inclusions, gradients) et la variation en concentration de plusieurs éléments le long d'une droite choisie par l'opérateur.

III. ANALYSE QUANTITATIVE

3.1. Principe

Elle fait appel à l'informatisation et à l'automatisation. Les intensités mesurées seront la base du calcul qui amène aux concentrations réelles. Un comptage de 10 secondes sur le pic donne l'intensité de celui-ci et du bruit de fond I_p . Un second comptage de 5 secondes de part et d'autre du

pic à 700 pas de celui-ci, estime le bruit de fond I_f . On en déduit l'intensité du pic ($I = I_p - I_f$).

L'intensité relative $k_x = I_e^x / I_t^x$ nous donne la concentration apparente $C_x = \frac{k_x}{k_{x_i}} \cdot I_e^x$ et I_t^x sont les intensités respectives de l'élément x dans l'échantillon et du témoin relatif à celui-ci. Interviennent ensuite les corrections de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence (Z.A.F.) qui, par itération, permettent le calcul de la concentration massique de l'élément considéré.

Le calcul de l'itération est satisfaisant lorsque la différence entre les deux dernières concentrations corrigées est inférieure à une tolérance choisie par l'opérateur. Les résultats sont présentés dans un tableau donnant finalement les concentrations massiques et atomiques de chaque élément ainsi que leur somme. Une analyse idéale donnerait un total corrigé massique (Σm) de $100 \% \pm 0,01$. En fait, les résultats corrects sont obtenus avec $98 \% < \Sigma M < 102 \%$. Le W a une importance pour l'interprétation et la fiabilité de l'analyse. L'écart est généralement justifié par les effets de fluctuation électronique au niveau du régulateur de courant, du détecteur, etc.

Le total peut être ramené à 100 % par une règle de trois appliquée à la concentration corrigée de chaque élément. Il est cependant plus simple d'exploiter les résultats par les concentrations atomiques qui sont calculées par l'ordinateur de la microsonde CAMEBAX à partir des pourcentages massiques avec une contrainte de normalisation de la somme à 100 %.

3.2. Sources d'erreurs

L'écart est parfois beaucoup plus important pour diverses raisons :

- Le phénomène de contamination (craquage des vapeurs d'huile et des dépôts provenant de la préparation des échantillons) est assez rare et serait le résultat d'un vide de la

microsonde insuffisant. Cette contamination se traduit par un assombrissement de la zone balayée en image électronique et un affaiblissement, par l'épaisseur de la couche déposée, des taux de comptage. Une métallisation incorrecte entre les échantillons et les étalons aurait les mêmes effets.

- Les superpositions de raies sont, dans notre cas, évitées par une étude préalable à l'analyse quantitative.

- La défocalisation des spectromètres due aux effets de relief, par exemple le passage d'une phase à l'autre (α , Γ ou α , δ_1), se répercute par un écart parfois important (20 %).

- La déviation du faisceau électronique au voisinage du bord de l'échantillon (effet de charge avec la résine) est plus rare par l'emploi d'une résine conductrice, mais donne des écarts considérables.

- Dans le cas d'inclusions, la présence d'éléments inattendus et donc pas pris en compte dans le programme, entraîne un ΣM nettement inférieur à 100 %.

3.3. Types d'analyses quantitatives

3.3.1. Analyses ponctuelles

Elles sont dites "ponctuelles" par comparaison avec les analyses automatiques en ligne. Le point d'analyse est repéré par l'image électronique ou l'image X. L'échantillon est positionné par déplacement mécanique de façon à ce que l'axe du faisceau soit à la perpendiculaire du point considéré. L'échantillon est immobile et le faisceau est en sonde fixe (volume ionisé 1 micron³). Il est possible, lorsque l'échantillon présente une structure très fine, d'augmenter le volume d'ionisation en faisant balayer le faisceau sur une surface plus importante. Cependant pour des raisons d'interprétation et de fiabilité des résultats, nous ne dépasserons pas 25 microns².

3.3.2. Analyses automatiques

L'étude des chemins de diffusion implique l'acquisition de différents chemins d'analyse. L'opérateur se place au point de départ de la droite matérialisant le trajet d'analyse et programme le nombre de points et l'écart inter-point. L'appareil effectue une analyse, mémorise les résultats, se déplace sur le point suivant et ainsi de suite.

L'analyse automatique peut comporter au maximum 400 points d'analyse. Une seule série de ce type, pour les éléments qui nous intéressent selon les conditions retenues (10 secondes de comptage), demanderait environ 9 heures de travail sans interruption. Les résultats sont résumés sous forme d'un tableau donnant les concentrations atomiques et massiques de chaque élément pour chaque analyse.

3.4. Conditions d'analyse

Pour déterminer les conditions d'analyse, un examen qualitatif préalable est indispensable. Il est nécessaire de connaître a priori la composition le plus précisément possible pour programmer les paramètres d'analyse. L'analyse qualitative s'effectue sur quelques points représentatifs de l'échantillon. L'automatisation de séries d'analyses implique des conditions de mesure moyennes adaptées à l'ensemble des éléments constituant l'échantillon. Utiliser les conditions optimales simultanément pour tous les éléments légers, moyens et lourds, représenterait des temps d'analyses et d'exploitation excessifs. Les éléments détectés par les analyses qualitatives, pratiquées dans cette étude, sont de numéro atomique supérieur à 13 et inférieur à 30. La tension d'accélération retenue pour les analyses automatiques est de 20 KV avec une intensité échantillon de 20 nA. Les spectromètres sont initialisés à partir de l'andradite (30 % de Fe_2O_3 , 30 % de CaO et 30 % de SiO_2). Les paramètres de spectroscopie sont rassemblés dans le tableau (Annexe I).

Puisque l'acquisition des intensités relatives aux témoins I_t est très importante (les bases des calculs de concentration) :

- les témoins font l'objet de polissages réguliers,
- la position réelle du pic est recherchée pour chaque témoin,
- un premier comptage de 10 secondes sur le pic donne l'intensité de celui-ci avec le bruit de fond I_{pt}
- un second comptage de 10 secondes confirme la première valeur. Le bruit de fond est évalué de la même façon que dans le principe de l'analyse quantitative.

3.5. Corrections Z.A.F.

L'importance de la correction Z.A.F. est d'autant plus grande que le numéro atomique est faible et que la quantité d'éléments légers est forte. Dans le cas présent, les éléments les plus légers sont le silicium et l'aluminium qui ne posent pas réellement de problèmes. Nous avons effectué les corrections Z.A.F. retenues par le constructeur CAMECA.

A titre de vérification, nous mesurons avec les corrections précédentes les concentrations de composés intermétalliques FeSi à 50 % et avec $\sigma = 0,43$ qui correspond bien à la composition de ce composé dont le domaine d'existence est compris entre 49 et 50,5 % at.

IV. INTERPRETATION PARTICULIER DUE A LA MORPHOLOGIE DES PHASES

Dans le traitement d'aciers au silicium par le zinc pur ou allié, on observe souvent des mélanges intimes de deux phases. La taille du faisceau électronique est alors trop importante pour analyser parfaitement les phases. Cependant une simulation informatique permet d'interpréter les résultats. Soit les deux phases β et γ de composition donnée. La traversée de leur interface commune par des sauts simulés de 0,01 micron d'un spot de 1 micron³ correspond toujours à l'analyse d'un mélange $x_{m\beta} + (1-x)_{m\gamma}$ avec $0 < x < 1$ et par conséquent correspond à la ligne de conjugaison.

A N N E X E I I I

TRAITEMENT DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
DE MICROANALYSE

L'analyse automatique d'un échantillon, en déplacement linéaire pas à pas, fournit un tableau de concentrations (Zn, Fe, Al, Si, P, Mn) suivant la position du spot. Le nombre de points analysés dépend évidemment de l'épaisseur du revêtement, mais est généralement compris entre 50 et 400. Ce très grand nombre de résultats de mesure présente un caractère statistique qu'il convient d'utiliser et pour lequel certains traitements numériques ont été développés.

A la fin de l'analyse, les résultats bruts (concentrations atomiques corrigées par le système ZAF interne de la CAMEBAX) sont transférés sur un microcalculateur APPLE II qui assure leur stockage et leur traitement.

La présentation des résultats d'une analyse automatique peut se faire de 3 façons différentes.

3.1. PROFILS DE CONCENTRATION

L'évolution de chaque concentration atomique est tracée en fonction de la position du spot à travers le revêtement. Pour les essais portant sur les alliages Fe-Si synthétiques en bain Zn (pur) ou Zn (Al), les concentrations en Zn, Si et Fe ou Zn, Si, Al, Fe sont représentées sous forme de 3 ou 4 courbes tracées avec la même échelle de position en microns. Le tracé de ces courbes, par superposition, n'a pas été retenu pour des raisons de clarté de lecture. Les échelles de concentrations atomiques peuvent être adaptées pour chacun des éléments analysés.

3.2. HISTOGRAMMES DES CONCENTRATIONS

Les profils de concentration peuvent faire apparaître la composition moyenne d'une phase homogène lorsqu'un grand nombre de points d'analyse sont situés à l'intérieur de celle-ci (tracé en palier).

Cependant, dans de nombreux cas, les mesures ont lieu à l'intérieur de mélanges de phases, souvent très fins, que le spot de la microsonde ne peut résoudre. Ceci se traduit, sur les profils de concentration, par des tracés présentant de larges et rapides fluctuations, difficiles à interpréter. La représentation en histogramme d'amplitude permet alors de fournir une image de la distribution des concentrations mesurées en fonction de leur valeur numérique.

L'échelle des concentrations C , limitée par l'opérateur entre deux valeurs limites quelconques C_1 et C_2 , est subdivisée en intervalles égaux de largeur dC .

Le programme de tracé de l'histogramme porte alors en ordonnées le nombre de points de mesure dont la valeur est comprise entre C et dC . Cette présentation permet d'apprécier la valeur moyenne de composition d'une phase (centre d'un pic de distribution) et les écarts de concentration observés de part et d'autre de cette valeur moyenne. On peut, au contraire, dans certains cas, noter l'absence de pic de composition pour un élément donné, ce qui traduit la distribution de l'élément sans concentration particulière dans une phase.

3.3. CHEMIN D'ANALYSE EN SYSTEME TERNAIRE

La présentation habituelle d'une coupe isotherme d'un diagramme ternaire est un triangle équilatéral, où chaque composant A, B ou C est représenté, pur, à l'un des sommets du triangle, et où un point M quelconque, intérieur au triangle représente un mélange de composition ternaire (C_A ; C_B ; C_C).

En fait, deux compositions sont suffisantes pour obtenir le point M dans le triangle, la troisième coordonnée C_C étant le complément à 1 (ou 100 %) de $C_A + C_B$.

Dans le cas des alliages ternaires analysés, chaque point de mesure a été reporté dans le diagramme ternaire grâce aux concentrations en Zn et Si (ou Al) le fer étant obtenu par différence.

La succession de ces points d'analyse dessine dans le triangle un cheminement, plus ou moins régulier, entre les coordonnées en concentration du point figuratif du substrat et celles du point représentant le milieu extérieur.

On trace donc un chemin de diffusion expérimental montrant les enrichissements relatifs en chaque élément de chaque phase présente dans un revêtement.

Lors de la traversée d'une zone biphasée, et suivant la finesse de l'agrégat formé, les points de mesure correspondants se situent aux limites de solubilité de chacune des phases, si les particules de chaque phase sont suffisamment grosses pour être analysées individuellement. Dans le cas contraire, des points d'analyse moyens apparaissent et sont situés à l'intérieur du domaine biphasé.

Une limitation d'emploi de cette représentation triangulaire est d'imposer, en toute rigueur, des échelles de même amplitude sur les trois arêtes du triangle. Ceci présente parfois des définitions graphiques insuffisantes pour l'exploitation (cas du silicium en très faible teneur dans les phases fer-zinc).

3.4. CHEMIN D'ANALYSE EN SYSTEME QUATERNAIRE

3.4.1. Représentation

La représentation en tétraèdre semble la plus évidente pour ce cas complexe. Cependant les difficultés d'interprétation dans un plan d'un tel dessin nous ont conduits à définir une nouvelle présentation graphique des résultats.

Le diagramme de phases isothermes à 4 composants est représenté par deux plans perpendiculaires.

Les composants principaux fer et zinc purs correspondent aux deux points F et Z et la composition en zinc d'un mélange est représentée par l'abscisse FM le long du segment FZ.

Les éléments Si et Al sont représentés le long des axes Y et Z et leurs concentrations sont exprimées par le rapport $\frac{C_{Si}}{C_{Zn}+C_{Fe}+C_{Al}}$ (pour Si).

Cette représentation a l'avantage de reporter à l'infini les points figurant le silicium et l'aluminium purs, donc extrémités du diagramme.

Cette particularité, nous le verrons plus loin, ne gêne pas le tracé des résultats puisque les concentrations intéressantes en Al et Si ne sont jamais très importantes dans les alliages étudiés.

3.4.2. Tracé du chemin d'analyse

Pour permettre de visualiser dans l'espace le cheminement des points de mesure dans le diagramme, le programme de tracé permet d'effectuer deux types de projection :

En A, chaque point (m à $m+3$) est relié à ses voisins par un segment, sa projection est tracée dans le plan Fer/Zinc/Silicium horizontal et ces projections sont reliées entre elles.

Ce type de tracé favorise la représentation des variations de concentrations en Si mais permet de suivre l'évolution de l'aluminium, si l'échelle est convenablement choisie.

En B, la projection s'effectue dans le plan Fer/Zinc/Aluminium et favorise la représentation des fluctuations de l'aluminium dans le revêtement.

Pour compléter la représentation du diagramme, quelques lignes de conjugaison importantes sont ajoutées en pointillés par le programme. Ainsi les lignes d'équilibre entre Dzéta (% Zn moyen 93 %) et FeSi, Zn liquide - FeSi, figurent dans le plan Fe/Zn/Si.

Les liaisons entre les phases fer - zinc et les phases fer - aluminium sont plus difficiles à interpréter du fait de la méconnaissance de la nature même de la phase Fe/Al qui est en équilibre avec le zinc liquide et la phase dzéta.

Enfin, les angles du tracé peuvent être choisis par l'opérateur pour permettre la meilleure lisibilité possible.

A N N E X E I V

CALCUL DES LIMITES DE LA PHASE α DANS

LE DIAGRAMME TERNAIRE Fe - Zn - Si

PLAN ANNEXE IV

I - RELATIONS UTILISEES

II - RESULTATS OBTENUS

III - TRACES DU DIAGRAMME

3.1. Entre 827°C et 782°C

3.2. Entre 782°C et 670°C

3.3. Entre 670°C et 530°C

3.4. Au-dessus de 570°C

3.5. Diagramme ternaire Fe-FeSi-Zn

CALCUL DES LIMITES DE LA PHASE α DANS

LE DIAGRAMME TERNAIRE Fe - Zn - Si

I - RELATIONS UTILISEES

Il n'existe aucune étude sur les propriétés thermodynamiques de la solution solide α dans le système Fe-Zn-Si. Il est néanmoins possible d'obtenir des informations à partir des données relatives aux diagrammes binaires Fe-Zn, Fe-Si et Zn-Si.

Nous avons vu que le fer α est susceptible de dissoudre une quantité importante de silicium (26 % indépendamment de la température) et de zinc (jusqu'à 42 % à 782°).

Les enthalpies libres d'excès de formation de ces solutions binaires sont connues et nous les avons représentées sous la forme générale :

$$\Delta G_{12}^{XS} = x_1 x_2 (Ax_1 + Bx_2) \quad (1)$$

$$\Delta G_{11}^{XS} = x_1 x_3 (Cx_1 + Dx_3) \quad (2)$$

$$\Delta G_{23}^{XS} = 0 \quad (3)$$

Les indices 1, 2, 3 représentent respectivement Fe, Zn, Si, les x_i les concentrations atomiques.

A, B, C et D sont des fonctions linéaires de T et ont été données dans le chapitre I.

L'état standard choisi est la phase α pour chacun des trois métaux Fe, Zn, Si. Nous avons fait ce choix pour une raison de commodité puisque nous nous intéressons à la solution solide α , mais il faut bien remarquer que cette phase α n'est stable ni pour le silicium pur, ni pour le zinc pur.

En ce qui concerne la solution solide du diagramme Zn-Si, nous avons fait l'hypothèse de l'idéalité en posant $\Delta G_{23}^{XS} = 0$.

Cette hypothèse, faite en l'absence de toutes données relatives à cette solution solide α est cependant vraisemblable : le comportement de la phase liquide ne s'écartant que peu de l'idéalité, on peut supposer qu'il en est de même pour la phase .

A ces contributions binaires, il peut être judicieux d'ajouter un terme d'interaction ternaire de la forme :

$$\Delta G_{123}^{XS} = F x_1 x_2 x_3 \quad (4)$$

F est un paramètre ajustable que nous prendrons également fonction linéaire de la température. Comme nous ne disposons d'aucune donnée relative à la solution solide ternaire, nous évaluons le paramètre F à partir de nos mesures de la solubilité du zinc dans la solution solide Fe-Si saturée en silicium. En nous fondant sur une solubilité expérimentale de 1 % à 500°C et de 1,5 % à 700°C nous avons choisi pour F l'expression :

$$F = - 262900 + 115 T \quad (5)$$

A partir des enthalpies libres d'excès de mélange des solutions solides binaires et du paramètre d'interaction ternaire, l'enthalpie libre d'excès de mélange dans la solution solide ternaire se présente sous la forme :

$$\Delta G_m^{XS} = \Delta G_{12}^{XS} + \Delta G_{13}^{XS} + \Delta G_{23}^{XS} + \Delta G_{123}^{XS} \quad (6)$$

En utilisant la relation générale pour un mélange à n constituants, on obtient les potentiels chimiques de chaque constituant :

$$\mu_i = \Delta G + \sum_{j=2}^n (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial \Delta G}{\partial x_j} \quad (7)$$

δ_{ij} : indice de Kronecker.

ce qui, appliqué à un système ternaire donne :

$$\mu_1 = \Delta G - x_2 \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial \Delta G}{\partial x_3} \quad (8)$$

$$\mu_2 = \Delta G - (1-x_2) \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial \Delta G}{\partial x_3} \quad (9)$$

$$\mu_3 = \Delta G - x_2 \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} + (1 - x_3) \frac{\partial \Delta G}{\partial x_3} \quad (10)$$

En remplaçant ΔG par ΔG^{XS} exprimé ci-dessus en fonction des paramètres A, B, C, D, F on obtient :

$$\begin{aligned} \mu_1^{XS} = & 2Ax_1x_2(1-x_1) + Bx_2^2(1-2x_1) + 2Cx_1x_3(1-x_1) \\ & + Dx_3^2(1-2x_1) + Fx_2x_3(1-2x_1) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mu_2^{XS} = & Ax_1^2(1-2x_2) + 2Bx_1x_2(1-x_2) - 2Cx_1^2x_3 \\ & - 2Dx_1x_3^2 + Fx_1x_3(1-2x_2) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \mu_3^{XS} = & -2Ax_1^2x_2 - 2Bx_1x_2^2 + Cx_1^2(1-2x_3) + 2Dx_1x_3(1-x_3) \\ & + Fx_1x_2(1-2x_3) \end{aligned} \quad (13)$$

avec $\mu_i^{XS} = RT \ln \gamma_i$

On vérifie aisément que les μ_i^{XS} obéissent à la relation :

$$\Delta G_m^{XS} = \sum_i x_i \mu_i^{XS} \quad (14)$$

II - RESULTATS OBTENUS

A partir de ces expressions, on calcule les courbes isoactivités du fer, du zinc et du silicium en résolvant l'équation implicite :

$$a_i = x_i \exp(\nu_i^X S / RT) \quad (15)$$

Cette relation représente en effet l'équation d'une courbe isoactivité sous la forme $f(x_1, x_2) = 0$ puisque $x_3 = 1 - x_1 - x_2$.

L'allure générale des courbes calculées est conforme à ce que l'on peut prévoir à partir de considérations simples sur les affinités relatives des trois métaux entre eux dans les solutions binaires.

Prenons par exemple un alliage Fe-Zn déjà caractérisé par des interactions répulsives importantes. L'addition de silicium à cet alliage aura pour effet d'augmenter encore la fugacité du zinc puisque le silicium présente une forte affinité pour le fer.

Donc à égale teneur en zinc, l'activité du zinc augmente au fur et à mesure que l'on remplace le fer par le silicium (figure A. IV.1).

Le même raisonnement s'applique si par exemple dans un alliage Fe-Si on remplace le fer par le zinc. L'affinité du zinc pour le silicium étant inférieure à celle du fer, un tel remplacement a pour effet, à teneur constante en silicium, d'augmenter l'activité du silicium (figure A. IV.1).

III - TRACE DU DIAGRAMME

A partir des courbes isoactivité dans la solution solide α , il est possible d'obtenir l'allure générale du diagramme ternaire Fe-Zn-Si en fonction de la température. L'hypothèse de base utilisée pour tracer le diagramme est la très faible solubilité du silicium dans les phases riches en zinc du système Fe-Zn. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience (solubilité inférieure à 0,5 % Si).

Par ailleurs, le zinc réagissant peu avec FeSi, la partie intéressante du diagramme, la seule que nous considérons, se restreint au domaine Fe-FeSi-Zn.

L'allure générale du diagramme est naturellement fonction de la température, puisque le nombre de phases dans le système binaire Fe-Zn augmente lorsque la température baisse.

3.1. Entre 827°C et 782°C

Les seules phases condensées sont α , FeSi et Zn. La solution solide α ne peut donc être en équilibre qu'avec les deux dernières phases.

- La frontière α -zinc liquide est obtenue en traçant la courbe $a_{Zn}^{pur} = a_{Zn}^{saturé}$ en fer et en silicium.

L'activité du zinc liquide pur est donnée par :

$$a_{(Zn)} = \exp(-\Delta G_{f, Zn\alpha} / RT) \quad (16)$$

avec :

$$\Delta G_{f, Zn\alpha} = 4414 - 8,03 T$$

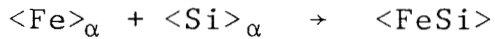
L'activité du zinc saturé en fer et en silicium peut être obtenue en utilisant la loi de Henry compte tenu de la faible solubilité de ces deux éléments dans le zinc.

Compte tenu par ailleurs de la variation très rapide de l'activité du zinc avec la teneur dans la solution solide α , il apparaît que les deux courbes isoactivité de zinc calculées sont extrêmement voisines l'une de l'autre.

- La frontière α -FeSi est obtenue en traçant la courbe isoactivité de FeSi, avec naturellement :

$$a_{\text{FeSi}} = a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{Si}} \exp(\Delta G_{\text{formation FeSi}}/RT)$$

- FeSi étant formé à partir de Fe_α et Si_α .



$$G_f(\text{FeSi}) = - 123110 + 27,572 T$$

Remarquons que cette expression ainsi que celle donnant l'enthalpie libre de mélange de la solution solide α , toutes deux tirées de Kaufman [1] conduisent à une solubilité limite de silicium dans le fer de l'ordre de 28 mole % silicium alors que les diagrammes de phase admettent plutôt 26 %. L'expérience semble montrer que la réalité se situe entre ces deux valeurs.

3.2. Entre 782°C et 670°C

Dans cet intervalle de température, la phase Γ est le seul composé défini du diagramme Fe-Zn. La solution solide ternaire α est donc en équilibre avec l'une des trois phases : Zinc liquide, Γ , FeSi.

La forme du domaine α s'obtient en traçant les trois courbes isoactivité du zinc liquide pur, de Γ et de FeSi. On élimine les parties métastables de ces courbes (figure A.IV.2) en appliquant la règle suivant laquelle la solubilité d'une phase stable dans un solvant (ici Fe_α) est inférieure à celle d'une phase métastable.

Pour tracer la courbe isoactivité de Γ nous utilisons l'expression de ΔG_f donnée plus haut mais nous poserons :

$$a_{\Gamma} = a_{\text{Fe}}^{0,25} \cdot a_{\text{Zn}}^{0,75} = \exp(+\Delta G_f(\Gamma)/RT) \quad (17)$$

cette manière d'opérer soulève néanmoins un problème et doit être justifiée. En effet la phase Γ présente une non stoechiométrie importante puisqu'elle s'étend, à 943 K, de 69 % à 81 % (figure A.IV.3). Cela signifie que son activité n'est en toute rigueur, pas constante dans son domaine d'existence. Pour le calcul, nous assimilerons la phase Γ au composé $\text{Fe}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}$.

L'erreur faite est inférieure aux incertitudes sur les propriétés de la phase Γ .

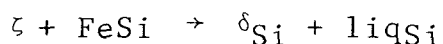
Remarquons qu'en tout état de cause, les courbes isoactivité de Γ et isoactivité du zinc liquide pur sont très voisines.

3.3. Entre 670°C et 530°C

existent deux phases intermétalliques Γ et δ . Comme nous ne disposons pas de données thermodynamiques précises relatives à la phase δ et que, par ailleurs les stabilités des phases Γ , δ et de la solution solide α sont très voisines, il est difficile d'avoir une description précise de la disposition relative des phases dans le diagramme. Nous pouvons seulement prévoir que la phase α saturée en zinc est sur la majeure partie de son domaine d'existence en équilibre avec la phase δ . La phase Γ disparaît très rapidement puisqu'à 500°C, seuls les alliages Fe-Si contenant moins de 2 % Si peuvent être en équilibre avec cette phase. Au delà de 26 % Si, on observe l'équilibre α -FeSi, les teneurs en zinc dans ces deux phases étant au maximum de 2 %.

3.4. Au-dessous de 530°C

apparaît la phase ζ . Cette phase n'est jamais en équilibre avec la phase α , mais avec la phase δ , η et FeSi. Il est vraisemblable que la disposition des triangles soit modifiée à 500°C. Au dessous de cette température existe la ligne de conjugaison δ -FeSi tandis qu'au dessus de cette température on observe la transformation :



Il existe de fortes présomptions expérimentales en faveur de cette transformation mais nous n'avons pas réussi, jusqu'à présent à en obtenir une preuve irréfutable.

3.5. Diagramme ternaire Fe-FeSi-Zn

La figure A.IV.4 représente la portion de diagramme ternaire Fe-FeSi-Zn à 460°C.

Bibliographie

[1] L. KAUFMAN, Calphad 3 45-76 (1979).

A N N E X E V

LE DIAGRAMME QUATERNAIRE

Il n'est naturellement pas question de le présenter dans sa totalité, même à la température de 460°C pour la simple raison que toute proposition que nous pourrions faire quant à la disposition des différentes phases doit être vérifiée par l'expérience. La partie du diagramme que nous présentons figure A.V.1 s'appuie à la fois sur les résultats acquis relatifs aux systèmes ternaires Fe-Zn-Si et Fe-Zn-Al et sur les résultats de nos essais de diffusion sur des alliages Fe-Si plongés dans des bains Zn-Al.

I - MODE DE REPRESENTATION

Afin d'obtenir une représentation aussi claire que possible, nous avons choisi un système d'axes de coordonnées rectangulaires dans lequel Al et Si sont rejetés à l'infini. Ce choix se justifie par la faible teneur des couches de galvanisation en ces deux éléments. Un mélange quelconque Fe-Zn-Si-Al sera donc représenté par un point de coordonnées X, Y, Z, l'origine (0.0.0) étant le point représentatif du fer pur :

$$X = \frac{x_{Zn}}{x_{Fe} + x_{Zn}} \quad Y = \frac{x_{Si}}{x_{Fe} + x_{Zn} + x_{Al}} \quad Z = \frac{x_{Al}}{x_{Fe} + x_{Zn} + x_{Si}}$$

avec naturellement $x_{Fe} + x_{Zn} + x_{Si} + x_{Al} = 1$

Si $x_{Si} = 0$ ($Y=0$), le mélange correspondant appartient au système ternaire Fe-Zn-Al; son point représentatif se situe dans le plan X0Z qui est celui de la feuille.

Si $x_{Al} = 0$ ($Z=0$), nous sommes dans le système ternaire Fe-Zn-Si représenté par le plan XOY, perpendiculaire au plan de la feuille.

Le plan $X=0$ (système Fe-Al-Si n'apparaît pas sur la figure. Seuls apparaissent les plans $0,80 < X < 1$ perpendiculaires au segment δ -Zn de l'axe Fe-Zn.

Ce système de représentation a été choisi chaque fois que nous avons voulu tracer un chemin d'analyse dans le diagramme quaternaire Fe-Zn-Si-Al (voir par exemple les figures du troisième chapitre).

Un point dont la composition globale dans le système quaternaire se situe en (X, Y, Z) peut en réalité représenter une seule phase condensée ou un mélange d'au plus 4 phases condensées. Passons en revue les différents domaines apparaissant sur la figure A.V.1 :

II - DOMAINES MONOPHASES

Les volumes δ , ζ et liquide de la figure A.V.1 représentent ces domaines. Ils correspondent aux composés du système binaire Fe-Zn ayant dissous une petite quantité de Si et Al. Nous avons vu que les phases δ_1 et ζ peuvent absorber plus d'aluminium que de silicium, d'où la forme allongée dans la direction de l'axe Z de ces domaines. Il en est bien sûr de même du zinc liquide.

Dans un domaine monophasé, la variance du système est égale à 3. Cela signifie que les 3 paramètres de composition (X,Y,Z) d'un point dans un domaine monophasé sont indépendants : il est possible de les modifier indépendamment l'un de l'autre sans quitter le domaine.

III - DOMAINES BIPHASES

Les principaux mélanges biphasés représentés sur la figure A.V.1 sont compris entre les volumes δ_1 - ζ et ζ -liquide et δ_1 liquide. Les phases δ_1 liquide coexistent dans les mélanges les plus riches en aluminium, dès que la teneur en Al dans la phase δ_1 excède environ 0,1 pourcent. Les phases δ_1 - ζ et ζ -liquide coexistent donc seulement lorsque le point représentatif du mélange se trouve très proche du plan Fe-Zn-Si.

Dans un mélange biphasé, la variance du système est 2. Cela signifie que sur les 6 paramètres de composition qui décrivent le mélange (3 paramètres pour chaque phase), il n'y en a que 2 que l'on puisse faire varier indépendamment. En effet, la composition d'une phase implique obligatoirement celle de la deuxième; de plus, la composition de chaque phase

doit être telle que son point représentatif soit situé sur une frontière d'un volume monophasé, ce qui implique une relation entre les 3 compositions.

IV - DOMAINES TRIPHASES

Les domaines triphasés apparaissant sur la figure A.V.1 sont les suivants : FeSi - δ_1 - ζ , Fe-Si- ζ -liquide, Fe₂Al₅- δ_1 -liquide, δ_1 - ζ liquide. Ce dernier volume est limité par le triangle δ_1 - ζ liquide du plan X02 (Fe-Zn-Al) et par les 3 volumes biphasés que nous venons de présenter δ_1 -liquide, δ_1 - ζ et ζ -liquide. Il est engendré par le triangle δ_1 - ζ -liquide du plan X02 qui se déplace dans l'espace en s'appuyant sur les 3 volumes monophasés et en se déformant jusqu'à se réduire à un segment de droite.

Dans un mélange triphasé, la variance du système est 1. Cela signifie que sur les 9 paramètres de composition qui décrivent le mélange (3 paramètres pour chaque phase) un seul peut être choisi librement. En effet, la composition d'une phase implique obligatoirement celle des 2 autres; de plus, chaque phase est assujettie à se déplacer sur une courbe de la surface du volume monophasé correspondant, ce qui implique 2 relations entre les 3 paramètres de composition.

V - DOMAINE TETRAPHASE

Le seul volume tétraphasé qui apparaît sur la figure A.V.1 est le tétraèdre δ_1 -liquide - FeSi - Fe₂Al₅. Un mélange tétraphasé est invariant ce qui signifie que les 12 paramètres représentant la composition de chaque phase sont tous déterminés. Un volume tétraphasé ne peut donc se présenter que sous la forme d'un tétraèdre dont chaque sommet a une composition bien déterminée, ne variant naturellement qu'avec la température.

Cette description, même schématique, de la région du système quaternaire Fe-Zn-Si-Al située au voisinage immédiat de la ligne δ_1 -liquide du binaire Fe-Zn nous sera utile dans l'interprétation des chemins d'analyse que nous observons après attaque par le mélange Zn-Al d'alliages Fe-Si.

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, nous nous sommes fixé comme but de proposer une explication des diverses anomalies observées lors de la croissance des couches de galvanisation sur des aciers au silicium et plus particulièrement du phénomène "Sandelin".

A cette fin, nous avons dû, devant l'abondance des problèmes soulevés par les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, reprendre des mesures cinétiques et explorer par nous mêmes des domaines de concentration et de temps relativement éloignés des conditions industrielles tout en gardant le paramètre température constant et égal à 460°C.

Les courbes obtenues jointes aux morphologies observées sur des couches d'épaisseur très variable nous ont convaincus de l'existence de seulement deux modèles de croissance : une croissance par diffusion en volume conduisant obligatoirement à une cinétique parabolique et une croissance par attaque directe du liquide sur le substrat conduisant à une cinétique linéaire.

Les lois cinétiques reportées dans la littérature et se présentant sous la forme $v = kt^n$ dans lesquelles n a une valeur quelconque, différente de 0,5 ou 1 résultent en réalité de la succession des deux mécanismes : linéaire commandé par l'attaque directe du liquide et parabolique commandé par la diffusion.

Le phénomène de Sandelin est traditionnellement considéré comme résultant d'une attaque linéaire du substrat, mais il est facile de montrer expérimentalement, en prolongeant les essais au-delà de la durée traditionnelle de 15 minutes, que la cinétique finit par redevenir parabolique.

Il est clair que dans les premiers instants du contact acier - zinc liquide, l'attaque est régie par une loi cinétique linéaire tant qu'une première couche intermétallique ne s'est pas interposée entre le substrat et le liquide. L'expérience montre que la première couche qui se forme est constituée de fer qui précipite à partir d'un liquide sursaturé en fer. Elle montre également que la cristallisation de zinc est retardée par

la présence d'une trop grande quantité de silicium dans le liquide. Il existe une teneur en silicium dans le liquide au-dessous de laquelle son influence sur la cristallisation de devient négligeable.

Lorsque l'on plonge un alliage Fe-Si dans le zinc liquide l'attaque linéaire des premiers instants provoque rapidement l'établissement d'un gradient de fer et de silicium dans le liquide. Si la teneur en silicium dans l'acier est inférieure à 0,03 mol % la teneur en silicium dans le liquide qui en résulte est insuffisante pour empêcher la cristallisation de même à l'interface acier-liquide. L'attaque cesse donc rapidement d'être linéaire et il se développe sur l'acier une couche d'épaisseur normale dont la croissance est régie par les lois de la diffusion.

Au-delà de 0,03 mol % Si dans l'acier, il s'établit dans le liquide, au contact immédiat de l'acier, un film d'épaisseur non nulle, dans lequel la teneur en silicium est suffisante pour empêcher la cristallisation de ; la valeur de d augmente avec la teneur en Si dans l'acier. La cristallisation de se fait en dehors de ce film de telle sorte que la surface de l'acier reste en contact direct avec le liquide, d'où une loi cinétique linéaire. Cette loi cesse d'agir lorsque les cristaux de sont devenus suffisamment gros pour se souder, entraînant la disparition du film.

La durée de l'attaque linéaire augmente avec la distance d , donc avec la teneur en silicium de l'acier, mais la tendance s'inverse au voisinage de 0,07 mol % Si dans l'acier, valeur qui correspond au maximum du pic de Sandelin. En effet lorsque l'on atteint cette teneur en Si dans l'acier, la concentration en silicium dans la couche liquide d'épaisseur d devient telle que le produit de solubilité de FeSi dans le zinc liquide est atteint. Il y a donc précipitation de FeSi ce qui a pour effet de diminuer la quantité de Si dissous dans le liquide et, corrélativement de favoriser la cristallisation de .

Donc au-delà de 0,07 mol % Si dans l'acier, la cinétique d'attaque redevient de plus en plus rapidement parabolique,

ce qui a pour effet de diminuer l'épaisseur de la couche de galvanisation. Cette tendance est de plus en plus marquée au fur et à mesure que la teneur en Si dans l'acier augmente, mais elle s'inverse de nouveau au voisinage de 0,2 mol % Si. En effet, la précipitation de plus en plus intense de petits cristaux de FeSi finit par gêner le développement des cristaux de δ qui n'arrivent plus à se ressouder facilement. La durée d'attaque linéaire augmente à nouveau et, corrélativement, l'épaisseur de la couche de galvanisation, mais là encore, la croissance n'est pas indéfinie; et cette épaisseur finit par se stabiliser à la suite de la précipitation du mélange biphasé δ +FeSi (ou δ +FeSi) connu sous l'appellation "diffus". Ce "constituant" commence à apparaître nettement au-delà de 3 % Si dans l'acier.

Il est connu depuis plusieurs décennies que la présence d'aluminium dans le zinc, même en faible teneur, a un rôle inhibiteur dans la croissance des couches de galvanisation, supprimant de ce fait le phénomène Sandelin. Le rôle de l'aluminium ne peut pas s'expliquer par une action antagoniste à celle du silicium puisque ces deux éléments présentent une affinité exceptionnelle pour le fer comme en témoignent la stabilité des composés intermétalliques binaires Fe-Si, Fe-Al et même celle des composés ternaires Fe-Al-Si. L'aluminium, tout comme le silicium a pour effet d'inhiber la cristallisation de δ de telle sorte que sa présence, loin d'empêcher les phénomènes d'attaque linéaire, les favorise au contraire en augmentant l'épaisseur d du film que nous venons de décrire. Les cristaux de δ se forment alors trop loin de l'interface acier-liquide de telle sorte qu'ils n'adhèrent plus à la couche d'intermétalliques Fe-Zn.

Lorsque l'on compare la morphologie d'un acier Sandelin (0,07 mol % Si) galvanisé dans le zinc pur et dans le zinc aluminé, on constate, dans les deux cas l'existence d'une couche type δ diffus, plus épaisse, en présence d'Al dans le bain. Le retour à l'épaisseur normale dans ce dernier cas vient de ce que les cristaux de δ sont pratiquement absents alors qu'ils forment une couche épaisse lorsque la galvanisation est effectuée en l'absence d'aluminium.